



**HAL**  
open science

# Cinétiques d'imbibition et de dissolution de matériaux poreux

Nelly Brielles

► **To cite this version:**

Nelly Brielles. Cinétiques d'imbibition et de dissolution de matériaux poreux. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007. Français. NNT: . tel-00268285

**HAL Id: tel-00268285**

**<https://theses.hal.science/tel-00268285>**

Submitted on 31 Mar 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 3433

# THÈSE

présentée à

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

École doctorale des sciences chimiques

Par

### Nelly BRIELLES

pour obtenir le grade de

### Docteur

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

---

## Cinétiques d'imbibition et de dissolution de matériaux poreux

---

Thèse dirigée par : Olivier Mondain-Monval  
Soutenue le 25 septembre 2007

Après avis de :

MM. Bernard Cabane	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur
David Quéré	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM. Paul Branlard,	Consultant Scientifique EUROTAB	Examineur
Bernard Cabane	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur
Mme Dominique Chulia	Professeur Université de Limoges	Examinatrice
MM. Olivier Mondain-Monval	Professeur Université Bordeaux 1	Examineur
François Lequeux	Directeur de Recherche CNRS	Invité
David Quéré	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur
Philippe Richetti	Directeur de Recherche CNRS	Examineur

## Remerciements

*Je souhaite remercier, en premier lieu, Messieurs Philippe et Olivier Demarescaux ainsi que Monsieur Max Linossier, co-directeurs de l'entreprise Linossier-Eurotab, pour avoir initié et financé cette étude. Je les remercie également pour m'avoir toujours accueillie dans les meilleures conditions lors de mes séjours dans leur établissement.*

*Merci également à Messieurs Philippe Barois et Philippe Richetti, qui se sont succédé à la direction du Centre de Recherche Paul Pascal, pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire pendant la durée de ma thèse.*

*J'exprime toute ma gratitude à Messieurs Bernard Cabane et David Quéré pour avoir accepté la charge d'être rapporteur de ce manuscrit. Je suis particulièrement sensible à l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger mon travail.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Olivier Mondain-Monval, mon directeur de thèse pour m'avoir apporté son aide et son expérience dans la réalisation de cette thèse. Il a su me laisser une grande autonomie tout en étant présent chaque fois que cela était nécessaire et je tiens à l'en remercier. Enfin, un merci spécial pour sa constante bonne humeur qui agrmente toujours les réunions !*

*Mes remerciements sont aussi adressés à François Lequeux, consultant chez Eurotab, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour avoir apporté son expertise à ce projet.*

*Merci également à Didier Roux qui a contribué largement au lancement du projet Précodis avant son départ du CRPP pour prendre en charge la direction de la R&D du groupe Saint-Gobain.*

*Je remercie également Monsieur Gilles Rubinstenn, directeur R. & D. des établissements Linossier, pour m'avoir accueillie dans son équipe et avoir contribué à l'intégration du programme Précodis dans l'entreprise.*

*Un très grand merci à Monsieur Paul Branlard, consultant chez Eurotab, pour avoir suivi ce projet au niveau industriel. Son enthousiasme sans faille pour cette étude, ses remarques et questions nombreuses ont largement contribué à la réalisation de ce travail. Cela a toujours été un plaisir de travailler à vos côtés et je tiens à vous en remercier une nouvelle fois.*

*Merci également à Madame Dominique Chulia pour m'avoir accueillie fréquemment au sein du laboratoire de pharmacie galénique (GEFSOD) à Limoges pour la fabrication des tablettes et des études sur la compression des poudres. Je vous remercie plus particulièrement pour avoir facilité mon séjour à chaque fois et pour m'avoir fait partager vos connaissances dans un domaine où j'étais novice.*

*J'associe à ces remerciements toute l'équipe du GEFSOD : Marylène, Christelle, Nathalie, Karine et Emilie qui ont également participé pour beaucoup au bon déroulement de mes séjours (y compris pendant*

la tempête de neige !). Je n'oublie pas Florence Chantraine, qui a effectué sa thèse au GEF-SOD dans le cadre du projet Précodis. Travailler avec toi a toujours été très agréable et très enrichissant. Merci aussi pour ton accueil toujours très sympathique pendant mes séjours à Limoges et bonne chance pour la suite !

Je saisis cette opportunité pour remercier également tout le personnel des établissements Linossiers pour leur accueil chaleureux lors de mes visites.

Merci aussi aux chercheurs du campus Bordelais avec qui j'ai pu interagir au cours de ma thèse. En particulier, merci à Marc Birot et Hervé Deleuze pour m'avoir permis de faire des expériences de porosimétrie mercure au sein de l'institut des sciences moléculaires. Je remercie aussi Didier Lasseux pour m'avoir formé à l'utilisation du mini-perméamètre et m'avoir accueillie agréablement à chacune de mes visites au sein du laboratoire Trièfle. Du même laboratoire, je tiens à remercier Yannick Anguy et Jérôme Lux, avec qui j'ai collaboré pendant un an dans le cadre du projet Précodis. Merci de nous avoir fait partager un peu du monde mystérieux de la modélisation des écoulements dans un matériau poreux !

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe instrumentation du CRPP : Messieurs Pascal Merzeau (un merci particulier pour ta patience dans la mise au point du capteur de pression!), Ahmed Bentaleb, Philippe Barboteau, Jacky Verges, Jean-Yves Juanico et Emmanuel Texier. Votre aide précieuse a permis la mise au point d'une grande partie des expériences utilisées dans ma thèse et je vous en suis très reconnaissante.

Un merci spécial à Nadine Laffargue pour avoir su trouver toutes les publications dont j'avais besoin en un temps record ! Merci surtout pour m'avoir accompagnée par ta bonne humeur et tes conseils tout au long de mon passage au CRPP... Merci aussi à Véronique Schmitt pour les discussions enrichissantes que l'on a pu avoir pendant ma thèse et pour tous les conseils que tu as toujours pu me donner très gentiment...

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes que je n'ai pas encore citées et avec qui j'ai eu plaisir à travailler au CRPP : Béatrice Agricole (en particulier pour avoir relu et corrigé le manuscrit... et pour les chocolats !), Eric Laurichesse, Maryse Maugey, Cyprien Gay, Frédéric Nallet, Bernard Pouligny, Mbolo Rajaorivelo, Wilfried Néri, et tous les membres du CHS.

Tous mes remerciements également à tous ceux qui ont partagé mon bureau... et supporté tout le reste ! Je pense, dans l'ordre chronologique, à Ginu, Simona, Lahire, Karine, Sébastien, Clémence et Laeticia... J'ai beaucoup apprécié travailler à vos côtés et la bonne humeur qui a toujours régné dans le bureau a rendu ses trois années très agréables. Merci aussi à tous les étudiants passés, présents et futurs que j'ai côtoyés durant ma thèse : Stéphane R., Stéphane A., Alexandre, Stéphane B., Lolita, Xavier, Ahmed, Adeline, Pascal, Elodie, Florence, Pauline, Marie-Edith, Amélie, Benoit, Pierre, Isabelle, Chrystèle, Emilie, Noémie, David, Lucie, Antoine, Jeff, Jeanne-Marie, Céline, Nabila, Karine et Karell. Merci à tous pour votre sympathie et bon courage à ceux qui suivent ! Merci également à François-Xavier Le Petit qui a

*effectué son stage de troisième année d'école d'Ingénieur dans notre équipe et qui a contribué à ce travail par l'étude de l'effet de la granulométrie des poudres sur les propriétés finales des tablettes.*

*Merci enfin à tout le personnel du CRPP que j'ai croisé plus ou moins longuement pendant cette thèse. Mon passage à vos côtés a été très agréable et je garderai un très bon souvenir de ces années CRPPiennes.*

*Je voudrais aussi remercier ma famille pour leur soutien indéfectible années après années. Même si je ne le dis sûrement pas assez souvent, votre présence à mes côtés compte beaucoup pour moi. Enfin, un gros bisou à Maxence, le petit dernier de la famille, qui a su égayer ma dernière année de thèse par sa naissance, ses premiers pas, ses premiers mots...*

*Je termine par un remerciement plus particulier à Florent. Quand je suis arrivée à Bordeaux, je ne pensais pas que je trouverai avant tout celui qui partage maintenant ma vie. Résumer en quelques mots tout ce que tu m'as apportée m'est impossible (et je sais que approuveras !)... merci pour tout.*

# Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>9</b>
<b>I Généralités sur les milieux poreux, la capillarité et les tensioactifs en solution</b>	<b>17</b>
<b>1 Les écoulements dans les milieux poreux.....</b>	<b>17</b>
1.1 La loi de Darcy : écoulement dans un milieu poreux .....	17
1.2 La relation de Poiseuille : écoulement au sein d'un capillaire.....	18
1.3 La perméabilité .....	19
1.3.1 Définition .....	19
1.3.2 Relation de Kozeny-Carman.....	20
<b>2 La capillarité.....</b>	<b>21</b>
2.1 La tension de surface ou tension superficielle .....	22
2.2 Le mouillage .....	22
2.3 La loi de Laplace.....	23
2.4 L'ascension capillaire : la loi de Jurin .....	23
2.5 L'ascension capillaire : la loi de Washburn.....	24
<b>3 Quelques rappels sur les tensioactifs.....</b>	<b>26</b>
3.1 Les molécules amphiphiles et la concentration micellaire critique .....	26
3.2 Comportement en volume : le diagramme de phase.....	28
3.2.1 Courbure spontanée de l'interface hydrophile-hydrophobe .....	28
3.2.2 Les morphologies des agrégats de tensioactif.....	29
3.3 Comportement aux interfaces : équation de Gibbs .....	31
3.4 Les tensioactifs en détergence .....	32
<b>4 Conclusion .....</b>	<b>33</b>
<b>II Description et caractérisation des systèmes étudiés</b>	<b>37</b>
<b>1 Fabrication des tablettes.....</b>	<b>37</b>

1.1	Dispositif de compression.....	38
1.2	Phases de la compression.....	39
1.3	Cycle de compression .....	39
<b>2</b>	<b>Méthodes de caractérisation des tablettes réalisées.....</b>	<b>41</b>
2.1	Étude de la porosité.....	41
2.1.1	Taux de compaction et porosité globale .....	41
2.1.2	Porosimétrie Hg .....	42
2.1.3	Perméamétrie .....	43
2.2	Dureté ou résistance diamétrale.....	44
2.3	Cinétiques de dissolution .....	45
2.4	Cinétiques d'imbibition .....	46
2.4.1	Imbibition par la tranche.....	47
2.4.2	Imbibition de tous côtés avec piégeage du gaz au sein de la tablette .....	48
2.5	Étude des pastilles en cours de dissolution.....	49
2.5.1	Diffraction des rayons X.....	50
2.5.2	Cryofracture .....	50
2.6	Dispositif de mesure de la pression au sein des tablettes.....	52
<b>3</b>	<b>Choix du système étudié .....</b>	<b>53</b>
3.1	Pastilles industrielles chlorées .....	53
3.1.1	Description des pastilles chlorées .....	53
3.1.2	Étude préliminaire de la dissolution des tablettes chlorées .....	54
3.2	Choix d'un système modèle : DCCNa avec ou sans tensioactif.....	60
<b>4</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>60</b>
<b>III</b>	<b>Imbibition et dissolution d'une tablette de DCCNa</b>	<b>65</b>
<b>1</b>	<b>Caractérisation de la porosité des tablettes .....</b>	<b>65</b>
1.1	Porosité globale.....	66
1.2	Perméamétrie .....	67
1.3	Porosimétrie .....	68

<b>2</b>	<b>Imbibition du matériau poreux par de l'huile de silicone.....</b>	<b>70</b>
2.1	Imbibition des tablettes par la tranche .....	70
2.2	Immersion totale de la tablette : effet du gaz piégé sur la vitesse d'imbibition...	72
2.2.1	Mesure des cinétiques d'imbibition d'une tablette totalement immergée ...	72
2.2.2	Proposition du mécanisme .....	74
2.2.3	Validation du mécanisme : bulles et pression interne.....	75
<b>3</b>	<b>Couplage de l'imbibition et de la dissolution .....</b>	<b>79</b>
3.1	Imbibition par la tranche .....	79
3.2	Immersion totale dans l'eau .....	81
3.2.1	Immersion totale dans l'eau de tablettes fines (e = 3 mm) .....	81
3.2.2	Immersion totale dans l'eau de tablettes plus épaisses (e = 5- 6 mm).....	82
3.3	Modélisation de l'imbibition par l'eau : loi de Washburn modifiée.....	84
<b>4</b>	<b>Cinétiques de dissolution des tablettes de DCCNa .....</b>	<b>90</b>
4.1	Cas des tablettes peu poreuses ( $\phi < 10\%$ ).....	92
4.2	Cas des tablettes intermédiaires ( $10 < \phi < 20\%$ ) .....	95
4.3	Cas des tablettes plus poreuses ( $\phi > 20\%$ ).....	97
4.4	Conclusion sur les cinétiques de dissolution .....	97
<b>5</b>	<b>Dissolution de tablettes de compositions différentes.....</b>	<b>98</b>
5.1	Cas particulier des tablettes effervescentes.....	98
5.2	Étude d'une matrice de STPP (tripolyphosphate de sodium) .....	99
<b>6</b>	<b>Tentatives préliminaires de contrôle de la structure poreuse.....</b>	<b>102</b>
<b>7</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>104</b>
<b>IV</b>	<b>Rôle du tensioactif dans les cinétiques de dissolution</b>	<b>109</b>
<b>1</b>	<b>Étude préliminaire d'une tablette de DCCNa contenant 2 % de SDS.....</b>	<b>110</b>
1.1	Cinétiques de dissolution .....	110
1.2	Résistance diamétrale des tablettes .....	112

1.3	Caractérisation de la porosité.....	114
<b>2</b>	<b>Étude paramétrique de différents tensioactifs et matrices .....</b>	<b>115</b>
2.1	Effet de la nature (charge, HLB) du tensioactif.....	116
2.1.1	Description des tensioactifs testés .....	116
2.1.2	Résultats sur les temps de dissolution.....	118
2.2	Étude d'une nouvelle matrice : le silicate lamellaire .....	120
2.3	Effet de la granulométrie et de la concentration en SDS .....	122
<b>3</b>	<b>Étude de l'imbibition d'une tablette contenant 2% de SDS .....</b>	<b>124</b>
<b>4</b>	<b>Couplage de l'imbibition et de la dissolution .....</b>	<b>126</b>
<b>5</b>	<b>Compréhension de l'effet ralentisseur du SDS sur l'imbibition.....</b>	<b>130</b>
5.1	Tablettes contenant du SDS adsorbé sur la poudre de DCCNa.....	130
5.1.1	Fabrication des tablettes.....	130
5.1.2	Cinétiques d'imbibition et de dissolution des tablettes.....	131
5.2	Étude de l'imbibition par une solution de tensioactif .....	132
5.2.1	Imbibitions de tablettes de DCCNa avec et sans SDS.....	132
5.2.2	Possible existence d'une porosité critique .....	134
5.2.3	Comparaison des imbibitions dans différents cas.....	138
5.3	Augmentation de la viscosité au sein des pores.....	140
5.3.1	Viscosité des solutions micellaires .....	140
5.3.2	Recherche de phases cristal-liquides au sein des pores .....	141
5.3.3	Étude des solutions concentrées en DCCNa/SDS .....	144
5.4	Effet autophobe .....	145
<b>6</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>146</b>
	<b>Conclusions - Perspectives.....</b>	<b>149</b>
	<b>Bibliographie.....</b>	<b>155</b>
	<b>Annexe.....</b>	<b>159</b>

# Introduction



---

## Introduction

L'objectif central de ce travail de thèse est la compréhension des cinétiques et mécanismes mis en jeu lors de l'imbibition et de la dissolution de matériaux poreux. Cette étude s'inscrit dans un projet de recherche initié il y a quatre ans par l'entreprise Linossier-Eurotab, située près de Saint-Etienne. L'activité de cette entreprise est centrée sur la formulation et la fabrication de tablettes, obtenues par compression de poudres, dans le domaine grand public, industriel ou agricole. Notre projet s'inscrit dans un programme de collaboration de l'entreprise avec trois laboratoires universitaires : un laboratoire pharmaceutique, le Groupe d'Etude sur la Fonctionnalisation des SOLides Divisés (EA 2631, GEFSOD, Limoges), le Centre de Recherche Paul Pascal (UPR 8641, CRPP, Bordeaux) et le laboratoire TRansferts, Ecoulements, FLuides Energétiques (UMR 8508, TREFLE, Bordeaux). Cette collaboration permet de gérer les différents aspects d'un projet pluridisciplinaire, intitulé PRECODIS pour PREparation, COMpression et DISsolution de tablettes poreuses. Ainsi, le souhait de l'entreprise était de lancer un programme de recherche global sur les tablettes, depuis la compression des poudres, travail effectué au GEFSOD (thèse de Florence Chantraine), jusqu'à la dissolution des tablettes qui constitue le cœur de cette étude effectuée au CRPP. L'équipe du laboratoire TREFLE, qui a rejoint le projet plus tardivement, travaille actuellement sur la possibilité de simuler les écoulements au sein des tablettes à partir d'imagerie 3D (microtomographie par rayons X).

L'étude de la dissolution de tablettes poreuses vise plus particulièrement à répondre à la question initialement posée par Eurotab : pourquoi l'ajout de tensioactif à la composition d'une tablette chlorée entraîne-t-il une augmentation importante du temps nécessaire à sa dissolution complète ? De façon plus générale, le but central du projet PRECODIS est de maîtriser le temps de dissolution de tablettes poreuses. Ce paramètre temps de dissolution est en effet crucial dans le domaine de la détergence où les produits doivent satisfaire les exigences de l'utilisateur en terme d'efficacité mais aussi de simplicité d'utilisation. Or, si le format tablette permet un gain de volume et un dosage facilité des produits, il implique également une contrainte supplémentaire qui est l'étape de désintégration de la tablette (par rapport aux produits qui sont commercialisés sous la forme de poudres ou de liquides). De plus, pour être facilement transportable, le matériau doit avoir une certaine dureté afin d'éviter des fractures ou effritements partiels. Comme nous allons le voir dans ce manuscrit, cette dureté nécessite une plus grande compaction des poudres qui entraîne inévitablement

une diminution de leur porosité et donc un allongement du temps de dissolution. Un compromis doit donc être trouvé entre dureté des tablettes et vitesse de dissolution. C'est le plus souvent par le biais de la formulation, par exemple par l'addition d'agents d'éclatements ou d'agents effervescents, que la dissolution des tablettes est activée. Cependant, cette approche ne permet pas de compenser totalement le ralentissement dû à l'addition d'agents tensioactifs. L'objectif de ce travail est donc double : obtenir une meilleure compréhension des phénomènes et proposer des solutions alternatives pour l'amélioration du compromis dureté/vitesse de dissolution.

Nous avons donc choisi d'organiser notre travail selon deux axes principaux : i) la compréhension du mécanisme de dissolution d'une tablette poreuse, ii) l'identification du rôle joué par l'agent tensioactif dans les mécanismes décrits au préalable.

Peu de bibliographie est disponible dans le domaine de la détergence où la recherche s'effectue majoritairement au sein de groupes lessiviers privés qui communiquent principalement sur la formulation des tablettes par le biais de brevets. En revanche, la dissolution de comprimés a souvent été décrite dans le domaine pharmaceutique où plusieurs types de cinétiques ont été mis en évidence [1, 2]. Le plus souvent, ces cinétiques sont utilisées pour quantifier le temps nécessaire à la libération d'un principe actif que ce soit par érosion du matériau ou par diffusion à travers une matrice peu ou pas soluble. Des études sur les écoulements d'un fluide dans un matériau poreux sont également présentées dans le domaine du génie des procédés [3-5]. Ce sujet est, par exemple, traité dans les projets de récupération assistée du pétrole par injection d'un fluide sous pression dans des roches naturelles. L'écoulement du fluide est parfois couplé à des phénomènes de dissolution ou de précipitation qui peuvent être modélisés à l'échelle microscopique [6]. Des notions de transports de réactifs par convection ou diffusion sont alors mises en jeu et nous verrons qu'elles seront utiles à notre étude. En effet, nous avons choisi de nous placer à une échelle intermédiaire en utilisant une approche de physico-chimiste pour comprendre les mécanismes influant sur les cinétiques de dissolution des tablettes. Cette étape a donc nécessité une mise au point préalable de nouvelles expériences (conductimétrie, suivi de la capillarité, ..). Par la suite, en partant d'une description macroscopique de la porosité obtenue par porosimétrie Hg et perméamétrie, nous avons cherché à comprendre les processus d'imbibition et de dissolution qui ont lieu au sein de la tablette afin d'expliquer les différences observées sur les cinétiques de dissolution mesurées à l'échelle de la tablette. Dans un deuxième temps, nous

nous sommes intéressés plus particulièrement à l'effet du tensioactif afin de comprendre les raisons du retard observé sur les temps de dissolution. En effet, si celui-ci est souvent utilisé comme additif dans une solution aqueuse afin d'améliorer le mouillage et la dissolution de produits peu hydrosolubles [7], l'effet ralentisseur antagoniste du tensioactif présent dans le mélange de poudres est plus rarement étudié. Seules quelques hypothèses sur un effet inhibiteur dû à l'aspect cireux des tensioactifs solides, ou à l'apparition possible de phases cristal-liquides qui s'opposeraient à la pénétration de l'eau, ont été envisagées [8, 9].

Afin de présenter les travaux entrepris dans le cadre de cette thèse, ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres.

Le **premier chapitre** présente les notions de physico-chimie qui sont utiles à cette étude. Nous commençons par énoncer quelques généralités sur les écoulements dans les milieux poreux avec un rappel des principales lois qui gouvernent le transport de fluides dans de tels milieux. Ensuite, le cas particulier de l'écoulement par capillarité au sein d'un matériau poreux est décrit plus précisément. Enfin, nous rappelons la définition d'une molécule tensioactive et discutons son comportement en solution et aux interfaces.

Le **deuxième chapitre** détaille les méthodes expérimentales utilisées et développées au cours de la thèse. Nous présentons également les tablettes industrielles qui servent de base à ce travail et qui ont constitué l'objet de l'étude. Enfin, le choix d'un système de référence est discuté.

Le **troisième chapitre** explicite les mécanismes d'imbibition et de dissolution d'une tablette. Tout d'abord, nous présentons les caractéristiques de la structure poreuse des tablettes en fonction de la force appliquée lors de la compression. Dans un deuxième temps, les effets de la taille des pores, de la présence de gaz dans la tablette et de l'érosion sur les cinétiques d'imbibition sont discutés. Une modélisation des cinétiques d'imbibition couplée à la dissolution de la tablette est également présentée à la suite de ce travail. Finalement, ce chapitre expose également quelques essais préliminaires visant à contrôler la structure poreuse des tablettes dans le but de mieux maîtriser le mécanisme d'imbibition.

Enfin, le **quatrième chapitre** met en évidence le rôle du tensioactif incorporé à une tablette sur les cinétiques d'imbibition et de dissolution. En particulier, nous nous intéresserons à l'influence du tensioactif sur les variations des conditions de mouillage (tension de surface, angle de contact) ou de la viscosité locale au sein des pores au cours de l'étape d'imbibition.



# Chapitre I : Généralités sur les milieux poreux, la capillarité et les tensioactifs en solution



# I Généralités sur les milieux poreux, la capillarité et les tensioactifs en solution

L'étude des cinétiques de dissolution de tablettes détergentes poreuses fait intervenir de nombreux concepts de mécanique des fluides et de physico-chimie. En effet, le terme de dissolution inclut en fait deux événements qui vont se dérouler de façon simultanée au sein de la tablette. Ces deux processus distincts sont l'imbibition du poreux par un fluide et la dissolution des composants de la tablette. Dans ce premier chapitre, nous commencerons par rappeler les lois générales d'écoulement dans un poreux [10], puis nous aborderons le concept plus particulier de la capillarité avant de terminer avec quelques généralités sur les tensioactifs et leur comportement en solution et aux interfaces.

## 1 Les écoulements dans les milieux poreux

### 1.1 La loi de Darcy : écoulement dans un milieu poreux

Considérons l'écoulement stationnaire, unidirectionnel et à basse vitesse (c'est-à-dire à faible nombre de Reynolds) d'un fluide Newtonien incompressible à travers un poreux de longueur  $L$  et de section  $S$  ( Fig. 1).

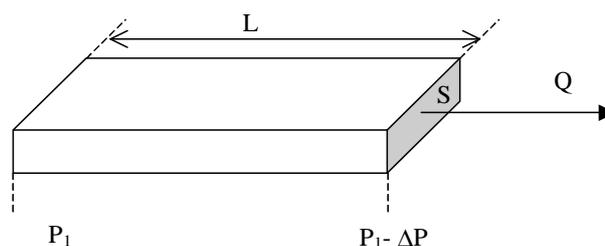


Figure I-1 : Écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux

Le débit volumique du fluide, résultant du gradient de pression appliqué entre l'entrée et la sortie du poreux, est donné par la loi de Darcy :

$$Q = \frac{K}{\eta} S \frac{\Delta P}{L} \quad (1)$$

Où :  $Q$  est le débit volumique en  $L^3/t$   
 $K$ , la perméabilité en  $L^2$  ( $1 \text{ Darcy} = 1 \mu m^2$ )  
 $S$ , la section du poreux en  $L^2$

$L$ , la longueur du poreux dans la direction du flux macroscopique  
 $\Delta P$ , la perte de pression dans le poreux  
 $\eta$ , la viscosité du fluide

Ainsi, dans un milieu poreux de dimensions  $L$  et  $S$  connues et aux extrémités duquel on impose une différence de pression  $\Delta P$ , la mesure du débit permet de connaître la perméabilité  $K$  qui est une mesure de la taille caractéristique des pores constituant le matériau.

## 1.2 La relation de Poiseuille : écoulement au sein d'un capillaire

La loi de Darcy permet la caractérisation macroscopique de l'écoulement dans un poreux. La structure du réseau poreux ne peut pas en être déduite précisément car la valeur de la perméabilité ne donne aucune information sur une telle structure. Cependant, il est toujours possible de considérer que l'écoulement du fluide dans le poreux est la somme de l'écoulement au sein de capillaires qui constituent ce milieu. Par exemple, une représentation simplifiée d'un réseau poreux sous la forme de capillaires parallèles ondulés est présentée sur la figure 2.

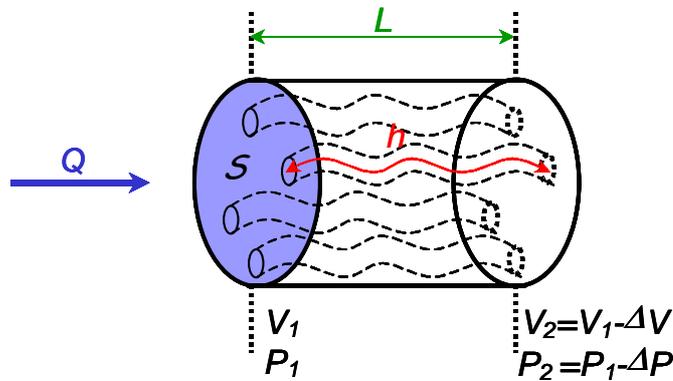


Figure I-2 : Modélisation de la géométrie d'un milieu poreux sous la forme de capillaires ondulés

Dans ce cas, le débit  $Q$  au sein des  $N$  capillaires, de rayon  $R$  et de longueur curviligne  $h$ , constants, est défini par la relation de Poiseuille :

$$Q = N \cdot \delta Q = N \cdot \frac{\pi}{8\eta} \frac{\Delta P}{h} R^4 \quad (2)$$

Où :  $Q$  est le débit volumique dans le matériau poreux  
 $\delta Q$ , le débit volumique dans un capillaire  
 $R$ , le rayon du capillaire  
 $h$ , la longueur du capillaire  
 $\eta$ , la viscosité du fluide

Soit  $V$  la vitesse de progression de l'eau dans un capillaire :

$$V = \frac{dh}{dt} = \frac{\delta Q}{\pi R^2} \quad (3)$$

En utilisant l'équation (2), on a :

$$V = \frac{dh}{dt} = \frac{1}{8\eta} \frac{\Delta P}{h} R^2 \quad (4)$$

et on peut en déduire l'expression de la dépression hydrostatique dans un capillaire imbibé par un liquide :

$$\Delta P = \frac{8\eta h}{R^2} \frac{dh}{dt} \quad (5)$$

Nous verrons que cette relation nous sera utile plus loin pour définir la vitesse d'imbibition capillaire.

### 1.3 La perméabilité

#### 1.3.1 Définition

La perméabilité d'un milieu poreux caractérise l'aptitude d'un matériau à se laisser traverser par un fluide (liquide ou gaz) sous l'effet d'un gradient de pression. En identifiant le milieu poreux à un ensemble de capillaires ondulés, elle peut être déduite de l'identification des équations de Darcy et Poiseuille (Eq.1 et 2) :

$$K = \frac{N \pi R^4 L}{8 S h} \quad (6)$$

$h$  est ici la longueur curviligne d'un capillaire. On définit alors la porosité  $\phi$  du matériau :

$$\phi = \frac{V_{pores}}{V_{total}} = \frac{N (\pi R^2) h}{S L} \quad (7)$$

et  $T$  la tortuosité d'un capillaire :

$$T = \left(\frac{h}{L}\right)^2 \quad (8)$$

On peut alors obtenir l'équation suivante :

$$K = \frac{\phi R^2}{8 T} \quad (9)$$

Cette équation (9) est appelée relation de Bear et exprime la perméabilité dans le cas d'un réseau poreux isotrope constitué de capillaires ondulés tous parallèles en moyenne à la direction du flux.

Considérons maintenant un réseau poreux isotrope constitué de trois ensembles de capillaires perpendiculaires deux à deux. Dans ce cas, un tiers seulement des capillaires participent au transfert du fluide lorsqu'une dépression est appliquée dans une des trois directions et la perméabilité est alors réduite d'un facteur 3 :

$$K = \frac{\phi R^2}{24 T} \quad (10)$$

### 1.3.2 Relation de Kozeny-Carman

La relation précédente fait intervenir le rayon des pores, grandeur difficile à définir sans ambiguïté. La relation de Kozeny-Carman permet de donner une expression de la perméabilité en fonction de paramètres physiques mesurables (porosité et surface spécifique du milieu poreux). Dans ce cas, on considère que la surface spécifique permet de donner une bonne approche de l'ouverture des pores, c'est-à-dire que l'on considère une porosité ouverte de géométrie simple.

Si l'on reprend l'approche précédente consistant à modéliser le milieu poreux par un ensemble de capillaires ondulés (Fig. 2), on peut définir la surface spécifique  $S_v$  (Surface interne des pores par unité de volume du milieu poreux) par :

$$S_v = \frac{N (2\pi R) L_{cap}}{S L} \quad (11)$$

En utilisant l'expression de la porosité donnée par l'équation (7), on en déduit :

$$S_v = \frac{2\phi}{R} \quad (12)$$

et l'équation (10) devient :

$$K = \frac{1}{6} \frac{\phi^3}{S_v^2 T} \quad (13)$$

Cette équation est connue sous le nom de relation de Kozeny-Carman.

Si on considère un faisceau de capillaires ondulés tous en moyenne dans la même direction, on obtient une équation similaire avec un coefficient 1/2 au lieu de 1/6.

Dans le cas d'un empilement de grains sphériques de rayon  $R_s$ , on peut calculer  $S_v$ .

$$S_v = \frac{\text{surface des pores}}{\text{volume total du poreux}} = \frac{(\text{surface des pores}) \cdot (1-\phi)}{\text{volume solide}} \quad (14)$$

Soit :

$$S_v = \frac{(4 \pi R_s^2) \cdot (1-\phi)}{\frac{4}{3} \pi R_s^3} = \frac{3(1-\phi)}{R_s} \quad (15)$$

On obtient ainsi l'expression de la perméabilité dans ce cas particulier en remplaçant  $S_v$  dans l'équation de Cozeny-Carman (Eq.13)

$$K = \frac{1}{6T} \frac{\phi^3 R_s^2}{9(1-\phi)^2} \quad (16)$$

Cette équation est donc la relation de Kozeny-Carman pour un ensemble de sphères empilées.

Expérimentalement, on calcule que pour un réseau de grains empilés ou comprimés :  $6T \sim 5$ .

On peut alors écrire la relation dite d'Ergun [10]:

$$K \sim \frac{\phi^3 r_s^2}{45 (1-\phi)^2} \quad (17)$$

Nous verrons, dans le chapitre trois, que cette équation nous sera utile pour paramétrer nos données exprimant la perméabilité des tablettes de DCCNa en fonction de leur porosité.

## 2 La capillarité

Lorsque l'on plonge de fins capillaires en verre dans de l'eau, on peut observer une montée du liquide dans les tubes. On peut également remarquer, en utilisant deux tubes de rayons différents que l'eau monte plus lentement et plus haut dans le tube fin (Fig. 3). Ce phénomène est très bien décrit par les lois de Jurin et Washburn que nous détaillerons plus loin après un bref rappel des notions de tension superficielle et de mouillage [11].

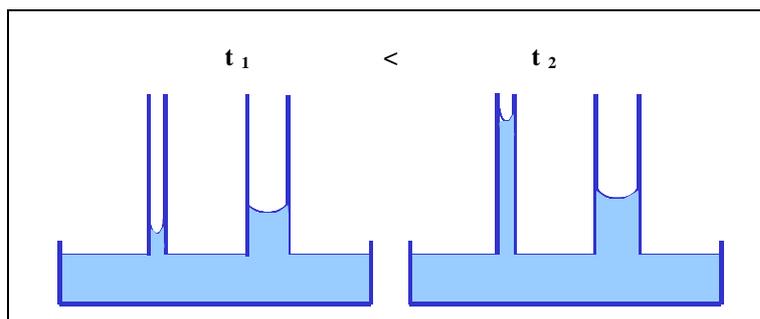


Figure I-3 : Illustration de la capillarité dans 2 tubes de rayons différents à des temps  $t_1$  et  $t_2$  successifs 21

## 2.1 La tension de surface ou tension superficielle

Dans une phase condensée (liquide ou solide), les molécules sont soumises à des interactions cohésives avec leurs voisines. Créer une interface revient donc à perdre une partie de cette énergie de cohésion. On dénomme par tension de surface  $\gamma$ , l'énergie par unité de surface qu'il faut apporter au système pour produire une interface. Pour accroître un film de liquide d'une surface  $dS$ , il faut accroître les deux interfaces air-liquide constituant le film d'une surface  $dS$  et donc fournir le travail  $dW$  suivant :

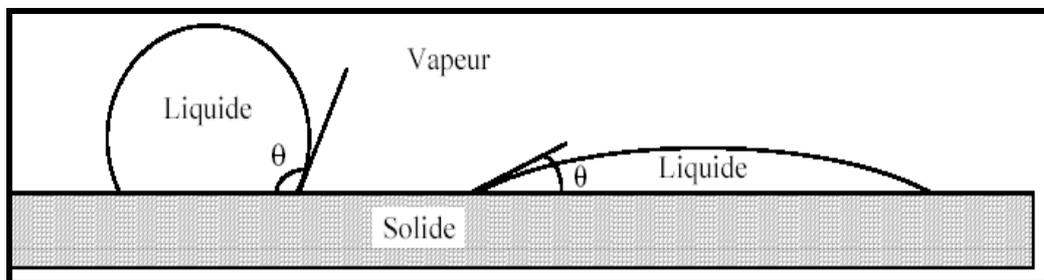
$$dW = 2 \gamma \cdot dS . \quad (18)$$

Les liquides usuels ont une tension de surface comprise entre 16 mN/m pour l'éther et 72 mN/m pour l'eau.

## 2.2 Le mouillage

L'aptitude d'une goutte de liquide à mouiller un solide plan parfaitement lisse et homogène est caractérisée par l'angle de contact  $\theta$  formé à la ligne triple du système composé du liquide noté (L), du solide (S) et de la phase vapeur (V). Deux configurations peuvent apparaître:

- Un mouillage partiel (Fig. 4) caractérisé par un angle de contact compris entre 0 et 180°. Le liquide tend alors à prendre la forme d'une calotte sphérique. Si l'angle de contact est supérieur à 90° le liquide est dit non-mouillant, dans le cas contraire il est dit mouillant.
- Un mouillage parfait, caractérisé par un angle de contact nul, conduit à la formation d'un film liquide recouvrant le solide



**Figure I-4 : exemples de mouillage partiel**

Le cosinus de l'angle de contact est relié aux énergies superficielles solide-vapeur  $\gamma_{sv}$ , liquide-vapeur  $\gamma$ , et interfaciale solide-liquide  $\gamma_{sl}$  par l'équation de Young-Dupree :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma} \quad (19)$$

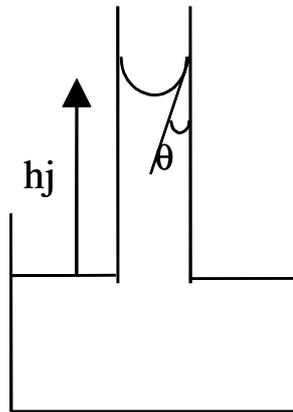
### 2.3 La loi de Laplace

Une des conséquences de la tension superficielle est un saut de pression lorsque l'on traverse une interface courbée. Dans un capillaire de rayon  $R$ , si l'on assimile le ménisque à une calotte sphérique, cette dépression  $\Delta P$  (que l'on appelle également la pression capillaire  $P_C$ ) est donnée par l'équation de Laplace :

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{R} \quad (20)$$

### 2.4 L'ascension capillaire : la loi de Jurin

Nous avons vu précédemment, avec la loi de Laplace, qu'une différence de pression  $\Delta P$  existe de part et d'autre d'une interface courbée. Lorsque cette interface s'établit dans un capillaire (Fig. 5), il en résulte un phénomène d'ascension capillaire pour équilibrer cette (dé)pression capillaire avec la pression hydrostatique.



**Figure I-5 : Phénomène d'ascension capillaire**

La hauteur à l'équilibre, atteinte par un liquide mouillant dans un capillaire, peut être calculée par la loi de Jurin en égalisant la (dé)pression de Laplace et la (dé)pression hydrostatique, soit :

$$\frac{2 \gamma \cos \theta}{R} = \rho g h_j$$

Ce qui conduit à la loi de Jurin :

$$\boxed{h_J = \frac{2 \gamma \cos \theta}{\rho g R}} \quad (21)$$

A titre d'exemple, pour un capillaire de rayon  $R = 1 \mu\text{m}$  mouillé totalement ( $\cos \theta \sim 1$ ) par de l'eau ( $\gamma = 72 \text{ mN/m}$ ,  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ ,  $g = 9.81 \text{ m.s}^{-2}$ ), on trouve une hauteur à l'équilibre :  $h_J \sim 15 \text{ m}$ . Lorsque l'on considère l'imbibition de tablettes, on est donc loin de l'équilibre et il est préférable de s'intéresser aux lois dynamiques de l'envahissement du matériau par l'eau (Loi de Washburn).

## 2.5 L'ascension capillaire : la loi de Washburn

Lorsque la longueur  $h$  de poreux imbibée est petite devant la hauteur de Jurin, il est possible de décrire la vitesse d'imbibition d'un capillaire par un liquide. Dans le cas d'un matériau poreux du type tablette (taille de l'ordre du cm), on peut négliger la pression hydrostatique devant la pression de Laplace ( $h \ll h_J$  (hauteur de Jurin)).

Lors de l'envahissement, on a alors, dans chaque capillaire, un équilibre entre la dissipation visqueuse décrite par la loi de Poiseuille (Éq. 5) et la loi de Laplace (Éq. 20).

$$h \frac{dh}{dt} = \frac{R_v^2 \gamma \cos \theta}{4 \eta R_l} \quad (22)$$

Pour distinguer entre les rayons de capillaires impliqués dans les lois de Laplace et Poiseuille, on note respectivement  $R_L$  (rayon capillaire) et  $R_v$  (rayon hydraulique). En intégrant entre  $t=0$  et  $t$ , on trouve :

$$\frac{1}{2} h^2 = \frac{R_v^2 \gamma \cos \theta}{4 \eta R_l} t$$

Ce qui conduit à :

$$\boxed{h^2 = \frac{R_w \gamma \cos \theta}{2 \eta} t = D_w t} \quad (23)$$

Cette équation est connue sous le nom de loi de Washburn [12]

Où :  $R_w$  est le rayon de Washburn :  $R_w = \frac{R_v^2}{R_l}$

$D_w$  est le « coefficient de diffusion » de Washburn ( $L^2/t$ )

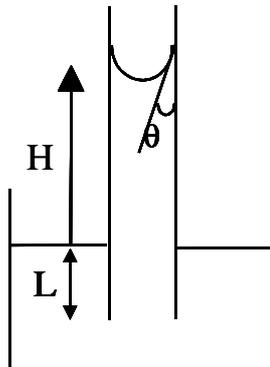
Dans le cas d'un tube cylindrique uniforme et pour un mouillage total ( $\cos\theta = 1$ ),  $R_w = R_v = R_l = \text{Rayon du capillaire}$ . En revanche, ces rayons diffèrent pour des pores de section non uniforme. Généralement  $R_l$  est surestimé du fait des ondulations de la paroi ( $R_l \sim \frac{R_{moyen}}{\langle \cos\alpha \rangle}$ , avec  $\langle \cos\alpha \rangle$  : moyenne du cosinus de la pente de la paroi) alors que  $R_v$  est sous-estimé du fait de la perte de charge importante dans les sections étroites [13]

Comme  $R_L > R_{moyen}$  et  $R_V < R_{moyen}$ ,  $R_w$  peut être largement inférieur au rayon caractéristique des pores. Dans sa thèse [13], J. Bico observe un facteur 10 entre les clichés de microscopie électronique des pores de membranes Millipores ( $R \sim 10 \mu\text{m}$ ) et les valeurs de  $R_w$  déduites de l'imprégnation ( $R_w \sim 1 \mu\text{m}$ ).

Une loi de Washburn « modifiée » peut également être écrite si l'on considère qu'une hauteur « L » du capillaire est déjà imbibée au début de la cinétique (Fig. 6). Dans ce cas, l'équation (22) est intégrée entre  $t = 0$  et  $t$  et  $h = L$  et  $h = L+H$  et on trouve [14] :

$$H^2 + 2HL = \frac{R_w \gamma \cos\theta}{2\eta} t = D_w t \quad (24)$$

Nous verrons dans le chapitre 2 que, pour cette étude, nous utiliserons un dispositif expérimental où nos tablettes seront imbibées par la tranche en faisant affleurer le bas des tablettes avec le liquide. De cette façon,  $2L$  devient rapidement très inférieur à  $H$  et on peut utiliser l'équation de Washburn (23) pour paramétrer nos courbes expérimentales.

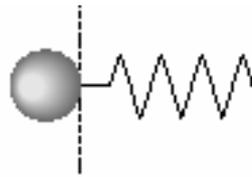


**Figure I-6 : Représentation schématique de l'ascension capillaire dans le cas d'un tube immergé partiellement dans un liquide**

### 3 Quelques rappels sur les tensioactifs

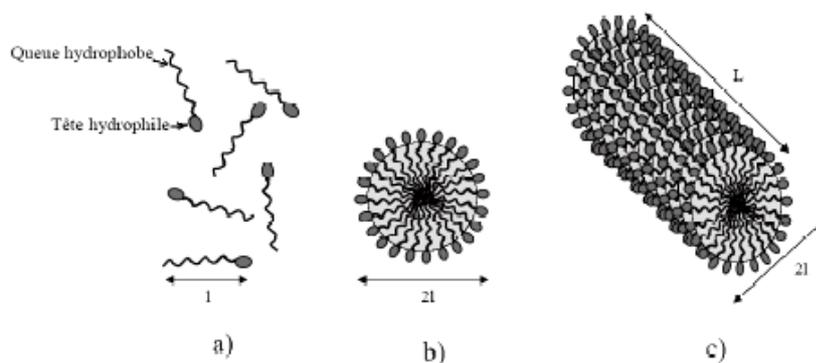
#### 3.1 Les molécules amphiphiles et la concentration micellaire critique

Une molécule de tensioactif est une molécule amphiphile, c'est-à-dire composée de deux entités d'affinités chimiques différentes : d'une part, une ou plusieurs chaînes hydrophobes - en général des chaînes aliphatiques - et d'autre part, un groupe hydrophile que l'on appelle la tête polaire.



**Figure I-7 : Schéma d'une molécule amphiphile**

Dans un mélange d'eau et d'huile, la phase aqueuse se sépare en général de la phase huileuse. Si des molécules amphiphiles sont présentes, elles se placent de préférence à des interfaces hydrophiles-hydrophobes, pour fournir un environnement favorable à chacune de leurs deux parties. À partir d'une certaine concentration  $C > C.M.C$ , la Concentration Micellaire Critique, les molécules en solution s'auto-associent sous la forme d'objets supramoléculaires appelés "micelles" qui peuvent être sphériques ou cylindriques (Fig. 8). Dans ces systèmes, les têtes hydrophiles sont au contact de l'eau et les queues hydrophobes se rassemblent au cœur de la micelle, formant ainsi une région sans solvant. Le rayon de la micelle est de l'ordre de la longueur d'une molécule de tensioactif.



**Figure I-8 : a) Molécules de tensioactif dispersées ( $C < CMC$ ). b) Micelle sphérique. c) Micelle cylindrique ( $l$  est de l'ordre du nanomètre;  $L$  peut atteindre plusieurs micromètres)**

Nous verrons un peu plus loin que d'autres morphologies d'agrégats peuvent être également observées.

Quatre types de composés tensioactifs sont définis selon la nature de la partie hydrophile :

- Les tensioactifs anioniques : la partie hydrophile est chargée négativement.
- Les tensioactifs cationiques : la partie hydrophile est chargée positivement.
- Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères : la partie hydrophile comporte une charge positive et une charge négative, la charge globale est nulle.
- Les tensioactifs non ioniques : la molécule ne comporte aucune charge nette. La solubilité dans l'eau est assurée par la formation de liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et certaines fonctions de la partie hydrophile.

Les tensioactifs peuvent aussi être classés en fonction de leur HLB (balance hydrophile-lipophile) qui caractérise la solubilité préférentielle des molécules de tensioactif dans l'eau ou dans l'huile. Une formule empirique proposée par Davies et Rideal [15] permet de calculer la HLB d'une molécule à partir de la nature chimique des groupements constitutifs (cf. tableau 1) :  $HLB = 7 + \sum \text{valeurs associées aux groupes hydrophiles} + \sum \text{valeurs associées aux groupes hydrophobes}$ .

GROUPES	VALEURS
-SO <sub>4</sub> Na	38,7
-COONa (K)	19,1 (21,1)
=N-	9,4
-COOR	2,4
-COOR (Sorbitanne)	6,8
-COOH	2,1
-OH	1,9
-OH (Sorbitanne)	0,5
-O-	1,3
=CH-	-0,475
-CH <sub>2</sub> -	-0,475
-CH <sub>3</sub> -	-0,475
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	0,33
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	-0,15

Tableau I-1 : Valeurs associées aux groupes chimiques pour le calcul de la HLB d'une molécule de tensioactif

Pratiquement, plus les tensioactifs présentent une valeur *H.L.B.* élevée ( $\geq 8$ ), plus les molécules seront hydrophiles.

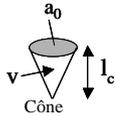
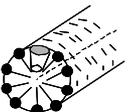
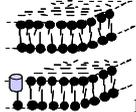
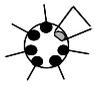
### 3.2 Comportement en volume : le diagramme de phase

Nous avons vu précédemment qu'à faible concentration, les molécules de tensioactifs sont dispersées puis, qu'à partir de la concentration micellaire critique (*C.M.C.*), elles s'agrègent en micelles par un procédé d'auto-association. En fait, l'agrégation en micelles ne constitue pas l'unique possibilité et il existe une grande diversité de structures formées par les molécules amphiphiles [16, 17]. Différentes morphologies peuvent apparaître successivement dans les diagrammes de phases, et nous appelons cette succession la séquence de phase. La variation des paramètres expérimentaux : concentration en tensioactif, température, force ionique..., permet d'explorer toute la séquence. Ces différentes organisations à l'échelle microscopique induisent des différences d'aspect et/ou de comportement à l'échelle macroscopique. Ces phases de tensioactifs organisées sont appelées des cristaux liquides lyotropes. Nous introduirons d'abord la notion de courbure optimale de l'interface hydrophile-hydrophobe car ce paramètre détermine la forme des agrégats supramoléculaires. Nous décrirons ensuite les structures des différentes phases observées.

#### 3.2.1 Courbure spontanée de l'interface hydrophile-hydrophobe

La forme des agrégats est déterminée par l'ensemble des interactions entre les molécules dans l'agrégat. En solvant polaire, les chaînes apolaires, attirées par effet d'hydrophobie, cherchent à former un cœur dense. Les têtes polaires, par contre, se repoussent mutuellement à cause de l'interaction stérique (tensioactifs non-ioniques), et de l'interaction électrostatique (tensioactifs ioniques). L'ensemble des interactions de part et d'autre de l'interface définit une courbure optimale de l'interface hydrophile-hydrophobe, appelée "courbure spontanée"  $C_0$ . Lorsque nous parlerons de courbure, nous ferons en général référence à la courbure moyenne, définie par  $C = 1/R_1 + 1/R_2$ , où  $R_1$  et  $R_2$  sont les rayons de courbure principaux de l'interface. Par convention, la courbure  $C$  de la surface d'une micelle directe, c'est à dire ayant les chaînes hydrophobes à l'intérieur, est positive alors qu'elle est négative pour les micelles inverses. La notion de courbure optimale pour l'interface, jointe à la contrainte d'épaisseur maximum de l'ordre de 2 longueurs moléculaires (2 l) pour l'agrégat (absence de vide au cœur de l'objet), détermine la forme de l'agrégat. Une approche

géométrique a également été proposée par Israelachvili [18] qui montre que, pour les systèmes dilués, l'association des molécules en solution peut-être établie en fonction de paramètres simples qui sont le volume  $v$  de la molécule, la longueur de la chaîne aliphatique,  $l_c$ , et la surface optimale par tête polaire  $a_0$ . Cette surface n'est pas la surface géométrique occupée par la tête polaire, mais représente l'équilibre entre les interactions antagonistes. Israelachvili a déterminé un « paramètre de forme » égal à  $\frac{v}{a_0 l_c}$  dont la valeur est reliée à la forme du volume occupé par la molécule de tensioactif en solution et conditionne donc le type de phase formée (Fig. 9).

$\frac{v}{a_0 l_c}$	$C_0$	Forme de la molécule de tensioactif	Structures formées
$< 1/3$	$\gg 0$	 Cône	 Micelles sphériques
$1/3 - 1/2$	$> 0$	 Cône tronqué	 Micelles cylindriques
$\sim 1$	$\sim 0$	 Cylindre	 Bicouche plane
$> 1$	$< 0$	 Cône tronqué inversé	 Micelles inverses

**Figure I-9 : Relation entre le paramètre de forme, la courbure spontanée  $C_0$ , la forme de la molécule de tensioactif et les structures formées en solution.[18]**

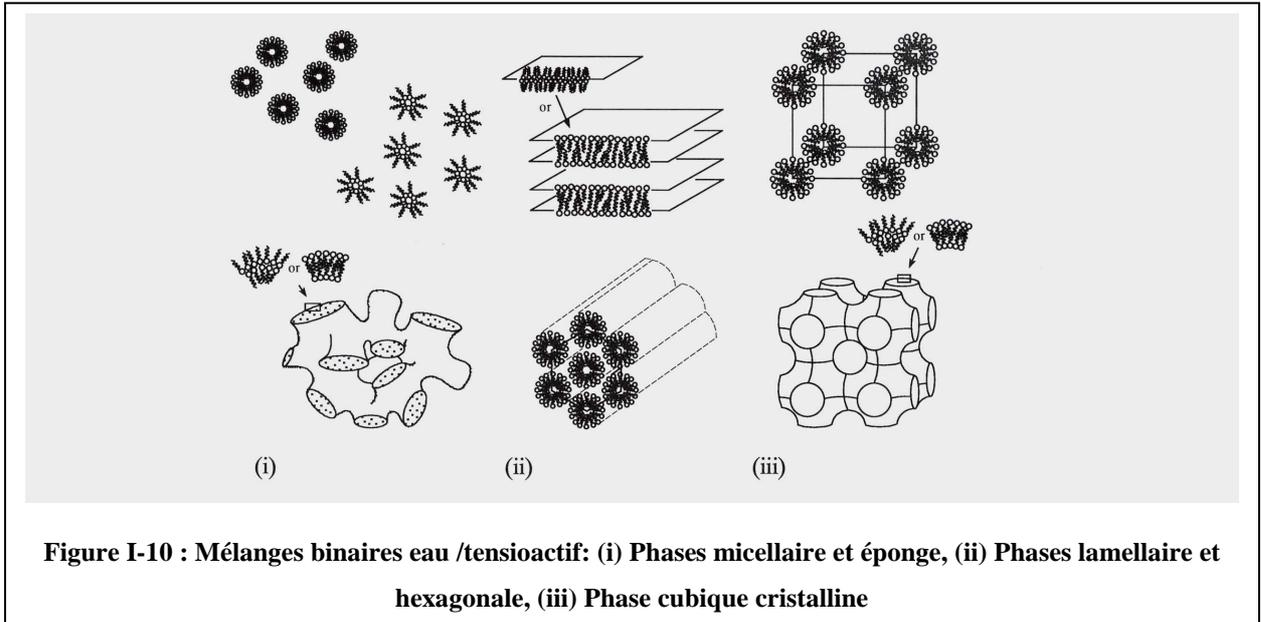
### 3.2.2 Les morphologies des agrégats de tensioactif

Les structures formées en solution par les tensioactifs sont très nombreuses. Nous proposons ici une liste non exhaustive des principales phases lyotropes observées (Fig.10):

- Micelles directes ( $L_1$ ) ou indirectes ( $L_2$ ) qui peuvent être :
  - quasi-sphériques
  - cylindriques

- Phase hexagonale  $H_1$  : lorsque la concentration en tensioactif augmente, la courbure spontanée diminue et les molécules forment des cylindres très longs, qui s'organisent parallèlement entre eux selon un réseau hexagonal. Le système est ordonné dans le plan du réseau (perpendiculaire au grand axe des micelles) et liquide le long des cylindres. Cette phase est biréfringente.
- Bicouches (ou membranes) : ces objets se forment pour une courbure spontanée  $C_0$  de l'interface hydrophile-hydrophobe proche de zéro. Dans cette catégorie, nous trouvons :
  - La phase lamellaire  $L_\alpha$  : constituées de bicouches infinies, et en moyenne planes, qui sont empilées parallèlement les unes sur les autres, en alternance régulière avec le solvant aqueux. Cette phase est optiquement anisotrope, car l'empilement smectique des bicouches définit à grande échelle des directions préférentielles dans l'espace, et les molécules à l'intérieur d'une bicouche sont, en moyenne, ordonnées.
  - La phase éponge  $L_3$  constituée d'une seule bicouche multiconnectée à elle-même. Au repos, il n'y a pas d'ordre à grande échelle et la phase est optiquement isotrope. Sous écoulement, les membranes s'organisent parallèlement les unes aux autres et elle devient anisotrope.
  - La phase de vésicule  $L_4$  constituée d'objets formés d'une bicouche refermée sur elle-même, enfermant du solvant à l'intérieur. Les propriétés macroscopiques de la phase constituée de vésicules sont analogues à celles d'une phase micellaire.
  - La phase cubique  $V_1$  bicontinue est formée de deux réseaux de tensioactifs qui s'interpénètrent tout en restant séparés par une couche d'eau. Elle est très visqueuse et optiquement isotrope.

