



**HAL**  
open science

**Procédés mécaniques d'élaboration à sec de particules  
composites à propriétés d'usage contrôlées.  
Caractérisation et stabilité d'un gel de silice**

Yamina Ouabbas

► **To cite this version:**

Yamina Ouabbas. Procédés mécaniques d'élaboration à sec de particules composites à propriétés d'usage contrôlées. Caractérisation et stabilité d'un gel de silice. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2008. Français. NNT: . tel-00276411

**HAL Id: tel-00276411**

**<https://theses.hal.science/tel-00276411>**

Submitted on 29 Apr 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 : 467GP

## THESE

Présentée par

*Yamina OUABBAS*

Pour obtenir le grade de Docteur  
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Génie des Procédés

**PROCEDES MECANIKES D'ELABORATION A SEC DE PARTICULES  
COMPOSITES A PROPRIETES D'USAGE CONTROLEES.  
CARACTERISATION ET STABILITE D'UN GEL DE SILICE**

Soutenue à Saint Etienne le 31 Janvier 2008

Membres du jury

John DODDS	Président
Guy COUARRAZE	Rapporteur
Jean-Marc CHAIX	Rapporteur
Michel BARON	Directeur de thèse
Gérard THOMAS	Co-directeur de thèse
Bernard GUILHOT	Examineur
Laurence GALET	Examineur
Alain CHAMAYOU	Examineur

**■ Spécialités doctorales :**

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
 MECANIQUE ET INGENIERIE  
 GENIE DES PROCEDES  
 SCIENCES DE LA TERRE  
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
 INFORMATIQUE  
 IMAGE, VISION, SIGNAL  
 GENIE INDUSTRIEL  
 MICROELECTRONIQUE

**Responsables :**

**J. DRIVER** Directeur de recherche – Centre SMS  
**A. VAUTRIN** Professeur – Centre SMS  
**G. THOMAS** Professeur – Centre SPIN  
**B. GUY** Maître de recherche – Centre SPIN  
**J. BOURGOIS** Professeur – Centre SITE  
**E. TOUBOUL** Ingénieur – Centre G2I  
**O. BOISSIER** Professeur – Centre G2I  
**JC. PINOLI** Professeur – Centre CIS  
**P. BURLAT** Professeur – Centre G2I  
**Ph. COLLOT** Professeur – Centre CMP

**■ Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)**

BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
CARRARO	Laurent	PR 1	Mathématiques Appliquées	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

**Glossaire :**

PR 1 Professeur 1<sup>ère</sup> catégorie  
 PR 2 Professeur 2<sup>ème</sup> catégorie  
 MA(MDC)Maître assistant  
 DR (DR1) Directeur de recherche  
 Ing. Ingénieur  
 MR(DR2) Maître de recherche  
 CR Chargé de recherche  
 EC Enseignant-chercheur  
 ICM Ingénieur en chef des mines

**Centres :**

SMS Sciences des Matériaux et des Structures  
 SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels  
 SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement  
 G2I Génie Industriel et Informatique  
 CMP Centre de Microélectronique de Provence  
 CIS Centre Ingénierie et Santé

*À mon père*

*I baba, tanemmirt*

*£U £X. £X., X. / iÒ [[ £U O X*



## ***REMERCIEMENTS***

La réalisation d'une thèse s'apparente à une formidable aventure. En cours de route, on effectue de nombreuses rencontres, certaines personnes se joignent à nous pour parcourir un bout de chemin ensemble et d'autres nous accompagnent tout au long de la route. Chacune de ces rencontres contribue au bon déroulement d'une thèse. Le nombre de participants à cette thèse étant considérable, il m'est impossible de remercier individuellement chacun d'eux sans commettre d'oublier, et donc d'injustice.

La thèse qui m'a été proposée s'inscrit dans le cadre du programme GEMBIO du groupe Ecoles des Mines et a fait l'objet d'une collaboration entre l'Ecole des Mines d'Albi (EMAC) et l'Ecole des Mines de Saint Etienne (EMSE).

En Novembre 2004, mon aventure a commencé au Laboratoire de génie des procédés des solides divisés, actuellement le Centre de Recherche d'Albi en Génie des Procédés des solides divisés, de l'Environnement et de l'Energie (RAPSODEE). Une aventure qui s'est achevée au Centre des Processus Industriels et Naturels (SPIN) à l'EMSE, en janvier 2008.

À ce titre, mes sincères remerciements s'adressent à mes directeurs de thèse, Michel BARON et Gérard THOMAS et mes encadrants Alain CHAMAYOU, Philippe GROSSEAU, Laurence GALET et Bernard GUILHOT. Merci pour m'avoir fait confiance, mais surtout pour le temps que vous m'avez consacré et la qualité de vos conseils et de votre encadrement scientifique.

À Gérard THOMAS, je voudrais particulièrement lui témoigner toute mon estime et ma gratitude pour son soutien, sa gentillesse et sa bonne humeur.

Je tiens à remercier Jean-Marc CHAIX et Guy COURRAZE d'avoir accepté d'examiner et de juger mes travaux de thèse.

Un grand merci pour John DODDS pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Toute ma gratitude et ma reconnaissance vont à toutes les personnes de RAPSODEE, de SPIN, de l'EMAC et de l'EMSE qui m'ont accueilli et accompagné tout au long de cette thèse. Merci pour votre gentillesse et sympathie.

Pour leur soutien, leur aide, leur disponibilité et surtout leur amitié, un grand merci pour Sylvie, Séverine, Christine, Philippe, Laurent, d'Albi et Anne-Marie, Marie-Claude, Alex, Marc, Eric, Olivier V., de Saint-Etienne.

Je n'oublie pas les doctorants, les enseignants-chercheurs, les ingénieurs, les techniciens, les stagiaires et tous les autres d'Albi et de Saint Etienne avec qui j'ai partagé des moments et des poses café agréables. Merci pour la bonne ambiance et surtout pour votre amitié.

À mon père qui n'est plus là, merci. Aucun mot ne pourra exprimer ma gratitude. Sans ton soutien, ton amour, ta bienveillance, rien de tout cela n'aurait pu se faire.

Merci à ma famille et à mes amis d'ici et d'Algérie qui m'ont toujours encouragé.

***À toutes et à tous, merci pour tout.***

# ***SOMMAIRE***





INTRODUCTION GENÉRALE.....	1
<b><u>CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique</u></b>	
1. INTRODUCTION.....	5
2. INTERET DE L'ENROBAGE EN VOIE SECHE.....	6
3. ORIGINE ET HISTORIQUE DE L'ENROBAGE EN VOIE SECHE.....	7
3.1 Mélanges ordonnés.....	7
3.2 Mécanisme du mélange ordonné / enrobage en voie sèche.....	8
3.3 Développement de l'enrobage en voie sèche.....	10
4. FORCES D'INTERACTIONS ENTRE PARTICULES ET SURFACES SOLIDES.....	12
4.1. Forces à l'origine de l'adhésion des particules entre elles ou à des surfaces solides.....	13
4.1.1. <i>Forces de London-Van der Waals</i> ( $F_{vdw}$ ).....	13
4.1.2. <i>Forces capillaires</i> ( $F_{cap}$ ).....	14
4.1.3. <i>Forces électrostatiques</i> ( $F_{es}$ ).....	14
4.2. Méthodes de mesure des forces d'adhésion entre particules et des surfaces solides.....	15
4.2.1. <i>Techniques de mesures par détachement de deux solides</i> .....	15
4.2.2. <i>Techniques de mesure par microscopie de force</i> .....	16
5. DISPOSITIFS D'ENROBAGE EN VOIE SECHE.....	18
5.1. Dispositifs d'enrobage à sec impliquant des forces élevées.....	18
5.1.1 <i>Mécanofusion</i> .....	18
5.1.2 <i>Hybridizer</i> .....	23
5.1.3 <i>Cyclomix</i> .....	26
5.2 Dispositifs d'enrobage à sec impliquant des forces de moindre intensité.....	27
5.2.1 <i>Thêta Composer</i> .....	27

5.2.2 Appareil d'enrobage par impact magnétiquement assisté (MAIC).....	29
5.2.3 Appareil d'enrobage par lit fluidisé rotatif (RFBC).....	31
6. APPLICATIONS DE L'ENROBAGE EN VOIE SECHE.....	32
7. CONCLUSION.....	33

## CHAPITRE II : Matériaux et Méthodes

1. INTRODUCTION.....	35
2. APPAREILS ET PROCEDES D'ENROBAGE.....	35
2.1 L'Hybridizer Nara.....	35
2.2 Le Cyclomix.....	38
2.3 Le mélangeur Turbula.....	39
3. MÉTHODES ANALYTIQUES DE CARACTÉRISATION DES PARTICULES ENROBÉES ET NON ENROBÉES.....	40
3.1 La Microscopie Electronique à Balayage Environnemental (MEBE)....	41
3.2 La Microscopie à Force Atomique.....	42
a) Mode contact.....	43
b) Modes résonants.....	44
c) Mesure des forces d'adhésion.....	46
3.3 Granulométrie laser.....	47
3.4 Calorimétrie Différentielle à Balayage couplée à la Thermogravimétrie (TG–DSC).....	48
3.5 Le Pycnomètre à Hélium.....	49
3.6 Mesure de la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) et des volumes poreux ( $V_p$ ).....	49
3.7 Le Voluménomètre : caractérisation de la coulabilité.....	51
3.8 Le test de la goutte d'eau posée : caractérisation de la mouillabilité.....	52
3.9 Le Système Dynamique de Sorption de Vapeur (DVS) : adsorption-désorption de la vapeur d'eau.....	54
3.10 Compression uniaxiale et analyse des émissions acoustiques.....	56

3.10.1 Description des étapes du cycle de compression.....	56
3.10.2 Suivi de l'émission acoustique (EA).....	57
3.10.3 Analyse et suivi de la porosité (n) et de la surface spécifique (S <sub>BET</sub> ).....	58
4. MATERIAUX.....	58
4.1 Gel de silice (GS).....	58
4.2 Stéarate de magnésium (StMg).....	61
4.3 Calcul des fractions massiques de Stéarate de Magnésium.....	64
4.4 Amidon de maïs – nanoparticules de silice (Aerosil R200 et R974).....	65
5. CONCLUSIONS.....	65
 <b><u>CHAPITRE III : Enrobage des Particules de Gel de Silice</u></b>	
1. INTRODUCTION.....	66
2. ENROBAGE EN VOIE SECHE DANS L'HYBRIDIZER NARA.....	66
2.1. Traitement du gel de silice seul.....	67
2.1.1. Bilan de matière global.....	67
2.1.2. Effet du traitement dans l'Hybridizer sur la granulométrie des particules.....	68
2.2. Traitement du stéarate de magnésium (StMg) seul.....	70
2.3. Enrobage des particules de gel de silice avec du stéarate de magnésium...	72
2.3.1. Bilan de matière global.....	73
2.3.2. Influence des conditions de traitement sur la granulométrie des particules.....	74
<u>a) Effet de la vitesse de rotation</u> .....	74
<u>b) Effet de la quantité de stéarate de magnésium</u> .....	77
2.3.3. Comparaison de la taille des particules de gel de silice enrobées dans l'Hybridizer et préparées par agitation manuelle.....	80

---

2.3.4. Détermination par TG-DSC de la quantité de StMg dans les mélanges.	85
2.3.5. Mesure de la densité vraie des particules enrobées.....	88
2.4. Modification des propriétés du gel de silice après enrobage dans l'Hybridizer.....	89
2.4.1. Morphologie de surface : analyses MEBE.....	89
2.4.2. Topographie de surface et contrastes de phase : analyses AFM.....	92
A) Topographie de surface.....	92
A-1) Analyse du gel de silice.....	92
A-2) Analyse du stéarate de magnésium.....	93
A-3) Analyse des particules enrobées avec 1% et 15% de StMg.....	94
B) Mise en évidence de la présence du StMg par analyse des contrastes de phase.....	96
B-1) Analyse du gel de silice.....	96
B-2) Analyse du stéarate de magnésium.....	97
B-3) Analyse des particules enrobées avec 15% et 1% de StMg.....	98
2.4.3. Mesure des forces d'adhésion entre le StMg et les particules enrobées et non enrobées : mode contact-AFM.....	102
2.4.4. Conclusions et discussions des résultats AFM.....	107
2.4.5. Effet de l'enrobage sur la coulabilité du gel de silice.....	107
2.4.6. Modification de l'affinité vis-à-vis de l'eau du gel de silice après enrobage dans l'Hybridizer.....	109
a) <u>test de la goutte d'eau posée</u> .....	109
b) <u>Caractérisation par DVS</u> .....	112
2.4.7. Etude de la compression couplée à l'émission acoustique du gel de silice avant et après enrobage.....	114
2.5. Conclusions.....	119
3. ENROBAGE EN VOIE SECHE DANS LE CYCLOMIX HOSOKAWA	122
3.1. Traitement des particules de gel de silice seul.....	123

---

<b>3.2. Enrobage des particules de gel de silice avec du stéarate de magnésium....</b>	<b>124</b>
<b>3.2.1. Bilan de matière global.....</b>	<b>125</b>
<b>3.2.2. Effet de la quantité de StMg sur la granulométrie des particules de gel de silice.....</b>	<b>126</b>
<b>3.2.3. Comparaison de la taille des particules enrobées dans le Cyclomix aux particules obtenues après traitement dans l'Hybridizer.....</b>	<b>128</b>
<b>3.2.4. Détermination par TG-DSC de la quantité de stéarate de magnésium...</b>	<b>132</b>
<b>3.2.5. Mesure de la densité vraie des particules enrobées dans le Cyclomix....</b>	<b>133</b>
<b>3.3. Modification des propriétés du gel de silice traité avec du StMg dans le Cyclomix.....</b>	<b>134</b>
<b>3.3.1. Morphologie de surface (images MEBE).....</b>	<b>135</b>
<b>3.3.2. Effet du traitement dans le Cyclomix sur la coulabilité du gel de silice..</b>	<b>136</b>
<b>3.3.3. Effet de l'enrobage sur l'affinité vis-à-vis de l'eau du gel de silice.....</b>	<b>137</b>
<b>a) <u>Caractérisation par le test de la goutte d'eau posée</u>.....</b>	<b>137</b>
<b>b) <u>Caractérisation par DVS</u>.....</b>	<b>139</b>
<b>3.4. Conclusions.....</b>	<b>140</b>
<b>4. ENROBAGE EN VOIE SECHE DANS LE TURBULA.....</b>	<b>142</b>
<b>4.1. Effet du traitement dans le Turbula du gel de silice traité dans le Turbula.....</b>	<b>142</b>
<b>4.2. Enrobage des particules de gel de silice avec le stéarate de magnésium...</b>	<b>144</b>
<b>4.2.1. Effet de la quantité de stéarate de magnésium sur la granulométrie des particules de gel de silice.....</b>	<b>144</b>
<b>4.2.2. Comparaison des tailles des particules enrobées dans l'Hybridizer et le Cyclomix et des tailles de particules traitées dans le Turbula.....</b>	<b>147</b>
<b>4.2.3. Quantification du stéarate de magnésium par TG-DSC.....</b>	<b>150</b>
<b>4.2.4. Mesure de la densité vraie des particules enrobées dans le Turbula.....</b>	<b>151</b>
<b>4.3. Modification des propriétés du gel de silice après traitement dans le Turbula.....</b>	<b>152</b>

4.3.1. Morphologie de surface (images MEBE).....	152
4.3.2. Effet du traitement dans le Turbula sur la coulabilité des particules....	154
4.3.3. Modification de l'affinité vis-à-vis de l'eau du gel de silice après traitement dans le Turbula.....	156
a) <u>Caractérisation par le test de la goutte d'eau posée</u> .....	156
b) <u>Caractérisation par DVS</u> .....	158
4.4. Conclusions.....	159
5. CONCLUSIONS ET DISCUSSIONS DES RESULTATS D'EROBAGE À SEC DU GEL DE SILICE AVEC DIFFERENTES METHODES DE TRAITEMENT.....	162
5.1. Recouvrement de la surface des particules de gel de silice par le StMg....	162
5.2. Résistance de l'enrobage obtenu par les différentes méthodes de traitement.....	164
5.3. Modification de la coulabilité du gel de silice après traitement avec du StMg dans les différents dispositifs.....	165
5.4. Réduction de l'affinité vis-à-vis de l'eau du gel de silice après traitement avec du StMg dans les différents dispositifs.....	166

## **CHAPITRE IV : Stabilité et Vieillessement des Particules**

### **Enrobées**

1. INTRODUCTION.....	167
2. SURFACE ET CHIMIE DE SURFACE DE LA SILICE.....	168
2.1. Déshydratation et déshydroxylation de la silice.....	170
2.2. Hydratation et réhydroxylation de la silice.....	174
2.3. Conclusion.....	174
3. CONDITIONNEMENT ET SUIVI EXPERIMENTAL DU VIEILLISSEMENT.....	175

---

<b>3.1.</b>	<b>Première série d'expériences.....</b>	<b>175</b>
<b>3.2.</b>	<b>Deuxième série d'expériences.....</b>	<b>176</b>
<b>4.</b>	<b>ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA SURFACE PAR LA METHODE DE LA GOUTTE D'EAU POSEE.....</b>	<b>176</b>
<b>4.1.</b>	<b>Echantillon stocké sous humidité relative de 10% ± 2%.....</b>	<b>176</b>
<b>4.2.</b>	<b>Echantillon stocké sous humidité relative de 30% ± 3%.....</b>	<b>179</b>
<b>4.3.</b>	<b>Echantillon stocké sous humidité relative de 45% ± 10%.....</b>	<b>181</b>
<b>4.4.</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>183</b>
<b>5.</b>	<b>LOCALISATION DU STMG DANS LES MELANGES VIEILLIS ET MECANISME DE VIEILLISSEMENT.....</b>	<b>185</b>
<b>5.1.</b>	<b>Analyse thermogravimétrique (TG-DSC) des particules enrobées et non enrobées.....</b>	<b>185</b>
<b>5.1.1.</b>	<b>Echantillon stocké sous humidité relative de 10% ± 2%.....</b>	<b>185</b>
<b>5.1.2.</b>	<b>Echantillon stocké sous humidité relative de 30% ± 3%.....</b>	<b>187</b>
<b>5.1.3.</b>	<b>Echantillon stocké sous humidité relative de 70 % ± 3 %.....</b>	<b>188</b>
<b>5.1.4.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>190</b>
<b>5.2.</b>	<b>Mesure de la surface spécifique (<math>S_{BET}</math>) et volume des pores (<math>V_p</math>) des particules enrobées et non enrobées stockées dans différentes conditions.....</b>	<b>191</b>
<b>5.2.1.</b>	<b>Echantillon stocké sous humidité relative de 10% ± 2%.....</b>	<b>191</b>
<b>5.2.2.</b>	<b>Echantillon stocké sous humidité relative de 30% ± 3%.....</b>	<b>192</b>
<b>5.2.3.</b>	<b>Echantillon stocké sous humidité relative de 70 % ± 3 %.....</b>	<b>193</b>
<b>5.2.4.</b>	<b>Evolution de la surface spécifique (<math>S_{BET}</math>) et du volume des mésopores (<math>V_p</math>) des particules enrobées et non enrobées.....</b>	<b>195</b>
<b>5.2.5.</b>	<b>Modélisation du mécanisme de diffusion du StMg dans les pores du gel de silice.....</b>	<b>196</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>198</b>



<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>200</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>207</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>220</b>

# ***INTRODUCTION GENERALE***



Depuis des milliers d'années, l'Homme mélange les poudres pour différents besoins. De ce fait, le mélange des particules solides peut être considéré comme l'une des plus anciennes opérations dans les procédés industriels. Le mélange des particules solides est essentiel pour la préparation des matériaux dans l'industrie céramique, dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique, dans le traitement des produits plastiques, dans la production d'engrais, dans l'industrie alimentaire, dans l'industrie minière, et dans la métallurgie des poudres.

Malgré l'ancienneté de l'opération, l'étude des mélanges de particules solides constitue une science relativement jeune. La première recherche fondamentale sur le sujet a été élaborée en 1933 par Oyama qui a étudié le mouvement des particules dans des mélangeurs horizontaux rotatifs (Alonso, 1999). La plupart des recherches sur le mélange des poudres portaient alors sur l'évaluation de la qualité du mélange.

Deux mécanismes fondamentaux ont lieu dans un mélangeur : le transport de groupes de particules d'une région à une autre et le mouvement aléatoire des particules individuelles. Ces processus font, respectivement, référence à un mélange convectif et diffusif. Toutes les fois que les poudres présentent des tailles, formes ou densités différentes, les processus de mélange et de ségrégation provoqués par les mécanismes convectif et diffusif ont lieu simultanément et si le processus est prolongé, un équilibre entre les effets de mélange et de ségrégation est atteint, après quoi la qualité du mélange reste inchangée (Alonso, 1999).

Lorsqu'une poudre fine cohésive est mélangée avec un matériau granulaire plus gros (rapport de taille entre les grosses et les fines particules de l'ordre de 10 à 100), la structure résultante du mélange consiste souvent en une couche de fines particules adhérant sur la surface des plus grosses particules. Ce type de mélange a été nommé, par Hersay en 1975, "**mélange ordonné**" pour le distinguer du mélange aléatoire résultant d'un mélange de poudres non cohésives. Il existe plusieurs facteurs particuliers aux mélanges ordonnés, introuvables dans les systèmes aléatoires. Tout d'abord, le degré d'homogénéité atteint dans les mélanges ordonnés est beaucoup plus grand que dans les mélanges aléatoires (Hersay, 1975, Yip et al., 1977, Bannister et al., 1983). Ensuite, à condition que le nombre de particules fines n'exécède pas le nombre de sites d'adhésion sur les grosses particules, les mélanges ordonnés sont plus stables vis-à-vis de la ségrégation que les mélanges aléatoires lors des opérations comme la vibration, la manipulation ou le transport (Hersay, 1975, Yip et al., 1977). Si nous considérons un système constituant un mélange ordonné, l'application d'une force mécanique suffisamment intense fournie par un dispositif de mélange permet

d'obtenir un mélange beaucoup plus intime entre les particules. Cette combinaison donne lieu à **“l'enrobage en voie sèche”**.

L'enrobage en voie sèche présente une alternative très prometteuse à l'enrobage en voie humide. C'est une technologie beaucoup plus récente, économiquement et écologiquement très intéressante, car elle n'exige aucun solvant ou autre type de liant pour traiter les poudres. Dans ce procédé, des poudres relativement grosses peuvent être mécaniquement enrobées avec des particules plus fines pour créer de nouvelles générations de particules avec des propriétés et/ou fonctionnalités modifiées ou améliorées. L'accomplissement de ce type d'enrobage nécessite des appareils fonctionnant en voie sèche avec le seul apport d'énergie mécanique. Les avantages que présentent ces appareils sont essentiellement : la protection de l'atmosphère (procédé sans aucun résidu ou rejet ayant un impact direct sur l'environnement), la réduction des coûts de nettoyage et d'entretien, et des effets négligeables sur la santé (Sreejith, 2000).

Il est courant qu'une poudre puisse présenter de mauvaises propriétés de surface, physicochimiques ou mécaniques telles que : la solubilité, la stabilité, la biodisponibilité, la coulabilité, la mouillabilité, la compressibilité, la réactivité, les caractéristiques rhéologiques, optiques, électriques. Les techniques d'enrobage en voie sèche considérées aussi comme des techniques de mécanosynthèse offrent alors des voies intéressantes de modification ou d'amélioration de ces propriétés. L'enrobage en voie sèche offre de larges possibilités d'applications dans différents domaines.

Le procédé d'enrobage des poudres suit en général les étapes suivantes, décrites par Alonso en 1999.

- Au début de l'opération, les particules fines (ou invitées) forment des agglomérats qui adhèrent aux plus grosses particules (ou particules hôtes) présentes dans leur voisinage immédiat.
- Lorsque une grosse particule enrobée par les fines particules rentre en impact avec une autre grosse particule, mais non enrobée, il y a transfert d'une partie des fines.
- Par friction et collision entre particules, les agglomérats des fines particules sont dispersés sur la surface des grosses particules impliquant l'augmentation des surfaces enrobées.

Le taux de dispersion et le degré de désagglomération des particules ainsi que la qualité de l'enrobage obtenu dépendent fortement de l'énergie mécanique fournie et du type de machine utilisée dans l'opération mais aussi des propriétés des poudres traitées.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à ces techniques d'enrobage en voie sèche (annexe 01). La plupart de leurs études relatent des travaux expérimentaux pour des applications dans

différents domaines (pharmacie, agroalimentaire, la céramique, métallurgie). Cependant très peu de tentatives de modélisation des procédés d'enrobage en voie sèche existent. Les difficultés d'une telle modélisation résident surtout dans les mécanismes impliqués pour réaliser l'enrobage des poudres (collisions entre particules et avec les parois de l'appareil). Les différences des échelles entre le dispositif et les particules présentent aussi des difficultés. Il faudra alors prendre en compte, pour des simulations numériques, trois échelles différentes : l'échelle du dispositif, l'échelle des particules hôtes, et l'échelle des particules invitées. En plus, il est important de considérer la géométrie complexe du dispositif et la nature des mouvements et des forces dans le système, y compris même l'effet de l'air ou tout autre fluide présent dans l'appareil.

L'objectif de ce travail de thèse est d'examiner l'efficacité d'enrobage en voie sèche de différents traitements. Pour cela, trois différents dispositifs, l'Hybridizer Nara, le Cyclomix et le Turbula, ont été utilisés. Les différences entre ces appareils résident dans leur apport énergétique et dans les mécanismes générés pour réaliser l'enrobage. Un système particulière modèle doit être alors choisi pour comparer les techniques. Il semble donc intéressant de choisir comme couple modèle des poudres ayant des propriétés très différentes (hydrophobie/hydrophilie, coulabilité), avec un rapport de taille entre les particules hôtes et invitées suffisamment grand (de 10 à 100), pour permettre un mélange ordonné. À cette fin, une poudre (particules hôtes) de gel de silice hydrophile sera traitée avec de fines particules de stéarate de magnésium hydrophobe (particules invitées) dans des proportions variables, et ceci dans les trois dispositifs. Les particules hôtes et invitées mises en contact direct, vont subir des forces mécaniques de cisaillement, d'impact, de frottement et de compression dans l'Hybridizer et le Cyclomix. Dans le Turbula le mélange des poudres sera beaucoup plus conventionnel. Pour comparer ces différents dispositifs, nous proposons d'évaluer la qualité de l'enrobage obtenu, c'est-à-dire, de déterminer sous quelle forme les particules fines de stéarate de magnésium vont se déposer à la surface des particules de gel de silice. Nous allons nous intéresser aussi à la modification de deux propriétés : la coulabilité et l'affinité vis-à-vis de l'eau (mouillabilité et adsorption de vapeur d'eau) du gel de silice après traitement avec du stéarate de magnésium. Le traitement des particules hôtes et invitées dans les trois dispositifs, donnera-t-il des enrobages de mêmes caractéristiques ? la dispersion du stéarate de magnésium à la surface des particules de gel de silice se fera-t-elle de la même façon ? (dépôts discrets et uniformes ?) et les mélanges obtenus seront-ils homogènes ?

L'évaluation du traitement des particules dans les différents dispositifs nécessite bien évidemment la caractérisation par différentes techniques expérimentales de l'enrobage et des propriétés du mélange. L'ensemble des résultats obtenus par ces techniques devrait permettre de comprendre les mécanismes d'enrobage et de comparer entre les dispositifs.

En plus de l'étude des procédés d'enrobage, un autre aspect peut aussi avoir une importance pratique, la stabilité du mélange. Si un vieillissement du mélange se manifeste, il conviendra alors d'en chercher les causes. En effet, toutes les poudres sont généralement manipulées, transportées et stockées. Ceci peut alors provoquer leur évolution dans le temps en fonction des conditions liées à leur manipulation. Des études ont montré que les silices amorphes et en particulier le gel de silice hygroscopique, étaient très sensibles aux variations d'humidité relative et au traitement thermique. La chimie de surface de ces poudres évolue significativement en fonction de ces deux paramètres. Nous étudierons la stabilité du gel de silice brut et traité avec du stéarate de magnésium hydrophobe dans l'Hybridizer.

**Le premier chapitre** de cette thèse sera consacré à une synthèse bibliographique sur l'enrobage en voie sèche retraçant le développement de l'enrobage, la description des différents dispositifs utilisés pour l'enrobage et enfin quelques applications sur l'enrobage en voie sèche.

**Dans le deuxième chapitre**, les poudres utilisées pour les essais d'enrobage et les différentes méthodes utilisées seront présentées. Nous y décrirons les procédés d'enrobage utilisés, les principales techniques d'analyse intervenant dans la caractérisation des particules avant et après enrobage et enfin les caractéristiques des particules hôtes et invitées.

**Le troisième chapitre** portera sur les résultats des caractérisations du gel de silice avant et après traitement avec du stéarate de magnésium dans les trois dispositifs. Les résultats seront discutés et comparés en termes de qualité d'enrobage obtenu et des modifications des propriétés analysées (coulabilité et affinité vis-à-vis de l'eau).

**Le quatrième et dernier chapitre** aura trait à l'étude détaillée de la stabilité de l'enrobage. Sachant que souvent les conditions d'humidité relative et de température sont les causes majeures d'évolution des particules au cours de leur conservation, nous chercherons à suivre l'influence de l'humidité relative sur le vieillissement des particules. Nous suivrons l'évolution dans des propriétés des particules enrobées, mouillabilité, espacement poreux).

Enfin, **la conclusion générale** présentera la discussion suscitée par l'analyse des principaux résultats obtenus et quelques perspectives.

# *CHAPITRE I*

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

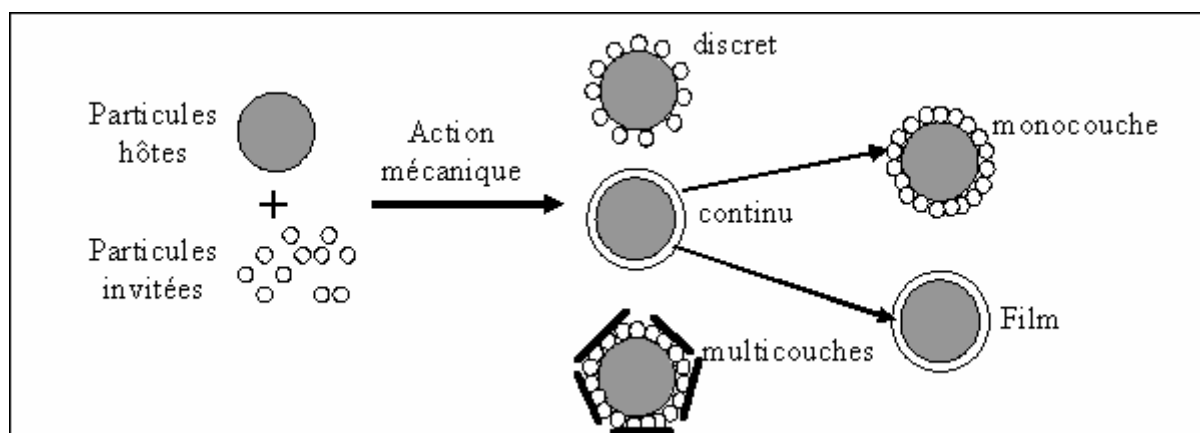




## 1. INTRODUCTION

L'enrobage en voie sèche est une technologie émergente dans le domaine des industries chimiques et de traitement des poudres. Traditionnellement, le traitement et l'enrobage des poudres sont réalisés par des méthodes d'enrobage en voie humide dans les lits fluidisés, par atomisation, par granulation, ou par des techniques chimiques basées sur la coacervation, la polymérisation d'interface, etc. Cependant, ces techniques présentent certains inconvénients en particulier d'un point de vue environnemental puisqu'elles produisent des déchets qui peuvent présenter des dangers. Depuis quelques années des chercheurs dans le domaine de la technologie des poudres (Yokoyama et al., 1987 ; Naito et al., 1993a), se sont intéressés à la recherche de procédés alternatifs pour l'enrobage des poudres. La technique de l'enrobage en voie sèche a suscité, alors, beaucoup d'intérêt.

L'enrobage en voie sèche consiste à mélanger des particules fines (invitées) et des particules plus grosses (hôtes) par l'application de forces mécaniques comme le cisaillement, les forces d'impact, etc, les particules sont alors amenées à se coller les unes aux autres ainsi qu'aux parois du système. Par conséquent, un assemblage des plus petites particules sur la surface des particules hôtes est réalisé. En raison de la petite taille des particules invitées, les forces de Van der Waals sont suffisantes pour maintenir les particules invitées à la surface des particules hôtes. Le type d'enrobage obtenu par les procédés d'enrobage en voie sèche, dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la taille et la densité des particules, du procédé mis en œuvre, des conditions opératoires. En fonction de tous ces facteurs, l'enrobage peut être classé par catégories : enrobage discret, enrobage continu, enrobage en film, enfoncement profond, encapsulation. La figure (I.1) illustre d'une manière schématique le procédé d'enrobage en voie sèche.



**Figure I.1 :** Représentation schématique de l'enrobage en voie sèche

L'enrobage continu peut se présenter sous forme d'une couche de particule (monocouche ou multicouche), poreuse ou en film continu généralement non poreux. Bien que les enrobages continus soient les plus désirés, la capacité de produire des enrobages discrets présente quelques avantages. En effet, pour quelques applications, un enrobage peut être requis pour modifier une propriété de surface bien spécifique lorsqu'un recouvrement total de la particule est indésirable. Parfois, le procédé peut déformer les particules ou provoquer l'enfoncement des particules invitées à la surface des particules hôtes, ce qui permet une plus grande attraction entre les particules et donc un enrobage beaucoup plus résistant. À noter qu'un contact intime entre les particules est susceptible de générer dans certains cas des phénomènes mécano-chimiques (réactions chimiques), souhaités ou non.

### 2. INTÉRÊT DE L'ENROBAGE EN VOIE SÈCHE

L'enrobage des particules en voie sèche peut être utilisé pour apporter des changements des propriétés et/ou fonctionnalité des matériaux de base, ce qui permet de créer de nouvelles générations de particules composites (Pfeffer et al., 2001). L'importance de cette méthode réside aussi dans sa capacité d'améliorer et de contrôler des propriétés chimiques et/ou physico-chimiques (Honda et al., 1994). Parmi les propriétés de surface qui peuvent être améliorées ou modifiées par l'enrobage, on trouve : la coulabilité, dispersion, solubilité, mouillabilité (propriétés hydrophiles/hydrophobes), la couleur, la saveur, forme et sphéricité des particules, les tailles des particules, caractéristiques électrostatiques / électriques / magnétiques, agglomération, et réactivité de la phase solide. Cette méthode ouvre, donc, de nouvelles voies de recherche et trouve diverses applications dans différents domaines, par exemple la pharmacie, l'agroalimentaire, la cosmétique, les céramique et la métallurgie.

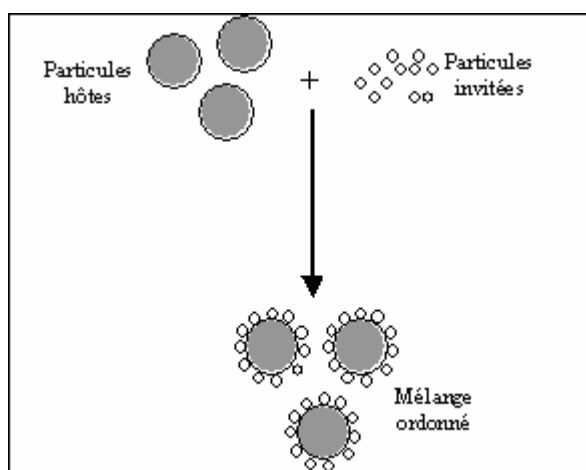
En plus de produire des matériaux avec des fonctionnalités complètement différentes, les procédés d'enrobage en voie sèche présentent l'avantage d'être plus économiques en raison de l'utilisation réduite des matériaux rares ou à forte valeur ajoutée. En effet, les particules les plus onéreuses (invitées) peuvent être enduites sur des particules de moindre coût (hôtes). Un autre avantage, par rapport aux techniques d'enrobage en voie humide, est de limiter les problèmes environnementaux puisqu'ils génèrent moins de rejets. Enfin, le procédé d'enrobage en voie sèche peut générer une économie substantielle d'énergie en évitant l'étape de séchage des produits obtenus (Pfeffer et al., 2001).

### 3. ORIGINE ET HISTORIQUE DE L'ENROBAGE EN VOIE SÈCHE

La technique de l'enrobage en voie sèche, contrairement à la voie humide, est assez récente. Elle a été initiée principalement au Japon depuis une quinzaine d'années et reste encore en phase de recherche et de développement.

#### 3.1 Mélanges ordonnés

Le sujet de l'enrobage en voie sèche est très proche du sujet de mélange de poudres à sec. Théoriquement, un procédé de mélange binaire idéal est fondé sur le mélange intime des constituants de façon à ce que tout échantillon pris dans le mélange contienne les mêmes proportions des deux constituants. Ceci est, néanmoins, difficile à réaliser. En particulier, pour des poudres cohésives ou différentes en taille. Lorsque les poudres sont cohésives, elles forment naturellement des agglomérats et l'opération de mélange de deux constituants nécessite de casser ces agglomérats. Dans le cas où les tailles des particules sont différentes, l'aptitude à la ségrégation augmente. À mesure que la différence de taille entre les deux constituants devient grande (un ou deux ordres de grandeur), les plus petites particules tendent à adhérer à la surface des plus grandes particules. La force d'adhésion entre la particule invitée et la particule hôte est assez grande que pour rendre difficile le détachement des fines particules de la surface de la particule hôte (Pfeffer et al. 2001). Ce phénomène génère un "mélange ordonné" d'après Hersey (1975), il est représenté sur la figure I.2.



**Figure I.2** : Schéma du mélange ordonné

L'avantage du mélange ordonné est de fournir une meilleure homogénéité qu'un mélange aléatoire. Le fait d'avoir un nombre de particules fines n'excédant pas le nombre de sites disponibles sur la surface des plus grandes particules implique aussi un mélange ordonné beaucoup plus stable à la ségrégation au cours de manipulation, de vibration et de transport

(Hersey, 1975, Yip et al., 1977a, Alonso, 1989a). Bien que les mélanges ordonnés résistent assez à la ségrégation, ils peuvent, cependant, présenter un certain type de ségrégation appelée « ségrégation de l'unité ordonnée » (Hersey, 1977, Yip et al., 1977 b et c, 1981, Thiel et al., 1983), liée à la nature poly-disperse des plus grandes particules.

Le concept du mélange ordonné semble être utile pour expliquer le mélange de poudres cohésives ou interactives. En effet, les propriétés cohésives et d'autres phénomènes de surface se développent à mesure que la taille de particules diminue, ce qui donnera un aspect beaucoup plus ordonné à l'opération de mélange. Contrairement au mélange aléatoire, le mélange ordonné s'effectue surtout en présence d'interactions fortes entre les particules. L'adsorption, la chimisorption, la tension de surface, la friction, les forces électrostatiques et les forces de Van der Waals jouent un rôle important dans ces interactions (Hersey, 1975, Yeung et al., 1979). Ce type de mélange a été défini par Egermann (1983) comme étant « un mélange interactif ».

Une explication qualitative du mécanisme régissant les mélanges ordonnés a été proposée par Bannister et al. (1983). Les trois étapes identifiées peuvent être résumées en une séparation des agglomérats de fines particules, suivie par la création de liaisons entre les fines et les grosses particules et enfin par une redistribution et un échange des particules fines entre les particules hôtes.

Bien que le processus réel ne se produise pas forcément dans cet ordre, il est clair que la désagglomération des fines particules doit se produire pour réaliser un tel mélange. Pour cela, un apport d'énergie semble nécessaire pour favoriser la désagglomération des particules fines, c'est à dire, créer un grand nombre de collisions entre les particules impliquant des forces de cisaillement et d'impact. Les machines (mélangeurs ou broyeurs) à utiliser pour atteindre cet objectif doivent alors être de forte puissance.

La présence des particules plus grosses dans le mélange facilite la désagglomération des particules fines dans une machine de type broyeur. Ce phénomène semble en faveur du choix de l'enrobage en voie sèche puisque les particules hôtes vont avoir un rôle majeur dans la désagglomération des particules invitées.

### **3.2 Mécanisme du mélange ordonné / enrobage en voie sèche**

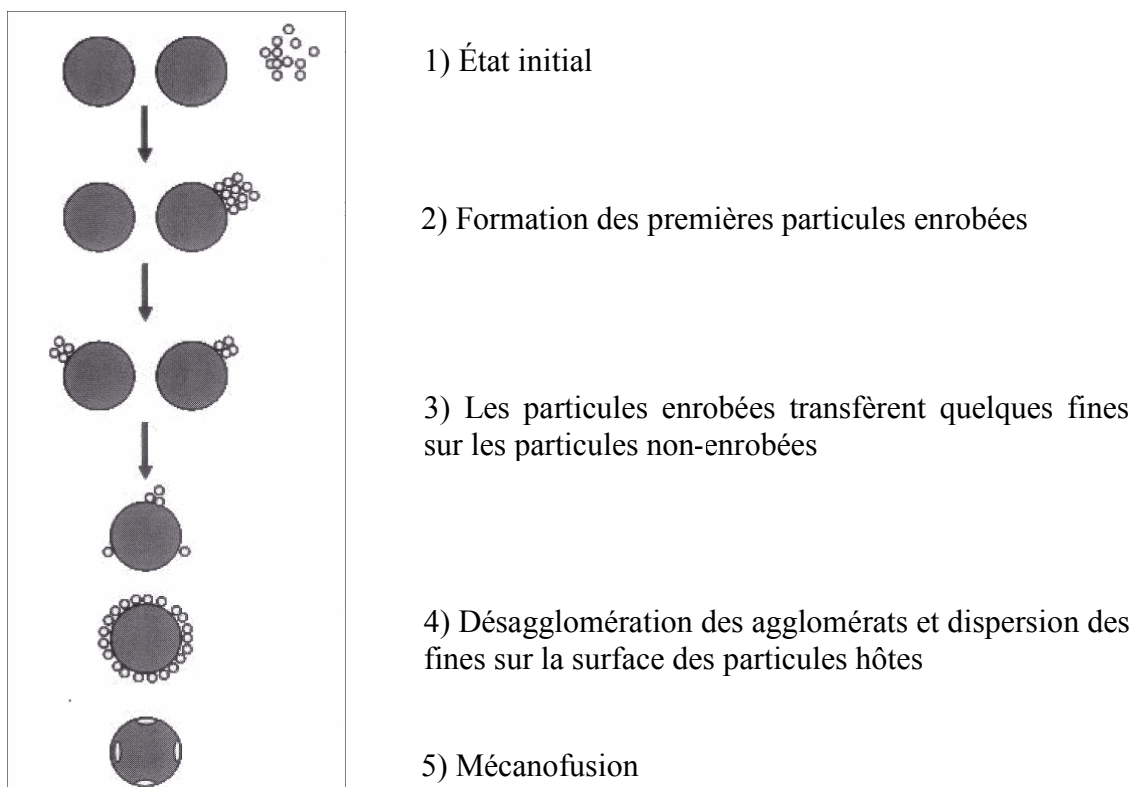
Pour une meilleure compréhension du mécanisme d'enrobage, Alonso et al. (1988, 1989a et b, et 2001) ont tenté de décrire quantitativement le procédé de mélange ordonné à partir d'observations expérimentales en se basant sur des modèles statistiques décrivant les cinétiques de transfert des particules fines par collisions entre les plus grosses particules. Le

modèle a été utilisé pour simuler l'étape de transfert dans un procédé d'enrobage et l'influence de quelques paramètres comme le rapport de taille entre les particules fines et grosses et la concentration en fines dans le mélange. La probabilité de transfert sur la distribution des fines dans les grosses a été analysée (Alonso et al., 1989a et 2001).

Le procédé d'enrobage des poudres suit en général les étapes suivantes (Fig. I.3) :

- 1) et 2) Au début de l'opération, les agglomérats des particules fines adhèrent aux grosses particules dans leur voisinage immédiat ;
- 3) Au cours d'une collision entre une grosse particule portant des particules fines à la surface avec une autre grosse particule non enrobée, il y a un transfert d'une partie des fines de la particule enrobée vers la particule non enrobée ;
- 4) Par les effets de cisaillement lors de la collision ou le frottement, les agglomérats des fines sont dispersés sur les surfaces des grosses particules, augmentant ainsi les surfaces enrobées.
- 5) Un enfoncement des particules fines à la surface des grosses particules peut alors se produire par mécanofusion

Le taux de dispersion et le degré de désagglomération dépendent fortement de l'énergie mécanique apportée par le type de mélangeur utilisé. L'énergie est d'autant plus forte que les fines sont cohésives.



**Figure I.3** : Mécanisme du processus d'enrobage-mécanofusion (Alonso et al. 1999)

Dans certains appareils de mélange et d'enrobage comme celui utilisé par Alonso et al. (1989b), appelé Angmill<sup>®</sup> (mécanofusion) et qui sera décrit ultérieurement, l'énergie mécanique très élevée apportée au mélange des particules et la conception particulière de l'appareil impliquent une modification significative de la surface des particules et provoquent éventuellement, dans certains cas, la pénétration totale des particules fines dans les particules hôtes (mécanofusion, étape 5) de la figure I.3). Ces auteurs ont enrobé des particules de Polyméthylméthacrylate (PMMA) de diamètre de 50 µm par des sphères de magnétite noires de diamètre moyen de 0,17 µm et ont pu suivre les différentes étapes du mélange allant de la formation des premières particules hôtes enrobées jusqu'au transfert des particules par collisions entre les particules hôtes enrobées et non enrobées. Ce processus peut être comparé, par analogie, à une réaction chimique entre les particules enrobées (C) et non enrobées (N) de type:  $C+N \rightarrow C+C$ , impliquant une augmentation du nombre de surfaces enrobées (Alonso, 1989b) et une diminution de l'épaisseur de la couche enrobante.

Honda et al. (1991, 1994) se sont intéressés au mécanisme d'adhésion des particules par enrobage en voie sèche. Ils ont divisé Les principales forces d'adhésion entre les particules peuvent en différents groupes : 1) forces d'attraction de Van der Waals (moléculaires ou électrostatiques) 2) liaisons par réactions chimiques, fusion partielle ou agglomération et 3) formation de ponts liquides (liaisons capillaires). Les forces impliquées dans le groupe (1), sont considérées comme le principal processus dans la préparation des mélanges interactifs (Honda et al., 1991, 1994).

### 3.3 Développement de l'enrobage en voie sèche

Le concept du mélange ordonné est donc à l'origine du développement des connaissances sur l'enrobage en voie sèche surtout après l'utilisation des mélangeurs par impact à sec, comme décrit dans plusieurs articles japonais (Honda et al., 1987, 1988, 1989, 1991, 1992, 1994, 1995, 1997, et 1998). Un mélange à sec ordinaire peut conduire à un mélange ordonné, comme l'attachement des particules fines aux particules hôtes par des forces électrostatiques (Honda et al, 1991). Cependant, un traitement dans un mélangeur par impact implique un assemblage plus rigide des particules fines à la surface des particules hôtes. L'application de forces mécaniques plus grandes, donne ainsi lieu à une particule composite enrobée. Ce dispositif, appelé **Hybridizer**<sup>®</sup>, a été développé par la société Nara Machinery au Japon. Il se montre très utile pour les applications pharmaceutiques ; par exemple, il a permis l'augmentation de la vitesse de dissolution de l'indométacine après enrobage sur des particules d'amidon (Ishizaka, 1993a).

La première référence trouvée dans la littérature sur l'enrobage en voie sèche est japonaise. Yokoyama et al. (1987) ont utilisé le système **Angmill**<sup>®</sup> développé à l'origine comme un système de broyage ultrafin pour tester plus de 100 différents couples de particules hôtes et invitées dont les propriétés physiques sont distinctes, dans le but de suivre les changements de surface des matériaux par l'application de forces mécaniques. Comme la combinaison des forces de compression et de cisaillement élevé, agissant sur les particules hôtes et invitées, peut parfois produire la fusion de surface, ce type de traitement a été appelé mécanofusion, et le dispositif conçu par Hosokawa Micron, est aussi appelé **Mécanofusion**<sup>®</sup>.

Hosokawa a, par la suite, développé un autre type de mélangeur appelé **Cyclomix**<sup>®</sup> trouvant plusieurs applications dans la granulation, le mélange et l'enrobage et combinant le principe d'un mélange intensif par cisaillement et les grandes capacités des mélangeurs conventionnels à impact. Le mécanisme de mélange dans ce type de mélangeur peut être décrit comme étant un mélange par cisaillement à grande vitesse (P. Van der Wel, Hosokawa).

L'appareil de mécanofusion et l'Hybridizer peuvent produire des interactions de surface chimiques aussi bien que physiques entre les particules hôtes et invitées. Cependant, si les forces mises en jeu dans ces appareils peuvent provoquer l'adhésion des particules invitées aux particules hôtes, elles peuvent aussi impliquer des modifications physique et chimique. De plus, une réaction mécano-chimique peut se produire et ses effets sont très importants dans la compréhension du procédé d'enrobage en voie sèche. Les énergies très élevées fournies par ce type de machines peuvent être parfois néfastes aux produits traités. Elles peuvent en effet détruire le produit enrobé. En revanche, des combinaisons intéressantes résultant de réactions mécano-chimiques et apportant de nouvelles caractéristiques ont été décrites par exemple par Watanabe et Senna. Ils ont mis en évidence l'augmentation de la stabilité de l'état amorphe de l'indométacine par des réactions mécano-chimique après co-broyage mécanique avec de la silice, du talc, et un mélange de  $Mg(OH)_2$ - $SiO_2$  (Watanabe et al., 2002). Les mêmes auteurs ont étudié les différents états d'interaction mécano-chimiques par co-broyage mécanique de l'indométacine (IM) avec de la polyvinylpyrrolidone (PVP) et de l'indométacine avec des nanoparticules de silice (Watanabe et al., 2003).

D'autres appareils d'enrobage utilisant des forces de moindre puissance sont mentionnés dans la littérature. Par exemple, le **Theta Composer** a été développé par la société japonaise Tokufu. Plusieurs articles ont montré l'intérêt de l'utilisation de cet appareil dans les domaines pharmaceutique et alimentaire. Des études utilisant le Theta Composer ont été menées (Watano et al., 2000) pour modifier la surface des fibres alimentaires.



On peut citer d'autres dispositifs permettant également l'enrobage mais dans des conditions plus douces, comme le **dispositif d'enrobage à impact magnétiquement assisté (MAIC)** conçu par Aveka utilisant un champ magnétique pour accélérer et faire tourner des particules magnétiques mélangées aux particules hôtes et invitées et favorisant ainsi des collisions entre les particules et avec les parois de l'appareil. Un autre dispositif basé sur la fluidisation centrifuge appelé le **dispositif d'enrobage à lit fluidisé tournant (RFBC)** a été développé par l'institut de technologie du New Jersey (NJIT).

Après avoir évoqué l'origine et le développement de l'enrobage en voie sèche, et avant de décrire les différents dispositifs d'enrobage et de mélange à sec, il nous semble important de faire un rappel sur les mécanismes d'adhésion entre les particules ou entre des particules et des surfaces solides, au cours d'un traitement ou d'une manipulation de poudres.

#### 4. FORCES D'INTERACTIONS ENTRE PARTICULES ET SURFACES SOLIDES

Au cours du traitement ou de la manipulation des poudres, les particules individuelles sont mises en contact entre elles et avec les parois (ou surfaces) de l'équipement utilisé. La nature et le degré des interactions entre les particules ou entre les particules et les surfaces solides déterminent les propriétés d'un volume de poudre durant le mélange, l'écoulement, la granulation, la compaction (F. Podczec, 1997). Ces interactions permettent aussi de comprendre les mécanismes impliqués dans la modification des propriétés de surface des poudres au cours du traitement (ex. : par enrobage à sec).

Les principaux mécanismes d'interaction entre les particules ou des particules et des surfaces solides, à considérer au cours de traitement sont : l'adhésion(1) et la friction (2).

**(1) Adhésion :** c'est le résultat des forces qui existent entre des particules et une surface solide (ou particules) en contact. L'adhésion peut se produire entre des particules et des surfaces de nature chimique différente mais aussi entre des particules et des surfaces de même nature appelée alors la cohésion (F. Podczec, 1997).

**(2) Friction :** il s'agit de la force qui empêche le déplacement tangentiel de deux surfaces en contact.

La présence de l'adhésion et de la friction entre les particules peut être très utile, par exemple, dans la préparation des mélanges « interactifs » pour des applications pharmaceutiques (poudres pour inhalation à sec). Cependant, elles peuvent présenter des inconvénients, par exemple, durant la réduction de taille des particules par micronisation où une adhésion excessive peut causer le blocage du microniseur (F. Podczec, 1997).

Nous allons à présent nous intéresser aux forces qui favorisent l'adhésion des particules entre elles ou à des surfaces solides et enfin aux techniques expérimentales permettant la mesure de ces forces.

#### 4.1. Forces à l'origine de l'adhésion des particules entre elles ou à des surfaces solides

##### 4.1.1. Forces de London-Van der Waals ( $F_{vdw}$ )

Les interactions entre molécules, ont été introduites par Lord Van der Waals pour décrire le comportement des molécules d'un gaz. Ces interactions portent le nom des "forces de Van der Waals ( $F_{vdw}$ )". Elles consistent en trois principaux types : force d'orientation de Keesom, force d'induction de Debye et force de dispersion (F. Podczeck, 1997). Après la découverte de la structure de base des atomes et de la théorie issue de la mécanique quantique, London (1930, 1937) a décrit la force d'attraction agissant entre deux molécules par une loi de variation en  $1/z^6$  ( $z$  étant la distance qui sépare les centres de deux molécules). Toutefois cette théorie n'est pas valide lorsque la distance  $z$  entre les molécules est très petite, c'est à dire, pas plus d'un ou deux fois le diamètre des molécules (Deryaguin, 1960), ou très grandes, c'est à dire, plus de 1 nm. Pour des distances supérieures à 100 nm, Casimir et Polder (1948) ont proposé une loi de variation en  $1/z^7$ .

Pour deux solides macroscopiques, Hamaker (1937) a supposé que la force totale d'interaction est la résultante de toutes les interactions moléculaires relatives aux surfaces des deux solides en contact. Ainsi si on considère deux sphères identiques (lisses, même nature et non déformable) de diamètre  $d_1$  et  $d_2$  (avec  $d_1 = d_2 = d$ ) et distantes de  $z$ , la force de Van der Waals peut s'écrire sous la forme suivante :

$$F_{vdw} = \frac{A_H d}{24z^2} \quad (I.1)$$

$A_H$  est la constante de Hamaker (Hamaker, 1937).

L'équation (I.1) reste applicable pour tous types de particules sphériques et lisses tant que  $d$  et  $d$  est largement plus grands que  $z$ . ces interactions interparticulaires sont supposées uniquement induites à courte portée.

Dans le cas de deux sphères de rayons  $R_1$  et  $R_2$ , avec  $R_1 \neq R_2$ , l'équation (I.1) s'écrit :

$$F_{vdw} = \frac{A_H}{6z^2} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (I.2)$$

Dans son étude sur des poudres microniques (Alumine : 3 et 13  $\mu\text{m}$ ) et nanométriques ( $\text{TiO}_2$  : 204, 159 et 167 nm), Fatah (2007) a calculé les forces de Van der Waals en prenant en compte les aspérités surfaciques supposées semi-sphériques et d'amplitude  $a$ . En effet, pour deux

particules sphériques (avec  $R_1 = R_2$ ), rugueuses (avec  $a_1 = a_2$ ) et non déformables, les forces de Van der Waals peuvent être calculées par l'équation suivante :

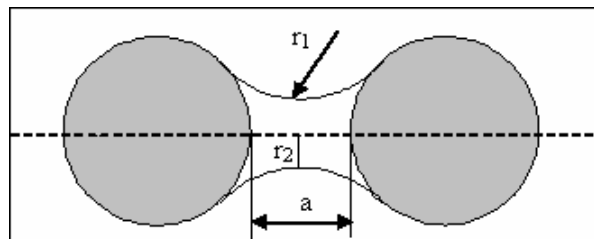
$$F_{vdw} = \frac{A_H R}{12Z} \left[ \frac{a}{(Z+a)^2} + \frac{a}{(Z+a)} \right] \quad (I.3)$$

Avec  $Z = z + a$  : la distance entre le creux de l'aspérité de la sphère et le sommet de l'aspérité de l'autre sphère et  $z$  la distance entre les deux aspérités relatives aux deux sphères.