La courbure spontanée  $C_0$  peut être contrôlée expérimentalement en modifiant l'interaction entre têtes polaires. Dans le cas des tensioactifs ioniques, elle peut être influencée par la présence d'un électrolyte, qui écranterait en partie les charges électriques. Dans le cas des tensioactifs non-ioniques, l'interaction stérique entre têtes polaires est sensible à la température.



### 3.3 Comportement aux interfaces : équation de Gibbs

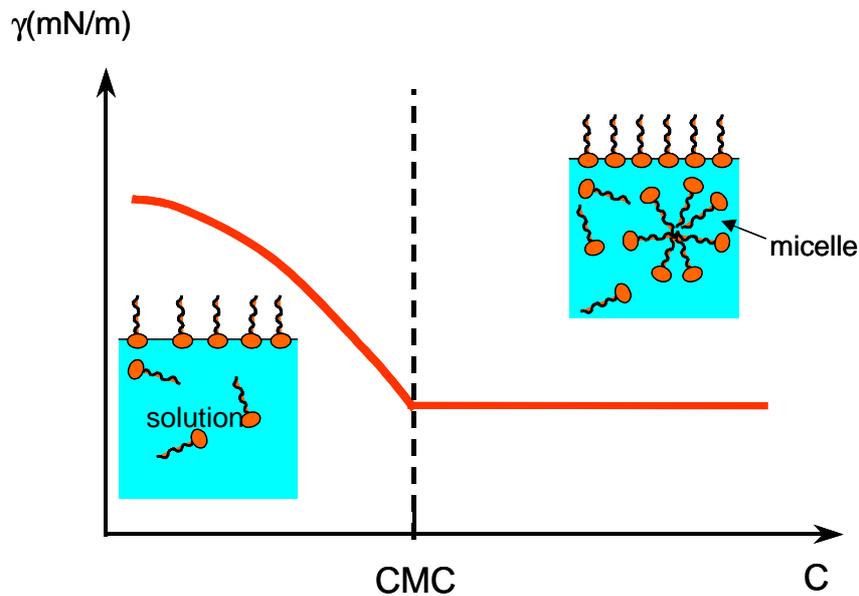
La variation de la tension superficielle d'une solution engendrée par l'adsorption interfaciale des molécules tensioactives (concentration volumique notée :  $C$  en mole/L) a été décrite par Gibbs, pour un régime dilué où l'activité du tensioactif est supposée égale à sa concentration volumique et pour  $C \leq C.M.C.$  [19]. Il a proposé de relier la variation de tension de surface  $\gamma$  en fonction de la concentration en tensioactifs ( $\partial\gamma/\partial\ln C$ ) à la concentration en molécules tensioactives adsorbées à l'interface (ou concentration d'excès en surface, notée  $\Gamma$  en molécules/m<sup>2</sup>), suivant la relation de Gibbs :

$$\Gamma = \frac{-1}{k_B \cdot T} \cdot \frac{\partial\gamma}{\partial\ln C} \quad (25)$$

où :  $k_B$  désigne la constante de Boltzmann  
 $T$ , la température.

Nous pouvons remarquer que cette équation est valable dans le cas d'une solution binaire (c'est à dire avec un seul soluté). Si le tensioactif est ionique et donc accompagné d'un contre-ion, et qu'on a  $C = C^+$  : concentration en espèces chargées positives =  $C^-$  : concentration en espèces chargées négatives, alors :

$$\Gamma = \frac{-1}{2 \cdot k_B \cdot T} \cdot \frac{\partial\gamma}{\partial\ln C} \quad (26)$$



**Figure I-11 : Représentation schématique de l'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration volumique en molécules**

de tensioactif se traduira par un nombre plus élevé de tensioactifs dans les micelles mais la concentration d'excès en surface et la concentration en molécules tensioactives isolées ne changeront pas.

### 3.4 Les tensioactifs en détergence

La détergence consiste à enlever les salissures et à les maintenir en suspension pour éviter leur redéposition [20]. Pour cela, on utilise deux propriétés importantes des tensioactifs :

- La mouillabilité : en abaissant la tension interfaciale solide-liquide, le tensioactif favorise le mouillage des surfaces et le décollement, par action mécanique (agitation), des salissures adsorbées sur les surfaces
- La micellisation : un composé hydrophobe (huile) peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe des micelles ( $C > CMC$ ). On parle alors de micelles « gonflées ». La capacité de solubilisation est fonction de la taille des micelles (en général quelques pourcentages).

En détergence, on distingue majoritairement :

- les détergents anioniques (alkylsulfates, alkylsulfonates, alkylarylsulfates) principalement utilisés dans les lessives et produits de nettoyage
- les détergents cationiques (chlorhydrates d'amine, ammoniums quaternaires) principalement utilisés dans les milieux industriels et hospitaliers, en raison de leur propriété désinfectante
- les détergents ampholytes, se chargeant négativement (anions) ou positivement (cations), selon les conditions du milieu
- les détergents non-ioniques (hydroxyles) utilisés dans l'industrie textile, la métallurgie et l'industrie cosmétique (hygiène corporelle et beauté) en raison d'une moindre agressivité

#### **4 Conclusion**

La mécanique des fluides dans un milieu poreux a été largement décrite dans la littérature. Ainsi, en assimilant la porosité d'un matériau à un ensemble de capillaires parallèles, il est possible de décrire les écoulements, que ce soit à une échelle macroscopique (loi de Darcy) ou plus localement au niveau d'un capillaire (loi de Poiseuille). Ces lois ont permis de comprendre le fonctionnement de mécanismes complexes comme la capillarité. Ainsi, nous sommes en mesure de prévoir les cinétiques de progression d'un fluide dans un capillaire (loi de Washburn) et de connaître les pressions mises en jeu. Nous avons vu également que les propriétés du fluide (viscosité, tension de surface..) sont très importantes dans l'établissement de ces équilibres. Elles seront donc prises en compte dans le cadre de notre étude sur l'imbibition de tablettes. En particulier, l'influence des molécules tensioactives sera à considérer attentivement car celles-ci peuvent modifier de manière importante les propriétés d'un liquide du fait de leur capacité à se placer aux interfaces ou à s'auto-assembler en solution.



# Chapitre II : Description et caractérisation des systèmes étudiés



## **II Description et caractérisation des systèmes étudiés**

Les tablettes détergentes résultent de la compression de poudres à des pressions élevées pouvant atteindre 300 MPa. Le matériau qui en découle est donc constitué d'un assemblage, plus ou moins compact, avec une porosité à la fois interne aux grains (porosité intragranulaire) et une porosité entre les grains (porosité intergranulaire). Cette porosité va fortement dépendre de la nature du grain (propriétés d'écoulement, de tassement et de compression) et de la force appliquée sur le mélange de poudres.

Dans le cadre de notre étude sur les cinétiques de dissolution des tablettes détergentes, nous avons été amenés à travailler sur des matériaux avec des formulations et des porosités variées. Il est donc important de pouvoir fabriquer des tablettes en contrôlant la force appliquée mais aussi la masse, la hauteur et la surface des tablettes. Ceci a été possible grâce à la collaboration avec le laboratoire pharmaceutique du GEFSOD qui a mis à notre disposition une presse de laboratoire instrumentée. Une fois nos matériaux fabriqués, leur caractérisation s'est révélée comme une étape préliminaire essentielle à notre étude. Différents outils ont été utilisés pour caractériser, dans un premier temps, la porosité des tablettes. On peut citer la mesure du taux de compaction, la porosimétrie Hg et la perméamétrie. Ensuite, des expériences plus spécifiques ont été développées pour suivre l'imbibition et la dissolution des tablettes par un liquide. Enfin, la mise au point des techniques expérimentales a permis d'orienter le choix d'un système servant de base à l'étude. La sélection de la formule s'est faite en accord avec le partenaire industriel, en s'assurant que la tablette de référence reproduise effectivement les principaux comportements d'une pastille industrielle plus complexe.

### **1 Fabrication des tablettes**

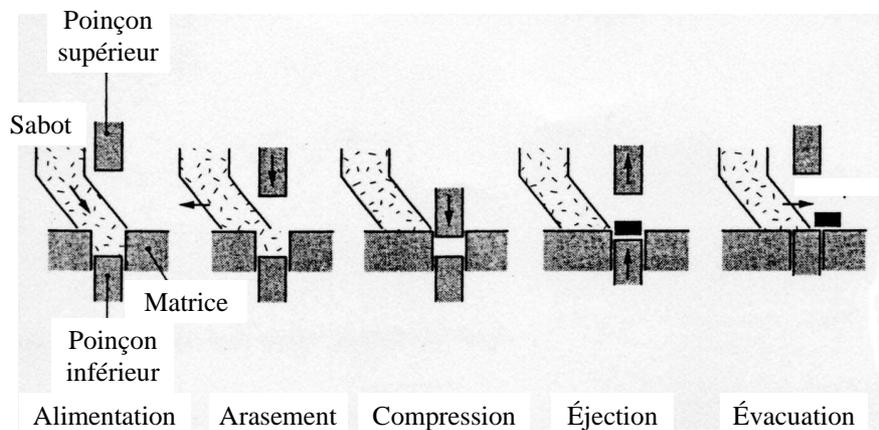
La fabrication des tablettes par compression de poudre s'est effectuée au sein du laboratoire pharmaceutique du GEFSOD. Florence Chantraine y a étudié plus particulièrement les propriétés des poudres et leur compression lors de sa thèse. Le lecteur qui souhaite plus de précisions sur le sujet pourra donc se référer à son manuscrit [21]. Je reprends, dans ce paragraphe 1, un extrait de ce document visant à donner une vision

synthétique du dispositif de compression utilisé dans cette étude ainsi que des différentes phases du cycle de compression.

### 1.1 Dispositif de compression

Différents dispositifs permettent de comprimer les poudres. Ils diffèrent par les modalités d'application de la pression, les cadences ou encore le principe d'alimentation et d'éjection... En production, les compacteurs à rouleaux ou les presses alternatives ou rotatives sont fréquemment utilisés. Dans notre cas, nous utilisons une presse alternative de laboratoire qui permet de fabriquer des tablettes de manière similaire à celle utilisée dans l'industrie tout en ayant accès à des données précises comme le volume de chambre ou encore la force appliquée pendant le cycle de compression.

Le principe de fonctionnement d'une presse alternative repose sur une compression brutale de la poudre avec application de la force par le poinçon supérieur (Fig. 1). Pour régler la masse des comprimés, le volume de la chambre de compression est ajusté en réglant la position basse du poinçon inférieur. Le réglage de la pression appliquée sur le lit de poudre, qui détermine la porosité du comprimé final, se fait par ajustement de la course du poinçon supérieur.



**Figure II-1 : Schéma du cycle de compression d'une pastilleuse alternative**

native instrumentée Korsch EK0 après un mélange des constituants dans un mélangeur Turbula WAB (Bachofen AG, Suisse) pendant 10 minutes. Les tablettes sont fabriquées avec des poinçons plats de 1 cm<sup>2</sup> et un volume de la chambre de compression ajusté pour obtenir une masse de 1 g. Des comprimés avec des porosités décroissantes sont obtenus en variant la pression appliquée de 20 à 300 MPa.

## 1.2 Phases de la compression

La transformation d'une poudre en un comprimé, sous l'effet d'une contrainte appliquée, implique des mécanismes complexes. Les différentes étapes significatives sont imbriquées les unes dans les autres. Cependant, nous les décrirons de manière successive pour plus de clarté :

- le réarrangement des particules lors de la phase de tassement
- la déformation des particules qui permet une réduction de volume supplémentaire. Cette déformation est réversible dans un premier temps (élasticité des poudres) puis irréversible (déformation plastique ou fragmentation)
- l'acquisition de cohésion qui suppose la création de liaisons énergétiques lors de la densification au niveau des points et des surfaces de contact interparticulaires. Ces liaisons interparticulaires peuvent être de natures différentes [22] : ponts solides, forces interfaciales, attractions moléculaires (forces de Van der Waals)
- l'expansion élastique qui accompagne la phase de décompression lorsque le poinçon supérieur remonte avant l'éjection

## 1.3 Cycle de compression

Le cycle de compression [23] décrit l'évolution de la pression du poinçon en fonction de son déplacement (Fig. 2). Il peut être divisé en trois parties [23, 24] :

- la phase initiale de tassement pendant laquelle le poinçon se déplace sans augmentation significative de la pression (0 à 0,5 MPa),
- la phase de densification où interviennent déformations plastiques et/ou fragmentation,
- la phase de décompression.

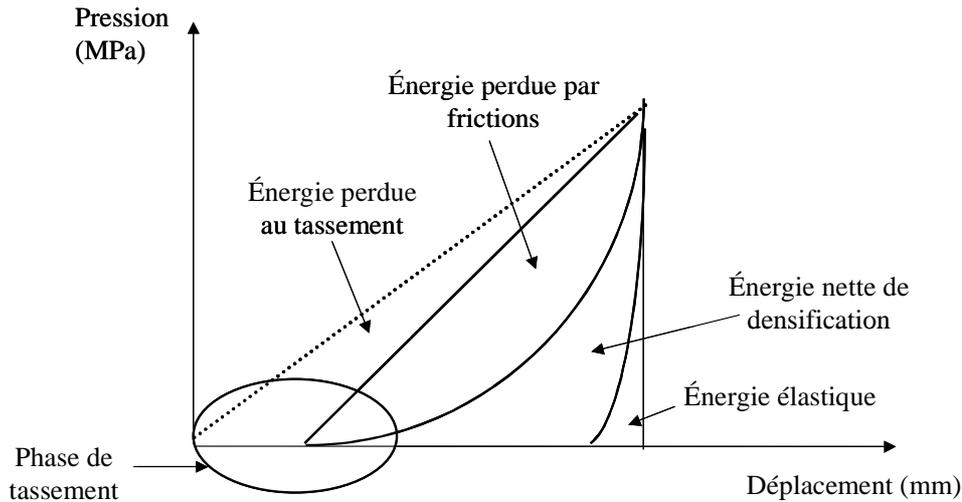


Figure II-2 : Aspect général d'un cycle de compression [23]

L'équipe du GEFSOD a développé une exploitation originale du cycle de compression, permettant de quantifier les phases et énergies mises en jeu [21]. Il est également possible d'utiliser ces données pour caractériser le comportement de différentes poudres sous compression. Bien que non applicables sur l'ensemble des gammes de pression, le modèle le plus utilisé pour décrire l'évolution de la porosité du lit de poudre en fonction de la pression appliquée est celui de Heckel [25-27]. Il exprime la réduction du lit de poudre lors de la compression dans la chambre de compression selon une cinétique d'ordre 1 :

$$-\ln(\phi) = b.P + K \quad (1)$$

où :  $\phi$  est la porosité du compact (entre 0 et 1)  
 $P$ , la pression de compaction (MPa)  
 et  $b$  ( $\text{MPa}^{-1}$ ) et  $K$ , des constantes.

La partie linéaire du tracé de Heckel (Fig.3) permet de déterminer le mécanisme de densification du produit. En effet, le seuil d'écoulement plastique ( $P_y$ , MPa), qui correspond à l'inverse de la pente, c'est-à-dire à  $1/b$ , indique le mode de déformation du matériau [28]. Ainsi, la pression d'écoulement plastique, calculée sous contrainte, rend compte des déformations plastiques [29-31]. Dans les conditions opératoires retenues pour les essais de compression effectués au laboratoire GEFSOD, la classification des produits selon leur  $P_y$  est la suivante [32]:

- $P_y < 60$  MPa : déformation plastique,
- $60$  MPa  $< P_y < 120$  MPa : concomitance des deux mécanismes,

- 120 MPa < Py : fragmentation

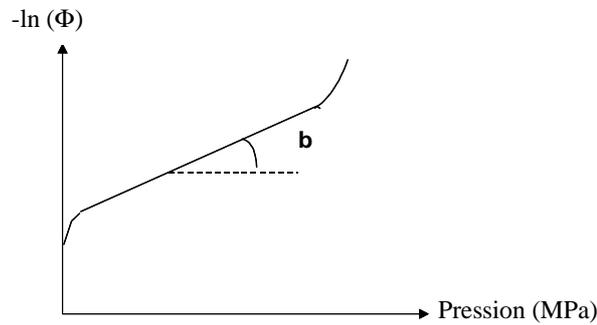


Figure II-3 : Tracé type de Heckel [21]

## 2 Méthodes de caractérisation des tablettes réalisées

### 2.1 Étude de la porosité

Les tablettes détergentes constituées de grains de tailles et formes variées constituent des milieux poreux complexes difficiles à caractériser (Fig. 4). Néanmoins, nous détaillons ici quelques expériences qui permettent de caractériser leur porosité.

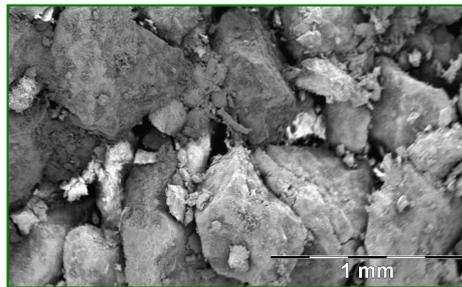


Figure II-4 : Photographie de microscopie électronique à balayage d'une tablette de DCCNa

#### 2.1.1 Taux de compaction et porosité globale

Le taux de compaction est calculé en faisant le rapport de la densité pycnométrique de la poudre et la densité du compact (masse et dimensions du compact mesurées après éjection). La porosité est ensuite définie comme le négatif du taux de compaction

$$\Phi = 1 - \frac{d_{\text{compact}}}{d_{\text{pycno}}} \quad (2)$$

### 2.1.2 Porosimétrie Hg

Cette technique est utilisée pour caractériser la texture (distribution en tailles de pores, porosité) de matériaux macroporeux et, dans certains cas, mésoporeux lorsque le diamètre des pores est supérieur à 3 nm (limite variable suivant l'appareillage). Le principe de la mesure repose sur le caractère non mouillant du mercure (l'angle de contact,  $\theta_{\text{Hg}}$ , du mercure est généralement compris entre  $110^\circ$  et  $160^\circ$  suivant les surfaces considérées). Ainsi, pour le faire pénétrer dans un milieu poreux vide d'air, il faut lui appliquer une pression d'autant plus forte que la porosité est fine. Pratiquement, il faut d'abord immerger un échantillon préalablement séché sous vide dans un bain de mercure, puis, lui appliquer une pression de mercure  $P_{\text{Hg}}$  de manière isostatique, que l'on augmente de manière incrémentale. Les essais de porosimétrie par intrusion de mercure se déroulent en deux étapes :

- l'étape basse pression pour des pressions variant de 0,0027 à 0,270 MPa,
- l'étape haute pression pour les pressions comprises entre 0,270 et 207 MPa.

On mesure alors le volume cumulé de mercure  $V$  entrant dans les pores à chaque incrément et on en tire la relation :  $V = V(P_{\text{Hg}})$ . Le diamètre moyen,  $D$ , de la classe de pores envahis est calculé par l'équation de Laplace en fonction de la pression moyenne appliquée  $P_{\text{Hg}}$  en supposant que les pores sont cylindriques :

$$D = \frac{-4 \cdot \gamma_{\text{Hg}} \cdot \cos \theta_{\text{Hg}}}{P_{\text{Hg}}} \quad (3)$$

où :  $\gamma_{\text{Hg}}$  est la tension superficielle ( $\gamma_{\text{Hg}}=0,486 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) du mercure,  
 $P_{\text{Hg}}$ , la pression capillaire,  
 $\theta$ , l'angle de contact entre les trois phases (dans notre cas, on prend  $\theta = 130^\circ$ )  
 et  $D$ , le diamètre du capillaire.

La densité apparente ou globale du matériau est déterminée à partir de la masse de l'échantillon divisée par son volume apparent. Celui-ci est déduit du volume de mercure nécessaire pour remplir la cellule de mesure à basse pression, c'est-à-dire avant que le métal ne pénètre dans les pores. Connaissant la densité globale et la densité de la matrice, la porosité et la densité relative peuvent être déduites. La distribution en taille des pores est représentée par la dérivée logarithmique de l'intrusion cumulative du volume  $V$  de mercure ( $dV/d\log D$ ) en fonction du diamètre  $D$  des pores. On peut alors décrire une distribution de taille des pores présents dans la pastille et calculer un diamètre médian (en volume) défini comme le diamètre correspondant à 50 % de la distribution volumétrique cumulative de Hg.

Les mesures ont été effectuées à l'Institut des Sciences Moléculaires (Université Bordeaux 1) sur un appareil Micromeritics Autopore IV et les données ont été traitées par le logiciel Win9400 série v2.00. Cet instrument permet d'accéder à des pores dont le rayon est compris entre 0,003 et 222  $\mu\text{m}$  correspondant à des pressions variant de 0,0027 à 207 MPa.

### 2.1.3 Perméamétrie

La perméabilité des tablettes est mesurée à l'aide d'un mini-perméamètre au laboratoire TREFLE à Bordeaux (Fig. 5). Cette méthode consiste à mesurer le débit d'azote à travers le matériau poreux pour différentes pertes de charges imposées entre l'entrée et la sortie du matériau.

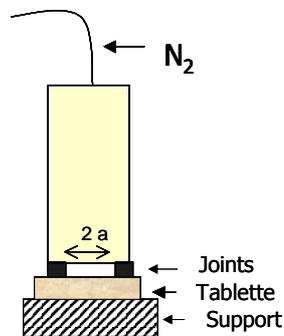


Figure II-5 : Schéma d'un mini-perméamètre

La perméabilité peut alors être déduite de la loi de Darcy appliquée à un gaz compressible :

$$K = \frac{2 \cdot \mu \cdot Q_1 \cdot P_1}{a \cdot G_0 \cdot (P_1^2 - P_2^2)} \quad (4)$$

Où  $\mu$  est la viscosité dynamique de l'azote ( $\mu = 0.0175 \text{ mPa.s}$  à  $20^\circ\text{C}$ )

$Q_1$ , le débit d'azote

$P_1$ , la pression à l'entrée (de 1 à 6 Bar),

$P_2$ , la pression de sortie ( $P_{atm}$ )

$a$ , le rayon de la buse ( $=2.5 \text{ mm}$ )

$G_0$ , le facteur de forme de la tablette ( $=5,5$  déterminé par des abaques en fonction des dimensions de la tablette et de la buse)

La relation de Bear [33] permet alors de calculer le rayon hydraulique équivalent  $R_v$  (en prenant l'hypothèse d'un réseau poreux constitué de capillaires parallèles comme illustré sur la figure 6) :

$$R_v = \sqrt{\frac{8 \cdot T \cdot K}{\Phi}} \quad (5)$$

Où  $\phi$  est la porosité globale du matériau

$T$ , la tortuosité ( $T = \left(\frac{L_{cap}}{L}\right)^2$  avec  $L_{cap}$  : longueur du capillaire et  $L$  : longueur du matériau poreux,  $L = L_{cap}$  si les capillaires sont rectilignes).

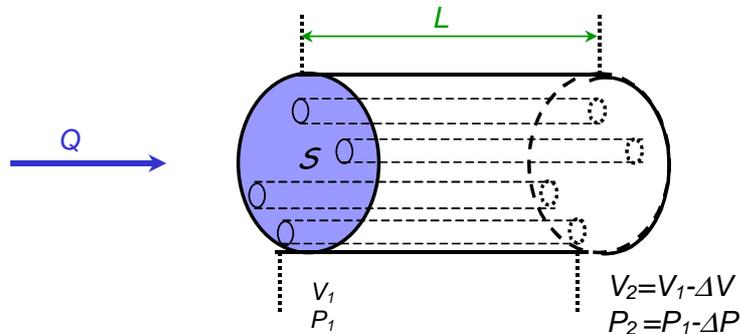


Figure II-6 : Représentation schématique d'un matériau poreux constitué d'un réseau de capillaires parallèles

## 2.2 Dureté ou résistance diamétrale

Le test de rupture diamétrale permet de déterminer la résistance en tension des tablettes. Il est réalisé entre les deux plateaux d'une presse uniaxiale ou à l'aide d'un duromètre (Fig. 7), par application d'une force  $F$ , perpendiculairement à la direction de compression jusqu'à rupture de la tablette. Au cours de cette étude, un duromètre Schleuniger-2E est utilisé.

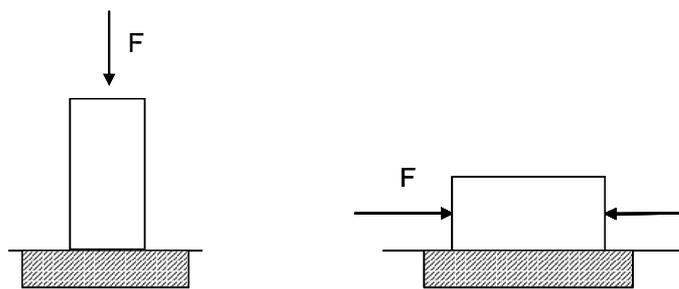


Figure II-7 : Schémas de principe des tests de rupture diamétrale (à gauche, une presse et à droite un duromètre) [21]

La force de rupture peut être convertie en résistance diamétrale ( $R_d$ , MPa) suivant l'équation de Fell et Newton [34] :

$$R_d = \frac{2 \times F_d}{\pi \times d \times h} \quad (6)$$

Où :  $F_d$  est la force maximale de rupture,  
 $d$ , le diamètre de la tablette  
 et  $h$ , son épaisseur.

### 2.3 Cinétiques de dissolution

La conductivité  $\gamma$  (S/cm) d'une solution dépend de la conductance  $G$  (S) de la solution et de la constante de cellule  $k$  (cm<sup>-1</sup>) déterminée au préalable avec une solution étalon. Si différents ions de conductivité équivalente  $\lambda_i$  sont présents à la concentration  $C_i$  dans la solution, ils participent à la conductance globale de la solution pour une quantité  $C_i \cdot \lambda_i$ . En première approximation, ces contributions sont additives :

$$\gamma = k \times G \sim k \times \sum C_i \times \lambda_i \quad (7)$$

Le suivi de la conductivité d'une solution peut donc permettre de suivre la concentration en espèces dissoutes. Dans notre cas, un étalonnage préalable a permis de vérifier la proportionnalité entre la quantité de tablette dissoute et la conductivité de la solution.

Expérimentalement, la conductivité de la solution est mesurée avec un conductimètre Radiometer Analytica CDM 210 et une cellule de mesure à 2 pôles qui permet des mesures en continue car la solution peut circuler librement entre les 2 plaques de platines. Pendant l'analyse, la tablette est posée sur une grille et immergée dans 300 mL d'eau. La solution est homogénéisée (Fig. 8) à l'aide d'un agitateur Heidolph (vitesse  $N = 4-5$  u.a., soit environ 500 trs/min). La vitesse de rotation est ajustée pour permettre une agitation suffisante sans pour autant créer de vortex qui pourrait perturber la mesure.

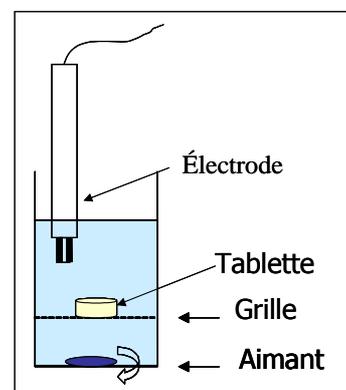


Figure II-8 : Photo et schéma du suivi de la dissolution des tablettes par conductimétrie

L'intérêt du suivi cinétique par conductimétrie est double puisque nous avons pu avoir accès non seulement au temps nécessaire à la dissolution complète d'une pastille mais également au type de cinétique du processus de dissolution (voir une courbe typique sur la figure 9).

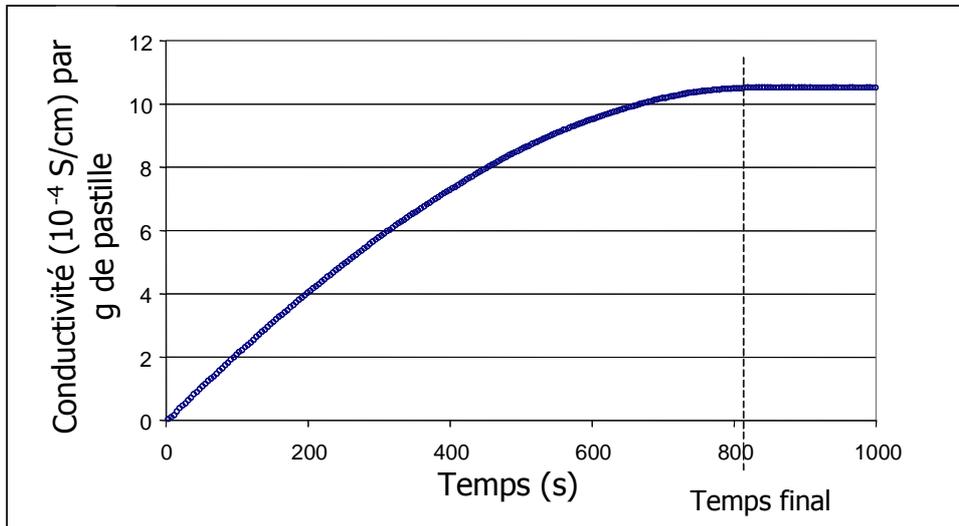


Figure II-9 : Suivi de la cinétique de dissolution d'une tablette par conductimétrie

## 2.4 Cinétiques d'imbibition

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la cinétique d'imbibition d'un capillaire ou d'un matériau poreux peut être décrite par la loi de Washburn.

$$h^2 = \frac{R_w \gamma \cos\theta}{2 \eta} t = D_w t \quad (8)$$

Où:  $h$  est la hauteur imbibée  
 $t$ , le temps  
 $\gamma$  la tension superficielle du fluide  
 $\theta$ , l'angle de contact du fluide sur la surface imbibée  
 $\eta$ , la viscosité du fluide  
 $R_w$ , le Rayon équivalent de Washburn  
 $D_w$ , le « coefficient de diffusion » de Washburn

Il est donc intéressant, pour rendre compte de la vitesse d'imbibition d'un fluide dans une tablette donnée, de suivre la hauteur imbibée  $h$  au cours du temps. Pour cela, deux montages expérimentaux ont été utilisés :

- le premier permet de suivre l'imbibition d'une pastille par la tranche inférieure ; l'air étant libre de s'échapper (cf § 2.4.1.)
- le deuxième permet l'imbibition de la pastille par tous les côtés afin d'étudier l'influence du gaz qui peut rester coincé dans la pastille et y générer une surpression (cf § 2.4.2.)

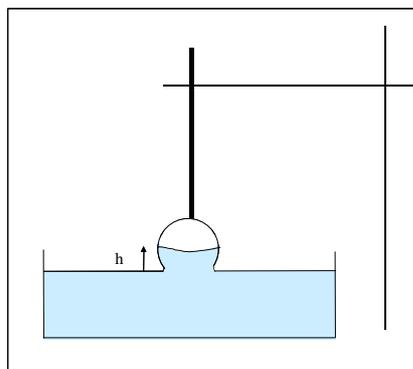
Dans tous les cas, ces expériences ont été effectuées successivement avec de l'eau puis avec un liquide non dissolvant (cf. tableau 1) afin de découpler, le cas échéant, le processus de dissolution du processus d'imbibition.

Solvant	Colorant	Solubilité du DCCNa et du SDS	Tension de surface (mN/m)	Viscosité (mPa.s)
Eau	Permanganate de potassium	Bonne	71	1
Huile silicone (PDMS)	Oil red EGN (colorant acheté chez Sigma)	Négligeable	20	10
Isopropanol	Bleu de bromothymol	Négligeable	20	2.27

**Tableau II-1 : Propriétés physico-chimiques des différents solvants et colorants utilisés lors des expériences d'imbibition de tablettes**

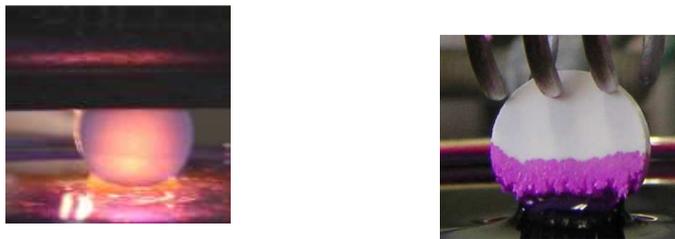
#### 2.4.1 Imbibition par la tranche

Afin d'étudier le processus d'imbibition de nos tablettes, nous avons tout d'abord mesuré l'ascension capillaire lorsqu'elle s'effectue librement sans être freinée par du gaz enfermé dans la tablette. Dans un premier temps, nous avons donc imbibé les tablettes par la tranche en faisant affleurer la partie inférieure de la tablette dans un bain de liquide (Fig. 10).



**Figure II-10 : Schéma de principe de l'expérience de mesure de l'imbibition de tablettes par la tranche**

Pour suivre la hauteur imbibée, un colorant (permanganate de potassium) a été ajouté à l'eau. Pour l'huile silicone, les colorants trouvés n'étant pas suffisamment intenses pour être visibles dans la tablette, nous avons employé une technique décrite par José Bico dans sa thèse pour suivre l'imbibition de membranes [13] : le rétro-éclairage. La partie imbibée étant plus lumineuse que la partie sèche, le suivi du front de solvant est alors aisé (Fig.11). Pour faciliter la visualisation, des tablettes d'environ 3 mm d'épaisseur ont été utilisées pour cette expérience. Afin de mesurer une cinétique, des photos sont prises à intervalle de temps régulier et la hauteur imbibée est représentée en fonction du temps.

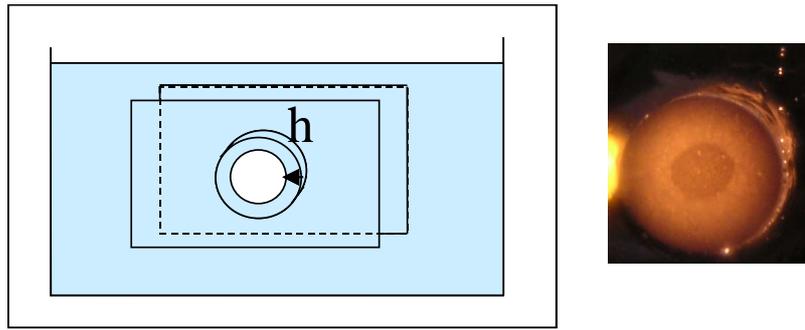


**Figure II-11 : Visualisation du front de progression du solvant dans la tablette (rétro-éclairage ou ajout de colorant)**

#### 2.4.2 Imbibition de tous côtés avec piégeage du gaz au sein de la tablette

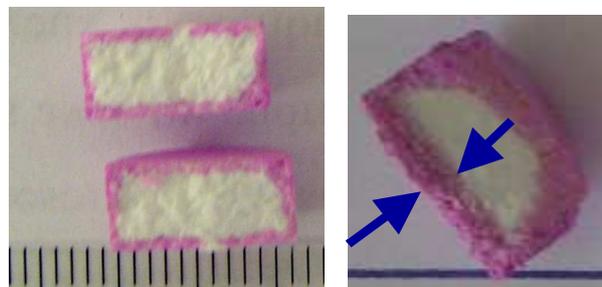
Le montage décrit précédemment permet de suivre précisément la cinétique d'imbibition d'un matériau poreux par un liquide mouillant. Cependant, il ne reproduit pas le processus d'imbibition tel qu'il a lieu lorsqu'une tablette est plongée entièrement dans un solvant pour se dissoudre. En effet, dans ce dernier cas, nous verrons que l'air présent dans la pastille n'est pas libre de s'échapper et peut s'opposer aux forces capillaires. Nous avons développé deux méthodes expérimentales pour suivre ce processus en fonction du liquide imbibant.

- Dans le cas de l'huile silicone, la visualisation s'effectue par rétro-éclairage comme précédemment. Par contre, afin d'immerger totalement la pastille tout en assurant une imbibition par le pourtour de la tablette, celle-ci est collée entre deux lames de verre (Fig. 12). De cette façon, la visualisation directe du front est possible tout en assurant un confinement du gaz proche de ce qui se passe pendant la dissolution d'une tablette.



**Figure II-12 : Visualisation du front de progression lors de l'imbibition d'une tablette par de l'huile silicone (immersion totale)**

- Dans le cas de l'eau, nous avons effectué des mesures entre deux lames et également des mesures dans les conditions de dissolution réelles. Dans ce dernier cas, la tablette est entièrement plongée dans le bain dissolvant puis extraite à des intervalles de temps réguliers. Elle est alors coupée en deux, et une photo est prise pour mesurer la hauteur de pastille qui est imbibée (Fig 13).



**Figure II-13 : Visualisation du front d'imbibition dans une pastille totalement immergée dans un mélange eau/permanganate de potassium puis coupée en deux**

## 2.5 Étude des pastilles en cours de dissolution

Les méthodes décrites précédemment permettent de caractériser globalement la porosité de la tablette ou les cinétiques de dissolution et d'imbibition. Dans le cadre de l'étude de tablettes contenant du tensioactif (SDS), nous avons aussi souhaité regarder plus localement si d'éventuelles modifications de la structure étaient visibles. En particulier, il nous a paru intéressant de rechercher la présence éventuelle de phases organisées de type

phase cristal-liquide lyotrope eau-tensioactif au sein des pores. Pour cela, deux méthodes expérimentales ont été sélectionnées : la diffraction des rayons X et la cryofracture.

### 2.5.1 Diffraction des rayons X

La méthode générale consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et à mesurer l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à des intervalles réguliers, alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions et destructives dans d'autres. Ces interférences d'ondes diffusées sont à l'origine du phénomène de diffraction de Bragg. Donc, pour certains angles de déviation  $2\theta$  du faisceau, on détecte des rayons X (interférences constructives), ce sont les pics de Bragg du diffractogramme. Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayon X, c'est la ligne de fond du signal.

Si on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple appelée loi de diffraction de Bragg :

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda \quad (9)$$

où : *d*, est la distance réticulaire,  
*θ*, la moitié de l'angle de la déviation,  
*n*, un nombre entier appelé «ordre de la diffraction»,  
 et *λ*, la longueur d'onde des rayons.

On peut ainsi relier l'angle de la déviation à une distance caractéristique du système (par exemple, la distance entre deux lamelles dans le cas de phases cristal-liquide lamellaires).

### 2.5.2 Cryofracture

Une autre méthode permet également de caractériser un système à l'échelle du nanomètre. Il s'agit de la cryofracture qui permet de faire une réplique d'un échantillon après fracture de celui-ci afin de visualiser d'éventuelles structures organisées. Pour cela, un très faible volume d'échantillon (environ 1  $\mu\text{L}$ ) est tout d'abord posé sur une plaquette porte-objet en cuivre (d'une surface d'environ 1  $\text{mm}^2$ ). Une plaquette identique est alors disposée sur cette goutte d'échantillon de façon à créer un film d'échantillon d'une épaisseur de l'ordre de

20 micromètres (Fig. 14). Cet ensemble est ensuite plongé brusquement dans un bain de propane liquide (de température environ égale à  $-200^{\circ}\text{C}$ ). Cette congélation ultrarapide permet en principe de préserver l'organisation interne de l'échantillon, les molécules constituant la phase fluide n'ayant, normalement, pas le temps de cristalliser comme elles le feraient si la température était diminuée progressivement.



Figure II-14 : Tablettes porte-échantillon

L'ensemble plaquettes / échantillon est ensuite introduit dans la table porte-échantillon, dans l'enceinte de l'appareil de cryofracture maintenue à une pression très faible (environ  $10^{-6}$  mBar) et toujours à une température de  $-200^{\circ}\text{C}$ . Les deux plaquettes de cuivre sont alors séparées de façon mécanique pour créer la fracture. Afin de visualiser le relief de la fracture, un alliage de platine et de carbone est projeté grâce à un canon sur la surface fracturée, avec un angle de  $45^{\circ}$ . Ainsi, le métal se dépose avec une épaisseur caractéristique qui varie selon le relief de la surface (Fig.15). Ce procédé permet d'obtenir une réplique de la surface.

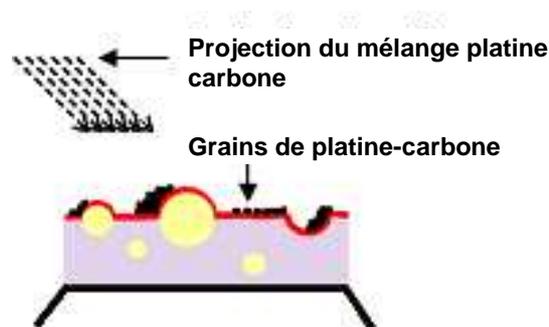
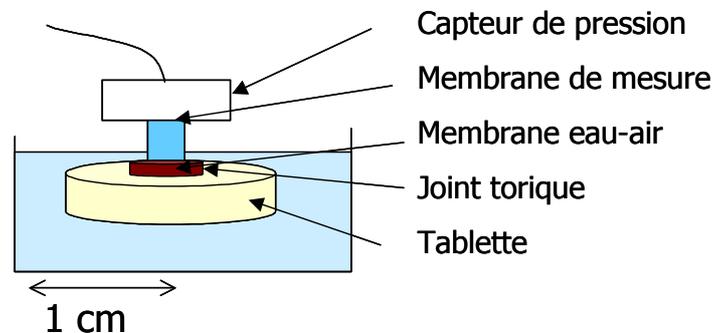


Figure II-15 : Projection du mélange platine-carbone à  $45^{\circ}$  sur la surface fracturée de l'échantillon.

Par la suite, un deuxième canon dépose une couche uniforme de carbone, avec un angle de  $90^{\circ}$ , afin d'augmenter la résistance mécanique de la réplique de la surface fracturée. L'ensemble constitué de l'échantillon couvert de sa réplique de platine-carbone et de carbone est ensuite ramené à température et pression ambiante, nettoyé dans un solvant adapté et déposé sur une grille de microscopie électronique. La réplique ainsi préparée, est observée au microscope électronique en transmission. La finesse des grains de platine-carbone, de l'ordre de 5 nm, fixe la résolution de l'image.

## 2.6 Dispositif de mesure de la pression au sein des tablettes

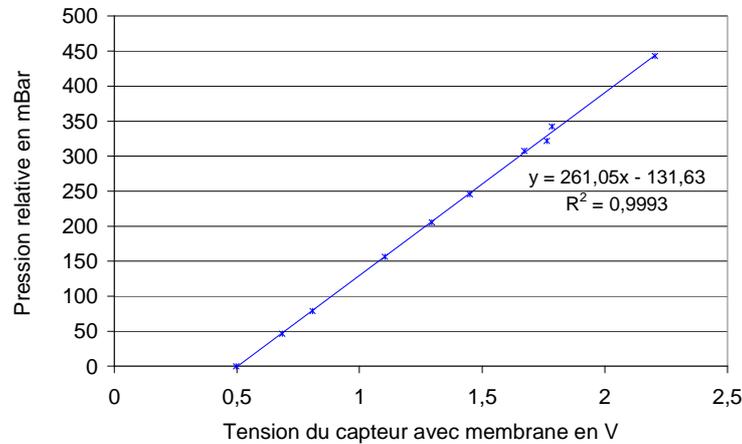
Nous verrons dans le chapitre 3 que le gaz présent dans la tablette peut ralentir les cinétiques d'imbibition lorsqu'une surpression gazeuse s'oppose à l'imprégnation des pores par l'eau. Pour quantifier ce processus, nous avons mis au point, avec la cellule instrumentation du CRPP, un montage expérimental permettant de mesurer la pression interne aux tablettes pendant l'imbibition. Le principe repose sur l'utilisation d'un capteur de pression qui est hermétiquement collé (CAF 4, Rhodia) à la surface des tablettes avant que celles-ci ne soient immergées dans de l'huile silicone (Fig. 16).



**Figure II-16 : Représentation schématique de la mesure de la pression du gaz dans une tablette en cours d'imbibition**

En faisant l'hypothèse d'une porosité totalement connectée, la mesure de la pression du gaz en surface renseigne sur la pression du gaz au sein de la tablette. Le capteur utilisé est un capteur de pression relative, série 40 PC 015 G1A fabriqué par Honeywell. Il permet des mesures précises de pression dans une gamme de 0 à 1034 mBar mais a l'inconvénient de présenter un volume mort entre la membrane de mesure et l'extrémité du capteur. Dans notre cas, nous souhaitons mesurer l'augmentation de pression sur un volume de gaz très faible et la dilution de la surpression sur un volume plus grand rendrait la détection difficile. Nous avons donc choisi de modifier le capteur en remplissant d'eau la partie vide entre la membrane de mesure et l'extrémité du capteur. Un peu de tensioactif est ajouté à l'eau afin d'assurer un meilleur mouillage du capteur et d'éviter ainsi la formation de bulles d'air qui empêcheraient une bonne transmission de la pression. Une seconde membrane, notée « membrane eau-air » sur la figure 14, est ensuite fixée à l'extrémité du capteur pour assurer l'étanchéité du système. A ce stade, le bon fonctionnement du capteur, que l'on appellera par

la suite « capteur modifié », est vérifié par l'obtention d'une droite d'étalonnage entre la tension mesurée par le capteur et la pression appliquée. (Fig. 17).



**Figure II-17 : Courbe d'étalonnage donnant la pression du capteur modifié en fonction de la tension mesurée**

### **3 Choix du système étudié**

#### **3.1 Pastilles industrielles chlorées**

##### **3.1.1 Description des pastilles chlorées**

Le projet avec l'entreprise Eurotab a commencé par l'étude de tablettes commerciales chlorées utilisées pour désinfecter les sols ou les sanitaires. Le choix de cette formule repose sur la simplicité de la formule qui contient cinq ingrédients alors que les plus complexes peuvent en contenir plus d'une dizaine. Par ailleurs, l'autre intérêt est que cette formule existe sous la forme de deux variantes, avec ou sans tensioactif. En effet, l'objectif du projet de thèse est double : i) étudier les cinétiques de dissolution de ces tablettes poreuses, ii) comprendre la raison pour laquelle l'ajout de tensioactif à la formule conduit à un allongement du temps de dissolution de la pastille. Il sera donc aisé, avec ces formules chlorées, d'étudier le rôle ralentisseur du tensioactif sur la dissolution puisque nous disposerons d'une formule de référence que nous qualifierons par la suite de formule « sans tensioactif » et d'une formule contenant 2% massique de tensioactif .

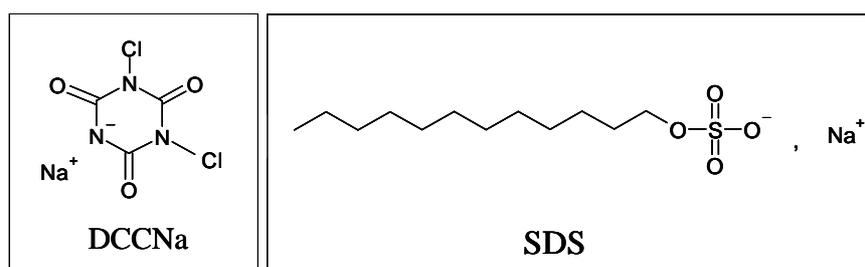
La composition de ces formules est détaillée ci-dessous :

- un agent chloré : le dichloroisocyanurate de sodium dihydraté (DCCNa - ACL® 56, Oxychem, USA), constituant toujours majoritaire pour garantir les

propriétés désinfectantes et utilisé dans ce travail à la concentration de 80 % environ (Fig. 18),

- un tensioactif anionique: le dodecyl sulfate de sodium (SDS - TEXAPON® K 12 G, Cognis, France), classiquement utilisé par Eurotab dans ses tablettes détergentes, et présent, le cas échéant, à la concentration de 2 %. (Fig. 18)
- un agent d'éclatement : la croscarmellose qui est une carboxyméthylcellulose réticulée (croscarmellose sodique - Vivasol® - Rettenmaier – Allemagne)
- un couple effervescent composé d'acide adipique (Adipic acid Dry Recrystallised, Dupont R.U.) et de bicarbonate de sodium (bicarbonate de sodium 0-50 - Bicar® Tec, Solvay, France)

Une caractérisation de ces composés, effectuée par F. Chantraine, est présentée en annexe. Quelques pigments peuvent être également ajoutés dans les pastilles industrielles mais ils ne seront pas inclus dans les formules de laboratoire.



**Figure II-18 : Formules des molécules de DCCNa et de SDS**

La composition des formules avec (respectivement sans) tensioactif est détaillée ci-dessous (en pourcentage massique):

- |   |                       |                          |
|---|-----------------------|--------------------------|
| - | DCCNa                 | 78 (respectivement 80) % |
| - | SDS                   | 2 (respectivement 0) %   |
| - | bicarbonate de sodium | 12 %                     |
| - | acide adipique        | 7 %                      |
| - | croscarmellose        | 1 %                      |

### 3.1.2 Étude préliminaire de la dissolution des tablettes chlorées

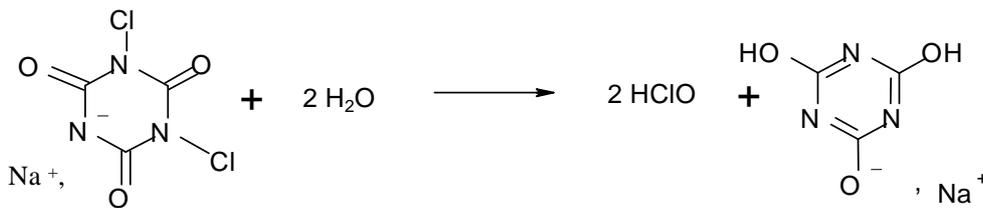
Dans un premier temps, nous avons choisi de suivre la dissolution de chaque composé de la tablette de manière indépendante afin de préciser le rôle de chacun et d'établir éventuellement une formule simplifiée contenant uniquement les composés influant sur la cinétique. Nous détaillons ici les différentes techniques utilisées pour suivre les constituants de la tablette :

\* *Suivi de la concentration totale en espèces chargées*

La conductimétrie dont le principe a été présenté § 2.3 permet de suivre l'évolution des concentrations en espèces chargées.

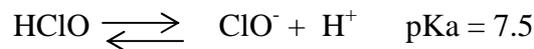
\* *Suivi de la dissolution du DCCNa*

La dissolution du DCCNa dans l'eau conduit à l'hydrolyse de la molécule en acide hypochloreux et en isocyanurate de sodium (Fig. 19)



**Figure II-19 : Hydrolyse du DCCNa**

Un équilibre entre l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite s'établit à la suite de cette première étape d'hydrolyse.



A pH ~ 5-6 (pH mesuré lors de la dissolution des tablettes), 95 % du chlore se trouve sous la forme HClO. Celui-ci peut également réagir par dismutation en ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{ClO}_3^-$  suivant la réaction suivante :



Bien que très lente, cette réaction peut néanmoins servir de traceur à la dissolution du DCCNa. En effet, le dosage des ions chlorures en continu est possible par potentiométrie avec une électrode sélective au chlore. Contrairement à la conductimétrie qui suit la dissolution globale de la tablette, ce dosage vise à suivre sélectivement l'évolution de la concentration en ions  $\text{Cl}^-$ , et donc indirectement en DCCNa dissout.