#### 4.1.2. Forces capillaires ( $F_{cap}$ )

Les forces capillaires résultent de la condensation d'un liquide (très souvent l'eau) présent dans l'espace entre deux corps contigus. Ces forces dépendent de la géométrie de l'espace séparant les deux solides et des propriétés des matériaux en contact (énergie libre de surface, rugosité) (Massililla & Donsi, 1976).

Quand la surface des particules est mouillée par une certaine quantité de liquide, des ponts liquides apparaissent sous forme de ménisques concaves (Fig. I. 4).



**Figure I.4** : Pont liquide entre deux particules sphériques identiques (Seville, 1997)

La force capillaire ( $F_{cap}$ ) générée par le pont liquide lorsque les particules sont en contact, est la somme de la force due à la tension superficielle ( $\gamma$ ) et la force due à la dépression dans le ménisque ( $\Delta P = P_{gaz} - P_{liquide}$ ) (Seville, 1997).

$$F_{cap} = 2\pi.r_2 \gamma + \pi r_2^2 \Delta P \quad (I.4)$$

Quand les particules sont séparées par une distance  $a$ , la force d'adhésion du pont liquide est plus faible et est proportionnelle à cette distance et à la quantité de liquide disponible.

#### 4.1.3. Forces électrostatiques ( $F_{es}$ )

La plupart des particules d'aérosol portent des charges électriques qui peuvent s'accumuler accidentellement ou délibérément. Pour de plus grosses particules, les changements électrostatiques se produisent fréquemment durant le transport ou la manipulation (Seville, 1997). Trois types de forces électrostatiques peuvent être distingués :

➤ **Forces de Coulomb** : la force agissant entre deux particules chargées s'écrit :

$$F_{es} = \frac{-Q_A Q_B}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 z^2} \quad (I.5)$$

Où  $Q_A$  et  $Q_B$  sont les charges totales des deux particules, A et B, séparées par une distance  $z$ .  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  sont, respectivement, la perméabilité du vide et la perméabilité relative.

Ces interactions peuvent être répulsives ( $Q_A$  et  $Q_B$  de même charges) ou attractives ( $Q_A$  et  $Q_B$  de charges opposées).

➤ **Forces de charge dans l'espace** : chaque particule dans un nuage de particules chargées est affectée par ces interactions avec toute autre particule (Seville, 1997).

➤ **Forces par image de charge** : lorsqu'une particule chargée approche d'une surface, elle induit une charge d'image sur la surface (Seville, 1997).

La force d'adhésion totale ( $F_{ad}$ ) est la somme de ces différentes forces d'interactions :  $F_{vdw}$ ,  $F_{cap}$  et  $F_{es}$ .

$$F_{ad} = F_{vdw} + F_{cap} + F_{es} \quad (I.6)$$

Cependant, en absence d'un champ à haute tension et pour des distances étroites entre deux solides contigus, les forces de Van der Waals sont au moins 10 fois plus grandes que les forces électrostatiques. Ceci reste valide si les forces capillaires sont présentes (Podczek, 1997).

Dans son ouvrage, Podczek (1997) développe d'une manière détaillée les facteurs pouvant influencer l'adhésion entre les particules et les surfaces, en particulier, la rugosité, le travail d'adhésion et l'énergie libre de surface, les propriétés des matériaux (dureté, élasticité,..), la taille et la forme des particules.

### 4.2. Méthodes de mesure des forces d'adhésion entre particules et des surfaces solides

Les forces d'adhésions peuvent être mesurées soit durant l'attraction entre deux surfaces ou pendant le détachement. Les techniques mesurant les forces d'adhésion par détachement de deux surfaces (ex. deux particules) sont les plus anciennes, alors que des méthodes beaucoup plus avancées telles que la microscopie de force sont exigées pour effectuer la mesure pendant l'attraction (F. Podczek, 1997).

#### 4.2.1. Techniques de mesures par détachement de deux solides

Il existe deux façons de favoriser le détachement des particules :

- a) par réduction de la force d'adhésion d'une manière contrôlée (Visser, 1995).
- b) Par application d'une force équivalente à la force d'adhésion (F. Podczek, 1997).

Il existe plusieurs techniques qui favorisent le détachement des particules d'une surface solide (ex. surface d'une autre particule) par application d'une force mécanique externe. Podczeck (1997), a défini d'une manière détaillée toutes ces techniques que nous allons énumérer ci-dessous.

### **Technique de centrifugation**

Basée sur le principe qu'au-dessus d'une vitesse centrifuge critique, la force résultante de la vitesse angulaire de rotation ( $\omega$ ) d'une particule de masse connue ( $m$ ) à une distance définie du centre de rotation sera plus grande que la force d'adhésion entre la particule et une surface.

La force d'adhésion est :

$$F_{ad} = m\omega^2 r \quad (I.7)$$

Cette technique est considérée comme la principale méthode pour mesurer la force d'adhésion par détachement. Dans leur étude, Podczeck & al (1995, 1997b) ont analysé par la technique de centrifugation, la variation de la force d'adhésion entre un principe actif (salmeterol xinafoate) et des particules hôtes (lactose monohydrate) en fonction de l'humidité relative.

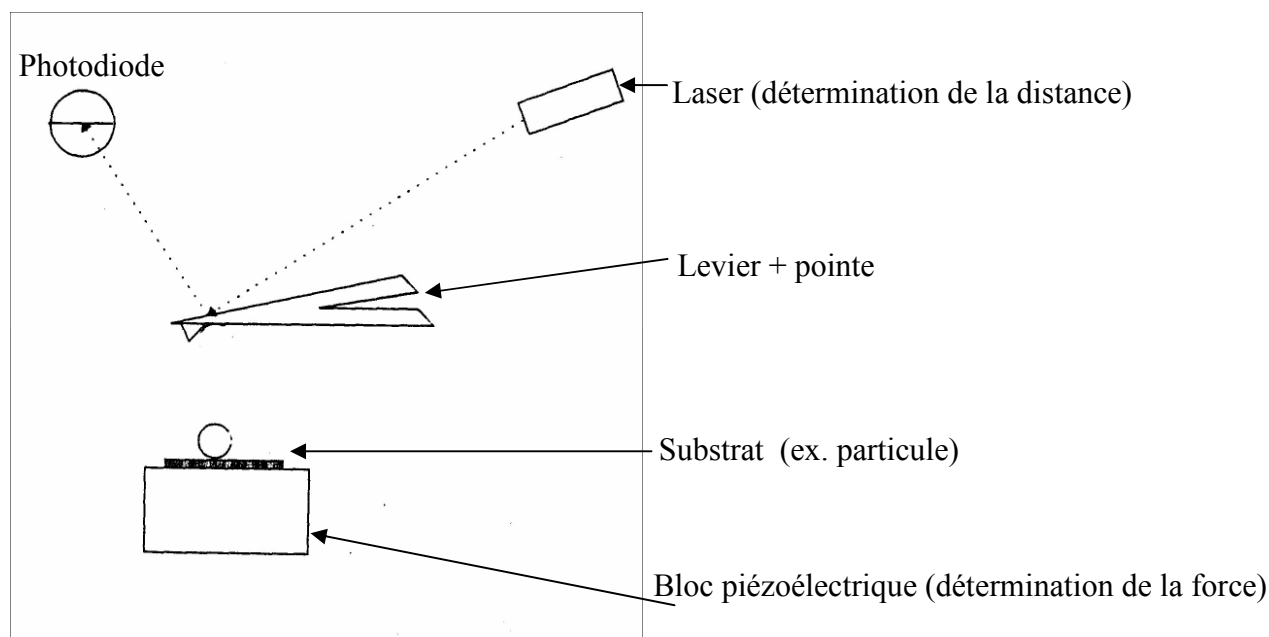
Il existe, néanmoins, d'autres techniques dont les descriptions sont détaillées dans l'ouvrage de Podczeck (1997) : technique aérodynamique, technique hydrodynamique, technique de détachement par champ électrique, méthode par impact-séparation, et méthode par vibration ultrasonique.

### **4.2.2. Techniques de mesure par microscopie de force**

Tabor et Winterton (1969) ont développé le premier appareil de force de surface. Ils ont mesuré les forces entre deux feuilles de mica en fonction de la distance de séparation dans l'air et dans le vide. La distance a été mesurée par interférométrie optique, et les forces sont obtenues à partir de la déflexion d'un levier à ressort auquel était attachée l'une des surfaces de mica. Quelques années plus tard, des techniques spéciales ont été développées pour réduire la distance de séparation à l'échelle atomique et permettre l'utilisation d'autres matériaux que les surfaces de mica. L'une de ces méthodes à laquelle nous allons particulièrement nous intéresser, est la microscopie à force atomique ; AFM (Binnig et al. 1986). Un microscope à force atomique consiste, comme montré sur la figure (I.5), en une pointe miniature montée au bout d'un levier avec une constante de ressort connue.

Lorsque la pointe approche d'une surface, qui peut être la surface de la particule, la force agissant sur cette dernière est déterminée en mesurant la déflexion du levier (F. Podczeck, 1997). Avec l'approche et le retrait de la pointe, une hysteresis d'adhésion peut être

mesurée et un profil complet de la force d'adhésion en fonction de la distance entre la pointe et la surface est obtenu. Ce mouvement d'approche et de retrait de la pointe sera détaillé dans le chapitre (II).



**Figure I.5** : Principe de mesure des forces d'adhésion entre pointe-surface avec l'AFM

Des forces d'adhésion peuvent être aussi mesurées entre une particule et une surface (Claesson et al. 1996). Cette technique d'utilisation de l'AFM appelée « technique à sonde colloïdale » permet de déterminer les forces d'interactions entre une particule sphérique collée au levier (ou à la pointe) et une surface plane (Ducker et al. 1991). Cependant, il est important de signaler que la mise en œuvre de cette dernière nécessite beaucoup de précautions (Roberts, 2005).

En plus du potentiel qu'offre cette approche, la possibilité d'utiliser l'AFM dans différents environnements, comme les liquides ou à humidité contrôlée, est d'une grande importance, en particulier, pour des applications pharmaceutiques (Roberts, 2005). Dans le domaine de la formulation pharmaceutique, Sindel et al. (2001) ont utilisé cette technique pour étudier les forces d'interactions entre une particule de lactose collée au levier et un comprimé de lactose. Ils se sont aussi intéressés à l'effet de la topographie de surface (rugosité) sur les forces mesurées. D'autres chercheurs exploitent aujourd'hui la technique AFM dans le domaine des thérapies par inhalation, où la connaissance des interactions entre les principes actifs et les excipients est critique pour la réussite du produit final (Louey et al, 2001 ; Handoko et al, 2007). L'influence de l'humidité et de la rugosité de surface a fait l'objet de plusieurs études

(H. Zhou & al, 2003 ; R. Jones & al, 2003 ; M. Götzinger & al, 2003 ; J.A.S. Cleaver & al, 2004 ; N. Islam & al, 2005 ; J.A.S, Cleaver & al, 2007).

Butt & al. (2005) ont fourni une description complète de la façon d'utiliser l'AFM comme moyen de mesure des forces d'interactions entre des surfaces dans différents milieux (liquide, l'air). Ils ont aussi analysé et interprété les courbes de forces résultantes, après avoir décrit avec précision la technique, ses avantages et ses limites.

### 5. DISPOSITIFS D'ENROBAGE EN VOIE SECHE

Comme indiqué précédemment, il existe plusieurs appareils pour l'enrobage en voie sèche. Ces dispositifs, bien que différents dans leur manière d'apporter des forces mécaniques nécessaires, favorisent tous la désagglomération des particules invitées et leur adhésion sur la surface des particules hôtes. Dans certains dispositifs, les particules hôtes et invitées subissent des forces mécaniques (impact, cisaillement et compression) élevées. Cependant, ces forces élevées peuvent être inutiles et parfois néfastes pour certaines applications (ex. réduction importante de la taille des particules hôtes). Il existe donc, d'autres dispositifs qui permettent de réaliser des enrobages d'une manière plus douce en appliquant des forces moins élevées (Pfeffer et al., 2001). Selon ce critère, nous allons définir deux catégories:

- Dispositifs impliquant des forces élevées : Mécanofusion, Hybridizer et Cyclomix
- Dispositifs avec des forces de moindre intensité: Theta Composer, MAIC et le RFBC.

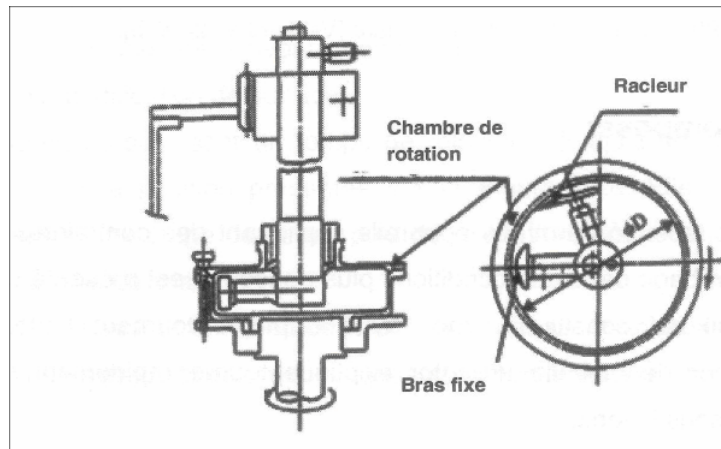
Tous ces dispositifs ont prouvé leur efficacité, à travers plusieurs études, dans la production de particules composites avec des propriétés et/ou fonctionnalités améliorées ou différentes de celles des produits de base.

#### 5.1. Dispositifs d'enrobage à sec impliquant des forces élevées.

##### 5.1.1 Mécanofusion

Le dispositif, présenté sur la figure I.6, se compose principalement d'une chambre tournante, d'un bras fixe ayant une extrémité semi-cylindrique avec un entrefer, et d'un racleur. Le racleur et le bras fixe peuvent être en céramique ou en acier inoxydable. Les particules hôtes et invitées sont placées dans la chambre rotative et sont soumises à des vitesses de rotation allant de 200 à 1600 tr.min<sup>-1</sup>. La poudre se heurte aux parois de la chambre sous l'effet de la force centrifuge. Elle est soumise à des forces de compression et de cisaillement lors de son passage dans l'entrefer situé entre le bras fixe et la paroi. La poudre est ensuite détachée de la paroi intérieure de la chambre par le racleur et de nouveau soumise aux mêmes actions

décrites ci-dessus. L'enrobage des particules est obtenu par ces actions répétées pendant le temps de traitement.



**Figure I.6** : Schéma du dispositif de Mécanofusion (Pfeffer et al. 2001)

Plusieurs avantages sont attribués au système de mécanofusion. En premier, la forme du bras fixe, l'espace ajustable entre le bras et la paroi de la chambre (entrefer ; de 2 à 5 mm), la petite taille de l'entrefer entre le racleur et la paroi de la chambre (environ 0,5 mm), et la vitesse de rotation élevée. Dans un second lieu, les forces de compression et de cisaillement élevées engendrées par la rotation de la chambre, créent une élévation locale de la température qui peut générer la fusion en surface des particules invitées et hôtes. Ceci peut produire de fortes liaisons physiques et/ou chimiques (Pfeffer et al., 2001 et Naito et al., 1993b).

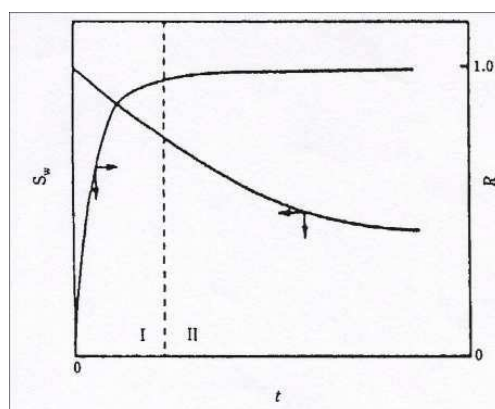
Le système de mécanofusion a été utilisé pour traiter une large variété de matériaux. Gregg (1990) a sélectionné quelques exemples d'application illustrant les effets de la mécanofusion dans le domaine des matériaux céramiques. Dans ces exemples, l'utilisation de ce système a permis d'améliorer divers types de matériaux par le contrôle, la production ou l'amélioration des propriétés suivantes :

- La structure chimique de la surface des particules
- Le taux de solubilité et d'adsorption
- Les propriétés de surface
- Les propriétés physiques (optiques, magnétiques, électriques, mécaniques)
- Les propriétés thermodynamiques
- L'isolation des particules d'autres substances
- L'utilisation efficace des matériaux rares
- Le contrôle des caractéristiques de coulabilité des poudres

Naito et al. (1993b) ont proposé une description qualitative du procédé de mécanofusion en se basant sur des observations expérimentales sur des billes de verre de 23  $\mu\text{m}$  de diamètre avec

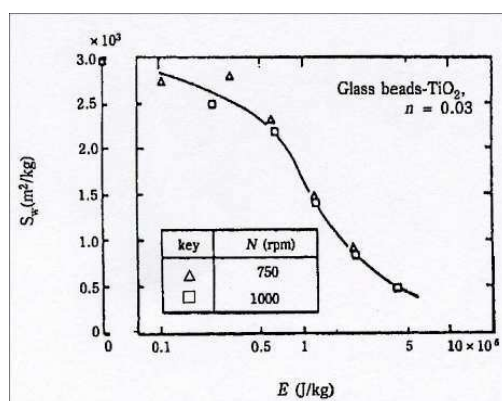


0,03% (m/m) de fines particules de dioxyde de titane de 0,015  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le ratio de fines particules fixées sur la surface des particules hôtes ( $R$ ) et la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) des particules enrobées ont été mesurés en fonction du temps de traitement,  $t$  (Fig. I.7)



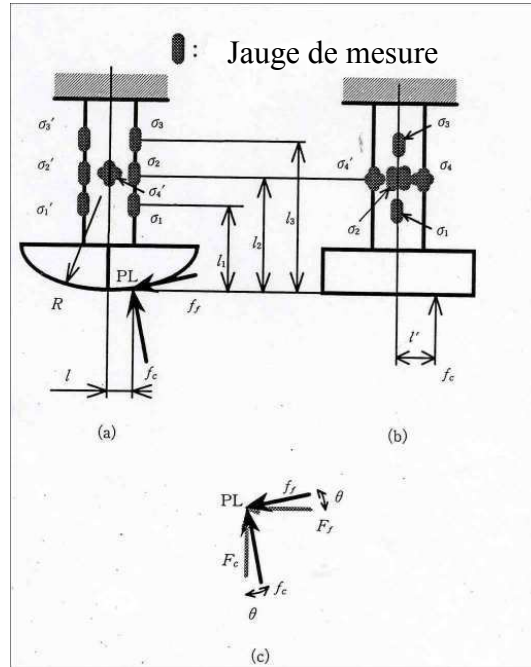
**Figure I.7 :** Procédé d'enrobage des particules hôtes par des particules fines dans le système de mécanofusion (Naito et al., 1993 b)

Les auteurs ont divisé le procédé d'enrobage par mécanofusion en deux parties ; la première (partie I) correspond à l'adhésion des particules fines d'oxyde de titane sur les surfaces des particules hôtes. La surface spécifique diminue à mesure que le ratio de particules fines attachées augmente. La partie II montre l'adhésion totale ( $R=1$ ) des fines sur les particules hôtes. La diminution de la surface spécifique des particules enrobées avec le temps de traitement ( $t$ ) s'explique par un processus de compactage de la couche de fines particules formées sur la surface des particules hôtes. Une relation entre les mesures de la surface spécifique des particules enrobées et l'énergie appliquée sur les particules par l'appareil, ceci pour deux vitesses de rotation  $N$ , est représentée sur la figure (I.8). Elle montre clairement qu'indépendamment de la valeur de  $N$ , la surface spécifique diminue avec l'augmentation de l'énergie appliquée à la poudre.



**Figure I.8 :** Relation e la surface spécifique  $S_{\text{BET}}$  des particules enrobées et l'énergie appliquée à la poudre par unité de masse d'une composition donnée de billes de verre et  $\text{TiO}_2$  (Naito et al. 1993 b)

Dans leur étude, Yoshino et al. (1997) se sont aussi penchés sur le développement d'une méthode de mesure des forces de friction et de compression générées dans la partie du bras fixe du système de mécanofusion (Fig. I.6) qui entre en contact avec la poudre. Des jauges de mesure ont été placées à différentes positions du bras fixe (Fig. I.9).



**Figure I.9** : Positions des jauges de mesure vue de face (a) et de profil (b) et la relation entre les forces au point de contact PL (c).

Les équations qui ont permis de calculer les forces générées lorsque le bras fixe et la poudre sont en contact sont les suivantes :

$$F_c = f_c \cos \theta - f_f \sin \theta \quad (I.8)$$

$$F_f = f_c \sin \theta + f_f \cos \theta \quad (I.9)$$

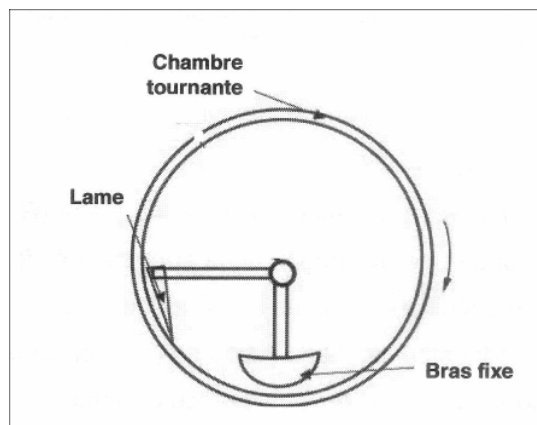
$f_c$  et  $f_f$  sont respectivement, les forces de compression et de frottement agissant au point de contact (PL) montré sur la figure (I.9).  $F_c$  et  $F_f$  sont respectivement, les composantes horizontale et verticale de la force générée par le bras fixe.

Ces équations sont basées sur les contraintes mesurées ( $\sigma_{1,4}$  et  $\sigma'_{1,4}$ ) à différentes positions par les différentes jauges (Fig. I.9).

Chen et al. (1997) ont proposé, par la suite, une approche théorique du procédé de mécanofusion. Ils ont proposé un modèle théorique préliminaire pour développer des relations quantitatives entre les variables du système de MF et leurs effets. Dans ce modèle, il a été considéré que toutes les actions du processus de mécanofusion ont lieu dans la région entre le bras fixe et la paroi de la chambre, cette région a été désignée comme étant la « zone

d'action » du bras fixe. Les particules se trouvant dans la zone d'action étaient considérées comme un bloc fluide (Fig. I.10). Les interactions entre les particules et le bras fixe ou avec celles la paroi de la chambre ont été considérées. Cependant les interactions entre les particules et le racleur ont été négligées. Les forces ( $F$ ) engendrées par l'appareil sont proportionnelles au carré de la vitesse de rotation ( $\omega$ ) de la chambre de mélange ( $F = mR\omega^2$ )

Quelques années plus tard, des chercheurs (Dave et al., 2003, Chen et al., 2004) se sont intéressés à la simulation numérique du procédé de mécanofusion. L'objectif était de développer par un calcul numérique, une information utile basée sur les interactions entre les particules hôtes ou entre les particules hôtes et les frontières (chambre de mélange et le bras fixe), incluant une analyse de la cinématique et de la dynamique des collisions, comme la fréquence et la force des collisions. La méthode par éléments discrets (DEM) a été utilisée pour réaliser les simulations numériques du système de mécanofusion avec un système monodisperse de particules hôtes. Des modèles décrivant les forces interparticulaires ont été considérés, dans la conception du modèle global, pour étudier l'interaction de chaque particule hôte avec une autre particule hôte, avec les frontières (chambre de mélange et barre fixe), et avec le racleur. Deux systèmes, avec et sans racleur, ont été comparés. Afin de valider le modèle numérique, la force appliquée sur le bras fixe a été calculée pour différentes conditions opératoires et par la suite comparée aux résultats expérimentaux.



**Figure I.10** : Diagramme schématique du système de Mécanofusion (Chen et al. 2004)

Les résultats de simulations du dispositif et à l'échelle de la particule hôte, ont clairement démontré l'importance du racleur dans le processus d'enrobage. Sans ce dernier, le système montre des vitesses normales d'impact réduites, indiquant que la plupart des collisions se produisent entre les particules et le bras fixe. Il a été montré aussi que la force moyenne sur le bras fixe est une fonction du carré de la vitesse de rotation de la chambre de mélange. Les

simulations ont permis aussi de déterminer les forces de collisions entre les particules hôtes, indiquant la puissance des impacts. Par le calcul des forces moyennes d'impact et des vitesses moyennes d'impact pour les particules, il a été montré qu'une particule moyenne subit de plus importantes forces d'impact (ou de vitesses relatives d'impact) dans les zones du bras fixe et du racleur. Les résultats ont montré que le système de mécanofusion semble induire des collisions de puissance d'impact comparable dans les deux directions normale et tangentielle. Ces collisions sont susceptibles de causer la désagglomération des particules fines, de sorte qu'un bon enrobage peut se produire. Bien que les forces soient élevées dans la zone du racleur, la fréquence des collisions est beaucoup plus faible et par conséquent, la majeure partie de l'activité d'enrobage se produit dans la région du bras fixe.

### 5.1.2 *Hybridizer*

L'Hybridizer est un appareil développé par la société japonaise Nara Machinery (Figure I.11). C'est un système qui fournit une énergie mécanique très élevée pour l'enrobage en voie sèche. Il a été utilisé dans cette étude pour enrober des particules hôtes de gel de silice avec des particules invitées de stéarate de magnésium. Son fonctionnement sera décrit plus en détail dans le chapitre II.



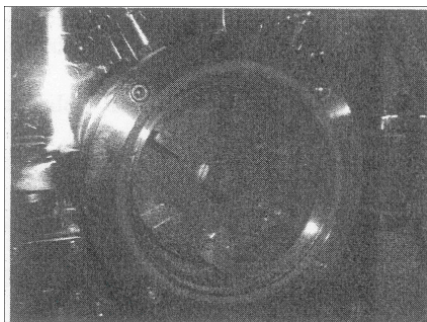
**Figure I.11** : Installation complète du système Hybridizer Nara (Vilela, 2005)

Il existe très peu de travaux de modélisation sur le procédé et le mécanisme d'enrobage par l'Hybridizer. Néanmoins, Honda et al. (1991 et 1994) ont pu développer un modèle théorique, basé sur des observations expérimentales, exprimant l'énergie de liaison nécessaire pour former une monocouche d'enrobage. Cette énergie a été calculée sous l'hypothèse d'une action simultanée des forces d'interactions de Coulomb et de Van der Waals. Ils ont démontré (qualitativement) l'importance de deux facteurs : les tailles des particules hôtes et

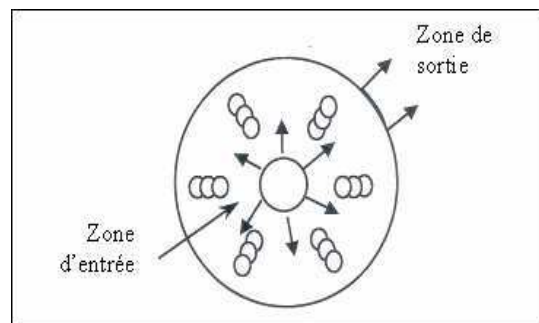
invitées et les rapports de taille entre les deux poudres, dans la formation d'une monocouche de particules fines sur la surface d'une particule hôte par enrobage en voie sèche en utilisant l'Hybridizer.

Mujumdar (2003), au cours de ses travaux de thèse, a fait une première tentative de modélisation numérique du système d'hybridation. En effet, pour simuler la chambre de mélange (Fig. I.12a), composée essentiellement d'un rotor à six lames tournant à grande vitesse, il a employé la méthode des éléments discrets (DEM) pour étudier le système. Les particules dans la chambre du mélange subissent beaucoup d'impacts entre elles, avec les lames du rotor et les parois de la chambre. Différentes données cinématiques comme l'énergie de rotation, la distribution des pressions dans la chambre, ont été calculées. L'effet des différents paramètres comme la charge des particules, et les vitesses de rotation, a été aussi étudié. Les collisions entre particules et les collisions entre particules et parois de la chambre aussi bien que les forces tangentielle et normale entre les particules ont été déterminées.

Pour les simulations numériques, chaque lame du rotor a été assimilée à trois sphères se chevauchant l'une sur l'autre (Fig. I.12b). La particule est forcée de sortir par la zone de sortie et remplacée immédiatement par une autre particule générée aléatoirement. Le système de particules considéré est monodisperse et seulement composé de particules hôtes. Les simulations ont été réalisées pour différents paramètres, comme par exemple, la densité des particules et leur diamètre.



**Figure I.12 a) :** Chambre de mélange du système d'hybridation



**Figure I.12 b) :** croquis simplifié du modèle de simulation de l'Hybridizer

Dans un premier temps, l'effet du flux d'air, généré dans le système pour assurer la recirculation de la poudre, a été négligé. L'analyse des collisions des particules a montré que les interactions entre particules, diminuaient graduellement avec le temps de simulation et qu'elles étaient plus grandes que les collisions entre les particules et les frontières d'environ un ordre de grandeur au minimum. Le calcul des forces a montré que les forces normales étaient indépendantes des paramètres opératoires (vitesse de rotation et charge des particules) et de

l'ordre de  $10^{-3}$  N, alors que les forces tangentielles, de l'ordre de  $10^{-4}$  N, augmentaient avec la charge des particules aussi bien qu'avec la vitesse de rotation.

L'arrangement des particules à l'intérieur de la chambre de mélange a montré que l'effet du flux d'air, induit par la vitesse de rotation élevée des lames du rotor, doit être pris en considération dans l'étude de simulation. Par conséquent, le flux d'air dans la chambre de mélange et celui dans le tube de recirculation ont été analysés par l'utilisation des techniques de calcul de la dynamique des fluides (CFD). Les résultats ont montré que la vitesse était plus élevée près des lames en raison de l'action centrifuge. Les vitesses de l'air étaient alors, de l'ordre de 30 à 50  $\text{m.s}^{-1}$  pour une vitesse de rotation du rotor de 5000  $\text{tr.min}^{-1}$ . Des vortex se sont formés à la sortie du tube de recirculation, et les vitesses de l'air à l'intérieur du tuyau étaient presque uniformes et approximativement égales à 15-20  $\text{m.s}^{-1}$  pour 5000  $\text{tr.min}^{-1}$ . Il a été observé aussi que les vitesses du flux d'air augmentaient avec l'augmentation de la vitesse de rotation. Trois zones de vitesses différentes ont été identifiées, les vitesses les plus élevées étaient au niveau de la paroi externe de la chambre du mélange, les plus faibles au centre de la chambre et les vitesses intermédiaires au milieu de la chambre (entre l'espace des lames et le tube intérieur). Les vitesses du flux d'air calculées se sont avérées en bon accord avec celles mesurées expérimentalement par un tube de Pitot.

Les résultats de CFD ont indiqué qu'une étude d'échelle du dispositif Hybridizer peut être réalisée en maintenant la vitesse du bout de la lame constante dans les différents systèmes de tailles distinctes. En d'autres termes, les vitesses de rotation requises pour le plus grand dispositif d'Hybridizer sont plus petites que celles requises pour le plus petit dispositif d'Hybridizer.

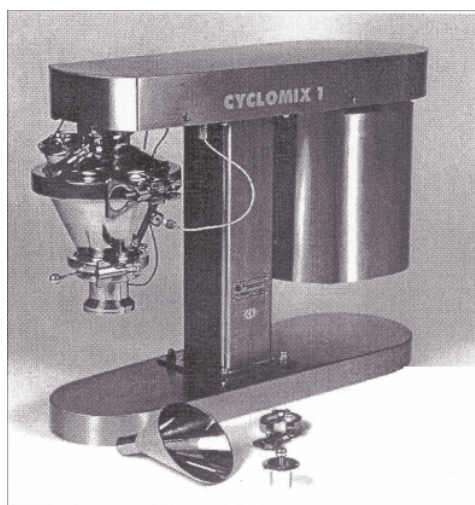
Enfin le couplage entre les deux modèles pour saisir l'effet des vitesses de l'air sur les particules, a été effectué. Le nombre de collisions a été réduit par la présence du flux d'air. Les collisions entre particules ont augmenté exponentiellement, alors que les collisions particule-frontière ont augmenté linéairement avec le temps de simulation. Les forces normales et tangentielles ont augmenté par rapport au cas précédent (absence de flux d'air), les forces normales étaient de l'ordre de  $10^{-2}$  N, et les forces tangentielles de l'ordre de  $10^{-3}$  N. la qualité de l'enrobage et le temps d'enrobage a été aussi estimé par le nombre de collisions obtenues par simulation. La distribution de nombre de particules a indiqué que celles-ci étaient localisées préférentiellement dans la région entourée de lames, démontrant de ce fait, l'effet du flux d'air sur les particules.

La modélisation du tube de recirculation par la méthode DEM a été aussi réalisée. Le nombre de collisions et les forces ont été estimés pour un écoulement dans le tube de longueur

supposée équivalente à celle du tube pour prendre l'effet des courbures. Les forces étaient assez élevées, de l'ordre de  $10^{-1}$  N même pour un petit nombre de particules (100), et les collisions de l'ordre de  $10^8$ . Les résultats indiquent également que les interactions entre les particules étaient très élevées et peuvent contribuer à l'enrobage des particules à l'intérieur du système entier.

### 5.1.3 Cyclomix

Dans la recherche d'un mélangeur intensif idéal, des tentatives ont été faites pour combiner le principe d'un mélange intensif par des forces de cisaillements et les capacités élevées des mélangeurs conventionnels par impact. La société Hosokawa Micron B.V. a pu mettre au point un mélangeur intensif appelé Cyclomix (Figure I.13). Cet appareil est essentiellement composé d'une chambre de mélange stationnaire, verticale et de forme conique équipée d'un axe tournant à grande vitesse avec des lames se déplaçant le long de la paroi. En raison de la vitesse élevée des lames, les poudres sont centrifugées vers la paroi de la chambre où elles forment un anneau tournant rapidement. La forme conique de la chambre permet par la suite le transport vers le haut de la poudre se trouvant dans l'anneau. Le Cyclomix 1L a été utilisé dans cette étude et son fonctionnement sera beaucoup plus développé dans le chapitre II.



**Figure I.13** : Installation complète du système Cyclomix 1L Hosokawa

Ce mélangeur/granulateur à cisaillement élevé peut être utilisé dans un certain nombre d'applications comme :

- Le mélange intensif des poudres cohésives et des matériaux pâteux
- L'humidification des poudres
- L'enrobage, la granulation, la coloration, l'agglomération et le séchage des poudres

Très peu d'études concernant le Cyclomix sont disponibles dans la littérature. Elles traitent essentiellement de la granulation et de l'influence de l'échelle du mélangeur sur la structure des granulés obtenus. Kwan et al. (2005) ont étudié les effets des paramètres de fonctionnement du Cyclomix d'une capacité de 5 litres sur l'évolution des propriétés et la structure des granulés de carbonate de calcium. Ils ont optimisé la production de ces granules en termes de leur distribution de taille et de leur résistance. Le mouvement des particules dans le Cyclomix de 5 litres a été étudié par Ng et al. (2007). Ils ont utilisé une technique expérimentale par émission de positrons (PEPT) pour suivre en fonction du temps, le mouvement d'une particule. Une relation entre la position de la particule et son mouvement en fonction de la vitesse linéaire du bout de la pale supérieure a été établie. Hassanpour et al. (2007) ont utilisé le Cyclomix ; 1, 5 et 50 litres, pour étudier l'influence de l'échelle sur les propriétés physiques des granulés de carbonate de calcium. La technique de suivi par émission de positrons (PEPT) a été aussi utilisée pour suivre le mouvement des granulés dans le Cyclomix (1 et 5 litres) et les résultats obtenus ont été associés à la méthode des éléments discrets (DEM) pour décrire les gradients de vitesse et simuler la déformation des agglomérats.

### 5.2 Dispositifs d'enrobage à sec impliquant des forces de moindre intensité

#### 5.2.1 *Thêta Composer*

Le Theta Composer<sup>®</sup>, présenté sur la figure (I.14), est un appareil développé par la compagnie japonaise Tokuju. Il est capable d'appliquer des contraintes plus faibles, contrairement aux autres dispositifs comme l'Hybridizer, pour réaliser l'enrobage dans des conditions plus douces. Cet appareil est équipé d'une chambre elliptique tournant à faible vitesse (environ 30 tr.min<sup>-1</sup>) et d'un rotor elliptique interne tournant à vitesse plus élevée (500-3000 tr.min<sup>-1</sup>).

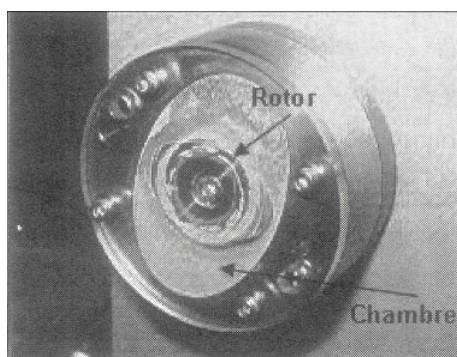
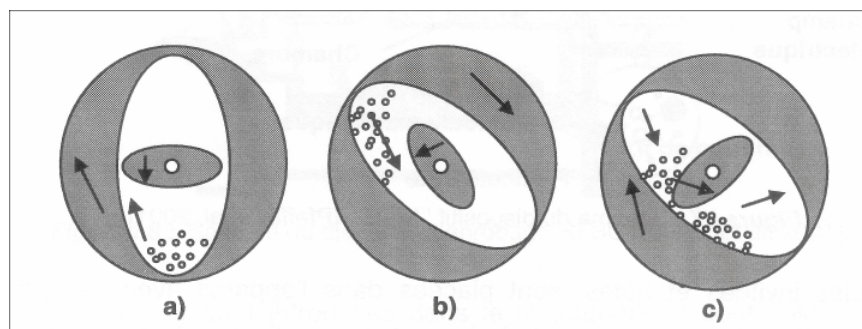


Figure I.14 : Le Theta Composer



La figure (I.15) montre l'évolution et le comportement des poudres dans le Theta Composer. La chambre et le rotor tournent co-axialement dans des directions opposées (Fig. I.15a). Les particules sont soulevées vers le haut par le mouvement de la chambre (Fig. I.15b) et puis soumises à des forces de cisaillement et de compression lors de leur passage dans l'espace très étroit entre le rotor et la chambre (Fig. I.15c).



**Figure I.15** : Schéma des mouvements du rotor, de la chambre et de la poudre dans le Theta Composer (Watano et al. 2000)

En raison des fortes contraintes de cisaillement et de compression, un mélange uniforme, un enrobage des particules, une formation de nouveau composite, et une modification de surface, peuvent être obtenus. Cependant, les particules subissent un temps de relaxation jusqu'à ce qu'elles soient à nouveau soulevées vers le haut par le mouvement de la chambre. Par conséquent, les particules reçoivent une contrainte et une relaxation par tour, permettant ainsi la réalisation de l'enrobage sans trop générer de chaleur.

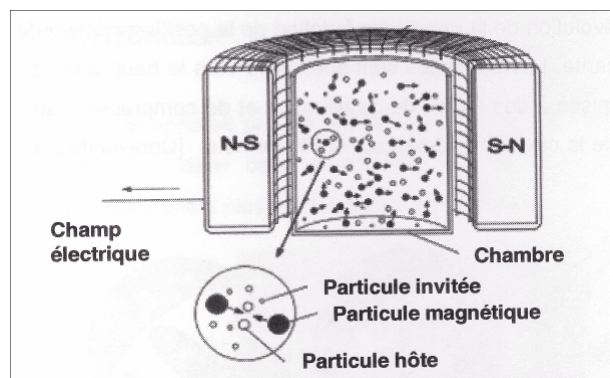
Cet appareil peut être utilisé pour des solides organiques comme les produits pharmaceutiques et agroalimentaires (Watano et al., 2000).

Dans le but de déterminer les conditions opératoires optimales dans le Thêta Composer, Iwasaki et al. (2001a), ont développé une méthode d'optimisation basée sur l'énergie nécessaire pour immobiliser un matériau fin sur la surface de particules plus grosses. Dans leur étude expérimentale, le système de particules, considéré comme modèle, comprenait des particules sphériques de cuivre (particules hôtes ; 69,1 $\mu\text{m}$ ) et des particules plus fines d'alumine (particules invitées ; 0,4  $\mu\text{m}$ ). L'énergie requise pour l'immobilisation dans le système correspond à l'énergie d'enfoncement des particules invitées dans les particules hôtes. Cette dernière dépend essentiellement des propriétés mécaniques des particules hôtes telles que la dureté et la contrainte élastique. Dans le Theta Composer utilisé, des perles de zirconium ont été ajoutées et l'énergie nette appliquée aux particules a été estimée expérimentalement à partir de la déformation des particules de cuivre (Iwasaki et al., 2001a) et l'énergie de collision des perles de zirconium a été analysée numériquement par la

méthode des éléments discrets (Iwasaki et al., 2001 b). Les auteurs ont utilisé les résultats, pour essayer de préparer des particules enrobées ayant une surface lisse et en maintenant la forme et la distribution de taille des particules de cuivre. La forme et la surface des particules de cuivre enrobées ont été observées par microscope électronique à balayage (MEB). Une analyse d'image a permis d'évaluer le degré d'enfoncement en mesurant la surface projetée des particules d'alumine dépassant la surface des particules de cuivre. Les conditions opératoires dans le procédé d'enrobage ont été déterminées en considérant la déformation permise de la particule de cuivre dans une compression simple par les perles de zirconium par le rotor. Il a été démontré que la déformation permise de la particule hôte dans une seule compression par le rotor et l'épaisseur d'enfoncement des particules invitées sont des paramètres importants dans la détermination des conditions opératoires (vitesse de rotation et temps de traitement). En effet, lorsque la déformation était fixée à approximativement 0,5% (correspondant à la contrainte dans la région intermédiaire entre l'élasticité et la plasticité de la particule de cuivre), la forme et la distribution de taille des particules hôtes étaient maintenues dans tout le processus d'enrobage.

### 5.2.2 Appareil d'enrobage par impact magnétiquement assisté (MAIC)

Un schéma du dispositif d'Enrobage Magnétiquement Assisté (MAIC) est représenté sur la figure (I.16). Il est considéré comme étant une méthode d'enrobage douce, développée par la compagnie Américaine AVEKA.



**Figure I.16** : Schéma du dispositif MAIC (Pfeffer et al., 2001)

Cette méthode utilise un champ magnétique pour accélérer et permettre l'agitation et les déplacements violents des particules magnétiques mélangées avec les particules hôtes et invitées, impliquant ainsi des collisions entre les particules et avec les parois de la chambre de mélange. Les particules magnétiques sont généralement fabriquées avec du ferrite de baryum et recouvertes par du polyuréthane pour éviter la contamination des particules enrobées

(Pfeffer et al., 2001). Le champ magnétique externe est créé par une série d'électroaimants entourant la chambre de mélange.

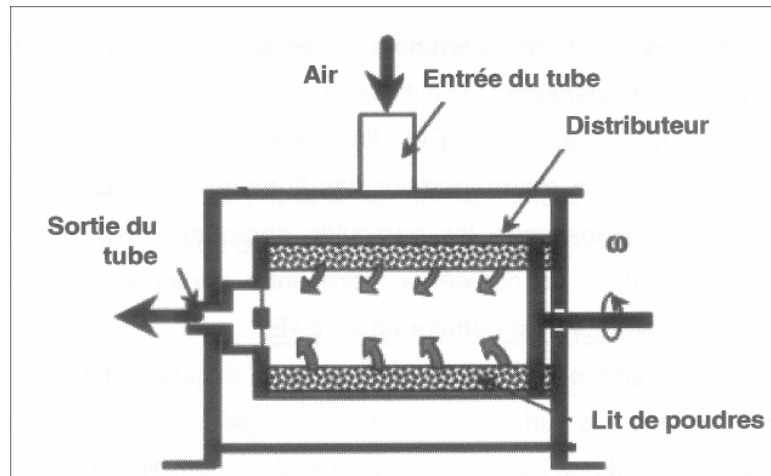
Le MAIC présente l'avantage de permettre l'enrobage dans des conditions plus douces notamment pour des particules organiques, sans causer des changements dans leur forme ou leur taille (Ramlakhan et al., 2000). De plus, la chaleur générée par collisions au niveau microscopique semble être négligeable et par conséquent il n'y a aucune augmentation de la température des matériaux durant le traitement. Ceci présente un avantage lorsqu'il s'agit de poudre assez sensible à la température comme les poudres pharmaceutiques. Enfin, le procédé MAIC peut opérer en mode batch ou continu le rendant souple par rapport aux quantités à traiter.

Une étude d'optimisation des paramètres critiques affectant l'enrobage par le MAIC, a été réalisée par Ramlakhan et al., (2000). Un système de particules de PMMA (particules hôtes) et d'alumine (particules invitées) a été utilisé. La morphologie de surface a été obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) et les images ont été quantitativement analysées par une technique statistique comptant le nombre de particules invitées pour obtenir le pourcentage de la surface couverte. Différents paramètres ont été étudiés tels que le temps de traitement, la fréquence et le courant, le rapport de masse entre la poudre et les particules magnétiques, le rapport de taille entre les particules magnétiques et les particules hôtes et le rapport de taille entre les particules invitées et les particules hôtes. Les résultats ont montré qu'il y a un temps de traitement optimal pour le MAIC, dépendant des matériaux à enrober. Une augmentation de la taille des particules magnétiques a accru l'efficacité de l'enrobage avec un rapport de taille optimum entre les particules magnétiques et hôtes d'approximativement 10. L'efficacité de l'enrobage a augmenté avec la diminution de la taille des particules invitées. Cependant pour de très petites tailles de particules invitées, l'uniformité de l'enrobage était assez faible en raison de la forte agglomération des particules invitées.

Par la suite, Dave et al., (2003) se sont intéressés à la modélisation numérique du système MAIC pour comprendre le mouvement des particules magnétiques sous l'effet du champ externe. Pour cela il était nécessaire d'incorporer les interactions des particules magnétiques dans le code conventionnel basé sur la méthode des éléments discrets (DEM). Pour simplifier les simulations, les particules magnétiques ont été considérées comme des dipôles et le champ magnétique externe a été supposé uniforme dans l'espace et oscillant dans le temps.

### 5.2.3 Appareil d'enrobage par lit fluidisé rotatif (RFBC)

Un nouveau dispositif d'enrobage, pouvant aussi produire des enrobages doux, a été développé par une équipe de recherche du New Jersey Institute of Technology (NJIT-USA) appelé appareil d'enrobage par Lit Fluidisé Rotatif (RFBC) (Pfeffer et al., 2001). Le lit fluidisé rotatif, représenté sur la figure (I.17), est composé d'une chambre et d'un distributeur de gaz cylindrique poreux.



**Figure I.17** : Schéma du système d'enrobage RFBC (Pfeffer et al., 2001)

Contrairement à un lit fluidisé conventionnel, dans le RFBC, les particules hôtes et invitées sont placées à l'intérieur du distributeur d'air et fluidisées par le flux de gaz radial arrivant par les pores. Les vitesses de rotations élevées (de l'ordre de  $20 \text{ s}^{-1}$ ) génèrent des forces de centrifugation et de cisaillement assez importantes pour permettre de briser les agglomérats des particules invitées. En plus, le grand flux d'air nécessaire pour la fluidisation à des vitesses de rotation élevées et le mouvement des bulles dans des conditions opératoires au-dessus du minimum de fluidisation, créent un mélange fort des particules et par conséquent un meilleur enrobage (Pfeffer et al., 2001). Cet appareil peut aussi opérer en mode continu.

## 6. APPLICATIONS DE L'ENROBAGE EN VOIE SECHE

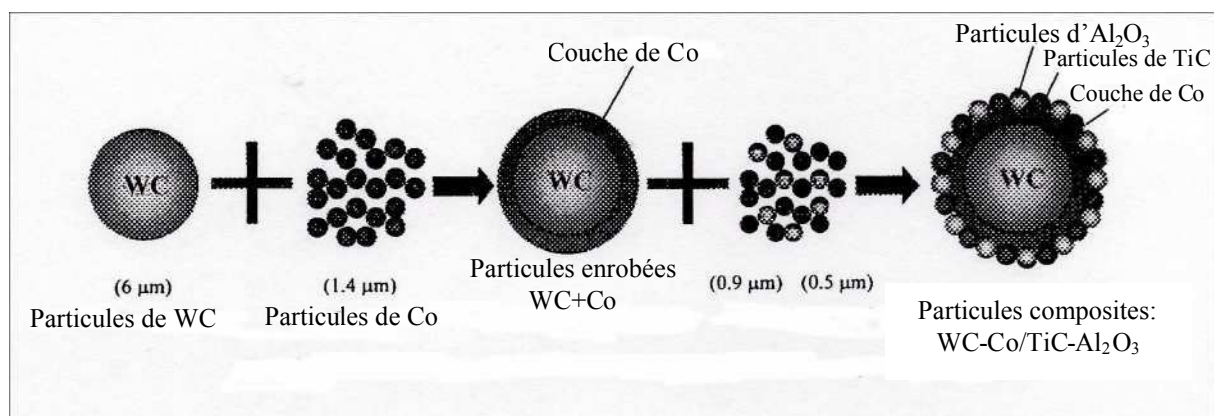
En raison de leur capacité de créer de nouvelles générations de particules avec des propriétés physiques et/ou chimiques améliorées ou modifiées, les techniques d'enrobage en voie sèche trouvent diverses applications dans différents domaines.

Les premiers travaux japonais rapportent plusieurs applications. Yokoyama et al. (1987) ont réussi à améliorer la coulabilité des particules de Polyméthylméthacrylate (PMMA ;  $5 \mu\text{m}$ ) par enrobage avec 10% en masse de particules fines d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$  ;  $0,015 \mu\text{m}$ ) en utilisant le système d'enrobage de Mécanofusion. Ils ont aussi rapporté que le traitement de

la résine de polystyrène broyée à 10  $\mu\text{m}$  avec le noir de carbone, par Mécanofusion, a produit un matériau de forme arrondie s'écoulant facilement pour l'industrie du toner.

Les premières études utilisant l'Hybridizer Nara comme procédé d'enrobage ont fait l'objet de plusieurs applications pharmaceutiques. Par exemple, l'amidon a été utilisé comme particules hôtes avec de nombreux principes actifs : l'oxyphenbutazone, la prednisolone, la théophylline, l'indométacine, la phénacétine et l'aspirine (Ishizaka et al., 1989). L'Hybridizer Nara a été utilisé par les mêmes auteurs pour augmenter la solubilité de l'indométacine par enrobage des particules d'amidon avec ces principes actifs (Ishizaka et al., 1993a). Schmidt et al. (1998), ont donné plusieurs exemples d'applications de l'enrobage en voie sèche par le système d'Hybridation dans différents domaines (cosmétique, pharmacie, toner, électronique). Plusieurs autres applications de l'enrobage en voie sèche peuvent être trouvées dans la littérature comme par exemple, la production de matériaux composites métal/céramique, des matériaux de pulvérisation thermique, des filtres en céramique, des lubrifiants solides, des matériaux de contact électriques et la modification des fibres alimentaires. Des enrobages multicouches peuvent être aussi obtenus par les techniques de l'enrobage en voie sèche (Kangwabtrakool et al. 2001, 2002).

En 2002, Kangwabtrakool et al. ont mesuré la dureté des particules de carbure (WC) enrobées par du cobalt (Co), et ont comparé les résultats avec des particules de WC enrobées avec une multicouche composée de Co, de carbure de titane (TiC) et d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Fig. I.18).



**Figure I.18** : Etapes de préparation de l'enrobage multicouche dans l'Hybridizer (Kagwabtrakool et al., 2002)

Les particules composites (WC-Co) et (WC-Co/TiC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ont été soumises à un frittage à plus de 800°C et les auteurs ont démontré que l'ajout du TiC et de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a eu une forte influence sur la dureté à température élevée. Cette propriété dépend de la quantité de

particules fines utilisées et la dureté la plus élevée a été obtenue pour les particules composites contenant 55% (m/m) de WC, 10% (m/m) de Co, 30% (m/m) de TiC et (% (m/m) d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Un tableau récapitulatif donné en annexe 01, montre des exemples d'applications de l'enrobage en voie sèche dans différents domaines ainsi que les techniques et les méthodes utilisées pour caractériser l'enrobage et la modification des propriétés désirées. 12 de ses exemples d'applications concernent l'utilisation de la mécanofusion, 7 exemples d'utilisation du MAIC, 8 exemples pour le Theta Composer, 1 exemple pour le RFBC et 26 exemples d'applications de l'Hybridizer. Ces applications couvrent plusieurs domaines, la pharmacie, l'agroalimentaire, les céramiques, la métallurgie. Les objectifs de ses différentes études étaient de produire des matériaux composites avec des propriétés améliorés ou modifiés. Diverses propriétés ont été alors étudiées, électriques, thermiques, électrostatique la coulabilité, la mouillabilité, l'électroconductivité, la réactivité des phases, la solubilité, la dissolution, etc.

### 7. CONCLUSION

Dans la littérature scientifique, des articles sur l'enrobage en voie sèche sont apparus depuis quelques années. Ces recherches principalement expérimentales décrivent un certain nombre de machines capables d'accomplir l'enrobage à sec à l'échelle du laboratoire pour différentes applications dans différents domaines. Cependant le principe de fonctionnement de chaque dispositif est différent et par conséquent la variété des enrobages obtenus, allant de couches discrètes ou continues à des enrobages multicouches impliquant des applications diversifiées. À ce jour, très peu d'études ont fait l'objet d'un développement de modèles macroscopiques pour ces procédés en raison, d'une part, des lacunes dans la compréhension des principes physico-chimiques qui régissent le processus d'enrobage et d'autre part, des processus mécaniques responsables aussi dans la réalisation de l'enrobage mais différents d'un dispositif à l'autre. Une telle compréhension est nécessaire pour prédire le choix de la machine et la bonne combinaison des paramètres du procédé afin de produire des matériaux composites avec des propriétés d'usage désirées. Il n'est donc pas étonnant que ces procédés d'enrobage en voie sèche n'aient toujours pas remporté un grand succès dans l'industrie malgré les avantages qu'ils présentent au point de vue de l'environnement puisqu'ils n'exigent aucun type de solvant ou de liant et ils économisent de l'énergie puisque la phase de séchage des produits, indispensable dans les procédés en voie humide beaucoup plus répandus, n'est plus nécessaire.

De nouveaux efforts de compréhension et de recherche par d'autres études expérimentales mais aussi de modélisation mathématique des procédés de l'enrobage en voie sèche sont alors nécessaires. De ces études vont découler des modèles de prédiction qui permettront, non seulement, de choisir le bon dispositif pour une application donnée mais également de permettre le transfert d'échelle et l'optimisation des conditions de fonctionnement pour obtenir les meilleures particules enrobées possibles.

# *CHAPITRE II*

MATERIAUX ET METHODES





### 1. INTRODUCTION

Trois appareils de mélange et d'enrobage à sec ont été utilisés dans cette étude pour la préparation de particules composites à propriétés d'usage modifiées. Chaque appareil génère des forces mécaniques d'intensité différentes (cisaillement, impact et compression) pour donner des enrobages différents. Afin de comparer la qualité de ces enrobages, nous avons utilisé un certain nombre de techniques et de méthodes de caractérisation pour évaluer les changements des propriétés physico-chimiques des particules hôtes après traitement mécanique dans les différents appareils.

Dans ce chapitre, les procédés d'enrobage mis en œuvre allant d'un simple mélange physique (manuel) jusqu'à l'utilisation de dispositifs impliquant d'importantes forces d'impact et de cisaillement (Hybridizer Nara et Cyclomix Hozokawa) en passant par un mélangeur beaucoup plus conventionnel, le Turbula seront présentés. Les différentes méthodes de caractérisation des particules avant et après traitement seront énumérées et décrites. Les caractéristiques des poudres utilisées pour les expériences d'enrobages seront présentées.

### 2. APPAREILS ET PROCEDES D'ENROBAGE

#### 2.1 L'Hybridizer Nara

Le système d'hybridation utilisé (NHS) est une machine développée par Nara Machinery® dans le but de créer de nouvelles combinaisons de poudres et de concevoir, de ce fait, des particules avec de nouvelles propriétés ou des propriétés améliorées. Contrairement aux méthodes en voie humide, le NHS défini comme étant un dispositif d'enrobage à sec par impact, est une méthode d'enrobage en voie sèche qui évite toute agglomération. Les particules fines (invitées) adhèrent aux particules hôtes (grosses particules) sous l'effet des forces mécaniques mises en jeu (Pieper, 1996).

Les champs d'application de l'Hybridizer Nara sont variés, en particulier :

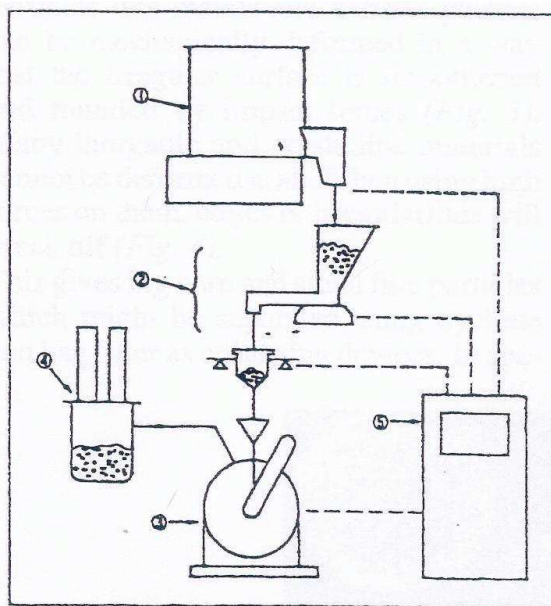
- La production de nouveaux matériaux composites avec de nouvelles fonctionnalités
- Préserver les matériaux très coûteux et rares par combinaison de matériaux moins coûteux et plus disponibles pour produire des poudres hybrides
- Améliorer les propriétés d'une poudre comme : la coulabilité, la dispersion et la mouillabilité

Alors qu'un procédé de mélangeur/granulateur classique opère dans des gammes de taille de 100-300  $\mu\text{m}$  et nécessite un agent liant (ex. : solvant) pour atteindre un bon enrobage des particules hôtes par les particules invitées, le procédé d'Hybridation peut opérer dans une plus

large gamme de taille de particules allant de 1 à 500  $\mu\text{m}$  pour les particules hôtes traitées avec des particules fines de 0,1 à 50  $\mu\text{m}$  comme matériau enrobant (Yoshihara ; 1999).

Le modèle d'Hybridation Nara utilisé dans cette étude est le NHS-0. L'installation complète du système (modèle NHS-1), représenté sur la figure (II.1), comprend cinq parties. Les différences majeures qui existent entre le modèle NHS-1 et NHS-0 sont la trémie d'alimentation et la capacité de l'appareil : le modèle NHS-0 dépourvu de trémie a une charge limitée à quelques dizaines de grammes.

L'installation complète (Figure II.1) est composée de : O.M. Dizer (1) dans lequel les particules hôtes et invitées sont préalablement mélangées avant d'être chargés par un processus d'alimentation (2) dans l'unité principale du système, l'Hybridizer (3). Dans ce dernier, le mélange de poudre issu de l'O.M. Dizer est traité en mode discontinu pendant 0,5 à 10 minutes jusqu'à ce que la modification de surface désirée soit réalisée par l'action de forces mécaniques élevées. La recirculation de la poudre permet d'obtenir des produits homogènes qui sont ensuite déchargés dans un collecteur (4). L'ensemble du procédé est contrôlé par une unité de contrôle (5).



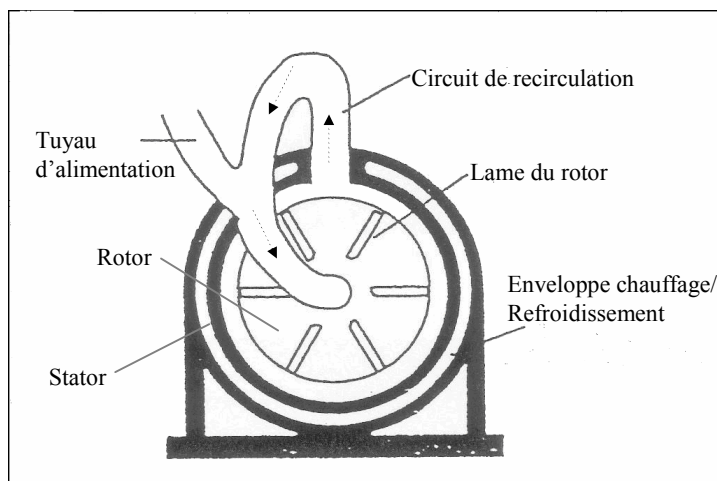
**Figure II.1** : Schéma de l'installation complète de l'Hybridizer (NHS-1) (Yoshihara ; 1999)

Dans cette étude, le prémélange n'a pas été effectué dans l'O.M. Dizer mais d'une façon manuelle.

L'Hybridizer (NHS-0), représenté sur la figure (II.2), consiste en un rotor à six lames (de diamètre d'environ 12 cm) tournant à très grande vitesse (jusqu'à 16000  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ), d'un stator

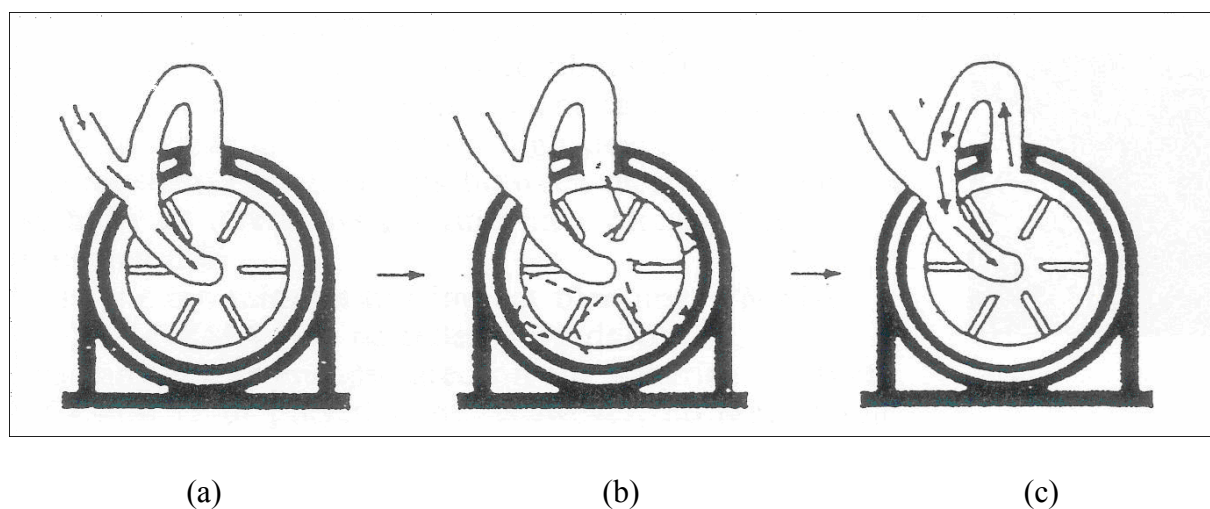
équipé d'une double enveloppe permettant de faire circuler un liquide à température donnée et d'une boucle de recirculation de la poudre.

Une fois dans l'Hybridizer, le prémélange de poudre suit un ensemble de mouvements schématisé sur la figure (II.3).



**Figure II.2 :** Schéma du dispositif Hybridizer (NHS-0) [(Honda et coll. 1991)]

Le procédé d'hybridation peut être expliqué de la manière suivante (Fig. II.3) :



**Figure II.3 :** Mouvement de la poudre dans l'Hybridizer (NHS-0) (Honda et col. 1991)

Le prémélange de poudre est introduit par un tuyau d'alimentation dans l'axe du rotor (fig. II.3a) et entraîné dans le flux d'air généré par le rotor. Ce dernier est séparé des parois internes du stator par un espacement d'environ 7 mm.

À la traversée de la zone de rotation du mobile, les particules frappent les lames du rotor qui par cette action d'impact mécanique, désagglomère, mélange et génère aussi des contacts interparticulaires (fig. II.3b). La poudre atteignant la périphérie est entraînée dans le circuit de

recirculation et ramenée dans l'axe du rotor pour subir à nouveau ce cycle continuellement répété (fig. II.3c). L'énergie mécanique apportée par l'ensemble des chocs (appareil/particules et particules/particules) permet de disperser et de fixer les fines particules sur la surface des particules (Honda et coll. 1991). La poudre traitée est par la suite récupérée dans un collecteur par une procédure de purge.

La charge maximale requise dans le NHS-0 est d'environ 50 g. Cependant, et suivant la nature des produits, un remplissage total peut entraîner une mauvaise circulation de la poudre et par conséquent de très faibles rendements (masse récupérée / masse de produit utilisée).

### 2.2 Le Cyclomix

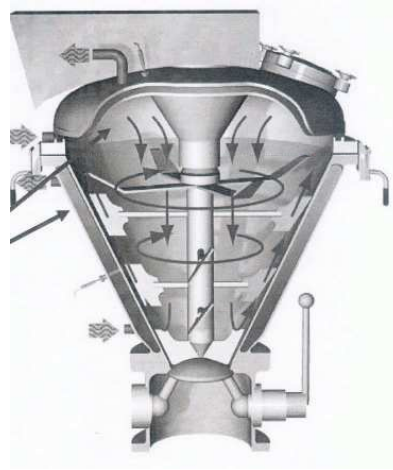
Le Cyclomix développé par Hosokawa Micron B.V., est défini comme étant un mélangeur/granulateur à cisaillement élevé. Ce mélangeur peut opérer à différentes vitesses de rotation allant jusqu'à 3000 tr.min<sup>-1</sup> pour des temps de traitement courts (de 30 s à 5 min) offrant une bonne homogénéité au produit final.

Les figures (II.4) et (II.5) représentent respectivement, l'installation complète du Cyclomix et le mouvement de la poudre à l'intérieur. Le Cyclomix comprend essentiellement :

- Une chambre conique de mélange, d'une capacité de 1 litre, équipée d'une double enveloppe, d'un couvercle muni d'une ouverture d'alimentation et d'un capteur de température
- Un système de décharge constitué par une vanne glissante placée au fond de la chambre de mélange formant la base du mélangeur. Cette configuration permet une décharge facile des produits et évite la présence de volumes morts.
- Une centrale de commande équipée d'un moteur pour piloter le rotor et placée au dessus de la chambre de mélange.
- Un rotor (Fig. II.5) composé de 3 paires de pales symétriques et d'un racleur. L'entrefer entre les pales et la paroi de la chambre est de 5mm.
- Une unité de contrôle de la vitesse de rotation et la fréquence du moteur équipée par ailleurs d'un afficheur de température.



**Figure II.4 :** Installation complète du Cyclomix (Hosokawa)

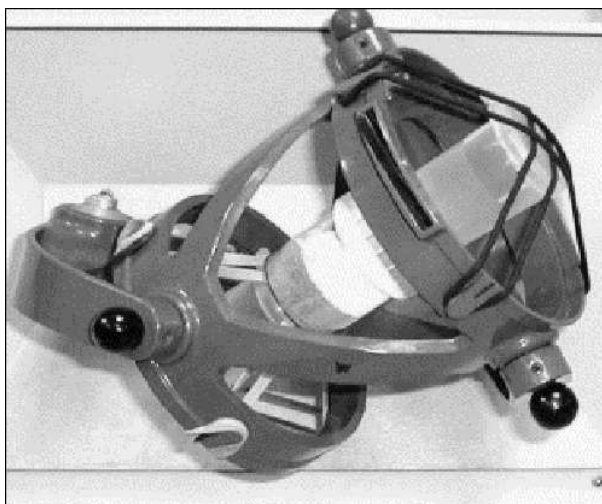


**Figure II.5 :** Configuration du mouvement de la poudre dans le Cyclomix

Le principe de fonctionnement du Cyclomix (Fig. II.5) est basé sur l'action de mélange créé par la combinaison d'un moteur en rotation et d'un frottement le long de la paroi de la chambre conique de mélange. Les particules hôtes et invitées chargées dans la chambre conique à travers l'ouverture d'alimentation sont d'abord légèrement mélangées à faible vitesse de rotation. Cette dernière est alors amenée à la vitesse nominale de traitement. Le mélange est centrifugé en direction de la paroi de la chambre subissant ainsi des forces de compression. La vitesse élevée des pales du rotor, leur inclinaison, et la forme conique de la chambre de mélange génèrent un mouvement ascendant au voisinage de la paroi. Dans la partie supérieure du Cyclomix, le mouvement des particules est ralenti en raison de l'absence de pales. Les particules sont alors entraînées le long de l'axe vers le bas de l'appareil où elles sont de nouveau entraînées vers le haut. Le transport du bas vers le haut des particules assure un mélange rapide et intense des poudres. Ces caractéristiques font du Cyclomix un outil intéressant pour le mélange intensif des poudres et l'enrobage des particules.

### 2.3 Le mélangeur Turbula

Dans ce type de mélangeur représenté sur la figure (II.6) la chambre de mélange cylindrique est soumise à des mouvements intenses et périodiques, produits par rotation, translation et inversion grâce à un système rotatif à double cardan. La vitesse engendrée par ces mouvements peut être de : 22, 32, 46, 68 ou 96  $\text{tr.min}^{-1}$ .



**Figure II. 6** : Photographie du Turbula

### **3. MÉTHODES ANALYTIQUES DE CARACTÉRISATION DES PARTICULES ENROBÉES ET NON ENROBÉES**

Plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées pour caractériser les particules de gel de silice avant et après les essais d'enrobage. Deux moyens d'observation de la morphologie de surface des particules ont été employés : le microscope électronique à balayage en mode environnemental (MEBE) et le microscope à force atomique (AFM). Le MEBE nous a permis de visualiser la forme des particules ainsi que la présence de fines particules de stéarate de magnésium à la surface des particules de gel de silice. Ces observations ont été complétées par l'acquisition de la topographie de surface et la mesure de rugosité en utilisant l'AFM. Cette technique nous a offert aussi la possibilité de mesurer les forces d'adhésion entre la pointe et l'échantillon et entre le stéarate de magnésium collé à la pointe et la surface des particules. Une analyse thermique des poudres brutes et traitées dans les différents dispositifs a été réalisée par calorimétrie différentielle à balayage couplée à la thermogravimétrie (TG-DSC). La mesure des pertes de masse avec cette technique a permis d'estimer les quantités réelles de stéarate de magnésium restantes dans les différents mélanges après traitement. Un granulomètre laser Mastersizer 2000 a été utilisé pour analyser les distributions granulométriques des particules de gel de silice et de stéarate de magnésium et des mélanges formés par les deux poudres et aussi pour évaluer qualitativement les interactions entre les particules de gel de silice et de stéarate de magnésium.

Les modifications des propriétés physico-chimiques et de l'état de surface des particules de gel de silice après traitement avec le stéarate de magnésium ont été évaluées en termes de : coulabilité (mesure de la densité tassée : Voluménoètre), mouillabilité (goutte d'eau

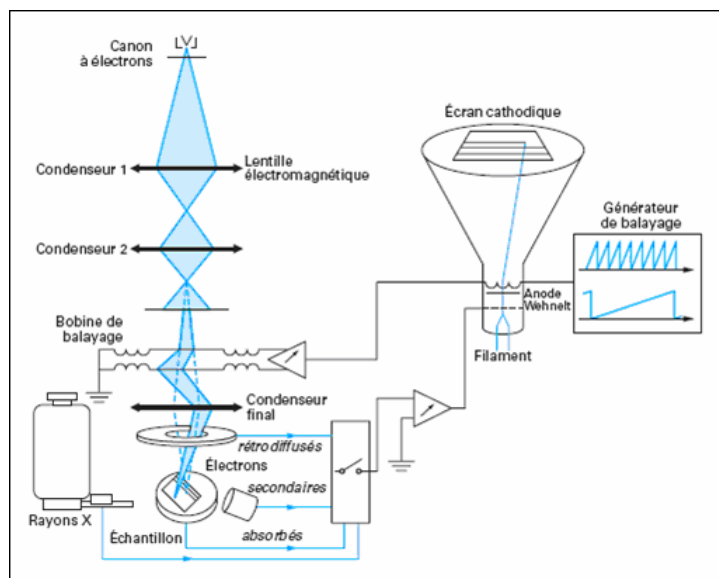
déposée à la surface d'un lit de poudre) et adsorption de la vapeur d'eau (système dynamique de sorption de vapeur : DVS).

La compressibilité des particules de gel de silice avant et après traitement a été étudiée par des essais de compression uniaxiale couplée à l'analyse des émissions acoustiques.

### 3.1 La Microscopie Electronique à Balayage Environnemental (MEBE)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface observée et permet d'obtenir des images avec une grande profondeur de champ. Cette technique utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon qui sont souvent significatives de la topographie et/ou de la composition de la surface : émergence des électrons rétrodiffusés, adsorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X. Cette dernière permet en effet, de réaliser une analyse chimique élémentaire (EDX) de l'échantillon en équipant le microscope par un détecteur rayons X (Techniques de l'ingénieur : Techniques d'analyses, Vol papier n° TA1, 2006).

La figure (II.7) montre un schéma de principe d'un microscope électronique à balayage. Cet instrument est constitué des éléments suivants :



**Figure II. 7 :** Schéma de principe d'un MEB (Techniques de l'ingénieur)

- Une colonne électronique, maintenue sous un vide suffisant et comprenant un canon à électrons, plusieurs lentilles électromagnétiques (condenseurs), un certain nombre de bobines électriques d'alignement et de réglages, et un dispositif de balayage électronique.
- Une chambre « objet », où est introduit l'échantillon



- *Un ensemble de détecteurs*, qui permet de recueillir toutes les émissions électroniques et électromagnétiques issues de la cible
- *Un système de visualisation*
- *Un ensemble de pilotage et de contrôle informatique.*

Plusieurs progrès ont été accomplis dans la conception et la fabrication de ces instruments. En effet, la conception du microscope électronique à balayage environnemental (ou à chambre environnementale : MEBE) permet d'observer des échantillons non conducteurs sans aucune métallisation préalable maintenus en atmosphère à pression élevée, neutre, sèche ou humide ou parfois réactive (oxydante ou réductrice). La pression peut atteindre typiquement les  $10^4$  Pa et permet de condenser l'eau d'une atmosphère humide (Techniques de l'ingénieur : Techniques d'analyses, Vol papier n° TA1, 2006).

Un microscope électronique à balayage avec une chambre environnementale de type ESEM XL30 (Philips®) a été utilisé pour observer la morphologie de surface des particules hôtes et invitées avant et après traitement par les différentes méthodes. Il permet de visualiser des échantillons secs ou humides en atmosphère gazeuse pour des vides allant de 1,3 à 26,7 hPa (ou de 1 à 20 torrs). Des analyses chimiques élémentaires (EDX) ont été aussi réalisées.

### 3.2 La Microscopie à Force Atomique

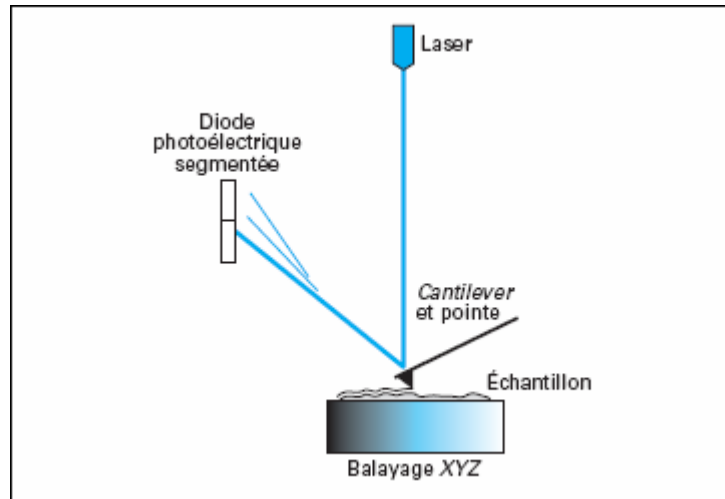
La microscopie à force atomique (AFM) fait partie de la famille des microscopies à champ proche (ou à sonde locale).

L'utilisation première de l'AFM a été l'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique. Elle est aussi capable de donner des informations sur les propriétés de surface : propriétés viscoélastiques, étude tribologiques, mesure de force d'adhésion. Plusieurs types de matériaux peuvent être analysés à l'air, en atmosphère contrôlée ou en milieu liquide : métaux, polymères, molécules, échantillons biologiques (Techniques de l'ingénieur, Vol papier n° R1394, 2005).

Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction (forces de répulsion ionique, forces de Van der Waals, forces électrostatiques, forces magnétiques,.....) entre une pointe miniature, fixée à un bras de levier (cantilever) et les atomes de la surface d'un matériau placée sur une platine de déplacement (balayage XYZ).

Un schéma typique des microscopes de force est présenté sur la figure (II.8). La déflexion du cantilever est suivie en positionnant un faisceau laser sur sa face supérieure, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis collecté par une diode photoélectrique segmentée (2 ou 4 cadrans).

Les déplacements  $x$ ,  $y$ ,  $z$  se font grâce à une céramique piézo-électrique.



**Figure II. 8** : Schéma de principe d'un microscope à force atomique « AFM » (Techniques de l'ingénieur)

Selon que la pointe est en contact avec la surface ou non, qu'elle travaille à la résonance du levier ou à fréquence nulle, ou bien que l'échantillon vibre ou non, définit des modes opératoires différents.

Nous allons plus particulièrement définir les modes de fonctionnement de l'AFM utilisés pour l'analyse de nos échantillons (Techniques de l'ingénieur, Vol papier n° AM13280, 2000).

### a) Mode contact

En mode contact, les principales forces d'interactions entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée. La pointe supportée par le cantilever est placée en contact avec la surface de l'échantillon. En contact deux modes d'imagerie schématisés sur la figure (II.9) sont possibles : le mode hauteur et le mode force.

- **Le mode hauteur**, ou mode à force constante, est le plus couramment utilisé : la déflexion du cantilever est maintenue constante par une boucle d'asservissement, qui pilote le déplacement de la céramique piézo-électrique sous l'échantillon. Les lignes d'équiforces sont donc interprétées comme la topographie de l'échantillon : le contraste de l'image est dû uniquement au déplacement en z du piézoélectrique. Cette méthode permet de mesurer des variations en z de l'ordre de  $10^{-1}$  nm.
- **Le mode force**, ou hauteur constante : la hauteur de l'échantillon est maintenue constante et la déflexion cantilever est enregistrée. Ce mode donne également des informations topographiques mais introduit une limitation dans le choix de l'échantillon : celui-ci doit être très peu rugueux de manière à ce

que le cantilever puisse suivre la surface sans être endommagé. Ici le contraste de l'image est uniquement du aux variations locales de forces.

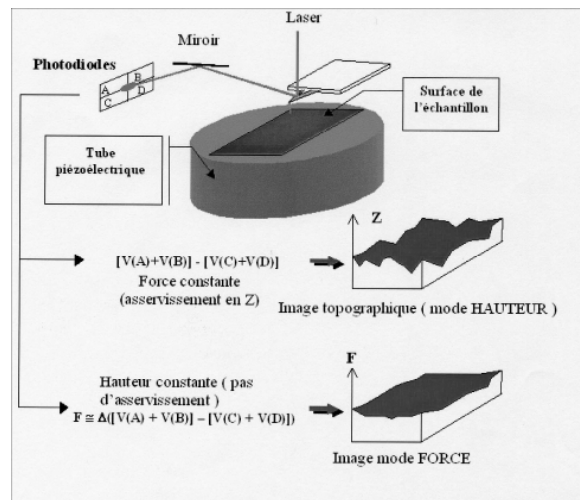


Figure II. 9 : AFM, en mode contact, morphologie de surface

A partir de l'image topographique (image hauteur), il est possible d'évaluer la rugosité de l'échantillon. Cette dernière est représentée par les paramètres suivants :

➤ **Rmax** : différence de hauteur entre le point le plus haut et le point le plus bas de la section, soit la hauteur maximale d'un pic de la section :  $R_{max} = [\text{Max}(z(x,y)) - \text{Min}(z(x,y))]$

➤ **Ra** : moyenne des hauteurs mesurées :  $R_a = \sum_i z_i / n$

➤ **RMS (R<sub>q</sub>)** : valeur quadratique moyenne des hauteurs mesurées :  $RMS = \sqrt{\frac{\sum_i z_i^2}{n}}$

Le mode contact nous offre aussi la possibilité de mesurer les forces d'adhésion entre la pointe et l'échantillon ou entre les particules.

### b) Modes résonants

Le mode contact permet d'obtenir une meilleure résolution, mais les forces adhésives (capillaires et électrostatiques) et les force de friction augmentent la force totale, ce qui peut endommager la pointe et l'échantillon, surtout pour des matériaux fragiles. Pour pallier ces inconvénients, des modes résonants ont été développés.

➤ **Mode "Tapping"** : en surface de l'échantillon, le levier (cantilever) oscille près de sa fréquence de résonance, à une amplitude suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi minimisées, comme montré sur la figure (II. 10).

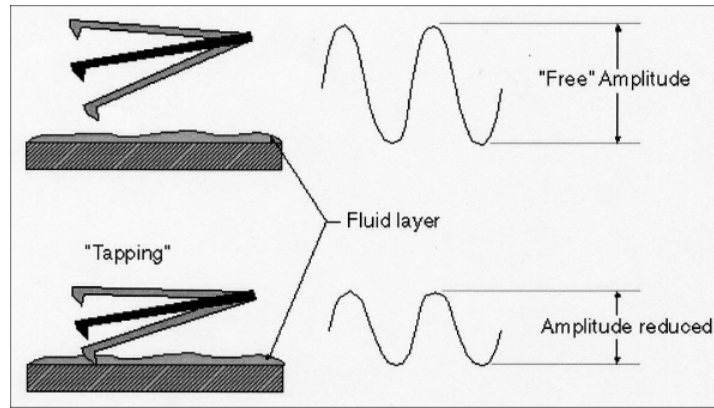


Figure II. 10 : AFM, en mode Tapping, morphologie de surface

La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la surface. Deux images de la surface sont alors enregistrées simultanément ; l'image hauteur donnant la topographie de surface et l'image amplitude qui met en évidence les variations de la pente en tout point de la surface.

➤ **Mode contraste de phase :** ce mode est utilisé en mode Tapping. Le mouvement d'oscillation de la pointe peut également être caractérisé par son déphasage par rapport au mouvement d'oscillation du piezo qui l'entraîne, comme montré sur la figure (II.11).

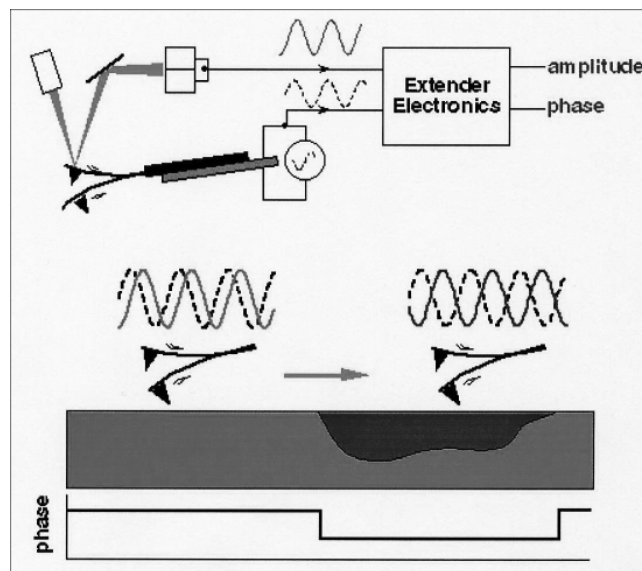


Figure II. 11 : AFM, en mode Tapping, contraste de phase

Le signal obtenu permet souvent d'obtenir une meilleure résolution morphologique que sur les images hauteur et amplitude. Le déphasage change quand la pointe rencontre des régions différentes. En effet, le contraste de phase permet d'identifier sur le même matériau, des régions avec des propriétés physiques ou physico-chimiques différentes (viscosité, élasticité,

viscoélasticité) (Berquand et al., 2003). L'angle de déphasage mesuré donne aussi des informations sur des interactions pointe-échantillon spécifiques en particulier pour des matériaux hétérogènes. De nombreuses études théoriques sur les contrastes de phase sont rapportées dans la littérature (Anczykowski et al., 1996, Burnham et al., 1997, Magonov et al., 1997, Boisgard et al., 1998, Cleveland et al., 1998, Marth et al., 1999, Wang et al., 1999, Garcia et al., 1999 et 2000, Durig, 2000, San Paulo et al., 2001, Sabastian et al., 2001). Cependant, l'interprétation systématique de ces déphasages observés en mode contraste de phase reste difficile à faire (Chen et al., 2002).

Des observations expérimentales ont montré que les contrastes des images hauteur et phase dépendent essentiellement du rapport entre l'amplitude libre ( $A_0$ ) et l'amplitude réduite ou l'amplitude set-point ( $A_{sp}$ ) utilisée dans la boucle d'asservissement (Whangbo et al., 1998). Le rapport entre ces deux amplitudes d'oscillations est déterminant dans la mise en évidence des régions à différentes propriétés à la surface du matériau analysé (Magonov et al., 1997).

### c) Mesure des forces d'adhésion

L'AFM, permet, en plus de l'analyse topographique des surfaces, d'obtenir expérimentalement des courbes de force en mode contact. Le principe étant de mesurer la déflexion du levier en fonction du déplacement oscillant en  $z$  de l'échantillon par rapport à la pointe. La déflexion  $z$  du levier est reliée à la force d'adhésion  $F$  par l'expression :  $F = kz$  où  $k$  est la constante de raideur du levier.

La figure (II.12) montre une courbe en fonction de l'éloignement de la surface ( $d$ ) dont les différentes parties sont :

1 : le levier est loin de la surface ( $d$  grand) ; la déflexion est nulle

2 : lorsque la pointe est très proche de la surface, la force attractive est suffisante pour faire entrer brusquement en contact la pointe avec l'échantillon

3 : lorsque la pointe se rapproche alors qu'elle est en contact avec la surface, la déflexion du levier augmente : c'est cette partie de la courbe qui est susceptible de fournir des informations sur les propriétés mécaniques du matériau

4 : le mouvement s'inverse ; alors que la pointe s'éloigne de la surface, les forces d'adhésion produisent une déflexion plus importante du levier que celle qui existait lors du contact à l'aller. La déflexion redevient négative jusqu'à ce que l'adhésion soit brisée (5) et le levier se libère de la surface.

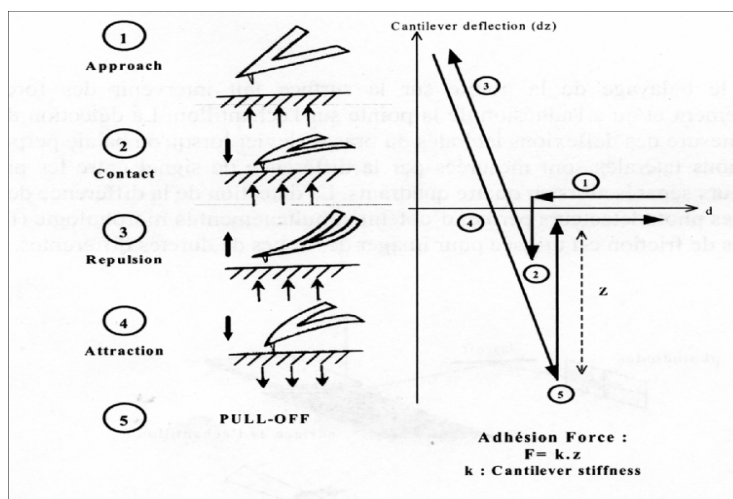


Figure II. 12 : Courbe de force obtenue en mode contact

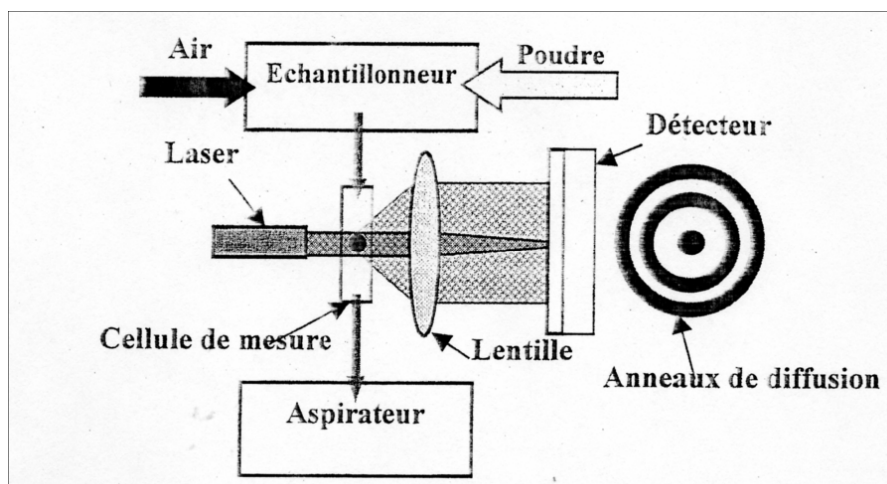
Le microscope à force atomique utilisé dans notre étude est un Multimode Nanoscope IIIA de Digital instruments, Veeco Metrology Group®. Le mode tapping a été employé avec une pointe MPP 11100 en Silicium dopé phosphore N de constante de raideur d'environ  $k=40 \text{ N.m}^{-1}$  pour imager la surface des particules hôtes et invitées et les particules enrobées dans l'Hybridizer avec différentes proportions de StMg. Le contraste de phase a permis de mettre en évidence la présence de deux phases différentes attribuées au gel de silice et à la présence localisée du StMg sur la surface. Le mode contact à force constante a été, quant à lui, utilisé avec une pointe NP en nitrure de silicium de constante de raideur  $k=0.32 \text{ N.m}^{-1}$ . Des cartographies de courbes de force ont été réalisées par l'utilisation de l'option Picoforce intégré au Nanoscope IIIA sur les poudres de gel de silice et de stéarate de magnésium brutes et les particules enrobées dans l'Hybridizer Nara avec différentes proportions de StMg.

Les propriétés des pointes utilisées en mode contact et tapping sont regroupées en annexe 02.

### 3.3 Granulométrie laser

La technique de la granulométrie laser est basée sur la diffraction et la diffusion d'un faisceau laser (Fig. II.13). La lumière diffusée est par la suite interprétée par la **théorie de Mie** (Techniques de l'ingénieur : Techniques d'analyses, Vol papier n° E4410, 1966) pour des particules fines ( $< 5 \mu\text{m}$ ). Pour les particules  $> 2 \mu\text{m}$ , la diffraction du faisceau permet de déterminer les distributions de taille entre  $0,02 \mu\text{m}$  et  $2000 \mu\text{m}$ .

Un faisceau laser cohérent et monochromatique est traversé par un flux de particules. La déviation de ce faisceau lumineux autour d'une particule génère des anneaux de diffusion. Des capteurs mesurent alors l'angle et l'intensité du rayon reçu qui dépendent du volume de la particule (M. Lazgheb, 2006).



**Figure II. 13** : Principe de mesure d'un granulomètre laser

Un granulomètre laser Mastersizer 2000 (Malvern®) a été utilisé pour mesurer les distributions de taille de particules hôtes et invitées avant et après traitement dans les différents dispositifs. Les essais ont été réalisés en phase sèche, sous différentes pressions d'air de dispersion. Les distributions de taille mesurées sont comprises entre 0,02 et 2000  $\mu\text{m}$ . Le traitement des données est réalisé au moyen du logiciel « Mastersizer ».

Le premier résultat fourni par le granulomètre laser est la répartition en volume dans l'échantillon, c'est à dire la répartition des sphères équivalentes qui pour le même volume occupé pour l'échantillon mesuré, conduit au même spectre. Chaque échantillon a été analysé trois fois et les résultats sont présentés en termes des distributions de taille en volume (grosses particules) et en nombre (particules fines).

Avec la variation de la pression d'air de dispersion dans le granulomètre, il est possible de contrôler la désagglomération des particules. Nous avons donc utilisé cette méthode pour suivre l'évolution des distributions de taille en volume et en nombre des particules enrobées en fonction de la pression d'air de dispersion. La comparaison des distributions de taille (en particulier en nombre) des particules enrobées et non enrobées peut nous renseigner, d'une manière qualitative, sur les forces d'interaction entre les particules hôtes et invitées. L'évaluation de ces interactions est basée sur le détachement ou non des particules fines de la surface des particules hôtes. Le détachement peut donner, à des pressions élevées, des distributions similaires à celle du stéarate de magnésium seul.

### 3.4 Calorimétrie Différentielle à Balayage couplée à la Thermogravimétrie (TG-DSC)

La Calorimétrie Différentielle à Balayage couplée à la Thermogravimétrie (TG-DSC) permet d'observer des phénomènes thermiques caractéristiques de chaque produit comme : la

crystallisation, déshydration, fusion. Cette méthode fournit aussi, les pertes en masses liées aux événements thermiques observés. Les thermogrammes de TG-DSC, des particules de gel de silice enrobées et non enrobées, ont été obtenus avec un appareil TG-DSC 111 de Setaram<sup>®</sup>, calibré en température et enthalpie avec l'Indium. Les échantillons sont analysés sous un débit d'azote et soumis à une vitesse de chauffage de 5°C/min pour une gamme de température allant de 20°C à 600°C.

### 3.5 Le Pycnomètre à Hélium

Les masses volumiques des particules hôtes et invitées avant et après traitement, ont été déterminées à l'aide d'un Pycnomètre à Hélium (Accupyc 1330, Micromeritics<sup>®</sup>). C'est un appareil à déplacement de gaz composé de deux cellules connectées par une vanne et de volumes calibrés  $V_c$  (cellule contenant l'échantillon) et  $V_{exp}$  (cellule d'expansion). Les deux cellules sont initialement à la pression atmosphérique  $P_a$  et température  $T_a$ . La cellule de volume  $V_c$  est soumise à une pression supérieure  $P_1$ . Lorsque la vanne s'ouvre, le gaz se répand dans la cellule de volume  $V_{exp}$  entraînant une chute de pression à  $P_2$ . Par combinaison des équations des gaz parfaits pour les cellules, on calcule par l'équation (II.1), le volume de l'échantillon  $V_e$  non accessible au gaz.

$$V_e = V_c - \frac{V_{exp}}{\frac{P_{1g}}{P_{2g}} - 1} \quad (II.1)$$

Avec :  $P_{1g} = P_1 - P_A$  et  $P_{2g} = P_2 - P_A$

Connaissant le volume et la masse de l'échantillon, l'appareil détermine la masse volumique du solide, si le volume accessible au gaz ne contient que la matière solide. Sinon on obtient une masse volumique apparente si ce volume contient des inclusions (gaz ou liquide dans des pores fermés, autre solide inclus).

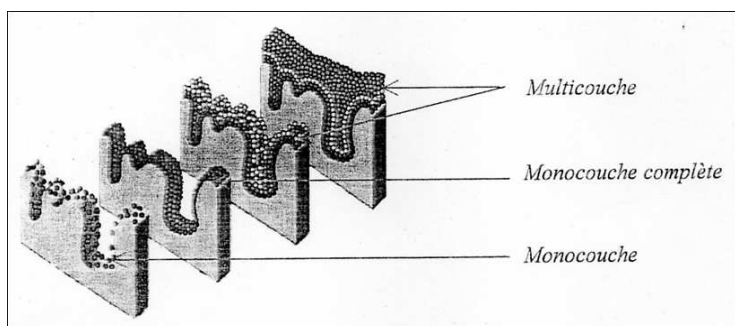
### 3.6 Mesure de la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) et des volumes poreux ( $V_p$ )

L'appareil ASAP 20010 (Accelerated Surface Area Porosimetry Analyzers) de Micromeritics permet la mesure de la surface spécifique, des volumes poreux et des distributions de tailles des pores, à partir de la courbe d'adsorption-désorption d'un gaz inerte à basse température (77 K).

L'échantillon solide est exposé à un courant de gaz inerte, en l'occurrence l'azote ( $N_2$ ), sous différentes pressions. Ce gaz s'adsorbe à la surface et dans les pores des particules (Fig. II.14)



et par conséquent, la pression du gaz diminue. A partir de cette variation de pression, les isothermes d'adsorption-désorption du gaz sont tracées.

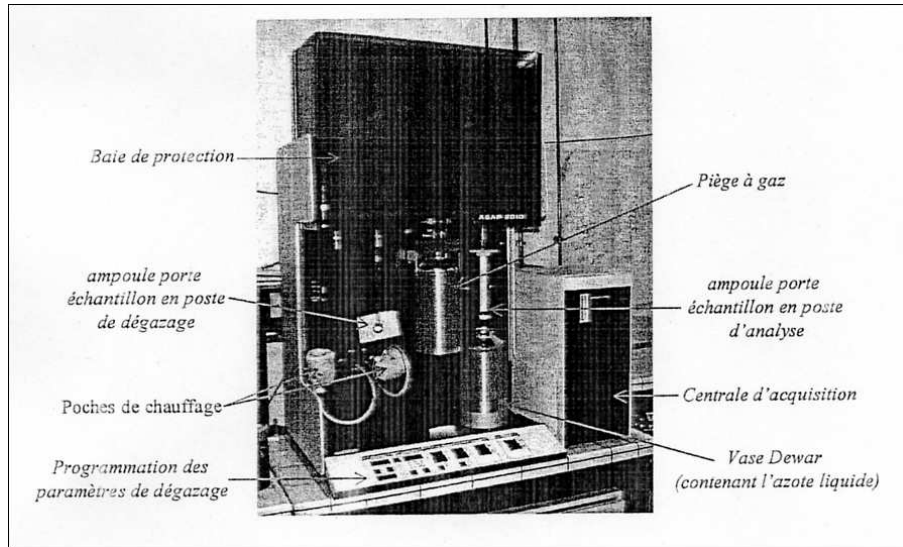


**Figure II. 14** : Représentation schématique de différentes étapes d'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide microporeux (M. Lazgheb, 2006)

Le logiciel couplé à l'analyseur ASAP2010 permet d'accéder à la surface spécifique par un calcul basé sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller connue sous le nom de « la méthode BET ». En effet, le principe de ce calcul est le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. Il est ainsi possible de définir la quantité d'azote adsorbée en une monocouche complète (Fig. II 14), puis de calculer l'aire de cette couche et donc la surface spécifique du matériau.

La structure poreuse (micro ou mesopores) du matériau peut être connue suivant la forme, le type et l'hystérésis de l'isotherme d'adsorption-désorption obtenue (classification de Brauner). Comme pour la surface spécifique, l'analyse de la branche de désorption permet de calculer les volumes poreux et la distribution de la taille des pores. Pour une structure de mésopores, la méthode la plus utilisée est celle de Barrett, Joyner et Halenda (méthode BJH) (Techniques de l'ingénieur : Techniques d'analyses, Vol papier n° P1050, 2003).

Avant d'être analysé, chaque échantillon subit un prétraitement de dégazage sous vide ( $P \sim 0,1$  mm de mercure) à  $100^{\circ}\text{C}$  pendant au minimum 24 heures, sous balayage d'azote. L'échantillon est introduit minutieusement au fond d'une ampoule porte échantillon en verre munie d'un bouchon. Le chauffage est assuré à l'aide d'une poche thermique, fixée par une pince à l'embout de l'ampoule. L'étape de dégazage vise à désorber les espèces chimiques, entre autres, les impuretés et les traces et les traces d'humidité présentes à la surface des pores. Lors de l'étape d'analyse, l'ampoule contenant l'échantillon dégazé est immergée dans un vase contenant de l'azote liquide (à 77 K). La figure (II. 15) montre une photographie de l'appareil avec ses différents compartiments.



**Figure II. 15 :** Dispositif de l'ASAP2010 avec ses compartiments (Lazgheb, 2006)

Dans notre étude, nous avons utilisé cet appareil dans le but de suivre l'évolution de la surface spécifique et des volumes poreux des particules enrobées et non enrobées dans le temps et d'évaluer l'influence de l'humidité relative de stockage.

### 3.7 Le Voluménoètre : caractérisation de la coulabilité

Les propriétés d'écoulements des particules enrobées et non enrobées sont caractérisées au moyen d'un appareil appelé voluménoètre Erweka. La capacité d'une poudre à s'écouler est influencée par l'arrangement entre les particules ainsi que par la cohésivité et les interactions qui s'exercent entre les particules. La coulabilité des particules enrobées et non enrobées est estimée par les densités aérées ( $\rho_{aérée}$ ) et tassées ( $\rho_{tassée}$ ). Ces mesures sont effectuées en plaçant l'échantillon dans deux cylindres gradués de 25 ml et montés sur une plate forme à verrouillage rapide. Après avoir noté le volume initial et le poids de la poudre, nécessaires pour calculer la densité aérée ( $\rho_{aérée} = \text{masse de l'échantillon} / \text{volume initial}$ ), les cylindres sont soumis à un nombre fixe de "coups" et les volumes de la poudre tassée sont relevés jusqu'à observation de très faible variation de volume (plateau) et la densité tassée ( $\rho_{tassée} = \text{masse de l'échantillon} / \text{le volume tassé}$ ) de la poudre est alors obtenue.

À partir de ces valeurs, l'indice de Carr ( $I_C$ : équation II.2) et le rapport d'Hausner ( $R_H$ : équation II.3) sont déterminés. Ils permettent alors de classer les poudres leur coulabilité, de leur cohésivité (tableau II.1) et aussi leur compressibilité (tableau II.2).

$$I_C (\%) = 100 \times \frac{\rho_{tassée} - \rho_{aérée}}{\rho_{tassée}} \quad (II.2)$$

$$R_H = \frac{\rho_{\text{tassée}}}{\rho_{\text{aérée}}} \quad (\text{II.3})$$

**Tableau II.1** : Coulabilité d'une poudre évaluée par l'indice de Carr ( $I_C$ )

$I_C$ (%)	Coulabilité	Diagnostic de la poudre
5-15	Excellente	Granulés, sable, poudre sans fibres et sans fines
15-18	Bonne	Granulés, sable, poudre sans fibres et sans fines
18-22	Médiocre	Poudres avec peu de fines et densités élevées des particules
22-35	Mauvaise	Poudres avec fines = fusante
35-40	Très mauvaise	Poudres cohésives
>40	Exécrable	Poudres très cohésives

**Tableau II.2** : Cohésivité d'une poudre évaluée par le rapport d'Hausner ( $R_H$ )

$R_H$	État de la poudre (cohésivité)
$R_H < 1,25$	Granuleuse ou sableuse => peu compressible
$1,25 < R_H < 1,4$	Fusante => compressibilité intermédiaire
$R_H > 1,4$	Cohésive => compressible

### 3.8 Le test de la goutte d'eau posée : caractérisation de la mouillabilité

Le mouillage d'un solide peut être défini comme l'étalement d'un liquide sur sa surface. Ce phénomène est une conséquence directe des interactions moléculaires entre les trois phases concernées rentrant en contact : solide – liquide – vapeur.

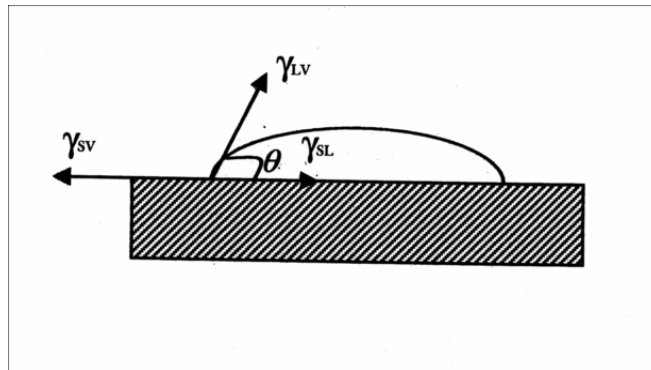
Quand une goutte d'un liquide donné est déposée sur la surface d'un solide, elle s'étale et adopte une configuration d'équilibre (si la surface est non poreuse), comme montré sur la figure (II.16). L'angle  $\theta$ , dit de contact, résulte de l'équilibre des tensions des trois interfaces solide/liquide ( $\gamma_{SL}$ ), liquide/vapeur ( $\gamma_{LV}$ ) et solide/vapeur ( $\gamma_{SV}$ ) ; ces grandeurs sont liées entre elles par la relation de Young :

$$\gamma_{LV} \cdot \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{II.4})$$

On distingue différents types de mouillage :

- Le liquide s'étale spontanément et le mouillage est parfait :  $\theta = 0$  ;
- Le mouillage est bon :  $0 < \theta < 90^\circ$  ;
- Le mouillage est mauvais :  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  ;

- Il n'y a pas de mouillage :  $\theta = 180^\circ$ .



**Figure II. 16** : Etat d'équilibre d'une goutte de liquide posée sur un solide

L'énergie fournie lors de l'étalement de la goutte est traduite par l'angle  $\theta$  de contact. Le travail à exercer pour séparer, de façon réversible, le solide du liquide s'exprime, pour une unité d'aire de surface, par la relation de Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (\text{II.5})$$

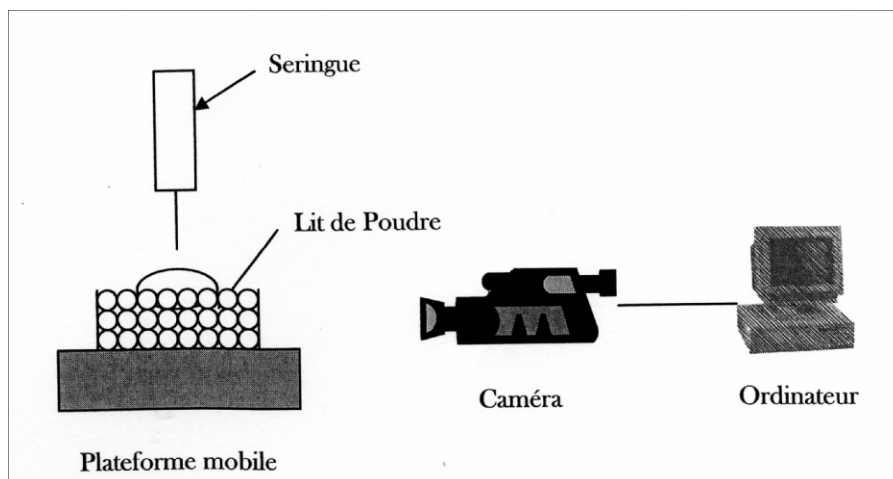
En combinant les relations (II.4) et (II.5), on obtient la relation de Young-Dupré :

$$\cos\theta = W_{SL} / \gamma_{LV} - 1 \quad (\text{II.6})$$

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

Pour nos essais de mouillabilité, des lits de poudres arasés ont été préparés avec les poudres de gel de silice et de stéarate de magnésium et les particules traitées avec différentes proportions de StMg dans les différents dispositifs. Un appareil ILMS développé par GBX a été utilisé. Le principe de cette technique est de déposer à l'aide d'une seringue une goutte de liquide de volume connu sur le lit de poudre. Le comportement de la goutte est enregistré au moyen d'une caméra et l'angle de contact statique est déterminé grâce à un logiciel Kruss G40, comme montré sur la figure (II.17). L'angle de contact est mesuré au temps  $t=0$  s.

En plus de la mesure de l'angle de contact, cette technique permet de déterminer le travail d'adhésion  $W_{SL}$  et de suivre l'évolution du volume de la goutte et de l'angle de contact dans le temps.



**Figure II. 17** : Schéma de principe de la goutte d'eau posée

### 3.9 Le Système Dynamique de Sorption de Vapeur (DVS) : adsorption-désorption de la vapeur d'eau

Le principe d'un système dynamique de sorption de vapeur consiste à soumettre un échantillon à un taux d'humidité relative donné, à température constante, et de mesurer la variation de sa masse en fonction du temps. En effet, un échantillon soumis à une forte humidité relative va adsorber les molécules d'eau contenues dans l'atmosphère environnante ce qui va se traduire par une augmentation de sa masse. Par contre, une faible humidité relative entraîne le séchage de l'échantillon par désorption des molécules d'eau ce qui se traduit par une diminution de sa masse.

L'appareil utilisé pour analyser les particules hôtes et invitées avant et après traitement, est le Dynamic Vapour Sorption (DVS-2) de Surface Measurement System® (Fig. II.18). La balance de sorption, entièrement automatisée, est constituée d'une microbalance permettant d'effectuer des changements de masse inférieurs à  $5 \cdot 10^{-6}$  g. La microbalance est placée dans une enceinte à température contrôlée et maintenue constante. Elle mesure la prise en masse d'adsorption et de désorption de vapeur, au cours du temps. L'humidité environnante est générée par un mélange de deux gaz ( $N_2$ ), l'un sec et l'autre saturé dans des proportions contrôlées par des débitmètres. La température est fixée à  $25^\circ C$ .

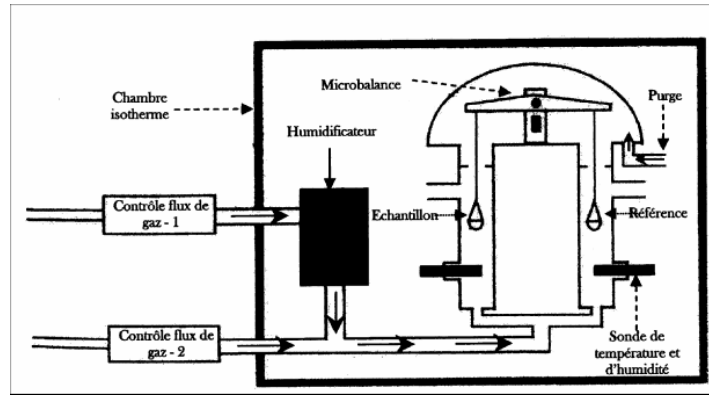


Figure II. 18 : Schéma d'un système dynamique de sorption de vapeur

Dans un premier temps, une masse d'échantillon ( $m_0 \approx 100$  mg) dans une nacelle en quartz placée dans la microbalance, est soumise à une humidité de 0% par un flux d'air sec pendant 60 min. Cette phase de séchage est contrôlée par un critère d'équilibre défini ci-dessous.

- **Critère d'équilibre** : l'échantillon est considéré comme étant à l'équilibre sur un palier (temps palier: de 10 min à 1000 min maximum) à un taux d'humidité fixé lorsque la variation de la masse séchée répond au critère d'équilibre. Ce dernier est déterminé selon l'équation (II.7) :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d\bar{m}}{dt} \times m_0 = \frac{0,005}{100} 0,10 = 5\mu\text{g} / \text{min} \quad (\text{II.7})$$

La masse séchée est ensuite soumise à différentes humidités relatives, RH, comprises entre 0% et 90% à 25°C. À chaque palier d'humidité relative, la masse de l'échantillon augmente puis se stabilise lorsque l'équilibre est atteint. Une fois la montée en humidité achevée (de 0% à 90%), l'appareil procède à la descente en humidité, de 90% à 0%.