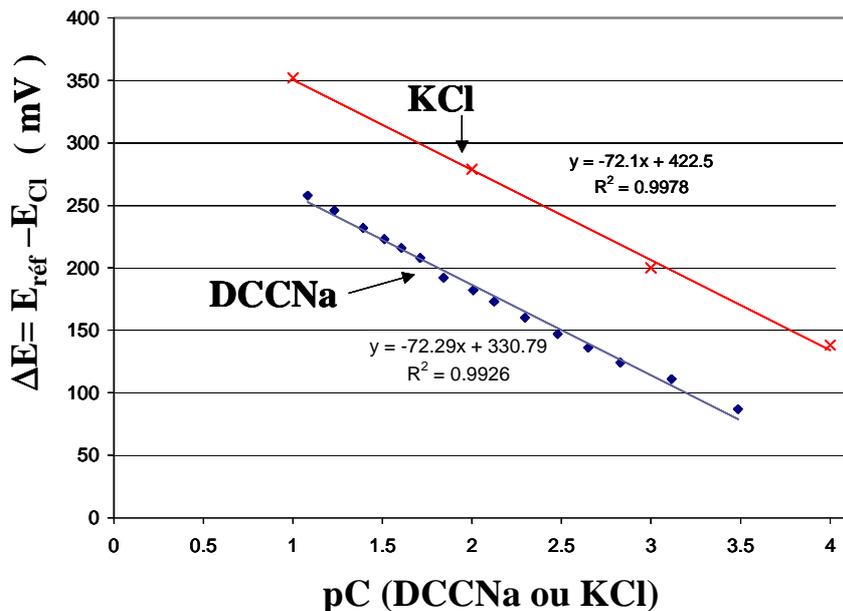
Expérimentalement, nous utilisons une électrode sélective au chlore (électrode à élément sensible cristallin Radiometer–Analytical ISE25-Cl) utilisée conjointement avec une électrode de référence au sulfate mercurique (remplie de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Un multimètre relié à un ordinateur permet l'acquisition des données. Le potentiel E mesuré par l'électrode, est donné par l'équation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{Cl^-})$$

(10)

où  $E^0$ , est le potentiel standard de l'électrode  
 $R$ , la constante des gaz parfaits,  
 $T$ , la température,  
 $Z$ , la valence de l'ion dosé (ici  $Z = -1$ ),  
 $F$ , la constante de Faraday,  
 $a_{Cl^-}$ , l'activité des ions chlorures ( $a_{Cl^-} = C_{Cl^-} (M)$  dans le cas des solutions diluées).

On s'attend donc à trouver une relation logarithmique entre la différence de potentiel (mesurée entre l'électrode au chlore et l'électrode de référence) et la concentration en ions chlorures. Ceci est vérifié sur la droite d'étalonnage effectuée en ajoutant progressivement des quantités connues de DCCNa et de KCl ( $pC = -\log C$ ) (Fig. 20).

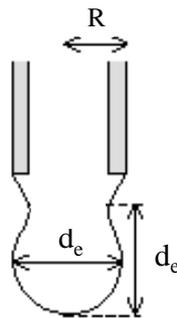


**Figure II-20 : Courbe d'étalonnage des électrodes (chlore / référence) par une solution de KCl et de DCCNa**

L'obtention de deux droites linéaires sur une gamme de concentration étendue permet de valider l'utilisation de la potentiométrie pour doser indirectement le DCCNa. Le temps de réponse court de l'électrode ( $< 15$  s) permet un dosage en continu au cours de la dissolution de la tablette. De plus, l'obtention de deux droites parallèles nous permet de vérifier que le rapport de la concentration en DCCNa sur la concentration en ions chlorures est constant et qu'il est raisonnable d'utiliser le dosage des ions  $Cl^-$  comme dosage indirect du DCCNa.

\* *Suivi de la dissolution du tensioactif*

La conductivité permet de doser l'ensemble des composés ioniques mais elle ne permet pas de mettre en évidence un éventuel retard de la dissolution du tensioactif car celui-ci agit faiblement sur la conductivité totale. Nous avons donc choisi de doser le tensioactif séparément. Comme il ne nous est pas possible d'effectuer cette mesure en continu, nous avons choisi d'effectuer des prélèvements en cours de dissolution afin de suivre l'apparition du tensioactif dans la solution contenant la pastille. Pour cela, nous mesurons la tension superficielle des échantillons par la méthode de la goutte pendante (Tracker Teclis). Cette technique repose sur le fait que les forces capillaires peuvent retenir une goutte pendante à l'extrémité d'une aiguille. On a alors un équilibre entre les forces capillaires qui retiennent la goutte et la gravité qui va limiter le volume de la goutte (Fig. 21).



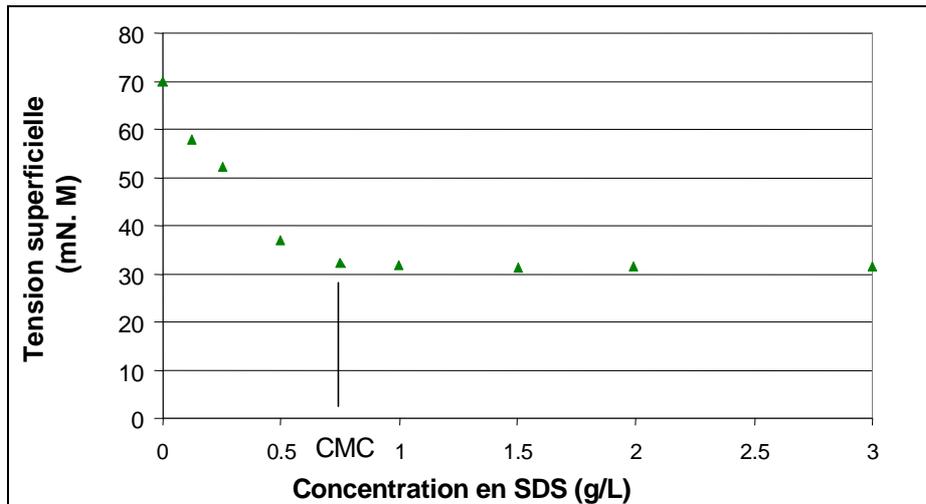
**Figure II-21 : Goutte pendante à l'extrémité d'un tube**

Le profil de la goutte, résultant de cet équilibre, sera alors fonction de la tension superficielle du liquide :

$$\gamma = \frac{\rho \cdot g \cdot d_e^2}{H} \quad (11)$$

où  $\rho$ , est la masse volumique du fluide,  
 $g$ , la constante gravitationnelle,  
 $d_e$ , le diamètre équatorial de la bulle,  
 $H$ , le facteur géométrique déterminé dans des tables d'après la forme de la goutte

En pratique, le profil de la goutte est filmé par une caméra CCD et analysé par un logiciel afin de le comparer à un profil issu de la résolution numérique de l'équation de Laplace qui pilote la forme de la goutte. La valeur de la tension de surface est alors déduite du profil numérique qui se superpose le mieux au profil réel.



**Figure II-22 : Évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en SDS dans une solution aqueuse contenant une tablette chlorée dissoute ( $[DCCNa]_{\text{dissout}} = 3,33 \text{ g/l}$ )**

Une courbe d'étalonnage est réalisée en mesurant la tension superficielle de quantités connues de SDS dans une solution contenant une pastille de DCCNa dissoute (1 pastille dans 300 mL d'eau) afin de rester dans des conditions similaires à celles de la dissolution d'une tablette (Fig. 22). Si l'on reste dans une gamme de concentrations inférieure à la C.M.C. (qui est trouvée égale à 0,8 g/L dans une solution de 3,33 g/l de DCCNa), la courbe montre qu'il est possible de doser le SDS par la mesure de la tension superficielle.

*\* Suivi de la dissolution du couple effervescent*

Dans le cadre de notre collaboration, Florence Chantraine a effectué des mesures de calcimétrie afin de doser le  $\text{CO}_2$  dissout. Considérant l'existence d'un équilibre entre le  $\text{CO}_2$  dissout et le  $\text{CO}_2$  gazeux, elle a pu vérifier que le  $\text{CO}_2$  produit par la réaction du couple effervescent dans l'eau est libéré progressivement tout au long de la dissolution de la tablette.

*\* Suivi de la désagrégation de la croscarmellose*

La croscarmellose étant le seul composé insoluble de la tablette ; le suivi de la turbidité de la solution permet de suivre son apparition en solution. Cependant, cette mesure n'est possible que lorsque la tablette est suffisamment compacte pour se dissoudre selon un régime d'érosion, c'est-à-dire sans désagrégation de la tablette. En effet, la présence d'agrégats en solution augmente la turbidité de la solution et perturbe donc la mesure. Pour la même raison, les mesures ont été effectuées sur des pastilles sans agents effervescents. Pour

suivre la turbidité de la solution, on mesure l'intensité transmise lorsque la solution est traversée par un rayon laser (Fig. 23).

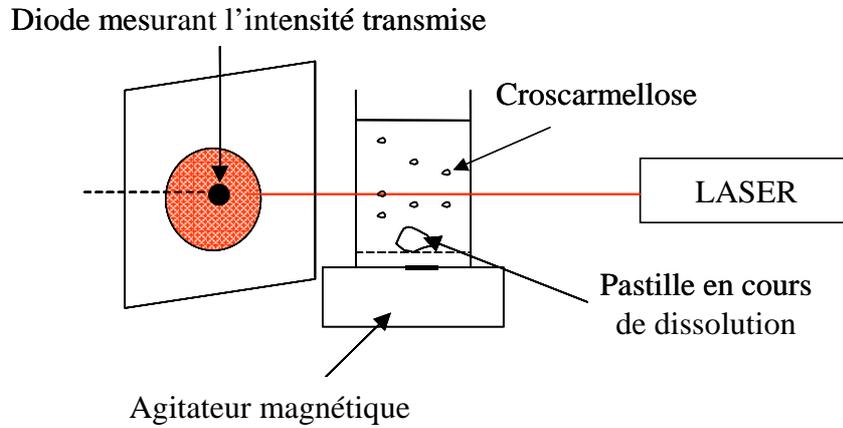


Figure II-23 : Schéma de principe de la mesure de l'intensité transmise par une solution contenant une tablette en cours de dissolution

La mise au point de ces différentes méthodes a permis de suivre la dissolution des différents constituants de la tablette séparément afin de savoir si le tensioactif ralentit plus particulièrement la dissolution d'un des constituants. La superposition des différentes cinétiques mesurées (Fig. 24) montre que toutes les cinétiques sont très similaires. En fait, il semble que l'ensemble des constituants se dissolve simultanément et que le tensioactif ralentisse, quand il est ajouté à la formule, la cinétique globale de dissolution de la tablette.

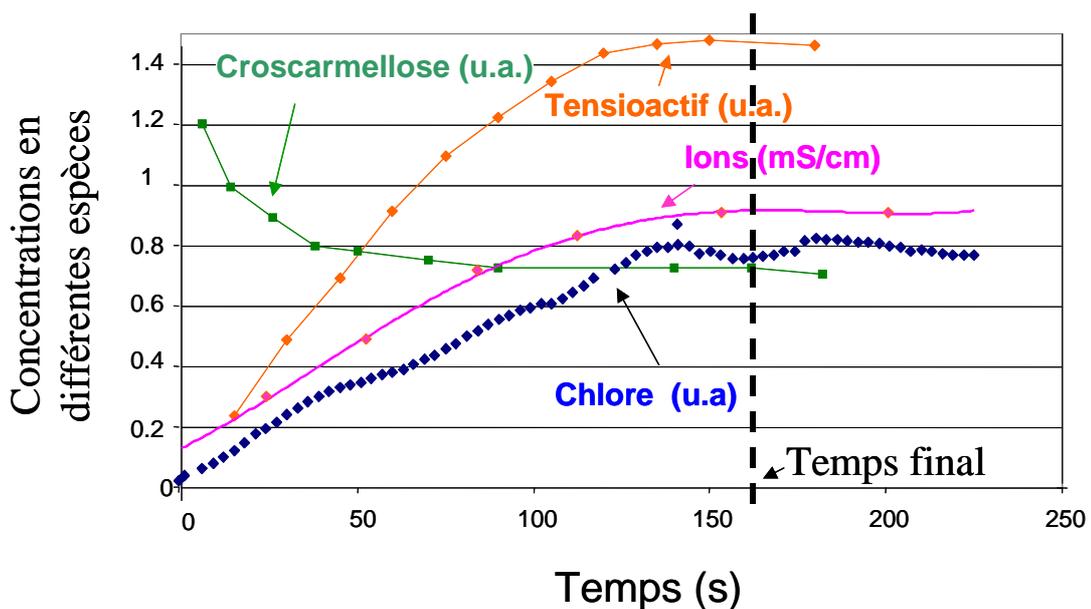
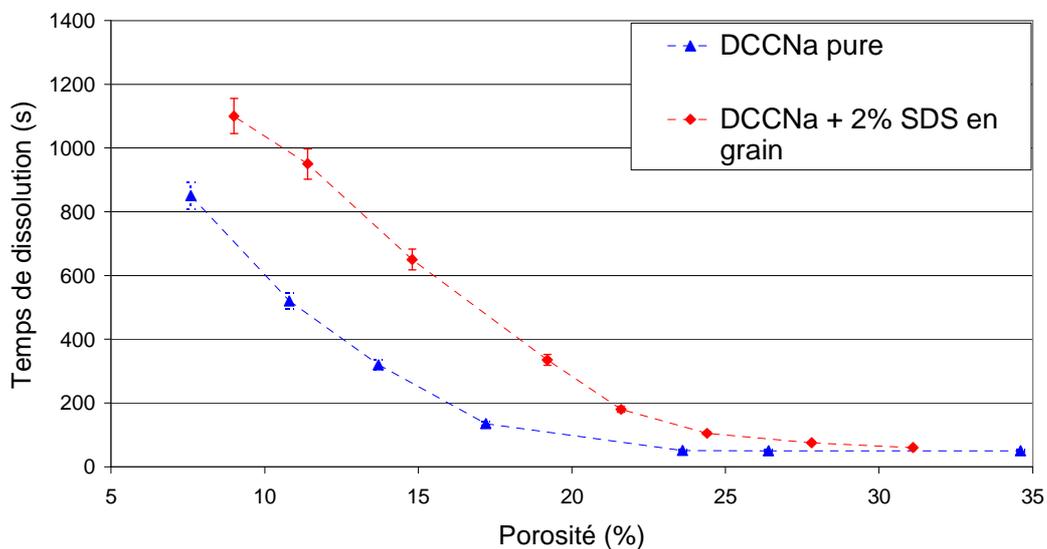


Figure II-24 : Bilan du suivi de l'évolution des diverses espèces présentes en solution

### 3.2 Choix d'un système modèle : DCCNa avec ou sans tensioactif

Cette étude préliminaire a montré que les dissolutions des différents constituants des tablettes chlorées sont simultanées. Pour approfondir l'étude et faciliter la compréhension du mécanisme de dissolution, nous avons donc choisi de restreindre ce travail à l'étude de tablettes modèles composées de DCCNa pur ou de DCCNa et de SDS à hauteur de 2 % massique. Nous vérifions au préalable que l'allongement des temps de dissolution observé sur les pastilles chlorées industrielles se retrouve sur ces tablettes modèles (Fig. 25). De nouveau, nous observons un effet retard marqué en présence de SDS dans la tablette. Cet effet sera étudié en détail au cours du chapitre 4 de ce manuscrit.



**Figure II-25 : Évolution comparée des temps de dissolution de tablettes de DCCNa pur (bas) et de DCCNa contenant 2% de SDS (haut) en fonction de la porosité. Les lignes pointillées sont uniquement des guides pour les yeux.**

## 4 Conclusion

Grâce à la collaboration avec le GEFSOD, nous sommes en mesure de fabriquer des tablettes de compositions variables tout en contrôlant leur porosité globale. Ces matériaux serviront de base à notre étude sur la dissolution de tablettes détergentes. Celle-ci sera centrée sur l'étude de deux formules, basées sur des formules industrielles, mais largement simplifiées : i) l'une contiendra uniquement du DCCNa, un précurseur chloré et ii) l'autre sera composée de 98 % de DCNNa et de 2 % de SDS, un tensioactif anionique. Dans ces deux cas, l'étude des tablettes commencera par une caractérisation de la structure poreuse des

tablettes par différentes expériences comme la porosimétrie Hg et la perméamétrie. Ensuite, les cinétiques d'imbibition et de dissolution seront mesurées par des techniques colorimétriques et par conductimétrie. Les deux processus seront d'abord étudiés indépendamment puis simultanément. Le chapitre trois présentera les résultats de cette étude pour les tablettes composées uniquement de DCCNa et le chapitre quatre approfondira la compréhension du mécanisme global lorsque du tensioactif est ajouté à la formule initiale.



# Chapitre III : Imbibition et dissolution d'une tablette de DCCNa



### **III Imbibition et dissolution d'une tablette de DCCNa**

Les tablettes détergentes sont des milieux poreux complexes résultant de la compression d'un mélange de poudres, constituées le plus souvent de grains ayant une large distribution de taille. Dans notre cas, nous avons choisi d'étudier des tablettes de DCCNa contenant, le cas échéant, 2 % massique de SDS. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au mécanisme de dissolution d'une tablette indépendamment de la présence ou non du SDS. Le rôle de ce dernier dans la dissolution des tablettes sera étudié précisément dans le chapitre quatre.

La dissolution d'une tablette résulte de deux processus indépendants et simultanés : l'imbibition du milieu poreux par l'eau et la dissolution de la poudre qui constitue la tablette. Dans un premier temps, nous avons choisi de découpler les deux processus en suivant l'imbibition d'une tablette par un liquide non dissolvant comme une huile silicone. Une caractérisation, au préalable, de la porosité des tablettes permettra de vérifier si les cinétiques d'imbibition sont conformes aux lois théoriques décrivant l'imbibition de matériaux poreux. Nous adapterons ces lois générales qui décrivent l'imbibition libre d'un matériau poreux par un côté au cas particulier de l'imbibition d'une tablette totalement immergée. Dans ce cas, la compression et l'évacuation du gaz occlus dans la tablette seront prises en compte. Ensuite, la dissolution sera couplée à l'imbibition et nous étudierons l'évolution des cinétiques de dissolution en fonction de la porosité des tablettes et des vitesses d'imbibition. Enfin, nous nous intéresserons à l'utilisation des connaissances acquises sur le DCCNa pour comprendre le comportement de formules différentes. Nous présenterons également quelques résultats préliminaires visant à obtenir un meilleur contrôle de la structure poreuse pour améliorer le compromis entre une dureté élevée des tablettes et un temps de dissolution court.

#### **1 Caractérisation de la porosité des tablettes**

Avant d'étudier les cinétiques d'imbibition et de dissolution des tablettes de DCCNa, il est important de connaître la structure poreuse des tablettes. En effet, on comprend aisément que les vitesses d'imbibition vont être très dépendantes de la taille et de la connectivité des pores. Trois méthodes, décrites dans le chapitre 2, ont été utilisées pour caractériser la porosité des tablettes : la mesure de porosité globale (% volumique), la porosimétrie Hg et la perméabilité.

### 1.1 Porosité globale

Des tablettes de porosités décroissantes sont fabriquées en comprimant de la poudre de DCCNa avec des forces  $F$  comprises entre 5 et 30 kN, ce qui correspond à des pressions  $P$  appliquées sur la poudre comprises entre 50 et 300 MPa ( $P = F/A$ ,  $A$  étant la surface du poinçon égale à 1 cm<sup>2</sup>). La distribution de taille initiale des grains de la poudre de DCCNa (décrite en annexe 1) étant assez large ( $R_{\text{médian}} = 500 \mu\text{m}$ ) et ces grains se déformant et se fragmentant lors de la compression, il en résulte une porosité de structure complexe et pouvant être d'origine intra ou intergranulaire. Dans un premier temps, nous ne cherchons pas à décrire la structure de cette porosité mais à déterminer sa valeur totale, c'est-à-dire le pourcentage volumique occupé par l'air dans les tablettes.

Connaissant la densité pycnométrique du DCCNa ( $d_{\text{pycno}} = 2.001$ ), la masse ( $m = 1 \text{ g}$ ), la surface ( $S = 1 \text{ cm}^2$ ) et la hauteur ( $5 < h < 7 \text{ mm}$ ) des tablettes, il est possible de calculer cette porosité  $\Phi$  (%) (Eq.1).

$$\phi = 1 - \frac{m \cdot 100}{d_{\text{pycno}} \cdot h \cdot S \cdot \rho_{\text{eau}}} \quad (1)$$

Sur la figure 1, nous voyons qu'il est possible de fabriquer des tablettes de DCCNa avec des porosités comprises entre 8 et 25 %. En deçà de cet intervalle de porosité, la presse atteint sa limite de compression (300 MPa) et au delà, les tablettes ne sont plus assez résistantes pour être transportables sans s'effriter de manière importante.

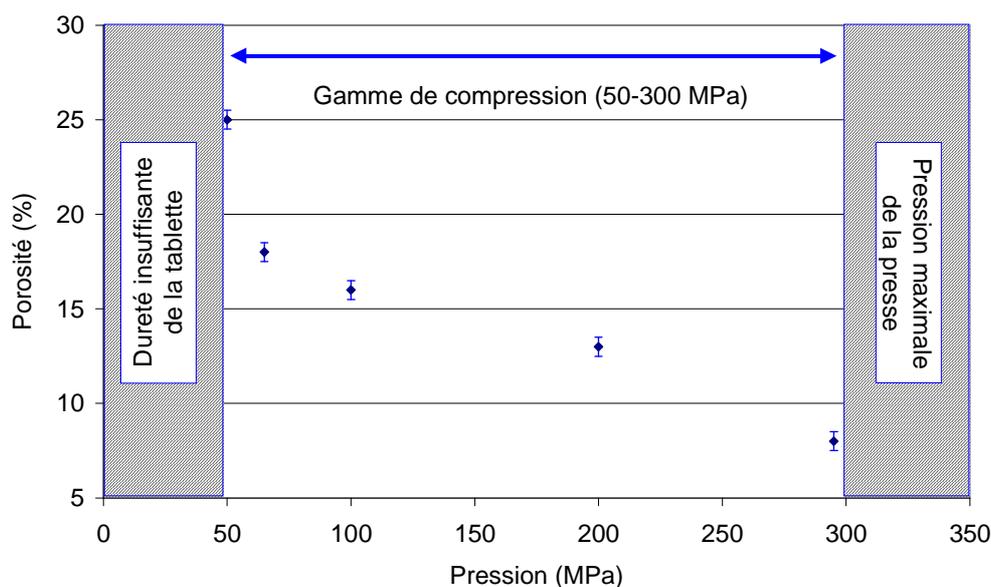


Figure III-1 : Évolution de la porosité des tablettes en fonction de la pression appliquée sur la poudre

## 1.2 Perméamétrie

Une fois la porosité des tablettes connue ( $\phi$ ), il est possible d'affiner l'analyse en mesurant la perméabilité  $K$  (homogène à une surface caractéristique) des tablettes. Ceci permet de déterminer si la porosité est de nature ouverte et d'estimer la taille des pores et leur connectivité. La perméamétrie s'effectue selon le protocole décrit dans le chapitre 2 et pour des tablettes de porosités croissantes. Un rayon hydraulique équivalent  $R_v$  peut alors être déduit grâce à la relation de Bear [33]:

$$R_v = \sqrt{\frac{8 \cdot K}{\Phi}} \quad (2)$$

Ce rayon de pore est tracé en fonction de la porosité des tablettes sur la figure 2. Nous voyons que le rayon hydraulique des pores décroît logiquement avec la porosité des tablettes. En effet, on comprend aisément que la taille des espaces interparticulaires diminue quand la force appliquée augmente car la déformation et la fragmentation des particules deviennent plus importantes. On peut noter également que le rayon hydraulique croît exponentiellement avec la porosité. Bien que ce phénomène ait déjà été observé dans la littérature [35], nous n'avons pas trouvé d'explication sur cette relation exponentielle. Nous avons essayé d'expliquer cette relation en utilisant le modèle théorique de Ergun [10] décrivant la perméabilité d'un réseau poreux. Ce modèle donne une expression de la perméabilité d'un ensemble de sphères déformables compactées (cf. chapitre 1) :

$$K \sim \frac{\phi^3 R_s^2}{45 (1-\phi)^2} \quad (3)$$

Où :  $K$  est la perméabilité du matériau

$\Phi$ , la porosité

$R_s$ , le rayon des sphères

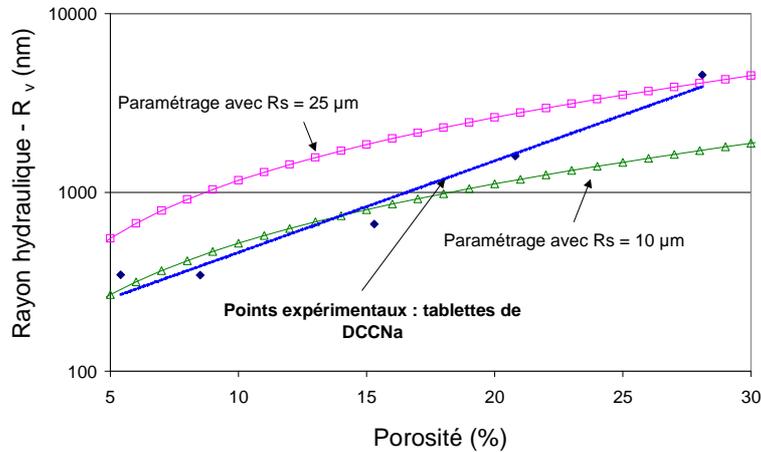
En reprenant la définition du rayon hydraulique  $R_v = \sqrt{\frac{8 \cdot K}{\Phi}}$ , on obtient la relation

suivante entre le rayon hydraulique et le rayon des sphères :

$$R_v = \sqrt{\frac{8}{45} \cdot \frac{R_s \cdot \phi}{1-\phi}} \quad (4)$$

Nous avons tenté de paramétrer la courbe expérimentale avec l'équation (4) (Fig. 2). Il apparaît qu'une valeur de  $R_s = 10 \mu\text{m}$  permet de paramétrer correctement la courbe dans la gamme des faibles porosités mais qu'une déviation importante apparaît au-delà de  $\phi = 15 \%$ . Ainsi, la courbe obtenue est incompatible avec une valeur constante du rayon  $R_s$  et celle-ci

doit atteindre une valeur de  $25 \mu\text{m}$  pour retrouver un bon accord avec les résultats expérimentaux.



**Figure III-2 : Évolution du rayon hydraulique équivalent des pores (calculé par la relation de Bear) en fonction de la porosité des tablettes**

Nous observons ainsi que les points expérimentaux se situent entre les deux courbes théoriques pour une valeur de  $R_s$  comprise entre 10 et  $25 \mu\text{m}$ . Cette valeur est inférieure à la taille des grains de DCCNa avant compression ( $R \sim 400 \mu\text{m}$ ) mais cette différence peut s'expliquer d'une part par la forme des grains industriels qui ne sont pas parfaitement sphériques et, d'autre part, par la fragmentation des grains soumis à de fortes pressions [21, 25]. En fait, notre courbe expérimentale pourrait être décrite par une relation d'Ergun modifiée intégrant un rayon de sphère qui décroît avec la pression appliquée sur la poudre (fragmentation plus importante) de 25 à  $10 \mu\text{m}$ .

### 1.3 Porosimétrie

La mesure de perméabilité nous donne une valeur moyennée sur l'ensemble du matériau poreux. Pour connaître de façon plus précise la répartition des tailles de pores au sein de la tablette, nous avons également réalisé des mesures de porosimétrie Hg. Sur la figure 3, nous voyons que la distribution des tailles de pores est large quelle que soit la porosité des tablettes et que le rayon médian, noté  $R_{Hg}$ , se déplace vers les petites tailles quand la porosité décroît. Nous pouvons aussi noter que la porosité intragranulaire de la poudre de DCCNa avant compression est de l'ordre du micromètre et que cette porosité diminue pour les tablettes très compactes ( $\phi < 15 \%$ ). Ceci reflète à la fois la déformation et éventuellement la fragmentation des grains mais aussi l'existence d'une porosité intergranulaire de petite taille.

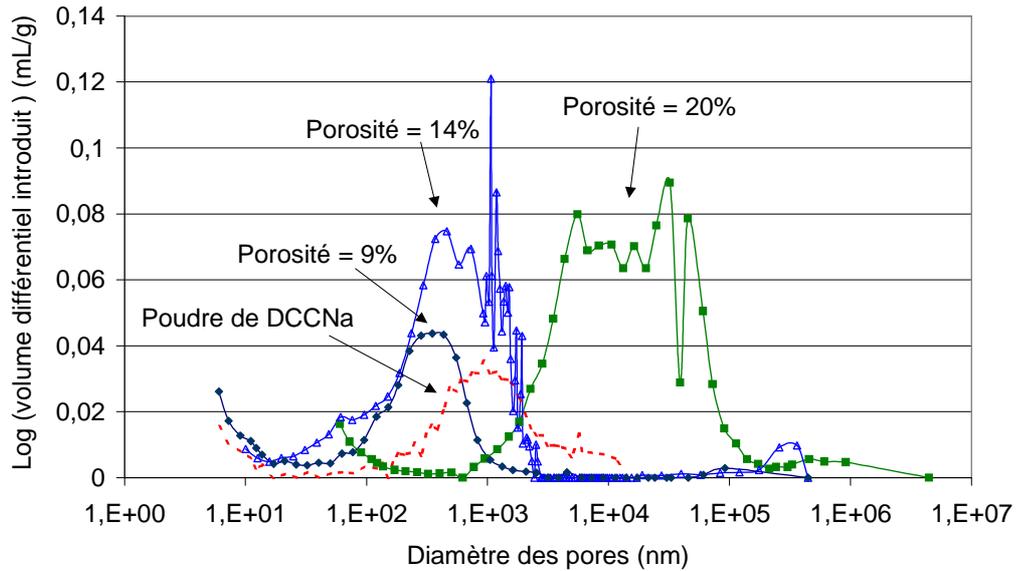


Figure III-3 : Porogrammes de la poudre et de tablettes de DCCNa à différentes porosités

Nous observons (Fig. 4) une croissance exponentielle de la taille des pores en fonction de la porosité globale. Ceci confirme la première observation effectuée en perméamétrie.

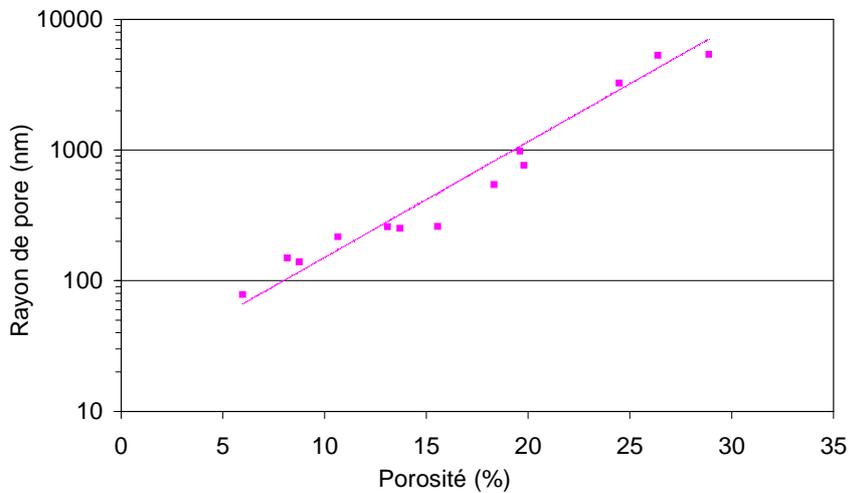


Figure III-4 : Évolution du rayon médian mesuré par porosimétrie Hg en fonction de la porosité de tablettes de DCCNa

De plus, il est intéressant de comparer les différents rayons de pores mesurés par perméamétrie (Fig. 2) et porosimétrie Hg (Fig. 4). Nous voyons qu'ils suivent la même évolution en fonction de la porosité des tablettes bien qu'ils soient obtenus par des techniques expérimentales différentes. Ceci montre certainement que la forme et la connectivité des pores doivent changer assez peu au cours de la compression des tablettes. Nous verrons plus loin que cette observation est confirmée par les mesures de cinétiques d'imbibition.

## 2 Imbibition du matériau poreux par de l'huile de silicone

### 2.1 Imbibition des tablettes par la tranche

L'imbibition de matériaux poreux a été largement étudiée dans la littérature [11, 14, 36] tant que le fluide présent au sein des pores est libre de s'échapper du matériau. En particulier, José Bico décrit dans sa thèse [13] l'imbibition de papiers filtres et montre que les cinétiques d'imbibition peuvent être décrites par les lois de la capillarité en assimilant la porosité d'un matériau à un ensemble de capillaires parallèles de rayon  $R_w$ . Dans ce cas, la cinétique d'imbibition peut-être décrite par la loi de Washburn [12] :

$$h^2 = \frac{R_w \gamma \cos\theta}{2\eta} t = D_w t \quad (5)$$

Où :  $R_w$  est le rayon de Washburn :  $R_w = \frac{R_v^2}{R_l}$

$R_v$ , le rayon hydraulique

$R_l$ , le rayon de Laplace correspondant à la force capillaire

$D_w$ , le « coefficient de diffusion » de Washburn

$\gamma$ , la tension de surface du fluide mouillant

$\theta$ , l'angle de contact du fluide mouillant sur le solide

$\eta$ , la viscosité du fluide mouillant

$t$ , le temps

Dans un premier temps, nous comparons l'imbibition des tablettes avec cette loi simplifiée malgré la complexité de la porosité de nos matériaux.

Afin de découpler le processus d'imbibition du matériau de sa dissolution, l'expérience d'imbibition est effectuée avec de l'huile silicone qui mouille parfaitement le DCCNa ( $\cos\theta \sim 1$ ) mais ne le dissout pas. D'après le protocole décrit dans le chapitre 2, les tablettes sont imbibées par la tranche et le fluide monte par capillarité dans le milieu poreux. L'évolution de la hauteur imbibée au carré au cours du temps est tracée sur la figure 5. Nous observons effectivement que la hauteur au carré varie à peu près linéairement avec le temps en bon accord avec la loi de Washburn. Nous pouvons donc déduire de la pente des droites  $h^2 = f(t)$  un rayon de Washburn  $R_w$ .

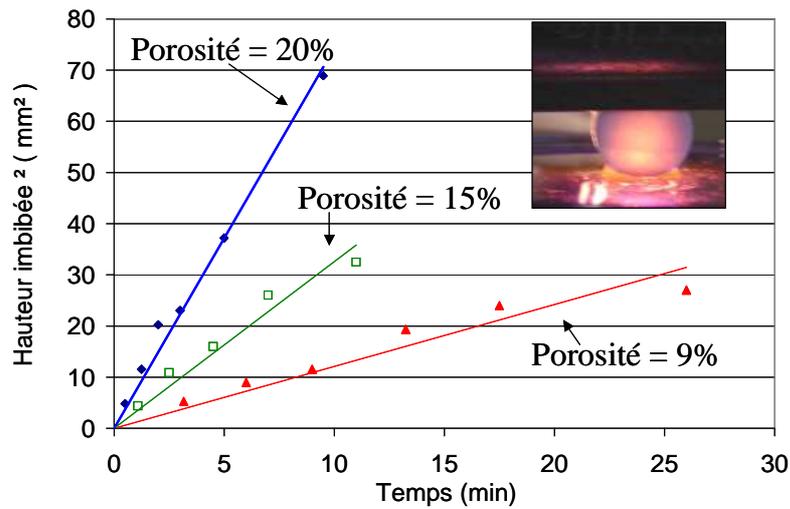


Figure III-5 : Évolution temporelle du carré de la hauteur d'imbibition (par la tranche) par de l'huile silicone dans des tablettes de porosité variable.

Le rayon de Washburn est alors comparé avec les rayons  $R_V$  et  $R_{Hg}$  déterminés précédemment (Fig. 6).

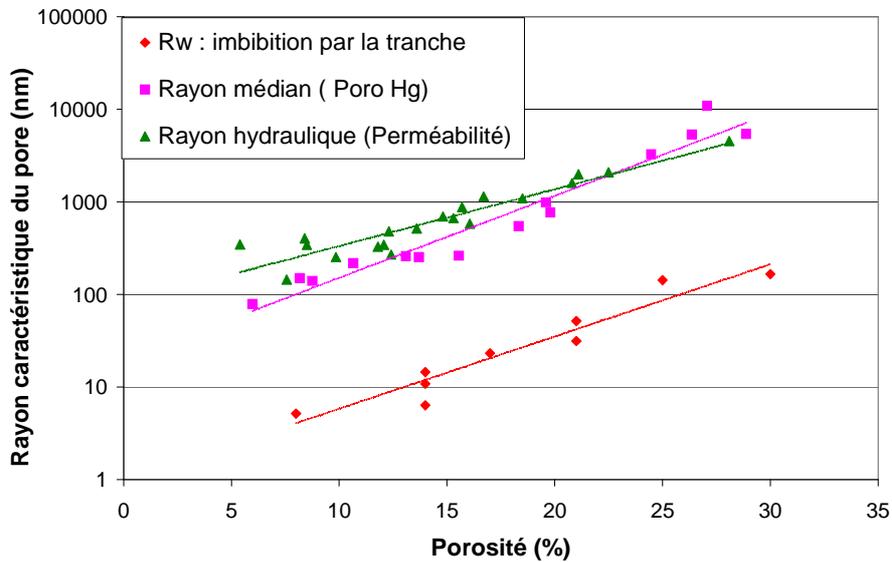


Figure III-6 : Évolution comparée des différents rayons de pores mesurés en fonction de la porosité des tablettes

Sur la figure 6, nous voyons que ce rayon suit une nouvelle fois une loi exponentielle de type :  $R_i = A_i e^{-Bi \phi}$  où  $A_i$  dépendant de l'expérience utilisée et  $0.1 < Bi < 0.2$ . On peut noter que la valeur du  $R_w$  est environ 10 fois plus petite que les valeurs obtenues par porosimétrie

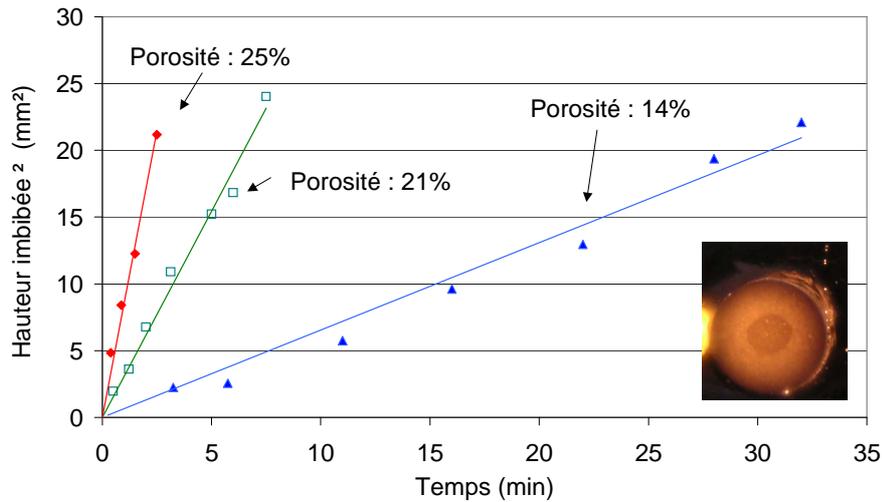
Hg ou perméamétrie. Ceci a déjà été remarqué par José Bico au cours d'expériences d'imbibition de papiers filtres Whatman (n°1 et n°4). Les rayons de Washburn déduits des mesures d'imbibition sont toujours inférieurs aux valeurs de rayons de pores obtenues par microscopie optique. Ceci peut s'expliquer par le fait que, comme nous l'avons rappelé dans le premier chapitre, le rayon de Washburn n'est pas directement la mesure d'un rayon spécifique mais est défini comme le rapport du carré du rayon hydraulique sur le rayon de Laplace ( $R_w = \frac{R_v^2}{R}$ ). En règle générale,  $R_w$  est sous-estimé lorsqu'on assimile des pores cylindriques de sections variables à des pores cylindriques uniformes car la perte de charge est plus importante dans les sections étroites. Au contraire, le rayon de Laplace, qui est plus le reflet du moteur capillaire, est lui surestimé du fait de la courbure des parois. En conséquence, le rayon de Washburn est globalement sous-estimé par rapport au rayon physique des pores [13].

## 2.2 Immersion totale de la tablette : effet du gaz piégé sur la vitesse d'imbibition

Nous avons vu que l'imbibition des tablettes peut être décrite par la loi de Washburn lorsque le liquide envahit le milieu poreux librement par capillarité. Considérons maintenant le cas, plus proche de la situation rencontrée par les utilisateurs de tablettes, où celle-ci est totalement immergée dans un liquide. Dans ce cas, le liquide pénètre le matériau par toutes ses faces et le gaz contenu dans la tablette n'est pas libre de s'échapper. Dans un premier temps, nous mesurerons les cinétiques d'imbibition afin de savoir si la loi de Washburn peut s'appliquer, puis nous étudierons le processus de compression puis de libération du gaz initialement présent dans la tablette. Un mécanisme théorique sera proposé avant de vérifier expérimentalement sa pertinence.

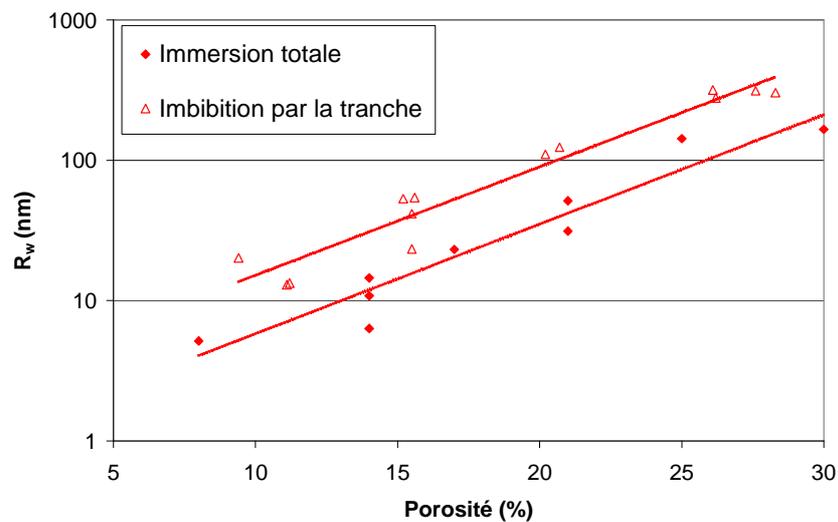
### 2.2.1 Mesure des cinétiques d'imbibition d'une tablette totalement immergée

Les cinétiques d'imbibition d'une tablette totalement immergée dans une huile silicone sont étudiées selon le protocole détaillé dans le chapitre 2 (§ 2.4.2). L'évolution temporelle du carré de la hauteur est présentée figure 7 et nous vérifions que la loi de Washburn permet une nouvelle fois de décrire les cinétiques observées.



**Figure III-7 : Évolution temporelle du carré de la hauteur d'imbibition (immersion totale) par de l'huile silicone dans des tablettes de porosité variable**

Il est alors possible de déduire de nouveaux rayons de Washburn des courbes  $h^2 = f(t)$  et de les comparer aux rayons obtenus précédemment dans le cas de l'imbibition par la tranche (Fig. 8).



**Figure III-8 : Évolution comparée du  $R_w$  pour une imbibition par la tranche ou en immersion totale en fonction de la porosité des tablettes (huile silicone)**

Nous voyons que, quelle que soit la porosité des tablettes testées, la vitesse d'imbibition est plus lente en immersion totale. Ceci n'est pas surprenant car on imagine facilement que le gaz occlus au cœur des pastilles est comprimé pendant la phase d'imbibition et que la surpression générée s'oppose à la force capillaire qui permet l'imbibition. Cependant, nous notons aussi que des bulles de gaz s'échappent de la tablette pendant l'expérience d'imbibition. Quel mécanisme gouverne cette libération ? Celle-ci

permet-elle de diminuer la pression du gaz qui reste présent dans la tablette ? Nous allons tenter dans le paragraphe suivant de répondre à ces questions en se basant sur une proposition de mécanisme effectuée par Hisashi Nogami [37] dans le cas d'un capillaire de section variable.

### 2.2.2 Proposition du mécanisme

Hisachi Nogami *et al.* [37] ont calculé la vitesse de progression d'un fluide dans un capillaire lorsque les deux extrémités sont immergées. Considérons d'abord le cas simple où le capillaire est de section constante (Fig. 9). Dans les premiers temps de l'imbibition, le liquide pénètre simultanément par les deux extrémités du capillaire par capillarité. La pression du gaz à l'intérieur du capillaire augmente progressivement jusqu'à atteindre la pression capillaire du liquide :  $P_{\text{int}} = P_1 = 2 \gamma \cos\theta / r$ . Il y a alors un équilibre entre la pression du gaz et la pression du liquide et l'imbibition s'arrête.

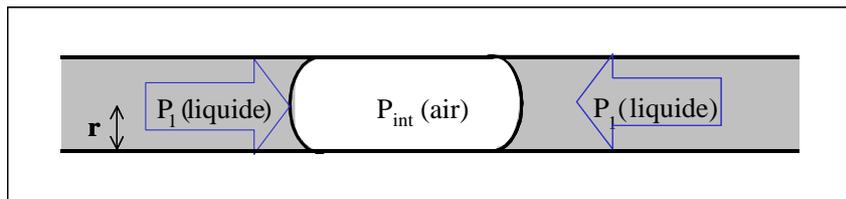


Figure III-9 : Représentation schématique de l'imbibition d'un capillaire de rayon R constant

Considérons maintenant un cas plus proche d'un milieu poreux réel avec un capillaire non uniforme composé d'une section de rayon  $r$  et d'une section de rayon  $R > r$  (Fig. 10). De nouveau, dans les premiers temps de l'imbibition, le liquide pénètre simultanément par les deux extrémités du capillaire. Cependant, cette fois, le liquide pénètre plus rapidement par l'extrémité la plus large (en accord avec la loi de Washburn). Le gaz est alors comprimé jusqu'à atteindre la pression de Laplace dans le plus gros capillaire  $P_{\text{int}} = P_2 = 2 \gamma \cos\theta / R$ .

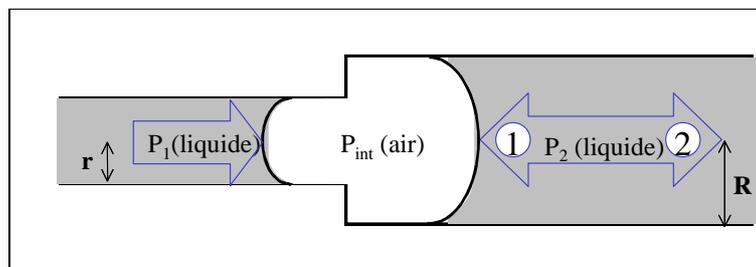
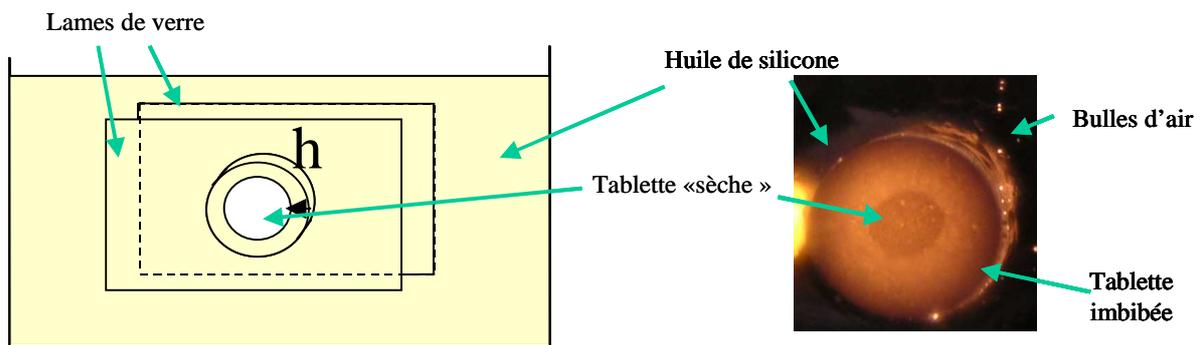


Figure III-10 : Représentation schématique de l'imbibition d'un capillaire de sections variables

Cette fois, le processus n'est pas bloqué car la pression capillaire dans la section la plus petite  $P_1 = 2 \gamma \cos\theta / r$  est supérieure à  $P_{int}$ . Le gaz est donc poussé vers la sortie du capillaire par l'extrémité la plus large et des bulles s'échappent de la sortie.

Il est très probable qu'un mécanisme semblable se produise dans nos tablettes lorsqu'elles sont plongées dans l'eau. La capillarité dans les plus petits pores sert de moteur à l'imbibition alors que les plus gros permettent l'évacuation du gaz. Ceci est conforme à l'observation expérimentale de bulles qui s'échappent d'un ou deux pores de la tablette (Fig. 11)



**Figure III-11 : Photographie (à droite) d'une tablette immergée dans de l'huile de silicone selon le protocole schématisé à gauche (cf. chapitre 2, §2.4.2)**

### 2.2.3 Validation du mécanisme : bulles et pression interne

Le mécanisme décrit précédemment permet d'expliquer le comportement d'un liquide envahissant un capillaire de section variable par ses deux extrémités. Il est tentant de le généraliser au cas d'une tablette envahie par un liquide. On peut cependant se poser la question de la validité de ce mécanisme dans le cas des matériaux poreux plus complexes. Pour répondre à cette question, nous avons mis au point deux expériences distinctes :

- la première consiste à déterminer la taille du capillaire de sortie des bulles afin de vérifier que les bulles sortent bien par un des capillaires les plus gros présents dans la tablette.
- la deuxième consiste à mesurer la pression du gaz présent dans la tablette afin de la comparer à la pression de Laplace théoriquement attendue au sein du matériau.

#### \* *Détermination de la taille du capillaire de sortie*

Il est possible d'estimer la taille du capillaire par lequel sortent les bulles, appelé ici « capillaire de sortie  $R_s$  », en mesurant le rayon moyen  $R_B$  des bulles de gaz qui s'échappent. En effet, une relation entre ces deux rayons est donnée par l'équilibre qui s'établit entre la

poussée d'Archimède et la tension de surface au moment où la bulle se détache de la surface de la tablette (Fig. 12).

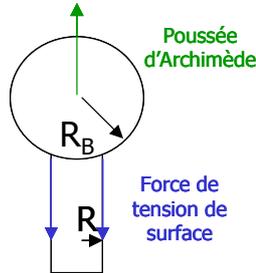


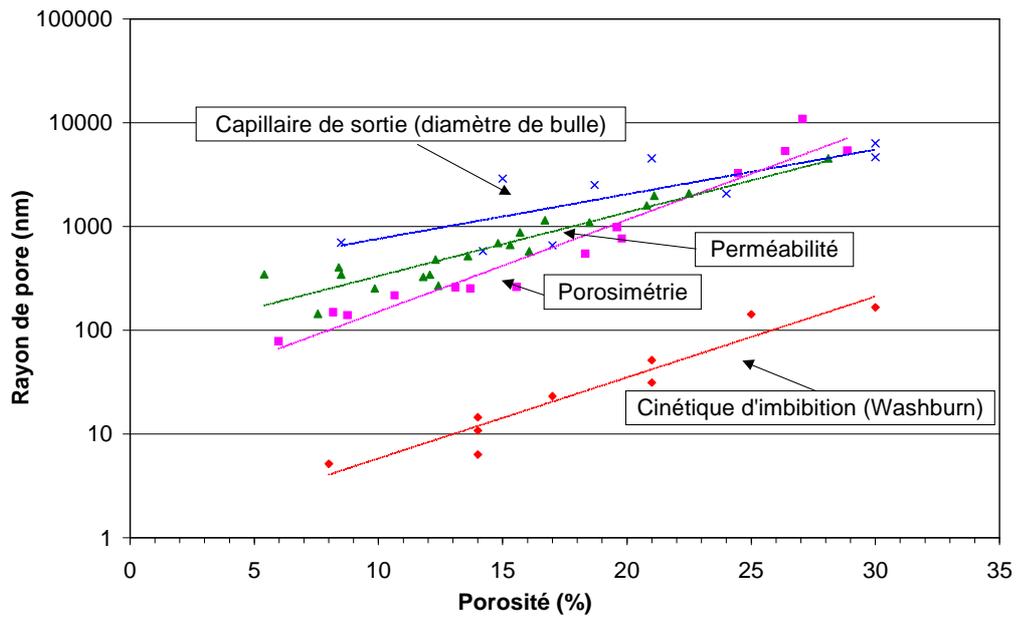
Figure III-12 : : Représentation schématique d'une bulle en sortie d'un capillaire.

$$\text{On a alors : } \left(\frac{4}{3} \pi R_B^3\right) \rho g = \gamma \cos\theta (2 \pi R_s) \quad (6)$$

$$\text{Soit : } \boxed{R_s = \frac{2 R_B^3 \rho g}{3 \gamma \cos\theta}} \quad (7)$$

Où :  $R_s$  est le capillaire de sortie  
 $R_B$ , le rayon moyen des bulles  
 $\rho$ , la masse volumique du liquide  
 $g$ , l'accélération gravitationnelle  
 $\gamma$ , la tension de surface du liquide  
 $\theta$ , l'angle de contact du liquide

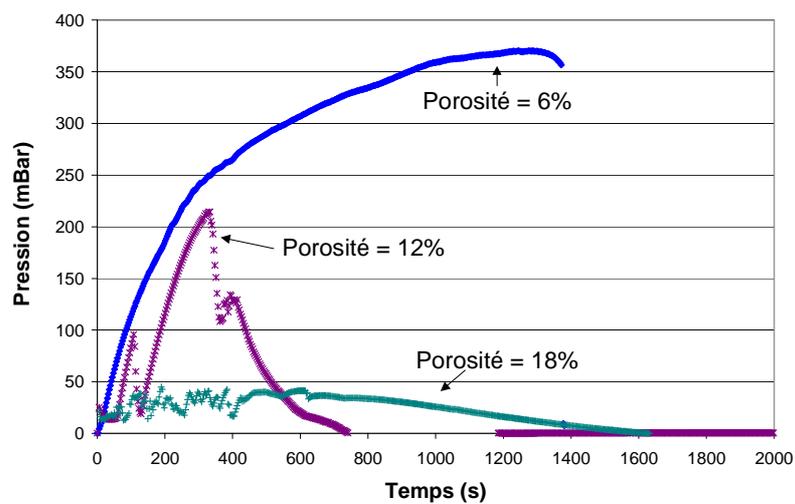
Expérimentalement, nous avons mesuré sur des photographies, les rayons des bulles qui s'échappent des tablettes au cours de l'imbibition dans une huile silicone. En utilisant l'équation (7), nous en avons déduit le rayon des capillaires de sortie et nous avons reporté ces derniers sur la figure 13 pour des tablettes de porosités variées. Malgré l'imprécision du calcul de  $R_s$  due à la difficulté de déterminer précisément la taille des bulles, nous constatons que le rayon de sortie évolue, comme les autres rayons mesurés, avec la porosité des tablettes. De plus, ce rayon de sortie semble bien être plus grand que les rayons caractéristiques mesurés par porosimétrie Hg ou perméamétrie. Ceci est conforme au modèle proposé car nous nous attendons à voir sortir les bulles par les plus gros capillaires. On peut noter également que ce rayon est probablement sous-estimé car les bulles peuvent se détacher de la surface des tablettes avant d'atteindre leur poids d'équilibre si elles sont poussées par le flux de liquide qui envahit la tablette par les autres extrémités.