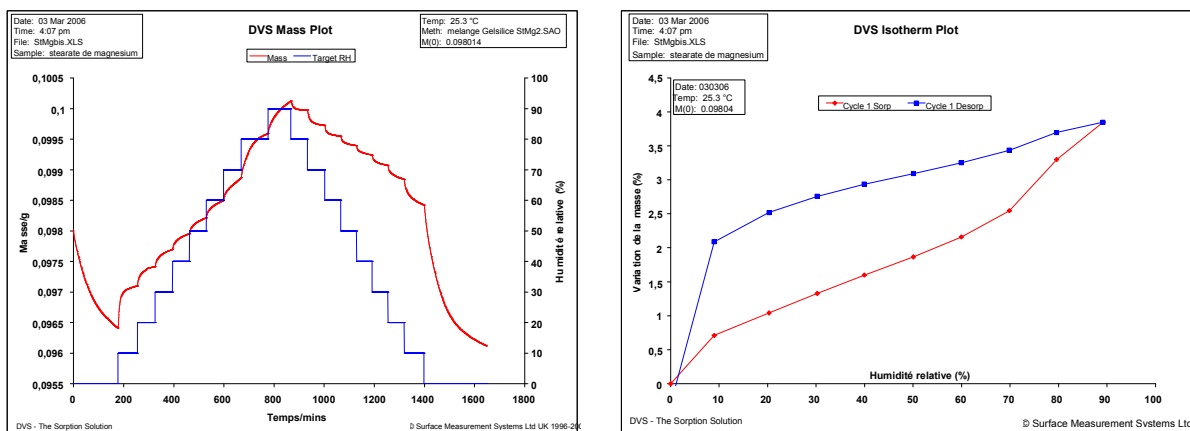


Figure II. 19 : Exemple de résultats d'équilibre de sorption (à gauche) et d'isotherme de sorption/désorption (à droite) d'un échantillon de stéarate de magnésium

Il est à noter que ce système permet de présenter les résultats sous deux formes : cinétique de sorption de vapeur et isotherme de sorption/désorption. Un exemple est donné sur la figure (II.19) pour un échantillon de stéarate de magnésium analysé à 25°C.

### 3.10 Compression uniaxiale et analyse des émissions acoustiques

La compressibilité ou l'aptitude d'une poudre à la densification dépend de plusieurs phénomènes : le réarrangement granulaire naturel appelé tassement ou celui consécutif à la fragmentation, et aux déformations élastique et plastique. L'ensemble de ces phénomènes peut être suivi par l'étude des paramètres texturaux tels que la porosité relaxée ( $\epsilon$ ) ou sous contrainte ( $n$ ) ou la surface spécifique ( $S_{BET}$ ), en fonction de la pression de consolidation ( $P$ ). Nous avons entrepris une étude expérimentale sur la compression uniaxiale avec un suivi des émissions acoustiques (EA) des particules hôtes avant et après traitement mécanique avec du stéarate de magnésium dans l'Hybridizer Nara. Pour suivre le changement ou non de la compressibilité du gel de silice après enrobage, nous avons analysé la porosité ( $n$ ) et la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) en fonction de la contrainte de compression ( $P$ ).

#### 3.10.1 Description des étapes du cycle de compression

Une compression uniaxiale se fait suivant le cycle schématisé sur la figure (II.20).

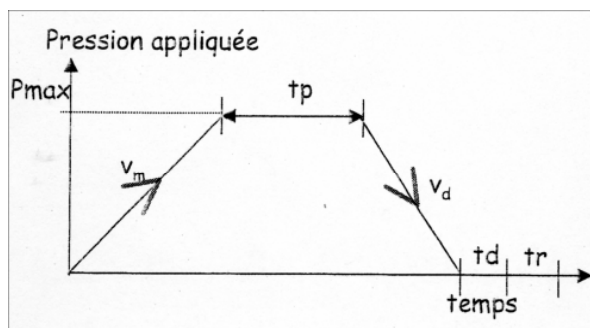


Figure II. 20 : Cycle de compression en fonction du temps (E. Serris, 2002)

Ce cycle est composé de cinq parties distinctes. Tout d'abord une montée en pression à lieu à une vitesse  $V_m$  jusqu'à un palier isobare à la pression maximale  $P_{max}$ , le temps de ce palier isobare est noté  $t_p$ . Ensuite, la descente en pression est effectuée à la vitesse  $V_d$  et le comprimé est éjecté après un temps d'attente  $t_d$  pour être caractérisé après un temps  $t_r$  (Serris, 2002).

Pour nos essais, une presse uniaxiale LR de force maximale 50 KN instrumentée pilotée par ordinateur de la société LLYODS INSTRUMENTS<sup>®</sup>, a été employée. La poudre à comprimer est pesée ( $200 \pm 10$  mg) et chargée dans une matrice cylindrique de diamètre interne de 10 mm. Le cycle de compression est résumé dans le tableau (II.3).

**Tableau II.3** : Protocole expérimental du cycle de compression uniaxiale

Cycle de compression	
$V_m$	10 mm.min <sup>-1</sup>
$P_{max}$	50, 100, 150 et 200 MPa
$t_p$	0
$V_d$	50 mm.min <sup>-1</sup>
$t_d$	0
$t_r$	0 (mais généralement de 24 heures)

### 3.10.2 Suivi de l'émission acoustique (EA)

Le suivi acoustique permet de mieux comprendre les phénomènes se produisant au cours du cycle de compression de la poudre : réarrangement des grains, fragmentation, déformation par viscosité, élasticité, ou plasticité du milieu (E. Serris, 2002). En effet des phénomènes comme la fragmentation engendrent des émissions d'ondes acoustiques (EA) suite à la relaxation du milieu après la rupture. Dans les travaux de thèse d'Eric Serris, un montage expérimental pour le suivi des émissions acoustiques associé au cycle de compression a été décrit. La même procédure schématisée sur la figure (II. 21) a été utilisée pour l'étude de la compression des particules de gel de silice enrobées et non enrobées.

Un capteur piézoélectrique est placé contre la paroi externe de la matrice contenant la poudre. Le capteur est relié à un compteur qui analyse les signaux caractéristiques d'émissions acoustiques. La procédure de compression et l'enregistrement de l'émission acoustique sont déclenchés simultanément. Ces expériences permettent d'enregistrer le nombre de salves, appelés coups, qui sont à l'origine d'une émission acoustique pendant les différentes étapes du cycle de compression. En fin d'expérience, une courbe du nombre de coups en fonction du temps peut être comparée avec la courbe d'évolution de contrainte de compression en fonction du temps.



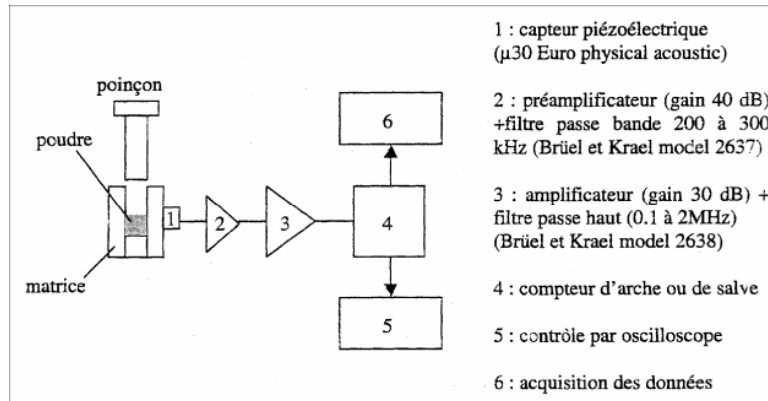


Figure II. 21 : Procédure expérimentale pour l'acquisition des EA (E. Serris, 2002)

### 3.10.3 Analyse et suivi de la porosité (n) et de la surface spécifique (S<sub>BET</sub>)

La compressibilité des particules de gel de silice non enrobées et enrobées de STMg a été étudiée en suivant l'évolution des deux paramètres texturaux suivants :

- **La porosité (n) :** la porosité sous pression (n) s'exprime par la relation (II. 8).

$$n = \frac{V_p}{V_{app}} = \frac{V_{app} - V_s}{V_{app}} = 1 - \frac{m_s}{2\pi \times r^2 \times \rho_s \times \Delta l} \quad (II.8)$$

Avec  $V_p$  le volume poreux,  $V_{app}$  le volume apparent,  $V_s$ , le volume solide,  $m_s$  la masse de solide,  $r$  le rayon interne de la matrice,  $\rho_s$  la masse volumique du solide et  $\Delta l$  la hauteur du lit de poudre.

- **La surface spécifique (S<sub>BET</sub>) :** la surface spécifique a été mesurée en utilisant l'appareil Micromeritics ASAP 2010 décrit précédemment.

## 4. MATERIAUX

Cette étude sur l'enrobage en voie sèche a concerné en particulier un seul système particulaire composé de la poudre de gel de silice (particules hôtes) et du stéarate de magnésium (particules invitées). Cependant, pour les essais dans le mélangeur Cyclomix, d'autres systèmes particuliers ont été étudiés.

### 4.1. Gel de silice (GS)

La silice, ou le dioxyde de silicium, est l'oxyde le plus répandu dans la nature. De formule générale SiO<sub>2</sub>, elle est composée de l'enchaînement de tétraèdres de SiO<sub>4</sub> liés entre eux et peut être naturelle ou synthétique, amorphe ou cristalline.

La silice se trouve sous forme naturelle dans des minéraux tels que le quartz, ou dans les végétaux et se présente principalement sous forme cristalline. Plusieurs phases peuvent

exister, en fonction de la température, de la pression et du degré d'hydratation (Paquien, 2003).

A l'état amorphe, l'oxyde de silicium existe sous la forme de verre de silice anhydre ou de silice colloïdale hydratée (Comte, 2004). Il existe également des silices amorphes fabriquées industriellement qui suivant les voies de synthèse, ont des propriétés et des applications très spécifiques tant du point de vue de leur fonctionnalité que de leur morphologie. Trois grands types de silices synthétiques amorphes peuvent être dénombrés :

- Les gels de silices
- Les silices de précipitation
- Les silices pyrogéniques

Les procédés de synthèse de ces silices sont décrits dans les ouvrages de Wason (1987) et Günther (1992). Elles sont caractérisées par des surfaces spécifiques très variables pouvant dépasser les  $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et descendre en dessous de  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Les différences de propriétés physiques de ces silices dépendent fortement de la manière dont les particules sont agrégées ou agglomérées. En effet, il existe trois échelles de structure dans les silices. Les particules primaires, dont la taille varie de 3 à 500 nm de diamètre qui s'agrègent sous l'effet des forces colloïdales pour donner naissance à une seconde structure de particules secondaires, les agrégats. Ces derniers sont difficiles à casser même sous l'action de forces de cisaillement. Dans certaines conditions, ces agrégats peuvent à leur tour se lier pour former une structure tertiaire constituée d'agglomérats. Ces agglomérats peuvent être séparés dans certaines conditions sous l'effet de forces de cisaillement et retourner à l'état d'agrégats (Iller, 1979, Paquien, 2003).

La taille des particules primaires, ainsi que la densité et leur degré d'agrégation et d'agglomération détermine la porosité et la surface spécifique des silices.

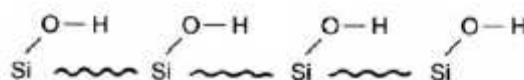
Les gels de silice peuvent être définis comme des réseaux tridimensionnels, rigides et cohérents de particules contigües de silice colloïdales. La formation de ces gels par polymérisation de l'acide silicique et par agrégation des particules colloïdales est décrite en détails dans l'ouvrage d'Iller (1979). Les propriétés des gels de silice sont à relier aux états d'agrégation mais aussi à leur chimie de surface.

La porosité des gels de silice est une propriété physicochimique très importante. Plusieurs études d'adsorption de molécules d'azote sur différentes gels de silices ont montré que le type de porosité est très variable suivant les conditions de gélation, de pH et de température (Comte, 2004). Le tableau (II.4) résume les caractéristiques de différents gels de silices.

**Tableau II. 4** : Propriétés de différents gels de silice (Comte, 2004).

gel de silice	Porosité	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Volume poreux ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Aerogel	Macroporeux	800	2,0
G-xerogel	Mésoporeux	350	1,2
S-xerogel	Mésoporeux	500	0,6
S-xerogel	Microporeux	700	0,4

Les gels de silice représentés par la formule chimique  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ont des surfaces recouvertes par des groupements silanols (Si-OH), comme présenté sur la figure (II.22).



**Figure II. 22** : Structure d'un gel de silice

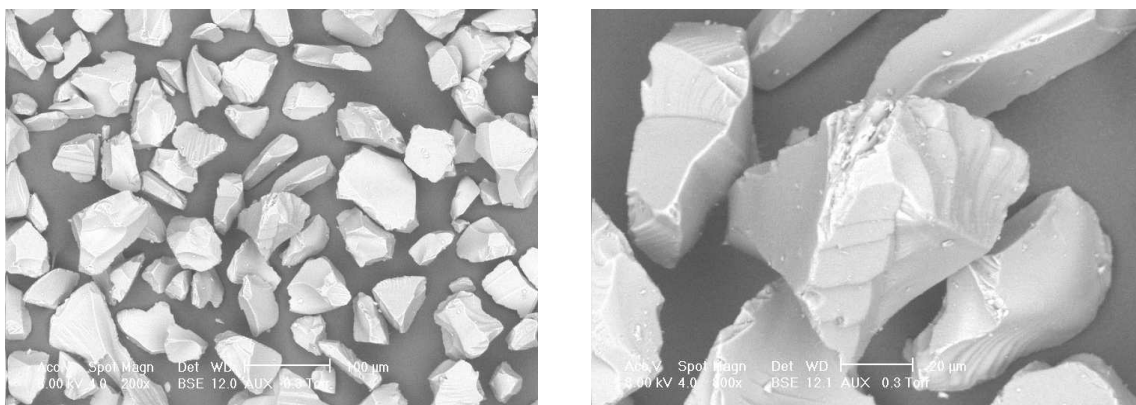
Ils possèdent des surfaces spécifiques plus élevées que les autres silices synthétiques, en raison de leur plus faible taille de pores. La majeure partie de cette surface est interne, ce qui est à prendre en compte lors du choix de la silice.

Les gels de silice sont principalement utilisés comme :

- desséchants : ils ont en effet un grand pouvoir de rétention d'eau sur une large gamme d'humidité. Ils sont utilisés pour assécher des gaz, pour conserver à l'abri de l'humidité des denrées alimentaires ou des médicaments.
- adsorbants: le domaine le plus représentatif est celui de la chromatographie. Ils permettent également de purifier des solutions par l'adsorption de polluants (bière, huile,...).

Pour nos essais d'enrobage en voie sèche, nous avons utilisé un gel de silice 60 fourni par la société Merck. Cette poudre blanche principalement utilisée pour le remplissage des colonnes de chromatographie présente un diamètre médian ( $d_{50}$ ) d'environ  $50 \pm 5 \mu\text{m}$ . Le gel de silice 60, de nature hygroscopique est un xerogel surface spécifique avoisinant les  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et une structure mésoporeuse présentant un volume des poreux d'environ  $0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Les particules sont de forme irrégulière, comme montré sur les images de la figure (II.23) obtenues par microscope électronique à balayage environnemental (MEBE). Un grossissement plus important montre une surface plutôt anguleuse.



**Figure II.23 :** Images MEBE du gel de silice 60

Afin de vérifier la granulométrie des particules données par le fournisseur, une analyse de la taille des particules par un granulomètre laser a été effectuée. Les valeurs des diamètres représentatifs calculés à partir des distributions de taille en volume,  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$  fournis sont regroupés sur le tableau (tableau II.5) et comparées aux diamètres mesurés.

**Tableau II. 5 :** valeurs des diamètres  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$  du GS 60

diamètres	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
Valeurs fournisseur	25 - 35	45 - 55	60 - 75
Valeurs mesurées	$35\pm 0,05$	$52\pm 0,02$	$78\pm 0,07$

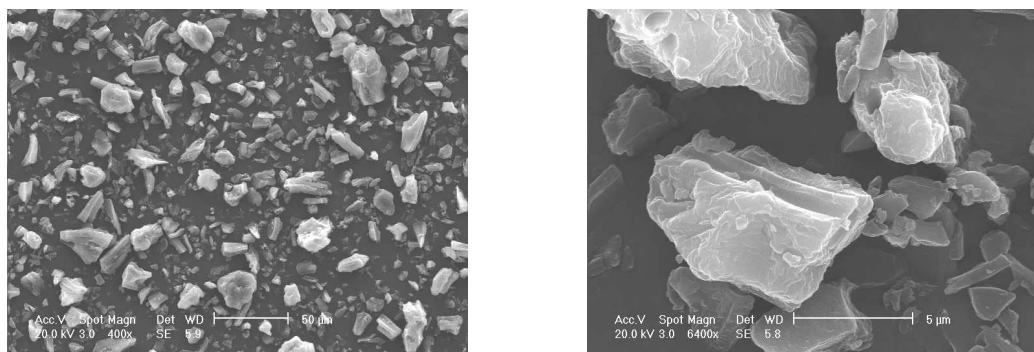
Dans une précédente étude (Lubert, 2000), la coulabilité du gel de silice a été évaluée par un appareil Hosokawa (Hosokawa Powder tester PT-N). Cette poudre non cohésive a montré une bonne aptitude à l'écoulement et les densités apparentes aérée et tassée obtenues étaient respectivement de  $0,43 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $0,52 \text{ g.cm}^{-3}$ . Des valeurs similaires ont été obtenues par l'utilisation du volumétre Erweka.

Une étude plus détaillée sur la chimie de surface et la capacité d'adsorption du gel de silice sera présentée dans la deuxième partie de ce travail.

#### 4.2. Stéarate de magnésium (StMg)

Le Stéarate de magnésium (MgSt) utilisé dans cette étude est d'origine végétale fourni par la société Chimiray. Le diamètre médian ( $d_{50}$ : moyenne volumique) des particules est d'environ  $5 \mu\text{m}$ , la densité apparente de  $0,30\text{-}0,45 \text{ g.cm}^{-3}$  et le point de fusion se situe entre  $125$  et  $145^\circ\text{C}$ . Cette poudre très cohésive est de nature hydrophobe, insoluble dans l'eau et de faible surface spécifique avoisinant les  $8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . La figure (II.24) présente les images MEBE du stéarate de magnésium, les particules montrent une large distribution de forme incluant des formes en aiguille et en plaque. Les tailles des particules semblent aussi assez variables

puisque l'on remarque la présence de très fines particules ainsi que de gros grains de stéarate de magnésium.



**Figure II. 24** : Images MEBE du Stéarate de magnésium

L'analyse granulométrique, à 3.5 bars, des particules de stéarate de magnésium (Tableau II.6) confirme les observations MEBE. Les particules ont des tailles allant de 1 à 12µm.

**Tableau II. 6** : valeurs des diamètres  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$  du GS 60

diamètres	$d_{10}$ (µm)	$d_{50}$ (µm)	$d_{90}$ (µm)
Valeurs mesurées	1,1±0,01	5±0,1	12,5±0,1

Contrairement au gel de silice, les essais de coulabilité réalisés avec le volumétre Erweka indiquent que le Stéarate de magnésium a une très mauvaise aptitude à l'écoulement. Le Stéarate de magnésium est largement utilisé mais en faible proportion massique (de 0,25% à 2%), comme lubrifiant dans la formulation des comprimés pharmaceutiques et capsules, en raison de sa capacité de réduire le frottement entre les comprimés et les parois de la matrice durant le processus d'éjection.

D'après la Pharmacopée Européenne, le stéarate de magnésium est un mélange de sels de magnésium de différents acides gras. La fraction des acides gras est d'environ 40% d'acide stéarique et la somme des acides stéarique et palmitique ne dépasse pas les 90%. Sa formule chimique est  $C_{36}H_{70}MgO_4$ , avec une masse molaire de  $591,27 \text{ g.mol}^{-1}$  pour un stéarate de magnésium pur.

Les propriétés physiques du stéarate de magnésium ont été étudiées par plusieurs chercheurs. La plupart de ces études avaient comme objectif d'établir une corrélation physique entre les propriétés du stéarate de magnésium et sa capacité de lubrification, malheureusement aucune relation fiable n'a pu être mise en évidence.

Ertel et al. (1988 a) se sont intéressés à la caractérisation de trois échantillons de stéarate de magnésium d'origine commerciale en terme de composition chimique, teneur en humidité et

surface spécifique. Aucun rapport n'a pu être établi entre les propriétés de lubrification des échantillons de stéarate de magnésium commercial et leurs surfaces spécifiques. Les mêmes auteurs ont aussi étudié l'efficacité de lubrification du stéarate de magnésium commercial et celle de trois hydrates de stéarate de magnésium purs préparés au laboratoire. La différence entre les propriétés de lubrification des échantillons de stéarate de magnésium a été attribuée à leur teneur en humidité et leur surface spécifique. Pour les stéarates de magnésium purs, en raison de leur structure cristalline présentant un plus long espacement cristallin, le trihydrate a montré des propriétés de lubrification plus importantes que le dihydrate et l'anhydre.

Il semble aussi que la mesure de la surface spécifique est très sensible aux propriétés du stéarate de magnésium. Plusieurs auteurs ont obtenu des valeurs de la surface spécifique en se basant sur la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) et ont montré que ces valeurs peuvent changer d'une manière significative. Une des explications de ce phénomène est la différence de teneur en humidité et l'état d'hydratation des échantillons de stéarate de magnésium (Andrès et coll., 2001). Le dégazage habituel, à des températures parfois très élevées (105°C), des échantillons de stéarate de magnésium avant l'analyse BET peut être une autre raison. Ertel et coll. (1988 b) ont observé que le dégazage à une température de 105°C a, non seulement, permis d'éliminer l'eau d'hydratation mais également de changer la structure cristalline de l'échantillon de stéarate de magnésium. Andrès et coll. (2001) ont présenté des isothermes complètes d'adsorption et de désorption d'azote et de krypton d'échantillons de stéarate de magnésium dégazés à 50°C et stockés sous humidité relative de 85% et ont observé qu'elles ne correspondaient à aucune forme des isothermes standards connues en théorie. Il était difficile alors d'appliquer le modèle d'adsorption physique de BET pour déterminer la surface spécifique.

Rajala et coll. (1995) ont étudié l'effet de l'humidité sur la structure du stéarate de magnésium. Ils ont observé le changement de structure du stéarate de magnésium après stockage des échantillons d'origine commerciale sous des humidités relatives de 76% et 93%. Cependant, l'échantillon de stéarate de magnésium pur initialement dihydrate n'a montré aucune tendance à former un trihydrate par stockage sous humidité et aucune perte en eau sous atmosphère sèche (dessicateur). Ceci a été expliqué par le fait que le stéarate de magnésium est de nature non hygroscopique. Swaminathan et coll. (2001) ont observé que le mécanisme de déshydratation, à des températures de 100°C et 105°C et de réhydratation à des humidités relatives supérieures à 70%, entraînait des changements de structure et des états d'hydratations différents. Ce phénomène s'est avéré réversible et le dihydrate n'était pas

forcément une substance intermédiaire pour la formation d'un trihydrate à partir d'un anhydre.

Koivisto et coll. (2004) ont étudié la surface spécifique, la structure cristalline, la teneur en eau et les propriétés thermiques de quelques échantillons de stéarate de magnésium d'origine végétale, en fonction de la température de dégazage et de la durée du traitement sous humidité. Ils ont observé que les propriétés physiques des échantillons étudiés ont changé considérablement selon l'état d'hydratation et la teneur en eau initiale. La température de dégazage appropriée avant les mesures d'adsorption ne devait pas excéder 40°C, puisque les propriétés des échantillons étudiés ont subi des modifications considérables pour des températures plus élevées. Ils ont observé que la plupart des modifications, après traitement dans une humidité relative de 96%, se sont produites après 3 semaines. Le stéarate de magnésium monohydrate était le plus affecté contrairement au dihydrate. Des difficultés ont été rencontrées lors de la mesure de la surface spécifique du stéarate de magnésium. L'hystérèse obtenue, sur les isothermes d'adsorption-désorption d'azote, a indiqué que la désorption n'était pas totale.

### 4.3. Calcul des fractions massiques de Stéarate de Magnésium

Pour calculer la fraction massique ( $w$ ) de particules invitées (fines) nécessaire pour former une monocouche sur la surface des particules hôtes (grosses particules), nous avons choisi le modèle basé sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Les particules sont sphériques
- ✓ Les particules hôtes et invitées ne subissent aucune déformation (réduction de taille) durant les essais et toutes les particules invitées sont de même taille.

Ce modèle utilisé est défini par un arrangement des particules qui conduit à l'équation suivante :

$$\frac{m}{M} = 3,6 \left( \frac{d}{D} \right) \left( \frac{\rho}{\rho_h} \right) \left( 1 + \left( \frac{d}{D} \right) \right)^2 \quad (\text{II.9})$$

$$w = \frac{m}{m + M} \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$M$  et  $m$  : masse (g) des particules hôtes et invitées, respectivement

$D$  et  $d$  : diamètre ( $\mu\text{m}$ ) des particules hôtes et invitées, respectivement ( $d/D \approx 10$ )

$\rho_h$  et  $\rho$  : masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) des particules hôtes et invitées, respectivement

$w$  : le pourcentage massique (%) des particules invitées

Un calcul plus détaillé du modèle sera présenté en annexe 03.

Pour cette étude d'enrobage des particules de gel de silice, une fraction massique de 15% de stéarate de magnésium est nécessaire. Pour étudier l'influence de la fraction massique de stéarate de magnésium, d'autres quantités ont été testées (1, 3, 5 et 10%). Les mêmes fractions de stéarate de magnésium ont été retenues pour les différentes méthodes d'enrobage utilisées.

**4.4. Amidon de maïs – nanoparticules de silice (Aerosil R200 et R974)**

Des essais supplémentaires avec un autre couple particulaire ont été réalisés dans le Cyclomix. Les particules d'amidon de maïs ont été traitées avec une fraction massique de 1% de silice hydrophile (Aerosil R200) ou de silice hydrophobe (Aerosil R974) pendant 4 min à 1500 tr.min<sup>-1</sup>. Cette fraction massique, nécessaire pour un enrobage en monocouche de particules fines, a été calculée de la même manière que pour le StMg. Les résultats de l'étude sur l'enrobage de l'amidon de maïs avec des nanoparticules de la silice sont présentés en annexes 06 et 07. Le tableau ci-dessous regroupe les propriétés des particules hôtes et des particules invitées.

**Tableau II. 7 : Propriétés des particules hôtes et invitées**

<b>Poudres</b>	<b>Taille (µm)</b>	<b>Densité (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Hydrophile/Hydrophobe</b>
<i>Particules hôtes</i>			
Amidon de maïs	13 (d <sub>50</sub> )	1,47	hydrophile
Gel de silice (GS)	55 (d <sub>50</sub> )	2,07	hydrophile
<i>Particules invitées</i>			
Aerosil R200	0,12 (d <sub>moy</sub> )	2,27	hydrophile
Aerosil R974	0, 12 (d <sub>moy</sub> )	2,22	hydrophobe
StMg	5 (d <sub>50</sub> )	1,04	hydrophobe

**5. CONCLUSION**

Dans ce chapitre, nous avons décrit, dans un premier temps, les caractéristiques des poudres utilisées pour les essais d'enrobage à sec. La description détaillée des différents dispositifs employés pour réaliser les essais est présentée. Enfin, les différentes méthodes et techniques utilisées pour évaluer l'effet du traitement mécanique des particules hôtes sur les propriétés physico-chimiques (coulabilité, mouillabilité et affinité vis-à-vis de l'eau), de l'état de surface (morphologie de surface) et de la compressibilité de la poudre de gel de silice traitée avec différentes proportions de stéarate de magnésium, sont décrites.

Dans le chapitre suivant, les résultats obtenus seront discutés.





# *CHAPITRE III*

ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE



#### **1. INTRODUCTION**

Après avoir rappelé l'intérêt de l'enrobage en voie sèche, nous nous sommes intéressés dans cette étude aux changements des propriétés de surface des particules de gel de silice (particules hôtes) par enrobage avec des particules fines de stéarate de magnésium (particules invitées). Trois dispositifs d'enrobage à sec décrits dans le chapitre précédent (Chap. II), ont été étudiés : l'Hybridizer Nara, le Cyclomix et le Turbula. Ces appareils diffèrent dans leur fonctionnement et dans l'énergie apportée pour obtenir un enrobage de la surface des particules hôtes par des particules fines.

La qualité de l'enrobage obtenue a été caractérisée par différentes techniques expérimentales décrites dans le chapitre (II). La surface des particules de gel de silice a été analysée par microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE), avant et après traitement avec du stéarate de magnésium dans les différents dispositifs. Les tailles des particules ont été mesurées par granulométrie laser (en alimentation à sec) et comparées entre elles, avant et après traitement dans les différents dispositifs.

La coulabilité du gel de silice avant et après traitement avec du stéarate de magnésium dans les différents dispositifs a été évaluée par les indices de coulabilité de Carr et Haussner (IC, RH). Les techniques de la goutte d'eau posée et de mesure des isothermes d'adsorption-desorption de vapeur d'eau nous ont permis de suivre la modification de l'affinité-vis-à-vis de l'eau du gel de silice, avant et après traitement.

La microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée pour évaluer l'enrobage des particules de gel de silice avec du StMg dans l'Hybridizer Nara. Des forces d'adhésions entre le stéarate de magnésium et les particules de gel de silice seules et enrobées ont été mesurées.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus pour chaque dispositif d'enrobage, par les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

#### **2. ENROBAGE EN VOIE SECHE DANS L'HYBRIDIZER NARA**

Le système d'hybridation conçu par Nara Machinery: Hybridizer (Modèle NHS-0) a été utilisé comme dispositif d'enrobage des particules de gel de silice avec différentes fractions massiques de stéarate de magnésium. L'Hybridation est une méthode de préparation de matériaux composites par un processus de choc et d'impact mécanique intense. L'enrobage des particules est obtenu par application de forces mécaniques très élevées, de compression, de cisaillement par impact ou par frottement.

Dans un premier temps et afin de déterminer les conditions opératoires dans l'Hybridizer, nous avons effectué des essais de traitement mécanique du gel de silice seul pour différentes

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

vitesses de rotation. Différentes fractions massiques de stéarate de magnésium ont été utilisées pour l'enrobage des particules de gel de silice.

Les résultats de caractérisation des poudres utilisées, avant et après enrobage, sont présentés en détail dans cette partie.

#### 2.1. Traitement du gel de silice seul

Pour cette étude, nous avons traité les particules de gel de silice à différentes vitesses de rotation pour une durée de traitement fixée à 5 min. Le choix final d'une vitesse de rotation dans l'Hybridizer a été déterminé selon deux principaux critères :

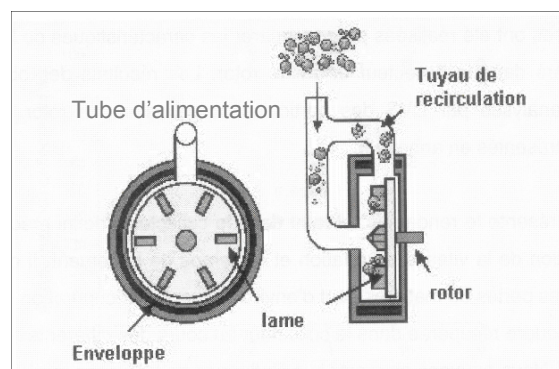
- Evolution du diamètre médian ( $d_{50}$ ) des particules de gel de silice
- Rendement du collecteur donné par le rapport entre la masse de poudre récupérée dans le collecteur et la charge initiale

La vitesse de rotation dans l'Hybridizer pouvant atteindre  $16000 \text{ tr.min}^{-1}$ , nous avons opéré à différentes valeurs :  $1600 \text{ tr.min}^{-1}$  (10%),  $3200 \text{ tr.min}^{-1}$  (20%),  $4800 \text{ tr.min}^{-1}$  (30%),  $6400 \text{ tr.min}^{-1}$  (40%),  $8000 \text{ tr.min}^{-1}$  (50%) et  $11200 \text{ tr.min}^{-1}$  (70%).

La charge maximale dans l'Hybridizer NHS-0 est d'environ 50 g. Cependant, d'après les travaux de Pfeffer, la charge conseillée, pour optimiser le fonctionnement de la machine, doit être comprise entre 25 et 35 g. Nous avons donc fixé, pour nos essais, une charge initiale de produit de 32 g.

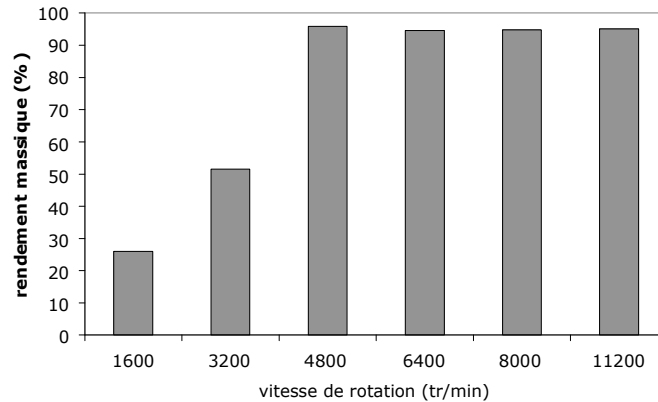
##### 2.1.1. Bilan de matière global

La charge initiale de 32 g de poudre a été introduite dans l'Hybridizer à travers un tube d'alimentation, comme présenté sur la figure (III.1). Les particules subissent des actions mécaniques et suivent un circuit fermé entre la chambre du mélange et le tuyau de recirculation tout au long de la durée d'essai, ici fixée à 5 min. Elles sont récupérées dans un collecteur à la fin de l'essai, par le biais d'un système de purge.



**Figure III.1** : Schéma de l'Hybridizer et du circuit de recirculation

Pour chaque vitesse, nous avons comparé la masse du gel de silice introduite dans l'Hybridizer à la quantité récupérée dans le collecteur. La figure (III.2) montre la variation du rendement massique (masse collectée/masse introduite) en fonction de la vitesse de rotation.



**Figure III.2 :** Influence de la vitesse de rotation sur les rendements massiques en gel de silice traité seul dans l'Hybridizer

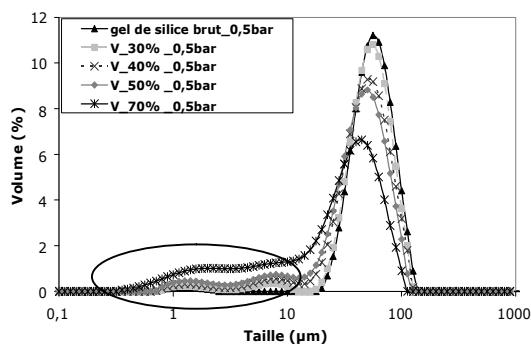
Le plus faible rendement massique (~26%) a été enregistré pour la plus faible vitesse de rotation (1600 tr.min<sup>-1</sup>). En effet, nous avons observé qu'à 10% de vitesse de rotation (1600 tr.min<sup>-1</sup>), le gel de silice restait dans les tuyaux de recirculation et dans la chambre de mélange. Cela peut s'expliquer par le fait que le flux d'air généré par cette vitesse est trop faible pour permettre une bonne circulation de la poudre. Le rendement massique augmente avec l'augmentation de la vitesse de rotation et devient presque constant (d'environ 95%) à partir de 4800 tr.min<sup>-1</sup>.

#### 2.1.2. Effet du traitement dans l'Hybridizer sur la granulométrie des particules

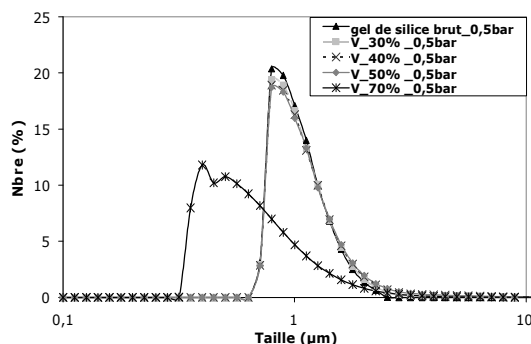
L'analyse granulométrique des particules de gel de silice s'est limitée aux échantillons traités à 4800 tr.min<sup>-1</sup>, 6400 tr.min<sup>-1</sup>, 8000 tr.min<sup>-1</sup>, et 11200 tr.min<sup>-1</sup>.

Les figures de (III.3) à (III.6) montrent les distributions de taille en volume et en nombre, obtenues à 0,5 et 4 bars, du gel de silice traité à différentes vitesses comparées aux distributions du gel de silice brut.

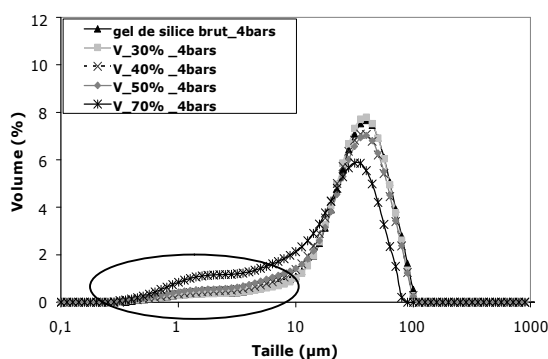
### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE



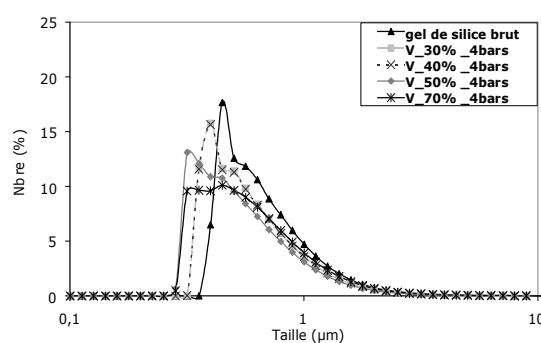
**Figure III.3 :** Distributions de taille en volume avant et après traitement à différentes vitesses de rotation. Pression de 0,5 bar



**Figure III.4 :** Distributions de taille en nombre avant et après traitement à différentes vitesses de rotation. Pression de 0,5 bar



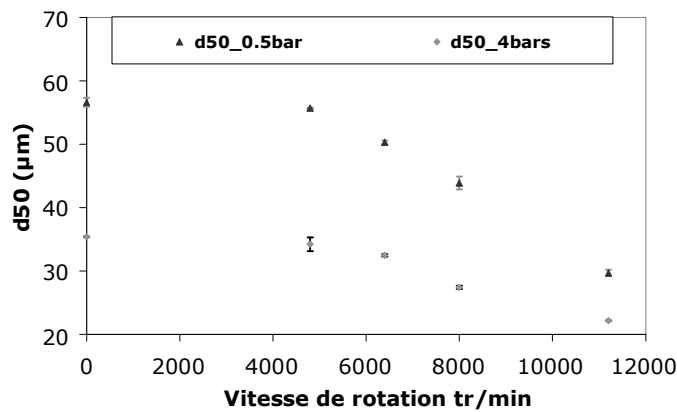
**Figure III.5 :** Distributions de taille en volume avant et après traitement à différentes vitesses de rotation. Pression de 4 bars



**Figure III.6 :** Distributions de taille en nombre avant et après traitement à différentes vitesses de rotation. Pression de 4 bars

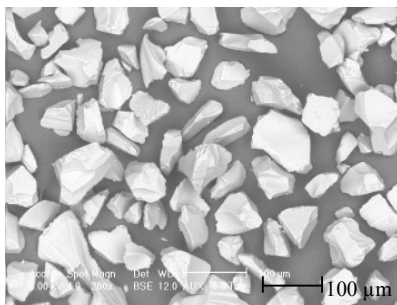
À 0,5 bar les particules de gel de silice traitées à  $11200 \text{ tr.min}^{-1}$  (70%) semblent être les plus affectées par le traitement mécanique dans l'Hybridizer puisque la population des fines particules ( $< 10\mu\text{m}$ ) est la plus importante (Fig. III.3) comparée aux autres vitesses. Cette population de fines semble aussi être de plus petite taille ( $\leq 1\mu\text{m}$ ), comme montré sur la distribution en nombre (Fig. III.4). Une augmentation de la pression d'air d'injection (0,5 bar à 4 bars) entraîne la diminution des pourcentages volumiques des particules de gel de silice brut et traité à différentes vitesses de rotation (Fig. III.5). La taille des particules fines devient plus petite (Fig. III.6) en raison d'une probable désagglomération ou fragmentation dans le granulomètre.

L'évolution du diamètre médian ( $d_{50}$ ) des particules de gel de silice avant et après traitement à différentes vitesses de rotation présenté sur la figure (III.7) confirme ces observations. En effet, le diamètre médian diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation en raison du broyage de plus en plus intense des particules de gel de silice dans l'Hybridizer. Cependant, à  $4800 \text{ tr.min}^{-1}$ , les diamètres médians des particules de gel de silice avant et après traitement sont presque égaux.

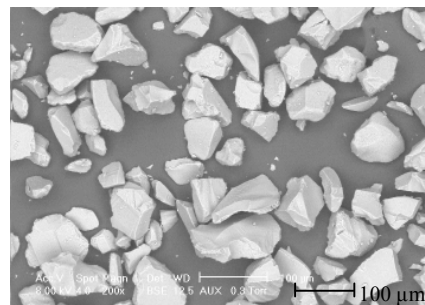


**Figure III.7 :** Variation du diamètre médian ( $d_{50}$ ) en fonction de la vitesse de rotation

Les images MEBE (Fig. III. 8) des particules de gel de silice avant et après traitement à  $4800 \text{ tr.min}^{-1}$  dans l'Hybridizer pendant 5 min montrent l'apparition de quelques fragments de gel de silice après traitement. *Il est donc intéressant de retenir qu'à cette vitesse, le gel de silice n'est pas fortement affecté par le traitement mécanique dans l'Hybridizer et la forme des particules reste inchangée.*



Avant traitement dans l'Hybridizer



Après traitement dans l'Hybridizer

**Figure III.8 :** Images MEBE des particules de gel de silice avant et après traitement dans l'Hybridizer

Dans la suite de l'étude, la vitesse de  $4800 \text{ tr.min}^{-1}$  (30% de la vitesse maximale) a été retenue pour réaliser les essais d'enrobage des particules de gel de silice avec différentes fractions massique de stéarate de magnésium pour une durée de traitement fixée à 5 min. La charge totale de poudre (mélange : gel de silice + stéarate de magnésium) était de 32 g.

#### 2.2. Traitement du stéarate de magnésium (StMg) seul

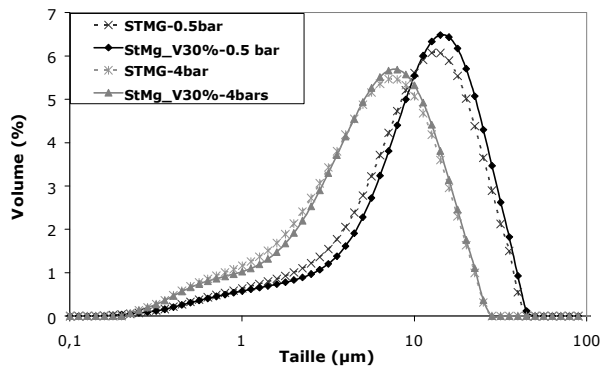
Comme pour le gel de silice (particules hôtes), le stéarate de magnésium (particules invitées) a été traité dans l'Hybridizer à  $4800 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 5 min. Le stéarate de magnésium de



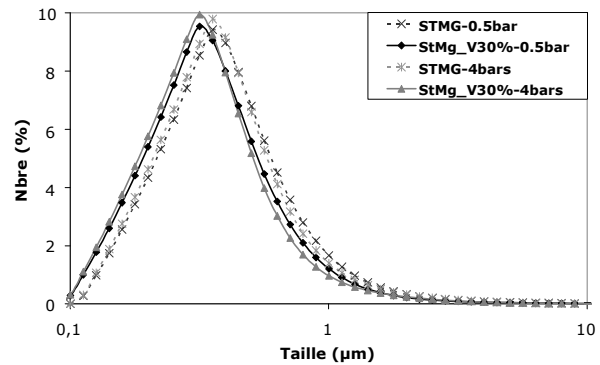
### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

nature très cohésive, comme décrit dans le chapitre précédent, présente un diamètre médian ( $d_{50}$ ) d'environ 5  $\mu\text{m}$ .

Nous avons observé après traitement du stéarate de magnésium que ce dernier se collait aux parois de l'Hybridizer. La perte en masse dans l'Hybridizer a été évaluée à 40% de la masse totale introduite (quantité de StMg collectée/quantité introduite). La taille des particules ne semble pas être fortement affectée par le traitement mécanique dans l'Hybridizer.



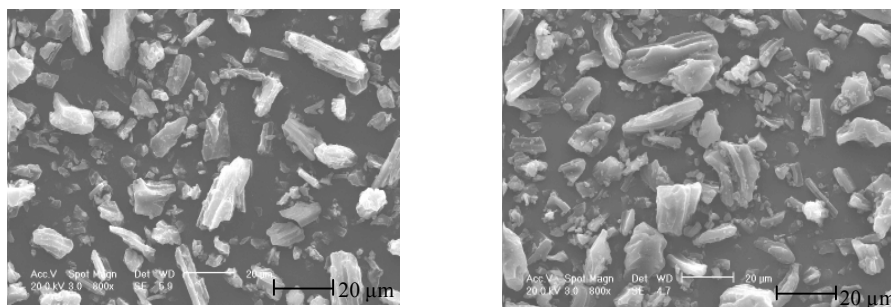
**Figure III.9 :** Distributions de taille en volume du StMg avant et après traitement à 4800 tr.min-1 Pressions : 0,5 bar - 4 bars



**Figure III.10:** Distributions de taille en nombre du StMg avant et après traitement à 4800 tr.min-1 Pressions : 0,5 bar - 4 bars

Les figures (III.9) et (III.10) montrent les distributions granulométriques en volume et en nombre des particules de stéarate de magnésium avant et après traitement dans l'Hybridizer à 0,5 bar et 4 bars de pressions d'air d'injection. Pour chaque pression, les deux distributions en volume et en nombre du StMg semblent être assez similaires avec un léger décalage des distributions en volume vers des tailles plus élevées après traitement. Ce décalage est probablement dû à une agglomération des fines particules de StMg. Une très faible diminution de la taille des particules fines de StMg avec l'augmentation de la pression d'air d'injection, est observée sur les distributions de taille en nombre (Fig. III.10).

La forme initiale des particules est variée incluant des formes en aiguilles et en plaques. Elle n'est pas affectée par le traitement dans l'Hybridizer comme nous l'observons sur les images MEBE de la figure (III 11).



Avant traitement dans l'Hybridizer      Après traitement dans l'Hybridizer

**Figure III.11** : Images MEBE des particules de StMg avant et après traitement dans l'Hybridizer

*Il est donc montré que le traitement des poudres brutes, le gel de silice et le stéarate de magnésium, à  $4800 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 5 min dans l'Hybridizer affecte très peu la taille et la forme des particules.*

Nous avons poursuivi notre étude avec des essais d'enrobage à sec des particules de gel de silice par les particules de stéarate de magnésium dans les mêmes conditions expérimentales de fonctionnement de l'Hybridizer. Nous présentons dans ce qui suit les résultats d'analyse et de caractérisation des mélanges obtenus pour différentes fractions massiques de stéarate de magnésium : 1%, 3%, 5%, 10% et 15% (m/m). Les résultats ont été comparés à des mélanges préparés par simple agitation manuelle.

#### **2.3. Enrobage des particules de gel de silice avec du stéarate de magnésium**

L'objectif de cette étude est d'analyser l'effet de l'enrobage mécanique en voie sèche sur la modification des propriétés du gel de silice. Nous nous sommes particulièrement intéressés à deux propriétés : la coulabilité et l'affinité vis-à-vis de l'eau des particules hôtes. Le gel de silice est une poudre qui présente une bonne coulabilité et une importante capacité d'adsorption de l'humidité. Il serait donc intéressant d'essayer de répondre à ces deux questions majeures :

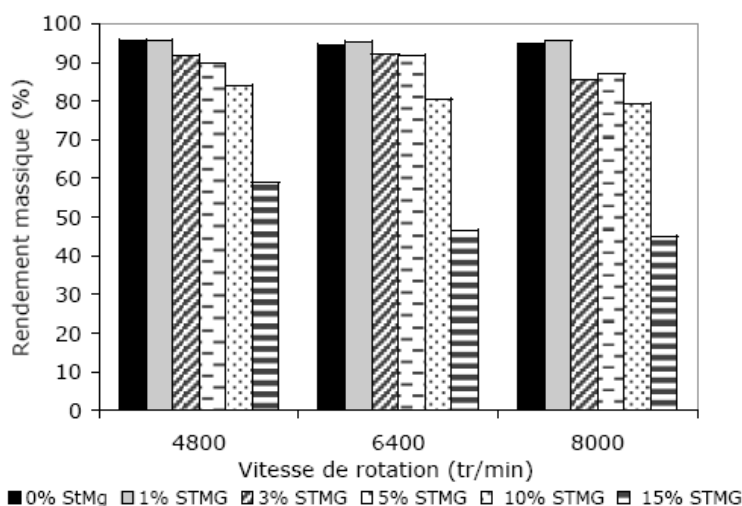
- *Le stéarate de magnésium, par nature très cohésif, réduira-t-il la coulabilité du gel de silice après traitement mécanique dans l'Hybridizer ?*
- *Est-il possible de réduire l'affinité vis-à-vis de l'eau du gel de silice par enrobage mécanique à sec avec du stéarate de magnésium hydrophobe ?*

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la quantité de particules invitées en variant les proportions massiques entre 15% de StMg correspondant, en théorie, à la formation d'une monocouche de StMg sur la surface des particules hôtes sphériques, et 1% de

StMg correspondant à une proportion couramment utilisée dans l'industrie pharmaceutique. Entre ces deux fractions, nous avons testé d'autres proportions massiques de StMg : 3%, 5% et 10%. Nous présentons les résultats d'enrobage en voie sèche dans l'Hybridizer à la vitesse de rotation de 4800 tr.min<sup>-1</sup> pour une durée de traitement de 5 min. Deux autres vitesses de rotation ont été testées : 6400 tr.min<sup>-1</sup> et 8000 tr.min<sup>-1</sup>.

#### 2.3.1. Bilan de matière global

Sur la figure (III.12), nous présentons une comparaison entre les rendements massiques (masse récupérée dans le collecteur/masse introduite) des particules de gel de silice enrobées avec différentes proportions de stéarate de magnésium et du gel de silice traitée seul dans l'Hybridizer à trois vitesses de rotation : 4800 tr.min<sup>-1</sup>, 6400 tr.min<sup>-1</sup> et 8000 tr.min<sup>-1</sup>.



**Figure III.12:** Rendements massiques en produit collectés après 5min de traitement dans l'Hybridizer en fonction des différentes vitesses de rotation et différentes teneurs en stéarate de magnésium

Nous remarquons que les rendements obtenus pour les mélanges à 1% de StMg sont presque identiques à ceux du gel de silice traité seul (0% de StMg). Le rendement diminue avec la quantité de stéarate de magnésium ajoutée. Nous avons observé que pour la plus grande teneur en StMg utilisée, 15% (m/m), le plus grand rendement est obtenu à 4800 tr.min<sup>-1</sup>.

Les pertes en poudres dans l'Hybridizer, sont localisées essentiellement au niveau des parois de la chambre de mélange et des pales du rotor. La forme de la chambre de mélange de l'Hybridizer et l'espacement entre le rotor et les parois internes de la chambre (de 7 mm), impliquent la présence d'un volume mort où la poudre s'accumule et se colle aux parois. Le StMg, une poudre cohésive a tendance à se coller facilement par frottement. Les pertes augmentent avec la quantité de stéarate de magnésium utilisée.

#### 2.3.2. Influence des conditions de traitement sur la granulométrie des particules

Nous allons maintenant présenter les résultats de l'analyse granulométrique des mélanges enrobés dans l'Hybridizer et les comparer aux résultats obtenus avec les mélanges physiques préparés par simple agitation manuelle.

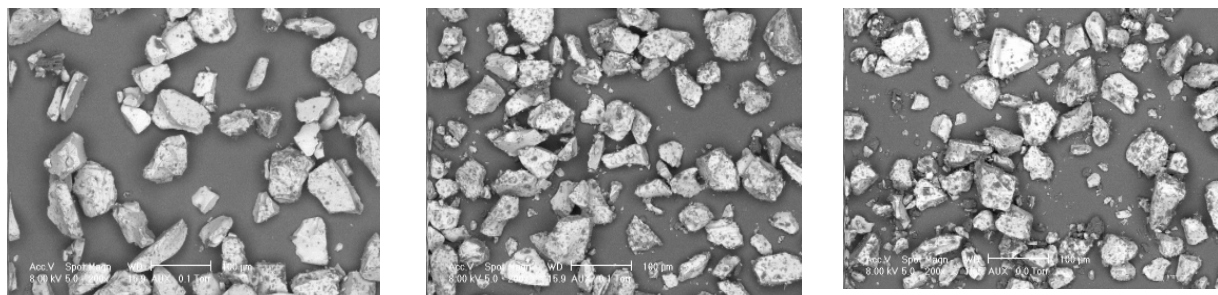
Nous avons utilisé pour nos différents essais 5 pressions d'air d'injection : 0,5, 1,5, 2,5, 3,5 et 4 bars. Des observations complémentaires ont été réalisées au MEBE. La désagglomération des particules et le détachement éventuel des fines particules de StMg de la surface des particules hôtes de gel de silice après enrobage, sont contrôlés par ajustement de la pression d'air d'injection dans la cellule de mesure.

Dans un premier temps, nous allons évaluer l'effet de la vitesse de rotation et de la quantité de StMg ajoutée sur la granulométrie des particules enrobées.

##### a) Effet de la vitesse de rotation

Pour étudier l'influence de la vitesse de rotation, trois vitesses ont été testées et comparées pour une durée de traitement de 5 min, 4800 tr.min<sup>-1</sup>, 6400 tr.min<sup>-1</sup> et 8000 tr.min<sup>-1</sup>.

Les images MEBE de la figure (III.13) obtenues pour les particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg à différentes vitesses de rotations montrent que le nombre de particules fines dans le mélange augmente avec l'augmentation de la vitesse de rotation. Ceci s'explique par le broyage des particules de gel de silice de plus en plus intense et par conséquent la formation de petits fragments de gel de silice.



Mél 15% StMg-4800 tr.min<sup>-1</sup>

Mél 15% StMg-6400 tr.min<sup>-1</sup>

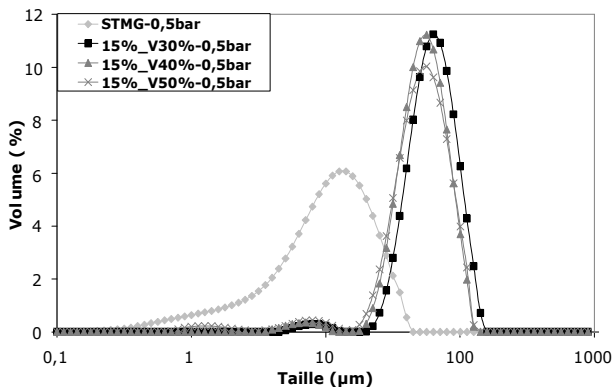
Mél 15% StMg-8000 tr.min<sup>-1</sup>

**Figure III.13** : Images MEBE des particules traitées avec 15% de StMg à différentes vitesses de rotation.

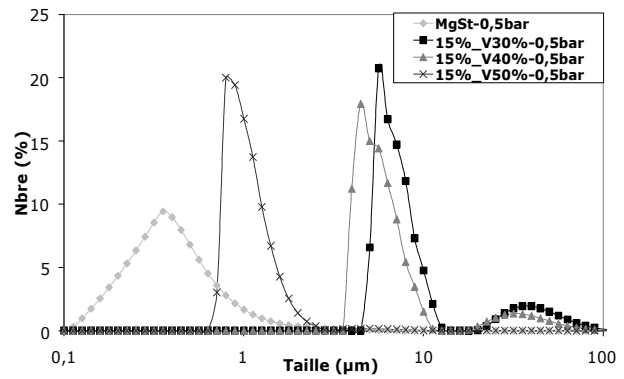
À la surface des particules de gel de silice enrobées à différentes vitesses de rotation, nous pouvons observer des taches sombres. Ces tâches représentent les dépôts de StMg formés à la surface des particules de gel de silice après traitement mécanique dans l'Hybridizer. Avec l'augmentation de la vitesse de rotation, de plus en plus de particules fines de StMg libres dans le mélange sont observées.

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

L'analyse granulométrique a été réalisée pour tous les mélanges à différentes teneurs en StMg. Nous présentons les résultats granulométriques du mélange à 15% (m/m) de StMg, pour les pressions d'air de dispersion de : 0,5, 2,5 et 4 bars, comparés aux résultats obtenus pour le StMg seul. Les distributions granulométriques en volume et en nombre à différentes pressions, sont présentées sur les figures (III.14) à (III.19).



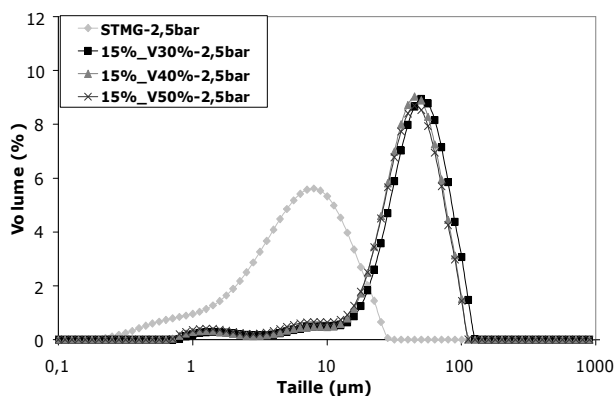
**Figure III.14** : Distribution de taille en volume du StMg et des particules enrobées avec 15% de StMg. 0,5 bars



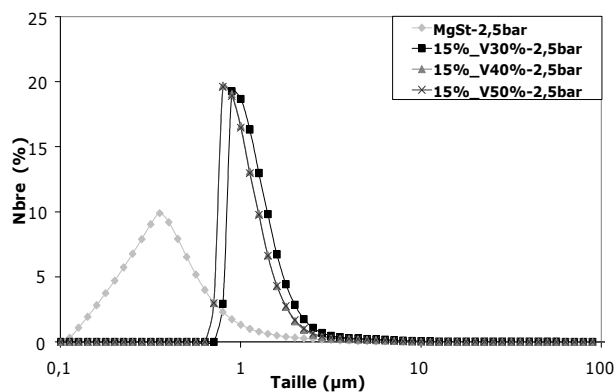
**Figure III.15** : Distribution de taille en nombre du StMg et des particules enrobées à 15% de StMg. 0,5 bars

Pour une pression de 0,5 bar, la distribution de taille en nombre (Fig. III.15) des particules traitées à  $8000 \text{ tr.min}^{-1}$  montre la présence d'un plus grand nombre de particules fines autour de  $1 \mu\text{m}$ . Pour cette vitesse, le pourcentage volumique (Fig. III.14) des particules de taille centrée autour de  $50 \mu\text{m}$  est le plus faible. Les distributions en volume pour les trois vitesses, sont composées de deux populations : une population de fines ( $< 10 \mu\text{m}$ ) et une population de grosses particules de taille centrée autour de  $50 \mu\text{m}$ . Sur les distributions en nombre à  $4800 \text{ tr.min}^{-1}$  et  $6400 \text{ tr.min}^{-1}$ , nous pouvons distinguer en plus de la population de fines particules ( $< 10 \mu\text{m}$ ), une petite population (5% en nombre) centrée autour de  $50 \mu\text{m}$ . Cette population présente peut être la population des grosses particules observée sur la distribution de taille en volume (Fig. III.14), qui reste visible sur la distribution en nombre en raison de la présence d'une faible quantité de fines particules. Elle peut être aussi composée d'agglomérats de grosses et de fines particules.

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

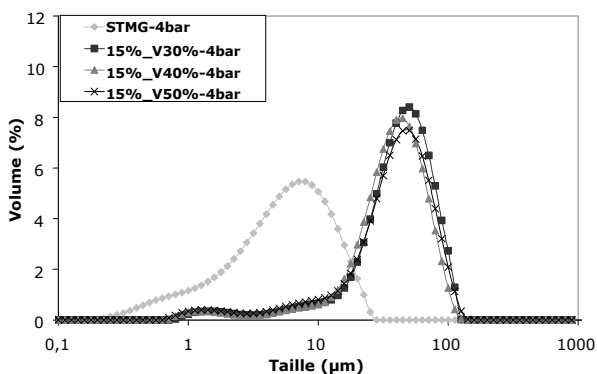


**Figure III.16** : Distribution de taille en volume de StMg et des particules enrobées avec 15% de StMg. 2,5 bars

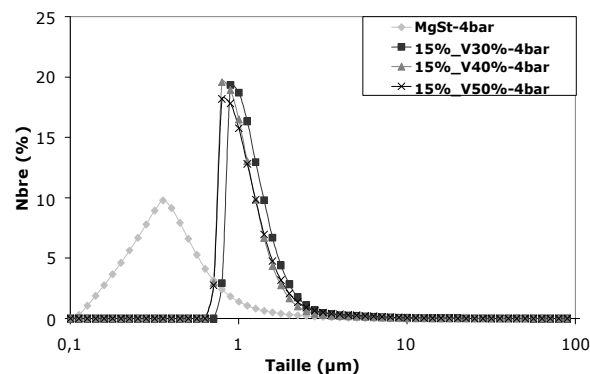


**Figure III.17** : Distribution de taille en nombre de StMg et des particules enrobées à 15% de StMg. 2,5 bars

À 2,5 bars (Figs. III.16 et III.17), la population de fines particules observée sur les distributions en volume augmente avec la diminution des pourcentages volumiques des particules de taille centrée autour de 50  $\mu\text{m}$  (Fig. III.16). La désagglomération des particules entraîne des populations de particules fines de plus petite taille ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) (Fig. III.17).



**Figure III.18** : Distribution de taille en volume de StMg et des particules enrobées avec 15% de StMg. 4 bars



**Figure III.19** : Distribution de taille en nombre de StMg et des particules enrobées à 15% de StMg. 4 bars

Lorsque la pression d'air de dispersion atteint son maximum 4 bars (Figs. III.18 et III.19), la désagglomération des particules de gel de silice semble être achevée, et nous distinguons sur les distributions de taille en nombre la présence d'une population de particules plus fines dans les mélanges préparés à  $6400\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $8000\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

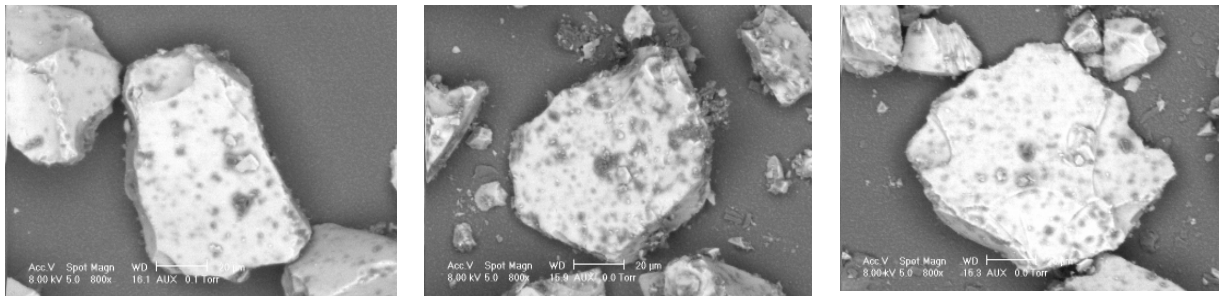
*Pour les trois vitesses, l'augmentation de la pression d'air de dispersion ne permet pas de retrouver des distributions en nombre similaires à celle du stéarate de magnésium seul.*

Ceci peut être expliqué par :

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

- La présence d'un nombre plus important de fines particules de gel de silice due à une éventuelle désagglomération ou fragmentation dans le granulomètre laser
- Les pertes en StMg provoquées par son adhésion aux parois de l'Hybridizer, ce qui réduit le nombre de particules fines de StMg dans le mélange
- Les fortes interactions entre les particules hôtes et les particules invitées, ce qui rend difficile le détachement des fines particules de StMg de la surface du gel de silice

En observant attentivement la morphologie de surface des particules enrobées à différentes vitesses de rotation sur la figure (III.20), *les particules de StMg (taches sombres), sont réparties d'une manière discontinue à la surface du gel de silice.*



15% StMg-4800 tr.min-1

15% StMg-6400 tr.min-1

15% StMg-8000 tr.min-1

**Figure III.20 :** Morphologie de surface des particules enrobées avec 15% de StMg à différentes vitesses de rotation

À partir des bilans de matière globaux déterminés pour différentes proportions de StMg et de l'effet de la vitesse de rotation sur la granulométrie des particules, nous avons choisi comme conditions de fonctionnement de l'Hybridizer, celles qui répondent aux deux critères suivant :

- Conservation d'un rapport de taille entre les particules hôtes et invitées de l'ordre de 10 ( $d_{50}(GS)/d_{50}(StMg) \approx 55/5$ ) pour limiter l'attrition, la fragmentation ou le broyage des particules.
- Rendement massique global (masse récupérée dans le collecteur/charge initiale)  $\geq 50\%$  en particulier, pour une teneur en StMg de 15% pour laquelle la perte en poudres est la plus importante.

*Dans ces conditions, la vitesse de 4800 tr.min<sup>-1</sup> a été retenue pour la suite de l'étude.*

#### **b) Effet de la quantité de stéarate de magnésium**

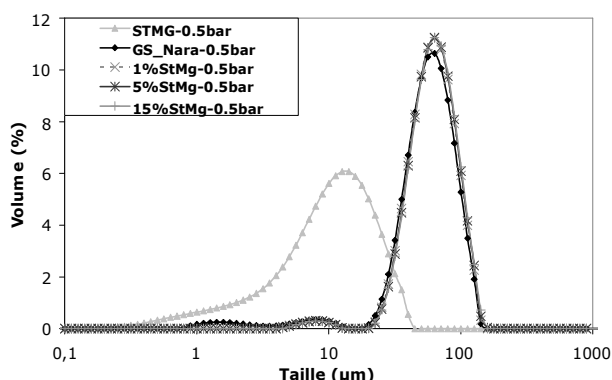
Dans cette partie, nous étudions l'influence de la quantité de StMg mise en jeu dans les essais d'enrobage : 1%, 3%, 5%, 10% et 15%. Les mélanges ont été préparés dans les mêmes

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

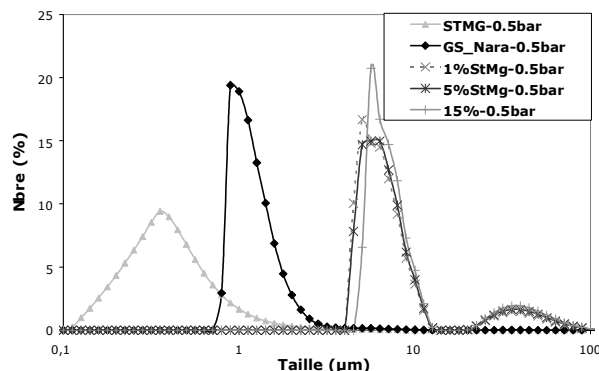
conditions opératoires : vitesse  $4800 \text{ tr. min}^{-1}$  et durée de traitement de 5 min. Les distributions en volume et en nombre des différents mélanges sont comparées à celles des particules de gel de silice traité seul dans les mêmes conditions.

Afin d'avoir une lecture plus facile des courbes, nous avons limité la comparaison aux mélanges à 1%, 5% et 15% de StMg à des pressions d'air de dispersion de 0,5, 2,5 et 4 bars.

Pour une pression de 0,5 bar (Figure III.21 et III.22), les distributions de taille en volume des différents mélanges sont similaires et indiquent la présence de deux populations. Une population de fines ( $<10 \mu\text{m}$ ) composée de fragments de gel de silice et de particules de StMg et une population de grosses particules ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ). Le gel de silice traité seul dans l'Hybridizer présente en plus des deux populations précédentes, une troisième population de très petite taille ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) (Fig. III.21). La distribution de taille en nombre montre bien que ce dernier est composé de particules beaucoup plus fines (Fig. III.22). Les mélanges à différents proportions de StMg illustrent des distributions en nombre centrées autour de  $10 \mu\text{m}$  et une population de grosses particules. Cette population est probablement composée d'agglomérats de gel de silice et de StMg.



**Figure III.21** : Distributions de taille en volume des particules enrobées avec 1%, 5% et 15% de StMg. 0,5 bar

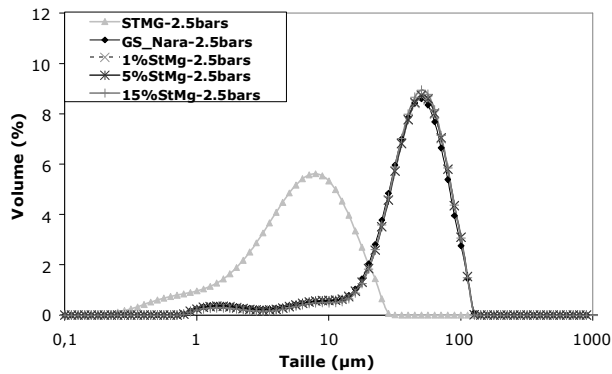


**Figure III.22** : Distributions de taille en nombre des particules enrobées avec 1%, 5% et 15% de StMg. 0,5 bar

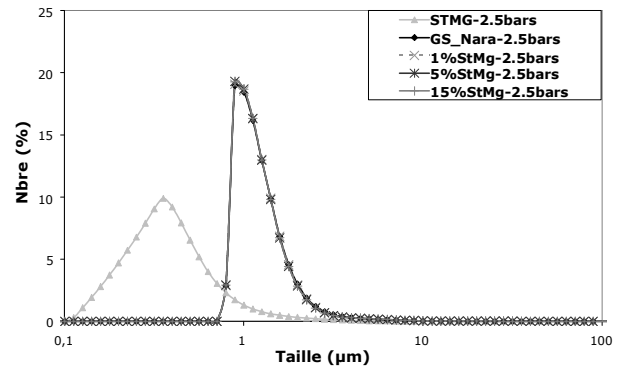
En augmentant la pression d'air de dispersion à 2,5 bars (Figures III.23 et III.24), nous observons que les distributions en volume et en nombre des particules de gel de silice non enrobées et enrobées avec différentes proportions de StMg sont similaires avec des pourcentages volumiques plus faibles. Ceci s'explique par l'augmentation des populations de fines particules en raison de la désagglomération des particules observées à 0,5 bar sur les distributions en nombres des différents mélanges.



### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE



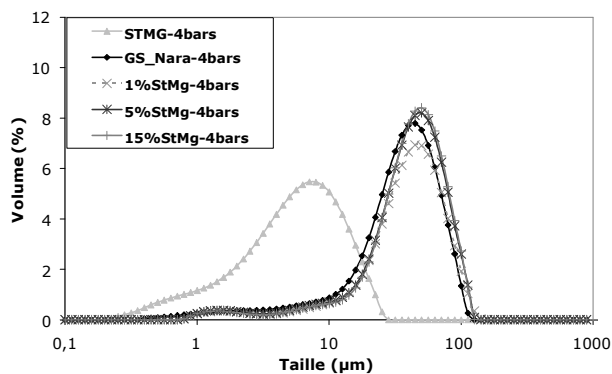
**Figure III.23** : Distributions de taille en volume des particules enrobées avec 1%, 5% et 15% de StMg. 2,5 bars



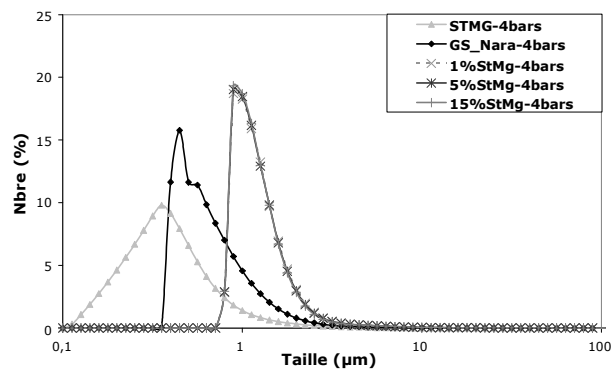
**Figure III.24** : Distributions de taille en nombre des particules enrobées avec 1%, 5% et 15% de StMg. 2,5 bars

À la pression maximale, 4 bars (Figures III.25 et III.26), les distributions en nombre des particules enrobées avec différentes proportions de StMg restent similaires avec des tailles de particules de l'ordre de 1µm. Le gel de silice traité seul dans l'Hybridizer présente des particules plus fines puisque la distribution en nombre se décale vers de plus petites tailles. Ce décalage, comme expliqué dans la partie (2.1.2) illustre encore une fois une probable fragmentation des particules de gel de silice dans le granulomètre.

À partir de ces observations et en particulier à forte pression d'air d'injection (4 bars), *il est possible de dire que le traitement des particules hôtes avec les différentes proportions de StMg réduit la fragmentation supposée du gel de silice dans le granulomètre laser.*



**Figure III.25** : Distributions de taille en volume des particules enrobées avec 1%, 5% et 15% de StMg. 4 bars



**Figure III.26** : Distributions de taille en nombre des particules enrobées avec 1%, 5% et 15% de StMg. 4 bars

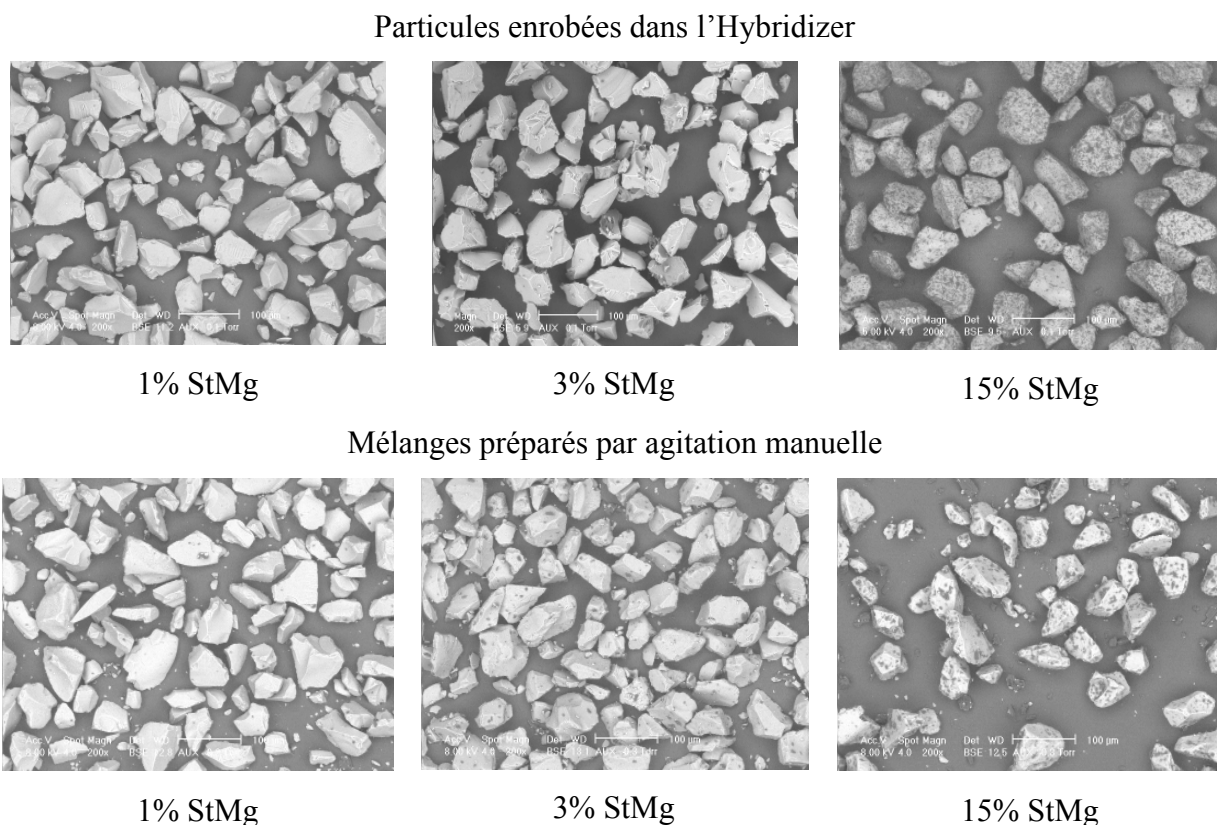
Comme pour l'influence de la vitesse de rotation, l'augmentation de la pression d'air de dispersion ne permet pas de retrouver des distributions en nombre similaires à celle du stéarate de magnésium seul. *Il semble, encore une fois, difficile de détacher les particules de StMg couvrant la surface des particules de gel de silice.*

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

Afin de vérifier l'hypothèse de l'existence de fortes interactions entre les particules hôtes et invitées après traitement dans l'Hybridizer à  $4800 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 5 min, nous allons dans ce qui suit comparer la granulométrie des particules de gel silice traitées dans l'Hybridizer avec différentes proportions massiques de StMg : 1%, 3% et 15% à des mélanges préparés par simple agitation manuelle (mélanges physiques) avec les mêmes proportions de StMg.

#### 2.3.3. Comparaison de la taille des particules de gel de silice enrobé dans l'Hybridizer et des mélanges préparés par agitation manuelle

Les observations au microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) des mélanges préparés par agitation manuelle avec du gel de silice prétraité dans l'Hybridizer et des particules enrobées dans l'Hybridizer à  $4800 \text{ tr.min}^{-1}$  (Fig. III. 27) montrent la présence d'un nombre plus important de particules de StMg et de fines particules de gel de silice libres dans les mélanges préparés manuellement.



**Figure III.27 :** Images MEB des mélanges Nara et physiques à 1%, 3% et 15% de StMg

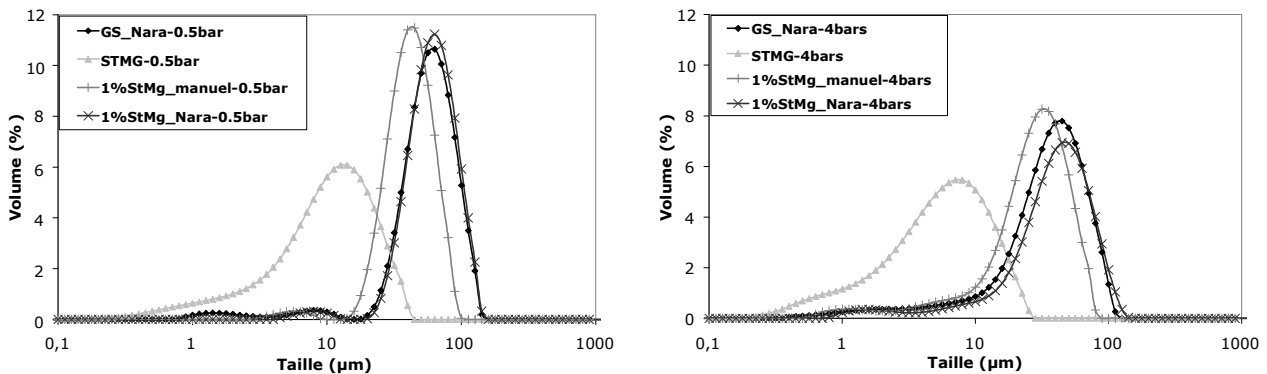
Il semble aussi plus facile d'observer, à faible teneur en StMg (1% et 3%), des particules de StMg à la surface des particules hôtes dans les mélanges préparés manuellement. Ces observations sont liées aux proportions réelles de StMg présentes dans les deux types mélanges. Les pertes de poudres occasionnées dans l'Hybridizer sont plus importantes ce qui réduit la quantité de StMg dans les mélanges Nara. Cependant, il est important de noter que

les mécanismes de mélange et d'enrobage mis en jeu sont différents, *il s'agit d'une simple agitation manuelle pour les mélanges physiques à un enrobage par forces mécaniques élevées pour les mélanges Nara.*

Nous allons examiner attentivement les distributions granulométriques en volume et en nombre pour les fractions massiques de StMg de 1% et 15%. Les distributions de taille en volume seront comparées à 0,5 et 4 bars et les distributions de taille en nombre à 0,5, 1,5, 2,5 et 4 bars.

#### Mélange à 1% de stéarate de magnésium

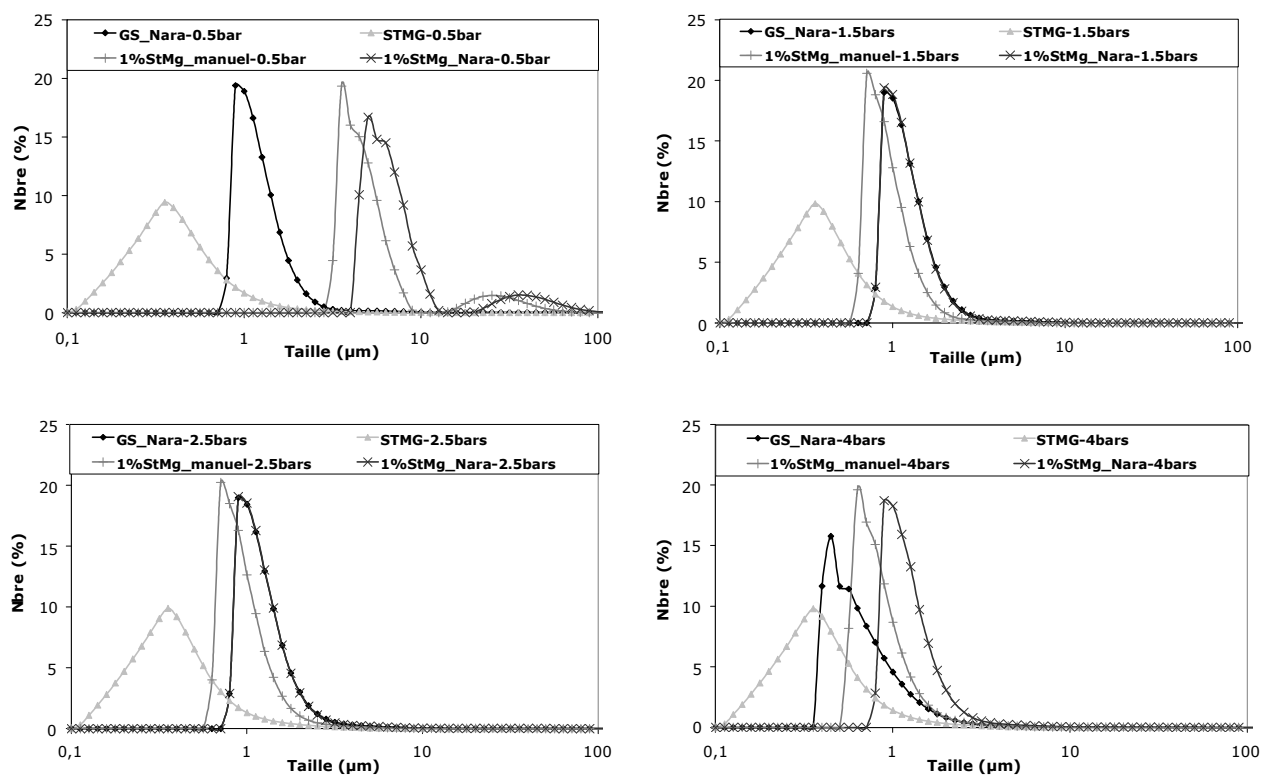
La figure (III.28) présente les distributions de taille des particules en volume à 0,5 et 4 bars. Nous pouvons remarquer que la distribution de taille du mélange physique est décalée par rapport aux distributions de taille du mélange Nara et du gel de silice broyé seul. Ce décalage s'explique par la présence d'un plus grand nombre de fines particules dans le mélange physique comme le montrent les images MEBE sur la figure (III.27). L'augmentation de la pression d'air, dans le granulomètre laser, est accompagnée par la diminution des pourcentages volumiques en faveur des populations des plus fines particules.



**Figure III.28** : Distributions de taille en volume des particules de gel de silice enrobées avec 1% de StMg dans l'Hybridizer et par agitation manuelle

Les distributions de taille en nombre sur la figure (III.29), montrent la présence d'agglomérats de particules de gel de silice et de StMg, à 0,5 bar, dans le mélange Nara et le mélange physique. La distribution de taille en nombre des fines particules du mélange physique est décalée par rapport à celle du mélange Nara. La désagglomération des particules commence à 1,5 bars pour les deux mélanges et les distributions en nombre du mélange Nara et du gel de silice traité seul deviennent similaires. La distribution en nombre du mélange physique se décale vers des tailles beaucoup plus fines. À 4 bars, on distingue les trois distributions en nombre, allant de celle de mélange Nara qui contient moins de fines jusqu'à la distribution du gel de silice traité seul qui contient des particules beaucoup plus fines en raison de la

fragmentation des particules dans le granulomètre. *Il est clair que la quantité de particules fines présente dans le mélange préparé manuellement est plus importante que celle présente dans le mélange Nara.*



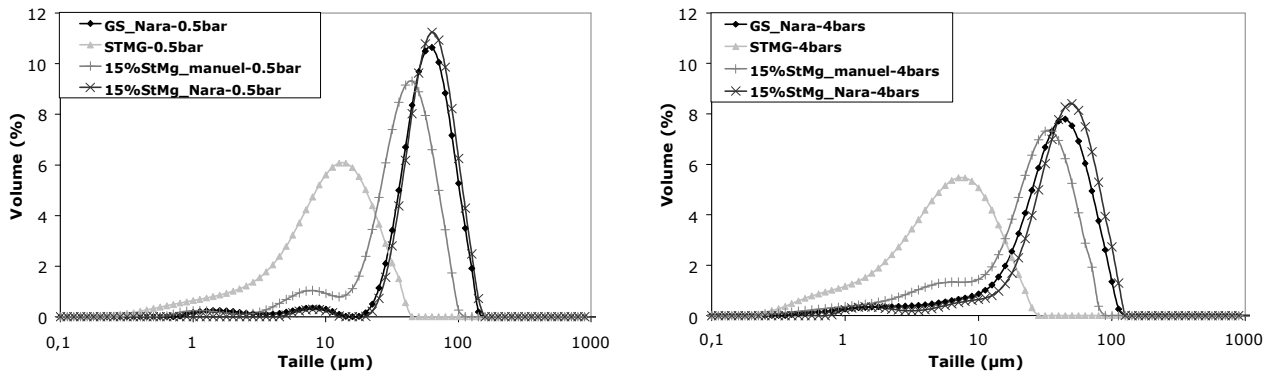
**Figure III.29** : Distributions de taille en nombre des particules de gel de silice enrobées avec 1% de StMg dans l'Hybridizer et par agitation manuelle

#### Mélange à 15% de stéarate de magnésium

La figure (III.30) présente les distributions en volume de taille des particules de gel de silice enrobées avec 15% de stéarate de magnésium dans l'Hybridizer comparées aux distributions de taille en volume du mélange préparés manuellement avec 15% de StMg.

Comme pour les mélanges à 1% de StMg, nous remarquons que la distribution en volume du mélange préparé manuellement est décalée par rapport aux distributions du mélange Nara et du gel de silice traité seul. Ce décalage s'explique par la présence d'une plus importante proportion de fines particules dans le mélange physique. Les pourcentages volumiques diminuent avec l'augmentation de la pression d'air de dispersion. *La population de fines particules est plus importante pour le mélange préparé manuellement.*

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

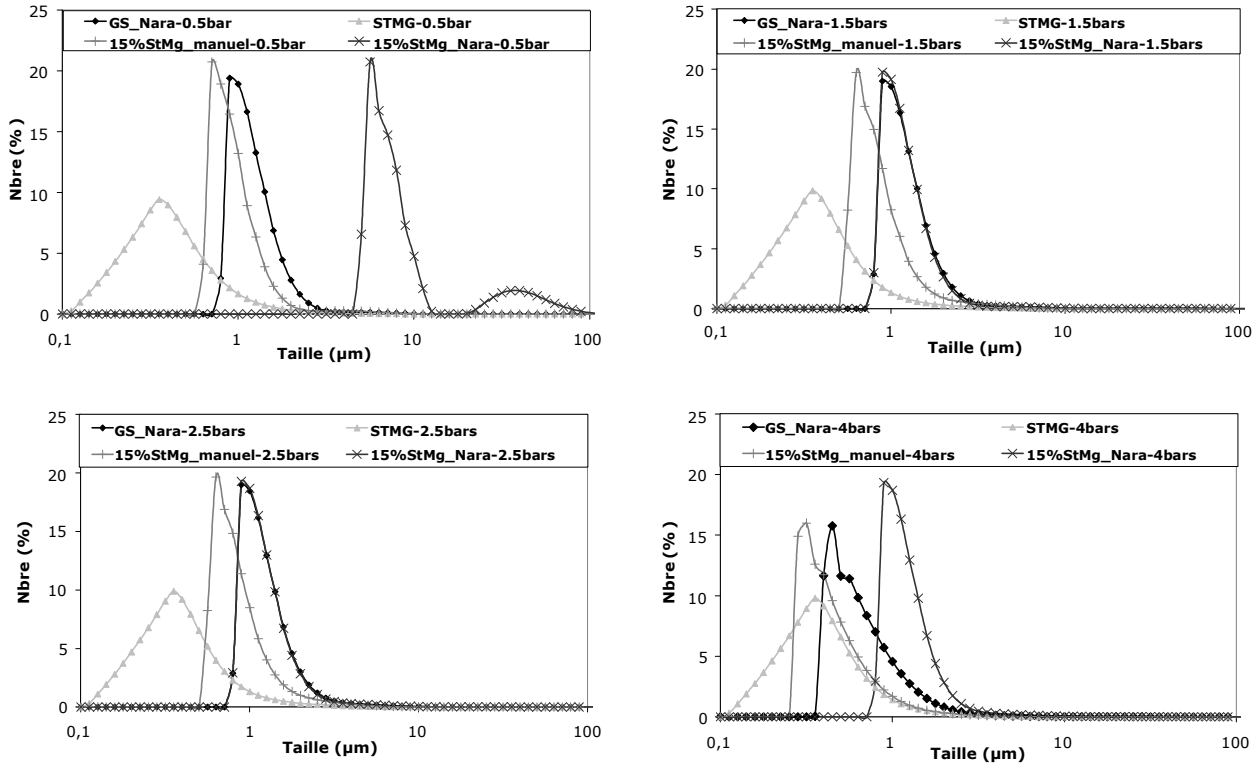


**Figure III.30** : Distributions de taille en volume des particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg dans l'Hybridizer et par agitation manuelle

En fonction de la pression d'air de dispersion, l'évolution des distributions de taille en nombre, présentées sur la figure (III.31) signale l'absence, à 0,5 bar, d'agglomérats dans le mélange préparé manuellement. Les particules semblent être de plus petite taille. L'augmentation de la pression d'air est suivie par une désagglomération des particules dans le mélange Nara. Les deux distributions de taille des particules enrobées dans l'Hybridizer et du gel de silice traité seul se superposent.

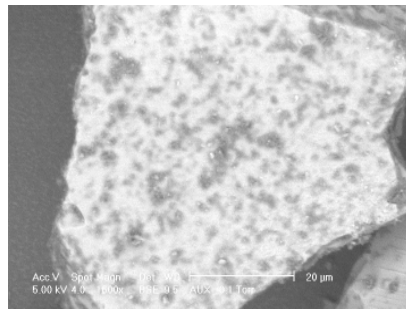
Lorsque la pression d'air de dispersion atteint son maximum, 4 bars, nous observons un décalage de la distribution en taille des particules de gel de silice traité seul mais aussi de celle du mélange préparé manuellement, vers de plus petites taille de particules. La taille des particules dans le mélange préparé manuellement s'approche de celle du stéarate de magnésium seul mais le pic et la forme des deux distributions sont différents. *En effet, on peut supposer qu'à cette pression, il y a détachement des particules de StMg de la surface des particules de gel de silice mais aussi une probable fragmentation des particules, ce qui explique la diminution de la taille de la population de fines particules dans le mélange préparé manuellement. Cependant, la présence d'un nombre plus important de fines particules de gel silice semble réduire la possibilité d'avoir une distribution en nombre similaire à celle du StMg seul.*

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

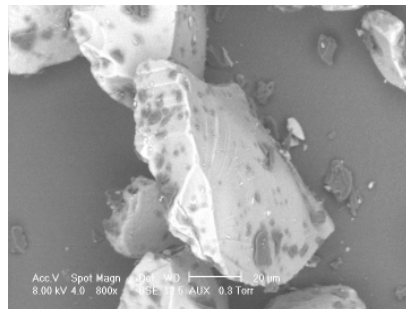


**Figure III.31** : Distributions de taille en nombre des particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg dans l'Hybridizer et par agitation manuelle

À partir des images MEBE (Figure III.32) présentant la surface des particules enrobées dans l'Hybridizer et des particules obtenues par simple agitation manuelle, nous pouvons remarquer que *contrairement au mélange Nara où le StMg se présente sous forme de couches discontinues couvrant la surface du gel de silice, les particules de StMg dans le mélange préparé manuellement semblent être simplement déposées à la surface des particules de gel de silice. Ceci peut rendre le détachement des fines particules de StMg de la surface des particules de gel de silice plus facile avec l'augmentation de la pression d'air de dispersion dans le granulomètre laser.*



15% StMg-Hybridizer



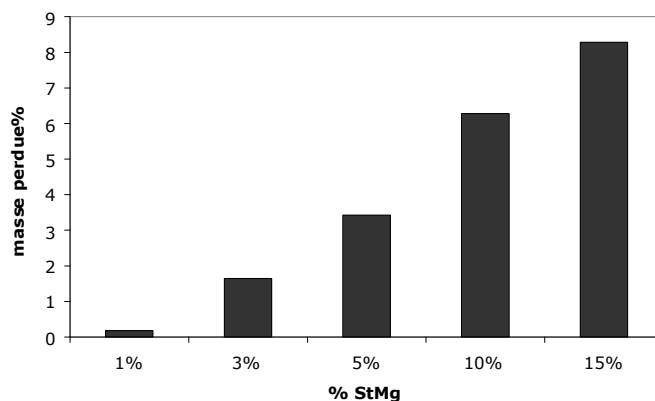
15% StMg-physique

**Figure III.32** : Morphologie de surface des particules enrobées avec 15% de StMg dans l'Hybridizer et agitation manuelle

#### 2.3.4. Détermination par TG-DSC de la quantité de StMg dans les mélanges

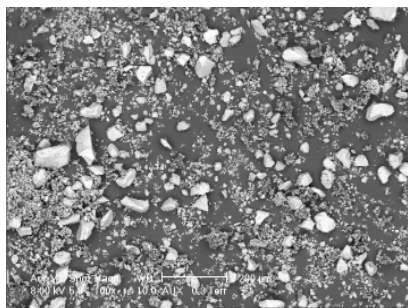
En raison des pertes de produit enregistrées durant les expériences, il semble nécessaire de quantifier les proportions réelles de StMg dans les mélanges après enrobage des particules de gel de silice dans l'Hybridizer à 4800 tr.min<sup>-1</sup> pendant 5min. Pour cela, nous avons récupéré et pesé la poudre collée aux parois de l'Hybridizer. Les pertes de produit ont été déterminées par rapport à la masse totale de poudre introduite dans l'Hybridizer (100 x (masse récupérée sur les parois / masse totale introduite)).

La figure (III.33) montre la variation de ces pertes en fonction de la fraction massique de StMg utilisée. Nous remarquons que la perte augmente avec l'augmentation de la fraction massique de StMg allant de 0,2% de perte pour une fraction théorique de StMg de 1% jusqu'à 8% de perte pour une fraction théorique de StMg de 15 % de StMg.

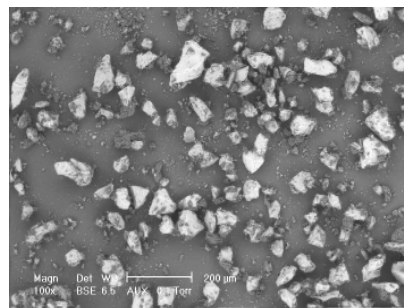


**Figure III.33:** Variation de la perte en masse dans l'Hybridizer en fonction de la teneur initiale en StMg

Les images MEBE (Fig. III.34) des particules recueillies sur les parois de l'Hybridizer, pour 1% et 15% de StMg, montrent que ces derniers sont composés de quelques particules et fragments de gel de silice, de fines particules de stéarate de magnésium et d'agglomérats de particules hôtes et invitées (en particulier avec 15% de StMg).



1% StMg-Hybridizer



15% StMg-Hybridizer

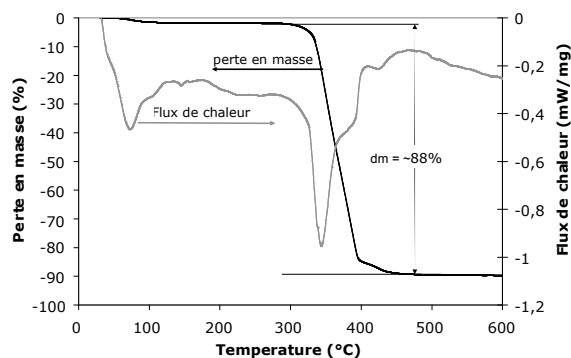
**Figure III.34 :** Images MEBE des produits récupérés sur les parois de l'Hybridizer

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

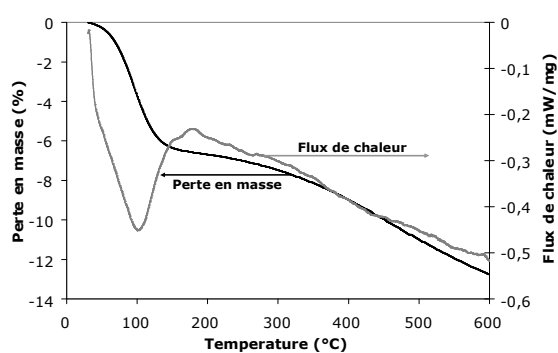
Pour pouvoir quantifier le StMg dans les mélanges, nous avons utilisé la calorimétrie différentielle à balayage, couplée à la thermogravimétrie (TG-DSC) sous balayage d'azote sec, pour mesurer les pertes de masse engendrées par les différentes poudres dans la gamme de température allant de 20°C à 600°C. La méthode de mesure est expliquée dans le chapitre précédent.

Nous avons d'abord analysé les poudres brutes de gel de silice et de StMg. Les figures (III.35) et (III.36) montrent, respectivement, les résultats d'analyse par TG-DSC du stéarate de magnésium seul et du gel de silice seul. Nous remarquons que pour la gamme de température allant de 250°C à 550°C, le stéarate de magnésium perd presque 88% de sa masse. Ceci est probablement dû à une décomposition du StMg. La perte de masse liée à l'eau dans l'échantillon et mesurée entre 20°C et 100°C, semble être très faible et négligeable puisque le stéarate de magnésium utilisé est un monohydrate (voir annexe 08).

L'analyse du gel de silice broyé seul dans l'Hybridizer (Fig. III.36), montre une première perte de masse, moyennée sur trois essais, d'environ 5% entre 30°C et 150°C liée à la perte en eau de surface. La perte en masse moyenne devient progressive sur toute la gamme de température restante et elle est d'environ 2% à 3% entre 250°C et 580°C. Cette perte progressive traduit la présence de l'eau fortement liée dans la structure des particules de gel de silice (voir chapitre IV).



**Figure III.35:** Courbes TG-DSC du stéarate de magnésium seul



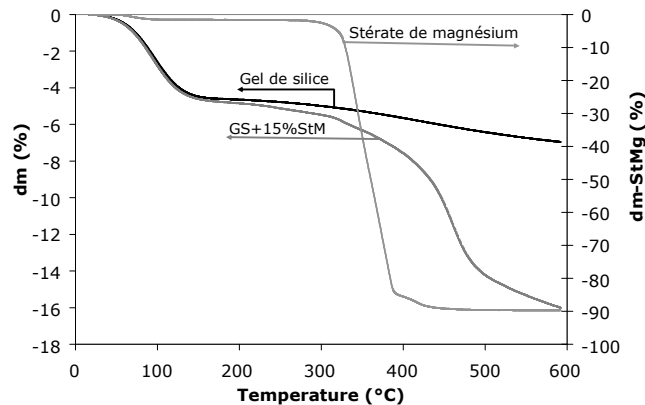
**Figure III.36:** Courbes TG-DSC du gel de silice seul

Après analyse par TG-DSC des mélanges enrobés dans l'Hybridizer, nous nous sommes intéressés aux pertes de masse dans la gamme de température entre 250 et 580°C. La figure (III.37) montre la variation de la perte de masse du mélange à 15% de StMg comparée à celle du StMg seul et du gel de silice seul. Nous observons que dans la gamme de température de 250°C à 580°C, une perte de masse d'environ 9%, (moyennée sur trois essais) est enregistrée pour le mélange. Une analyse chimique (EDX) par microscopie électronique à



### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

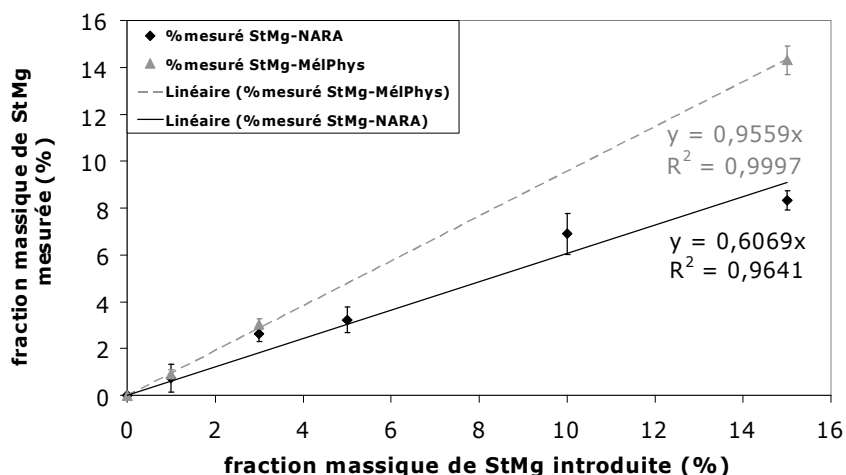
balayage environnemental (MEBE) a révélé la présence de traces de magnésium dans le mélange après analyse thermique par TG-DSC.



**Figure III.37:** Variation de la perte en masse du mélange à 15% de StMg comparée au gel de silice et au StMg

Si nous considérons que la perte de masse occasionnée dans les mélanges entre 250°C et 580°C est essentiellement due à la décomposition du stéarate de magnésium et que les pertes liées au gel de silice peuvent être négligées, alors nous pouvons estimer à partir de ces pertes de masse, la quantité réelle de StMg dans les mélanges. La figure (III. 38) présente la variation des fractions massiques de StMg mesurées par TG-DSC en fonction des proportions initiales de StMg. Le calcul est fait avec l'hypothèse que les proportions initiales en gel de silice restent constantes. Les mesures sont comparées aux fractions massiques de StMg obtenues par TG-DSC pour des mélanges préparés manuellement avec les mêmes proportions initiales de StMg : 1%, 3% et 15%.

Il est important de noter que nous avons réalisé 3 essais pour chaque échantillon. Néanmoins, il faut considérer les résultats de cette analyse comme des estimations, mais non pas comme des valeurs quantifiant réellement la fraction massique de StMg dans les mélanges obtenus après traitement dans l'Hybridizer. En effet, la figure (III.34) des images MEBE des produits récupérés sur les parois de l'Hybridizer, montrent clairement qu'ils sont composés de particules de gel de silice. De ce fait, les proportions massiques de gel de silice introduites dans l'Hybridizer ne restent pas constantes.



**Figure III.38:** Estimation de la fraction massique de StMg dans les mélanges enrobés par TG-DSC

Nous remarquons, sur la figure (III.38) que *les fractions massiques de StMg mesurées sont inférieures aux proportions introduites dans l'Hybridizer*. La variation des fractions de StMg mesurées dans les mélanges physiques et les mélanges Hybridizer, semble être linéaire puisqu'elle s'ajuste assez bien à des droites avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,96 pour les deux types de mélanges.

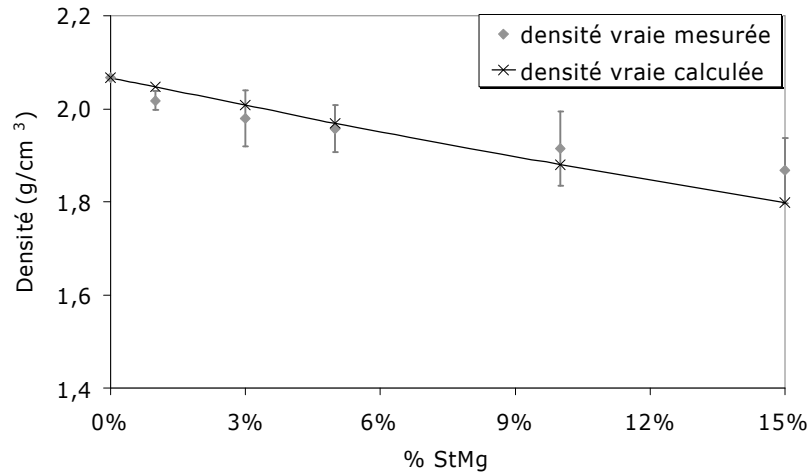
Pour les mélanges préparés manuellement, nous nous attendions à retrouver *des fractions massiques de StMg mesurées égales aux fractions massiques initiales de StMg*. La faible différence entre les valeurs mesurées et initiales *peut être expliquée par l'inhomogénéité des mélanges et par les erreurs liées à la préparation et l'échantillonnage*.

#### 2.3.5. Mesure de la densité vraie des particules enrobées

Nous avons utilisé un Pycnomètre à Hélium pour mesurer la variation de la masse volumique vraie (densité) du gel de silice avant et après enrobage à  $4800 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 5 min, avec les différentes fractions massiques de stéarate de magnésium. La figure (III.39) montre la variation de la densité des produits en fonction de la fraction massique de stéarate de magnésium. Les mesures sont comparées, sur le même graphe, aux densités calculées théoriquement par l'équation (III.1), pour des solides granulaires de porosité interne fermée :

$$\rho_{\text{mélange}} = \frac{1}{\frac{(1-x)}{\rho_{\text{gel desilice}}} + \frac{x}{\rho_{\text{StMg}}}} \quad (\text{III.1})$$

$x$  étant la fraction massique de stéarate de magnésium utilisée pour l'enrobage.



**Figure III.39:** Variation de la densité du gel de silice en fonction des différentes fractions massiques de StMg (points expérimentaux et courbe théorique)

Nous remarquons que la densité de tous les mélanges est inférieure à celle du gel de silice traité seul dans les mêmes conditions opératoires ( $4800 \text{ tr.min}^{-1}$ , 5 min) et qui est d'environ  $2,07 \text{ g.cm}^{-3}$ . Le graphe (III.39) montre que la densité diminue avec l'augmentation de la fraction volumique de stéarate de magnésium dans le mélange puisque la densité mesurée pour le stéarate de magnésium seul est d'environ  $1,04 \text{ g.cm}^{-3}$ .

La comparaison des densités mesurées et calculées montre de plus importantes différences pour des fractions massiques de StMg de 10% et 15%, équivalente à des fractions volumiques de 20% et 30%, respectivement (rapport d'environ 2 entre les masses volumique du gel de silice et du StMg). Ce résultat s'explique, d'une part, par les pertes de produit observées dans l'Hybridizer au cours des essais d'enrobage, et d'autre part par des erreurs liées à l'échantillonnage.

#### 2.4. Modification des propriétés du gel de silice après enrobage dans l'Hybridizer

L'objectif principal de cette étude est de voir l'effet de l'enrobage mécanique sur la modification des propriétés du gel de silice et plus particulièrement sur la coulabilité et l'affinité vis-à-vis de l'eau.

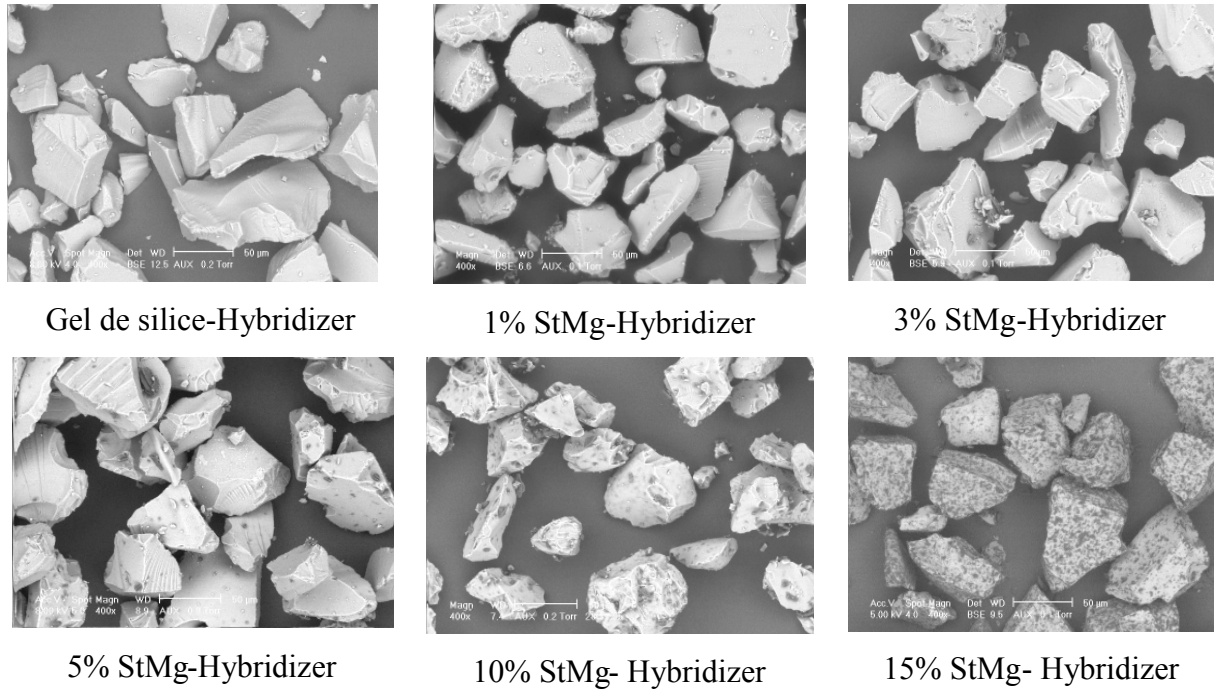
Plusieurs méthodes d'analyse ont été utilisées pour caractériser les poudres brutes (gel de silice et stéarate de magnésium) et les mélanges issus de l'enrobage des particules de gel de silice avec le stéarate de magnésium dans l'Hybridizer à  $4800 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 5 min.

##### 3.4.1. Morphologie de surface : analyses MEBE

Nous avons observé en utilisant le MEBE, la morphologie de surface des particules de gel de silice après enrobage et comparer au gel de silice traité seul (Fig. III.40).