**Figure III-13 : Évolution des rayons caractéristiques des pores mesurés par perméamétrie, porosimétrie Hg et imbibition, et du rayon des pores de sortie en fonction de la porosité des tablettes**

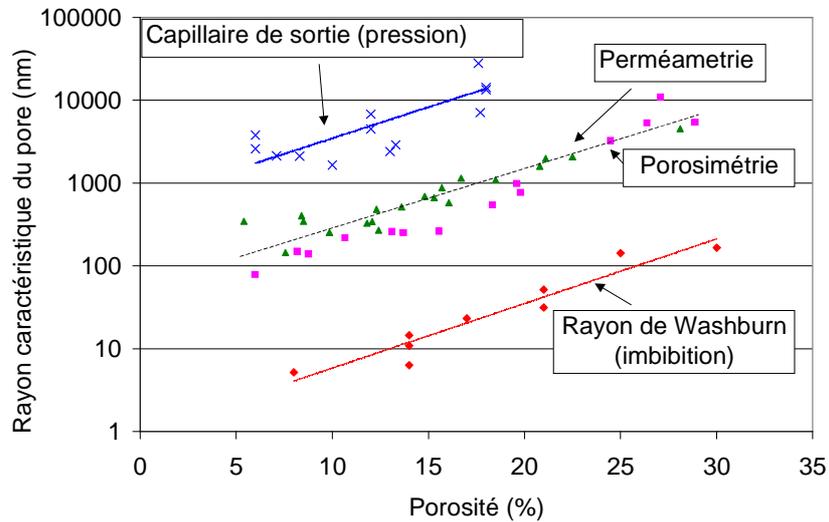
\* *Détermination de la pression du gaz au sein des tablettes*

Afin d'affiner la validation du mécanisme proposé, nous avons choisi de compléter l'étude par la mesure de la pression du gaz au sein des tablettes (cf. chapitre 2). L'évolution temporelle de la pression dans des tablettes immergées dans de l'huile silicone, est représentée sur la figure 14 pour des matériaux ayant différentes porosités.



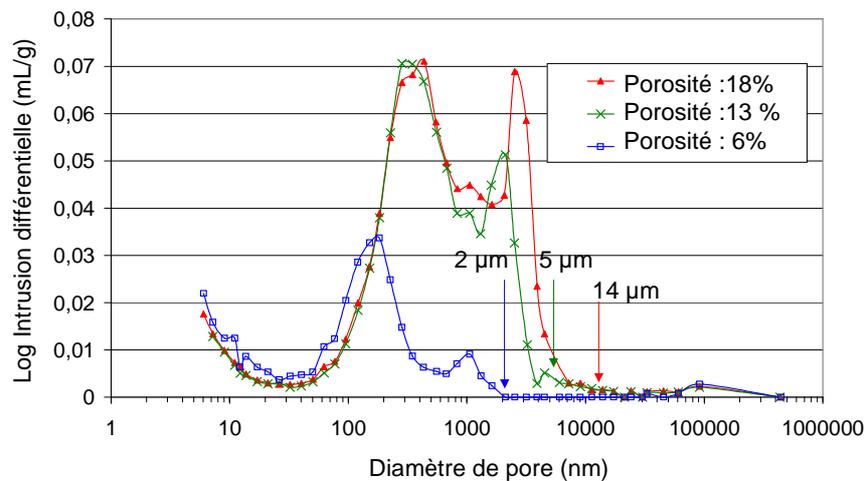
**Figure III-14 : Évolution temporelle de la pression à l'intérieur des tablettes pour des tablettes de porosités croissantes**

Dans tous les cas, nous voyons que la pression atteint un maximum. Cette surpression  $\Delta P$  permet de calculer le rayon moyen des plus gros capillaires présents dans la tablette :  $R = 2\gamma \cos\theta / \Delta P$ . Ces rayons sont tracés en fonction de la porosité sur la figure 15.



**Figure III-15 : Évolution des principaux rayons caractéristiques mesurés par différentes techniques en fonction de la porosité des tablettes**

Comme prévu, les rayons associés aux pressions mesurées sont plus grands que les rayons caractéristiques mesurés avec les autres techniques. De plus, il est intéressant de voir que les tailles déduites de la pression de l'air sont cohérentes avec celles mesurées par porosimétrie Hg (Fig. 16).



**Figure III-16 : Porogrammes obtenus pour des tablettes de différentes porosités. Les flèches indiquent les diamètres associés aux pressions relatives mesurées pendant l'imbibition**

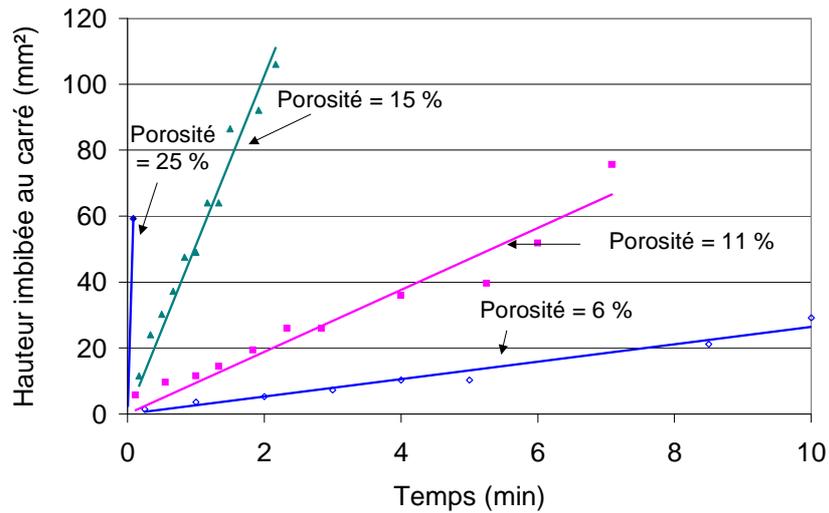
En effet, nous voyons que les rayons de pores mesurés correspondent bien aux plus gros pores présents dans chaque tablette. Cela confirme le mécanisme par lequel la pression de l'air dans la tablette augmente jusqu'à atteindre la pression de Laplace d'un des plus gros capillaires et qu'une fois cette valeur maximale atteinte, les bulles d'air commencent à s'échapper de la tablette.

### **3 Couplage de l'imbibition et de la dissolution**

À ce stade de l'étude, nous sommes en mesure de décrire l'imbibition d'une tablette poreuse par un liquide. La compréhension de ce processus est fondamentale dans l'étude de la cinétique de dissolution des tablettes mais elle n'est pas suffisante. En effet, il est nécessaire de s'intéresser au couplage de l'imbibition et de la dissolution pour être dans les conditions réelles de désagrégation d'une tablette. Dans cette partie, nous allons donc étudier l'imbibition d'une tablette par de l'eau. Dans un premier temps, cette imbibition se fera uniquement par la tranche des tablettes puis nous étudierons l'immersion totale d'une tablette dans l'eau. Enfin, nous proposerons une relation de Washburn « modifiée » pour modéliser l'imbibition d'un milieu poreux par une solution qui dissout le matériau. Ce modèle prendra en compte l'effet du gaz occlus dans le matériau et l'érosion de la tablette pendant l'imbibition.

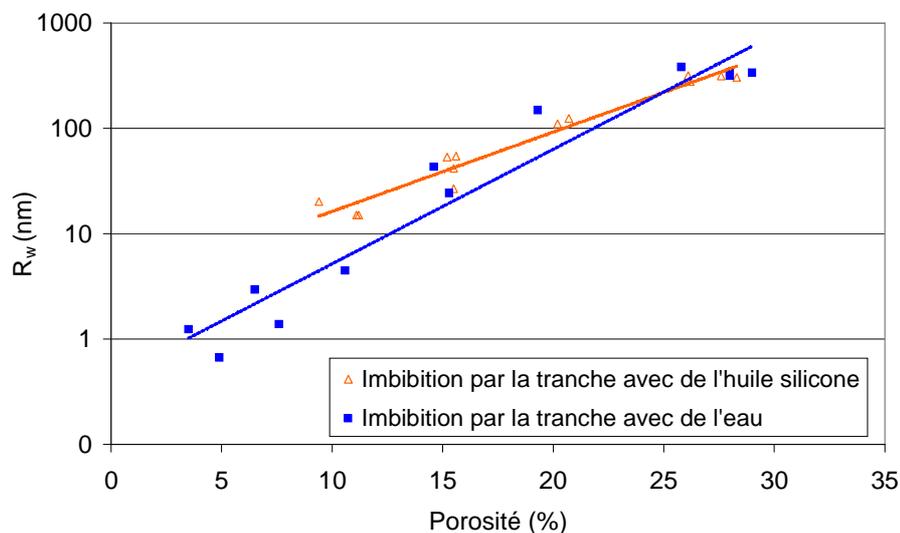
#### **3.1 Imbibition par la tranche**

Dans un premier temps, nous suivons l'imbibition par l'eau de tablettes de différentes porosités afin de savoir si la loi de Washburn (Éq. 5) est encore valable lorsque l'on imbibe par un liquide qui dissout la tablette. Le mode opératoire est le même que pour l'imbibition par une huile de silicone. Les tablettes font environ 3 mm d'épaisseur et elles sont placées de telle sorte que la tranche inférieure affleure la surface du liquide (cf. chapitre 2). Sur la figure 17, nous observons une fois de plus une évolution linéaire de la hauteur imbibée au carré avec le temps. Il est alors possible de déduire de ces cinétiques un rayon caractéristique  $R_w$  de l'imbibition par l'eau. Le rayon de Washburn (et non le coefficient global de diffusion de Washburn  $D_w$ ) est une grandeur qui ne dépend pas de la viscosité et des propriétés de mouillage des liquides. C'est une grandeur qui ne dépend que de la structure poreuse du matériau. Ce rayon est comparé au rayon obtenu précédemment en imbibant les tablettes par de l'huile silicone (Fig. 18).



**Figure III-17 : Évolution temporelle de la hauteur imbibée au carré pour des tablettes de différentes porosités (imbibition par de l'eau)**

Aux fortes porosités ( $\phi > 15\%$ ), il n'y a pas de différence nette entre les deux liquides. On peut supposer que le rayon des pores est suffisamment grand pour que la dissolution de la poudre soit lente devant la cinétique d'imbibition et qu'elle n'influe que très peu le processus global. Pour les porosités plus faibles, le rayon équivalent  $R_w$  est plus faible pour les tablettes imbibées par l'eau, ce qui reflète une cinétique d'imbibition plus lente. Ce résultat peut paraître surprenant au premier abord car on s'attendait plutôt à un élargissement des pores lors de la dissolution. En fait, il semble que la présence de l'eau induise un gonflement de la poudre et/ou une augmentation locale de la viscosité au sein des pores qui entraînent un ralentissement de l'imbibition. Ce gonflement de la poudre en milieu humide a d'ailleurs été observé expérimentalement en plaçant des tablettes dans une atmosphère d'hygrométrie contrôlée.

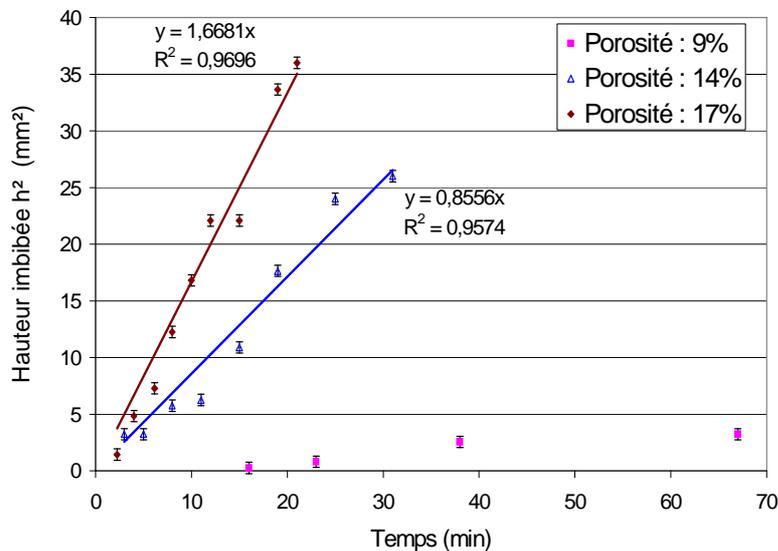


**Figure III-18 : Évolution des rayons caractéristiques  $R_w$  pour des tablettes imbibées par de l'eau ou de l'huile de silicone (par la tranche)**

## 3.2 Immersion totale dans l'eau

### 3.2.1 Immersion totale dans l'eau de tablettes fines (e = 3 mm)

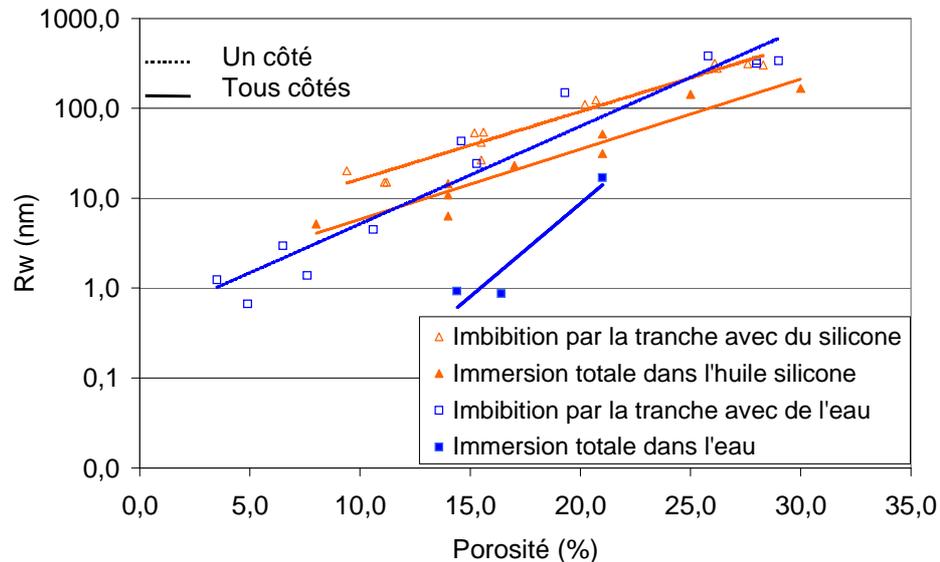
Après avoir étudié l'imbibition des tablettes par la tranche, nous les immergeons désormais totalement entre deux plaques de verre pour étudier l'effet du gaz présent dans la pastille dans les mêmes conditions que pour l'huile de silicone. Les cinétiques d'imbibition obtenues avec des tablettes de porosités croissantes sont représentées sur la figure 19. Nous voyons que les cinétiques d'imbibition sont beaucoup plus lentes ( $> 20$  min) qu'elles ne l'étaient lors d'une imbibition par la tranche (Fig.17). Le gaz enfermé dans la pastille semble une fois encore avoir un effet ralentisseur sur les cinétiques comme nous l'avons observé sur les cinétiques d'imbibition sans la dissolution. De plus, si l'imbibition des tablettes poreuses peut encore être paramétrée par l'équation de Washburn, ce n'est plus le cas pour les tablettes les plus compactes ( $\Phi = 9\%$ ). Dans ce cas, les cinétiques deviennent très lentes et la dissolution perturbe la cinétique d'imbibition. On observe ainsi une stagnation de la hauteur imbibée autour de 1-2 mm.



**Figure III-19 : Évolution temporelle de la hauteur imbibée au carré pour des tablettes de porosités différentes lors d'une immersion totale dans l'eau.**

Nous n'avons donc pas pu calculer un rayon de Washburn  $R_w$  pour les tablettes les plus compactes. Cependant, un calcul a été effectué pour les tablettes les plus poreuses et les différents  $R_w$  ont été comparés aux rayons obtenus précédemment (Fig. 20). Nous voyons que les rayons des tablettes imbibées par l'eau sont plus petits que les rayons de celles imbibées

par l'huile de silicone. Ceci atteste une fois encore d'une diminution du rayon caractéristique des pores ; soit parce que le rayon diminue suite à un gonflement de la partie humide des tablettes, soit parce que la dissolution de la poudre gêne l'accessibilité des pores à l'eau et que cela entraîne un ralentissement des cinétiques.



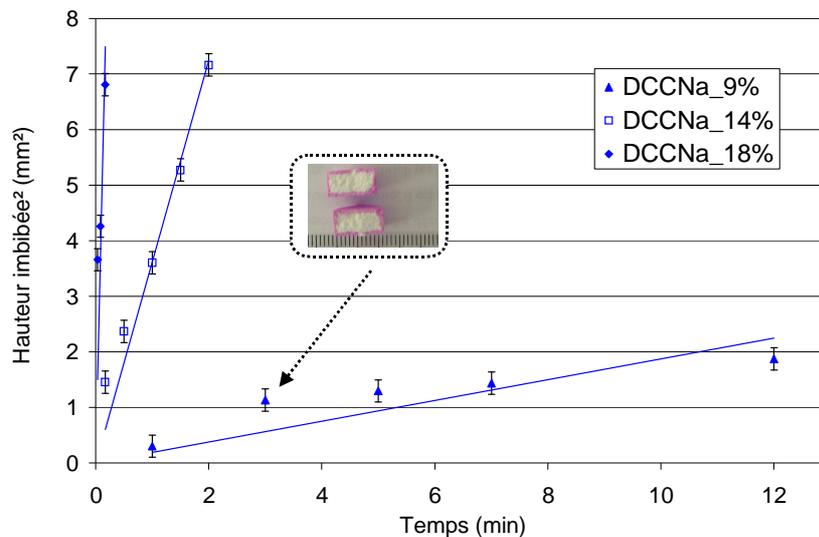
**Figure III-20 : Évolution des différents rayons de Washburn, obtenus par des expériences d'imbibition dans l'eau ou l'huile silicone, en fonction de la porosité des tablettes**

### 3.2.2 Immersion totale dans l'eau de tablettes plus épaisses (e = 5- 6 mm)

Pour faire des mesures dans l'huile de silicone, nous avons été obligés de travailler sur des pastilles fines qui permettent une visualisation par transparence de la montée du front de liquide. Cette méthode nous a permis d'étudier les cinétiques d'imbibition des tablettes indépendamment de la dissolution et de comprendre le rôle du gaz enfermé dans la pastille. La répétition de ces expériences avec l'eau a confirmé l'interaction entre cinétiques d'imbibition et de dissolution. En effet, nous avons observé une diminution du  $R_w$  lorsque la dissolution est couplée à l'imbibition.

Dans la suite de cette étude et afin de pouvoir comparer les temps d'imbibition aux cinétiques de dissolution, nous avons choisi de travailler sur des pastilles d'épaisseurs plus importantes (~ 5 - 6 mm) ayant un facteur de forme (diamètre de poinçon sur épaisseur des tablettes) plus proche de celui des matériaux industriels. Nous avons donc suivi l'imbibition de tablettes totalement immergées dans l'eau. Il n'est plus possible de suivre l'imbibition en continu comme nous pouvions le faire en plaçant la tablette entre deux lames de verre. La tablette est donc plongée dans un liquide pendant un temps donné puis coupée en deux

transversalement pour visualiser l'épaisseur imbibée sur la tranche sectionnée (cf. chapitre 2, § 2.4.2). La figure 21 représente les cinétiques d'imbibition de tablettes de différentes porosités dans ces conditions. Nous voyons que, comme nous l'avons observé avec les tablettes fines, il est difficile de paramétrer la courbe  $h^2 = f(t)$  de la tablette la moins poreuse par l'équation de Washburn. En effet, la pente de la courbe n'est pas constante et la droite de Washburn ne permet pas de rendre compte de la faible augmentation de la hauteur imbibée au cours du temps.

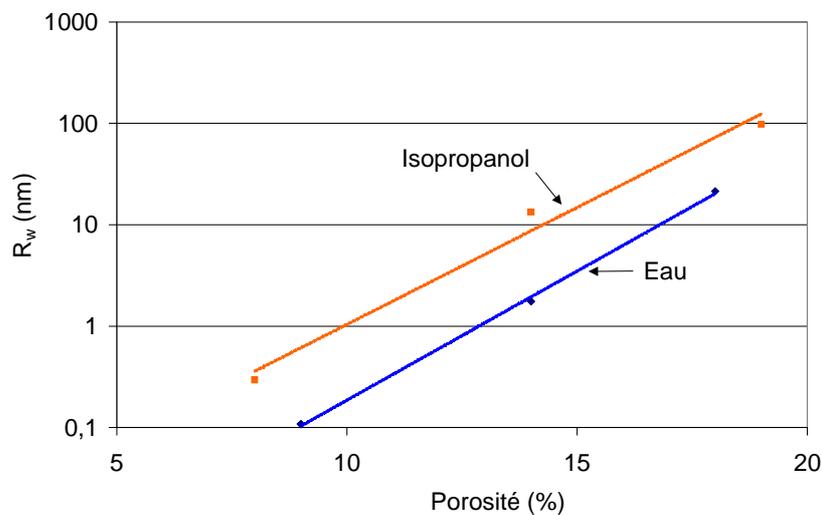


**Figure III-21 : Immersion de tous côtés d'une tablette épaisse pour trois porosités différentes : 9, 14 et 18%.**

Nous verrons dans le paragraphe suivant qu'une meilleure modélisation est possible en prenant en compte le phénomène de dissolution. Cependant, avant de passer à cette dernière étape, nous avons voulu vérifier que la comparaison entre le rayon de Washburn sans dissolution et celui dans l'eau menait à la même conclusion que précédemment en utilisant ce nouveau mode opératoire avec des pastilles plus épaisses. En effet, nous avons observé précédemment que le rayon de Washburn diminuait lorsque l'on utilise de l'eau à la place de l'huile de silicone pour imbiber une tablette par la tranche. Nous avons souhaité savoir si cette diminution est toujours visible en imbibant la tablette par toute sa surface. Il ne nous a pas été possible d'utiliser de l'huile de silicone dans ce cas car nous n'avons pas trouvé de colorant assez intense pour visualiser le front de solvant sur une coupe transversale de la pastille. Par contre, nous avons pu utiliser de l'isopropanol coloré avec du bleu de bromothymol (jaune au pH considéré  $< 7,6$ ). Celui-ci permet également d'imbiber la tablette sans la dissoudre. De plus, sur une observation de 24 h, aucune modification de la surface n'a

été observée visuellement sur une pastille plongée dans de l'isopropanol. Sur des temps plus longs, la pastille gonfle légèrement mais nous avons considéré que les temps d'imbibition (de l'ordre de la dizaine de minutes) étaient suffisamment courts pour négliger cet aspect.

De nouveau, nous avons comparé les  $R_w$  pour des tablettes de porosités différentes (Fig. 22) et nous confirmons les précédents résultats. Une fois encore, la présence de l'eau ralentit la cinétique d'imbibition. La dissolution ne produit donc pas un élargissement des canaux mais conduit plutôt à une diminution de l'accessibilité à l'eau des pores (gonflement, altération de la structure poreuse...)



**Figure III-22 : Évolution comparée du  $R_w$  en fonction de la porosité des tablettes plongées dans de l'eau ou de l'isopropanol**

### 3.3 Modélisation de l'imbibition par l'eau : loi de Washburn modifiée

Nous avons vu précédemment que la relation de Washburn (Éq. 5) permet de paramétrer correctement les courbes d'imbibition tant qu'il n'y a pas de dissolution. Elle reste également applicable tant que l'imbibition est rapide devant la dissolution de la poudre ; c'est à dire pour des tablettes de porosités élevées ( $\phi > 15\%$ ) imbibées par de l'eau. En revanche, elle ne permet pas de rendre compte de l'imbibition de tablettes plus compactes quand l'imbibition est lente et que la dissolution devient importante. Elle n'intègre pas non plus le facteur dû à la surpression gazeuse dans la tablette. Nous avons cherché à modifier la loi de Washburn pour intégrer le rôle du gaz et de la dissolution.

Pour cela, considérons l'imbibition par l'eau d'une tablette dont la porosité est assimilée à un ensemble de capillaires de rayon  $R$ . Dans ce cas, l'eau pénètre les capillaires par les deux extrémités et du gaz reste enfermé dans la tablette. Une surpression interne

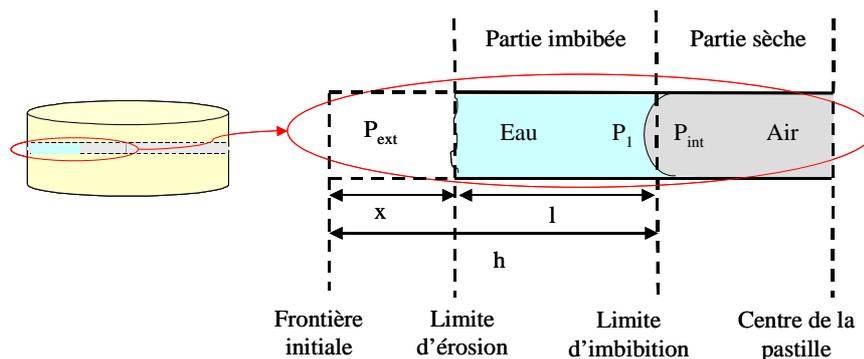
s'oppose alors à l'avancée du liquide dans la tablette (cf. §2.2.3). De plus, l'eau va simultanément éroder la tablette et la longueur de capillaire va diminuer au cours du temps d'une distance que l'on notera «  $x$  » (Fig. 23). Nous négligerons ici l'érosion interne des capillaires. En effet, les volumes de pores sont très faibles et les vitesses de diffusion des molécules depuis les pores vers l'extérieur sont lentes par rapport à l'imbibition. L'eau dans les pores est donc très certainement rapidement saturée en DCCNa. Cette hypothèse peut être confirmée par un calcul du temps caractéristique de diffusion. L'équation de Stoke-Einstein nous permet d'estimer le coefficient de diffusion moléculaire au sein des pores :

$$D = kT/6\pi\eta r \quad (8)$$

où  $kT$  est l'énergie thermique  
et  $r$ , le rayon caractéristique d'une molécule.

Avec  $r \sim 1$  nm et  $T = 300$  K, on obtient  $D \sim 2 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s. Il est alors possible de définir un temps caractéristique associé à une distance =1 mm (en considérant un mouvement linéaire). On trouve  $t = \langle d^2 \rangle / 2D$  soit  $t \sim 2500$  s. Ce temps caractéristique est environ dix fois plus grand que le temps caractéristique de l'imbibition (que l'on peut déduire des valeurs des coefficients de Washburn  $D_W$  et qui conduisent à des temps  $t < 300$  s pour 1 mm). Ainsi, il paraît raisonnable de négliger la diffusion des molécules devant l'imbibition.

Une représentation schématique d'un capillaire en cours d'imbibition et de dissolution est présentée sur la figure 23.



**Figure III-23 : Représentation schématique de l'imbibition et de l'érosion d'un capillaire présent dans la tablette**

On peut alors écrire l'équilibre entre la pression du gaz au sein de la tablette  $P_{int}$ , la pression du fluide au niveau du ménisque  $P_1$  et la pression extérieure  $P_{ext}$  :

$$P_{\text{int}} - P_1 = \frac{2\gamma\cos\theta}{R} \quad \text{Loi de Laplace} \quad (9)$$

et

$$P_{\text{ext}} - P_1 = \frac{8\eta l}{R^2} \frac{dh}{dt} \quad \text{Loi de Poiseuille} \quad (10)$$

où  $\gamma$  est la tension superficielle du liquide  
 $\theta$ , l'angle de contact  
 $\eta$ , la viscosité du liquide  
 $l$ , la longueur de capillaire imbibée par l'eau  
 $x$ , la longueur de capillaire dissout  
 $h = l + x$ , la longueur imbibée depuis l'extrémité initiale du capillaire

En égalisant les pressions  $P_1$ , on trouve alors :

$$P_1 = P_{\text{int}} - \frac{2\gamma\cos\theta}{R} = P_{\text{ext}} - \frac{8\eta l}{R^2} \frac{d(l+x)}{dt} \quad (11)$$

Or, si l'on considère qu'un grain de poudre de rayon  $a$  se dissout par érosion progressive de sa surface, la vitesse de dissolution (variation de volume  $V = 4/3.\pi.a^3$ ) est alors proportionnelle à la surface ( $S = 4.\pi.a^2$ ). Soit :

$$d(4/3 \pi a^3)/dt = K_1.(4\pi a^2) \quad (12)$$

où  $K_1$  est la constante de vitesse de dissolution.

On obtient ainsi

$$da/dt = K_1 \quad (13)$$

Il y a donc une diminution linéaire dans le temps du rayon du grain. Dans notre cas,  $K_1$  est déterminée expérimentalement en dissolvant 1g de poudre de DCCNa avec  $a_{\text{grain}} \sim 250 \mu\text{m}$ . On voit que la dissolution, par érosion progressive de la surface jusqu'au cœur du grain, nécessite  $\sim 40$  s, soit une vitesse d'érosion  $K_1 \sim 6 \mu\text{m/s}$ .

On peut alors écrire, dans le cas de la tablette,  $x = K_1 t$  avec  $K_1$ , constante et  $dx/dt = K_1$

D'où :

$$\frac{dl}{dt} = -K_1 + \frac{1}{l} \left( -\frac{R^2}{8\eta} \cdot (P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) + \frac{R\gamma\cos\theta}{4\eta} \right) \quad (14)$$

Nous avons vu dans le paragraphe (2.2.3), que la pression interne atteint un maximum dans la pastille lorsque la pression du gaz devient égale à la pression capillaire dans un des plus gros capillaires de la tablette. Nous prendrons cette valeur de pression relative maximale  $\Delta P$ , mesurée expérimentalement, comme étant égale à  $P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}$ . L'effet ralentisseur du gaz

est donc volontairement maximisé mais nous verrons plus loin que cette hypothèse n'influe pas sur la validité du modèle.

Dès lors, on peut écrire une équation, que l'on notera dans la suite du manuscrit : « équation de Washburn modifiée », intégrant la compression du gaz et le processus d'érosion :

$$\boxed{\frac{dl}{dt} = \frac{K_2}{l} - K_1} \quad (15)$$

$$\text{avec : } K_2 = -\frac{\Delta P \cdot R^2}{8\eta} + \frac{R\gamma\cos\vartheta}{4\eta} = -K_{\text{gaz}} + K_{\text{imb}} \quad (16)$$

où  $K_1$  est la vitesse de dissolution de la poudre (m/s)  
 $K_2$ , l'équivalent du coefficient d'imbibition  $D_w$  défini dans la loi de Washburn ( $\text{m}^2/\text{s}$ )  
 $K_{\text{gaz}}$ , la contribution de la pression de l'air dans la tablette sur le  $K_2$  (en valeur absolue)  
 $K_{\text{imb}}$ , la contribution de la force motrice capillaire sur le  $K_2$  (positive).

Nous avons résolu cette équation numériquement en prenant un pas  $\Delta t = 0,1$  s. On pourra ainsi par la suite tracer des courbes  $l = f(t)$  afin de vérifier l'adéquation de ce modèle avec les données expérimentales. Le tableau 3 récapitule les valeurs de  $K_2$  obtenues pour des tablettes de différentes porosités. Nous voyons que la contribution de l'air enfermé  $K_{\text{gaz}}$ , bien que surestimée, est toujours négligeable devant  $K_{\text{imb}}$ . En fait, la libération des bulles d'air permet d'éviter une surpression trop importante au sein des pastilles. Cet effet serait certainement plus important si la distribution des tailles de pores dans la tablette était plus resserrée. Dans ce cas, le gaz s'échapperait plus tardivement car il n'y aurait pas de pores plus larges permettant des sorties avec une pression capillaire plus faible.

Nous avons d'ailleurs vu dans l'étude sur les pastilles fines, qu'un effet ralentisseur du gaz d'un facteur proche de 2 était observé entre une imbibition partielle et une immersion totale. En effet, cette expérience nécessitait de coller la tablette entre deux plaques de verre, ce qui diminuait les possibilités de formation de bulles sur la surface et, par conséquent, l'évacuation du gaz.

R (m)	$\Delta P$ (Pa)	$K_{imb}$ (m <sup>2</sup> /s)	$K_{gaz}$ (m <sup>2</sup> /s)	$K_2$ (m <sup>2</sup> /s)
3,00E-10	3,50E+04	5,25E-09	3,94E-13	5,25E-09
1,30E-08	1,50E+04	2,28E-07	3,17E-10	2,27E-07
1,00E-07	4,00E+03	1,75E-06	5,00E-09	1,75E-06

Tableau 3 : Calculs des constantes  $K_{imb}$ ,  $K_{gaz}$  et  $K_2$  pour différentes valeurs de R.

Nous allons maintenant vérifier que ce modèle de Washburn modifié permet bien de représenter la hauteur imbibée par l'eau au cours du temps. Sur la figure 24, nous voyons que nous obtenons une bonne adéquation entre les données expérimentales et les courbes théoriques. Le rayon des pores  $R_w$ , seul paramètre libre du modèle de Washburn modifié, est indiqué sur les courbes.

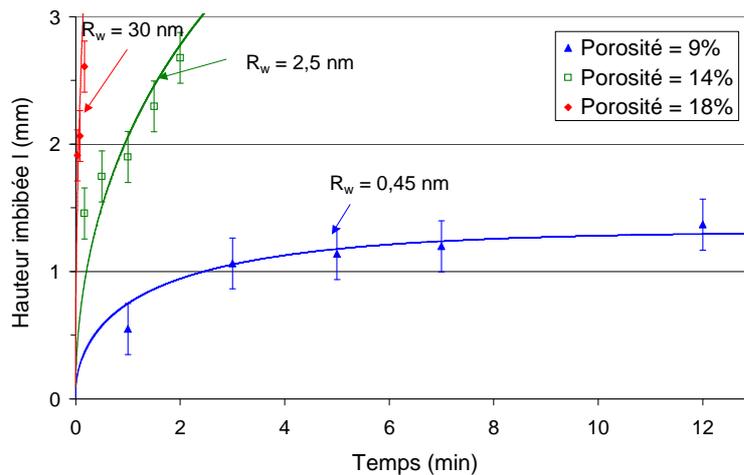
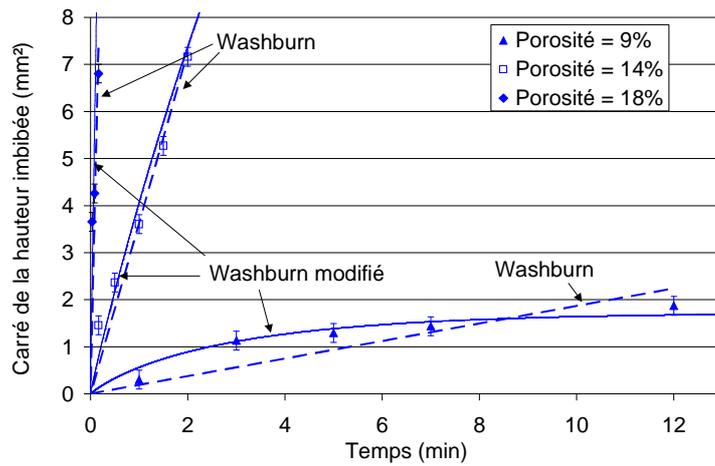


Figure III-24 : Évolution temporelle de la hauteur imbibée pour des tablettes de porosités variées.

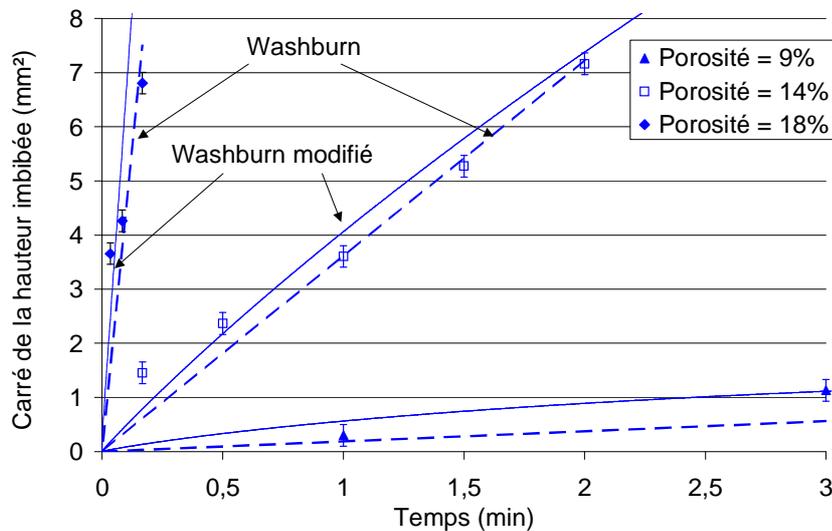
Les lignes continues correspondent au paramétrage par l'équation de Washburn modifiée.

Nous observons que le modèle de Washburn modifié permet de reproduire de manière satisfaisante l'obtention d'une hauteur imbibée, qui reste faible et quasi-constante pendant le processus d'imbibition, quand la porosité est faible ( $\phi = 9\%$ ). Pour savoir s'il permet un meilleur ajustement des points expérimentaux que le modèle de Washburn, nous avons comparé sur la figure 25, le paramétrage par ces deux équations de la cinétique d'imbibition de trois tablettes de porosités différentes.



**Figure III-25 : Évolution temporelle du carré de la hauteur imbibée pour des tablettes de différentes porosités. Les lignes en pointillés représentent un paramétrage par l'équation de Washburn (éq. 5) et celles continues par l'équation de Washburn "modifiée" (éq. 15). La figure 28 présente un agrandissement sur les temps courts**

Pour les tablettes de moyenne et forte porosité (Fig. 26), nous voyons que les deux paramétrages donnent des résultats très similaires.

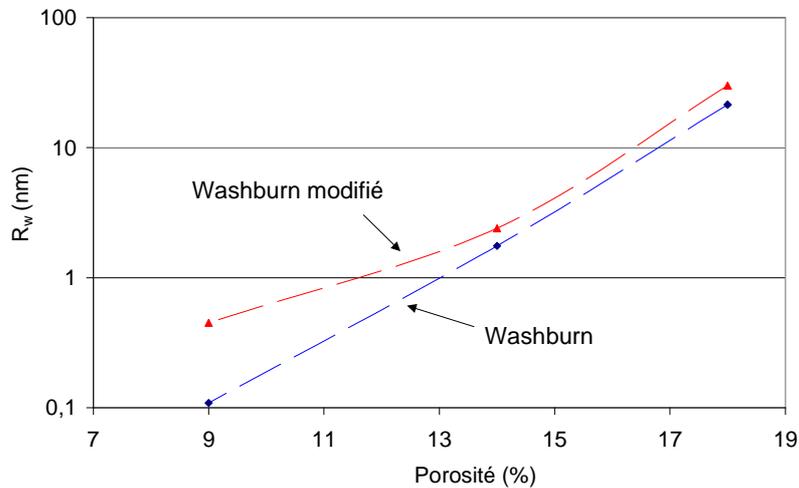


**Figure III-26 : Agrandissement aux temps courts de la figure 27.**

**Courbe continue : Washburn (éq. 5); Courbe en pointillés : Washburn modifié (éq. 15)**

Par contre, le modèle de Washburn modifié permet d'améliorer nettement le paramétrage de la courbe correspondant à une tablette peu poreuse ( $\phi = 9\%$ ). En effet, l'imbibition de ces tablettes est plus lente et il n'est donc plus possible de négliger l'impact de l'érosion sur la hauteur imbibée comme on peut le faire de manière satisfaisante avec les tablettes les plus poreuses. La figure 27 récapitule les  $R_w$  déduits des différents paramétrages

pour des tablettes de porosités variables. Elle confirme l'intérêt du modèle modifié dans le cas des tablettes à faibles porosités pour lesquelles on note une sous-évaluation du rayon  $R_w$  avec le modèle de Washburn.

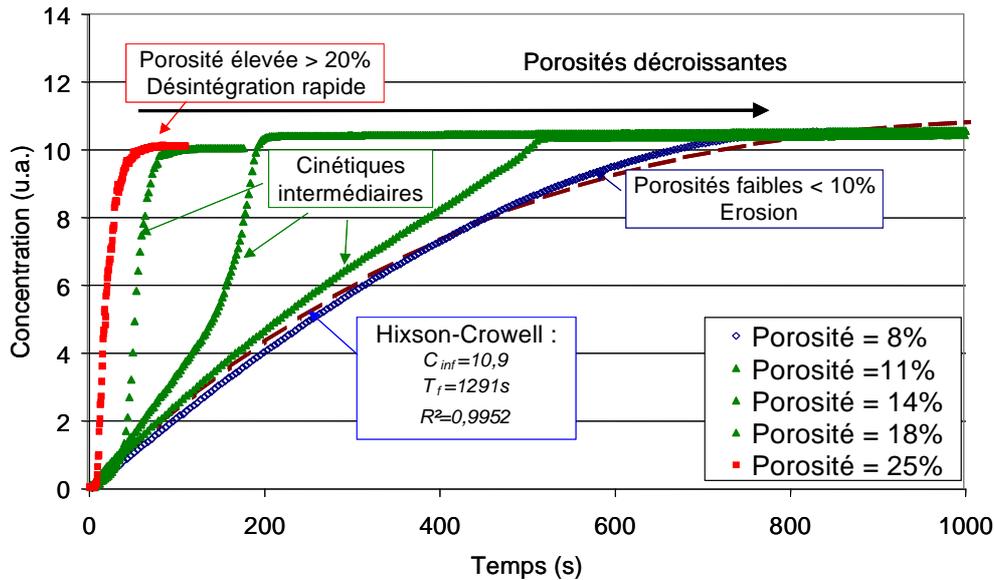


**Figure III-27 : Évolution du  $R_w$  en fonction de la porosité des tablettes pour un paramétrage avec l'équation de Washburn ou de Washburn modifiée**

En conclusion, nous voyons que le modèle de Washburn peut être adapté avec succès pour paramétrer l'imbibition de tablettes par une solution qui dissout le réseau en même temps qu'elle l'imbibe. Nous avons pu également quantifier l'impact de la surpression gazeuse sur la vitesse d'imbibition. Dans notre cas, elle reste faible mais elle peut devenir plus importante dans le cas de pastilles effervescentes ou lorsque la distribution de tailles de pores est plus étroite. Nous reviendrons sur le cas particulier de l'effervescence un peu plus loin.

#### **4 Cinétiques de dissolution des tablettes de DCCNa**

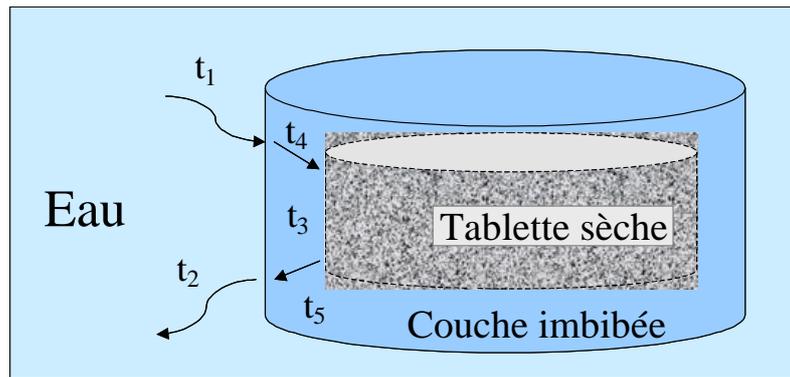
Afin d'étudier l'influence de l'imbibition sur le processus global de dissolution d'une tablette, les cinétiques de dissolution ont été mesurées pour des tablettes de porosités croissantes. Trois régimes différents ont été observés (Fig. 28) : désintégration rapide pour les fortes porosités, érosion pour les faibles porosités et cinétiques intermédiaires entre les deux régimes extrêmes.



**Figure III-28 : Cinétiques de dissolution de tablettes avec différentes porosités. La ligne pointillée correspond au paramétrage de la courbe pour les faibles porosités avec l'équation de « Hixson-Crowell » (régime érosion)**

Pour comprendre l'origine de ces différents régimes, nous nous sommes intéressés aux différents processus qui interviennent dans le mécanisme global. Ceux-ci sont schématisés sur la figure 29 et sont associés à différents temps caractéristiques :

- $t_1$  et  $t_2$  pour le transport des produits et réactifs entre la surface de la tablette et la solution environnante. Dans notre cas, la solution est agitée suffisamment ( $\sim 600$  tours/min) pour assurer une bonne homogénéisation de la solution et donc des temps  $t_1$  et  $t_2$  courts devant les autres temps.
- $t_3$  pour la réaction du DCCNa avec l'eau (dissolution).
- $t_4$  pour l'imbibition.  $t_4$  a été mesuré précédemment (coefficient de Washburn  $D_w$ ) et nous avons vu qu'il est fortement dépendant de la porosité des tablettes.
- $t_5$  pour la diffusion moléculaire. C'est le temps caractéristique que nous avons estimé au paragraphe 3.3. à une valeur d'environ 2500 s pour 1 mm. Comme nous l'avons vu précédemment (§ 3.3), ce temps caractéristique est grand devant celui de l'imbibition ( $t < 300$  s pour 1 mm).



**Figure III-29 : Représentation schématique d'une tablette en cours d'imbibition avec les différents temps caractéristiques associés ( $t_1$  et  $t_2$  : transport des réactifs et produits,  $t_3$  : dissolution,  $t_4$  : imbibition et  $t_5$  : diffusion moléculaire)**

#### 4.2 Cas des tablettes peu poreuses ( $\phi < 10\%$ )

Considérons dans un premier temps le cas des tablettes faiblement poreuses ( $\phi < 10\%$ , régime d'érosion). Dans ce cas, nous observons une imbibition très lente ( $D_w \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ) et une épaisseur imbibée faible (de l'ordre du mm). Il est donc raisonnable de négliger la diffusion et de considérer que seule la surface de la tablette est concernée par la dissolution. Nous sommes bien ici en présence d'une cinétique d'érosion. Dans ce cas, on peut écrire que la vitesse de dissolution  $dC/dt$  est proportionnelle à la surface de la tablette :

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{dV}{dt} = K.S \quad (17)$$

où  $C$ , est la concentration en espèces dissoutes  
 $K$ , une constante  
 $S$ , la surface de la tablette  
 et  $V$ , le volume de la tablette.

Pour une tablette cylindrique de diamètre  $d$  et de hauteur  $h$ , la surface est telle que  $S = \pi d (h + d/2)$  et le volume  $V$  s'écrit  $V = \pi h d^2/4$ . Dans notre cas particulier,  $d \sim 11 \text{ mm}$  et  $h \sim 5\text{-}6 \text{ mm}$ , soit  $d \sim 2h$ . Ainsi, on a  $S \sim 4\pi h^2$  et  $V \sim \pi h^3$ . On peut remarquer qu'on est alors très proche du cas d'une tablette sphérique de rayon  $a$  ( $S = 4\pi a^2$  et  $V = 4/3 \pi a^3$ ).

Comme :

$$V = K_1 * h(t)^3 \quad (18)$$

où  $K_1$  est une constante.

Alors :

$$dV/dt = 3 K_1 * h(t)^2 * dh/dt \quad (19)$$

et l'équation (17) s'écrit :

$$3 K_1 * h(t)^2 * dh/dt = - K S = K_2 * h(t)^2 \quad (20)$$

où  $K_2$  est une constante. Donc :

$$dh/dt = K_2/(3 K_1) = K_3 \quad (21)$$

où  $K_3$  est une constante. La vitesse de dissolution est donc constante et nous pouvons écrire :

$$h(t) = h_0 (1-kt) \quad (22)$$

où  $h_0$  est la hauteur initiale de la tablette,  $k = 1/t_f$ , et  $t_f$  est le temps final, nécessaire pour dissoudre totalement la tablette.

Il vient alors, en intégrant l'équation (22) dans (20) et (17) :

$$\frac{dC}{dt} = K_4. (1-kt)^2 \quad (23)$$

où :  $K_4 = K_2. h_0^2$

Une intégration entre le temps  $t$  et le temps final  $t_f$  permet d'obtenir l'équation de Hixson-Crowell [1]

$$C = C_\infty (1-(1-kt)^3) \quad (24)$$

où  $C$  est la concentration en espèces dissoutes au temps  $t$   
 $C_\infty$ , la concentration finale à  $t = t_f = 1/k$   
 $k$ , la constante de vitesse de la réaction.

Même si le temps final est un peu surestimé, une bonne adéquation est obtenue entre les points expérimentaux et la courbe théorique (Fig. 30). Les différences observées sur les temps longs peuvent s'expliquer par le fait que la longueur imbibée ne devient plus négligeable devant le volume de la tablette lorsque la tablette est en fin d'érosion.

Pour confirmer l'hypothèse selon laquelle le procédé est limité par la réaction de la poudre à la surface de la tablette, nous avons mesuré l'évolution de la valeur de la constante de vitesse  $k = 1/t_f$  en fonction de la température. Ceci nous permettra de déterminer l'énergie d'activation associée à la réaction grâce à l'équation d'Arrhenius :

$$k = k_0. e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (25)$$

où  $k$  est la constante de vitesse de la réaction,  
 $k_0$ , une constante,  
 $R$  est la constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$ ,

et  $E_a$ , l'énergie d'activation.

Cette expérience a été effectuée sur des tablettes de porosité égale à 10 % (Fig. 30) et sur de la poudre de DCCNa. Dans tous les cas, la température accélère la dissolution de manière importante.

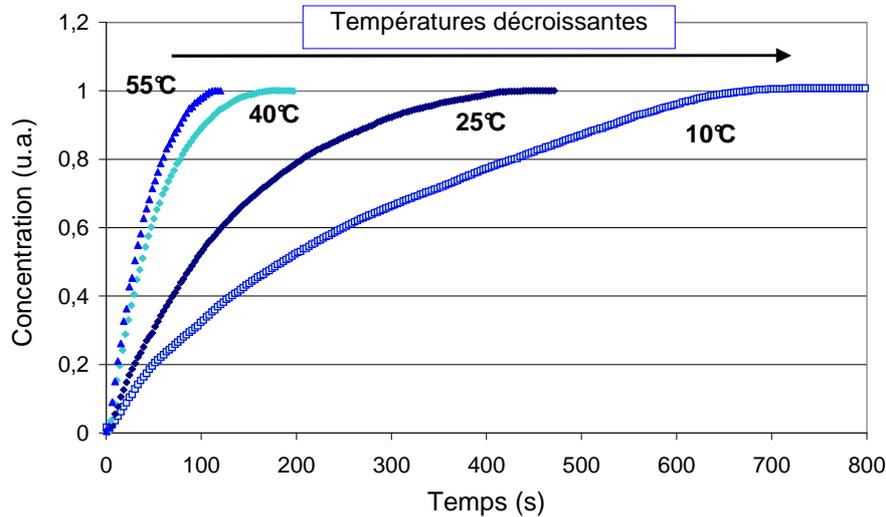


Figure III-30 : Cinétiques de dissolution d'une tablette à 10% de porosité et à différentes températures

Les grains de poudre se dissolvant selon une cinétique d'érosion, il est possible, comme dans le cas des tablettes, de définir une constante de vitesse  $k=1/t_f$ . Nous avons donc tracé dans les deux cas l'évolution du logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température (Fig. 31) afin de pouvoir calculer une énergie d'activation dans chaque cas.