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

Nous remarquons sur ces images, l'apparition de taches sombres sur la surface des particules de gel de silice après enrobage avec du StMg. *Ces taches sont dispersées d'une manière discontinue sur la surface et leur nombre augmente avec la fraction massique de StMg. À 15% de StMg, la répartition de ces taches de STMg semble uniforme sur la surface d'un grain de gel de silice.*

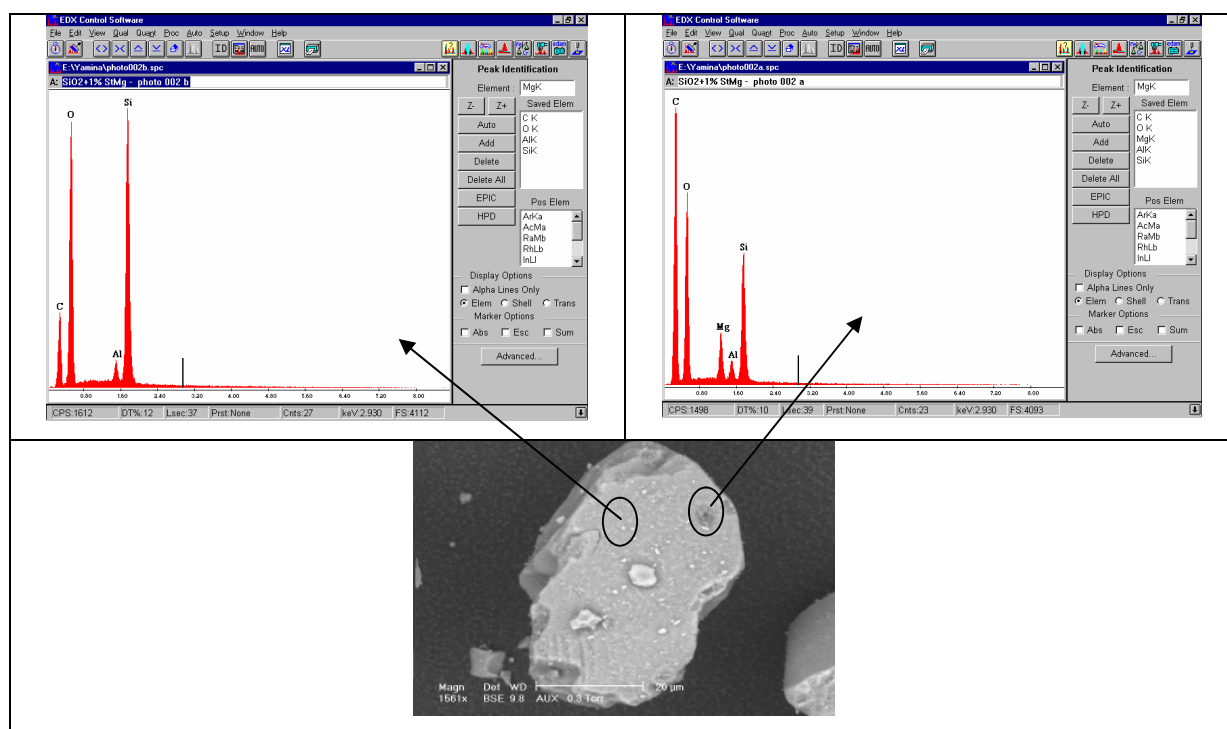


**Figure III.40** : Images MEBE des particules de gel de silice traitées seules et enrobées avec différentes proportions de StMg dans l'Hybridizer à 4800 tr.min<sup>-1</sup> pendant 5 min.

Elles ont été identifiées comme étant du StMg par analyse chimique par spectrométrie rayons-X (analyse EDX) avec le MEBE. Les spectres obtenus sur une zone gris clair et sur la tache sombre à la surface d'une particule isolée de gel de silice enrobée avec 1% de StMg, sont présentés sur la figure (III.41).

L'analyse chimique de la tache sombre révèle la présence du magnésium (Mg) prouvant ainsi qu'elles correspondent bien à du StMg couvrant localement la surface des particules de gel de silice. Quant à la zone gris clair, les pics obtenus par EDX (Fig. III. 41) révèlent que cette dernière n'est qu'une surface du gel de silice.

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE



**Figure III.41** : Analyse chimique (EDX) sur une particule de gel de silice après enrobage avec 1% de StMg

Sur les images MEBE de la figure (III.40), *il est difficile d'observer la présence d'une couche de particules de stéarate de magnésium à la surface des particules de gel de silice traité avec de faibles fractions massiques de StMg (1% et 3%). Nous pouvons observer quelques particules ou agglomérats de StMg à la surface du gel de silice.*

En raison de l'épaisseur du champ de pénétration électrons/matière (~1µm), il est difficile avec le MEBE de mettre en évidence la formation supposée d'un film fin et de très faible épaisseur de StMg à la surface des particules hôtes pour des faibles quantités de StMg.

La présence du StMg à la surface des particules de gel de silice devient de plus en plus visible à mesure que la fraction massique de StMg augmente. *L'enrobage devient de plus en plus important et dense et les particules de StMg semblent former des couches fines et discontinues à la surface des particules de gel de silice (15% StMg).*

Les tailles des couches formées par le StMg, ont été mesurées directement sur les images MEBE obtenues des particules enrobées avec 15% de StMg. *Le StMg forme des couches de 1 µm à 5 µm à la surface des particules de gel de silice*

Une analyse d'image peut être aussi recommandée pour quantifier les recouvrements de surface du gel de silice par le StMg.

#### 3.4.2. Topographie de surface et contrastes de phase : analyses AFM

En complément des observations MEBE, nous avons utilisé le microscope à force atomique pour analyser, sur une large gamme de surface (de  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$  à  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ), les particules de gel de silice enrobées et non enrobées et déterminer ainsi la topographie et la rugosité de surface. L'étude du contraste de phase défini dans le chapitre précédent, comme un moyen d'identification des différentes régions à différences propriétés (rigidité, élasticité, viscoélasticité) sur la même surface, nous permettra de mettre en évidence la présence du StMg sur la surface des particules de gel de silice. En effet, comme le gel de silice et le StMg ont des propriétés différentes (composition chimique, rigidité) des contrastes de phase déphasages vont être normalement observés.

Les observations ont été réalisées sur des particules individuelles et le mode tapping décrit précédemment (Chp. II) a été adopté pour éviter toute détérioration de la pointe ou de l'échantillon. Une pointe MPP 11100 en Silicium dopé phosphore N de constante de raideur  $k = 40 \text{ N.m}^{-1}$  (annexe 2) a été employée pour analyser les poudres de gel silice et de stéarate de magnésium et les particules enrobées avec 1%, 5% et 15% de StMg. Le rapport entre l'amplitude libre et l'amplitude réduite (set-point) a été maintenu à  $A_{sp}/A_0 = 0,8$ . Ce rapport a été déterminé après plusieurs essais avec différents rapports, de telle façon à mettre en évidence les contrastes de phase tout en évitant la détérioration de la pointe ou de l'échantillon. Pour chaque échantillon les images hauteur, amplitude et phase ont été enregistrées simultanément.

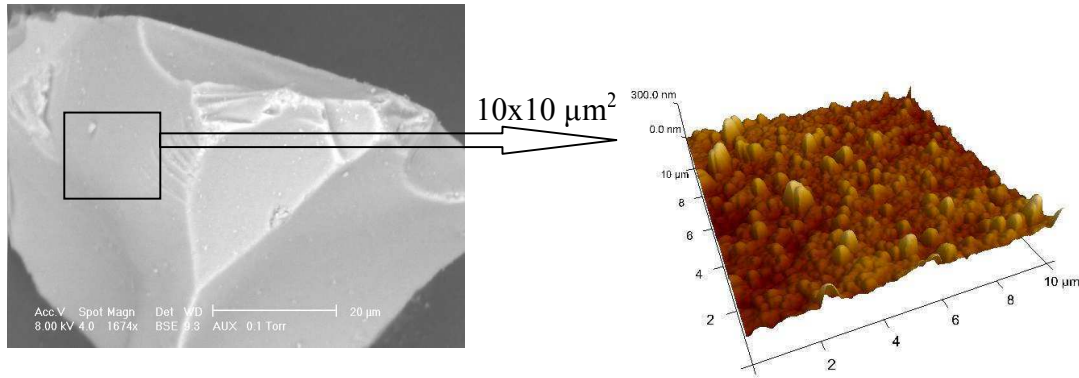
Il est important de signaler que cette étude a été entreprise pour valider et compléter les observations réalisées sur nos échantillons par la société Veeco Metrology® sur des surfaces allant de  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  à  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ .

Nous allons présenter les résultats obtenus pour le gel de silice et le stéarate de magnésium et les particules enrobées avec 1% et 15% de StMg. Pour le mélange avec 5% de StMg, les résultats seront regroupés en annexe 04.

#### A) Topographie de surface

##### A-1) Analyse du gel de silice

L'analyse d'une surface de gel de silice de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  par AFM (Fig. III.42) montre que *la structure des particules hôtes est assez régulière et composée de microbilles de silice de forme plutôt sphérique et de différentes tailles*. Ces microbilles sont de tailles de 100 à 600 nm, mesurées à partir des images hauteur de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  (Fig. II.43)

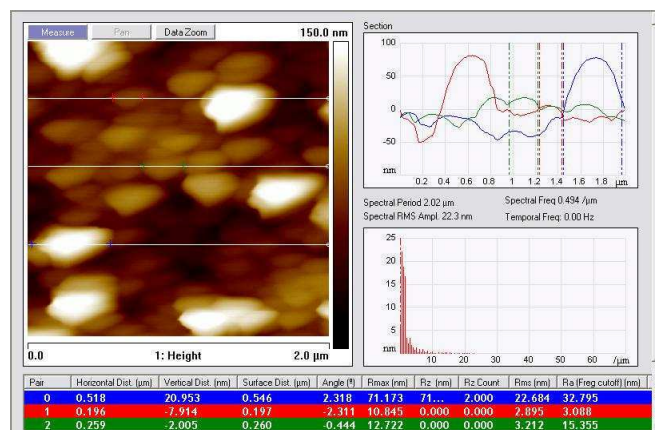


Gel de silice-image MEBE

Gel de silice-image hauteur AFM 3D

**Figure III.42 :** Image MEBE (gauche) et représentation 3D d'une surface  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  (droite) de l'image AFM d'une particule de gel de silice

La surface des particules présente une topographie caractérisée par différentes rugosités. Ces rugosités caractéristiques sont la rugosité moyenne Ra et la valeur quadratique RMS (chap. II). L'analyse de plusieurs images ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) réalisées sur différents grains a donné des rugosités de: Ra = 25 nm - 100 nm et RMS = 35 nm - 125 nm.



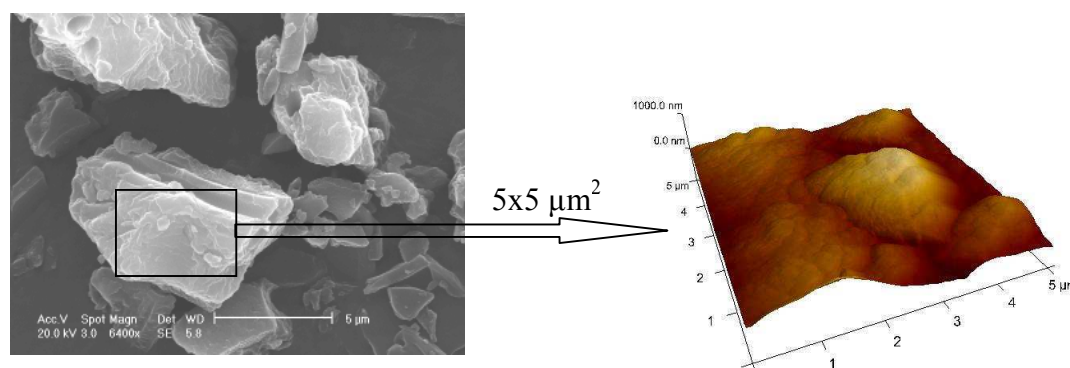
**Figure III.43:** Sections de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  sur une image hauteur d'une particule de gel de silice : mesure des tailles des microbilles

#### A-2) Analyse du stéarate de magnésium

L'analyse du stéarate de magnésium s'est avérée beaucoup plus difficile en particulier, pour des surfaces de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  et  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . En effet, le StMg étant un matériau gras, très mou et composé de particules fines ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ), le frottement entre la pointe et la surface était plus important. La pointe avait tendance à s'accrocher à la surface donnant lieu à des images peu nettes. Contrairement aux particules de gel de silice, *la topographie de surface semble être plus importante allant de zones planes ou creuses à des zones plus hautes* (Fig. 44). Cette

observation topographique est confirmée par les mesures de rugosité puisque les valeurs caractéristiques (Ra et RMS) sont plus grandes que celles mesurées pour le gel de silice :

Ra = 100 nm - 400 nm et RMS = 100 nm - 500 nm.



StMg-image MEBE

StMg-image hauteur 3D AFM

**Figure III.44** : Image MEBE (gauche) et représentation 3D d'une surface  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (droite) de l'image AFM d'une particule de StMg

#### A-3) Analyse des particules enrobées avec 1% et 15% de StMg

L'observation des particules enrobées avec 1% et 15% de StMg dans l'Hybridizer a présenté, comme pour le stéarate de magnésium, beaucoup de difficultés. Le traitement mécanique du gel de silice et la présence du StMg sur la surface ont probablement modifié la structure et la topographie des particules ce qui a causé, en partie, ces difficultés. Cependant, il est important de souligner qu'en plus du traitement mécanique, la mise en œuvre et la sensibilité de la technique (préparation des échantillons, manipulation, etc.) sont aussi à l'origine des problèmes rencontrés.

Nous présentons sur les figures (III. 45) et (III. 46) les images hauteur obtenues par le microscope Multimode Nanoscope IIIA utilisé et celles obtenues par Veeco Metrology<sup>®</sup>, des particules de gel de silice traité avec 1% et 15% de StMg.

***Pour les deux échantillons et sur plusieurs images, les hauteurs enregistrées (~1 µm) sont plus importantes que celles mesurées sur les particules de gel de silice (~500 nm).***

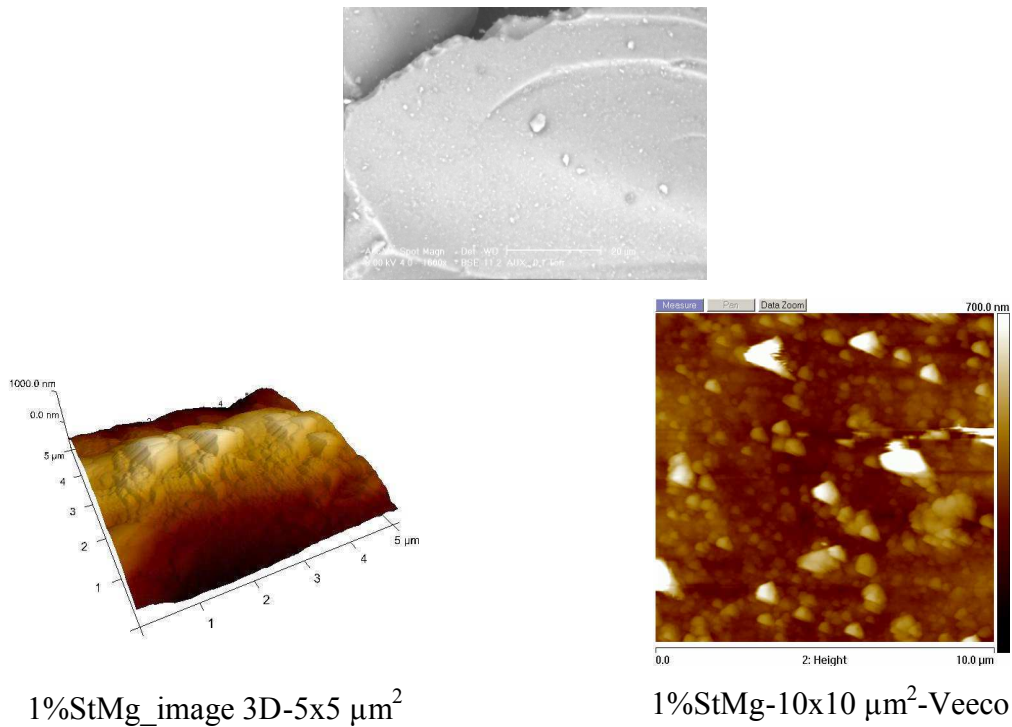
Les surfaces des particules traitées avec 1% de StMg (Fig. III. 45) et 15% de StMg (Fig. III. 46) semblent différentes.

Dans le cas des particules traitées avec 1% de StMg et sur plusieurs zones des surfaces observées par Veeco (Fig. III.45), nous pouvons retrouver la structure de microbilles de silice. ***Ceci peut être considéré comme un indicateur de l'absence de couches de stéarate de magnésium et une confirmation des observations MEBE.***

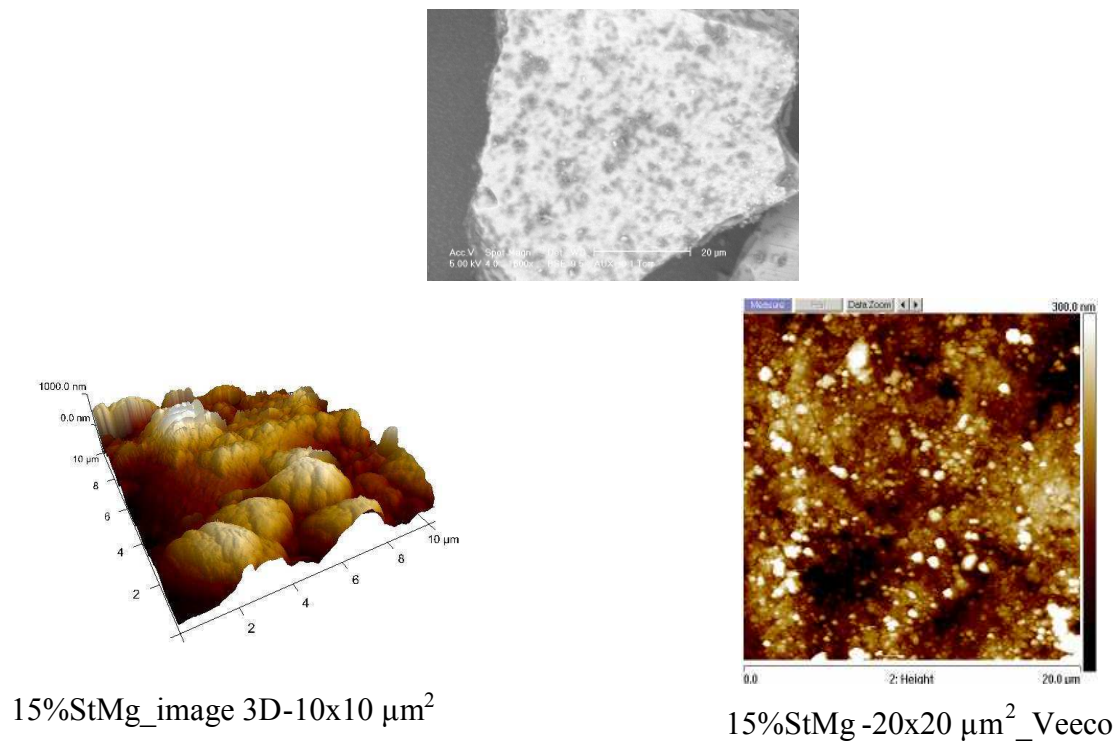


### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

Les rugosités mesurées pour ces particules sont, cependant, assez proches de celles du gel de silice non traité :  $R_a = 35 \text{ nm} - 120 \text{ nm}$  et  $RMS = 40 \text{ nm} - 145 \text{ nm}$ .



**Figure III.45** : Image MEBE et images AFM des particules traitées avec 1% de StMg dans l'Hybridizer



**Figure III.46** : Image MEBE et images AFM des particules traitées avec 15% de StMg dans l'Hybridizer

L'image MEBE des particules traitées avec 15% de StMg montre la formation de couches discontinues de StMg sur la surface (Fig. III.46). *L'analyse de ces particules avec l'AFM, montre des surfaces assez irrégulières et la structure de microbilles de silice devient de moins en moins visible* (Fig. III.46). Les rugosités mesurées sont plus grandes que celles des particules de gel de silice brut et enrobées avec 1% de StMg : Ra = 45 nm - 250 nm et RMS = 60 nm - 300 nm.

#### **B) Mise en évidence de la présence du StMg par analyse des contrastes de phase**

Nous avons précisé précédemment (chap. II) que les contrastes de phases observés sur une surface sont révélateurs des changements des propriétés du matériau examiné (élasticité, viscoélasticité, etc.). Cependant, il est important de noter que la difficulté de cette technique rend l'interprétation de ces déphasages assez délicate (Chen et al. 2002).

Pour mieux détecter la présence du StMg sur la surface des particules de gel de silice, en particulier celles enrobées avec de faibles proportions (1% de StMg), nous avons utilisé le mode contraste de phase associé au mode tapping.

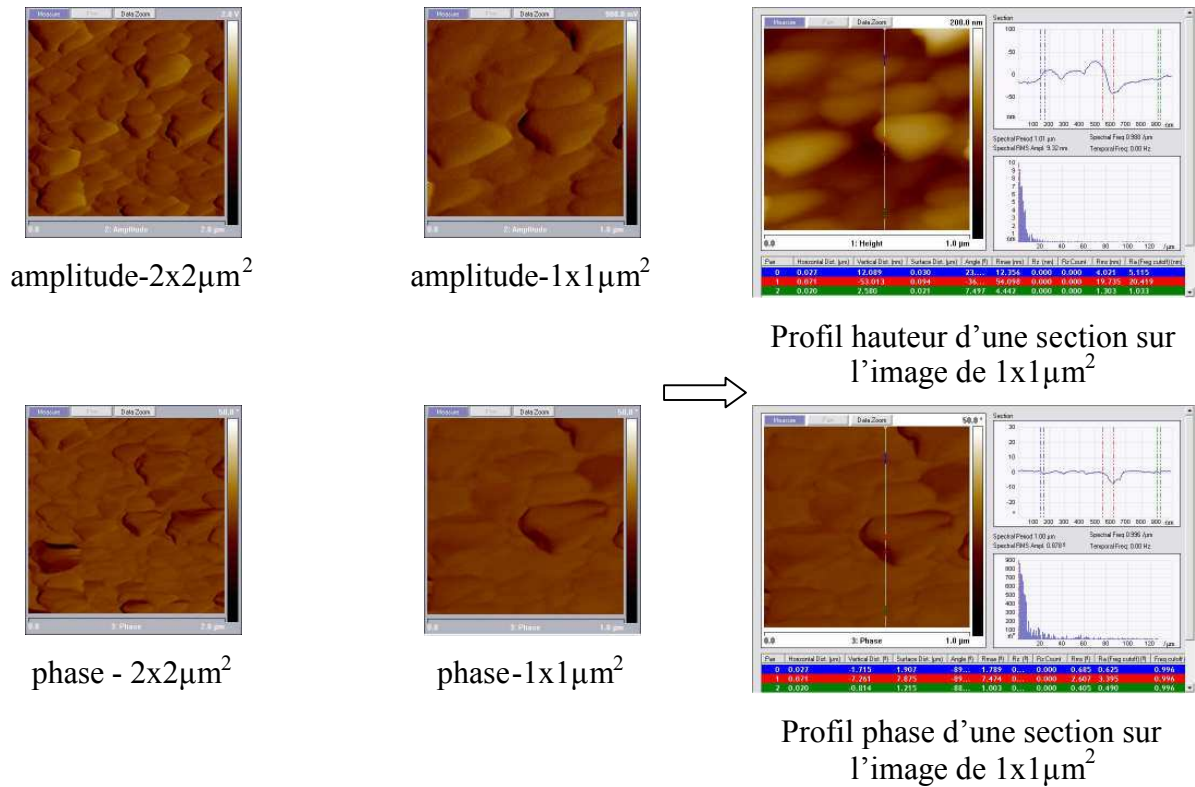
Contrairement au gel de silice de surface plutôt rigide, nous avons supposé que la présence du StMg caractérisé par sa surface molle et sa composition chimique (environ 90% d'acides gras palmitique et stéarique) donnera lieu à des déphasages différents de ceux du gel de silice. Nous allons donc présenter les résultats obtenus pour les poudres de gel de silice et de StMg et les particules enrobées avec 15% et 1% de StMg.

##### **B-1) Analyse du gel de silice**

Sur la figure (III.47), sont présentées les images amplitude et phase réalisées sur le même grain de gel de silice et sur des surface de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  et de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . Les images phase sont très peu contrastées et comparables aux images amplitude.

*L'analyse des profils hauteur et phase sur une même section montre que les déphasages mesurés sont très faibles et de l'ordre de  $10^\circ$ . Ces derniers sont probablement dus uniquement à la topographie de surface (différence de hauteur). Les mêmes observations ont été relevées après analyse de plusieurs sections sur plusieurs images et les déphasages mesurés sont de  $0^\circ$  à  $20^\circ$ .*

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE



**Figure III.47** : images amplitude et phase et analyse des profils hauteur-phase du gel de silice

#### B-2) Analyse du stéarate de magnésium

Contrairement au gel de silice, les images phase obtenues pour le StMg sont fortement contrastées et différentes des images amplitude (Fig. III. 48). L'analyse des profils hauteur et phase sur une même section montre que les déphasages mesurés sont élevés.

*Pour des différences de hauteurs similaires à celles mesurées sur les images obtenues pour le gel de silice, les déphasages enregistrés sont complètement différents. En effet, sur le gel de silice, ces déphasages sont de l'ordre de  $10^\circ$ , alors que pour le StMg, ils sont de l'ordre de  $50^\circ$ . L'existence de ces contrastes sur des zones plutôt planes peut s'expliquer par la variation des propriétés physiques/chimiques du stéarate de magnésium.*

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

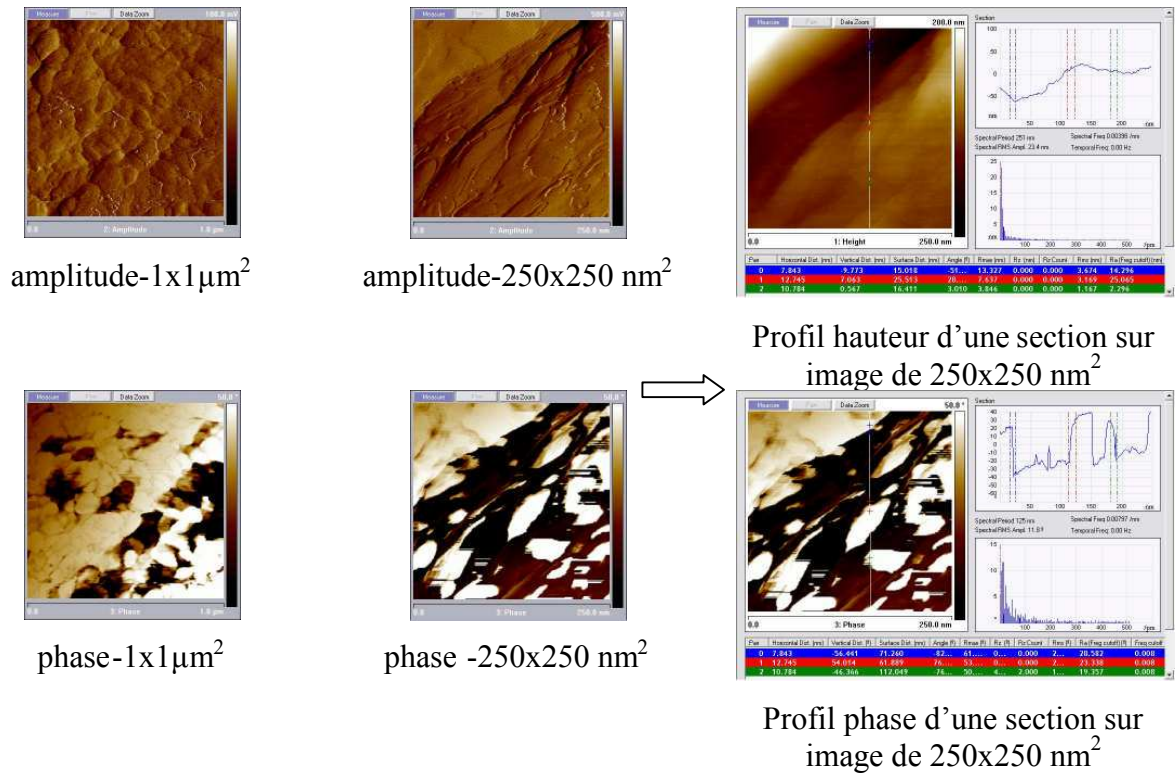


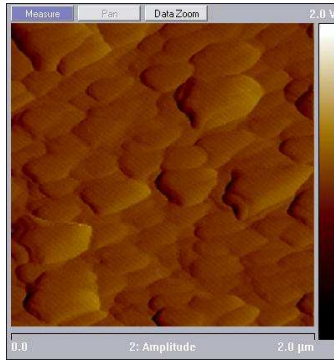
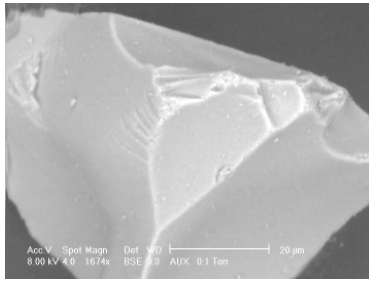
Figure III.48 : images amplitude et phase et analyse des profils hauteur-phase du StMg

#### B-3) Analyse des particules enrobées avec 15% et 1% de StMg

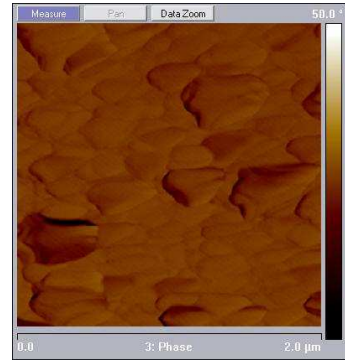
L'analyse des particules enrobées avec 1% et 15% de StMg a montré l'existence de deux niveaux de déphasages, le premier de l'ordre de  $10^\circ$  à  $20^\circ$  et le second de l'ordre de  $50^\circ$ . Pour les particules enrobées avec 1% de StMg, des déphasages supérieurs à  $20^\circ$  ont été observés sur certaines zones (section à l'intérieur du cercle sur les images de la Fig. III. 49). Cependant, les zones provoquant des déphasages similaires à ceux du StMg ( $\sim 50^\circ$ ) sont beaucoup plus nombreuses pour les particules traitées avec 15% de StMg (Fig. III.49).

*La présence de StMg est particulièrement bien détectée par les déphasages observés sur les images phases des particules enrobées (en particulier avec 15% de StMg).*

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

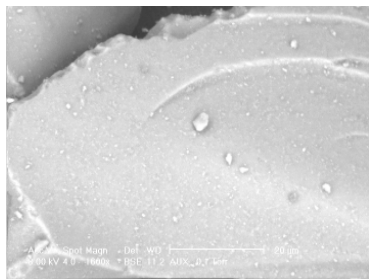


amplitude- $2 \times 2 \mu\text{m}^2$



phase- $2 \times 2 \mu\text{m}^2$

#### Gel de silice

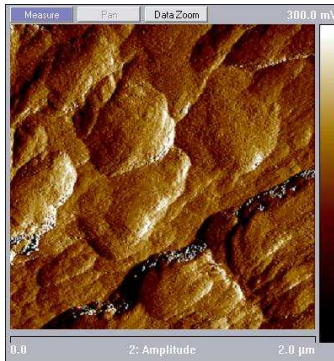
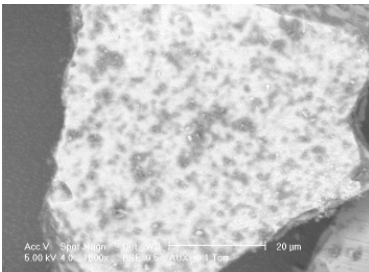


amplitude- $2 \times 2 \mu\text{m}^2$

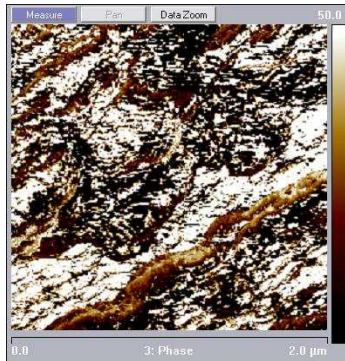


phase- $2 \times 2 \mu\text{m}^2$

#### Particules enrobées avec 1% de StMg



amplitude\_  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$



phase\_  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$

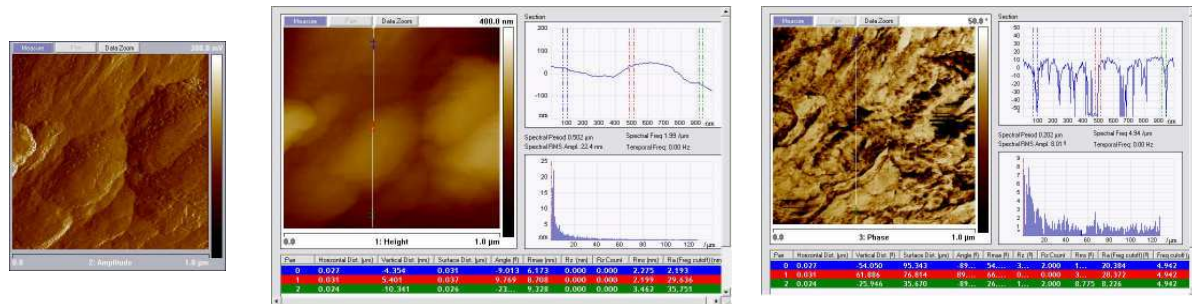
#### Particules enrobées avec 15% de StMg

**Figure III.49 :** Comparaison des images MEBE et des images amplitude et phase du gel de silice et des particules enrobées avec 1% et 15% de StMg

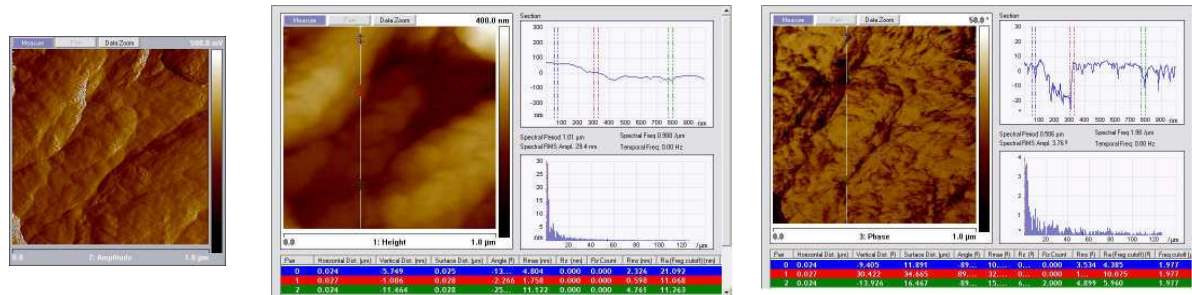
La figure (III. 50) montre les images obtenues sur deux sections de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  appartenant à deux différents grains de gel de silice. Sur la première section, l'analyse des profils de hauteur et de phase (Fig. III. 50), montre que les déphasages enregistrés sur des zones planes avec différences de hauteur de 1 nm à 10 nm, sont aussi importants que ceux mesurées sur le StMg

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

seul (de l'ordre de 50°). Ceci suppose que nous sommes sur une zone enrobée par le StMg. Sur une autre particule de gel de silice, nous observons, pour des différences les mêmes différences de hauteurs, des déphasages allant de 10° à 30°. Ces déphasages peuvent être attribués, d'une part à la topographie de surface, comme pour le gel de silice seul, et d'autre part à la présence très localisée d'un dépôt de StMg.



Images obtenues sur un grain de gel de silice avec des déphasages de 25° à 60°



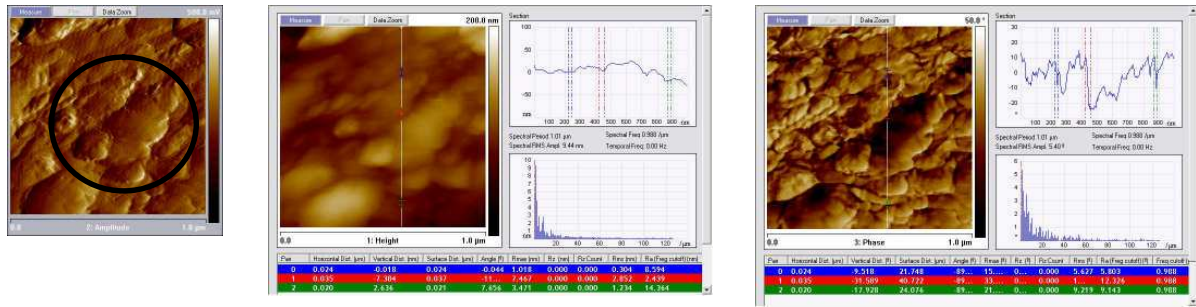
Images obtenues sur un grain de gel de silice avec des déphasages de 10° à 30°

**Figure III.50** : analyses des profils hauteurs et phase sur deux sections de 1x1 μm<sup>2</sup> sur deux particules de gel de silice traitées avec 15% de StMg.

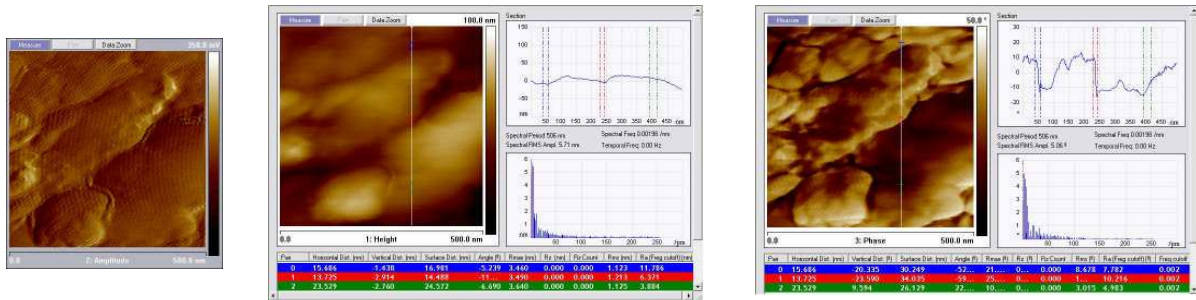
Après analyse de plusieurs grains de gel de silice traités avec 1% de StMg, nous avons observé en particulier sur des sections de 500X500 nm<sup>2</sup>, des déphasages supérieurs à 20°. La figure (III. 51) montre les résultats d'analyse des profils hauteurs et phases obtenue sur le même grain de gel de silice enrobé mais sur des sections de 1x1 μm<sup>2</sup> et 500x500 nm<sup>2</sup>. Sur certaines zones où les différences de hauteur sont faibles (~10 nm), nous supposons que la présence locale d'un dépôt de StMg est à l'origine des déphasages supérieurs à 20°. La présence du StMg sur les particules traitées avec 1% de StMg s'est avérée très faible puisque sur plusieurs zones, aucune différence n'a été observée entre les images hauteur, amplitude et phase.

Des résultats similaires ont été obtenus après analyses de différents échantillons par Veeco Metrology<sup>®</sup>.

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE



Images obtenues sur une section de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  avec des déphasages de  $10^\circ$  à  $30^\circ$



Images obtenues sur une section de  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  avec des déphasages  $> 20^\circ$

Figure III.51 : analyses des profils hauteurs et phase sur deux sections de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  et  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  de la même particule de gel de silice traitée avec 1% de StMg.

La figure (III. 52) montre les résultats obtenus par Veeco Metrology après analyse de plusieurs surfaces de  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  des particules enrobées avec 1% de StMg. Ces images révèlent la présence de surfaces de structure similaire à celle du gel de silice seul, ce qui prouve l'absence de dépôts de StMg. Cependant, il existe des surfaces où les déphasages sont importants et probablement causés par la présence très localisée de couche de StMg.

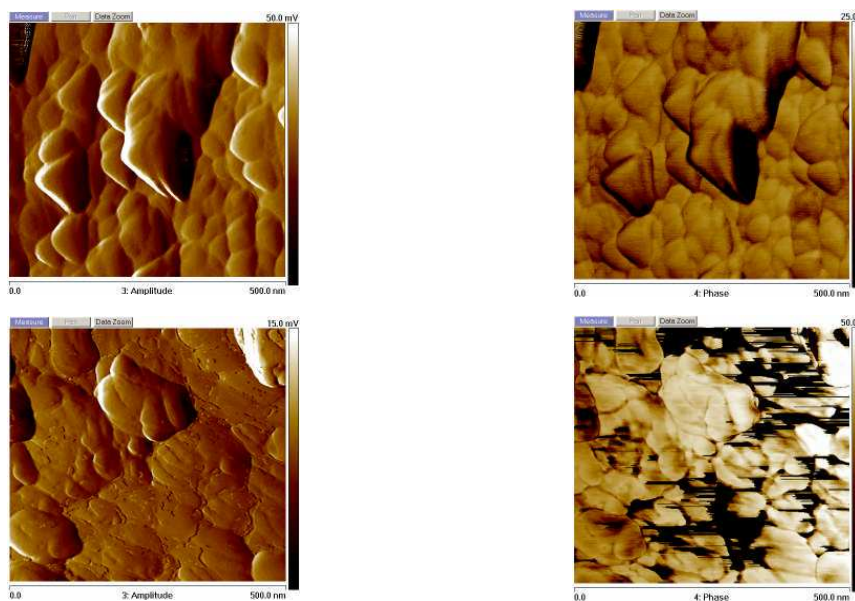


Figure III.52 : images de  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  réalisées par Veeco Metrology sur différents endroits du même échantillon de particules traitées avec 1% de StMg

La comparaison des profils de hauteur et des profils de phase a permis d'estimer l'épaisseur des couches de StMg couvrant localement la surface du gel de silice et provoquant des déphasages supérieurs à 20°. Cette épaisseur va correspondre à une différence de hauteur entre deux points sur une zone à fort contraste de phase.

*Après analyse de plusieurs sections sur différentes images hauteurs et phase des particules enrobées avec différentes fractions massiques de StMg, l'épaisseur mesurée des couches de StMg était de 1 nm à quelques micromètres (~2 µm).*

#### **3.4.3. Mesure des forces d'adhésion entre le StMg et les particules enrobées et non enrobées : mode contact-AFM**

Pour essayer de comprendre les mécanismes de l'enrobage en voie sèche, nous avons estimé important de mesurer les forces d'adhésion entre les particules hôtes et invitées. La microscopie à force atomique offrant cette possibilité, nous avons utilisé en mode contact, une pointe NP en nitrure de silicium de constante de raideur  $k = 0,32 \text{ N.m}^{-1}$  pour mesurer les forces d'adhésion, entre la pointe et les particules enrobées et non enrobée. Une deuxième série d'expériences a consisté en la mesure des forces d'adhésion entre du StMg collé sur le levier de la pointe et les particules enrobées et non enrobées.

La mesure des forces permet aussi d'en déduire les énergies de surface, le module d'Young de l'échantillon. Cependant, pour pouvoir déterminer avec précision l'ensemble de ces caractéristiques, il est important de calibrer la constante de raideur de la pointe. Le module Nanoscope III utilisé pour nos essais, ne permet pas de calibrer les pointes avec une constante de raideur de  $k = 0,32 \text{ N.m}^{-1}$ , nous avons donc pris par défaut, la valeur commerciale.

Nous avons trouvé dans la littérature des études similaires et récentes sur la mesure des forces d'adhésion entre des particules collées à un levier d'une pointe AFM et la surface d'un échantillon (généralement une pastille ou un comprimé de poudre). Adi et al. (2007) dans une étude sur la formulation pharmaceutique des poudres pour inhalation, ont mesuré les forces d'adhésion entre des particules (environ 3) de xinafoate de salmétérol (SX, 2-3 µm) collées au levier d'une pointe de constante de raideur,  $k$  de  $0,067 \text{ N.m}^{-1}$  et différents échantillons de lactose. Les distributions des forces d'adhésion entre les particules de SX collées au levier et les surfaces de 4 différents échantillons étaient réparties sur un large intervalle de valeurs allant de 28 nN à 138,7 nN (Adi et al., 2007). Dans une autre étude sur les propriétés d'adhésion des poudres pharmaceutiques (pour inhalation), Louey et al. (2001), ont déterminé les forces d'adhésion entre une pointe colloïdale (particule sphérique de silice de 10 µm collé



### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

à un levier en nitrure de silicium,  $K = 0,42 \text{ N.m}^{-1}$ ) et des échantillons de lactose. Les forces d'adhésion obtenues sur différents sites d'adhésion variaient de 37,47 nN à 117,48 nN (Louey et al., 2001).

Pour chacun de nos échantillons, les mesures des forces d'adhésion ont été réalisées sur plusieurs particules (environ 60) et 10 courbes de forces ont été mesurées pour chacune d'elles. Un réseau de 10 points espacés de  $2 \mu\text{m}$  (5 colonnes x 2 lignes) a été sondé. Un total de 600 à 700 courbes de force a été obtenu après chaque mesure.

L'analyse des forces s'est portée sur seulement 450 courbes de forces réussies pour chaque échantillon. Les forces d'adhésion pointe/échantillon ont été mesurées pour le gel de silice, le StMg et les particules enrobées avec 15% de StMg. Les mêmes poudres et les particules enrobées avec 1% et 5% de StMg ont été, par la suite, analysées pour déterminer les forces d'adhésion entre le StMg collé au levier de la pointe et chaque échantillon.

Nous allons présenter essentiellement les résultats des forces mesurées entre le StMg collé au levier et les différentes poudres analysées. Une comparaison entre les résultats pointe/échantillons et StMg/échantillons sera par la suite proposée.

Le StMg, a été collé en utilisant une colle rapide (Araldite epoxy resin) après avoir isolé sous un microscope optique, plusieurs grains de StMg. Nous avons essayé de coller le StMg de telle manière à ce qu'il soit symétriquement réparti autour de la pointe (Fig. III. 53). Après les essais de mesure des forces sur les différents échantillons, nous avons vérifié que le StMg était encore sur le levier, comme montré sur la figure (III.53).



100  $\mu\text{m}$

Levier+StMg avant les mesures



100  $\mu\text{m}$

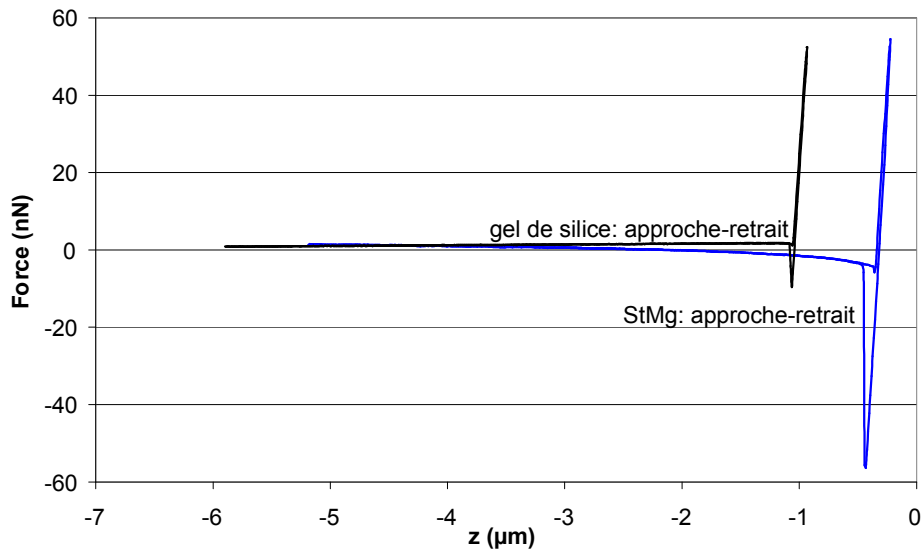
Levier+StMg après les mesures

**Figure III.53** : photo de la pointe+StMg avant et après les essais de mesure de forces d'adhésion sur les différents échantillons.

La figure (III. 54) présente deux exemples représentatifs des courbes de forces mesurées entre le StMg collé au levier de la pointe et les échantillons de gel de silice et de stéarate de magnésium. Chaque courbe de force comporte le tracé de l'approche et le retrait de la pointe

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

(avec StMg) de la surface. La courbe de retrait permet d'accéder directement à la mesure de la force d'adhésion.

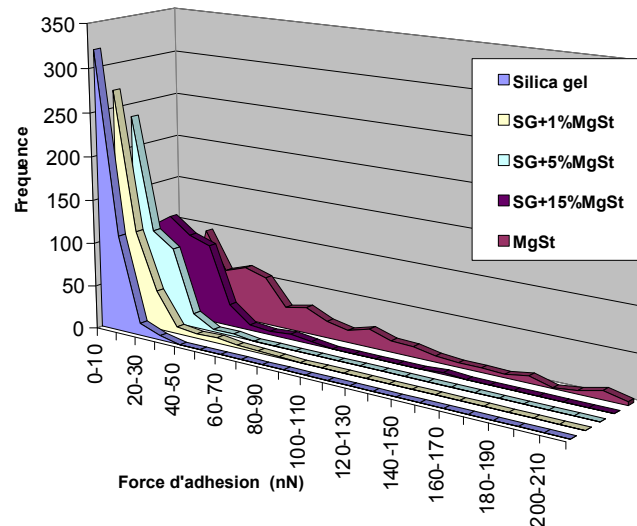


**Figure III.54** : exemples de courbes de forces StMg/gel de silice et StMg/StMg : tracé approche-retrait

La répartition des 450 forces d'adhésion mesurées entre le StMg collé au levier de la pointe et les particules de StMg, était large allant de 20 nN à 220 nN avec une valeur moyenne de 68 nN. Les 450 forces d'adhésion mesurées entre le StMg et le gel de silice, étaient réparties entre 0 nN et 40 nN avec une valeur moyenne de 8 nN. 96% de ces forces (431 valeurs) ont donné de faibles valeurs d'adhésion allant de 0 nN à 20 nN et 4% (19 valeurs) entre 20 nN et 40 nN (Fig. III. 55).

*Il est donc évident que les adhésions entre les particules de StMg de même caractéristiques ayant plus d'affinité entre elles donnent lieu à de plus fortes adhésions contrairement aux interactions entre le StMg et le gel de silice.*

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE



**Figure III.55** : répartition des forces d'adhésion StMg/particules enrobées

De la même manière, nous avons analysé les 450 courbes de forces pour chaque échantillon composé des particules enrobées avec 1%, 5% et 15% de StMg. nous présentons sur la figure (III. 55) la répartition des valeurs des forces d'adhésion entre le StMg collé à la pointe (et le levier) et les particules enrobées. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues pour le StMg et le gel de silice.

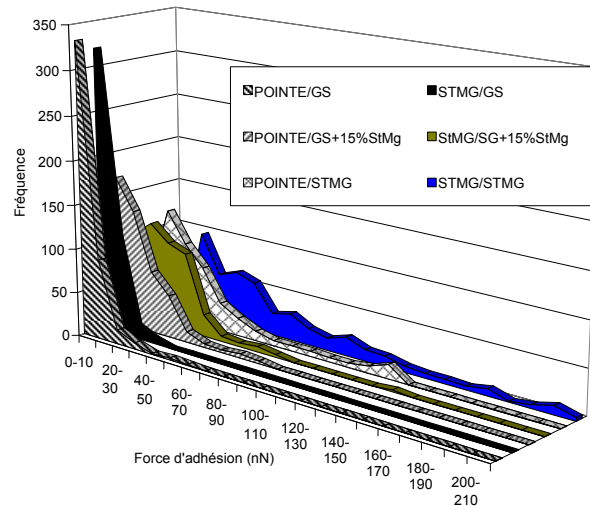
L'enrobage des particules de gel de silice par du StMg semble avoir un important impact sur la répartition des forces d'adhésion entre le StMg et les différents échantillons. En effet, les forces d'adhésion mesurées entre le StMg et les particules enrobées ont tendance à augmenter à mesure que la proportion de StMg utilisée pour l'enrobage des particules hôtes augmente.

Le nombre d'adhésions mesurées entre 0 nN et 20 nN a diminué après enrobage du gel de silice avec du StMg. Rappelons que pour le gel de silice seul, les adhésions étaient à 96% inférieures à 20 nN. Pour les particules enrobées avec 1% de StMg, environ 84,4% des adhésions mesurées (380 valeurs) sont inférieures à 20 nN (et 15,6% des adhésions entre 20 et 90 nN) avec une valeur moyenne d'adhésion de 15 nN. 57,5% des adhésions son mesurées entre 0 nN et 20 nN (340 valeurs) pour les particules enrobées avec 5% de StMg (et 24,4% des adhésions entre 20 et 60 nN) avec une valeur moyenne d'adhésion de 13 nN. Pour les particules enrobées avec 15% de StMg, seulement 48% des adhésions mesurées sont inférieures à 20 nN (216 valeurs) et 52% variaient entre 20 et 150 nN (234 valeurs) avec une valeur moyenne d'adhésion de 26 nN.

Ces mesures marquent la présence significative et de plus en plus importante du StMg à la surface du gel de silice. Les distributions des forces d'adhésion évoluent régulièrement en fonction de la fraction massique de StMg vers celle du StMg pur. Les valeurs mesurées pour

le mélange à 1% de StMg indiquent aussi une modification de la surface par l'ajout d'une faible fraction massique de StMg (1%).

**Pour vérifier la reproductibilité des résultats, nous avons utilisé deux autres pointes de même type sur du gel de silice et des particules enrobées avec 15% de StMg. Les résultats sont regroupés en annexe 05.**



**Figure III.56** : répartition des forces d'adhésion StMg/particules enrobées

La figure (III.56) présente une comparaison entre les répartitions des forces d'adhésion mesurées entre, d'une part la pointe et les différents échantillons (gel de silice, StMg et particules enrobées avec 15% de StMg) et d'autre part, entre le StMg collé à la pointe et les mêmes échantillons.

Pour le gel de silice, les deux répartitions semblent similaires. Dans les deux cas, plus de 300 valeurs d'adhésions mesurées sont inférieures ou égales à 10 nN. Cependant, nous avons relevé dans le cas des adhésions pointe/gel de silice, quelques valeurs entre 40 et 70 nN (soit 4 valeurs sur un total de 450 adhésions). Les forces d'adhésion entre la pointe et le StMg se répartissent sur des valeurs entre 0 et 140 nN avec 75% des adhésions entre 0 et 40 nN et seulement 7% supérieures à 100 nN. La répartition de ces forces semble plus étendue entre le StMg collé à la pointe et les particules de StMg. les valeurs des adhésions sont plus élevées puisque 21% des ces valeurs sont supérieures à 100 nN (jusqu'à 210 nN).

***Comme dans le cas des adhésions mesurées entre le StMg et les particules enrobées avec 15% de StMg, les forces mesurées entre la pointe et les particules enrobées augmentent et tendent vers des valeurs proches de celles mesurées pour le StMg seul.***

#### 3.4.4. Conclusions et discussions des résultats AFM

Nous avons pu mettre en évidence par l'étude des contrastes de phase en mode tapping, La présence du StMg sur la surface des particules de gel de silice après enrobage avec différentes proportions de StMG. Le StMg à la surface du gel de silice provoque des déphasages supérieurs à  $20^\circ$ . L'analyse des contrastes de phases sur plusieurs images obtenues pour les particules enrobées, a montré une présence locale du StMg à la surface du gel de silice, même après enrobage avec 1% de StMg. Le nombre de surface ou de zones provoquant des déphasages supérieurs à  $20^\circ$  augmente avec l'augmentation de la proportion massique de STMg.

Le StMg forme des couches minces d'épaisseur allant de 1 nm à environ  $2 \mu\text{m}$  à la surface des particules de gel de silice.

L'analyse en mode contact des forces d'adhésion entre le StMg collé au levier de la pointe est les différents échantillons de gel de silice pur, de StMg pur et des particules enrobées avec 1%, 5% et 15% de StMg, a révélé une large répartition des forces d'adhésion entre les particules de StMg avec une valeur moyenne de 68 nN. Les adhésions entre le StMg et le gel de silice sont beaucoup plus faibles avec une valeur moyenne de 8 nN. Les forces mesurées pour les particules enrobées augmentent à mesure que la fraction massique de StMg augmente.

Les répartitions des forces d'adhésion pour les particules enrobées montrent encore une fois, la présence locale du StMg à la surface des particules de gel de silice, même pour la plus faible fraction massique de StMg utilisé (1%).