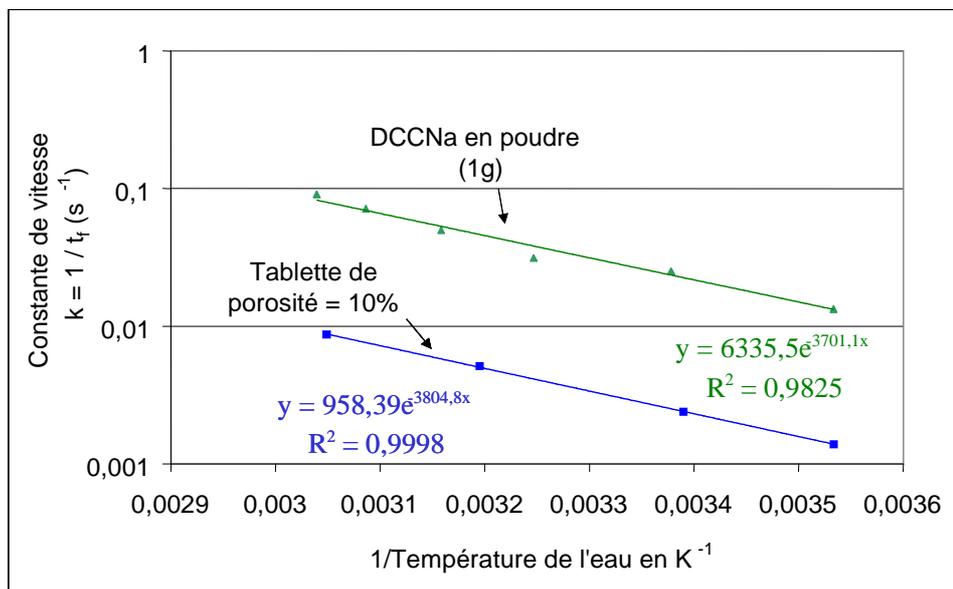


Figure III-31 : Paramétrage des temps de dissolution du DCCNa, en poudre ou en tablette, en fonction de la température par l'équation d'Arrhénius (Éq. 25).

Nous avons trouvé des valeurs très similaires dans les deux cas :  $E_{a_{\text{poudre}}} = 30,5$  kJ/mol et  $E_{a_{\text{tablette}}} = 33,6$  kJ/mol. Ceci confirme bien que la dissolution des tablettes de faible porosité est pilotée par la dissolution de la poudre.

#### 4.3 Cas des tablettes intermédiaires ( $10 < \phi < 20\%$ )

Considérons maintenant le cas des cinétiques intermédiaires (Fig. 28). Les courbes de dissolution sont qualitativement très différentes de celles mesurées dans le régime d'érosion. Ainsi, elles présentent toutes un point d'inflexion à partir duquel la dissolution s'accélère. En fait, cette cinétique surprenante reflète la compétition entre deux processus :

- i) Aux temps courts, la cinétique est proche d'une cinétique de type érosion
- ii) Aux temps plus longs, une brusque accélération apparaît et la cinétique devient analogue à celle de la dissolution de poudres ou des tablettes les plus poreuses ( $\phi > 20\%$ )

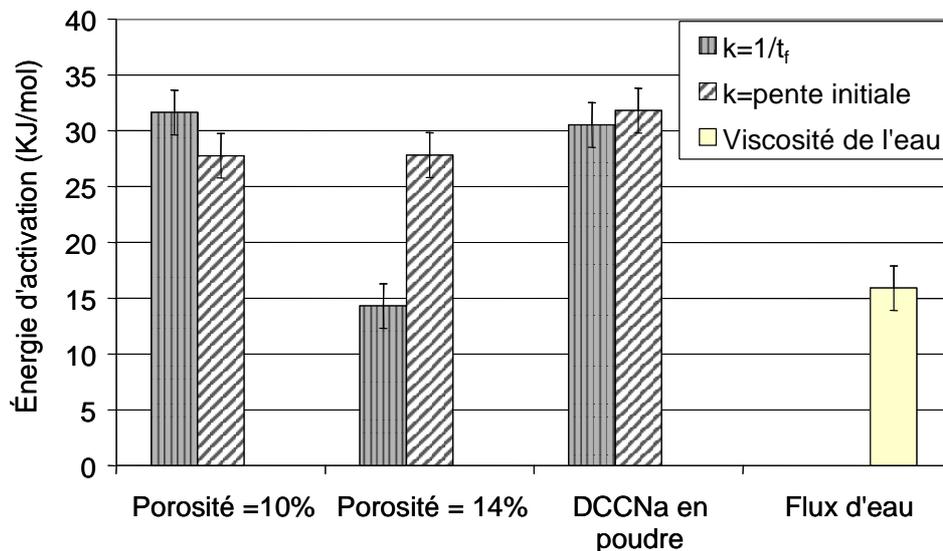
Les mesures des vitesses d'imbibition correspondantes aux porosités intermédiaires montrent que l'accélération de la dissolution suit à chaque fois le moment où toute la tablette est imbibée. La structure de la tablette est alors affaiblie par la présence de l'eau et la tablette se désagrège rapidement dans la solution. On peut cependant se demander pourquoi la première partie suit une cinétique d'érosion alors que l'épaisseur imbibée augmente dans le temps. En fait, comme nous l'avons fait remarquer lors de la modélisation de l'imbibition couplée à la dissolution (§ 3.3), le temps  $t_4$  (imbibition) est très inférieur au temps  $t_5$  (diffusion des espèces). Très rapidement, la solution présente dans les pores est donc saturée et la dissolution de la poudre dans la couche imbibée cesse car les espèces dissoutes ne diffusent pas assez vite vers la solution environnante. Du point de vue de la dissolution, il n'est donc pas surprenant de se retrouver dans un cas proche de celui d'une cinétique d'érosion.

De nouveau, nous avons souhaité compléter ces observations par une étude de l'effet de la température. Dans ce cas, il n'est plus possible de paramétrer les courbes avec l'équation d'Hixson-Crowell. Deux choix sont alors possibles pour calculer une constante de vitesse :

- le premier consiste à procéder par identification avec les tablettes compactes et poser  $k_1 = 1/t_f$

- le deuxième consiste à considérer uniquement la partie érosion de la courbe et poser  $k_2 =$  pente initiale de la courbe (déduite uniquement des premiers points de la courbe)

Dans les deux cas, nous avons paramétré les courbes  $k = f(1/T)$  par l'équation d'Arrhénius et déterminé les énergies d'activation associées (Fig. 32). Si, pour le cas des tablettes compactes ( $\phi = 10\%$ ) les valeurs déterminées par les deux méthodes sont proches, ce n'est plus le cas dans le cas de la tablette de porosité intermédiaire ( $\phi = 14\%$ ). En effet, si l'on caractérise la vitesse de dissolution de la tablette par le temps final ( $k_1$ ), on voit que l'énergie d'activation est plus faible que précédemment ( $E_a \sim 15$  kJ/mol). Dans la littérature, cette valeur correspond à un flux visqueux d'eau ( $E_a \sim 16$  kJ/mol) [4] ; elle peut être déterminée en traçant la viscosité de l'eau en fonction de l'inverse de la température.



**Figure III-32 : Énergies d'activations déduites des mesures effectuées sur des tablettes de porosités différentes et de la poudre de DCCNa. Dans chaque cas, le calcul est effectué pour des constantes de vitesses  $k_1=1/t_f$  et  $k_2 =$  pente initiale de la courbe. La valeur de l'énergie d'activation associée à un flux visqueux d'eau est ajoutée pour comparaison.**

Ceci confirme bien que la cinétique intermédiaire est gouvernée par l'étape d'imbibition de l'eau et non par la dissolution de la poudre. En revanche, si on s'intéresse uniquement à la première partie de la cinétique ( $k_2$ ), l'énergie d'activation est alors proche de celle de la dissolution de la poudre. En effet, la tablette se dissout aux temps courts selon une cinétique d'érosion.

#### 4.4 Cas des tablettes plus poreuses ( $\phi > 20\%$ )

Considérons enfin le dernier régime observé dans le cas des tablettes les plus poreuses ( $\phi > 20\%$ ). La figure 28 montre que la cinétique est très rapide. En fait, la tablette se désintègre quelques secondes après avoir été immergée dans l'eau. Cela entraîne une cinétique de dissolution très proche de celle observée lorsqu'on dissout la poudre de DCCNa (Fig. 33) avec uniquement une différence sur le temps initial d'imbibition.

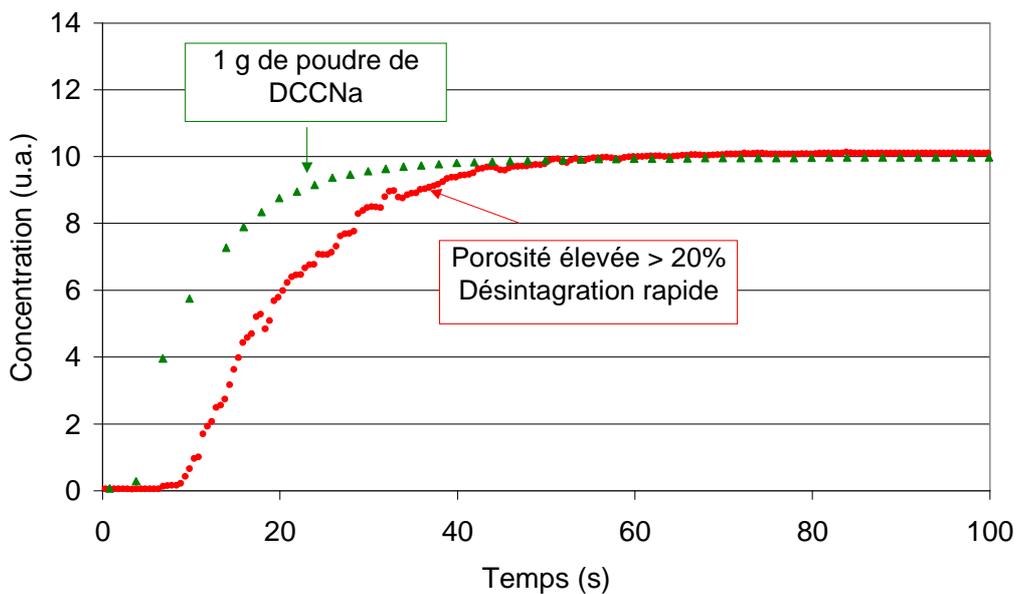


Figure III-33 : Cinétiques de dissolution de 1 g de DCCNa en poudre et d'une tablette de DCCNa de 1 g (porosité > 20 %)

#### 4.5 Conclusion sur les cinétiques de dissolution

Nous avons pu constater l'importance de la vitesse d'imbibition sur les cinétiques de dissolution des tablettes. En effet, les régimes cinétiques varient fortement depuis une désintégration rapide de la tablette jusqu'à une érosion lente selon que la cinétique est gouvernée par la dissolution de la poudre ou par l'imbibition de la tablette. Or, la vitesse d'imbibition est elle-même fortement dépendante de la porosité des tablettes et du rayon des pores qui en découle. À vitesse de dissolution de la poudre constante, le rayon des pores apparaît en fait comme le paramètre critique du passage d'un régime de dissolution à un autre. Du fait de la complexité du réseau poreux des tablettes, il nous est malheureusement difficile de définir une taille caractéristique critique correspondant aux changements de

régimes cinétiques observés. Cependant, la figure 34 montre que le passage d'un régime à un autre est associé à une augmentation brutale du rayon de pore caractéristique.

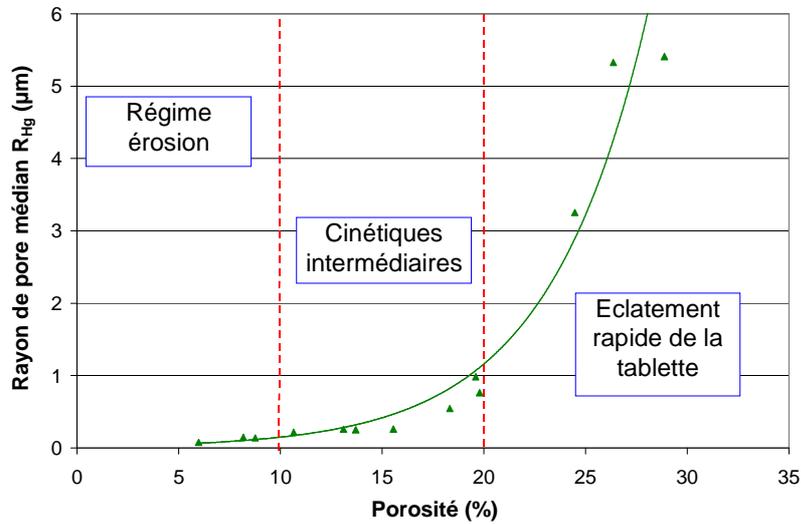


Figure III-34 : Évolution du rayon de pore médian (porosimétrie Hg) en fonction de la porosité des tablettes. Présentation des trois zones correspondantes aux régimes cinétiques observés sur la figure 28.

## 5 Dissolution de tablettes de compositions différentes

### 5.1 Cas particulier des tablettes effervescentes

Nous avons vu dans le chapitre 2 (§ 3.1) qu'une formule industrielle effervescente a été utilisée pour initier cette étude. Nous avons mesuré les cinétiques de dissolution de ces tablettes fabriquées à des porosités croissantes (Fig. 35).

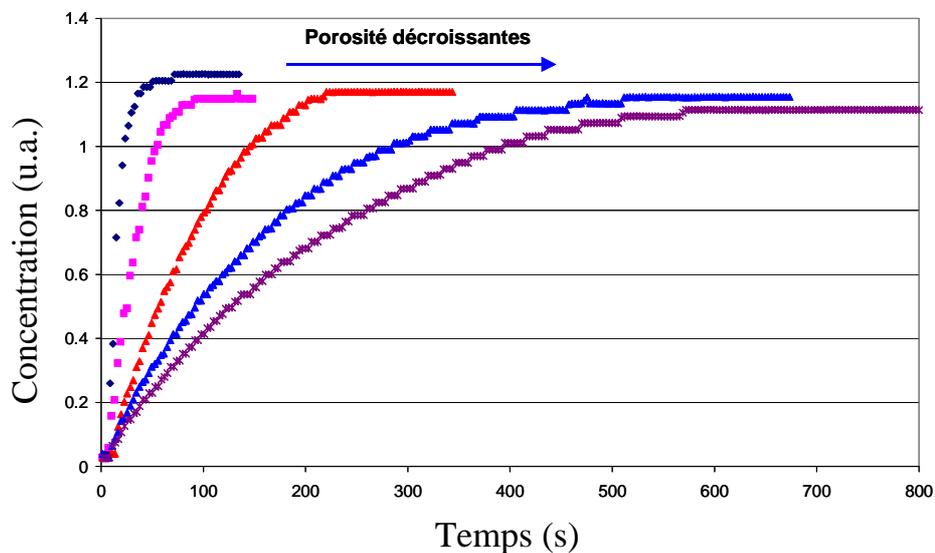


Figure III-35 : Cinétiques de dissolution de pastilles chlorées effervescentes pour des porosités décroissantes de 30 à 10%.

Il est intéressant de noter qu'une cinétique de type « érosion » est observée sur toute la gamme de porosité. Une étude d'épaisseur de la couche imbibée confirme ces mesures car celle-ci reste fine (de l'ordre du mm) tout au long de la dissolution. Par contre, si l'on enlève un des éléments du couple effervescent, on retrouve les trois régimes décrits précédemment. Ce cas particulier illustre parfaitement le rôle du gaz qui peut s'opposer à la pénétration de l'eau en générant une pression dans les pores. Nous voyons aussi que le rôle bénéfique de l'effervescence dans le cas de solutions non agitées peut devenir un frein si une bonne homogénéisation de la solution est déjà assurée par une agitation extérieure.

## 5.2 Étude d'une matrice de STPP (tripolyphosphate de sodium)

Le DCCNa est un des composants utilisés en grande quantité par Eurotab dans la fabrication de tablettes détergentes. Il a donc été choisi pour effectuer l'étude complète des mécanismes d'imbibition et de dissolution. Cependant, d'autres produits sont utilisés en quantité importante ; c'est le cas par exemple du tripolyphosphate de sodium trihydraté (Fig. 36) utilisé en particulier pour ses propriétés adoucissantes de l'eau. Nous voulons vérifier que les conclusions établies dans le cas du DCCNa restent valables sur une autre matrice. La composition du mélange est la suivante :

- STPP : 42%
- Carbonate de sodium : 28.5%
- Percarbonate de sodium : 22%
- Silicate lamellaire : 5%
- PEG 4000 : 3.5%

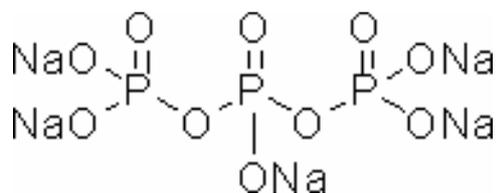
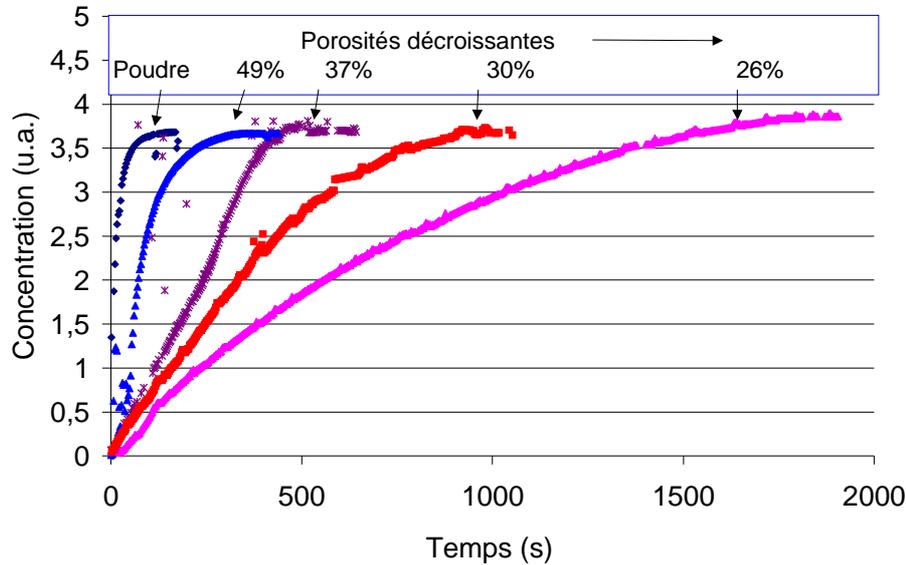


Figure III-36 : Formule développée d'une molécule de STPP

Des tablettes de STPP ont été fabriquées sur la même pastilleuse que les pastilles de DCCNa mais les poinçons ont été recouverts d'un insert EDALIP® (Elastomère de polyuréthane, EPMO) antiadhésif pour éviter les problèmes de collage. La gamme de porosité

étudiée est également différente car, à plus forte pression, le collage était trop important pour fabriquer des tablettes (en particulier, lors de la phase d'éjection de la tablette).



**Figure III-37 : Cinétiques de dissolution de la poudre ou des tablettes de STPP 3,5 H<sub>2</sub>O à différentes porosités**

Nous voyons sur la figure 37 que nous observons les mêmes régimes cinétiques que dans le cas des tablettes de DCCNa. Cependant, les porosités associées aux transitions de régimes cinétiques sont différentes :

- $\phi < 30 \%$  : régime érosion
- $\sim 30 \% < \phi < \sim 50 \%$  : régime intermédiaire
- $\phi > 50 \%$  : désintégration rapide de la tablette

Il apparaît que les porosités des tablettes sont plus élevées dans chaque type de régime. En particulier, un régime érosion est observé pour une porosité d'environ 30% alors que nous avons une désintégration rapide du comprimé dans le cas du DCCNa. De telles différences pourraient éventuellement s'expliquer par de plus petites tailles de pores. C'est pourquoi nous avons effectué des expériences de porosimétrie Hg sur des tablettes à moyennes et fortes porosités (Fig. 38).

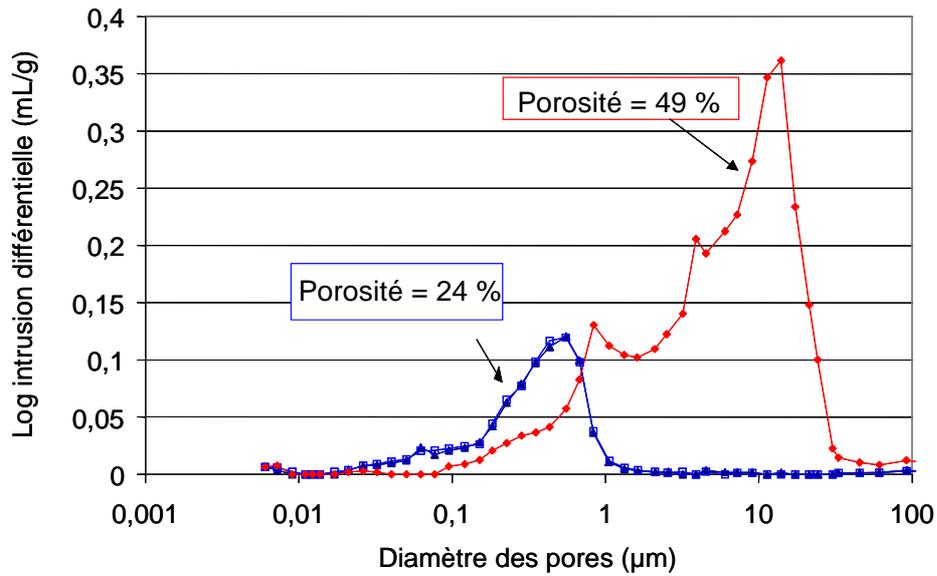


Figure III-38 : Porogrammes (porosimétrie Hg) pour des tablettes de STPP de moyenne et forte porosités.

Nous avons ensuite comparé ces valeurs à celles obtenues pour des tablettes de DCCNa (Fig. 39) et nous voyons que les rayons de pores sont effectivement plus petits que pour le DCCNa à porosité égale. Les cinétiques d'imbibitions sont donc également plus lentes, comme le montre, sur la même figure, la comparaison des rayons de Washburn associés.

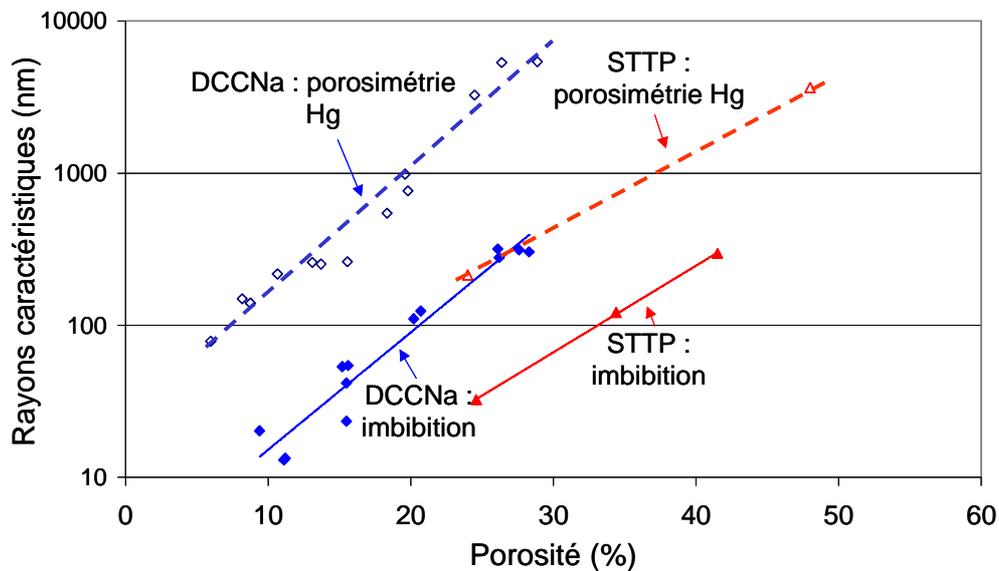


Figure III-39 : Évolution des rayons caractéristiques issus de la porosimétrie Hg (rayons médians en pointillés) et de l'imbibition par la tranche (en ligne continue) par de l'huile silicone pour des tablettes de DCCNa et de STTP.

Nous constatons par contre que l'écart entre le rayon réel et le rayon de Washburn reste sensiblement le même pour les deux types de tablettes. En conclusion, le processus de dissolution global reste le même et les différences observées sur les temps de dissolution résultent de l'obtention de pores plus petits à porosité totale égale dans le cas des tablettes STPP.

## **6 Tentatives préliminaires de contrôle de la structure poreuse**

Nous avons constaté, au cours de cette étude du processus de dissolution d'une tablette, que la taille des pores est un paramètre critique qui gouverne la vitesse d'imbibition des tablettes ainsi que la libération du gaz présent dans les tablettes. La présence des gros pores est favorable à une vitesse d'imbibition élevée et à une libération plus facile du gaz. Cependant, les petits pores sont aussi nécessaires à la tablette pour servir de moteur à la capillarité et pour assurer une bonne cohésion. En effet, à porosité globale égale, il a été montré que les gros pores dégradent la dureté des tablettes [38, 39]. La recherche d'un optimum est donc un exercice délicat. De plus, le contrôle de la taille des pores dans les tablettes est complexe. La dimension des pores résulte en effet de plusieurs facteurs : taille initiale des grains de la poudre ou du mélange de poudres et comportement des grains sous pression : réarrangement, déformation, fragmentation...

Dans un premier temps, nous avons tenté de changer la distribution des tailles de pores des tablettes de DCCNa en utilisant des poudres de granulométries différentes. Nous avons alors pu constater qu'aucune différence n'est observée sur les porogrammes effectués. L'analyse du cycle de compression de ce produit (cf. chapitre2, §1.3) montre que le DCCNa a un comportement fragmentaire (seuil d'écoulement  $P_y = 120 \pm 10$  MPa [21]), ce qui explique l'influence très faible de la granulométrie initiale sur la taille finale des pores car les grains de DCCNa se fragmentent sous pression.

Nous avons alors choisi d'utiliser une approche différente en incorporant à la poudre de DCCNa un matériau connu pour ne pas ou peu se fragmenter. Notre choix s'est porté sur le chlorure de sodium décrit dans la littérature comme ayant un comportement plastique sous compression [40, 41]. Notre but est d'obtenir ainsi une distribution de tailles de pores différente de celles obtenues lors des essais précédents. En effet, les distributions de tailles de pores observées étaient toutes monomodales (Fig. 3 et 38) et de forme proche d'une gaussienne. L'ajout d'un composé, qui ne se fragmente pas et qui va donc créer des zones localement plus hétérogènes, pourrait permettre d'obtenir une distribution multimodale.

Expérimentalement, nous avons utilisé des poudres de NaCl présentant deux types de granulométrie différentes, l'une centrée autour d'une taille moyenne de 350  $\mu\text{m}$ , l'autre autour de 500  $\mu\text{m}$ . Ces deux fractions ont été obtenues par tamisage d'une poudre de distribution de tailles initialement très large. Elles ont ensuite été incorporées à la poudre de DCCNa (de diamètre moyen égal à 500  $\mu\text{m}$ ) à hauteur de 30 %. Le résultat obtenu avec 30 % de NaCl fin est le plus probant. Sur la figure 40, nous voyons que l'ajout de NaCl a en effet généré l'apparition d'une deuxième porosité de taille moyenne centrée autour de 2,5 $\mu\text{m}$ .

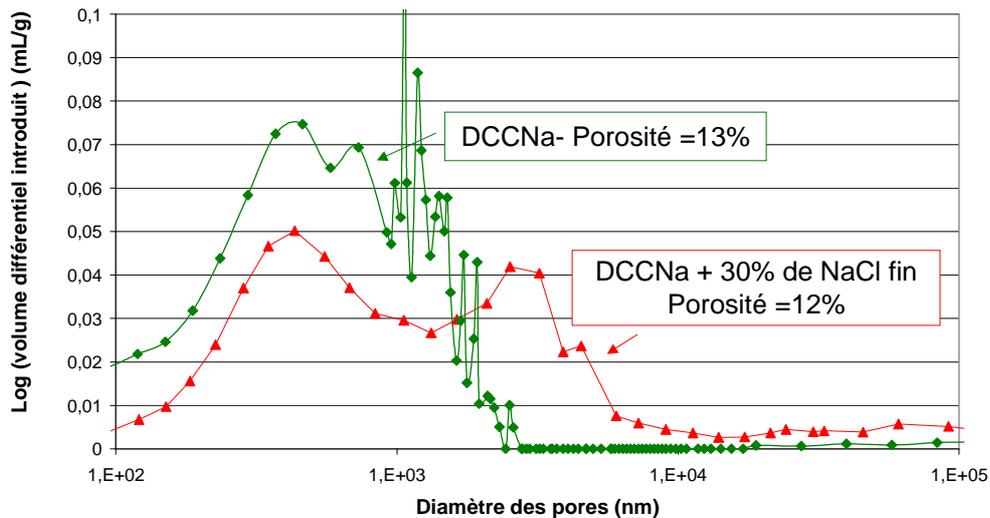


Figure III-40 : Porogrammes obtenus pour une tablette de DCCNa et pour une tablette de DCCNa contenant 30 % de NaCl (porosimétrie Hg)

L'ajout de cette deuxième porosité de taille plus élevée permet d'augmenter la vitesse de dissolution à porosité totale égale (Fig. 41). La forme de la courbe montre que l'imbibition de la tablette (première phase de la cinétique) est accélérée, vraisemblablement grâce aux pores plus gros résultant de l'ajout de NaCl non fragmentaire.

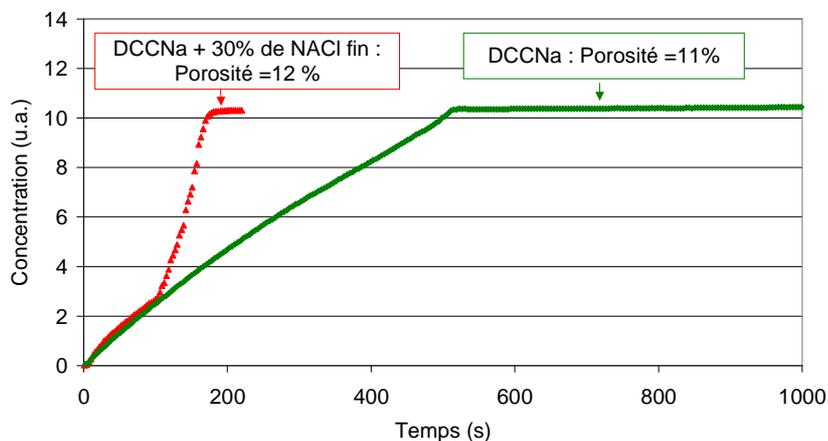
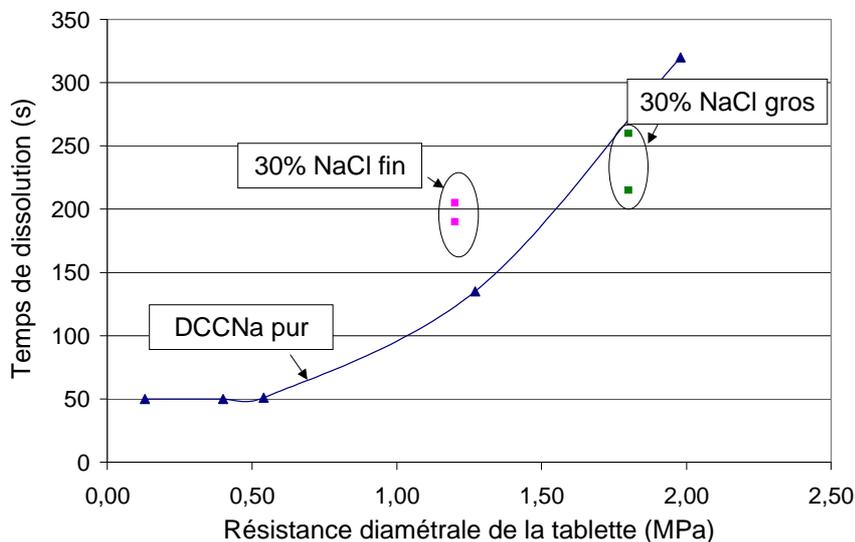


Figure III-41 : Cinétiques de dissolution d'une tablette de DCCNa pur ou de DCCNa contenant 30% de NaCl fin

Ce résultat, qui peut sembler à première vue très positif pour ce qui concerne le temps de dissolution, doit pourtant être nuancé par les mesures de résistance diamétrale des tablettes. En effet, celle-ci est dégradée à la suite de l'ajout de NaCl, particulièrement dans le cas où 30% de NaCl ont été ajoutés. La courbe présentant l'évolution du temps de dissolution en fonction de la résistance diamétrale des tablettes (Fig. 42) montre même que le compromis temps de dissolution / dureté s'est dégradé. Ainsi, à résistance diamétrale équivalente, les tablettes contenant 30% de NaCl fin sont plus lentes à se dissoudre que celles sans NaCl. Formule contenant du NaCl gros permet quant à elle une légère amélioration du compromis car la dureté est moins pénalisée. Cependant, les différences sont faibles.



**Figure III-42 : Évolution du temps de dissolution de tablettes de DCCNa contenant ou pas de NaCl en fonction de la résistance diamétrale des tablettes**

Ces résultats restent très préliminaires et permettent juste de montrer qu'un contrôle de la structure poreuse via l'étude des propriétés des poudres sous compression est possible. Par contre, un travail important reste à effectuer sur la recherche d'une structure poreuse optimisant le rapport vitesse de dissolution / dureté des tablettes.

## **7 Conclusion**

La dissolution des tablettes poreuses est un processus complexe qui met en jeu à la fois des mécanismes d'imbibition d'un matériau par un liquide et de dissolution de la poudre. Nous avons vu qu'il est possible de modéliser les cinétiques d'imbibition dans les tablettes malgré la complexité de la structure poreuse. En particulier, la loi de Washburn, établie à

l'origine pour décrire la succion capillaire, permet de comprendre les cinétiques d'imbibition dans le milieu poreux et met l'accent sur l'importance du rayon des pores et des propriétés du fluide (viscosité, tension de surface..). Il a été également possible d'adapter cette loi dans le cas où une tablette totalement immergée subit une imbibition par toutes ses faces, entraînant un piégeage partiel du gaz qu'elle contient. De même, l'ajout d'un terme de dissolution linéaire a permis d'étendre la modélisation au couplage de la dissolution et de l'imbibition.

Cette compréhension des cinétiques d'imbibition nous a, par la suite, permis d'identifier trois régimes cinétiques de dissolution bien distincts : une désintégration rapide pour les pastilles les plus poreuses, un régime érosion pour les plus compactes et un régime intermédiaire entre ces deux extrêmes. Nous avons vu que le passage de l'un à l'autre de ces régimes est gouverné par la compétition entre vitesse de dissolution de la poudre et vitesse d'imbibition. Ces conclusions, déduites des études réalisées sur les pastilles de DCCNa, ont été étendues à d'autres matrices telles que le tripolyphosphate de sodium.

Enfin, et uniquement à titre de perspectives, nous avons présenté quelques résultats sur le contrôle de la porosité des tablettes par la formulation de mélanges de poudres. À terme, une amélioration du compromis dureté-temps de dissolution des tablettes pourrait être envisagée par ce biais.



# Chapitre IV : Rôle du tensioactif dans les cinétiques de dissolution



## **IV Rôle du tensioactif dans les cinétiques de dissolution**

L'étude de la dissolution des tablettes de DCCNa, effectuée au chapitre 3, nous a permis de mettre en évidence le rôle clé de l'étape d'imbibition du poreux dans le processus de désagrégation et de dissolution des tablettes. Nous allons désormais tenter de comprendre le rôle du tensioactif dans ce mécanisme. En effet, les membres de l'entreprise Linossier, à l'origine de ce projet, ont observé un allongement du temps de dissolution des pastilles de chlore (DCCNa) lorsque du tensioactif SDS (dodécyl sulfate de sodium) est ajouté à la formule pour promouvoir un effet nettoyant en plus de la fonction première désinfectante.

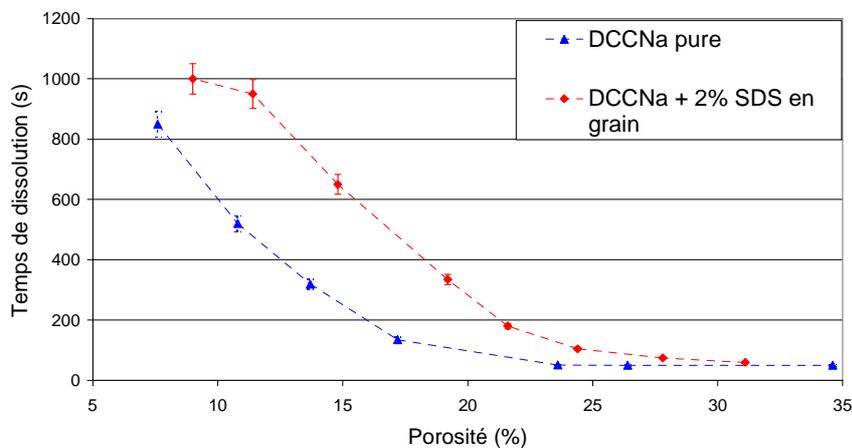
Dès 1972, Werner Lowenthal [8] décrivait dans un article de revue les effets parfois antagonistes du tensioactif sur les temps de dissolution de tablettes pharmaceutiques. Ainsi, de manière fréquente, du tensioactif est ajouté à la composition d'un comprimé ou d'un bain de dissolution pour améliorer la dissolution de produits peu hydrosolubles [7]. Dans certains cas, au contraire, le tensioactif agirait comme un inhibiteur de l'effet d'agents désintégrant [9] et ralentit la désintégration de comprimés. L'hypothèse avancée dans ce dernier cas est la formation d'un gel (ou d'une phase cristal-liquide lyotrope eau-tensioactif) qui s'opposerait au gonflement des agents d'éclatement et à la pénétration de l'eau au sein du comprimé. Cependant, nous n'avons trouvé aucune étude approfondie expliquant le rôle ralentisseur du tensioactif dans la dissolution d'une tablette à des teneurs aussi faibles que 2 %.

Dans ce chapitre, nous allons donc commencer par quantifier les effets de l'ajout de 2% de SDS sur les deux principaux critères d'optimisation d'une tablette : le temps de dissolution et la dureté, pour préciser le rôle du tensioactif. Ensuite, une étude paramétrique de plusieurs tensioactifs permettra de sélectionner les différents critères influant le temps de dissolution : nature du tensioactif, concentration, granulométrie.... En particulier, nous tenterons de savoir si une réaction chimique tensioactif-matrice peut être envisagée. Enfin, nous examinerons plus précisément le rôle du tensioactif dans l'étape déterminante de l'imbibition du milieu poreux par l'eau. Pour cela, des expériences d'imbibition par des solutions dissolvantes ou non dissolvantes seront effectuées sur des tablettes avec ou sans tensioactif. L'impact de la présence de SDS sur les vitesses d'imbibition sera étudié plus précisément afin de comprendre les causes du ralentissement.

# 1 Étude préliminaire d'une tablette de DCCNa contenant 2 % de SDS

## 1.1 Cinétiques de dissolution

Des tablettes contenant 2 % de SDS granulés sont fabriquées conformément au protocole décrit dans le chapitre 2. En faisant varier la pression appliquée sur le lit de poudre, des tablettes de porosités croissantes sont fabriquées et leurs dissolutions en phase aqueuses sont mesurées par conductimétrie. Les temps de dissolution obtenus sont alors comparés à ceux des tablettes de DCCNa pur (Fig. 1).



**Figure IV-1 : Évolutions comparées des temps de dissolution de pastilles de DCCNa pur (bas) et de DCCNa contenant 2 % de SDS (haut) en fonction de la porosité. Les lignes pointillées sont uniquement des guides pour les yeux**

Nous voyons que l'effet ralentisseur du tensioactif observé sur les pastilles industrielles est toujours visible dans le cas de ces pastilles « modèles » contenant uniquement du DCCNa et, le cas échéant, du tensioactif. À des porosités inférieures à 20 % (les pastilles industrielles ayant des porosités de l'ordre de 13 %), le tensioactif retarde fortement la dissolution. Par exemple, pour une pastille contenant 15 % de porosité, le temps de dissolution s'allonge de 4 à 10 minutes.

Dans un premier temps, nous avons voulu savoir si l'allongement de ce temps de dissolution a une incidence sur les différents régimes de dissolution correspondant aux trois gammes de porosité identifiées au chapitre 3. Nous avons donc comparé les cinétiques de dissolution des tablettes contenant 2 % de SDS avec celles contenant uniquement du DCCNa

et identifié de nouvelles porosités encadrant les différents régimes décrits dans le chapitre précédent (Fig. 2).

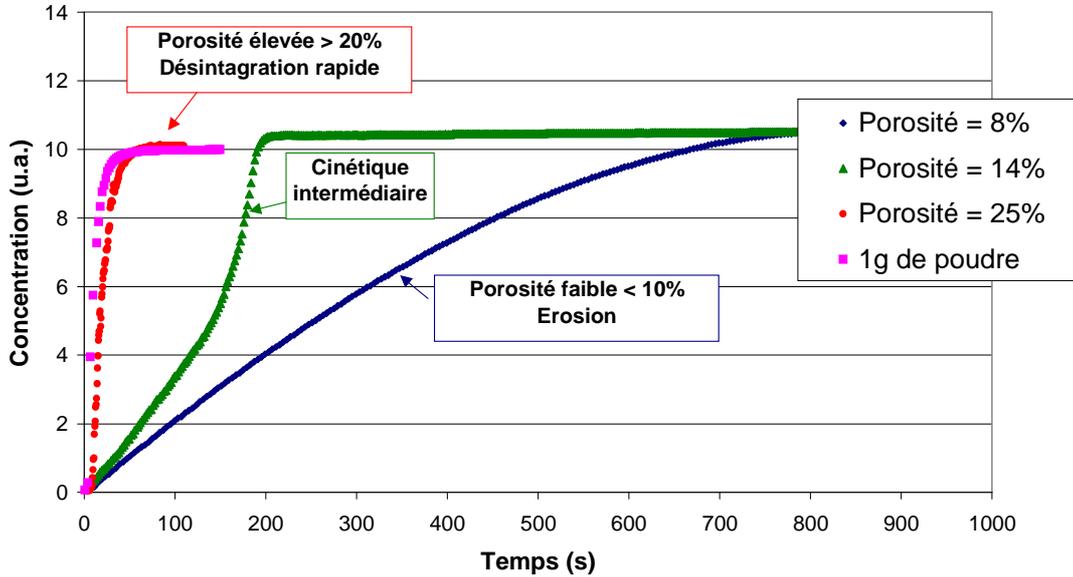


Figure 2 a : Cinétiques de dissolution de tablettes de DCCNa pur (système étudié au chapitre 3)

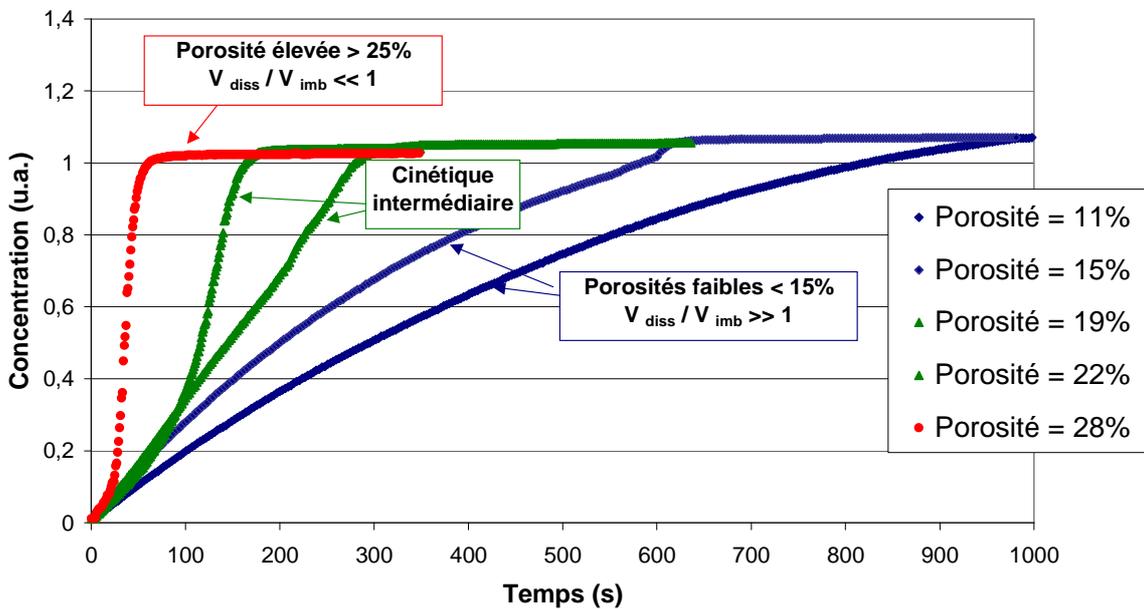


Figure IV-2 b : Cinétiques de dissolution de tablettes contenant 98% de DCCNa et 2% de SDS en grains.

Le tableau 1 récapitule les différentes cinétiques observées en fonction de la porosité des tablettes. Nous voyons que les porosités limites sont décalées vers des valeurs plus élevées lorsque du SDS est ajouté au DCCNa. Le régime dit « d'érosion », correspondant aux

temps de dissolution les plus élevés apparaît pour de plus faibles valeurs de la porosité. En conséquence, pour une porosité donnée, les temps de dissolution s'allongent en présence de SDS.

Cinétique Type de tablettes	Erosion limitée par la dissolution de la poudre	Cinétique intermédiaire	Désintégration rapide limitée par l'imbibition
DCCNa pure	$\phi < 10 \%$	$10 \% < \phi < 20 \%$	$\phi > 20 \%$
DCCNa +2 % SDS	$\phi < 15 \%$	$15 \% < \phi < 25 \%$	$\phi > 25 \%$

Tableau IV-1 : Porosités limites des différents régimes cinétiques décrits au chapitre 3

Il paraît alors tentant de fabriquer des tablettes plus poreuses afin d'éviter un allongement de la dissolution. Bien entendu, ce choix peut conduire à une diminution de la dureté des tablettes et impliquer par conséquent un transport et une manipulation des tablettes moins aisés (risque d'effritement ou de rupture). Dans le prochain paragraphe, nous mesurerons la résistance des tablettes avec et sans SDS afin de savoir si une augmentation de la porosité est possible sans entraîner une dégradation importante de la dureté.

## 1.2 Résistance diamétrale des tablettes

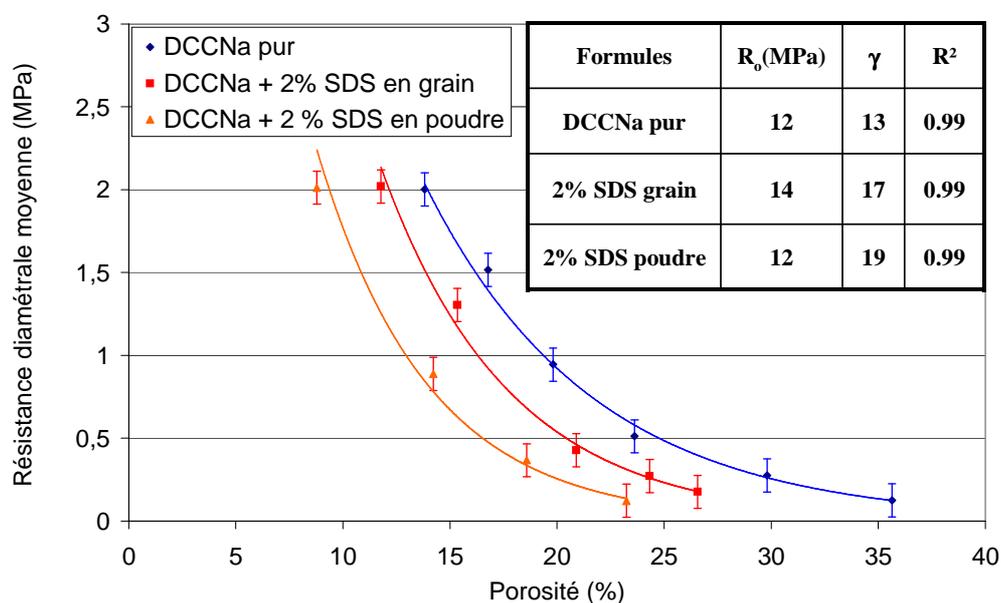
La résistance diamétrale des tablettes est mesurée pour des tablettes contenant du DCCNa et éventuellement 2 % massique de SDS en grain (diamètre moyen = 900  $\mu\text{m}$ ) ou en poudre (diamètre moyen = 175  $\mu\text{m}$ ). Nous voyons sur la figure 3 que pour toutes les formules, la résistance diamétrale des tablettes augmente lorsque la porosité diminue. De plus, on note qu'à une porosité donnée, la résistance est diminuée par la présence de SDS. Pour une étude plus précise, les courbes ont été paramétrées par la relation empirique de Ryshkewitch-Duckworth [42, 43]:

$$R_d = R_0 e^{-\gamma\phi} \quad (1)$$

où  $\Phi$  est la porosité des tablettes (de valeur comprise entre 0 et 1),  
 $R_0$ , la résistance diamétrale quand la porosité tend vers 0  
 et  $\gamma$ , une constante quantifiant la difficulté à former des liaisons entre les particules.  
 (Plus cette valeur est grande, moins la tablette formée est cohésive)

Tout d'abord, nous pouvons constater que nos données expérimentales sont correctement décrites par cette loi. Les résultats du paramétrage conduisent à des valeurs de  $\gamma$  qui varient de 13 à 19 lorsque le SDS est ajouté à la poudre de DCCNa. Ceci atteste d'une

moins grande cohésion des tablettes en présence de SDS. Il semble donc que les liaisons interparticulaires entre les grains de SDS et le DCCNa sont moins fortes qu'entre les grains de DCCNa. Par ailleurs, il apparaît également que, pour une même quantité de SDS et à porosité égale, les tablettes sont moins cohésives lorsque le SDS utilisé est initialement sous sa forme « poudre ». Ceci peut se comprendre par la plus forte valeur de la surface spécifique du SDS sous forme de poudre ( $0,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) par rapport à celle développée par le SDS en grain ( $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (voir la description des matières premières en annexe). En effet, cette plus grande surface implique une plus grande surface de l'interface SDS-DCCNa probablement moins cohésive.

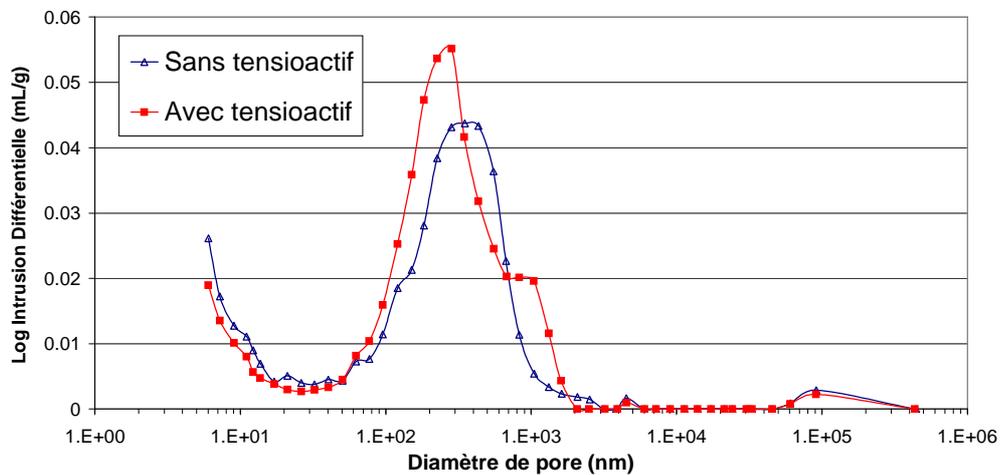


**Figure IV-3 : Évolution des résistances diamétrales de tablettes de DCCNa contenant ou non 2% massique de SDS en grains ou en poudre en fonction de la porosité**

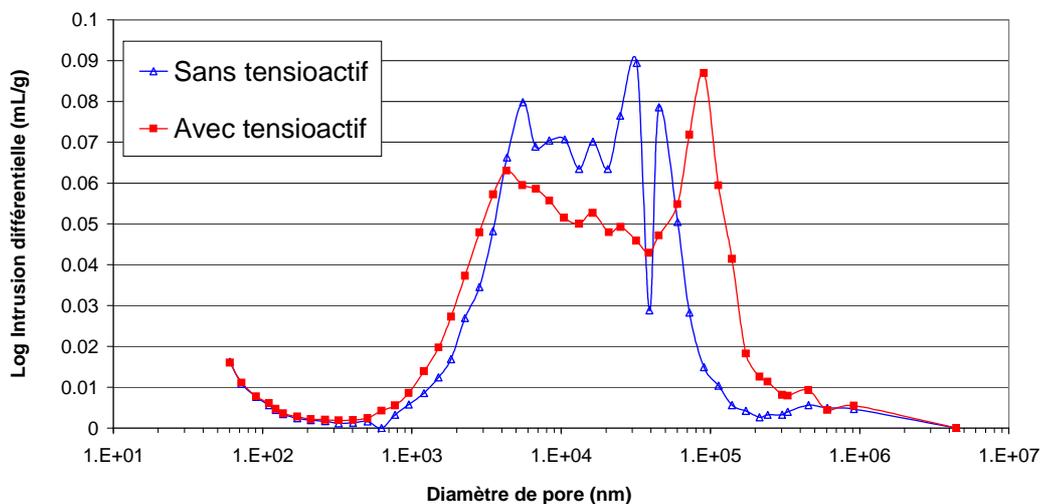
Bien que généralement la diminution de la dureté des tablettes s'accompagne d'une diminution du temps de dissolution, l'ajout de tensioactif au DCCNa entraîne, paradoxalement, à la fois une diminution de la dureté et un allongement du temps de dissolution. Si l'étude des poudres et des propriétés mécaniques des tablettes a été traitée plus en détail dans la thèse de Florence Chantraine [21], nous avons choisi d'approfondir l'étude de l'impact de la présence du tensioactif sur le processus de dissolution. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'éventualité d'une modification de la structure poreuse des pastilles dites « sèches » en présence de tensioactif.