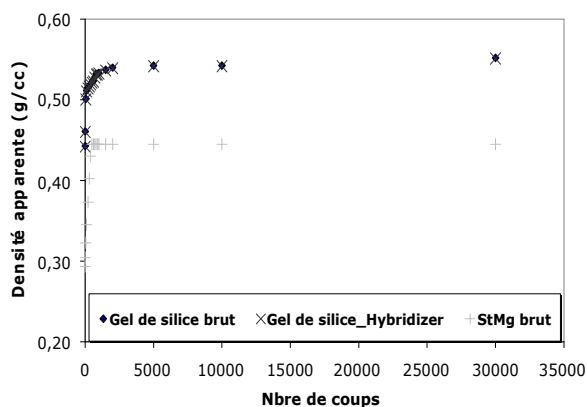
Il serait intéressant aussi de voir l'influence de la rugosité de surface sur les adhésions entre le StMg et le gel de silice enrobé et non enrobé. L'exploitation des résultats et des distributions des forces d'adhésion entre le StMg et les particules enrobées pourra peut être donner une quantification des recouvrements de surface par le StMg.

#### 3.4.5. Effet de l'enrobage sur la coulabilité des particules de gel de silice

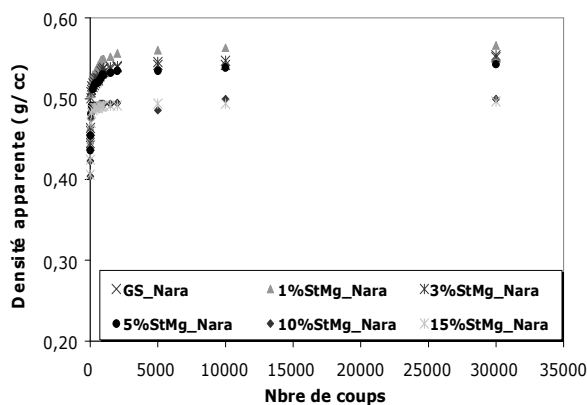
La coulabilité des particules de gel de silice enrobées et non enrobées a été étudiée par la mesure de la densité tassée en utilisant un volumétre Erweka. La méthode de mesure est expliquée dans le chapitre précédent (II). Les propriétés d'écoulement des poudres ont été évaluées par les indices de coulabilité de Carr (IC (%), Equation II.3) et les rapports d'Haussner (RH, Equation II.4).

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

Initialement, la poudre de gel de silice présente une bonne coulabilité ( $IC=15,2$ ,  $RH=1,18$ ) contrairement au stéarate de magnésium ( $IC=34,10$ ,  $RH=1,52$ ). La variation de la densité apparente (masse de l'échantillon / le volume mesuré) en fonction du nombre de coups du gel de silice avant et après traitement dans l'Hybridizer à  $4800 \text{ tr.min}^{-1}$  (Fig. III.57), ne présente aucune différence. Le traitement du gel de silice seul dans l'Hybridizer ne semble pas donc affecter sa coulabilité comme montré par les indices  $IC$  et  $RH$  sur le tableau (III.1).



**Figure III.57:** Evaluation de la coulabilité du gel de silice après traitement dans l'Hybridizer



**Figure III.58:** Evaluation de la coulabilité des particules enrobées avec différentes proportions de StMg.

Après enrobage des particules hôtes avec différentes proportions de StMg, nous pouvons observer sur la figure (III.58) la variation progressive des densités des différents mélanges. La densité atteint une valeur constante avec l'augmentation du nombre de coups.

La coulabilité du gel de silice n'est pas significativement affectée après enrobage avec de faibles proportions massiques de StMg : 1%, 3% et 5% et reste de bonne qualité, comme indiqué par les valeurs de l'indice de Carr et du rapport d'Hausner regroupées dans le tableau (III.1). L'augmentation de la teneur en StMg (10% et 15%) engendre une diminution de la densité des mélanges et leur coulabilité devient médiocre.

**Tableau III.1** : Valeurs de l'indice de Carr et du rapport d'Hausner des particules enrobées

Échantillons	Indice de Carr (IC%)	Rapport d'Hausner (RH)	Coulabilité
GS-brut	15,2 ± 0,02	1,2 ± 0,01	Bonne
GS-Hybridizer	15,2 ± 0,04	1,2 ± 0,02	Bonne
1% StMg	15,5 ± 0,05	1,2 ± 0,01	Bonne
3% StMg	17 ± 0,05	1,2 ± 0,01	Bonne
5% StMg	17,6 ± 0,03	1,2 ± 0,01	Bonne
10% StMg	18,2 ± 0,02	1,2 ± 0,005	Médiocre
15% StMg	18,2 ± 0,01	1,2 ± 0,003	Médiocre
StMg	34,1 ± 0,04	1,5 ± 0,02	Mauvaise

**3.4.6. Modification de l'affinité vis-à-vis de l'eau du gel de silice après enrobage avec du StMg dans l'Hybridizer**

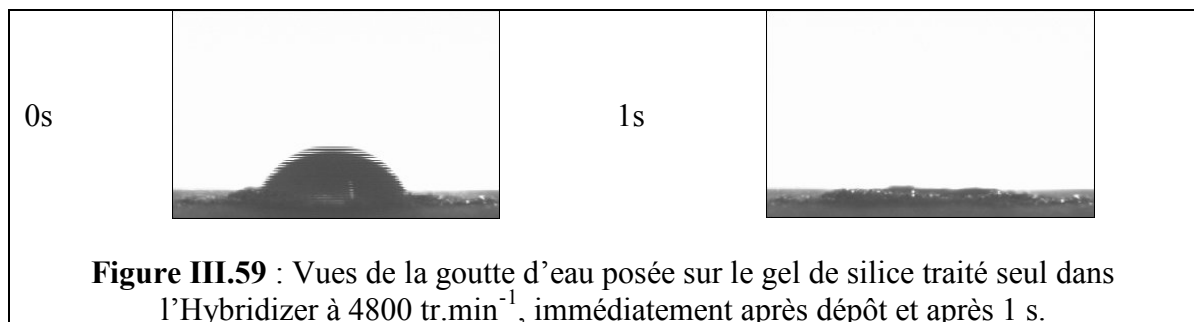
Le gel de silice se caractérise par sa grande capacité d'adsorption de l'humidité (vapeur d'eau). Nous pouvons envisager que l'enrobage des particules de gel de silice hydrophile par des particules de stéarate de magnésium hydrophobe réduira l'affinité vis – à – vis de l'eau du gel de silice et rendra sa surface hydrophobe. Pour vérifier l'apport de l'enrobage des particules du gel de silice, l'affinité pour l'eau des échantillons avant et après enrobage a été évaluée par deux techniques :

- Le test de la goutte d'eau posée (voir chapitre II).
- Le Système Dynamique de Sorption de Vapeur : DVS (voir chapitre II)

**a) test de la goutte d'eau posée**

Le principe de la méthode est de déposer une goutte d'eau sur un lit de poudre et d'observer le son comportement au contact du lit de poudre.

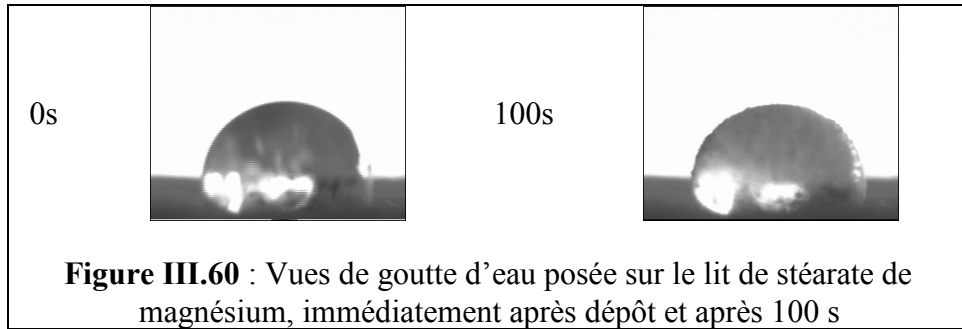
Pour étudier la mouillabilité, une goutte d'eau de 10 µl et d'environ 3 mm de diamètre (goutte sphérique), est déposée sur la surface de chaque lit de poudre préparé pour les particules de gel de silice enrobées et non-enrobées.



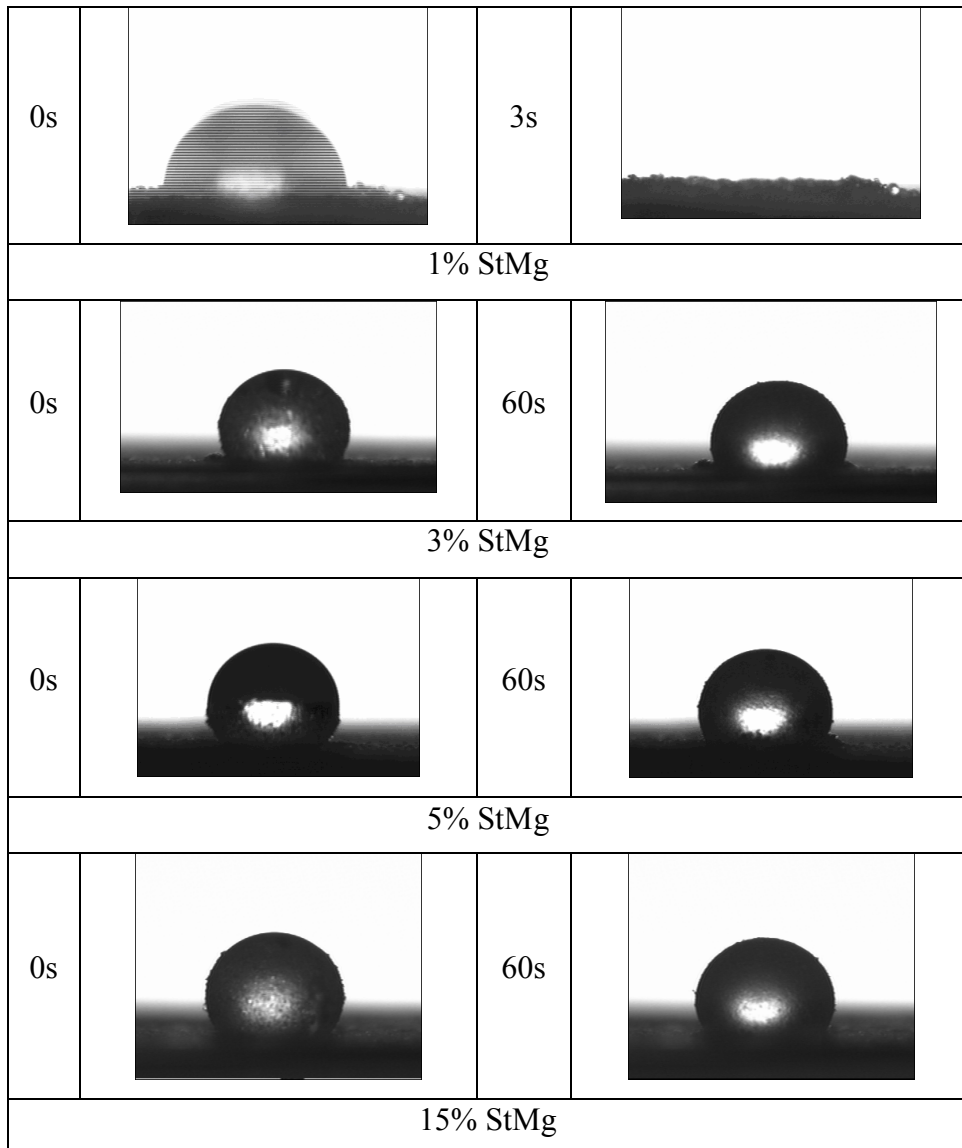
**Figure III.59** : Vues de la goutte d'eau posée sur le gel de silice traité seul dans l'Hybridizer à 4800 tr.min<sup>-1</sup>, immédiatement après dépôt et après 1 s.

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

La figure (III.59) montre que pour le gel de silice traité seul, la goutte d'eau est immédiatement absorbée sur la surface du lit de poudre en raison de la grande affinité entre le gel de silice et l'eau.



Sur la figure (III.60) et contrairement au gel de silice, la goutte d'eau reste sur la surface du lit de poudre de stéarate de magnésium même après 100 s. Le StMg est hydrophobe.



**Figure III.61** : vues de la goutte d'eau sur les lits de gel de silice enrobé avec 1%, 3%, 5% et 15% de StMg



### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

La figure (III.61) regroupe les images de la goutte d'eau sur les lits de poudre des particules de gel de silice enrobées avec 1%, 3%, 5% et 15% (m/m) de StMg à 4800 tr.min<sup>-1</sup>, à deux instants différents.

Nous observons que la goutte d'eau sur les lits de poudre des particules de gel de silice enrobées à 3%, 5% et 15% (m/m) de StMg n'est pas absorbée et reste sur la surface.

*Ces observations traduisent l'enrobage des particules de gel de silice et suppose la réduction de sa mouillabilité et son affinité vis-à-vis de l'eau liquide.*

Le gel de silice enrobé avec 1% de StMg, montre un comportement similaire à celui de la goutte d'eau posée sur le lit de gel de silice traité seul. La goutte est, en effet, absorbée instantanément à la surface du lit. Nous pouvons supposer qu'une telle teneur en StMg n'est pas suffisante pour enrober efficacement les particules de gel de silice et former une couche homogène couvrant leur surface. Les valeurs de l'angle de contact et de travail d'adhésion moyennées sur trois mesures et décrivant les interactions entre deux différentes phases (le travail nécessaire pour extraire la goutte d'eau de la surface du lit de poudre), sont regroupées sur le tableau ci-dessous (III.5).

**Tableau III.2 :** Valeurs mesurées de l'angle de contact à  $t = 0$  set du travail d'adhésion

Échantillons	Angle de contact moyen ( $\theta^\circ$ )	Wadh (mN/m)
Gel de silice_Nara	15,2 ± 3,3	143 ± 1,6
1% StMg	70 ± 7,1	98 ± 12,0
3% StMg	110 ± 5,4	48 ± 4,6
5% StMg	112 ± 4,8	46 ± 8,0
15% StMg	116 ± 3,3	41 ± 5,3
StMg	125 ± 6,2	31 ± 9,1

Ces valeurs, montrent que l'angle de contact entre le lit de poudre et la goutte d'eau augmente avec l'augmentation de la teneur en StMg et s'approche de celui du stéarate de magnésium seul (125°). Le travail d'adhésion (Wadh) diminue à mesure que la teneur en StMg augmente. La goutte d'eau reste, en effet, à la surface des lits de poudre pour une teneur en stéarate de magnésium supérieure ou égale à 3% (m/m).

*Il est important de noter que même pour le mélange à 1% de StMg, l'angle de contact a augmenté et le travail d'adhésion a diminué. Ceci peut d'une certaine manière, supposer*

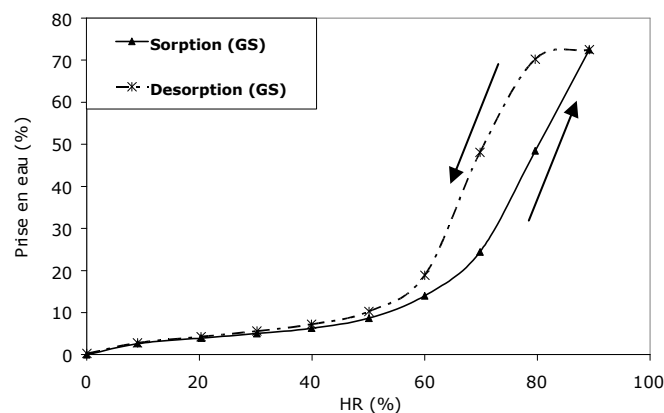
*un recouvrement de surface des particules de gel de silice non uniforme et insuffisant pour réduire considérablement son affinité vis-à-vis de l'eau liquide.*

Ce résultat rejoint aussi les conclusions de l'étude AFM sur les interactions StMg collé à la pointe et surface des particules enrobées avec 1% de StMg.

Cependant, il faut considérer que l'angle de contact mesuré entre la goutte d'eau posée et le lit de poudre dépend aussi de la rugosité de surface des particules formant les différents lits de poudre étudiés.

#### **b) Caractérisation par DVS**

Afin de déterminer les isothermes d'adsorption - désorption de vapeur d'eau du gel de silice traité à  $4800 \text{ tr.min}^{-1}$ , du stéarate de magnésium et des particules de gel de silice enrobées avec différentes proportions de StMg, nous avons utilisé le Système Dynamique de Sorption de Vapeur (DVS). Avant l'exposition des échantillons ( $\sim 100 \text{ mg}$ ) aux variations de l'humidité relative, une ligne de base de la masse sèche a été établie à 0% d'humidité relative. Les isothermes ont été alors mesurées à  $25^\circ\text{C}$  pour des humidités relatives allant de 0% à 90% avec un incrément de 10%.

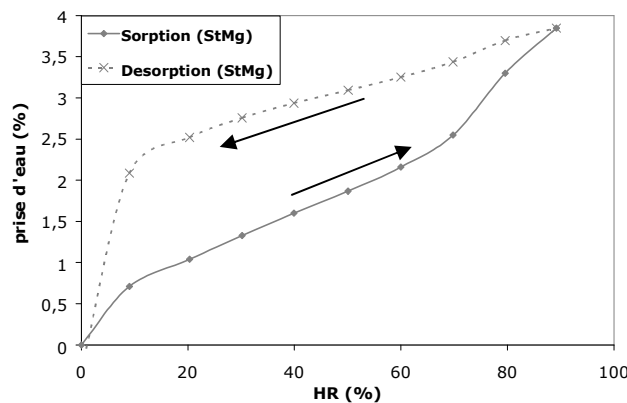


**Figure III. 62:** Isothermes d'adsorption – désorption de la vapeur d'eau à  $25^\circ\text{C}$  du gel de silice

Les figures (III.62) et (III.63) présentent, respectivement, les isothermes d'adsorption/désorption de la vapeur d'eau du gel de silice et du stéarate de magnésium.

La prise d'eau ( $\Delta m/m_0$ ) augmente avec l'augmentation de l'humidité relative pour les deux échantillons. Cependant, le gel de silice adsorbe beaucoup plus d'humidité en raison de sa grande capacité d'adsorption. Les prises d'eau semblent être progressives, au début, et deviennent plus importantes à partir de 60% jusqu'à atteindre une masse totale adsorbée (%) dépassant les 60% lorsque l'humidité relative atteint un palier de 90%. Le stéarate de

magnésium, de nature hydrophobe, adsorbe progressivement la vapeur d'eau pour atteindre environ 4% lorsque l'humidité relative atteint un palier de 90%.



**Figure III.63:** Isothermes d'adsorption – désorption de la vapeur d'eau à 25°C du stéarate de magnésium

Les deux isothermes présentent des hystérésis assez prononcées en particulier pour le stéarate de magnésium. Ces hystérésis reflètent la désorption partielle de la vapeur d'eau à la surface, à 25°C (température de détermination de ces isothermes).

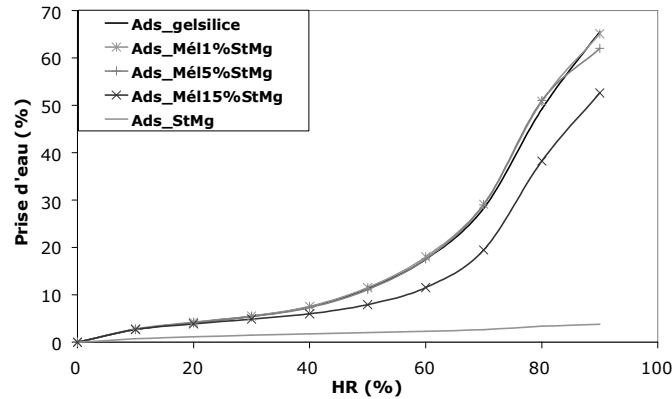
La figure (III. 64) présente les isothermes de sorption de la vapeur d'eau à 25°C, des particules de gel de silice enrobées avec différentes fractions massiques de StMg comparés au gel de silice seul. Les prises d'eau des particules enrobées sont mesurées par rapport à la masse du mélange. Nous pouvons observer que le gel de silice traité avec du StMg continue d'adsorber des quantités importantes de vapeur d'eau, comme pour le gel de silice seul.

Afin de voir l'effet de l'enrobage du gel de silice avec du STMg sur son adsorption de vapeur d'eau, les prises d'eau totales des particules enrobées ont été ramenées à la masse du gel de silice dans les mélanges.

Connaissant les fractions massiques réelles de StMg dans les mélanges (estimation par TG-DSC), nous avons calculé la masse du gel de silice ( $m_0$  (silice)) par soustraction de celle du StMg de la masse sèche du mélange ( $m_0$  (mélange)). La prise totale d'eau ramenée alors à la

masse du gel de silice dans le mélange est :

$$\frac{\Delta m}{m_0} = 100 \times \left( \frac{(m - m_0(\text{mélange}))}{m_0(\text{silice})} \right).$$



**Figure III. 64:** Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C du gel de silice et du gel seul et enrobé avec différentes proportions de StMg

La quantité totale d'eau adsorbée par le gel de silice brut est d'environ 65,6%. Après enrobage avec 1%, la prise d'eau du gel de silice ne change pratiquement pas puisqu'elle est de 65,4%. L'enrobage du gel de silice avec 5% et 15% de StMg entraîne des diminutions de la prise d'eau totale d'environ 2,3% ( $\Delta m/m_0 \approx 64,1\%$ ) pour 5% de StMg et de 12,5% ( $\Delta m/m_0 \approx 57,4\%$ ) pour 15% de StMg.

*Les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau déterminées à 25°C du gel de silice brut et enrobé, ne semblent pas suffisantes pour fournir des informations sur la réduction de l'affinité vis-à-vis de l'eau du gel de silice après traitement avec du StMg.*

Il serait beaucoup plus intéressant d'étudier les cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau à différentes humidités relatives, du gel de silice avant et après traitement avec du StMg hydrophobe. La détermination des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à différentes températures sera probablement aussi un moyen pertinent pour suivre l'effet de l'enrobage avec du StMg sur l'affinité-vis-vis de l'eau du gel de silice (Lazgheb, 2006).

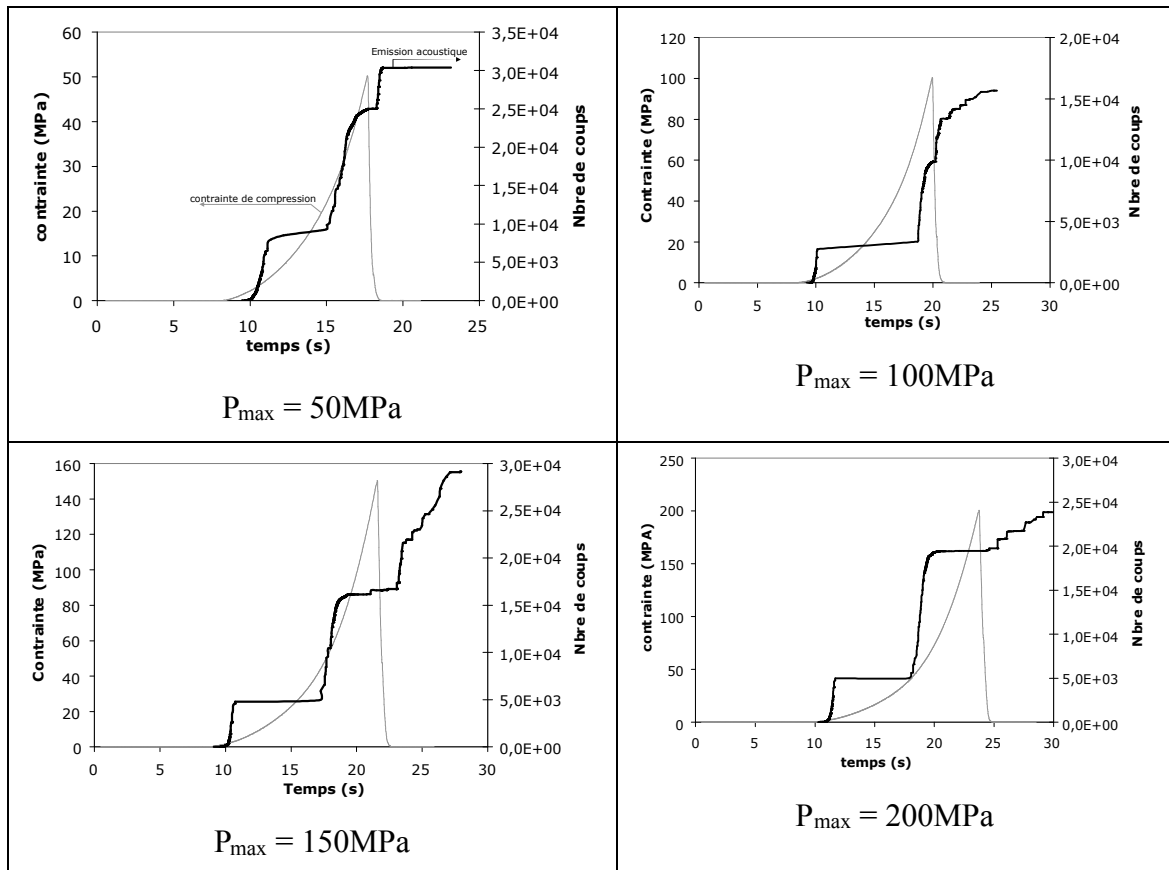
#### **3.4.7. Etude de la compression couplée à l'émission acoustique du gel de silice avant et après enrobage**

Nous présentons ici les résultats obtenus par compression uniaxiale couplée à l'émission acoustique du gel de silice avant et après enrobage avec 15%(m/m) de StMg.

Les particules de gel de silice enrobées et non-enrobées ont subi un cycle de compression pour différentes pressions de compression: 50, 100, 150 et 200 MPa. Pour chacune de ces pressions les émissions acoustiques ont été enregistrées.

#### *Gel de silice traité seul dans l'Hybridizer*

Les courbes représentant le nombre cumulé de coups (émission acoustique) et la pression de compression au cours du temps obtenus pour le gel de silice traité seul dans l'Hybridizer à  $4800 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 5 min sont présentées sur la figure (III. 65). Pour chaque contrainte, nous avons réalisé trois essais de compression. La comparaison de ces deux courbes permet d'identifier, par les émissions acoustiques, les différents phénomènes se produisant durant la compression.



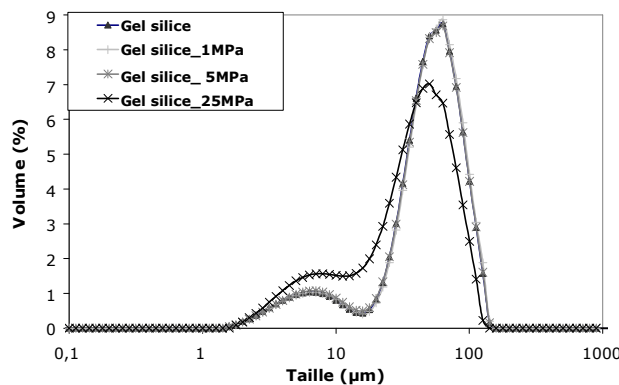
**Figure III. 65 :** Émission acoustique (nombre de coups) et pression de compression du gel de silice en fonction du temps

Pour chaque contrainte de compression appliquée sur le gel de silice, on a enregistré trois émissions acoustiques. Les deux premières durant la compression et la troisième émission à la descente en pression (retrait du poinçon) Le tableau (III.3) regroupe le début et la fin des deux premières émissions acoustiques enregistrées pour chaque contrainte de compression.

**Tableau III.3 :** début et fin des émissions acoustiques pour chaque pression de compression

Contrainte (MPa)		50	100	150	200
Emission	1	0 - 14 MPa	0 - 17 MPa	0 - 26 MPa	0 - 41 MPa
acoustique	2	15 – 43 MPa	20 – 60 MPa	27 – 86 MPa	42 -161 MPa

Au début de la compression, l'émission acoustique enregistrée est probablement provoquée par un réarrangement des grains du gel de silice et un début de fissuration des particules. En effet, une analyse granulométrique à différentes pressions de compression (Fig. III.66) montre que la taille des particules de gel de silice diminue pour des pressions  $\geq 25$  MPa.



**Figure III.66 :** Distributions de taille en volume du gel de silice avant et après compression.

La fragmentation des grains semble se poursuivre donnant ainsi la seconde émission acoustique enregistrée. Au cours de la descente en pression et même après, à pression nulle, une troisième émission acoustique est enregistrée traduisant un réarrangement ou fissuration qui font suite aux relaxations des contraintes radiales.

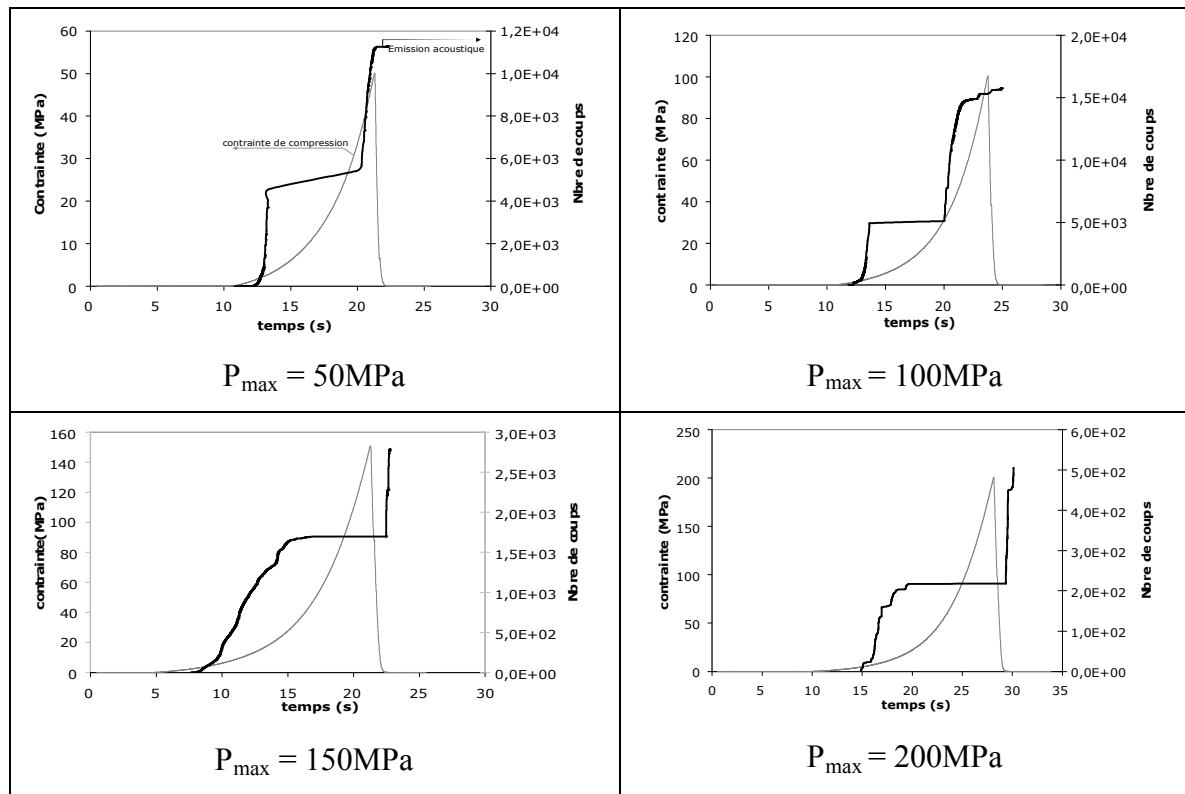
***Particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg***

Après enrobage des particules de gel de silice avec 15% de StMg, le nombre de coups total enregistré par émission acoustique pour chaque pression de compression est réduit comme montré sur la figure (III.67). En effet, pour le gel de silice, il y a émission de l'ordre de  $10^4$  coups, alors que pour les particules enrobées, c'est de l'ordre de  $10^3$  en moyenne.

La troisième émission acoustique enregistrée pour le gel de silice au cours de la descente en pression n'apparaît plus pour les particules enrobées. En effet, à 50 et 100 MPa, on peut clairement voir sur la figure (III. 67) deux émissions acoustiques liées au réarrangement et à la fragmentation ou fissuration des grains. Il est donc probable que le StMg connu pour être

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

utilisé comme lubrifiant dans la formulation des comprimés pharmaceutiques atténue le frottement entre les grains.



**Figure III.67 :** Emission acoustique (nombre de coups) et pression de compression des particules de gel de silice enrobées

Pour des pressions de compression de 150 et 200 MPa, une seule et importante émission acoustique est enregistrée pendant la compression de la poudre comme le montre le tableau (III.4) relatif aux particules enrobées avec 15% de StMg.

**Tableau III.4 :** début et fin des émissions acoustiques pour chaque pression de compression

Contrainte (MPa)		50	100	150	200
Emission acoustique	1	0 - 22 MPa	0 - 29 MPa	3 - 89 MPa	5 - 91 MPa
	2	28 - 50 MPa	30 - 91 MPa	/	/

#### *Evolution de la porosité et de la surface spécifique des particules enrobées et non-enrobées*

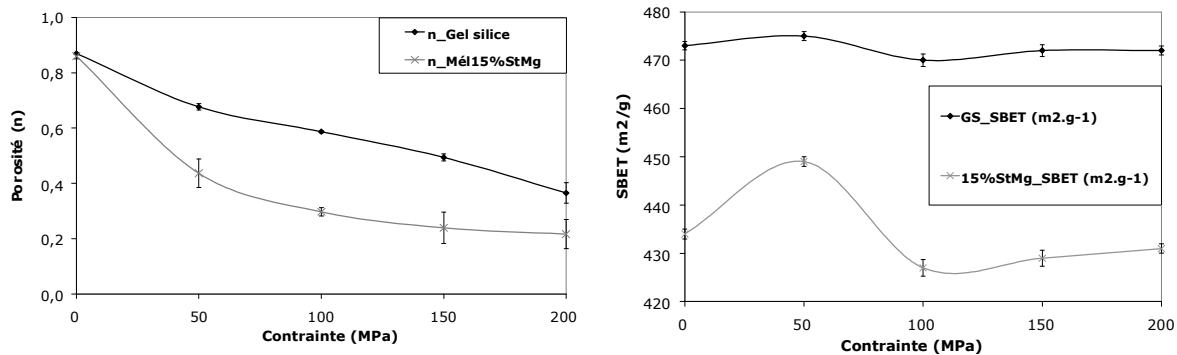
Pour mieux interpréter les courbes des émissions acoustiques enregistrées pour le gel de silice traité seul et avec 15% de StMg, nous avons suivi l'évolution de la porosité et de la surface spécifique des échantillons en fonction de la pression de compression. La surface spécifique de la poudre et de chaque compact a été déterminée par application du modèle BET à 6 points en utilisant un appareil ASAP 2010 de Micromeritics après dégazage de chaque échantillon à

100°C pendant au moins 4 heures. La porosité sous pression ( $n$ ) a été calculée pour chaque compact obtenu par la relation suivante :

$$n = \frac{V_p}{V_{app}} = \frac{V_{app} - V_s}{V_{app}} = 1 - \frac{m_s}{\pi \times r^2 \times \rho_s \times \Delta l} \quad (III.2)$$

Avec  $V_p$  le volume poreux,  $V_{app}$  le volume apparent,  $V_s$  le volume solide,  $m_s$  la masse du solide,  $r$  le rayon intérieur de la matrice,  $\rho_s$  la masse volumique du solide et  $\Delta l$  la hauteur du compact.

Néanmoins, avant de présenter les résultats du suivi de l'évolution de la porosité et de la surface spécifique, il est important de noter que les comprimés obtenus par compression à différentes pressions étaient friables. Il était donc difficile de mesurer la surface spécifique.



**Figure III. 68:** évolution de la porosité et de la surface spécifique du gel de silice traité seul dans l'Hybridizer et avec 15% de StMg.

La figure (III.68) présente l'évolution de la porosité et de la surface spécifique du gel de silice traité seul dans l'Hybridizer et avec 15% de StMg.

Nous remarquons, dans un premier temps, que l'enrobage des particules du gel de silice réduit la surface spécifique. En effet, à partir des images MEBE et des analyses AFM des particules enrobées avec 15% de StMg, les particules invitées semblent former des couches minces discontinues sur la surface des particules hôtes couvrant en partie les pores externes. La variation de la surface spécifique, pour les particules enrobées et non enrobées, croît dans un premier temps jusqu'à 50 MPa, puis elle diminue pour atteindre une valeur plutôt constante. L'augmentation de la surface spécifique semble être plus importante pour les particules de gel de silice enrobées. Or, les phénomènes qui font croître la surface spécifique sont la fragmentation des grains, ou la fissuration intergranulaire ou intragranulaire du comprimé. Ceci correspond donc à une partie de l'émission acoustique observée précédemment.



Les courbes de la porosité en fonction de la pression de compression pour le gel de silice traité seul et avec 15% de StMg montrent une diminution de cette dernière à mesure que la contrainte augmente. *Pour les particules enrobées, la porosité sous pression diminue d'une manière plus importante que pour le gel de silice jusqu'à atteindre des valeurs assez proches à partir de 100 MPa.* Cette variation est susceptible de traduire, d'une part, le caractère peu compressible du gel de silice puisque la porosité varie plus lentement et d'autre part, une sensible amélioration de la compressibilité après traitement des particules avec 15% de StMg. *Cette amélioration paraît, cependant, importante mais pas suffisante pour obtenir des comprimés solides ou peu friables.*

#### 3.5. Conclusions

Dans l'étude de l'enrobage des particules de gel de silice avec différentes fractions massiques de stéarate de magnésium dans l'Hybridizer Nara, nous avons dans un premier temps déterminé les conditions opératoires en étudiant l'influence de la vitesse de rotation sur le traitement des particules hôtes seules et sur l'enrobage des particules avec différentes fractions massiques de stéarate de magnésium.

Diverses méthodes de caractérisation ont été utilisées pour analyser les poudres avant et après enrobage. Les observations au microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) nous ont permis de mettre en évidence et d'évaluer qualitativement l'enrobage des particules de gel de silice par les particules de stéarate de magnésium.

En raison des pertes de produits engendrées dans l'Hybridizer, il nous a semblé important d'estimer les proportions réelles en stéarate de magnésium dans les mélanges après enrobage. La calorimétrie différentielle à balayage, couplée à la thermogravimétrie nous a permis d'avoir des estimations quantitatives du stéarate de magnésium restant dans le mélange après enrobage.

Les forces de liaisons entre les particules hôtes et invitées ont été évaluées à partir du granulomètre laser. Il était difficile d'observer un détachement des particules de stéarate de magnésium de la surface des particules de gel de silice même à la plus grande pression d'air de dispersion. La comparaison avec des mélanges physiques préparés par simple agitation manuelle avec les mêmes proportions de stéarate de magnésium, nous a démontré la présence de populations de taille proche de celle du StMg dans les mélanges physiques contrairement aux mélanges préparés dans l'Hybridizer. Ceci nous conduit à penser que les interactions entre les particules hôtes et invitées traitées dans l'Hybridizer étaient les plus fortes. Cependant, il est important de préciser que la non obtention de distributions de taille

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

similaires à celle du StMg seul même pour les pressions d'air de dispersion les plus élevées peut être aussi attribuée à la présence d'un nombre plus important de particules fines de gel de silice dans les différents mélanges.

L'étude par microscopie à force atomique (AFM) vient compléter d'une part, les observations MEBE et d'autre part, l'évaluation des forces d'adhésion entre les particules de gel de silice et le stéarate de magnésium.

La topographie de surface des particules enrobées et non enrobées a été analysée en mode tapping montrant une structure régulière composée de microbilles de silice pour la poudre de gel de silice et une topographie beaucoup plus variable pour les particules de StMg.

Après traitement mécanique des particules hôtes avec différentes proportions de StMg, la topographie de surface a été modifiée puisque la structure régulière caractérisant la poudre brute de gel de silice n'a pas pu être observée ou très peu (sur certaines zones).

L'analyse des contrastes de phase associée au mode tapping nous a permis de mettre en évidence deux niveaux de déphasage. Le premier de 0 à 20° que nous avons essentiellement attribué aux pentes de la surface des particules (différences de hauteur) et le second supérieur à 20° probablement lié à la présence du StMg à la surface des particules de gel de silice. En effet, l'analyse des contrastes de phase du StMg seul a donné lieu à des angles de déphasages dépassant sur certaines sections, les 50° et de larges différences entre les images hauteur, amplitude et phase enregistrées simultanément. Ces déphasages sont probablement causés par la différence des propriétés physiques/chimiques du StMg. le gel de silice présentant une surface rigide a provoqué de faibles déphasages d'environ 10° à 20°. Les images hauteur, amplitude et phase étaient comparables.

Ces deux niveaux de contrastes de phase ont été observés sur les images enregistrées pour les particules enrobées avec 1%, 5% et 15% de StMg. L'analyse de plusieurs sections sur ces différentes images et la comparaison des profils hauteur et phase déterminés pour chaque section nous a permis de différencier et d'expliquer les deux niveaux de contrastes de phases par la topographie de surface ou la présence locale du StMg à la surface des particules de gel de silice.

L'évaluation des forces d'adhésion entre le StMg collé à la pointe et les particules enrobées et non enrobées a montré que les adhésions entre les particules de StMg étaient beaucoup plus importantes et réparties sur une large gamme allant jusqu'à 220 nN. Alors que de faibles adhésions de l'ordre de 10 nN ont été mesurées entre le StMg et le gel de silice.

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

Les observations MEBE et l'analyse AFM (images et courbes de force) des échantillons de gel de silice enrobé et non enrobé, nous ont permis de mettre en évidence une répartition du StMg en couches minces et discontinues à la surface du gel de silice. Ces couches de tailles variant de 1  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  (mesurées sur les images MEBE) et d'épaisseurs allant de 1 nm à environ 2  $\mu\text{m}$  (images AFM phase et hauteur), sont de plus en plus nombreuses à la surface du gel de silice à mesure que la fraction massique de StMg augmente.

Pour étudier l'influence de l'enrobage avec du stéarate de magnésium sur le changement des propriétés des particules de gel de silice, nous avons suivi l'évolution de la coulabilité et de l'affinité vis-à-vis de l'eau liquide du gel de silice avant et après enrobage.

La coulabilité du gel de silice, initialement bonne, n'a pas été significativement affectée après enrobage avec du stéarate de magnésium caractérisé par une mauvaise coulabilité. L'affinité vis-à-vis de l'eau des particules de gel de silice a été analysée par le test de la goutte d'eau posée et par les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau obtenues par DVS. Les résultats du test de la goutte d'eau posée ont montré que l'affinité vis-à-vis de l'eau liquide du gel de silice, a été réduite, après enrobage avec des proportions de stéarate de magnésium supérieures ou égales à 3% (m/m). Il est donc possible de dire que le stéarate de magnésium protège d'une manière, qui semble efficace, la surface des particules de gel de silice.

L'étude de l'effet de l'enrobage du gel de silice par le stéarate de magnésium sur la compressibilité a été motivée, d'une part, par le fait que la poudre du gel de silice est très peu compressible ( $IC=15,2$ ,  $RH=1,18$ ), et d'autre part, par l'utilisation très fréquente du stéarate de magnésium comme lubrifiant dans la formulation des comprimés pharmaceutiques. Au cycle de compression appliqué sur les particules enrobées et non enrobées, nous avons associé un suivi de l'émission acoustique étroitement liée au comportement des grains dans la matrice. Les résultats obtenus impliquent une faible amélioration de la compressibilité du gel de silice après enrobage avec du stéarate de magnésium mais aussi une réduction des frottements entre les grains.

Enfin, nous pouvons conclure que l'enrobage en voie sèche par application de forces mécaniques intenses, dans l'Hybridizer, a permis d'obtenir un enrobage discret mais efficace des particules de gel de silice et de réduire son affinité vis-à-vis de l'eau liquide sans affecter sa coulabilité.

#### 3. ENROBAGE EN VOIE SECHE DANS LE CYCLOMIX HOSOKAWA

Les forces mises en jeu dans l'Hybridizer sont principalement des forces d'impact, nous avons donc utilisé un autre type de mélangeur appelé "Cyclomix" et dont l'action principale est définie par des forces de cisaillement élevées de manière à comparer la capacité et la qualité de l'enrobage obtenu à l'aide des deux dispositifs. Le Cyclomix fait partie d'une génération de mélangeurs-granulateurs combinant le principe de mélange intensif par forces de cisaillement et la capacité de traitement des mélangeurs conventionnels par impact. Ce dispositif présente une capacité de remplissage plus importante que celle de l'Hybridizer. La chambre conique de mélange peut contenir jusqu'à 1 litre de poudre (environ 500 g) alors que la capacité de l'Hybridizer est limitée à quelques millilitres (environ 50 g). La vitesse de rotation maximale dans le Cyclomix est de  $3000 \text{ tr.min}^{-1}$

En plus de l'enrobage des particules de gel de silice avec différentes proportions de stéarate de magnésium, dans le Cyclomix, nous avons étudié d'autres systèmes particuliers avec différentes particules hôtes : un amidon de maïs, une cellulose microcristalline et du mannitol. Différents types de particules invitées ont été également utilisées : silice hydrophile (Aerosil R200) ou hydrophobe (Aerosil R974) et dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ).

Les résultats présentés dans cette étude concernent seulement le système particulaire : gel de silice / stéarate de magnésium. L'étude de la coulabilité et des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau de l'amidon de maïs traité avec de la silice (R200 et R974), est présentée en annexe 06. L'évolution des caractéristiques électrostatiques des particules de gel de silice enrobées avec du StMg et de l'amidon de maïs enrobé avec de la silice, a fait l'objet d'une étude qui est présentée en annexe 07.

Il est important de noter que nous avons constaté au cours des premiers essais dans ce mélangeur avec différentes poudres et pour un remplissage complet de la chambre conique de mélange, l'arrêt de l'appareil après quelques secondes. Les mêmes observations ont été relevées pour une grande vitesse de rotation ( $2500 \text{ tr.min}^{-1}$ ). Ceci est probablement causé par une mauvaise circulation de la poudre. Le constructeur Hosokawa nous a donc conseillé de nous limiter à des remplissages entre 0,5 à 0,7 l et des vitesses de rotation inférieures à  $2000 \text{ tr.min}^{-1}$ . Tous les essais d'enrobage effectués ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

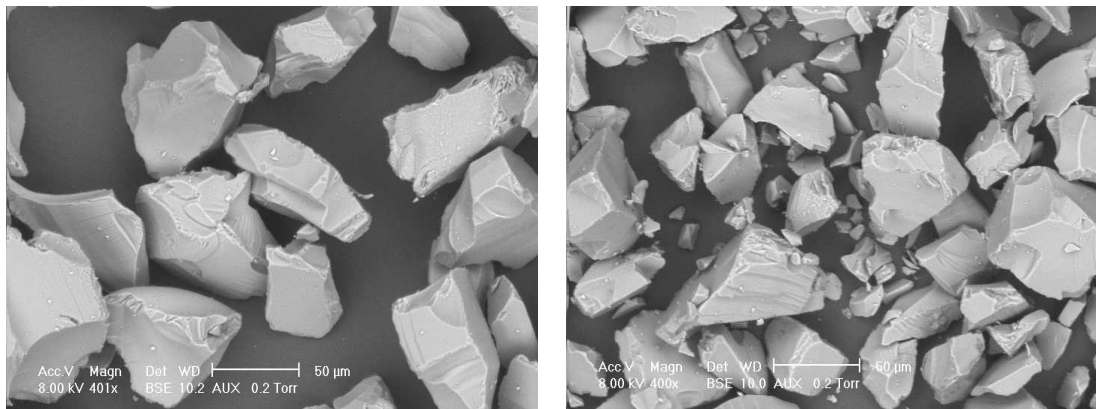
- Vitesse de rotation :  $1500 \text{ tr.min}^{-1}$
- Temps de traitement : 4 min (amidon / silice) et 5 min (gel de silice / StMg)
- Taux de remplissage : 700 ml (amidon / silice :  $\sim 470 \text{ g}$ ) et (gel silice / StMg :  $\sim 340 \text{ g}$ )
- Température du bain : 18-22 °C

Un nouveau lot de gel de silice 60 a été utilisé pour les essais d'enrobage dans le Cyclomix. Comme pour l'Hybridizer, nous allons d'abord présenter l'effet du traitement du gel de silice seul dans le Cyclomix sur la granulométrie des particules.

#### 3.1. Traitement des particules de gel de silice seul

Les particules de gel de silice ont été traitées seules dans le Cyclomix à  $1500 \text{ tr.min}^{-1}$  durant 5 min. La figure (III.69) présente les images MEBE des particules de gel de silice avant et après traitement.

Nous remarquons la présence de fragments de gel de silice après traitement dans le Cyclomix. Le gel de silice est une poudre composée d'agrégats de particules de silice colloïdales (chapitre II). Sous l'effet des forces de cisaillement dans le Cyclomix, ces agrégats peuvent se casser et donner les fragments de gel de silice observés sur les images MEBE. Les particules de gel de silice semblent être davantage affectées par le traitement mécanique dans le Cyclomix que dans le l'Hybridizer (Fig. III.8).



Avant traitement dans le Cyclomix

Après traitement dans le Cyclomix

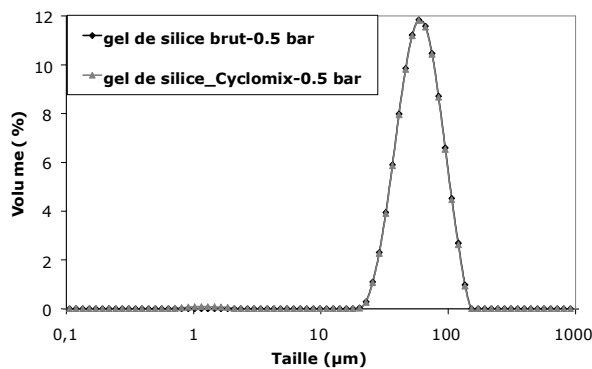
**Figure III.69** : Images MEBE des particules de gel de silice avant et après traitement dans le Cyclomix

L'analyse granulométrique, à 0,5 et 4 bars, des particules de gel de silice avant et après traitement dans le Cyclomix est présentée sur les figures (III.70) à (III.73).

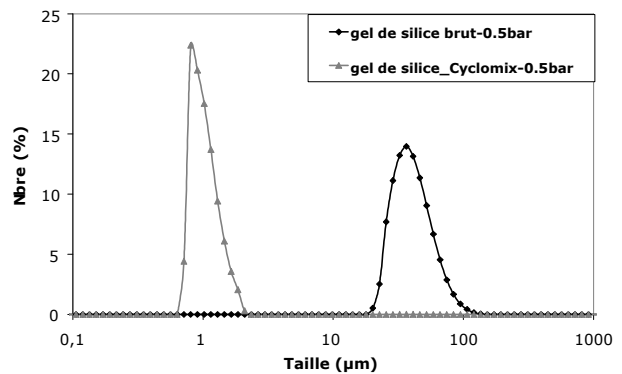
À 0,5 bar, le gel de silice brut présente une seule population de grosses particules centrée autour de  $60 \mu\text{m}$  (Fig. III.70). Celle-ci apparaît aussi sur la distribution en nombre (Fig. III.71). Ces distributions sont différentes de celles obtenues à 0,5 bar pour le gel de silice brut utilisé pour les essais d'enrobage dans l'Hybridizer (Fig. III.3 et III.4). Deux lots différents de gel de silice 60 ont été utilisés, ce qui explique la différence entre les distributions de taille en volume et en nombre des gels de silice bruts. Après traitement dans le Cyclomix, une

population de fines particules de taille de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$  apparaît en raison du broyage des particules (Fig. III.71).

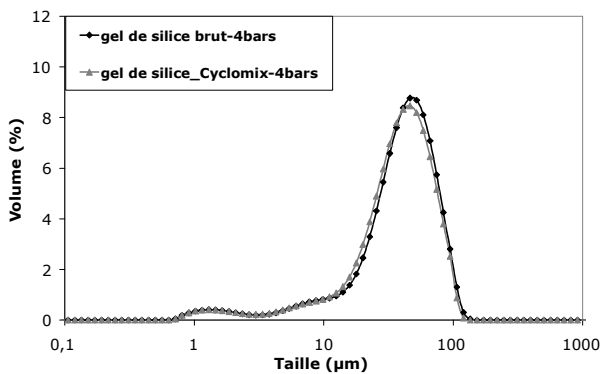
L'augmentation de la pression d'air de dispersion dans le granulomètre entraîne la désagglomération ou la fragmentation des particules de gel de silice. En effet, nous pouvons observer sur la distribution de taille en volume à 4 bars (Fig. III.72), la diminution des pourcentages volumiques de grosses particules au profit des populations fines de taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$ . Il apparaît clairement sur la figure (III.73), que le gel de silice brut et traité dans le Cyclomix présentent des distributions de taille en nombre similaires.



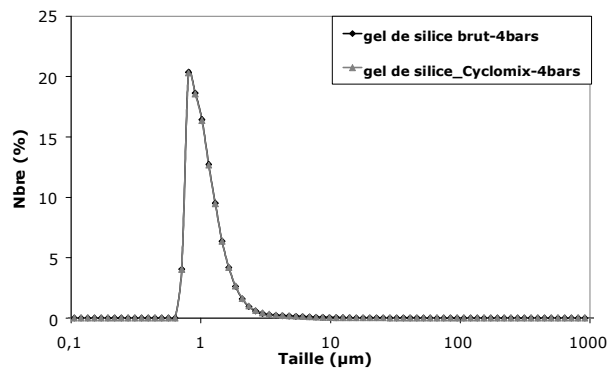
**Figure III.70** : Distributions de taille en volume du gel de silice avant et après traitement dans le Cyclomix. 0.5 bar



**Figure III.71** : Distributions de taille en nombre du gel de silice avant et après traitement dans le Cyclomix. 0.5 bar



**Figure III.72** : Distributions de taille en volume du gel de silice avant et après traitement dans le Cyclomix. 4 bars



**Figure III.73** : Distributions de taille en nombre du gel de silice avant et après traitement dans le Cyclomix. 4 bars

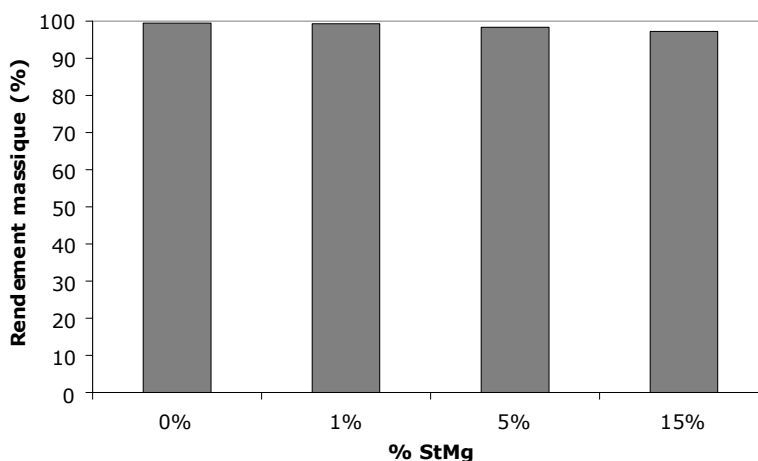
### 3.2. Enrobage des particules de gel de silice avec du stéarate de magnésium

Les particules de gel de silice ont été enrobées avec différentes fractions de StMg : 1%, 5% et 15% (m/m). Les essais d'enrobage ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires : une vitesse de rotation de 1500  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  et un temps de traitement de 5 min.

#### 3.2.1. Bilan de matière global

La figure (III.74) présente l'évolution du rendement massique global (masse collectée/masse introduite) en gel de silice traité sel et avec du StMg dans le Cyclomix.

Le remplissage initial de la chambre conique de mélange du Cyclomix était d'environ 700 ml, correspondant à une masse moyenne de poudre de 340 g.