### 1.3 Caractérisation de la porosité

Nous avons vu, dans le chapitre 2, l'importance de la porosité sur la dissolution des tablettes ; c'est pourquoi il est intéressant de caractériser ces nouvelles tablettes contenant du SDS. En effet, l'incorporation de 2 % de SDS dans la tablette peut modifier le comportement sous pression du mélange et avoir pour conséquence la fabrication de comprimés ayant des distributions de tailles de pores différentes. En particulier, il est connu que les grains de SDS ont un comportement plastique, c'est-à-dire qu'ils se déforment et fluent sous la pression [44]. Nous allons examiner si cette propriété a un effet significatif sur la porosité globale de la tablette lorsque le tensioactif n'est incorporé qu'à hauteur de 2 % massique dans la tablette.



**Figure IV-4 : Porogrammes de tablettes avec et sans tensioactif à 9 % de porosité (obtenus par porosimétrie mercure)**



**Figure IV-5 : Porogrammes de tablettes avec et sans tensioactif à 20 % de porosité (obtenus par porosimétrie mercure)**

Sur les figures 4 et 5, nous constatons qu'aucun effet majeur n'est visible sur les programmes des tablettes avec ou sans tensioactif, qu'elles soient de faible ou de forte porosité. Cette observation est confirmée par la mesure de la perméabilité des pastilles qui n'est pas modifiée par la présence du tensioactif (Fig. 6). En effet, les perméabilités des tablettes contenant du tensioactif suivent la même loi exponentielle de variation avec la porosité que celles mesurées sur les tablettes de DCCNa pur et décrites dans le chapitre précédent.

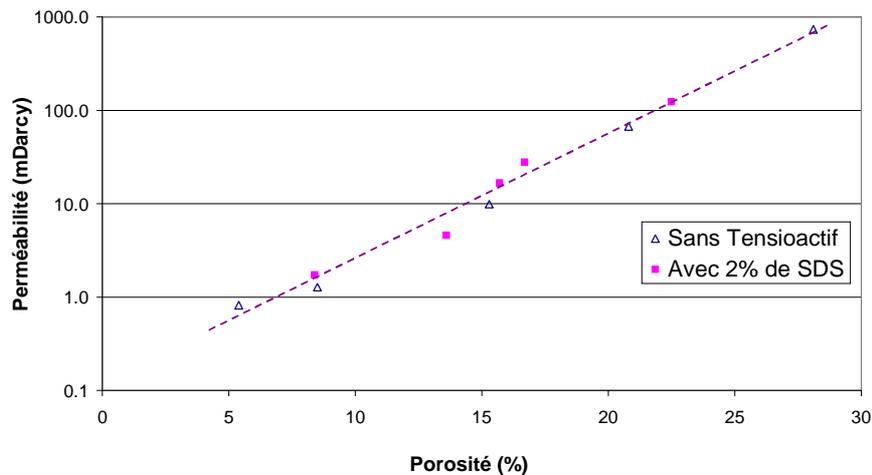


Figure IV-6 : Évolution de la perméabilité avec la porosité pour des tablettes avec et sans tensioactif

Il n'est donc pas possible d'expliquer l'effet du tensioactif par une modification de la structure de la tablette sèche. Une étude plus approfondie de la dissolution des pastilles avec tensioactif est donc nécessaire. Dans un premier temps, une étude paramétrique du rôle du tensioactif, en faisant varier la nature, la concentration et la granulométrie du tensioactif ainsi que la nature de la matrice, permettra de savoir si cet effet est propre au couple SDS-DCCNa ou bien généralisable à d'autres couples impliquant un tensioactif.

## **2 Étude paramétrique de différents tensioactifs et matrices**

Classiquement, les tensioactifs sont subdivisés en différentes catégories en fonction de leur charge ou encore de leur HLB (cf. chapitre 1). Afin de savoir si l'effet ralentisseur du tensioactif est spécifique à une ou plusieurs catégories, une étude paramétrique a été effectuée en collaboration avec Florence Chantraine (GEFSOD) au début de ce projet [45]. La formule

simplifiée industrielle a été utilisée comme formule de base pour cette étude et nous avons remplacé le SDS par des tensioactifs de natures et de concentrations variées (tableau 2).

Teneur (% massique) en :	Formule sans tensioactif	Formule avec tensioactif
DCCNa	80	78
Tensioactif	0	2
Bicarbonate de sodium	12	12
Acide adipique	7	7
Croscarmellose	1	1

**Tableau IV-2 : Formules industrielles simplifiées utilisées pour l'étude paramétrique sur le tensioactif**

Le choix des tensioactifs s'est effectué en collaboration avec l'entreprise Linossier et a été guidé par leur fréquence d'utilisation au sein des formules classiquement utilisées en détergence. Nous présenterons dans cette partie les résultats obtenus lors des mesures des cinétiques de dissolution. Une étude de la résistance diamétrale complète ces résultats et peut être consultée dans la thèse de Florence Chantraine [21]. Brièvement, il est montré dans ce document que la présence des différents tensioactifs testés n'entraîne jamais une augmentation de la dureté des comprimés même si l'effet négatif sur la cohésion est plus marqué dans le cas des tensioactifs de la famille des Lauryl sulfates. Un ralentissement des cinétiques de dissolution ne pourra donc pas être expliqué par une augmentation de la dureté des tablettes en présence du tensioactif et il faudra plutôt rechercher une explication dans les mécanismes d'imbibition ou de dissolution décrits dans le chapitre précédent.

## 2.1 Effet de la nature (charge, HLB) du tensioactif

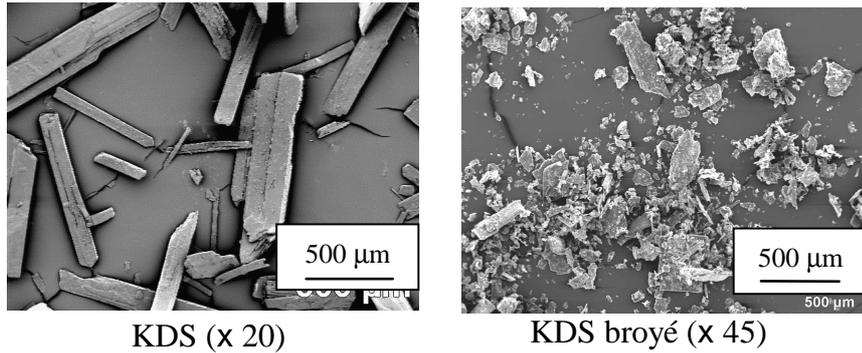
### 2.1.1 Description des tensioactifs testés

Dans un premier temps, nous avons gardé la teneur en tensioactif constante et égale à 2 % dans la formule de base. Nous avons alors fait varier la nature du tensioactif en testant des tensioactifs de charge, de contre-ions et de HLB variables (cf. descriptif dans le tableau 3).

Nature	Nom	Nom commercial	Fournisseur
Lauryl sulfate anionique HLB = 40	Dodecyl sulfate de sodium (SDS)	TEXAPON® K 12 Grain	Cognis
Lauryl sulfate anionique		TEXAPON® K 12 Poudre	
Lauryl sulfate anionique	Dodecyl sulfate de potassium (KDS)	NIKKOL KLS®	Nikko Chemicals Co., Ltd
Copolymère anionique HLB =13	Polycarboxylate de sodium (copolymère de l'anhydride maléique et du diisobutylene)	GEROPON® T36	Rhodia
Cationique HLB ~ 7	Dimethyldioctadecyl ammonium bromide	DDAB	K&K
Non ionique HLB = 16	Ether polyglycolique d'alcool gras (C16-C18)	GENAPOL® T250	Clariant
Sucroester non ionique HLB = 3	Sucrose distearate	DUB SE 3S	Stearinerie Dubois Fils
Sucroester non ionique HLB = 5	Sucrose distearate	DUB SE 5S	
Sucroester non ionique HLB = 11	Sucrose stearate	DUB SE 11S	
Sucroester non ionique HLB =16	Sucrose palmitate	DUB SE 16P	

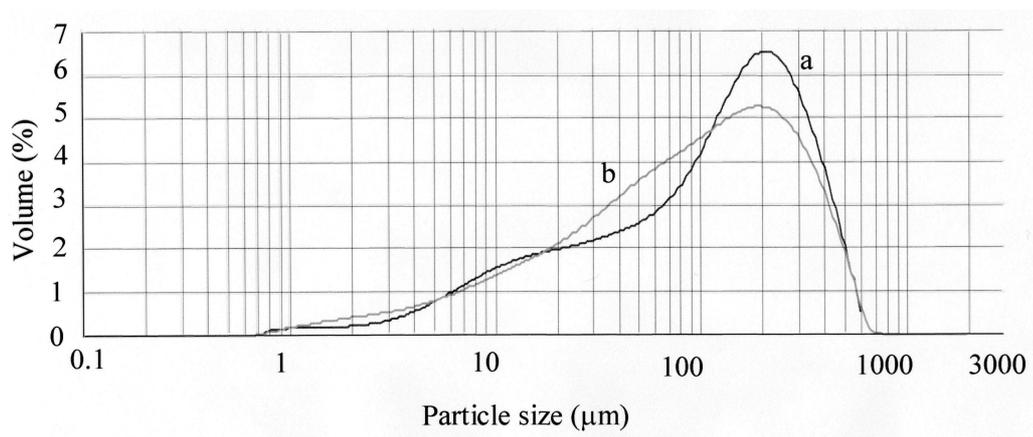
**Tableau IV-3 : Descriptif des tensioactifs testés lors de l'étude paramétrique**

Tous ces tensioactifs, à l'exception du KDS, sont vendus sous forme de particules quasi-sphériques. Le KDS, qui se présente commercialement sous forme d'aiguilles, est donc broyé avant introduction dans le mélange pour que la forme de ses grains se rapproche davantage d'une forme sphérique (Fig.7).



**Figure IV-7 : Cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) des grains de KDS avant et après broyage**

La granulométrie du KDS après broyage est similaire à celle du SDS commercial en poudre (Fig. 8).



a = poudre de SDS et b = KDS broyé

**Figure IV-8 : Granulogrammes du SDS en poudre et du KDS broyé (F. Chantraine)**

### 2.1.2 Résultats sur les temps de dissolution

Sur les figures 9 à 11, nous pouvons mesurer les effets de l'ajout de tensioactifs variés sur les temps de dissolution des tablettes. Dans chaque cas, le tensioactif n'est ajouté qu'à 2 % et nous observons systématiquement une augmentation des temps de dissolution par rapport aux tablettes sans tensioactif. Ce ralentissement des cinétiques est, dans tous les cas, d'autant plus marqué que les porosités des tablettes sont faibles. L'effet ralentisseur observé précédemment avec le SDS ne semble donc pas être spécifique à un type de tensioactif donné. Il est par ailleurs difficile de trouver une corrélation entre la valeur du HLB et le temps de dissolution, pour une porosité donnée (Fig. 11).

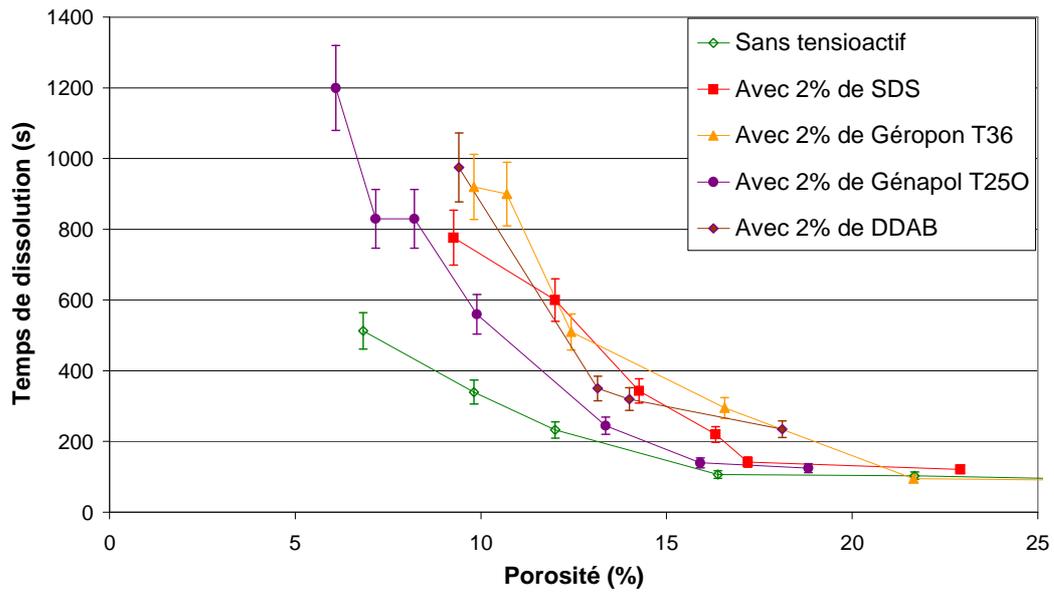


Figure IV-9: Évolution des temps de dissolution en fonction de la porosité des tablettes contenant des tensioactifs de nature variable

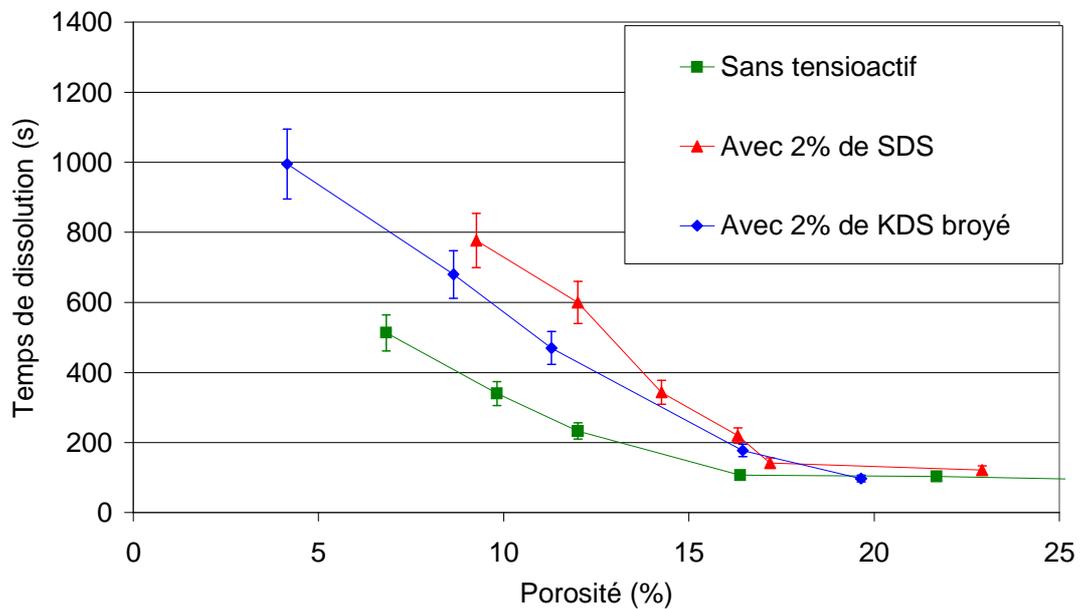


Figure IV-10 : Temps de dissolution en fonction de la porosité des tablettes contenant des lauryl-sulfates avec deux contre-ions différents (SDS et KDS)

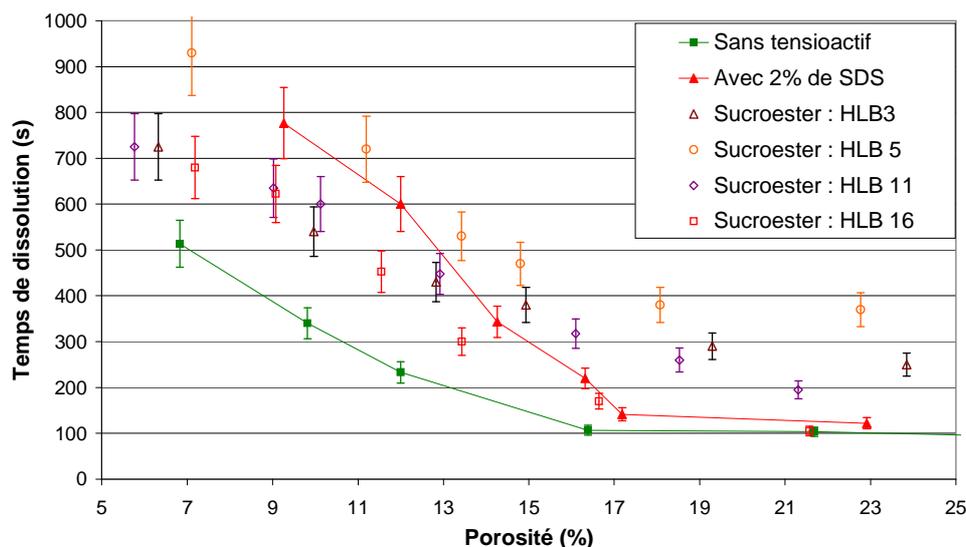
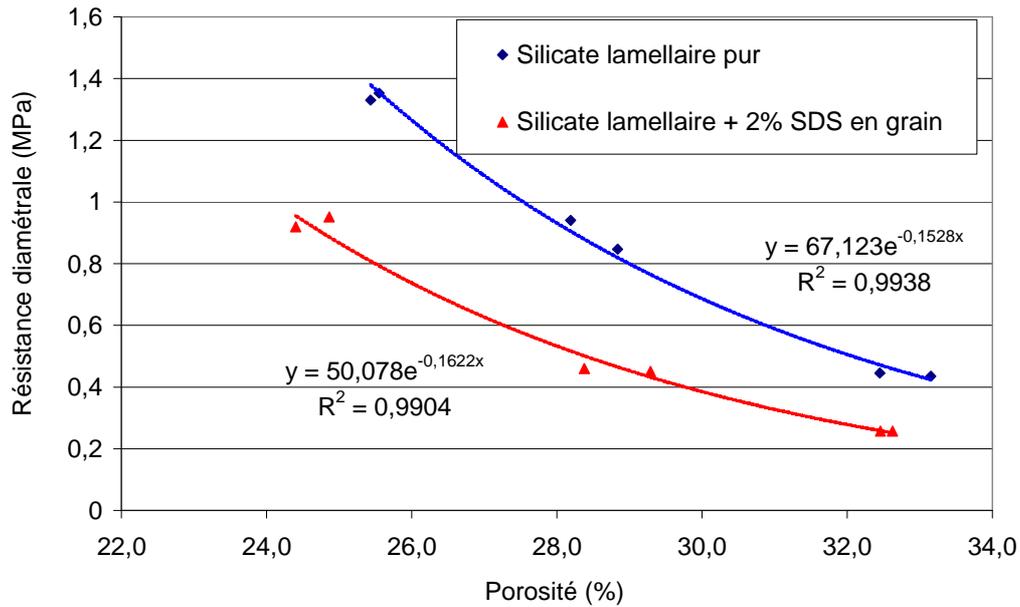


Figure IV-11 : Evolution des temps de dissolution en fonction de la porosité des tablettes contenant des sucroesters de HLB variables

## 2.2 Étude d'une nouvelle matrice : le silicate lamellaire

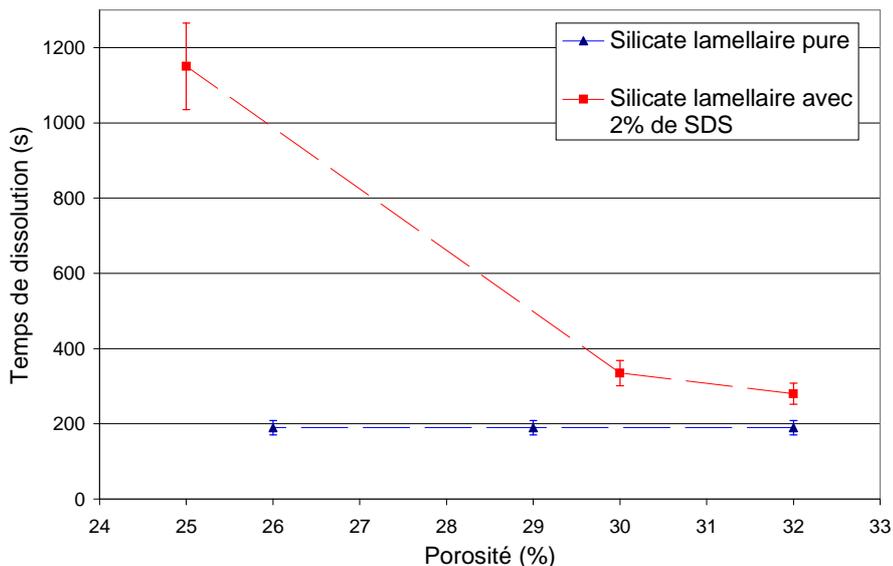
Le paragraphe précédent a montré que l'effet ralentisseur du SDS est observé également avec d'autres tensioactifs. De la même façon, il est naturel de s'interroger sur le rôle de la matrice et de tester un autre système. Notre choix s'est porté sur un disilicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) car ces produits entrent de plus en plus fréquemment dans la composition de détergents où ils peuvent, par exemple, remplacer partiellement ou totalement les phosphates dans des formules plus écologiques. De plus, il s'agit de molécules hydrosolubles comparables au DCCNa en terme de vitesse de dissolution.

Le produit utilisé dans cette étude est un silicate lamellaire SKS-6 granulaire (diamètre médian = 600  $\mu\text{m}$ ) fourni par Clariant. Ce produit a une densité pycnométrique élevée ( $\sim 2,4 \text{ g/cm}^3$ ), ce qui explique que les porosités ( $\phi = 1 - \frac{d_{\text{tablette}}}{d_{\text{pycno}}}$ ) des tablettes testées soient plus élevées car nous avons travaillé avec des densités finales de tablettes proches de celles des tablettes de DCCNa. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la présence de SDS sur la résistance diamétrale des tablettes. Comme dans le cas du DCCNa, nous voyons que les résistances diamétrales diminuent avec l'ajout de SDS (Fig. 12). Le paramétrage de nos données par l'équation de Ryshkewitch (équation 1) montre que la résistance diamétrale théorique à porosité nulle  $R_0$  est plus faible (50,08 MPa) et que le paramètre  $\gamma$  attestant de la difficulté à former des liaisons augmente (16,22) par rapport aux valeurs trouvées pour le système sans tensioactif ( $R_0 = 67,12 \text{ MPa}$  ;  $\gamma = 15,28$ ).



**Figure IV-12 : Évolution de la résistance diamétrale des tablettes de silicate lamellaire avec et sans SDS en fonction de la porosité. Les courbes sont paramétrées par l'équation de Ryshkewitch (courbes continues).**

Enfin, nous avons mesuré les temps de dissolution des tablettes avec (2 %) et sans SDS en fonction de leur porosité. Contrairement au DCCNa, les temps de dissolution ont été mesurés sans grille, en maintenant une agitation suffisamment forte pour que la tablette de silicate soit en permanence entraînée par le flux de liquide. En effet, si aucune agitation supplémentaire n'est effectuée lorsque la tablette est déposée sur la grille, il se forme un amas mou très lent à se dissoudre.



**Figure IV-13 : Évolution des temps de dissolution de tablettes de silicate lamellaire avec et sans SDS en fonction de la porosité. Les traits pointillés sont uniquement des guides pour les yeux.**

La figure 13 illustre que dans ce cas également, la présence de SDS ralentit la cinétique de dissolution par rapport au composé pur. Cet effet est peu marqué quand la porosité des tablettes est élevée comme nous l'avons déjà mentionné pour les tablettes de DCCNa.

### 2.3 Effet de la granulométrie et de la concentration en SDS

Le ralentissement des cinétiques de dissolution n'est donc pas spécifique au couple DCCNa-SDS. Il est par conséquent très peu probable que l'explication du ralentissement proviennent de réactions chimiques entre les molécules mises en jeu. Une explication physico-chimique, provenant de la nature amphiphile des molécules ajoutées, est en revanche envisageable. Avant d'approfondir cette piste, nous avons défini plus précisément la problématique en effectuant une étude complémentaire de la granulométrie et de la concentration en SDS au sein de la tablette.

Dans un premier temps, nous avons comparé les résultats obtenus pour différentes granulométries (sous forme de grains de diamètre  $\sim 800 \mu\text{m}$ , que nous nommerons désormais « SDS en grains ou granulés », ou sous forme de poudre de diamètre  $\sim 200 \mu\text{m}$ , que nous nommerons par la suite « SDS en poudre ») de SDS incorporé dans la tablette. Dans les deux cas, la dissolution est ralentie par rapport au DCCNa pur mais dans une moindre mesure lorsque le tensioactif est en poudre (Fig. 14).

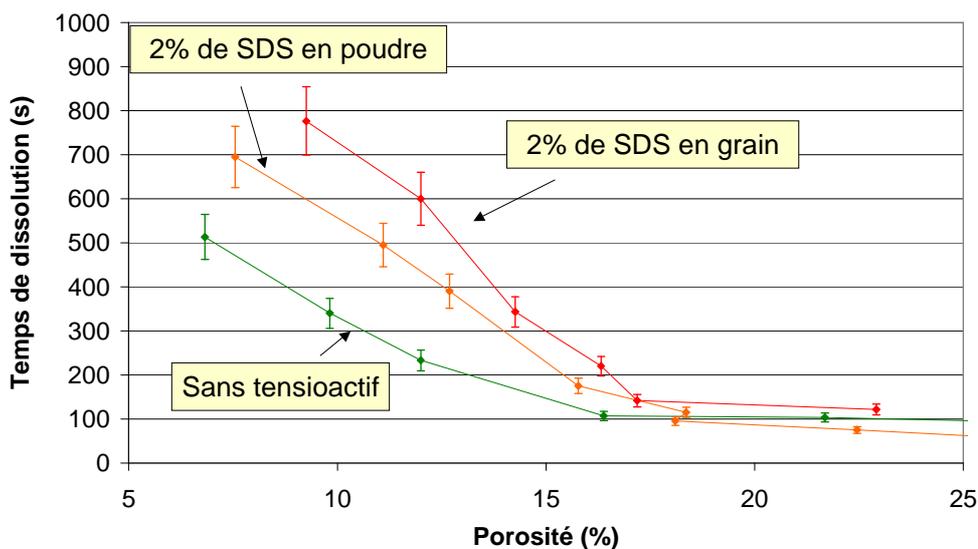


Figure IV-14 : Evolution des temps de dissolution des tablettes en fonction de la porosité et de la granulométrie du SDS

Ceci s'explique probablement par la résistance diamétrale plus faible de la tablette quand le SDS est en poudre. En effet, sur la figure 15, nous voyons que les temps de dissolution exprimés en fonction de la résistance diamétrale des tablettes sont très proches pour les pastilles contenant 2 % de SDS, et ce quelle que soit la granulométrie du tensioactif.

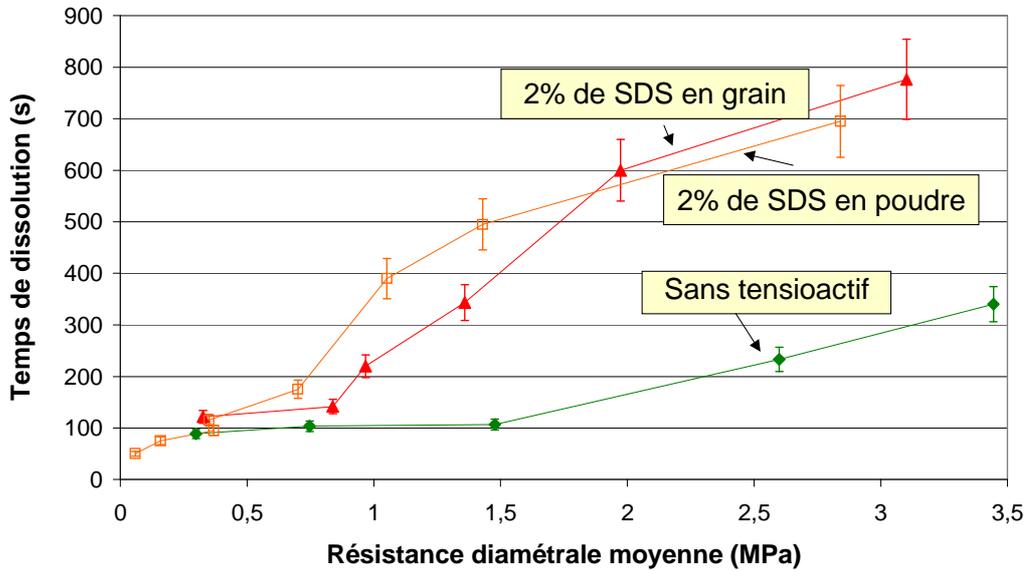


Figure IV-15 : Évolution des temps de dissolution des tablettes en fonction de la résistance diamétrale des tablettes

Enfin, nous avons mesuré l'évolution des temps de dissolution pour des concentrations croissantes (de 0,5 à 10 % massique) de SDS granulé au sein des pastilles. L'effet ralentisseur devient significatif dès 1 % et il atteint un maximum à 2 % (Fig. 16).

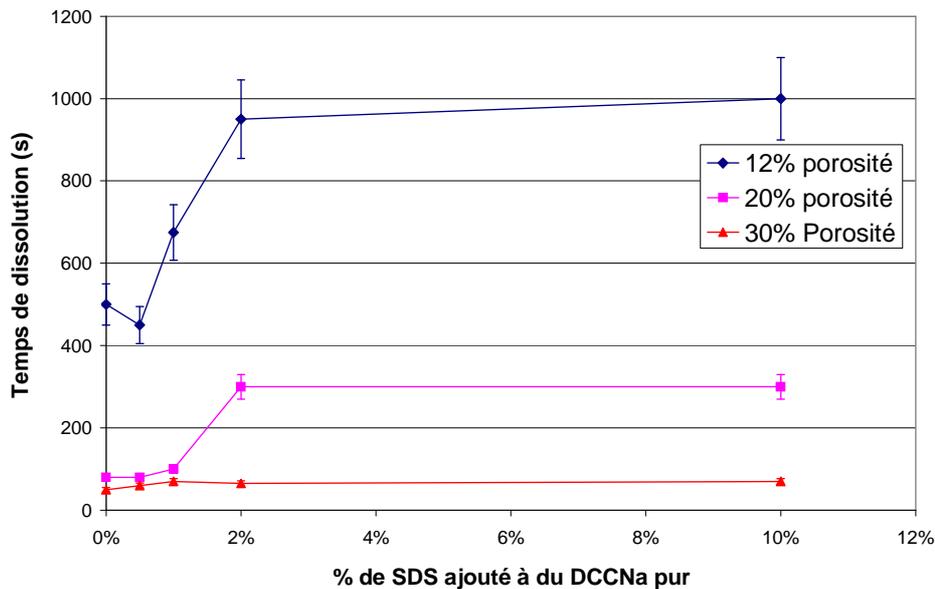


Figure IV-16: Effet de la teneur en SDS dans la tablette sur les temps de dissolution de compacts de différentes porosités.

De façon surprenante, l'augmentation importante de la concentration (jusqu'à 10 %) n'amplifie pas le phénomène. Dans la suite de l'étude, nous travaillerons à cette valeur seuil de 2 % qui correspond aussi à la teneur utilisée dans les pastilles chlorées industrielles. Il est possible que cette valeur conduise, lors de la dissolution, à une concentration en tensioactif au sein des pores qui soit suffisante pour que le tensioactif joue pleinement son rôle ralentisseur. Nous reviendrons sur cette notion un peu plus loin dans ce chapitre.

### **3 Étude de l'imbibition d'une tablette contenant 2% de SDS**

L'étude paramétrique préliminaire a montré que l'effet ralentisseur n'est pas imputable au seul couple DCCNa-SDS. Il nous a donc paru pertinent de chercher la cause du ralentissement dans le mécanisme d'imbibition et dans les propriétés tensioactives des additifs plutôt que d'approfondir les éventuelles réactions chimiques pouvant éventuellement se produire entre le SDS et le DCCNa ou un de ses produits d'hydrolyse. Le système contenant 98% de DCCNa et 2% de SDS en grain nous servira de base pour cette étude.

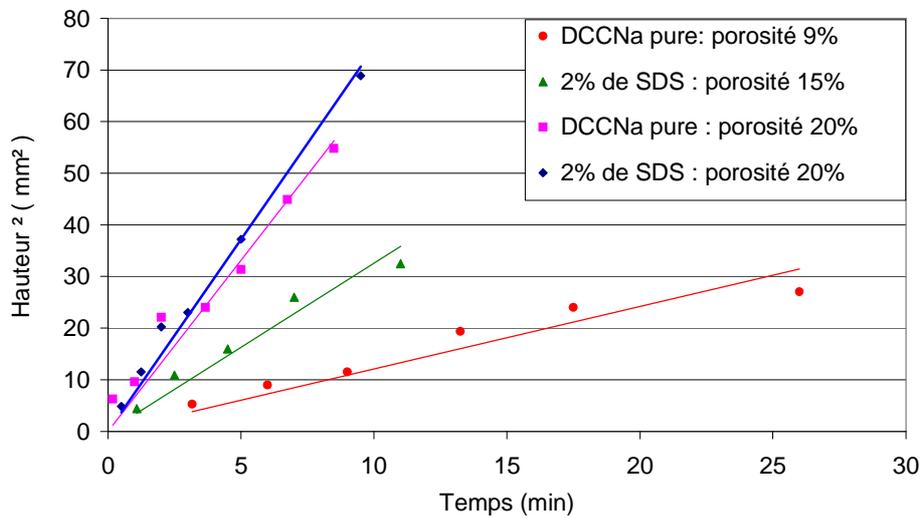
Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au mécanisme d'imbibition car celui-ci a été identifié comme critique dans le chapitre 3. Lors de la caractérisation de la structure poreuse de tablettes avec ou sans tensioactif, nous avons obtenu des valeurs similaires de perméabilité au gaz pour des tablettes de même porosité. En conséquence, il semble logique de penser que la seule imbibition des tablettes par un liquide non dissolvant ne soit pas perturbée par la présence des grains de tensioactif. Pour vérifier cette hypothèse, les tablettes sont imbibées dans un premier temps par une solution d'huile de silicone. De cette façon, l'imbibition peut se produire sans qu'il y ait dissolution et donc modification de la structure poreuse. Les deux processus sont donc ici découplés.

Nous évaluons la validité de la loi de Washburn (Eq. 2) pour ces nouvelles tablettes contenant du tensioactif en vérifiant la linéarité de la hauteur imbibée au carré en fonction du temps. Nous rappelons ici l'expression établie par Washburn [12]:

$$h^2 = \frac{R_w \gamma \cos\theta}{2 \eta} t = D_w t \quad (2)$$

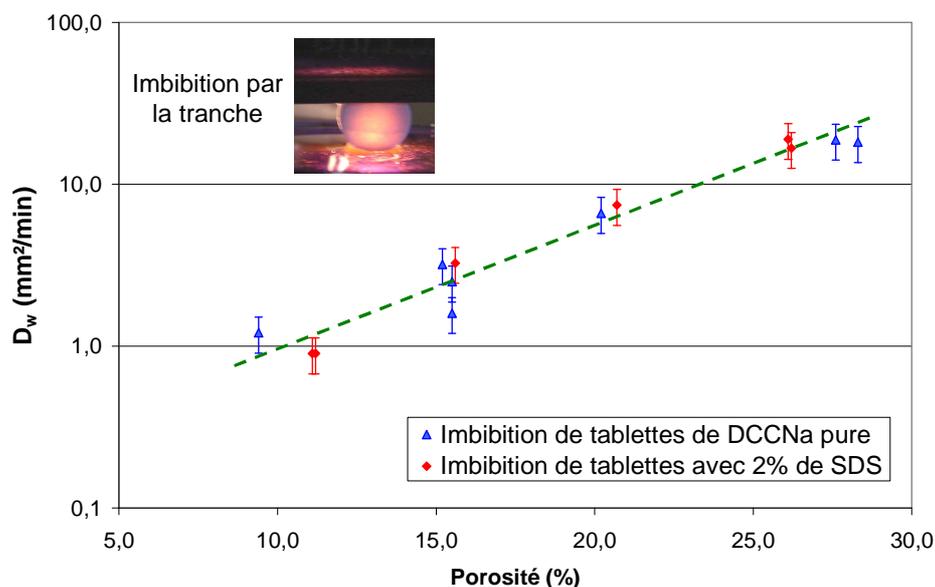
Où :  $h$  est la hauteur imbibée  
 $R_w$ , le rayon caractéristique de Washburn  
 $\gamma$  la tension de surface du liquide

$\theta$ , l'angle de contact  
 $\eta$ , la viscosité du liquide  
 $D_w$ , le coefficient de diffusion de Washburn  
 $t$ , le temps



**Figure IV-17 : Évolution temporelle du carré de la hauteur d'imbibition (par la tranche) par de l'huile de silicone dans des tablettes avec et sans tensioactif et de porosité variable**

Sur la figure 17, nous voyons que, comme dans le cas des tablettes ne contenant pas de tensioactif (cf. chapitre 3 pour une étude détaillée), la loi de Washburn est applicable pour décrire la cinétique d'imbibition de tablettes contenant 2 % de SDS. Le coefficient d'imbibition  $D_w$  (de dimension égale à celle d'un coefficient de diffusion), déduit de la figure 17, est présenté en fonction de la porosité de tablettes avec et sans tensioactif sur la figure 18.



**Figure IV-18 : Évolution du coefficient d'imbibition  $D_w$  (par la tranche) par de l'huile de silicone de tablettes avec et sans tensioactif en fonction de la porosité**

Aucune différence significative n'est perceptible entre les deux types de pastilles. L'augmentation du temps de dissolution d'une pastille contenant 2% de SDS ne provient donc pas d'une modification de l'imbibition qui serait due à une altération du réseau poreux. Par contre, il est très possible que cela ne soit pas le cas en présence d'eau.

En effet, dans un tel cas, la dissolution est alors couplée à l'imbibition et nous avons vu dans le chapitre 3 que le processus d'imbibition est plus lent. De plus, le tensioactif dissout modifie les propriétés de mouillage de l'eau (cf. chapitre 1) et il est probable que cet effet modifie la cinétique globale.

#### 4 Couplage de l'imbibition et de la dissolution

L'expérience d'imbibition par la tranche menée avec de l'huile silicone est répétée avec de l'eau. Une fois de plus, la cinétique d'imbibition suit une loi de Washburn (Fig. 19) et nous pouvons en déduire des coefficients d'imbibitions  $D_w$  pour les tablettes de différentes porosités.

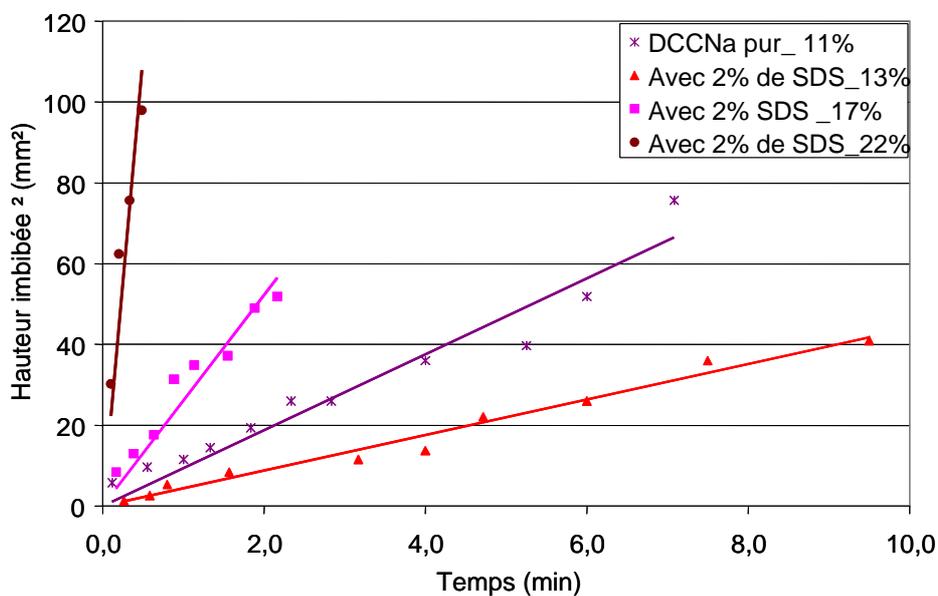


Figure IV-19 : Évolution temporelle du carré de la hauteur d'imbibition (par la tranche) par de l'eau dans des tablettes avec et sans tensioactif et de porosité variable

Par rapport à l'huile de silicone, la situation dans l'eau est différente car le liquide imbibe et dissout simultanément la tablette. Contrairement au cas précédent, un ralentissement de la cinétique d'imbibition est alors visible en présence de tensioactif quelle que soit la porosité des tablettes (Fig. 20).

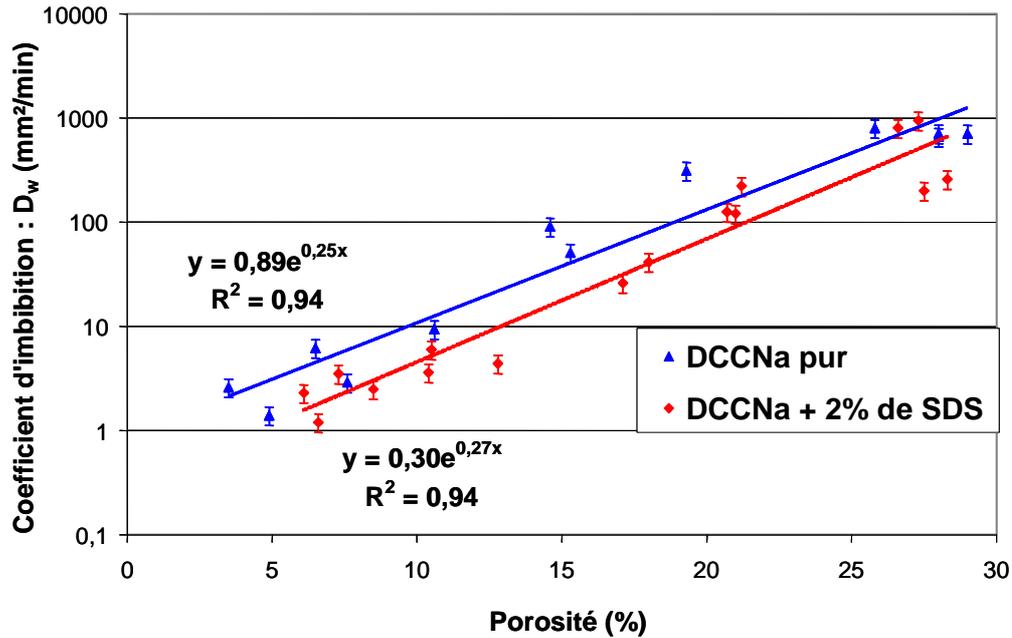


Figure IV-20 : Évolution du coefficient d'imbibition  $D_w$  (par la tranche) par de l'eau de tablettes avec et sans tensioactif en fonction de la porosité

Ce ralentissement paraît néanmoins faible comparativement aux différences de temps de dissolution mesurées entre les pastilles sans et avec tensioactifs. Il est possible que l'effet du tensioactif soit minimisé du fait de la technique expérimentale utilisée (imbibition de tablettes fines par la tranche). En effet, le gaz occlus ne joue pas, dans ce cas, son rôle ralentisseur identifié dans le chapitre précédent, et les cinétiques d'imbibition sont donc plus rapides. Expérimentalement, une immersion totale des pastilles a donc été effectuée pour se placer dans les conditions de la dissolution. Le tableau 4 permet de se convaincre rapidement que contrairement à ce qui est observé avec un liquide non-dissolvant (dans ce cas l'isopropanol), l'imbibition d'une tablette avec tensioactif est ralentie en présence d'eau.

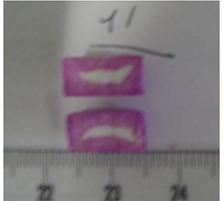
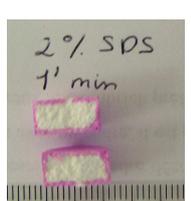
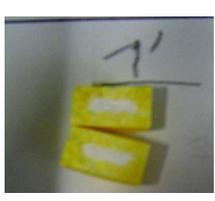
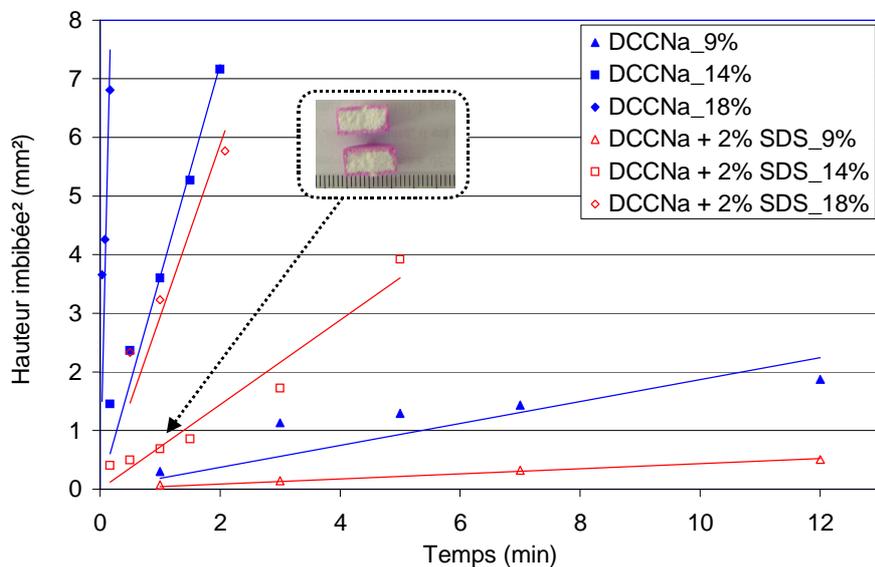
Tablette	DCCNa pur	DCCNa + 2% SDS	DCCNa pur	DCCNa + 2% SDS
Solvant	Eau	Eau	Isopropanol	Isopropanol
Imbibition après 1 min				

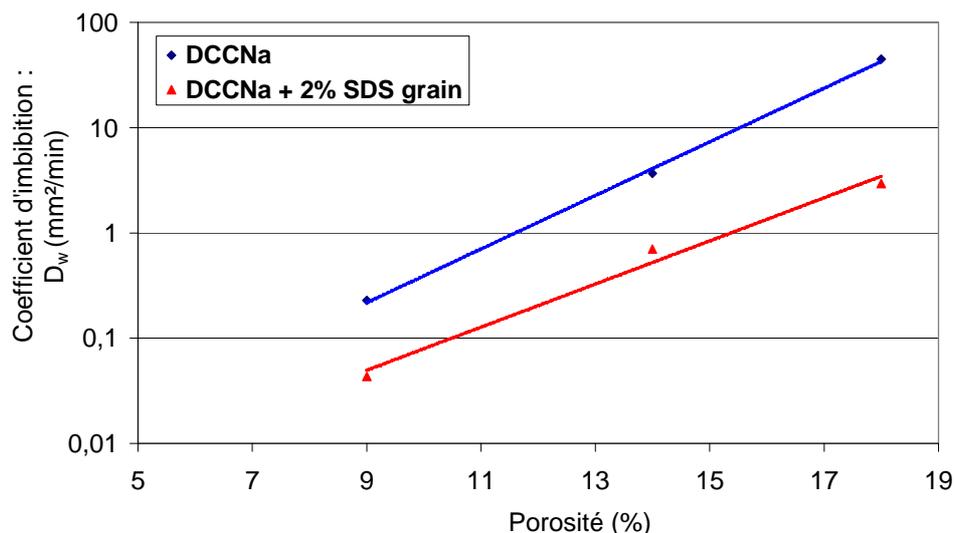
Tableau IV-4 : Photographies comparatives de l'imbibition de tablettes de porosité 13% par de l'eau ou de l'isopropanol coloré

Nous avons utilisé ici l'isopropanol au lieu de l'huile de silicone car il est plus facilement colorable et sa progression peut donc être observée au cœur de la pastille dans les expériences d'immersion totale (ce qui n'est pas le cas du silicone dont la coloration s'est avérée trop légère). Sur cet exemple, des tablettes de même porosité sont plongées dans une solution pendant 1 minute, avant de prendre une photo de la tranche des tablettes sectionnées. De manière plus précise, les cinétiques d'imbibition en immersion totale dans l'eau sont mesurées pour des tablettes de porosité et de composition variables. Une nouvelle fois, il est possible d'appliquer la loi de Washburn bien que des écarts soient observés aux temps longs du fait de la dissolution simultanée de la poudre (Fig.21).



**Figure IV-21 : Évolution temporelle du carré de la hauteur d'imbibition (en immersion totale) par de l'eau dans des tablettes avec et sans tensioactif et de porosité variable**

Il est donc là encore possible de déduire, pour chaque tablette, un coefficient d'imbibition  $D_w$  (Fig. 22). Conformément à notre hypothèse, l'effet ralentisseur du tensioactif est beaucoup plus marqué qu'il ne l'était en imbibant la pastille par la tranche (environ d'un facteur 10), ce qui explique l'allongement important du temps de dissolution.



**Figure IV-22 : Evolution comparée des coefficients d'imbibition de tablettes avec et sans tensioactif en immersion totale dans l'eau, en fonction de la porosité.**

Il reste maintenant à comprendre les raisons de ce ralentissement de l'imbibition. L'équation de Washburn (Éq. 2) identifie les paramètres critiques de la vitesse d'imbibition. Par exemple, nous voyons que la tension de surface et l'inverse de la viscosité du solvant sont directement proportionnels au coefficient  $D_w$ . Ces paramètres peuvent varier en fonction de la concentration en SDS dans les pores. Ainsi, nous avons vu au chapitre 2 (Fig. II-20) que la tension de surface d'une solution de SDS passe de  $\sim 70$  à environ  $\sim 32$  mN/m lorsque la concentration en SDS passe de 0 à sa C.M.C.

Cette diminution de la tension superficielle peut expliquer un ralentissement d'un facteur 2 en présence de tensioactif. Cependant, cette explication n'est pas suffisante car le ralentissement observé est d'un facteur 10. La viscosité d'une solution de SDS est également dépendante de la teneur en tensioactif et peut aussi contribuer au retard mesuré. Il est ainsi possible qu'au voisinage des grains de SDS, ou en amont du front d'imbibition, des concentrations élevées en SDS induisent une augmentation importante de la viscosité.

Dans un premier temps, nous regarderons si la présence du SDS en grain dans la tablette augmente l'effet ralentisseur par rapport à une tablette dans laquelle le SDS est réparti de manière plus homogène. En effet, les grains peuvent favoriser l'apparition de zones localement riches en tensioactifs. Ensuite, nous nous intéresserons à l'effet ralentisseur du tensioactif lorsque celui-ci est présent dans l'eau imbibant la tablette et non à l'état de poudre solide au sein de la tablette. Enfin, nous évaluerons l'effet du tensioactif sur la viscosité de la solution aqueuse mais aussi sur la formation éventuelle de suspensions ou de phases cristallines de fortes viscosités au sein des pores. Le rôle possible du tensioactif dans une

modification des propriétés de mouillage de la poudre sera également rapidement abordé en se basant sur des exemples de la littérature.

## **5 Compréhension de l'effet ralentisseur du SDS sur l'imbibition**

### **5.1 Tablettes contenant du SDS adsorbé sur la poudre de DCCNa**

Le tensioactif a un effet certain sur les cinétiques d'imbibition mais ce rôle est-il lié uniquement aux propriétés du tensioactif en solution ou bien est-il amplifié par l'incorporation du tensioactif à la tablette sous forme de granulés ? Pour vérifier ce premier point, nous avons choisi de préparer des tablettes contenant du tensioactif réparti de manière homogène sur la poudre de DCCNa.

#### **5.1.1 Fabrication des tablettes**

Une solution aqueuse concentrée en SDS (25 % massique) a été dispersée sur du DCCNa à l'aide d'un vaporisateur manuel de façon à ce que 2 % massique de SDS soit incorporé à la poudre de DCCNa. Pendant tout le procédé, la poudre est agitée à l'aide d'un mélangeur à pales Kenwood de façon à assurer une répartition uniforme du DCCNa et du SDS. Ensuite, la poudre est séchée sur lit fluidisé à 30°C pendant 30 minutes afin de limiter au maximum la dissolution possible du pourtour des grains de DCCNa. Enfin, la poudre est maintenue en étuve à 30°C pendant une nuit pour qu'elle retrouve son niveau d'hydratation initial. En effet, nous avons observé des problèmes de collage pendant la phase de compression lorsque la poudre est trop sèche. Le même procédé est effectué sur du DCCNa avec de l'eau pure afin de s'assurer que le procédé n'altère pas les propriétés de la poudre et de la tablette finale.

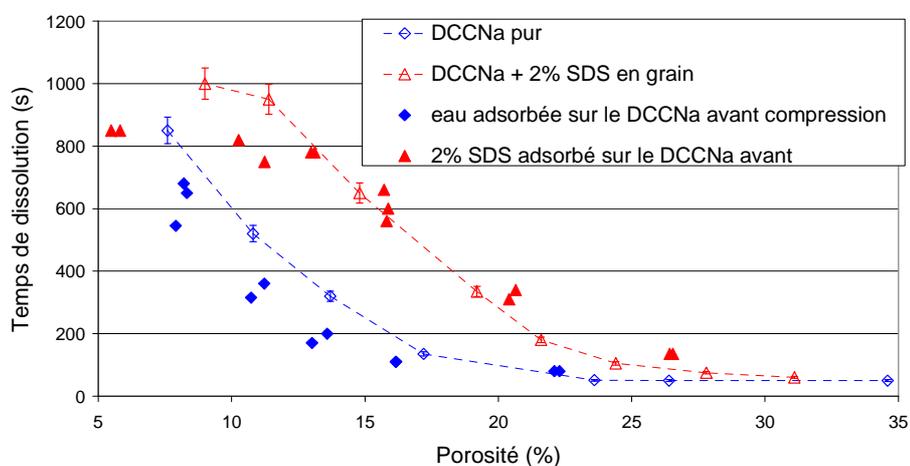
Un suivi de la teneur en eau des poudres pendant ces différentes étapes a été effectué à l'aide d'une thermobalance maintenue à 95°C pendant 2 heures. Les résultats (tableau 5) confirment que la teneur en eau des pastilles après le cycle adsorption/séchage est identique à la teneur en eau initiale.

Historique de l'échantillon	Teneur en eau (% massique)	Remarque
Aucun (poudre témoin industrielle)	13,10	D'après une analyse thermogravimétrique (ATG), ce % correspond à l'eau libre plus une molécule d'eau liée par molécule de DCCNa
Mouillage par de l'eau	17,88	
Mouillage puis séchage en lit fluidisé et en étuve à 30°C	13,30	Retour au niveau d'hydratation initial

**Tableau IV-5 : Suivi de la teneur en eau au cours du processus d'adsorption d'eau sur la poudre de DCCNa (extrait sec à 95°C pendant 2 heures)**

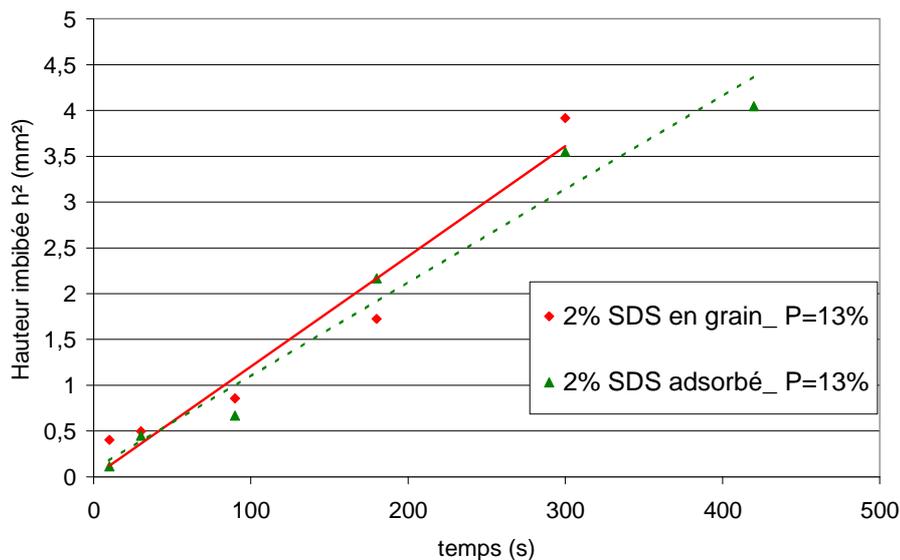
### 5.1.2 Cinétiques d'imbibition et de dissolution des tablettes

La mesure du temps de dissolution des tablettes avec du SDS adsorbé montre qu'il existe toujours un effet retard dû à la présence de SDS (Fig. 23). Cet effet est quantitativement très proche de celui mesuré pour les tablettes contenant du SDS en grain. On peut noter également que les différences de vitesses de dissolution entre les tablettes de DCCNa pur et celles contenant du tensioactif sont moins marquées aux très faibles porosités. En effet, la dissolution de la tablette s'effectue alors selon un processus d'érosion. Or, nous avons montré dans le chapitre 3 que la vitesse de dissolution est liée, dans ce cas, à la vitesse de dissolution de la poudre car il n'y a pas d'imbibition de la tablette par l'eau. Il n'est donc pas surprenant que l'effet du tensioactif soit moins important.



**Figure IV-23 : Évolution des temps de dissolution en fonction de la porosité pour des tablettes fabriquées à partir des poudres initiales (lignes pointillées) ou à partir des poudres ayant subi**

De plus, on peut noter que la présence de grains de SDS allonge légèrement le temps de dissolution car ceux-ci fluent sous pression et forment des amas très denses plus lents à dissoudre que le DCCNa [21]. Cependant, sur pratiquement toute la gamme de porosité, l'effet de SDS en grain ou adsorbé est très proche. Ceci est confirmé par le suivi de la cinétique d'imbibition lorsque des tablettes contenant du tensioactif adsorbé sont immergées dans de l'eau (Fig. 24). L'incorporation de SDS sous la forme de granulés solides n'est donc pas une condition nécessaire au ralentissement de l'imbibition. Il est même surprenant de voir que les temps de dissolution et les vitesses d'imbibition sont sensiblement les mêmes. À ce stade de l'étude, il paraît très probable que le SDS ne joue son rôle ralentisseur qu'une fois dissout et en solution dans l'eau présente dans les pores des tablettes. Dans ce cas, le même ralentissement de la cinétique devrait être observé en immergeant des tablettes de DCCNa pur dans une solution aqueuse contenant déjà du SDS dissout. Les résultats de ces expériences sont décrits dans le prochain paragraphe.



**Figure IV-24 : Évolution temporelle du carré de la hauteur d'imbibition (en immersion totale) par de l'eau dans des tablettes de porosité égale à 13% et contenant 2% de SDS en grains ou adsorbé**

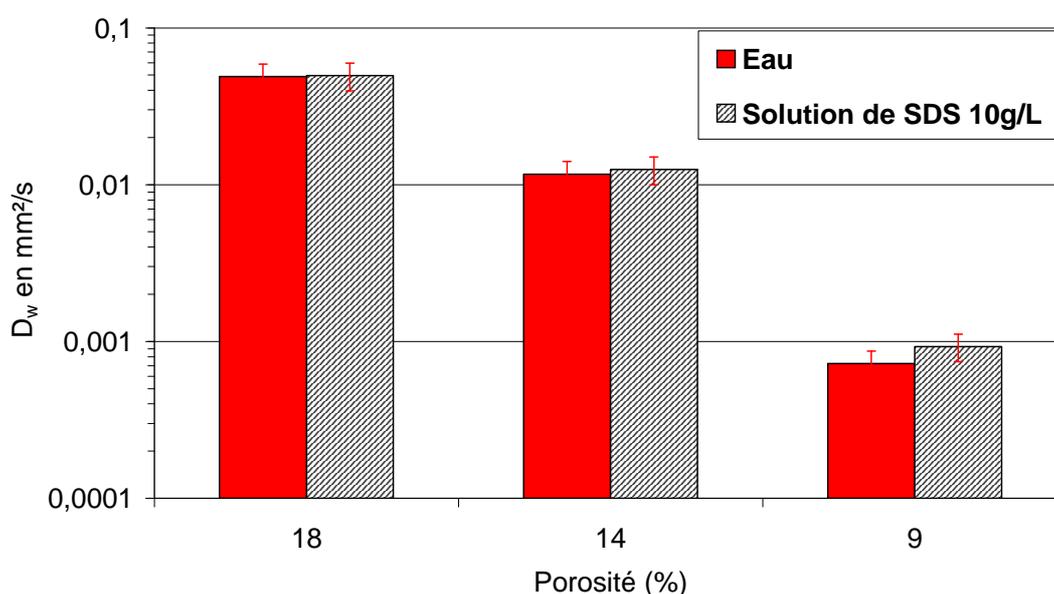
## 5.2 Étude de l'imbibition par une solution de tensioactif

### 5.2.1 Imbibitions de tablettes de DCCNa avec et sans SDS

Des tablettes sont immergées totalement dans des solutions aqueuses contenant 0, 4 ou 10 g/L de SDS (supérieures à la C.M.C). Les cinétiques d'imbibition sont alors mesurées dans le cas de tablettes sans tensioactif ou avec 2 % de SDS en grains. Nous avons vérifié que la

viscosité de la solution est peu altérée par la présence du tensioactif (passant d'une valeur de 1 à 1,3 mPa.s) et que la vitesse de dissolution de la poudre de DCCNa est sensiblement la même dans l'eau que dans une solution contenant 10 g/L de SDS (les temps de dissolution étant respectivement de 80 et 60 s environ pour 1 g de poudre dans 300 mL de solution). La vitesse de dissolution est légèrement plus grande en présence de SDS car il est possible que le SDS permette un meilleur mouillage des grains.

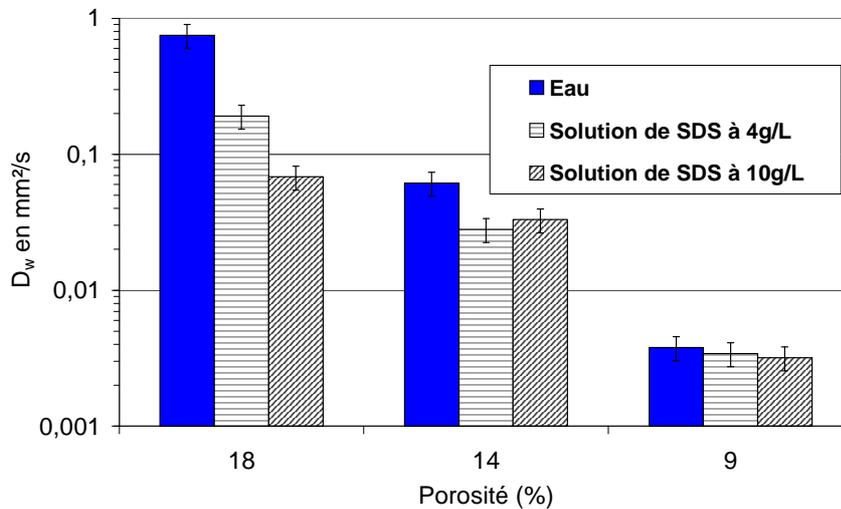
L'ajout de tensioactif en solution à une tablette qui contient déjà du SDS ne produit aucune modification des cinétiques d'imbibition (Fig. 25).



**Figure IV-25: Évolution du coefficient d'imbibition de tablettes contenant 2% de SDS en grains immergées dans des solutions de concentrations variables en SDS**

En revanche, un effet ralentisseur du tensioactif en solution est observé lorsque l'on imbibe des tablettes de DCCNa pur par des solutions de SDS (Fig. 26). Cet effet, particulièrement visible pour les tablettes très poreuses ( $\phi = 18\%$ ), est moins marqué pour les tablettes de porosités intermédiaires ( $\phi = 14\%$ ) et devient nul pour celles de faibles porosités ( $\phi = 9\%$ ). Il est compréhensible que l'ajout de tensioactif dans la solution ne change pas les cinétiques d'imbibition d'une tablette qui contient déjà une réserve de tensioactif sous forme de grains. En effet, chaque tablette contient environ 20 mg de SDS pour un volume de pore d'environ 0,1 mL (20 % de porosité sur un volume total de  $\sim 0,5 \text{ cm}^3$ ), soit une concentration potentielle en SDS très supérieure à la concentration en SDS dans la solution imbibante (respectivement 200 g/L et 10 g/L). En revanche, on peut se demander pourquoi l'effet du

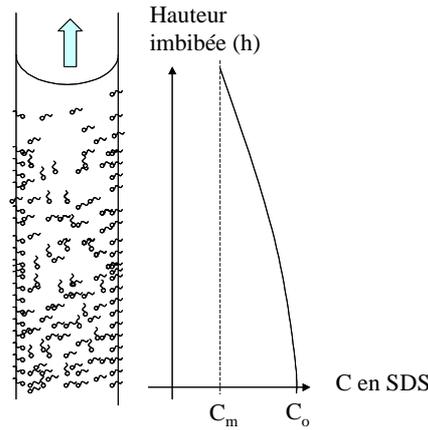
tensioactif en solution semble dépendre de la porosité dans le cas des tablettes sans tensioactif et plus particulièrement pourquoi aucun effet n'est visible lorsque la solution de tensioactif imbibe une tablette de porosité égale à 9 %.



**Figure IV-26 : Évolution du coefficient d'imbibition en fonction de la porosité de tablettes sans tensioactif immergées dans des solutions de SDS de concentrations variables**

### 5.2.2 Possible existence d'une porosité critique

Lorsque du tensioactif se trouve en solution dans un capillaire, il y a existence d'un double équilibre : i) d'une part, entre les molécules de tensioactifs libres (unimères) et les molécules de tensioactifs adsorbées aux interfaces solide-liquide et ii) d'autre part, entre les molécules de tensioactifs libres et les molécules de tensioactifs associées en micelles si la concentration totale en tensioactif est supérieure à la C.M.C. (cf. chapitre 1). La concentration en unimères étant, dans ce dernier cas, égale à la C.M.C., il est alors possible de déduire des constantes d'équilibre la quantité de tensioactif adsorbée et celle agrégée sous forme de micelles. Dans un article de revue, Santanu Paria [46] présente plusieurs techniques expérimentales pour étudier ces cinétiques et équilibres d'adsorption qui dépendent fortement de la nature des tensioactifs et des surfaces solides. Le problème est encore plus complexe lorsque l'on considère, non pas une situation « statique », mais un processus dynamique tel que l'imbibition d'un capillaire [47-50]. Dans ce cas, l'adsorption du tensioactif sur les parois du capillaire au cours de la montée du fluide peut entraîner une déplétion en tensioactif au niveau du front du liquide. La concentration au niveau du ménisque  $C_m$  est alors inférieure à la concentration à l'entrée du capillaire  $C_0$  (Fig. 27). Elle peut même être nulle si tout le tensioactif présent initialement est adsorbé aux interfaces et si la vitesse de diffusion du tensioactif dans le capillaire est lente devant la vitesse d'imbibition du tube.



**Figure IV-27 : Représentation schématique de l'imbibition d'un capillaire par une solution de tensioactifs s'adsorbant sur les parois.  $C_0$  est la concentration de la solution à l'entrée du capillaire et  $C_m$  la concentration au niveau du ménisque [49]**

Il est probable qu'un phénomène similaire se produise lorsque les tablettes de DCCNa sont imbibées par une solution aqueuse de SDS (10 g/L). En effet, on peut calculer le coefficient de diffusion  $D$  d'une molécule dans un liquide en utilisant l'expression suivante :

$$D \sim \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (3)$$

où  $kT = 4.14 \times 10^{-21}$  J est l'énergie thermique ( $k$  étant la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue, 300 K),  
 $\eta$ , la viscosité de la solution  
 et  $R$ , la taille caractéristique de la molécule (dans notre cas, on prendra  $R = 1$  nm).

On obtient  $D \sim 2.10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s pour  $R = 1$  nm. Cette valeur est inférieure aux coefficients de diffusion de Washburn calculés précédemment (Fig. 27). En effet, nous avons trouvé un coefficient  $D_w$  compris entre  $4.10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s et  $8.10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s suivant la porosité des tablettes. Le temps caractéristique de diffusion d'une molécule au sein de liquide (en une dimension sur une distance  $d = 1$  cm) est donc égale à  $t = \langle d^2 \rangle / 2D = 2,5.10^5$  s ( $\sim 69$  h), ce qui est largement supérieur au temps caractéristique de l'imbibition d'une tablette sur la même distance, quelle que soit sa porosité :  $6$  s  $< t < 1,25.10^4$  s ( $\sim 3,5$  h). Il est donc probable que la diffusion de molécules tensioactives depuis la solution « extérieure » à la tablette jusqu'aux pores internes ne soit pas assez rapide pour compenser la déplétion en tensioactif causée par l'adsorption de molécules en surface des pores.

Pour avoir une idée plus précise de l'évolution de la concentration en tensioactif dissout dans les pores, il est intéressant de connaître la quantité de molécules qui peut « théoriquement » s'adsorber aux interfaces solide-liquide. Cependant, cette quantité est difficile à déterminer car elle dépend des propriétés du solide et du liquide (concentration en

sels par exemple). Celles-ci ne sont pas constantes dans le temps car nous avons une dissolution simultanée des parois des capillaires et donc une modification de l'interface solide-liquide. De plus, plusieurs processus d'adsorption d'une molécule tensioactive sont possibles et peuvent se succéder au cours du temps : adsorption en mono ou multicouche, alignement du tensioactif parallèlement ou verticalement à la paroi... En première approximation, et afin d'effectuer une évaluation quantitative simple, nous allons tout d'abord considérer que les molécules tensioactives s'adsorbent sous la forme d'une bicouche à l'interface liquide-solide (Fig. 28). Dans cette hypothèse, une première couche de SDS s'adsorbe par la tête polaire sur la surface hydrophile et une deuxième couche parallèle est stabilisée par les interactions hydrophobes entre les chaînes apolaires. De cette façon, la tête polaire de la deuxième couche de SDS se retrouve en présence de la solution aqueuse [47, 51, 52]

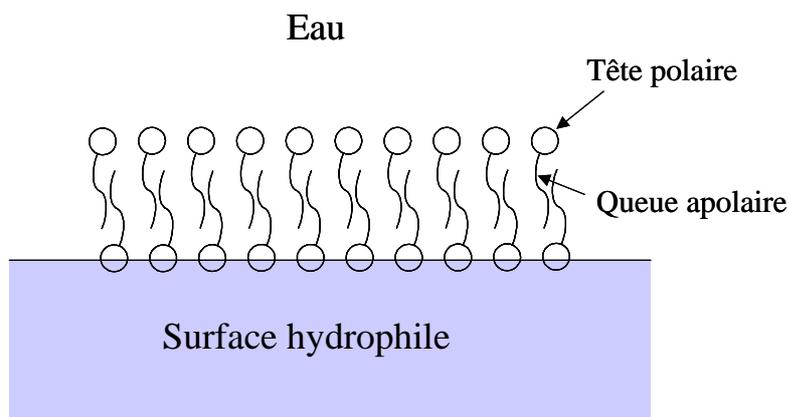


Figure IV-28 : Représentation schématique d'une adsorption de molécules tensioactives en bicouche

Nous allons également considérer que nous pouvons assimiler la structure poreuse d'une tablette de DCCNa à un ensemble de capillaires de diamètre égal au rayon médian déterminé par la porosimétrie Hg et négliger la dissolution des parois. Ainsi, il devient alors possible de calculer la quantité de tensioactifs qui s'adsorbent sur les parois des pores en fonction de la taille des capillaires et donc indirectement en fonction de la porosité des tablettes.

On définit  $N_{ads}$ , le nombre de moles de tensioactifs adsorbés dans la bicouche ;  $R$ , le rayon des capillaires ;  $A$ , la surface occupée par une molécule de SDS adsorbée ;  $N_A$ , le nombre d'Avogadro et  $l_c$ , la longueur totale de capillaires. Pour ce calcul, la surface  $A$  occupée par une molécule de SDS adsorbée est estimée à  $0.5 \text{ nm}^2$ . Il s'agit d'une valeur

moyenne calculée en fonction des différentes estimations trouvées dans la littérature (entre 0.2 et 0.8 nm<sup>2</sup> [52, 53]). On peut alors écrire :

$$N_{ads} = \frac{4 \cdot \pi \cdot R \cdot l_c}{A \cdot N_a} \quad (4)$$

Il est possible de comparer la quantité de tensioactif adsorbée potentiellement à la quantité de tensioactif disponible  $N_{disp}$  si l'on considère que les pores de la tablette sont totalement envahis par la solution de tensioactif de concentration  $C_0 = 10 \text{ g/L} = 3,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

$$N_{disp} = C_0 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot l_c \quad (5)$$

On obtient ainsi le rapport  $N_{disp} / N_{ads}$  :

$$\frac{N_{disp}}{N_{ads}} = \frac{C_0 \cdot R \cdot A \cdot N_a}{4} \quad (6)$$

que l'on peut calculer pour différentes valeurs de la porosité et des rayons médians correspondants (obtenus par porosimétrie mercure). Les résultats sont reportés dans le tableau 6.

Porosité	Rayon de pore médian ( $R_{Hg}$ )	$N_{disp} / N_{ads}$
10 %	100 nm	0.25
20 %	1 $\mu\text{m}$	2.5
30 %	10 $\mu\text{m}$	25

**Tableau IV-6 : Valeur du rapport  $N_{disp} / N_{ads}$  en fonction de la porosité des tablettes pour  $C_0 = 10 \text{ g/L}$**

On peut ainsi calculer un rayon de pore critique  $R_c = 380 \text{ nm}$  tel que  $N_{disp} / N_{ads} = 1$ . Ce calcul simple nous permet de mettre en évidence l'existence possible d'une porosité critique  $\Phi \sim 14 \%$ , correspondant à ce rayon médian de pore (mesuré par porosimétrie Hg), en deçà de laquelle il est probable qu'une déplétion en tensioactif apparaisse derrière le front du ménisque.

Ce raisonnement simple permet de comprendre les résultats, surprenants au premier abord, obtenus lors de l'imbibition de tablettes de DCCNa par une solution de tensioactif. En effet, nous voyons qu'il y a une bonne concordance entre la valeur de la porosité critique calculée précédemment et la valeur de la porosité en deçà de laquelle aucun effet du

tensioactif en solution n'est visible sur les cinétiques d'imbibition. Pour les pastilles les moins poreuses (avec des pores plus petits et donc des rapports surface/volume plus grands), la surface des pores est vraisemblablement suffisamment importante pour que la plus grande partie du tensioactif apporté par la solution aqueuse s'adsorbe et ne soit plus disponible au niveau du front. Le tensioactif ne joue alors plus son rôle ralentisseur. Signalons qu'un effet analogue a été observé par Starov et al. dans des systèmes poreux de natures différentes [48, 49].

### 5.2.3 Comparaison des imbibitions dans différents cas

Nous avons vu que le SDS présent en solution ralentit la vitesse d'imbibition uniquement si la porosité des tablettes est suffisamment grande pour qu'il reste du tensioactif en amont du front d'imbibition. Lorsque le SDS est réparti dans la tablette sous forme de grains, il existe une réserve de tensioactif au sein des pores et on peut donc supposer que le front d'imbibition se charge en tensioactif au fur et à mesure de sa progression. Il est probable qu'un effet ralentisseur soit donc visible à toutes les porosités. Nous avons choisi de comparer les vitesses d'imbibition, par des solutions de concentrations variables en SDS, de tablettes de DCCNa et de tablettes de DCCNa avec du SDS en grains pour confirmer cette hypothèse (Fig. 29).

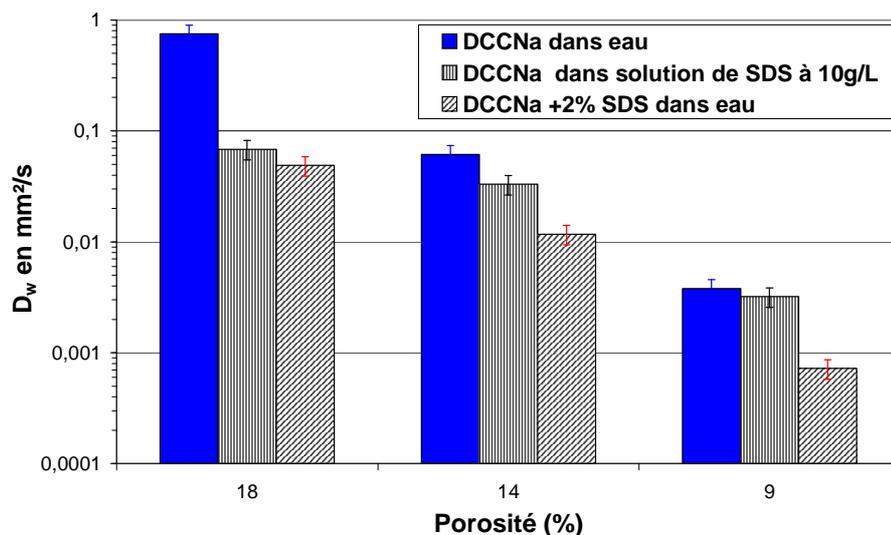
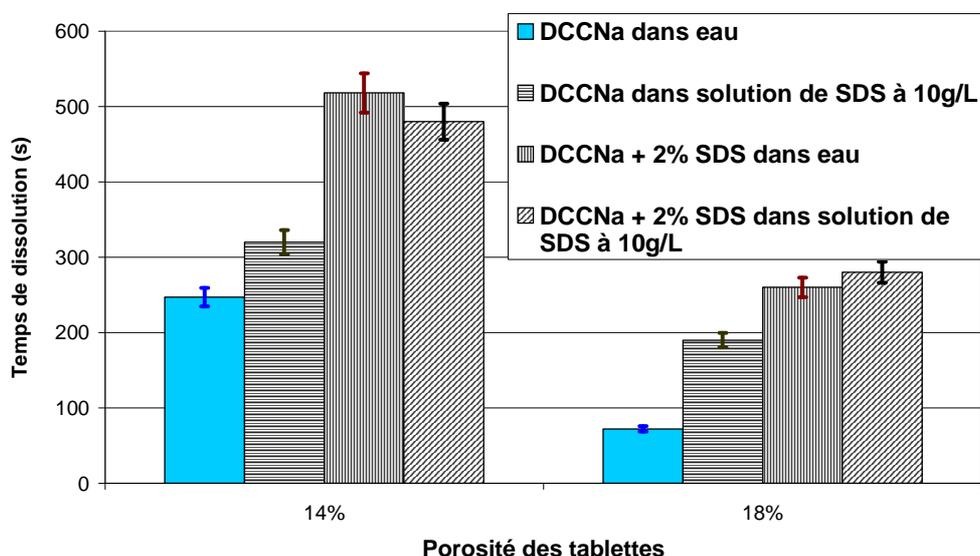


Figure IV-29 : Évolution des coefficients d'imbibition (en immersion totale) de tablettes sans et avec tensioactif dans des solutions de concentrations variables en SDS en fonction de la porosité

De nouveau, nous observons bien une différence de comportement selon que la porosité de la tablette se trouve en deçà ou au-delà de la porosité critique identifiée au préalable. Ainsi, nous voyons que l'effet ralentisseur du tensioactif en grains est du même ordre de grandeur que lorsqu'il est présent en solution sous réserve que la porosité soit suffisante. Dans ce cas, le coefficient d'imbibition est environ divisé d'un facteur 10 lorsque l'on compare une tablette sans tensioactif et une tablette avec tensioactif (solution aqueuse ou solide). Cet effet du tensioactif n'est plus indépendant de son état physique lorsqu'on s'intéresse aux formes plus compactes ( $\Phi = 9\%$ ). En effet, il est alors nécessaire que le tensioactif soit présent au sein de la tablette pour qu'une réserve suffisante de tensioactif reste présente au niveau du front d'imbibition.

On peut remarquer que cet effet est également observé lors des mesures des cinétiques de dissolution. Ainsi, sur la figure 30, nous voyons que pour la tablette à 18% de porosité, le temps de dissolution augmente de manière importante quand du tensioactif est en solution et que ce temps de dissolution devient proche de celui du temps de dissolution d'une tablette contenant 2% de SDS en grains.



**Figure IV-30 : Évolution des temps de dissolution de tablettes de DCCNa pur ou de DCCNa avec 2% de SDS par de l'eau ou de l'eau avec SDS (10g/L) en fonction de la porosité**

À ce stade de la réflexion, il est clair que le tensioactif joue son rôle ralentisseur une fois dissout dans l'eau et présent en concentration suffisante au niveau du front d'imbibition. Les tablettes les plus poreuses ( $\Phi = 18\%$ ) illustrent ce phénomène car l'adsorption du tensioactif n'y est pas suffisante pour annuler l'effet ralentisseur. Nous pouvons maintenant

nous demander pourquoi le tensioactif diminue le coefficient d'imbibition  $D_w$  d'un facteur 10. En effet, comme nous l'avons rappelé précédemment, la diminution de la tension de surface de l'eau par l'ajout de SDS n'explique qu'un ralentissement d'un facteur 2. Nous allons donc par la suite nous intéresser à la variation de la viscosité qui est également présente dans l'expression du coefficient d'imbibition de Washburn (Eq. 2).

### 5.3 Augmentation de la viscosité au sein des pores

La viscosité d'une solution aqueuse de SDS varie fortement en fonction de sa concentration. En solution très diluée (régime sub-micellaire), la viscosité est proche de celle de l'eau, puis elle augmente avec l'apparition des micelles en solution. Enfin, lorsqu'on dépasse une teneur en tensioactif d'environ 40 % massique, des phases cristal-liquides lyotropes hexagonales  $H_\alpha$  se forment et la solution devient très visqueuse (Fig. 31) [54, 55].

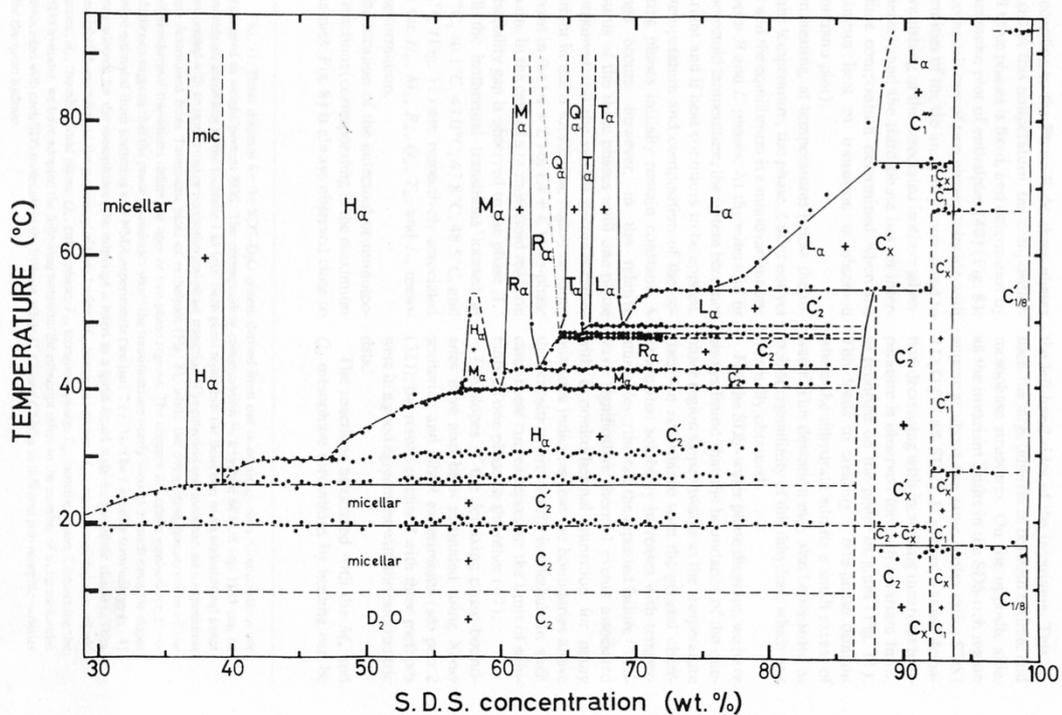


Figure IV-31 : Diagramme de phase du SDS dans l'eau [54, 55]

#### 5.3.1 Viscosité des solutions micellaires

En utilisant un viscosimètre d'Oswald, nous avons mesuré les viscosités des solutions micellaires de concentrations égales à 10 ( $\eta = 1,3$  mPa.s) et 200 g/L ( $\eta = 5$  mPa.s). Ainsi, il est possible qu'en amont du front d'imbibition, la viscosité du fluide augmente de façon

importante, expliquant ainsi les ralentissements observés. Cet effet peut-être amplifié si localement, autour des grains par exemple, des zones très concentrées en tensioactifs conduisent à la formation locale de phases cristal-liquides. Nous avons donc cherché à mettre en évidence la présence éventuelle de telles phases au sein d'une pastille en cours de dissolution.

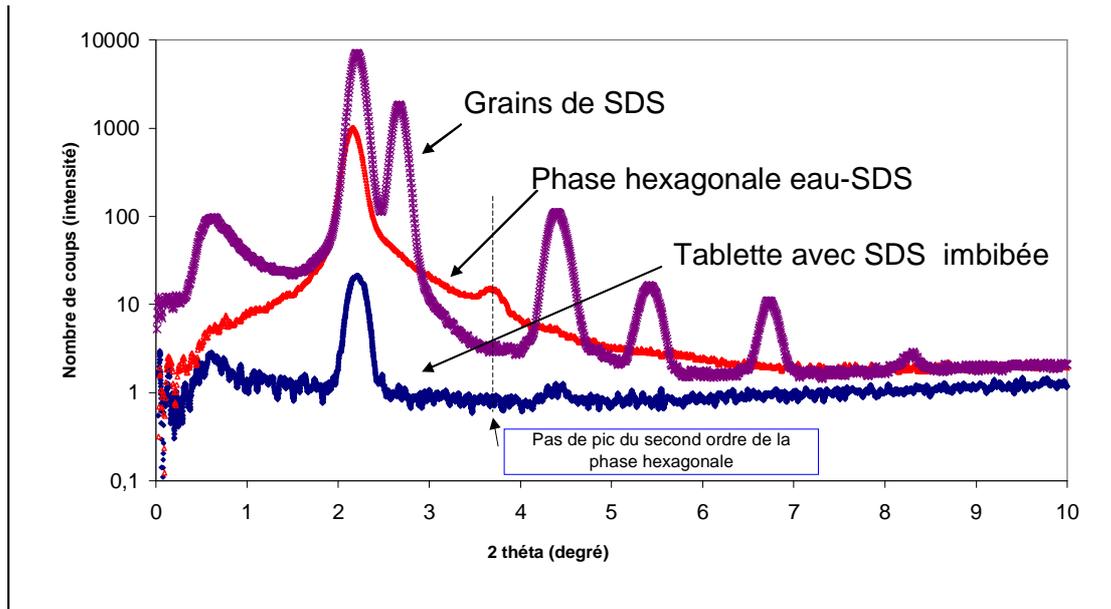
### 5.3.2 Recherche de phases cristal-liquides au sein des pores

D'après le diagramme de phase du SDS, des phases hexagonales peuvent ainsi apparaître au sein de la tablette lorsque l'on atteint une concentration massique de SDS dans l'eau de 40%. Localement, ce phénomène peut se produire lorsque l'eau se trouve dans les pores de la tablette au contact d'un grain de SDS. Nous avons donc cherché à mettre en évidence ces phases hexagonales par deux techniques : la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à transmission après cryofracture. Le principe de ces deux méthodes a été exposé dans le chapitre 2 et nous résumons ici les résultats de l'étude réalisée sur une tablette contenant du SDS et imbibée au préalable par de l'eau afin de reproduire les conditions de la dissolution.

#### \* *Diffraction des rayons x*

Expérimentalement, nous avons préparé un échantillon en prélevant un morceau de tablette en cours d'imbibition au pourtour d'un grain de SDS. Nous avons alors effectué une mesure de diffraction des rayons X pour observer si une structure organisée est éventuellement présente dans l'échantillon. Des mesures témoins sur de la poudre de SDS et de la phase hexagonale eau-SDS (40 % massique de SDS) ont permis de comparer l'éventuelle organisation de la tablette imbibée à celle des grains de SDS secs et d'une phase hexagonale formée au préalable.

Sur les diffractogrammes résultant de ces analyses (Fig. 32), nous observons un pic de diffraction au sein de l'échantillon de la tablette avec SDS en cours d'imbibition. Pour identifier la nature de l'organisation révélée par ce pic, nous comparons la position de ce pic avec celles des pics de diffraction des échantillons témoins. Malheureusement, les pics de premier ordre de la phase hexagonale eau - SDS et de la structure lamellaire des grains cristallins de SDS sont observés à des angles trop voisins pour être différenciés. L'observation des pics de premier ordre n'est donc pas suffisante pour identifier les différentes structures. Il faut donc examiner les positions d'éventuels pics de second ordre.



**Figure IV-32 : Diffractogrammes de rayons X obtenus sur des échantillons de tablettes de DCCNa avec SDS imbibées par de l'eau, de grains de SDS et de phase hexagonale (eau/SDS).**

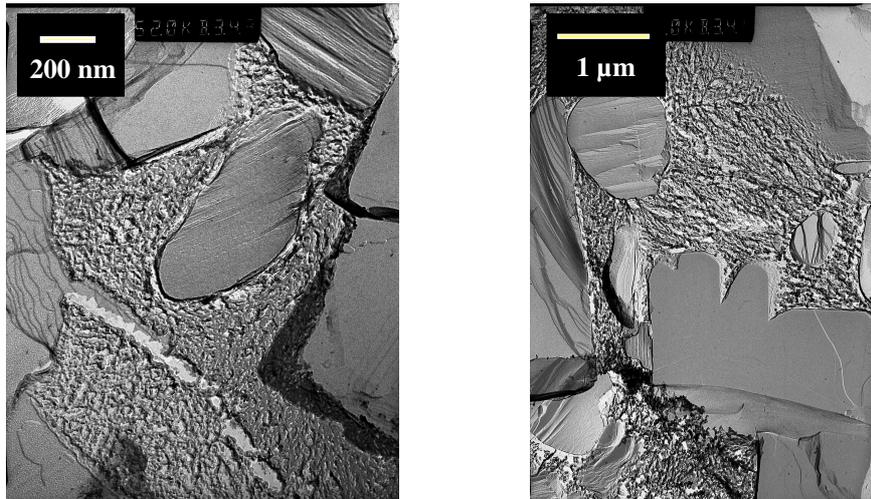
Dans la tablette imbibée, le pic de second ordre de la phase hexagonale n'est pas visible. Les deux possibilités expliquant ce résultat sont :

- il n'y a pas de formation de phase hexagonale au sein de la pastille lors de la dissolution
- ce pic de second ordre n'est pas visible ou de trop faible intensité pour être détecté. Ceci pourrait notamment être dû à la trop faible quantité relative de domaines de phase hexagonale présents dans la pastille imbibée.

Ainsi, cette expérience ne permet malheureusement pas de répondre à la question posée. Nous avons donc décidé de compléter l'étude par des expériences de cryofracture.

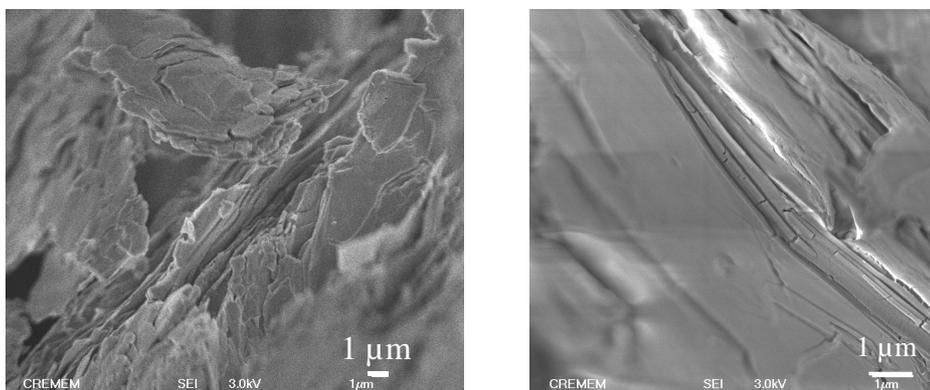
*\* Microscopie électronique à transmission après cryofracture*

Une nouvelle fois, un échantillon d'une tablette en cours d'imbibition a été prélevé autour d'un grain de SDS pour rester au plus proche des conditions de dissolution. Nous présentons, figure 33, deux photographies de microscopie électronique à transmission (MET) de répliques de la fracture de cet échantillon.



**Figure IV-33 : Images par MET après cryofracture d'une tablette de DCNa contenant 2% de grains de SDS (échantillonnage à proximité d'un grain de SDS)**

Sur ces clichés, nous interprétons les zones les plus lisses et de structures en feuillets aux grains de SDS en cours ou avant dissolution. La texture plus granuleuse constituant le fond des clichés est vraisemblablement révélatrice de petits grains de DCCNa en cours de dissolution. La structure lamellaire observée est liée à la structure lamellaire des cristaux de SDS et a été observée également sur des images de microscopie électronique à balayage de grains de SDS secs (Fig. 34) Par contre, nous n'observons pas de texture caractéristique d'une phase hexagonale dans le voisinage immédiat des grains de SDS. A l'échelle de notre expérience ( $\geq 10$  nm), aucun domaine de phase hexagonale n'est donc observé.



**Figure IV-34 : Images obtenues par microscopie électronique à balayage d'un grain de SDS sec**

### 5.3.3 Étude des solutions concentrées en DCCNa/SDS

Nous savons que la viscosité de l'eau imbibant une tablette augmente en présence de tensioactif dissout et ceci dès l'apparition de la phase micellaire. De plus, bien que l'on n'ait pas pu mettre en évidence la présence de phases cristal-liquides au sein des pores de la tablette, il est possible que, transitoirement, des phases visqueuses se forment lors de la dissolution des grains de SDS. Localement, il est aussi facile d'imaginer que les pores puissent être obstrués par la présence d'une suspension visqueuse constituée d'eau et de poudre en cours de dissolution. Il est difficile d'avoir une image instantanée de la composition du liquide présent au sein des pores de la tablette car les concentrations en différents composés changent constamment en fonction des cinétiques de dissolution, d'imbibition et de diffusion des différentes espèces. Cependant, il est probable que localement, étant donné les petits volumes disponibles au sein des pores (de quelques  $\text{nm}^3$  à quelques  $\mu\text{m}^3$ ), des concentrations en DCCNa très élevées soient présentes. Pour se faire une idée des viscosités locales de telles solutions, nous avons réalisé des solutions du mélange eau/DCCNa/SDS à des concentrations élevées en DCCNa (20 % massique pour une concentration de saturation de 25 % dans l'eau pure).

De manière très nette, nous observons que l'incorporation de SDS à des teneurs de l'ordre de 10 % massique conduit à la formation d'un gel. L'observation de ce gel au microscope optique est compatible avec la présence de petits cristaux de SDS formant une sorte de réseau au sein des solutions concentrées en DCCNa. En changeant la température de part et d'autre de 25 °C, nous observons une transition réversible entre un état gel ( $T < 25$  °C) et un état liquide ( $T > 25$  °C). Cette observation nous permet d'identifier ces cristaux comme étant principalement composés de SDS et non pas de DCCNa car cette température de 25°C est très proche du point de Kraft du SDS dans l'eau pure ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ). La présence de sels (ici de DCCNa) en solution a certainement augmenté cette valeur de quelques degrés.

Il est également possible de faire l'expérience inverse et d'ajouter du DCCNa (20 % massique) à une solution riche en SDS (20 % massique), et nous observons le même phénomène avec apparition d'un gel constitué une fois encore de ce que nous pensons être des cristaux de SDS. La compétition entre la solubilité du SDS et celle du DCCNa est vraisemblablement responsable de la formation de cette phase qui, par sa structure visqueuse, peut gêner l'imbibition des tablettes en diminuant l'accessibilité des pores à l'eau. Il est bien entendu très difficile de quantifier l'augmentation locale de viscosité au sein des pores et d'en déduire que ce phénomène est à l'origine du ralentissement observé de l'imbibition. Notons

enfin que la présence de ce gel au sein des pores peut également conduire à une diminution locale du rayon de Washburn  $R_w$ , ce qui aura aussi pour conséquence une diminution du coefficient d'imbibition  $D_w$ . Il ne nous a malheureusement pas été possible de faire la distinction entre ces deux possibilités.

#### 5.4 Effet autophobe

Enfin, nous devons également considérer la possibilité que des variations de l'angle de mouillage formé par le liquide à l'interface avec le solide apparaissent au cours du processus d'imbibition. En effet, lorsqu'une tablette contenant du SDS est imbibée par une solution aqueuse, celle-ci se charge en SDS au fur et à mesure de l'imbibition. Nous avons vu précédemment que ce processus a pour conséquence une diminution de la tension superficielle et une augmentation de la viscosité du liquide. Il s'en suit donc un ralentissement de l'imbibition correspondant à une division par 10 des coefficients d'imbibition  $D_w$ .

Une autre conséquence de l'ajout de SDS dans l'eau mérite d'être, à notre avis, mentionnée. Il s'agit d'un effet décrit dans la littérature sous le nom d'effet autophobe [47]. Le principe a été décrit dans le cas d'un capillaire hydrophile imbibé par une solution aqueuse de tensioactif (Fig. 35).

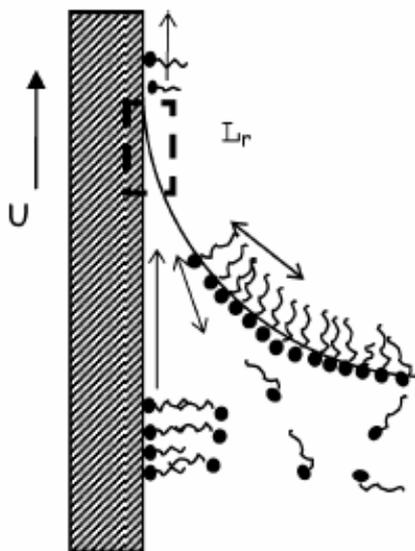


Figure IV-35 : migration du SDS de part et d'autre du front d'imbibition (Source : K. Varanasi [47])

Nous avons vu que, lors de l'imbibition, les molécules tensioactives peuvent s'adsorber sur les parois des capillaires. Dans le cas de ce capillaire hydrophile, une double couche peut éventuellement se former à l'interface liquide-solide. Ce tensioactif peut ensuite

migrer le long des parois du capillaire de part et d'autre du front d'imbibition et rendre la surface sèche plus hydrophobe. Dans ce cas, lorsque le front d'imbibition avance, l'eau mouille moins bien les parois du capillaire, donc le  $\cos\theta$  diminue et un ralentissement de la cinétique d'imbibition est observé. Cet effet ne peut pas être visualisé expérimentalement dans le cas de nos tablettes mais un phénomène analogue reste possible.

## **6 Conclusion**

La présence de tensioactif dans une matrice de DCCNa, même en proportion aussi faible que 2 %, ralentit la dissolution de la tablette tout en diminuant sa dureté. Cet effet surprenant n'est pas propre au couple DCCNa-SDS car il a été observé également avec d'autres tensioactifs et avec une autre matrice hydrosoluble. Cette caractéristique générale écarte a priori la possibilité qu'une réaction chimique entre la matrice et le tensioactif soit la cause de son effet ralentisseur. Il semble plus vraisemblable que l'origine de cet effet soit lié à la nature tensioactive des molécules ajoutées à la matrice.

En particulier, l'effet du tensioactif sur les cinétiques d'imbibition a été étudié en détail car nous avons mis en évidence, dans le chapitre précédent, que l'imbibition de la tablette joue un rôle primordial sur les cinétiques de dissolution. Nous avons vu que la forme physique du tensioactif (poudre, grains...) importe peu car celui-ci agit principalement une fois dissout dans les pores. Ainsi, il a été possible de reproduire les ralentissements de cinétique d'imbibition observés en dissolvant le SDS dans l'eau imbibant le milieu. Cet effet a été observé uniquement sur les tablettes les plus poreuses car l'adsorption du tensioactif sur les parois des capillaires dans les tablettes plus compactes perturbe la mesure. En effet, la concentration en SDS au niveau du front d'imbibition devient alors probablement très faible, voire nulle.

Dans un deuxième temps, nous avons mis en évidence le rôle essentiel de la diminution de la tension de surface et de l'augmentation de la viscosité des solutions aqueuses tensioactives dans le ralentissement de l'imbibition observé en présence de tensioactifs. Nous avons également montré que la formation d'un gel lié à la non solubilisation du tensioactif dans une solution saturée en DCCNa, ainsi qu'une possible modification de la surface des capillaires en amont du front d'imbibition, sont également probables. Cependant, ces phénomènes n'ont pas pu être visualisés *in situ*, à l'intérieur des pores des pastilles en cours de dissolution.

Le ralentissement des cinétiques de dissolution en présence de SDS s'explique donc principalement par la physico-chimie des molécules tensioactives. Il n'est donc pas possible de l'éviter en changeant la nature du tensioactif ou de la matrice. La meilleure solution semble donc de séparer physiquement le tensioactif du reste de la matrice. Dans le cadre de ce programme de recherche, Florence Chantraine a proposé par exemple une solution intéressante avec la formulation d'un comprimé bi-couche [21].



# Conclusions et perspectives



## Conclusion et perspectives

Ce manuscrit visait à expliquer les mécanismes d'imbibition et de dissolution de matériaux poreux afin de comprendre la raison du ralentissement des cinétiques de dissolution en présence de tensioactif. Pour arriver à cet objectif, nous avons choisi d'étudier les processus entrant en jeu dans la désintégration d'une tablette à savoir l'imbibition d'un matériau poreux et la dissolution de la poudre.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de cette étude. Tout d'abord, il est possible de mettre en place des expériences simples de physico-chimie qui permettent de mesurer les cinétiques de dissolution de chacun des composants d'une tablette de type industriel. L'une d'entre elles, la conductivité, a d'ailleurs été transférée facilement au sein du laboratoire de l'entreprise Linossier. De même, une caractérisation satisfaisante de la porosité de tablettes est accessible grâce à des expériences de porosimétrie Hg et de perméamétrie. Elles permettent de mettre en évidence une loi de variation exponentielle entre la taille caractéristique des pores et la porosité globale de la pastille. Il semble assez clair que ce soit le processus de déformation et de fragmentation des grains sous l'effet de la pression qui est à l'origine de ce comportement. Cependant, un travail de modélisation plus global serait nécessaire pour expliquer quantitativement ce résultat.

Ensuite, un travail important a été effectué sur la compréhension de l'imbibition des tablettes poreuses. Dans un premier temps, l'imbibition des pastilles par un liquide non dissolvant peut être décrite de façon satisfaisante par l'approche très simple de Washburn. Il est ainsi remarquable que, dans un milieu où les distributions de taille des pores sont aussi larges, la longueur caractéristique déduite du paramétrage des courbes par cette équation suit la même loi de variation avec la porosité que les différentes longueurs mesurées expérimentalement. Cette observation est en bon accord avec des expériences réalisées dans le passé sur des membranes de filtration. Dans le cas particulier d'une imbibition d'un matériau par toutes ses faces, le mécanisme d'imbibition implique également un processus d'évacuation de l'air par l'intermédiaire des canaux poreux de plus grands diamètres présents au sein de la pastille.

Dans un second temps, le suivi des cinétiques d'imbibition de tablettes par de l'eau a montré deux comportements distincts suivant la porosité des matériaux. Dans le cas des tablettes de porosités élevées, l'imbibition est suffisamment rapide pour que la dissolution perturbe peu le processus et il est donc toujours possible de paramétrer les courbes par une cinétique de Washburn. En revanche, dans le cas des matériaux faiblement poreux, une modification de la loi de Washburn, par ajout d'un terme de dissolution linéaire du matériau, a été nécessaire pour décrire de manière satisfaisante la cinétique de pénétration du fluide par un liquide dissolvant. Dans tous les cas, un ralentissement des cinétiques d'imbibition par rapport à celles mesurées dans un liquide non-dissolvant est observé.

Cette étude sur les cinétiques d'imbibition a été suivie de mesures des cinétiques de dissolution des tablettes. Celles-ci révèlent l'existence de deux régimes cinétiques limites séparés par un régime intermédiaire en fonction de la porosité des matériaux. Pour les systèmes de porosités élevées, la dissolution des pastilles est très proche de celle de la poudre non compactée et le processus a alors une énergie d'activation proche de celle liée à la dissolution de la poudre. Pour les systèmes de plus faibles porosités, l'imbibition du matériau est très lente et le système s'érode, sa vitesse de dissolution étant alors proportionnelle à la surface extérieure de la pastille. Dans le régime intermédiaire, le processus fait apparaître les 2 régimes en fonction du temps. Globalement, la cinétique est dominée par l'imbibition et l'énergie d'activation du processus est égale à celle liée à la viscosité du solvant. Dans tous les cas, c'est la compétition entre vitesse d'imbibition et vitesse de dissolution qui gouverne la cinétique observée.

Enfin, quel que soit le couple matrice/tensioactif utilisé, la présence de molécules amphiphiles dans le système induit un retard de dissolution des tablettes. Ce phénomène est lié à une diminution de la vitesse d'imbibition des tablettes. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ce ralentissement :

- i) Un changement des propriétés de mouillage (tension de surface, angle de contact) et de la viscosité locale du fluide.
- ii) La formation de gels de cristaux de tensioactifs non dissous dans la solution saturée du composé matriciel.

L'imbibition des pastilles par une solution de molécules amphiphiles met également en évidence l'existence d'un rayon de pores critique en deçà duquel l'adsorption du tensioactif sur les parois engendrent une déplétion de l'espèce dissoute en amont du flux de fluide pénétrant le système. Cette observation est en bon accord avec des expériences et des prédictions théoriques réalisées récemment par une autre équipe [48, 49].

Nous pensons que ce travail pourrait être poursuivi dans les deux directions suivantes :

- Comme nous l'avons dit plus haut, la compréhension de la loi exponentielle liant la taille des pores à la porosité globale du matériau devrait être entreprise. D'un point de vue expérimental, il serait extrêmement riche d'enseignement de mesurer l'évolution de la distribution de taille des grains en fonction de la force appliquée au moment de la compression. Cette mesure devrait entre autre permettre de mieux prévoir la structure finale de la porosité du matériau en fonction de la compression appliquée.

- Nous avons vu également que le phénomène de dissolution d'un matériau poreux dépend de façon critique de son imbibition qui est, elle-même, fonction de la distribution de tailles des pores. Ainsi, une voie de recherche intéressante pourrait être de travailler sur un meilleur contrôle de la structure poreuse des tablettes afin d'optimiser la vitesse d'imbibition à porosité globale constante. Pour cela, il est possible de s'appuyer sur les travaux en cours au laboratoire TREFLE (Bordeaux) qui visent à modéliser l'imbibition d'un matériau poreux à partir d'images tridimensionnelles obtenues par microtomographie par Rayons X. Cette étude permettra certainement de dégager des tendances en terme de répartition optimale de la porosité, que ce soit en terme de tailles des pores ou de leur localisation dans la tablette. Il serait ainsi intéressant de fabriquer des matériaux reproduisant ces porosités en jouant par exemple sur la formulation des mélanges de poudre ou encore sur la mécanique des poinçons utilisés dans l'étape de compression. Des essais préliminaires encourageants sur l'incorporation d'un matériau plastique, le NaCl, à un matériau fragmentaire, le DCCNa, ont été effectués et ont permis d'obtenir des répartitions de tailles de pores bimodales. Cependant, quelle que soit la piste privilégiée à l'avenir, il sera important de la coupler à une étude de l'effet des changements de la répartition des pores sur la dureté des matériaux. En effet, le défi reste d'optimiser la structure de la tablette à la fois en terme de vitesse d'imbibition mais aussi en terme de résistance aux chocs et à l'effritement. Une application importante de tels travaux permettrait entre autre un contrôle fin des vitesses de dissolution des tablettes en fonction de leur domaine d'application.



## Bibliographie

1. Costa, P. and Sousa Lobo, J. M., Modeling and comparison of dissolution profiles. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2001. 13: p. 123-133.
2. Brossard, C. and Wouessidjewe, D., Contrôle de dissolution des formes pharmaceutiques orales solides à libération ralentie. *S.T.P. Pharma*, 1990. 6(10): p. 728-741.
3. Rege, S. D. and Fogler, H. S., Competition among flow, dissolution and precipitation in porous media. *AIChE Journal*, 1989. 35(7).
4. Fredd, C. N. and Fogler, H. S., Influence of transport and reaction on wormhole formation in porous media. *AIChEJ*, 1998. 44(9): p. 1933-1949.
5. Fredd, C. N. and Fogler, H. S., The kinetics of calcite dissolution in acetic acid solutions. *Chem. Eng. Sci.*, 1998. 53(22): p. 3863-3874.
6. Békri, S., Thovert, J. F., and Adler, P. M., Dissolution of porous media. *Chem. Eng. Sci.*, 1995. 50(17): p. 2765-2791.
7. Rohrs, B., Dissolution method development for poorly soluble compounds. *dissolution technologies*, 2001(August).
8. Lowenthal, W., Disintegration of tablets. *J. Pharm. Sci.*, 1972. 61(11): p. 1695-1711.
9. Schambil, F., Böcker, M., and Blasey, G., Detergent and cleanser tabs. *Chimica OGGI*, 2000(March-April).
10. Guyon, E., Hulin, J. P., and Petit, L., Hydrodynamique physique, ed. C. éditions. 2001.
11. Quéré, D., Lois du mouillage et de l'imprégnation. *Techniques de l'Ingénieur*. J 2140.
12. Washburn, E. H., The Dynamics of Capillary Flow. *Phys. Rev.*, 1921. 17: p. 273-283.
13. Bico, J. Mécanismes d'imprégnation : Surfaces texturées, Bigouttes, Poreux. Université Paris VI, 2000.
14. Siebold, A., et al., Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particle surface. *J. Colloid Interface Sci.*, 1997. 186: p. 60-70.
15. Davies, J. T. and Rideal, E. K., Interfacial phenomena. 1961, New York: Academic press.
16. Laughlin, R. G., ed. The aqueous phase behavior of surfactants. 1996, Academic press inc.
17. Petrov, A. G., The lyotropic state of matter. 1999.
18. Israelachvili, J., Intermolecular & Surface Forces, ed. A. press. 1991, London.
19. Gibbs, J. W., The collected works of J.W. Gibbs. 1928, New York: Longman.
20. Nardello-Rataj, V. and Tantai, L. H., Formulation des détergents. *Techniques de l'Ingénieur*, 2006. J 2280.
21. Chantraine, F. Contribution à la résolution des problèmes posés par la présence de tensioactif au sein de compacts détergents. Faculté de Pharmacie de Limoges 2006.
22. Rumpf, H., The strength of granules and agglomerates, ed. K. W.A. 1962, New-York: Interscience Publishers. 1041.
23. Pontier, C. Les phosphates de calcium apatitiques en compression - De la chimie aux qualités d'usages. Université de Paris XI, Chatenay-Malabry 2001.
24. Viana, M., et al., Powder Functionality Test: Methodology for Rheological and Mechanical Characterization. *Pharm. Dev. Technol.*, 2005. 10: p. 327-338.

25. Heckel, R. W., Density-pressure relationship in powder compaction. *Trans.Metall. Soc.* , 1961. 221: p. 671-675.
26. Humbert-Droz, P., Mordier, D., and Doelker, E., Méthode rapide de détermination du comportement à la compression pour des études de préformulation. *Acta Pharm. Helv.*, 1982. 57: p. 136-143.
27. Humbert-Droz, P., Mordier, D., and Doelker, E., Densification behavior of powder mixtures. *Acta Pharm. Tech.* , 1983. 29(2): p. 69-73.
28. Gabaude, C., et al., Validation of a new pertinent packing coefficient to estimate flow properties of pharmaceutical powders at a very early stage, by comparison with mercury intrusion and classical flowability methods. *J. Mat. Sci.*, 2001. 36: p. 1763-1773.
29. Duberg, M. and Nyström, C., Studies on direct compression of tablets XVII. Porosity-pressure curves for the characterization of volume reduction mechanisms in powder *Powder Technol.*, 1986. 46: p. 67-75.
30. Olsson, H., Mattsson, S., and Nyström, C., Evaluation of the effect of addition of polyethylene glycols of differing molecular weights on the mechanical strength of sodium chloride and sodium bicarbonate tablets. *Int. J. Pharm.*, 1998. 171: p. 31-44.
31. Paronen, P., Heckel plots as indicators of elastic properties of pharmaceuticals. *Drug Dev. Ind. Pharm*, 1986. 12: p. 1903-1912.
32. Gabaude, C. M. D., et al., Effects of true density, compacted mass, compression speed, and punch deformation on the mean yield pressure. . *J. Pharm. Sci.* , *J. Pharm. Sci.* . 88(7): p. 725-730.
33. Bear, J., Dynamics of fluids in porous media. *Environmental science series*, 1972.
34. Fell, J. T. and Newton, J. M., Determination of tablets strength by the diametral-compression test. *J. Pharm. Sci*, 1970. 59(5): p. 688-691.
35. Lowenthal, W., Mechanism of Action of Tablet Disintegrants : Correlation of Tablet Mean Pore Diameter and Porosity. *J. Pharm. Sci.*, 1972. 61(2): p. 303-304.
36. Dullien, F. A. L., M.S., E.-S., and V.K., B., Rate of capillary rise in porous media with nonuniform pores. *J. Colloid Interface Sci.*, 1977. 60(3): p. 497-506.
37. Nogami, H., Fukuzawa, H., and Nakai, Y., Studies on tablets disintegration. I. The effect of penetrating rate on tablet disintegration. *Chem. Pharm. Bull.*, 1963. 11: p. 1389~1398.
38. Juppo, A. M., Relationship between breaking force and pore structure of lactose, glucose and mannitol tablets *Int. J. Pharm*, 1996. 127: p. 95-102.
39. Westermarck, S., et al., Pore structure and surface area of mannitol powder, granules and tablets determined with mercury porosimetry and nitrogen adsorption *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 1998. 46: p. 61-68.
40. Fichtner, F., Rasmuson, A., and Alderborn, G., Particle size distribution and evolution in tablet structure during and after compaction. *Int. J. Pharm*, 2005. 292: p. 211-225.
41. Veen, B. v., et al., Pore formation in tablets compressed from binary mixtures as a result of deformation and relaxation of particles *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2002: p. 171-177.
42. Duckworth, W. H., Discussion of Ryshkewitch paper by Winston Duckworth. *J. Am. Ceram. Soc.* , 1953. 36: p. 68.
43. Ryshkewitch, E., Compression strength of porous sintered alumina and zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1953. 36: p. 65-68.
44. Chantraine, F., et al., From compressibility to structural investigation of sodium dodecyl sulphate  
Part 1: Powder and tablet physico-chemical characteristics  
Part 2 : A singular behavior under pressure. *Powder technology*, 2007. Sous presse.

45. Chantraine, F., et al., Parametric study of surfactant effect on mechanical and dissolution properties of detergent tablets. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2006. 9(QTR 3).
46. Paria, S. and Khilar, K. C., A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004. 110: p. 75-95.
47. K.S.Varanasi and Garoff, S., Unsteady motion of receding contact lines of surfactant solutions : the role of surfactant re-self-assembly. *Langmuir*, 2005. 21: p. 9932-9937.
48. Starov, V. M., Surfactant solutions and porous substrates : spreading and imbibition. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004. 111: p. 3-27.
49. Starov, V. M., Zhdanov, S. A., and Velarde, M. G., Capillary imbibition of surfactant solutions in porous media and thin capillaries : partial wetting case. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004. 273: p. 589-595.
50. Tiberg, F., et al., Capillary rise of surfactant solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000. 2: p. 5189-5196.
51. Geng, X., et al., Assembly of sodium dodecyl sulfate at the wool/water interface. *Colloids and surfaces A*, 2005. 257-258: p. 89-98.
52. Gonzalez-Martin, M. L., et al., Adsorption of Sodium Dodecyl Sulphate on Cassiterite Surface. *Can. J. Chem. Eng.*, 1994. 72: p. 551-553.
53. Luokkala, B. B., Garoff, S., and Suter, R. M., Using x-ray reflectivity to determine the structure of surfactant monolayers. *Phys. Rev. E*, 2000. 62(2): p. 2405-2415.
54. Kékicheff, P., Phase diagram of sodium dodecyl sulfate-water system. 2- Complementary isoplethal and isothermal phase studies. *J. Colloid Interface Sci.*, 1989. 131(1): p. 133-152.
55. Kékicheff, P., Grabielle-Madelmont, C., and Ollivon, M., Phase diagram of sodium dodecyl sulfate-water system. 1-A calorimetric study. *J. Colloid Interface Sci.*, 1989. 131(1): p. 112-132.



---

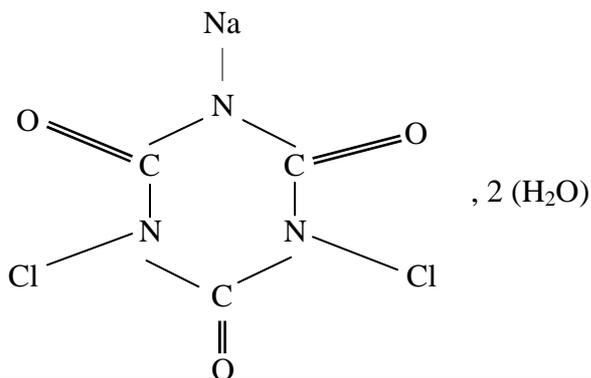
**Annexes : Fiches matières premières établies par Florence  
Chantraine dans le cadre de sa thèse [21]**

<b>Produits</b>	<b>Fonction</b>
DCCNa ACL® 56	Source de Chlore
TEXAPON® K 12 G	Tensioactif
TEXAPON® K 12 P	
NIKKOL KLS®	
GEROPON® T36	
GENAPOL® T250	
Bicar® Tec	
Acide adipique	
VIVASOL®	Agent d'éclatement

2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 1/2
	DCCNa ACL® 56	

### IDENTIFICATION

<b>Nom :</b> Dichloroisocyanurate de sodium dihydraté, grain fin	
<b>Nom commercial :</b> DCCNa ACL® 56	<b>Masse moléculaire :</b> 256 g/mole
<b>Formule :</b> C <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Na, 2 (H <sub>2</sub> O)	<b>Fournisseur :</b> OxyChem (U.S.A)
	<b>Fonction :</b> Apport de chlore

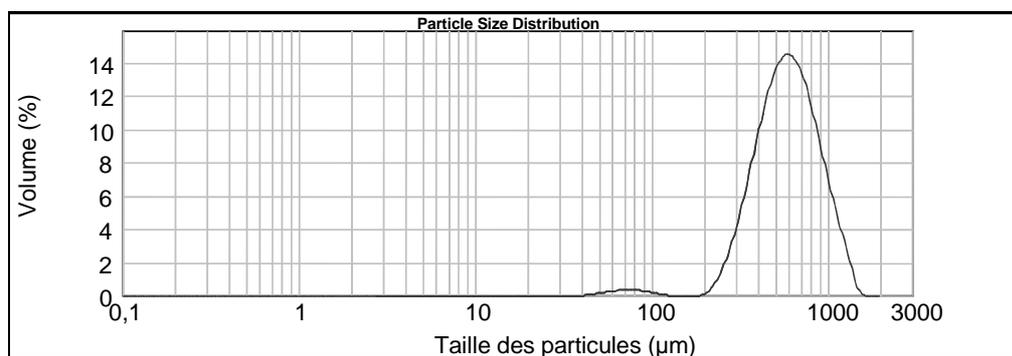


### PROPRIETES PHYSICO-CIMIQUES

**Température de fusion:** 240°C

**Solubilité :** 25 g dans 100 mL d'eau à 20°C

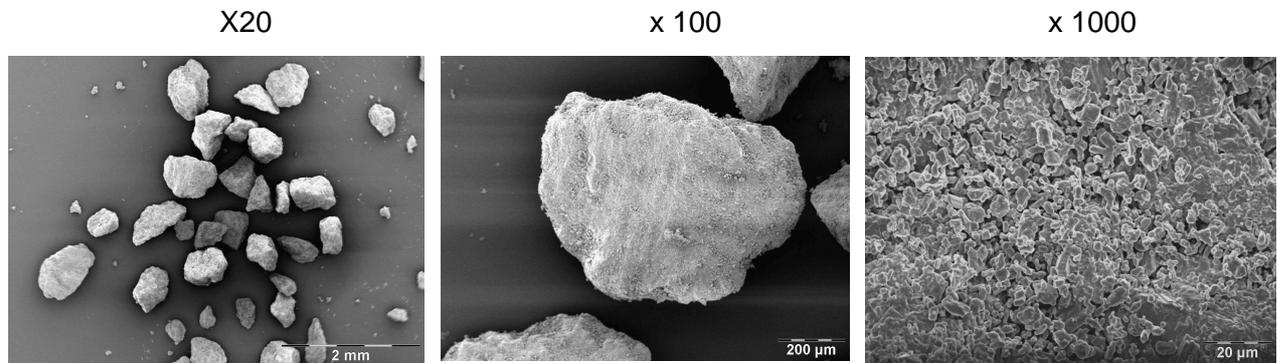
**Granulométrie :**



$d_{0,5} = 588 \mu\text{m}$

2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 2/2
	DCCNa ACL® 56	

**Morphologie (observation M.E.B.)**



**Surface spécifique** :  $1,434 \pm 0,148 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

**Masses volumiques**

- Masse volumique pycnométrique :  $2,001 \pm 0,002 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- Masse volumique vrac :  $0,930 \pm 0,002 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- Masse volumique tassée :  $1,040 \pm 0,002 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

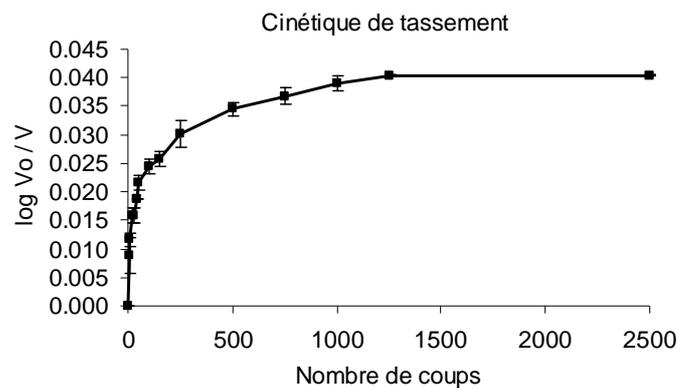
**Propriétés rhéologiques**

*Aptitude à l'écoulement*

Débit :  $40,02 \pm 1,00 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$

Angle de repos :  $18 \pm 1 \text{ degrés}$

*Aptitude au tassement*



$I_{\text{CARR}} : 9,8 \%$

$I_{\text{HAUSNER}} : 1,10$

**Densification**

$C_T : 4,92 \pm 0,58 \%$

**Gamme de comprimabilité** : [10-295] MPa

$P_y : 120 \pm 10 \text{ MPa}$

**Mode de déformation** : fragmentaire

2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 1/2
	<b>TEXAPON® K12 G</b>	

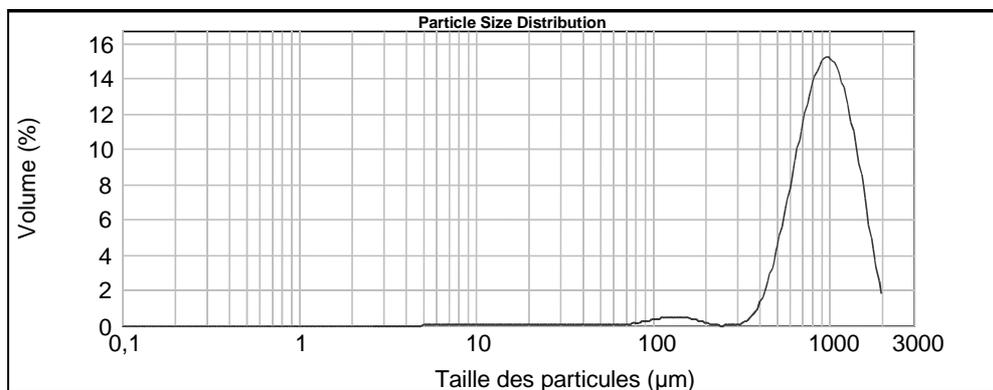
### IDENTIFICATION

<b>Nom :</b> Lauryl sulfate de sodium granulé (SDS grain)	
<b>Nom commercial :</b> TEXAPON® K12 G	<b>Masse moléculaire :</b> 288 g/mole
<b>Formule :</b> C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaO <sub>4</sub> S  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{S}(\text{O})_2-\text{O}^- \text{Na}^+$	<b>Fournisseur :</b> Cognis (France)
	<b>Fonction :</b> Tensioactif anionique

### PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

**Température de fusion :** 204-207°C

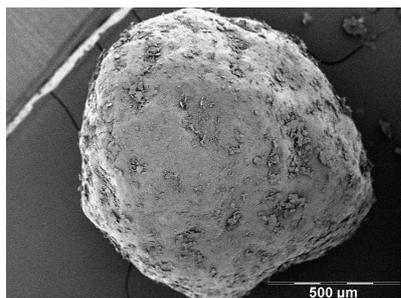
#### **Granulométrie**



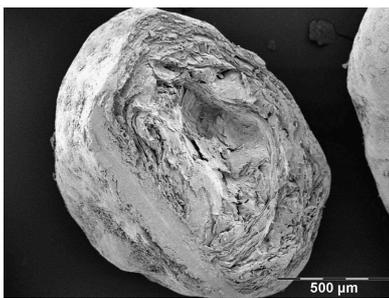
$d_{0,5} = 935 \mu\text{m}$

#### **Morphologie (observation M.E.B.)**

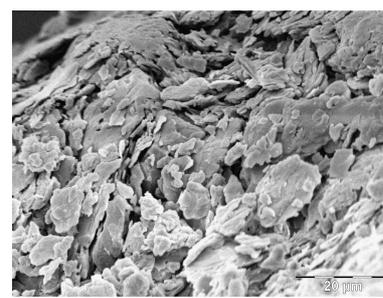
x 80



x 80



x 1500



2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 2/2
	<b>TEXAPON® K12 G</b>	

**Surface spécifique** :  $0,195 \pm 0,054 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

**Masses volumiques :**

Masse volumique pycnométrique :  $1,159 \pm 0,001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Masse volumique vrac :  $0,677 \pm 0,007 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Masse volumique tassée :  $0,720 \pm 0,005 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

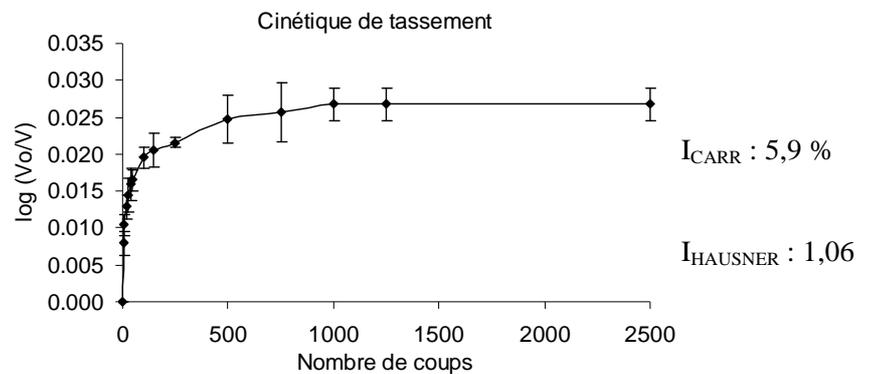
**Propriétés rhéologiques :**

*Aptitude à l'écoulement*

*Aptitude au tassement*

Débit :  $26,50 \pm 2,00 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$

Angle de repos :  $14 \pm 2 \text{ degrés}$



**Densification :**

$C_T$  :  $19,0 \pm 0,5 \%$

**Gamme de comprimabilité** : [10-295] MPa

$P_y$  :  $77 \pm 10 \text{ MPa}$

**Mode de déformation** : élasto-plastique

2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 1/2
	<b>TEXAPON® K12 P</b>	

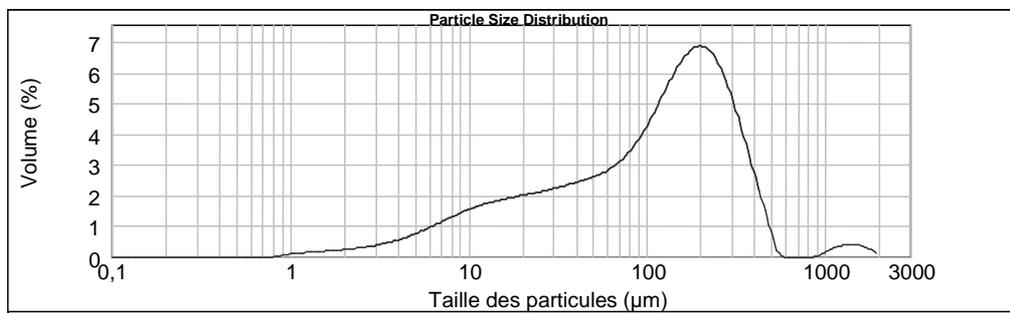
### IDENTIFICATION

<b>Nom :</b> Lauryl sulfate de sodium poudre (SDS poudre)	
<b>Nom commercial :</b> TEXAPON® K12 P	<b>Masse moléculaire :</b> 288 g/mole
<b>Formule :</b> C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaO <sub>4</sub> S	<b>Fournisseur :</b> Cognis (France)
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_2\text{-O-S-O}^- \text{Na}^+$ $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{O} \end{array}$	<b>Fonction :</b> Tensioactif anionique

### PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

**Température :** T<sub>fusion</sub> : 204-207°C

#### **Granulométrie**

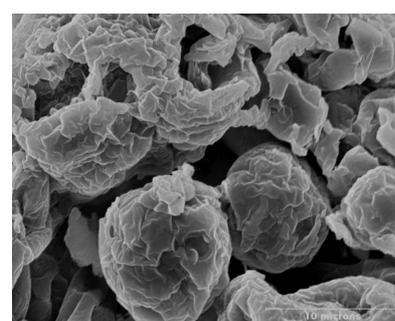
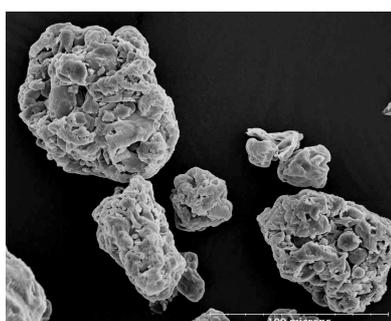
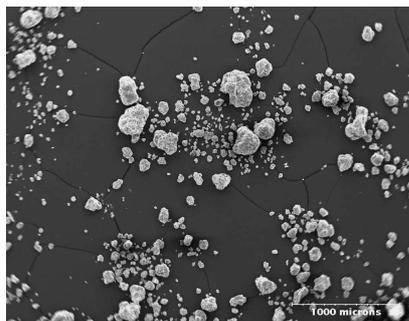


#### **Morphologie (observation M.E.B.)**

x 20

x 500

x 3800



2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 2/2
	<b>TEXAPON® K12 P</b>	

**Surface spécifique** :  $0,902 \pm 0,012 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

**Masses volumiques**

Masse volumique pycnométrique :  $1,186 \pm 0,001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Masse volumique vrac :  $0,278 \pm 0,005 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

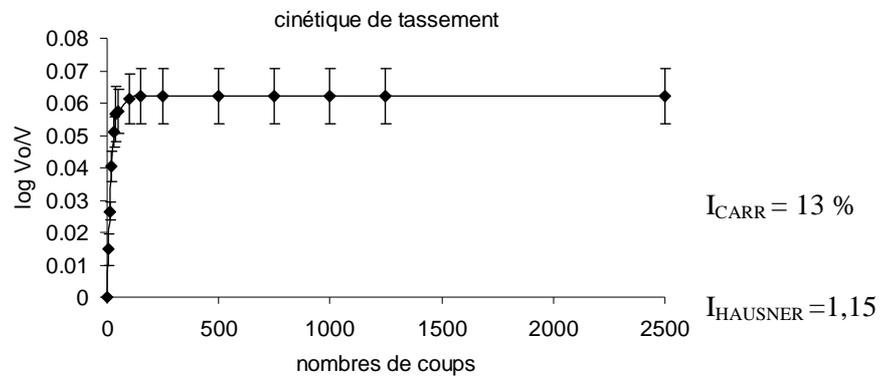
Masse volumique tassée :  $0,320 \pm 0,001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

**Propriétés rhéologiques**

**Aptitude à l'écoulement**

Débit forcé :  $11,38 \pm 2,00 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$   
(vibration : 5)

**Aptitude au tassement**



**Densification**

$C_T$  :  $45 \pm 2 \%$

**Gamme de comprimabilité** : [10-295] MPa

$P_y$  :  $75 \pm 15 \text{ MPa}$

**Mode de déformation** : élasto-plastique

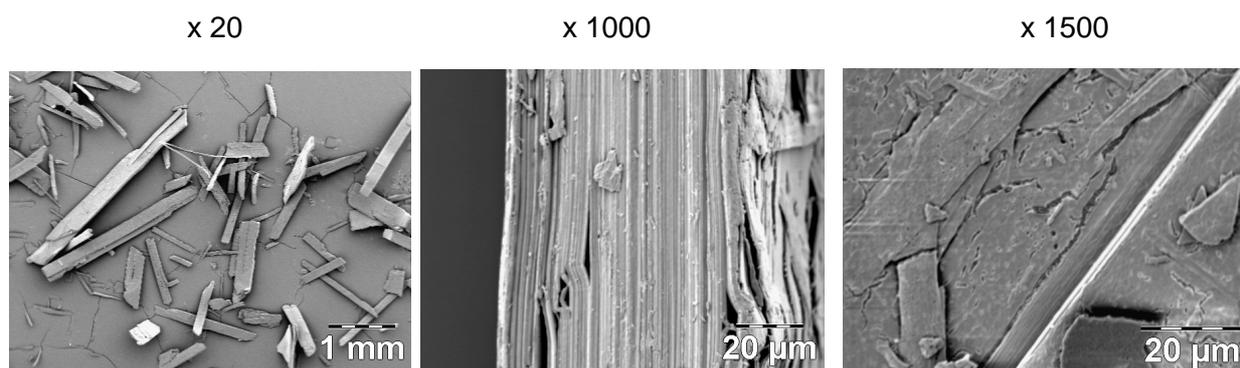
2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 1/1
	<b>NIKKOL KLS®</b>	

### IDENTIFICATION

<b>Nom :</b>	<b>Lauryl sulfate de potassium</b>	
<b>Nom commercial :</b>	Nikkol KLS®	<b>Masse moléculaire :</b> 304 g/mole
<b>Formule :</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaO <sub>4</sub> K	<b>Fournisseur :</b> Nikko Chemicals Co, Ltd (Japon)
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{S}-\text{O}^- \text{K}^+$ $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{O} \end{array}$		<b>Fonction :</b> Tensioactif anionique

### PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

#### *Morphologie (observation M.E.B.)*



**Surface spécifique :**  $2,257 \pm 0,233 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

#### *Masses volumiques*

Masse volumique pycnométrique :  $1,246 \pm 0,002 \text{ g.cm}^{-3}$

Masse volumique vrac :  $0.342 \pm 0.005 \text{ g. cm}^{-3}$

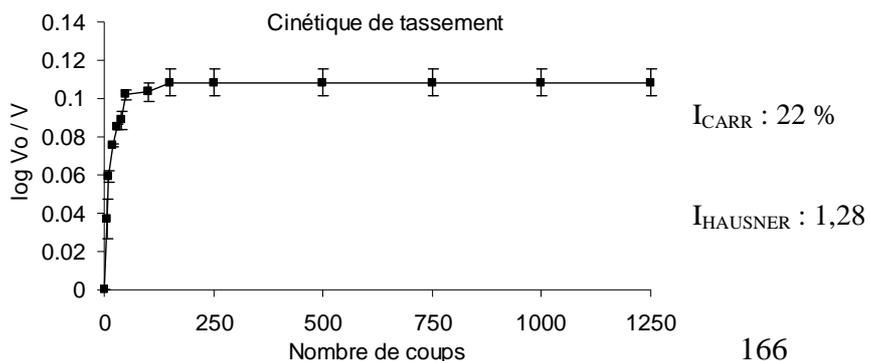
Masse volumique tassée :  $0.439 \pm 0.001 \text{ g. cm}^{-3}$

#### *Propriétés rhéologiques*

##### *Aptitude à l'écoulement*

Débit forcé:  $1,10 \pm 0,06 \text{ g.s}^{-1}$   
(vibrations : 5)

##### *Aptitude au tassement*



2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 1/2
	<b>GEROPON® T/36</b>	

### IDENTIFICATION

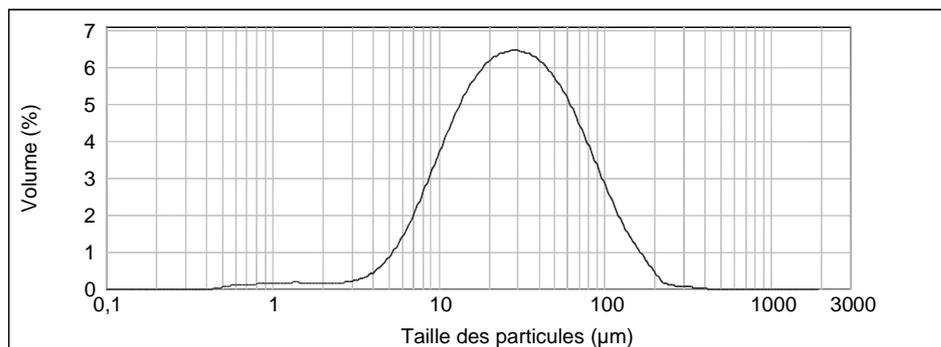
<b>Nom :</b>	<b>Polycarboxylate de sodium</b>	
<b>Nom commercial :</b>	Geropon® T/36	<b>Fournisseur :</b> Rhodia (France)
<b>Formule :</b>	copolymère d'anhydride maléique et de di-isobutylène	<b>Fonction :</b> Tensioactif anionique

### PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

**Température de fusion :** 230°C

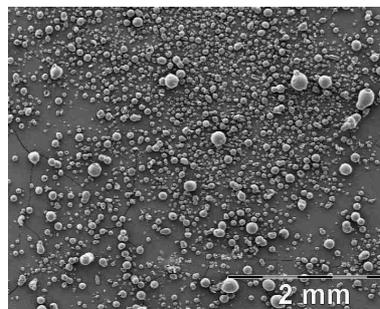
**Solubilité :** 3 à 10 g dans 100 mL d'eau à 20°C

**Granulométrie**

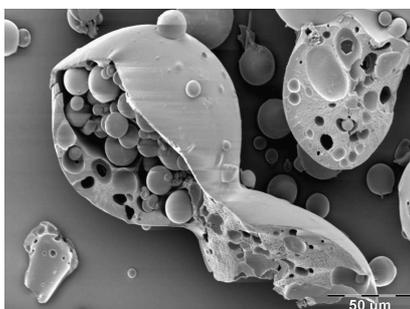


**Morphologie (observation M.E.B.)**

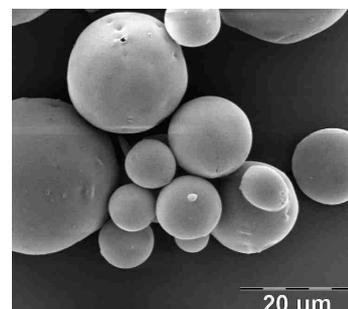
x 20



x500



x 1500



2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 2/2
	<b>GEROPON® T/36</b>	

*Surface spécifique* :  $1,700 \pm 0,025 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

**Masses volumiques**

Masse volumique pycnométrique :  $1,394 \pm 0,002 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Masse volumique vrac :  $0,270 \pm 0,001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

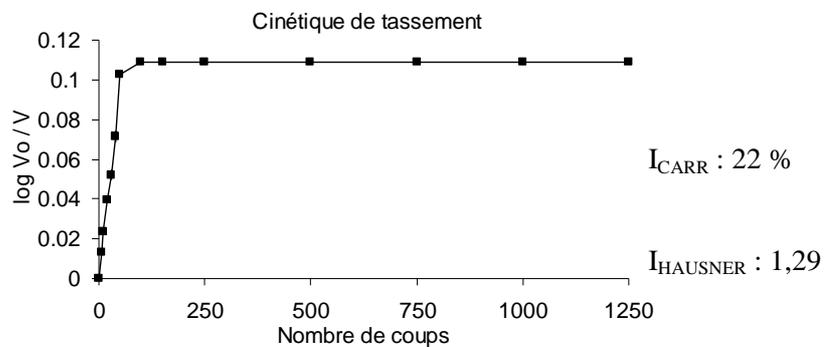
Masse volumique tassée :  $0,347 \pm 0,001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

**Propriétés rhéologiques**

*Aptitude à l'écoulement*

Débit :  $20,60 \pm 1,00 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$   
(vibrations : 5)

*Aptitude au tassement*



2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 1/2
	<b>GENAPOL T250 ®</b>	

### IDENTIFICATION

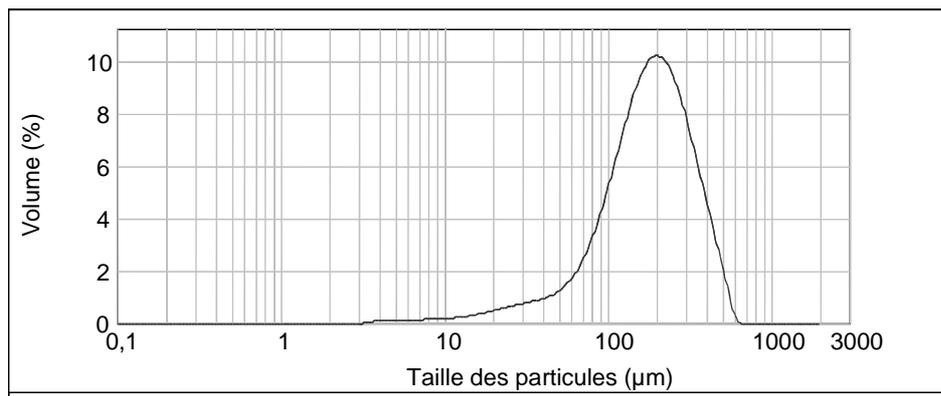
<b>Nom :</b> Ether polyglycolique d'alcool gras avec 25 OE	
<b>Nom commercial :</b> Genapol T 250®	<b>Fournisseur :</b> Clariant (Allemagne)
<b>Formule :</b> Ether polyglycolique d'alcool gras (C16-C18)	<b>Fonction :</b> Tensioactif non ionique

### PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

**Température de fusion :** 270°C

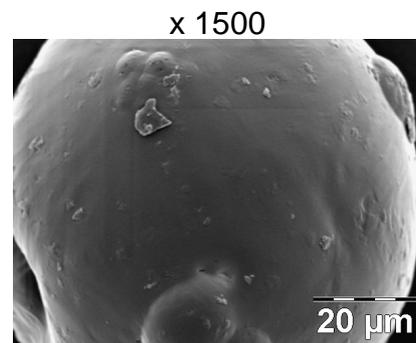
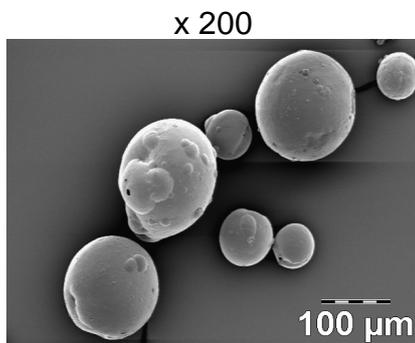
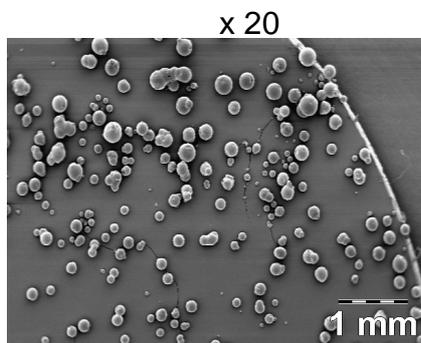
**Solubilité :** 3 à 10 g dans 100 mL d'eau à 20°C

#### **Granulométrie**



$d_{0,5}=181 \mu\text{m}$

#### **Morphologie (observation M.E.B.)**



2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 2/2
	<b>GENAPOL T250 ®</b>	

**Surface spécifique** :  $0,072 \pm 0,003 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

**Masses volumiques**

Masse volumique pycnométrique :  $1,135 \pm 0,001 \text{ g.cm}^{-3}$

Masse volumique vrac :  $0,601 \pm 0,007 \text{ g. cm}^{-3}$

Masse volumique tassée :  $0,657 \pm 0,005 \text{ g. cm}^{-3}$

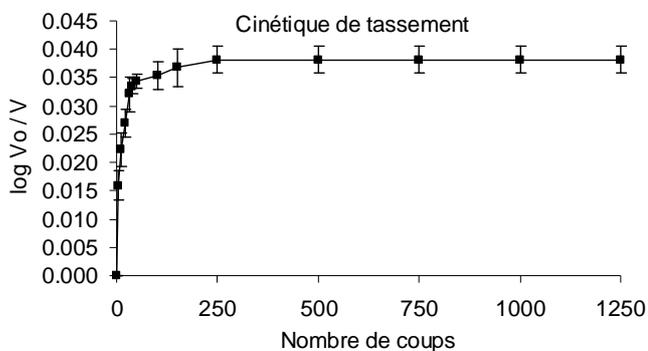
**Propriétés rhéologiques**

*Aptitude à l'écoulement*

Débit :  $25,00 \pm 2,00 \text{ g.s}^{-1}$

Angle de repos :  $0 \pm 0 \text{ degrés}$

*Aptitude au tassement*



$I_{\text{CARR}} : 8 \%$

$I_{\text{HAUSNER}} : 1,10$

2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 1/2
	<b>Bicar® Tec</b>	

### IDENTIFICATION

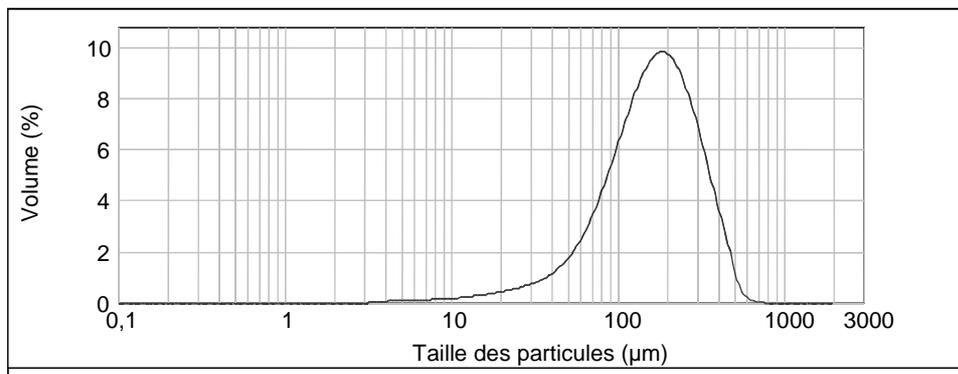
<b>Nom :</b> Bicarbonate de sodium 0-50	
<b>Nom commercial :</b> Bicar® Tec	<b>Masse moléculaire :</b> 84 g/mole
<b>Formule :</b> NaHCO <sub>3</sub>  $\text{Na}^+ \quad \text{O} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{// O} \\ \text{\textbackslash OH} \end{array}$	<b>Fournisseur :</b> Solvay (France)
	<b>Fonction :</b> Agent alcalin

### PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

**Température de fusion :** 270°C

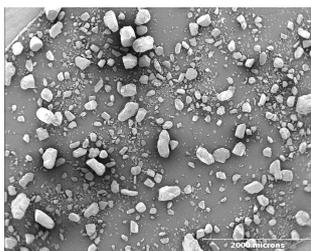
**Solubilité :** 9,6 g dans 100 mL d'eau à 20°C

#### **Granulométrie**

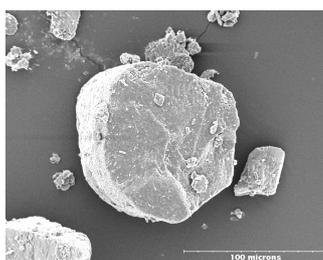


#### **Morphologie (observation M.E.B.)**

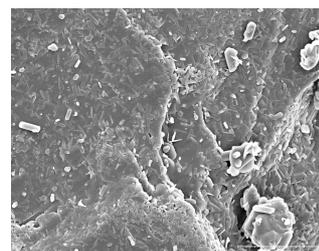
x 20



x500



x 1500



2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 2/2
	<b>Bicar® Tec</b>	

**Surface spécifique** :  $0,100 \pm 0,023 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

**Masses volumiques**

Masse volumique pycnométrique :  $2,217 \pm 0,001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Masse volumique vrac :  $0,138 \pm 0,022 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Masse volumique tassée :  $0,417 \pm 0,005 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

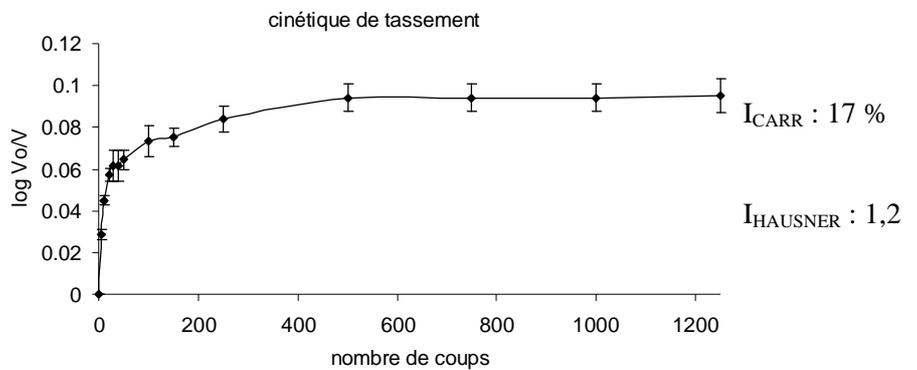
**Propriétés rhéologiques**

*Aptitude à l'écoulement*

Débit :  $55,72 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$

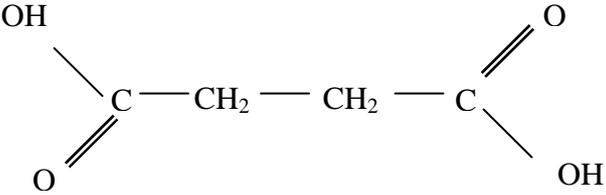
Angle de repos : 17 degrés

*Aptitude au tassement*



2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 1/2
	<b>ACIDE ADIPIQUE</b>	

### IDENTIFICATION

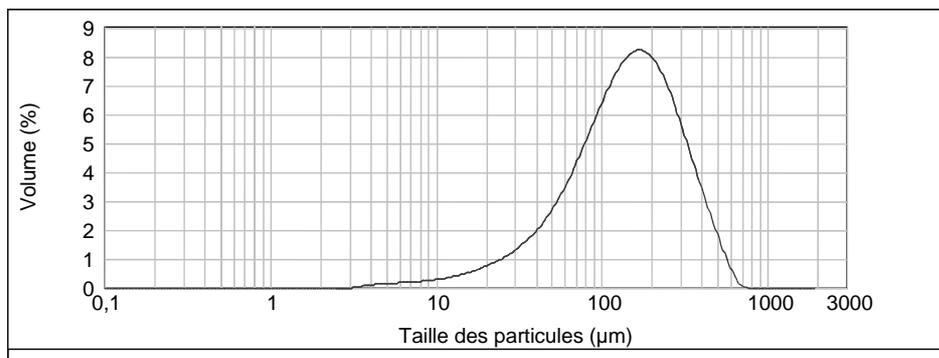
<b>Nom :</b> Acide adipique	
<b>Nom commercial :</b> Adipic Acid – Dry Recrystallised	<b>Masse moléculaire :</b> 146 g/mole
<b>Formule :</b> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (COOH) <sub>2</sub>  	<b>Fournisseur :</b> Dupont (R-U)
	<b>Fonction :</b> Agent acide

### PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

**Température de fusion :** 152°C

**Solubilité :** 1,44 g dans 100 mL d'eau à 20°C

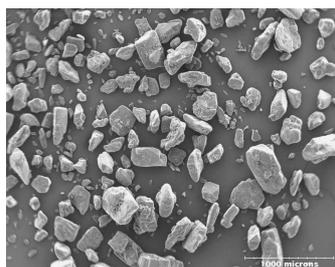
**Granulométrie :**



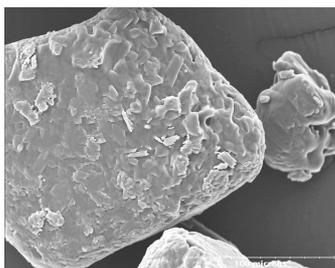
$d_{0,5} = 145 \mu\text{m}$

**Morphologie (observation M.E.B.)**

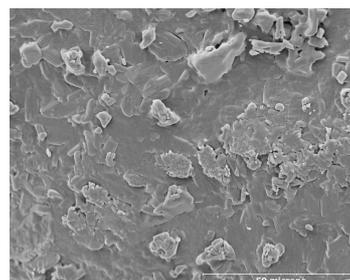
x 30



x500



x 1000



2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 2/2
	<b>ACIDE ADIPIQUE</b>	

*Surface spécifique* :  $0,622 \pm 0,006 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

**Masses volumiques**

Masse volumique pycnométrique :  $1,354 \pm 0,001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Masse volumique vrac :  $0,680 \pm 0,003 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Masse volumique tassée :  $0,778 \pm 0,002 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

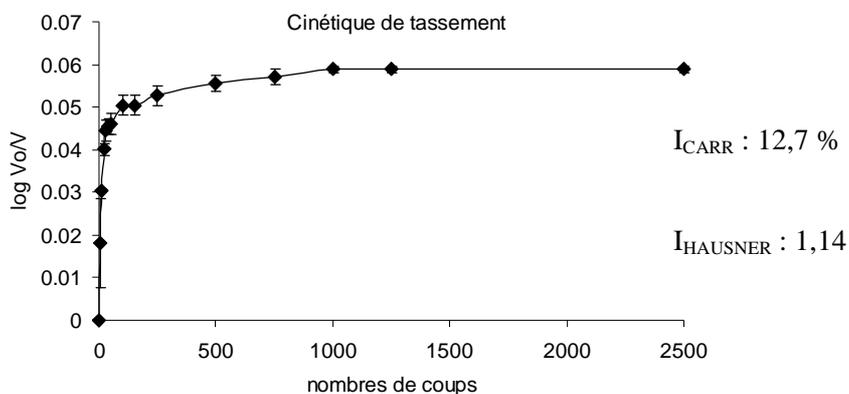
**Propriétés rhéologiques**

*Aptitude à l'écoulement*

Débit :  $28,36 \pm 1,00 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$

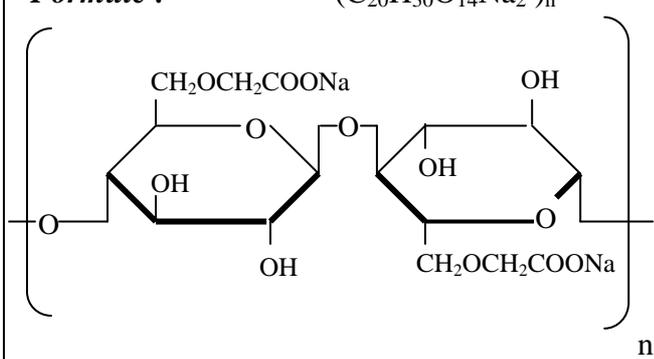
Angle de repos :  $15 \pm 1$  degrés

*Aptitude au tassement*



2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 1/2
	VIVASOL®	

### IDENTIFICATION

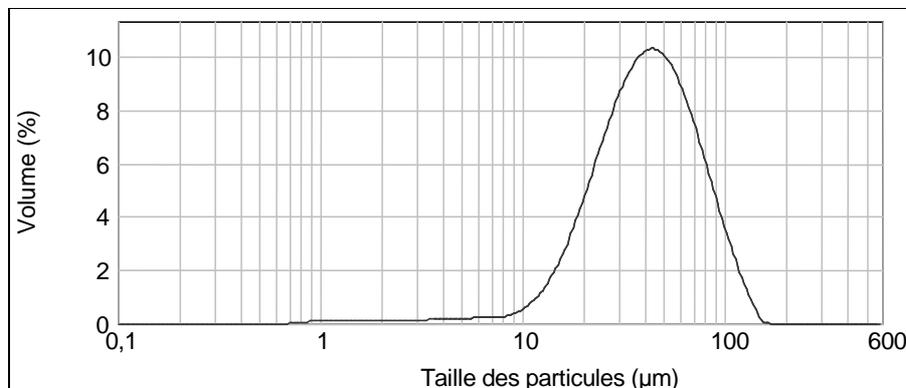
<b>Nom :</b> Croscarmellose Sodique	
<b>Nom commercial :</b> Vivasol®	<b>Masse moléculaire :</b> 90 000 – 700 000 g/mole
<b>Formule :</b> $(C_{20}H_{30}O_{14}Na_2)_n$	<b>Fournisseur :</b> Rettenmaier (Allemagne)
	<b>Fonction :</b> Désintégrant

### PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

**Température de fusion :** 227 °C

**Solubilité :** < 0,01 g dans 100 mL d'eau à 20°C

**Granulométrie**



$d_{0,5} = 41\mu\text{m}$

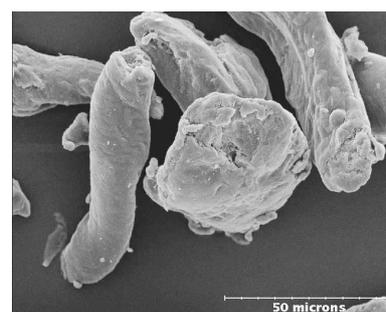
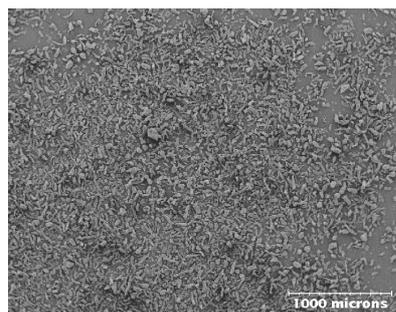
(à titre indicatif :  
cf. morphologies)

**Morphologie (observation M.E.B.)**

x30

x 400

x 1000



2006 F. CHANTRAINE	FICHE DE RENSEIGNEMENTS	Page n° 2/2
	VIVASOL®	

*Surface spécifique* :  $0,605 \pm 0,007 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

**Masses volumiques**

Masse volumique pycnométrique :  $1,578 \pm 0,001 \text{ g.cm}^{-3}$

Masse volumique vrac :  $0,552 \pm 0,003 \text{ g. cm}^{-3}$

Masse volumique tassée :  $0,711 \pm 0,006 \text{ g. cm}^{-3}$

**Propriétés rhéologiques**

*Aptitude à l'écoulement*

Débit :  $9,50 \pm 2,00 \text{ g.s}^{-1}$

Angle de repos :  $18 \pm 2 \text{ degrés}$

*Aptitude au tassement*