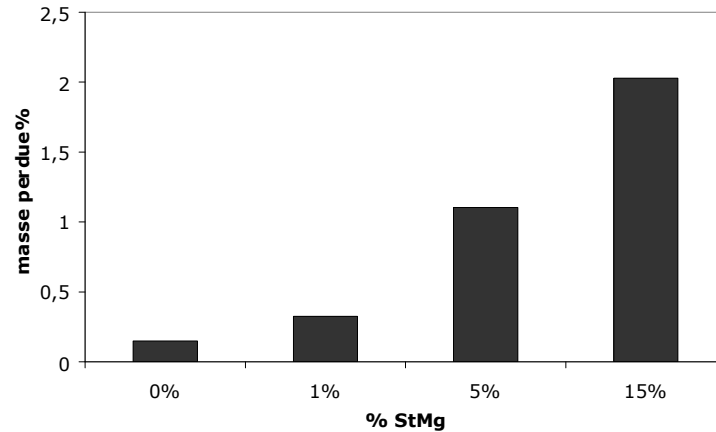


**Figure III. 74:** Rendements massiques en produit collectés après 5min de traitement dans le Cyclomix en fonction des différentes teneurs en stéarate de magnésium

Nous pouvons observer que le rendement massique de poudre collectée après traitement diminue très peu avec l'augmentation de la fraction de stéarate de magnésium utilisée. En effet, le rendement massique global est supérieur à 97% pour toutes les fractions massiques en StMg utilisée. Le stéarate de magnésium a tendance à se coller légèrement sur les parois et les lames du Cyclomix entraînant de faibles pertes de poudre.

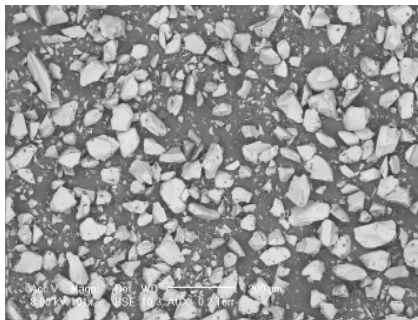
Nous avons récupéré les produits collés aux parois dans le Cyclomix pour estimer les pertes engendrées après traitement des particules du gel de silice avec du stéarate de magnésium. La figure (III.75) représente les pertes en pourcentages massiques (masse récupérée sur les parois/masse introduite) en fonction de la teneur en stéarate de magnésium.

Les pertes dans le Cyclomix augmentent avec la teneur en stéarate de magnésium mais restent beaucoup plus faibles que celles enregistrées dans l'Hybridizer. Cet écart est probablement lié à la géométrie des chambres de mélanges des deux dispositifs et aux mouvements de la poudre à l'intérieur.

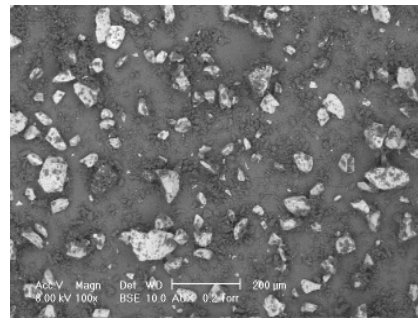


**Figure III. 75:** Variation de la perte en produit (%) dans le Cyclomix en fonction de la teneur en stéarate de magnésium

Les images MEBE (Fig. III.76) montrent que la poudre récupérée sur les lames et les parois du Cyclomix se compose essentiellement de particules de gel de silice et de stéarate de magnésium.



1% StMg-Cyclomix



15% StMg-Cyclomix

**Figure III.76 :** Images MEBE des produits récupérés sur les parois du Cyclomix

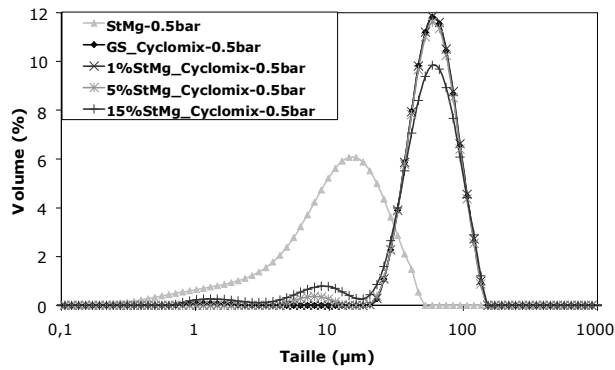
#### 3.2.2. Effet de la quantité de StMg sur la granulométrie des particules de gel de silice

Comme pour les mélanges obtenus après traitement dans l'Hybridizer, nous allons suivre l'évolution des distributions granulométriques en volume et en nombre, pour des pressions d'air de dispersion de 0,5, 2,5 et 4 bars, des particules de gel de silice traitées à  $1500 \text{ tr.min}^{-1}$  durant 5 min dans le Cyclomix avec 1%, 5% et 15% (m/m) de StMg.

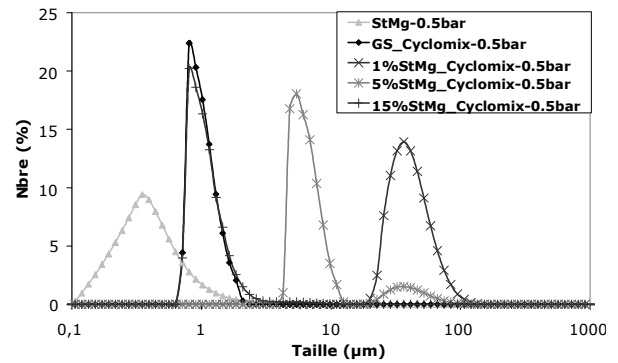
À 0,5 bar (Figures III.77 et III.78), la distribution en volume des particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg se détachent des autres en raison de la présence d'un nombre plus important de fines particules ( $<10\mu\text{m}$ ) dans le mélange (Fig. III.77).



### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE



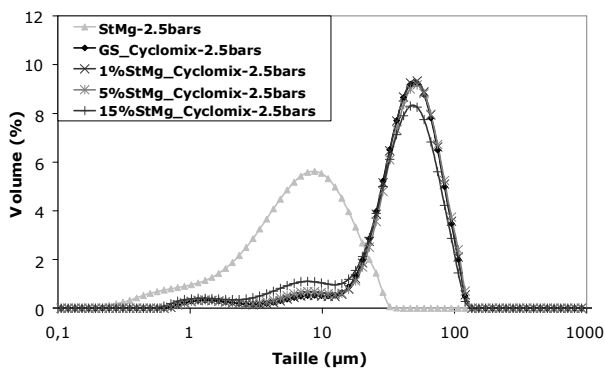
**Figure III.77** : Distributions de taille en volume des particules enrobées à 1%, 5% et 15% de StMg. 0.5 bar



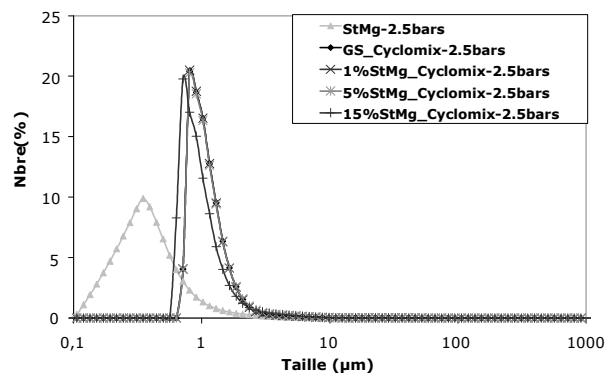
**Figure III.78** : Distributions de taille en nombre des particules enrobées à 1%, 5% et 15% de StMg. 0.5 bar

Contrairement aux particules de gel de silice traitées seules ou avec 5% et 15% de StMg dans le Cyclomix, le mélange à 1% de StMg présente une seule population de grosses particules centrée autour de 60  $\mu\text{m}$ . Celle-ci est aussi visible sur les distributions en nombre (Fig. III.78). Il est probable qu'une agglomération se produit entre les particules de gel de silice et le StMg après traitement avec 1% de StMg.

Nous remarquons aussi que la population de fines particules devient de plus en plus importante à mesure que la teneur en StMg augmente dans le mélange.

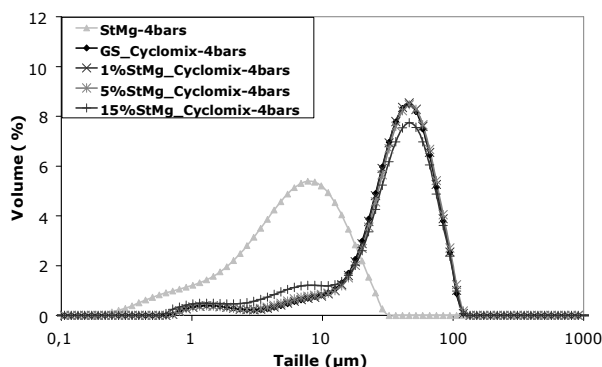


**Figure III.79** : Distributions de taille en volume des particules enrobées à 1%, 5% et 15% de StMg. 2.5 bars

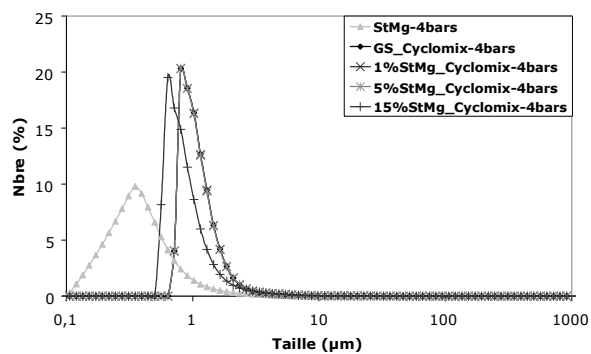


**Figure III.80** : Distributions de taille en nombre des particules enrobées à 1%, 5% et 15% de StMg. 2.5 bars

À 2,5 bars (Figs. III.79 et III.80), les pourcentages en grosses particules diminuent suivi par l'augmentation des populations de fines particules (Fig. III.79). Une désagglomération des particules semble se produire pour les différents échantillons. Des populations de fines particules de taille  $< 10\mu\text{m}$  sont observées pour les différents mélanges. Néanmoins, les particules de gel de silice traitées avec 15% de StMg présentent une population de fines particules légèrement décalée vers de plus petites tailles (Fig. III.80).



**Figure III.81** : Distributions de taille en volume des particules enrobées à 1%, 5% et 15% de StMg. 4 bars



**Figure III.82** : Distributions de taille en nombre des particules enrobées à 1%, 5% et 15% de StMg. 4 bars

En augmentant la pression d'air de dispersion jusqu'à 4 bars (Figures III.81 et III.82), la désagglomération ou la fragmentation des particules dans le granulomètre semble se poursuivre puisque les pourcentages volumiques des populations de fines particules ( $< 10\mu\text{m}$ ) augmentent (Fig. III.81). Les distributions en nombre des particules de gel de silice révèlent encore une fois la présence d'une population de fines particules de plus petites tailles pour le mélange à 15% de StMg (Fig. III.82).

*Comme pour les particules enrobées dans l'Hybridizer, les mélanges obtenus dans le Cyclomix n'entraînent aucune distribution de taille en nombre similaire à celle du StMg seul même à la pression d'air de dispersion la plus élevée.*

De la même manière, ceci peut être expliqué par :

- la présence de faibles quantités de StMg par rapport au nombre plus important de fines particules de gel de silice

ou par

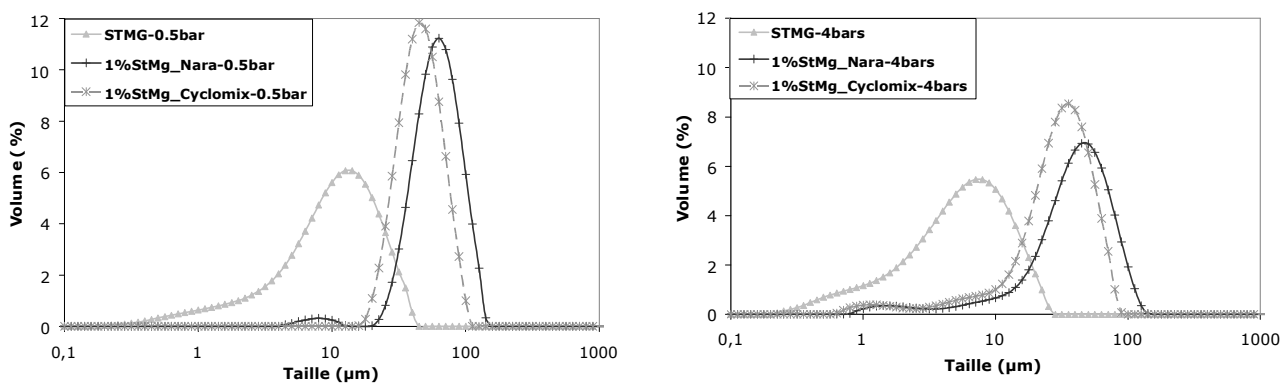
- les fortes interactions entre les particules hôtes et les particules invitées ce qui rend difficile le détachement des fines particules de StMg de la surface du gel de silice

#### **3.2.3. Comparaison de la taille des particules enrobées dans le Cyclomix aux particules obtenues après traitement dans l'Hybridizer**

Nous avons comparé les distributions en volume et en nombre des particules de gel de silice enrobées avec 1%, 5% et 15% de stéarate de magnésium dans le Cyclomix avec les mélanges obtenus à l'aide de l'Hybridizer Nara. Nous présentons ici les résultats obtenus pour les particules traitées avec 1% et 15% de StMg à différentes pressions d'air de dispersion : 0.5 et 4 bars (distributions en volume) et 0,5, 1,5, 2,5 et 4 bars (distributions en nombre).

#### Mélange à 1% de stéarate de magnésium

La figure (III.83) présente les distributions de taille en volume à 0,5 et 4 bars des particules de gel de silice traitées dans le Cyclomix avec 1% de StMg comparées à celles obtenues pour les particules traitées dans l'Hybridizer avec la même fraction massique de StMg.



**Figure III.83** : Distributions de taille en volume des particules traitées dans l'Hybridizer et le Cyclomix avec 1% de StMg. Pressions : 0,5 et 4 bars

Le décalage observé entre les deux populations de taille en volume des mélanges Nara et Cyclomix peut être expliqué par la désagglomération et la fragmentation des particules de gel de silice traitées dans le Cyclomix (Fig. III. 72). Ce décalage peut être aussi dû au fait que les deux gels de silice utilisés pour les essais d'enrobage dans le l'Hybridizer et dans le Cyclomix ne proviennent pas du même lot. Nous remarquons sur la distribution en volume des particules enrobées dans l'Hybridizer, une population de fines particules de taille  $< 10 \mu\text{m}$  alors que le mélange Cyclomix présente une seule population de grosses particules.

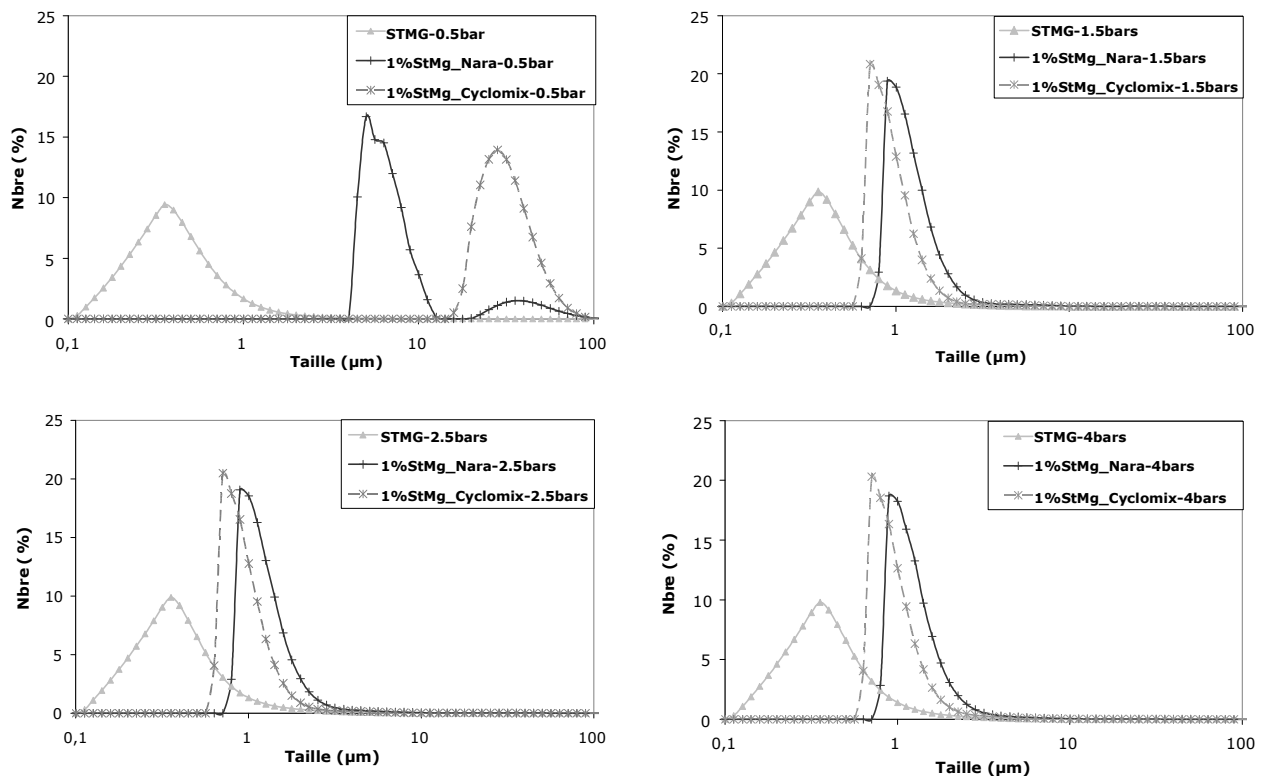
Lorsque la pression d'air de dispersion augmente jusqu'à 4 bars, les pourcentages en volume des grosses particules diminuent suivi par l'augmentation des populations de fines particules (Fig. III.83).

Les distributions de taille en nombre sur la figure (III.84) confirment l'absence de particules fines dans les mélanges Cyclomix, à 0,5 bar puisque la seule population observée est celle des grosses particules. Les particules enrobées avec 1% de StMg après traitement dans l'Hybridizer, présentent une population de fines de taille  $< 10 \mu\text{m}$  mais vraisemblablement pas en nombre important puisque, à 0,5 bar, on voit toujours les grosses particules.

À partir de 1,5 bars, les particules traitées dans l'Hybridizer et dans le Cyclomix semblent être totalement désagglomérées puisque les distributions en nombre n'évoluent pas significativement à mesure que la pression d'air de dispersion augmente. Cette

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

désagglomération donne des populations de fines particules de taille autour de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . Le mélange Cyclomix se caractérise par une population de fines particules de plus petites tailles.

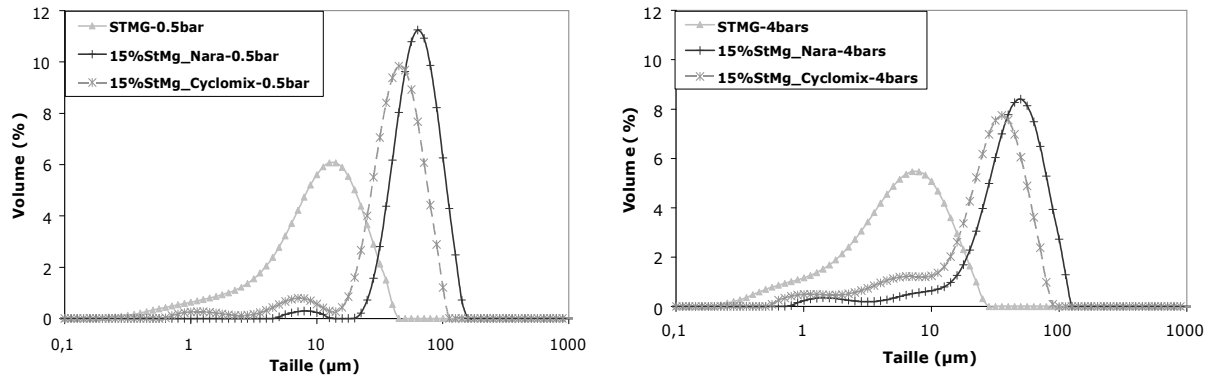


**Figure III.84 :** Distributions de taille en nombre des particules traitées dans l'Hybridizer et le Cyclomix avec 1% de StMg. Pressions : 0,5, 1,5, 2,5 et 4 bars

#### Mélange à 15% de stéarate de magnésium

La figure (III.85) présente la distribution de taille en volume des particules de gel de silice traitées avec 15% de StMg dans le Cyclomix comparée à celle des particules enrobées avec 15% de StMg dans l'Hybridizer.

Comme pour le mélange à 1% de StMg et pour les mêmes raisons, la distribution en volume des particules de gel de silice traitées dans le Cyclomix avec 15% de StMg est décalée par rapport à la distribution des particules traitées dans le Nara. La population de fines particules ( $< 10\mu\text{m}$ ) apparaît plus importante dans le mélange Cyclomix. Les deux mélanges montrent une augmentation des populations de fines particules à mesure que la pression d'air de dispersion augmente.

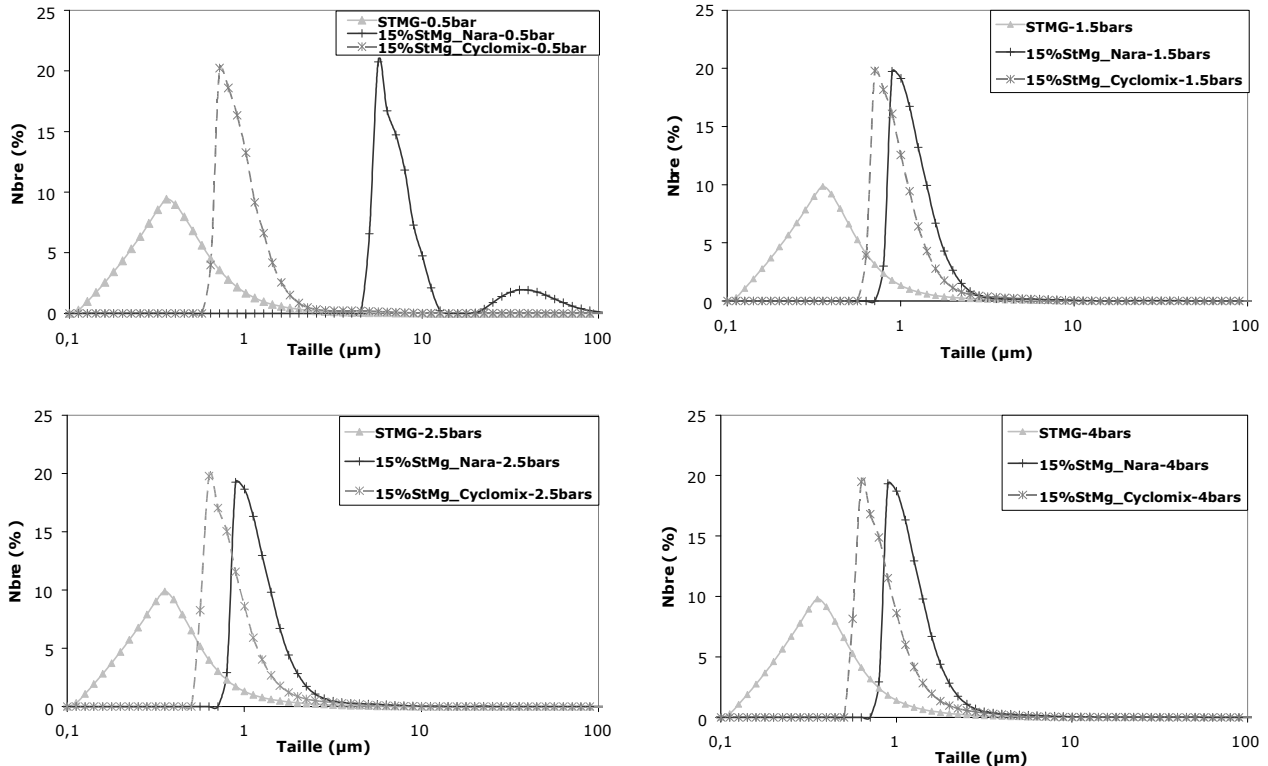


**Figure III.85 :** Distributions de taille en volume des particules traitées dans l'Hybridizer et le Cyclomix avec 15% de StMg. Pressions : 0,5 et 4 bars

Les distributions de taille en nombre présentées sur la figure (III.86), révèlent, à 0,5 bar, la présence d'une seule population de fines particules de plus petite taille ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) dans le mélange Cyclomix. Les particules traitées dans l'Hybridizer présentent une population de fines particules de taille  $< 10\mu\text{m}$  mais les grosses particules restent visibles. Il y a probablement, à 0,5 bar, peu de fines particules dans le mélange Nara.

L'augmentation de la pression d'air de dispersion dans le granulomètre génère la désagglomération des particules dans le mélange Nara donnant ainsi une population de fines particules de taille autour de 1 à 2  $\mu\text{m}$  mais qui reste supérieure à la taille des particules fines du mélange Cyclomix.

À 2,5 bars la taille des particules fines du mélange Cyclomix semble sensiblement diminuée. Il est probable alors que les particules de gel de silice fragilisées par le traitement dans le Cyclomix se fragmentent ou qu'un détachement des particules de StMg de la surface des particules hôtes se produit à pression d'air de dispersion élevée.



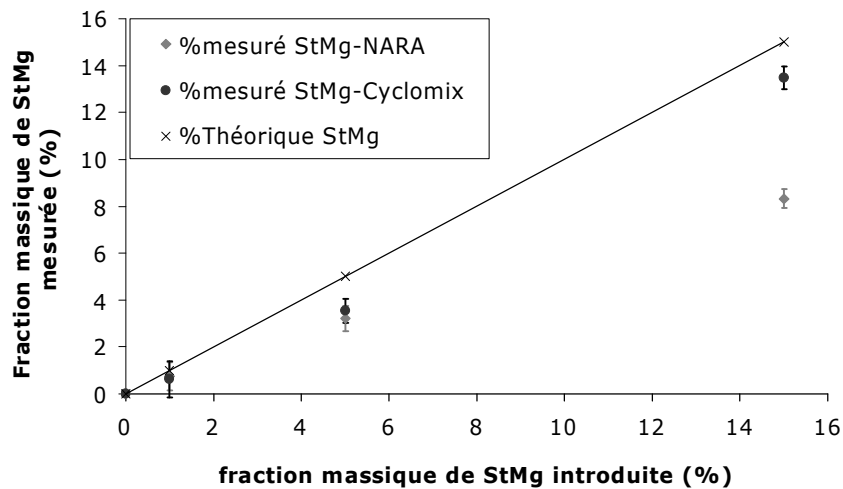
**Figure III.86 :** Distributions de taille en nombre des particules traitées dans l’Hybridizer et le Cyclomix 15% de StMg. Pressions : 0,5, 1,5, 2,5 et 4 bars

À partir des distributions granulométriques des particules traitées dans le Cyclomix et dans l’Hybridizer avec 1% et 15% de StMg, aucune distribution en nombre similaire à celle du StMg seul n’est observée, même à pression d’air de dispersion la plus élevée. *Ceci traduit la difficulté d’évaluer par granulomètre laser, le détachement des particules de StMg de la surface des particules de gel de silice.* En effet, si nous supposons qu’un détachement entre les particules hôtes et invitées a lieu avec l’augmentation de la pression d’air de dispersion, la présence d’un nombre plus important de fines particules de gel de silice peut rendre difficile la détection d’une population composée seulement de fines particules de StMg. En contre partie, il est probable aussi que des fortes interactions entre le gel de silice et le StMg empêchent le détachement des particules invitées de la surface des particules hôtes.

#### 3.2.4. Détermination par TG-DSC de la quantité de stéarate de magnésium

Comme pour les particules enrobées après traitement dans l’Hybridizer, l’analyse thermique par TG-DSC des différents mélanges obtenus dans le Cyclomix nous a permis d’estimer les fractions massiques de stéarate de magnésium restantes dans les mélanges après traitement. Les mélanges préparés avec 1%, 5% et 15% de StMg ont été analysés et comparés aux mélanges obtenus dans l’Hybridizer.

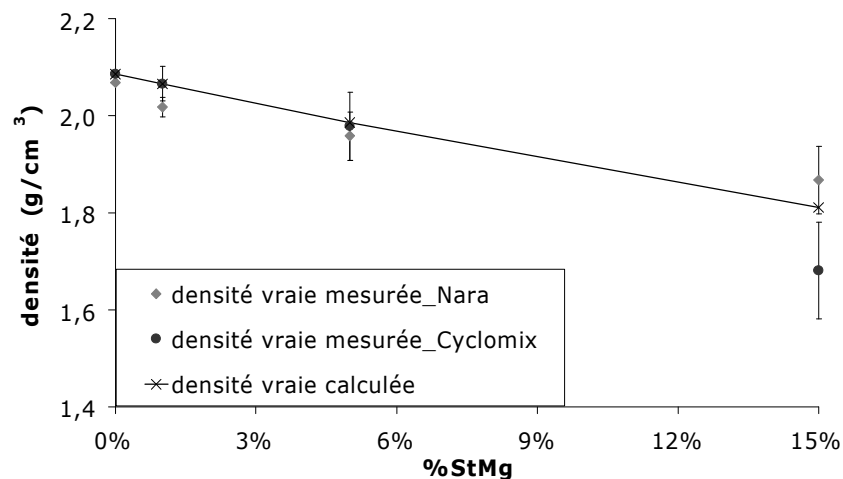
La figure (III.87) présente les fractions massiques (%) de stéarate de magnésium mesurées dans la gamme de température de 250 à 580°C, en fonction des teneurs initiales en StMg. Comme pour les mélanges Nara, nous observons une évolution quasi-linéaire de la fraction massique de StMg mesurée pour les mélanges Cyclomix en fonction de la teneur initiale en StMg. Cependant, les fractions mesurées dans les mélanges Cyclomix sont plus importantes que celles mesurées dans les mélanges Nara en particulier, pour la teneur initiale théorique en StMg la plus importante (15%). Ces résultats s'expliquent par la faible perte de produit dans le Cyclomix contrairement à l'Hybridizer Nara.



**Figure III.87 :** Evolution de la teneur en StMg dans le mélange final en fonction de la quantité de StMg introduite pour les mélanges Cyclomix et Nara

#### 3.2.5. Mesure de la densité vraie des particules enrobées dans le Cyclomix

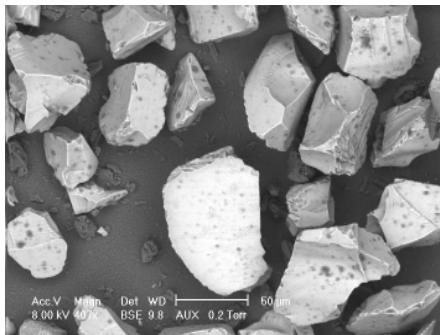
La densité vraie des mélanges Cyclomix a été mesurée et comparée aux résultats obtenus pour les mélanges Nara avec des proportions massiques de StMg de 1%, 5% et 15%.



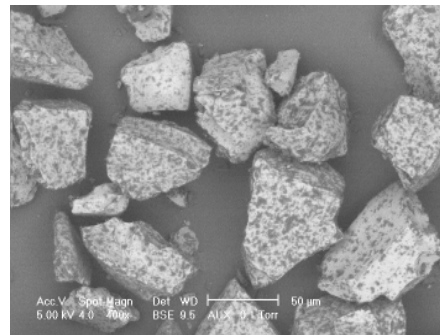
**Figure III.88 :** Variation de la densité vraie des mélanges Cyclomix comparée aux mélanges Nara

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

Nous pouvons observer sur la figure (III.88) que la densité des particules de gel de silice enrobées avec différentes fractions massiques de stéarate de magnésium, diminue lorsque la proportion de StMg introduite dans le Cyclomix et l'Hybridizer augmente. À faible proportion de StMg (1% et 5%), les écarts entre les densités vraies mesurées par le Pycnomètre à Hélium et les valeurs calculées par l'équation (III.1) sont assez faibles pour les deux types de mélanges. Pour une proportion massique de StMg de 15%, l'écart augmente. La densité des particules enrobées dans l'Hybridizer est supérieure à la densité calculée alors qu'elle est plus petite pour les particules enrobées dans le Cyclomix. Le calcul des densités par l'équation (III.1) prend en compte les quantités de StMg introduites alors qu'il a été démontré par l'analyse TG-DSC et par les observations expérimentales que les pertes de poudre dans l'Hybridizer et dans le Cyclomix impliquent des teneurs réelles de StMg plus faibles surtout après traitement dans l'Hybridizer. Ceci peut expliquer, les écarts entre les densités mesurées et calculées pour les mélanges Nara et Cyclomix. Les erreurs liées à l'échantillonnage en raison de l'inhomogénéité des mélanges peuvent aussi expliquer ces écarts. Les images MEBE de la figure (III. 89) montrent en effet la présence dans les mélanges en particulier pour le Cyclomix, de certaines particules de gel de silice plus enrobées que d'autres et des particules fines de StMg restent encore libres dans le mélange.



15% StMg\_Cyclomix



15% StMg\_Nara

**Figure III.89** : Images MEBE des particules enrobées avec 15% de StMg dans le Cyclomix et dans l'Hybridizer Nara.

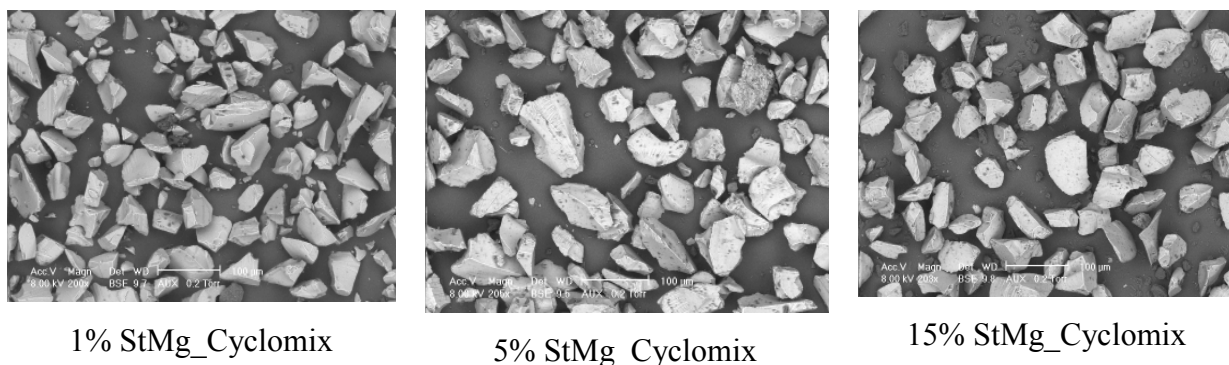
#### 3.3. Modification des propriétés du gel de silice traité avec du StMg dans le Cyclomix

Après analyse des particules enrobées dans l'Hybridizer Nara, nous avons observé des modifications des propriétés du gel de silice et en particulier, la coulabilité et l'affinité vis-à-vis de l'eau. De la même manière et en utilisant les mêmes techniques de caractérisation, nous allons étudier l'effet du traitement du gel de silice avec différentes proportions de StMg magnésium dans le Cyclomix.



#### 3.3.1 Morphologie de surface (images MEBE)

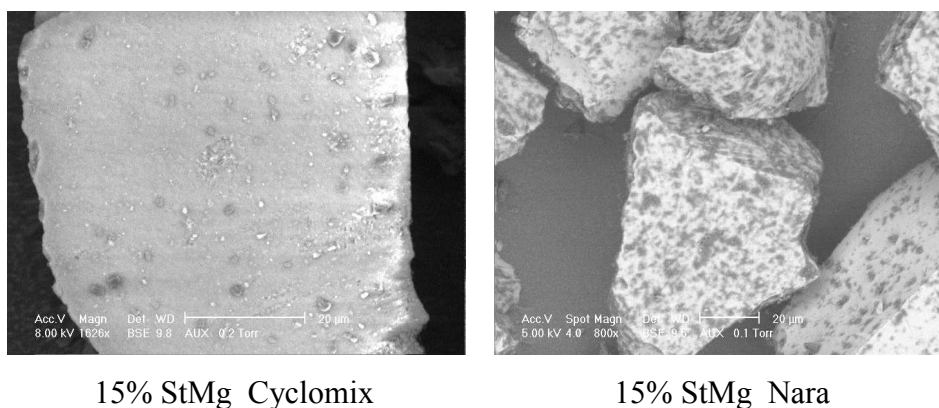
La figure (III.90) montre les images MEBE des particules enrobées avec différentes proportions de stéarate de magnésium : 1%, 5% et 15% (m/m).



**Figure III.90** : Images MEBE des particules de gel de silice traitées avec 1%, 5% et 15% (m/m) de StMg dans le Cyclomix

Nous pouvons remarquer la présence de particules fines de gel de silice et de stéarate de magnésium libres dans les mélanges à différentes proportions de StMg. La surface semble néanmoins enrobée de stéarate de magnésium pour les mélanges à 5% et 15%. Le StMg correspondant aux taches sombres sur les images, forme des dépôts discontinus à la surface des particules de gel de silice. À 1% de StMg, nous observons la présence de quelques fines particules de StMg à la surface du gel de silice et des agglomérats entre les particules hôtes et invitées.

En observant plus attentivement la surface des particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg dans le Cyclomix et dans l'Hybridizer Nara (Fig. III.91), nous pouvons remarquer un enrobage plus dense des particules de gel de silice traitées dans l'Hybridizer. De très fines particules de StMg semblent former des dépôts irréguliers à la surface des particules de gel de silice après traitement dans le Cyclomix.



**Figure III.91** : Morphologie de surface des particules enrobées avec 15% de StMg dans le Cyclomix et dans l'Hybridizer Nara.

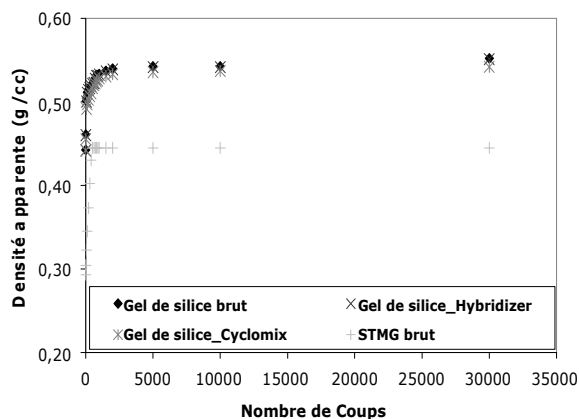
Comme pour les particules enrobées dans l'Hybridizer, nous avons mesuré la taille des dépôts de StMg formés à la surface du gel de silice après traitement dans le Cyclomix. *Ces dépôts se répartissent discrètement sur la surface et sont de taille allant de 0,7  $\mu\text{m}$  à environ 4  $\mu\text{m}$  (mesure direct sur l'image MEBE à 15% de StMg).*

#### 3.3.2. Effet du traitement dans le Cyclomix sur la coulabilité du gel de silice

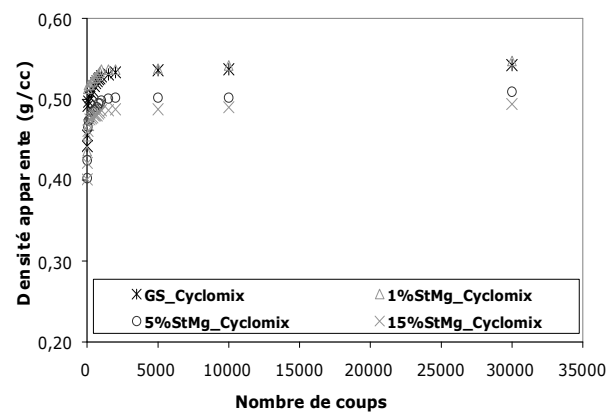
La coulabilité des particules de gel de silice traitées seules et avec différentes proportions de stéarate de magnésium dans le Cyclomix, a été mesurée de la même manière que pour les mélanges préparés dans l'Hybridizer Nara.

La figure (III.92) présente l'évolution de la densité apparente du gel de silice brut et traité dans l'Hybridizer et le Cyclomix en fonction du nombre de coups.

Nous pouvons observer que contrairement au gel de silice traité dans l'Hybridizer, la densité apparente du gel de silice traité dans le Cyclomix est plus petite. Cela signifie que la coulabilité du gel de silice diminue après traitement dans le Cyclomix à 1500  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  durant 5 min. En effet, les indices de coulabilité (IC (%) et RH), du gel de silice brut (IC=15,22, RH=1,18) et du gel de silice traité dans l'Hybridizer à 4800  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 5 min (IC=15,24, RH=1,18) indiquent une bonne coulabilité, alors qu'après traitement du gel de silice dans le Cyclomix la coulabilité devient médiocre puisque les indices de Carr et de Haussner augmentent : IC = 18,45 et RH = 1,23.



**Figure III.92:** Evolution de la coulabilité du gel de silice brut et traité dans l'Hybridizer et dans le Cyclomix



**Figure III.93:** Evolution de la coulabilité des particules enrobées avec différentes proportions de StMg dans le Cyclomix.

Après traitement des particules hôtes avec différentes proportions de StMg, les propriétés d'écoulement du gel de silice changent significativement, comme nous pouvons le constater sur la figure (III.93). Les valeurs des indices de Carr (IC) et des rapports d'Haussner (RH) des mélanges à 1%, 5% et 15% de StMg obtenus par traitement dans le Cyclomix sont

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

regroupées sur le tableau (III.5). Ces valeurs sont comparées à celles des mélanges obtenus avec les mêmes proportions de StMg après traitement dans l'Hybridizer Nara.

La coulabilité des particules de gel de silice traitées avec les différentes proportions de StMg est beaucoup plus affectée par le traitement dans le Cyclomix que dans l'Hybridizer. Ceci peut être expliqué par la présence de particules fines de StMg et de gel de silice libres dans les mélanges Cyclomix (Fig. III.90), ce qui peut gêner l'écoulement des poudres.

**Tableau III.5 :** Valeurs de l'indice de Carr et du rapport d'Hausner des particules traitées dans le Cyclomix comparées au Nara

Échantillons	Ind. de Carr (IC%)	Rap. d'Hausner (RH)	Coulabilité
<i>1% StMg_Cyclomix</i>	<i>20,4± 1,12</i>	<i>1,3± 0,02</i>	<i>Médiocre</i>
1% StMg_Nara	15,5± 0,05	1,2± 0,01	Bonne
<i>5% StMg_Cyclomix</i>	<i>21± 0,27</i>	<i>1,3± 0,01</i>	<i>Médiocre</i>
5% StMg_Nara	17,6± 0,03	1,2± 0,01	Bonne
<i>15% StMg_Cyclomix</i>	<i>21,2± 0,02</i>	<i>1,3± 0,01</i>	<i>Médiocre</i>
15% StMg_Nara	18,2± 0,01	1,2± 0,003	Médiocre
<b>StMg</b>	<b>34,1± 0,04</b>	<b>1,5± 0,02</b>	<b>Mauvaise</b>

#### 3.3.3. Effet de l'enrobage sur l'affinité vis-à-vis de l'eau du gel de silice

Pour suivre l'affinité vis-à-vis de l'eau des particules de gel de silice en fonction de l'enrobage avec du stéarate de magnésium hydrophobe dans le Cyclomix, nous avons utilisé les mêmes techniques d'analyse : test de la goutte d'eau posée et le système dynamique d'adsorption (DVS) que pour les mélanges Nara.

##### **a) Caractérisation par le test de la goutte d'eau posée**

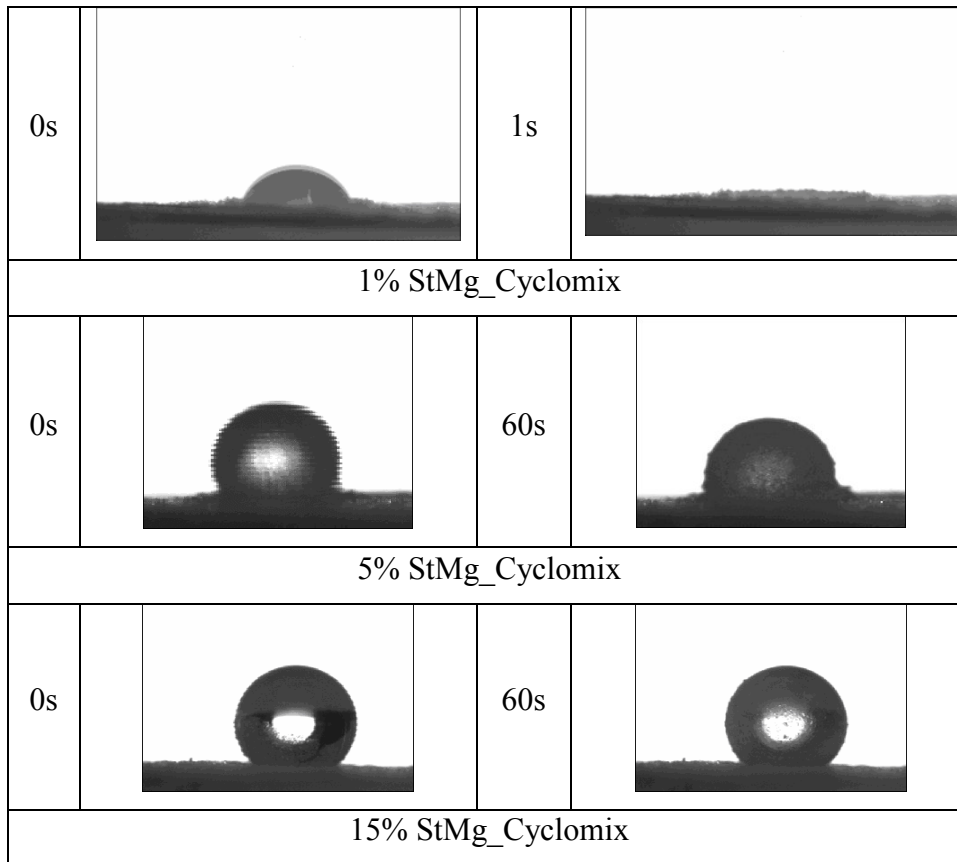
La figure (III.94) regroupe les images à deux différents instants, de la goutte d'eau liquide posée sur les lits de poudre préparés avec les particules de gel de silice traitées dans le Cyclomix avec 1%, 5% et 15% (m/m) de StMg.

La goutte d'eau sur la surface du lit de poudre des particules de gel de silice traitées dans le Cyclomix avec 1% de StMg est instantanément absorbée à la surface comme pour les particules enrobées avec 1% de StMg dans le Nara. Il est donc clair qu'une telle proportion de StMg n'est pas suffisante pour couvrir efficacement la surface des particules de gel de silice.

Pour les particules de gel de silice traitées avec 5% et 15% de StMg, nous observons que la goutte d'eau reste à la surface des lits de poudres et n'est pas absorbée. Ceci traduit la protection de la surface des particules de gel de silice et par conséquent la réduction de

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

l'affinité vis-à-vis de l'eau liquide des particules de gel de silice traitées avec 5% et 15% de StMg dans le Cyclomix.



**Figure III.94 :** Goutte d'eau sur les lits de gel de silice traité avec 1%, 5% et 15% de StMg dans le Cyclomix

Les valeurs de l'angle de contact et du travail d'adhésion (à  $t = 0$  s) entre les lits de poudres et la goutte d'eau des particules traitées dans le Cyclomix sont regroupées et comparées aux mélanges Nara sur le tableau ci-dessous (III.6).

**Tableau III.6 :** Valeurs mesurées de l'angle de contact et du travail d'adhésion des particules traitées dans le Cyclomix comparées au Nara

Échantillons	Angle de contact moyen ( $\theta^\circ$ )	Wadh (mN /m)
Gel de silice	$15,2 \pm 3,3$	$143 \pm 1,6$
1% StMg_Nara	$70 \pm 7,1$	$98 \pm 12,0$
1% StMg_Cyclomix	$80 \pm 6,9$	$85,4 \pm 12,2$
5% StMg_Nara	$112 \pm 4,8$	$46 \pm 8,0$
5% StMg_Cyclomix	$98 \pm 3,1$	$62,7 \pm 5,5$
15% StMg_Nara	$116 \pm 3,3$	$41 \pm 5,3$
15% StMg_Cyclomix	$127 \pm 7,1$	$29 \pm 10,2$
StMg	$125 \pm 6,2$	$31 \pm 9,1$

Ces valeurs indiquent, comme pour les mélanges obtenus par traitement dans l'Hybridizer, que l'angle de contact entre le lit de poudre et la goutte d'eau liquide augmente avec la fraction massique de StMg et le travail d'adhésion (Wadh) diminue.

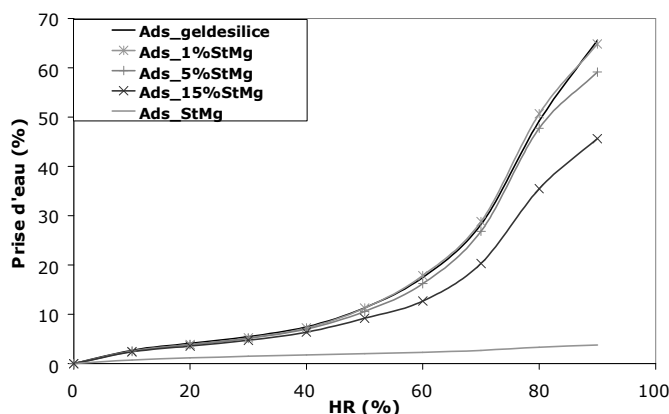
#### b) Caractérisation par DVS

Les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau à 25°C ont été obtenues, comme pour les mélanges Nara, par DVS.

La figure (III.95) présente, les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau des particules traitées dans le Cyclomix avec du StMg comparées aux isothermes obtenues pour le gel de silice et le stéarate de magnésium.

Le gel de silice traité avec du StMg dans le Cyclomix continue d'adsorber des quantités importantes de vapeur d'eau, comme pour le gel de silice seul.

De la même façon que pour les mélanges Nara, les prises d'eau totales des particules enrobées dans le Cyclomix ont été ramenées à la masse du gel de silice dans les mélanges.



**Figure III.95:** Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C du StMg sel, du gel seul et des particules traitées du StMg dans le Cyclomix

La quantité totale d'eau adsorbée par le gel de silice brut est d'environ 65,6%. Après enrobage avec 1%, la prise d'eau du gel de silice ne change pratiquement pas (faible diminution d'environ 0,5%) et atteint 65,2% à 90% d'humidité relative. La prise d'eau du gel de silice diminue respectivement, de 6,5% ( $\Delta m/m_0 \approx 61,3\%$ ) après enrobage avec 5% de StMg et d'environ 19,5% ( $\Delta m/m_0 \approx 52,8\%$ ) après enrobage avec 15% de StMg. Les prises d'eau totales à 25°C du gel de silice, diminuent sensiblement.

Ces isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C ne semblent pas cependant, suffisantes pour conclure sur l'effet de l'enrobage avec du StMg sur la réduction de l'affinité vis-à-vis de l'eau. Un suivi des cinétiques d'adsorption apportera plus de réponses.

#### 3.4. Conclusions

Le Cyclomix impliquant essentiellement des forces mécaniques de cisaillement a été utilisé comme dispositif d'enrobage des particules de gel de silice avec différentes proportions, pour permettre une comparaison avec l'Hybridizer Nara qui lui fournit d'importantes forces d'impact.

Le traitement du gel de silice seul dans le Cyclomix semble avoir un effet plus significatif que celui de son traitement dans l'Hybridizer. Dans le Cyclomix, le gel de silice tend à se fragmenter et une désagglomération des agrégats des microbilles de silice colloïdale formant la structure du gel de silice semble se produire.

Les observations au microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) des particules enrobées avec 1%, 5% et 15% de StMg montrent, la formation de petits dépôts de StMg à la surface du gel de silice. Ces dépôts de taille allant de 0,7  $\mu\text{m}$  à environ 4  $\mu\text{m}$ , deviennent de plus en plus importants à mesure que la proportion de StMg augmente. Cependant la répartition de ces dépôts sur un grain de silice, est moins uniforme et moins dense que celle observée pour les couches minces de StMg à la surface des particules de gel de silice traitées avec 15% de StMg dans l'Hybridizer.

Les pertes de produits dans le Cyclomix sont plus faibles que celles enregistrées sur l'Hybridizer. La forme conique de la chambre de mélange du Cyclomix et le faible espacement (5 mm) entre les pales et les parois, réduisent en effet ces pertes.

Comme pour les mélanges obtenus avec les mêmes proportions de StMg après traitement dans l'Hybridizer, l'analyse granulométrique à différentes pressions d'air de dispersion des mélanges Cyclomix, n'a donnée aucune distribution en nombre similaire à celle du StMg seul. La seule différence observée entre les distributions granulométriques est la présence de particules plus fines dans les mélanges obtenus après traitement dans le Cyclomix. Cette différence est probablement due à la fragmentation observée des particules de gel de silice dans le Cyclomix et à la présence de particules de StMg libres dans les mélanges. En outre, On peut prétendre aussi que les interactions entre les particules hôtes et invitées, comme pour les mélanges Nara, sont assez fortes pour rendre difficile le détachement des particules de StMg de la surface du gel silice.

Contrairement aux mélanges obtenus après traitement dans l'Hybridizer, la coulabilité du gel de silice a été réduite après traitement des particules seules ou avec les différentes teneurs en stéarate de magnésium dans le Cyclomix. Les indices de Carr et d'Haussner, ont indiqué des coulabilités médiocres après traitement du gel de silice seul ou avec 1% et 5% de StMg. La coulabilité devient mauvaise après traitement du gel de silice avec 15% de StMg.

### **III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE**

---

La présence de particules fines de StMg et des petits fragments de gel de silice dans les mélanges gênent probablement l'écoulement des particules au cours des essais de tassement. Ceci peut traduire la réduction de la coulabilité du gel de silice après son traitement mécanique seul ou avec différentes proportions de StMg dans le Cyclomix.

L'enrobage des particules de gel de silice dans le Cyclomix aussi bien que dans l'Hybridizer a permis de réduire sa mouillabilité et son affinité vis-à-vis l'eau liquide.

Enfin, il a été démontré dans cette étude qu'un mélangeur-granulateur à haut cisaillement comme le Cyclomix, pouvait être utilisé comme dispositif d'enrobage à sec pour modifier les propriétés du gel de silice (coulabilité, mouillabilité) après enrobage avec différentes proportions de stéarate de magnésium. Cependant, l'effet du traitement mécanique par cisaillement affecte sensiblement le gel de silice brut (fragmentation) et la coulabilité des particules.

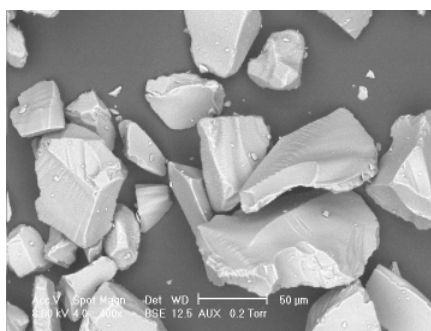
#### 4. ENROBAGE EN VOIE SECHE DANS LE TURBULA

Pour une meilleure compréhension du procédé d'enrobage en voie sèche, nous avons utilisé un troisième dispositif de mélange appelé Turbula, beaucoup plus conventionnel que l'Hybridizer ou le Cyclomix. Les particules hôtes et invitées sont mélangées dans le Turbula par des mouvements intensifs et périodique de rotation, de translation et d'inversion (chapitre II). Les vitesses de rotation mises en jeu dans le Turbula sont de : 22, 32, 46, 68 et 96 tr.min<sup>-1</sup>. Une masse totale de 32 g de poudre composée de particules de gel de silice, préalablement traitées dans l'Hybridizer à 4800 tr.min<sup>-1</sup> durant 5 min, et de stéarate de magnésium en proportions massiques variables: 1%, 3%, 5%, 10% et 15% (m/m), est placée dans la chambre de mélange du Turbula et soumise à une vitesse de rotation de 96 tr.min<sup>-1</sup> (vitesse maximale) pendant 5 min. Le gel de silice a été prétraité dans l'Hybridizer pour permettre une comparaison entre les deux dispositifs.

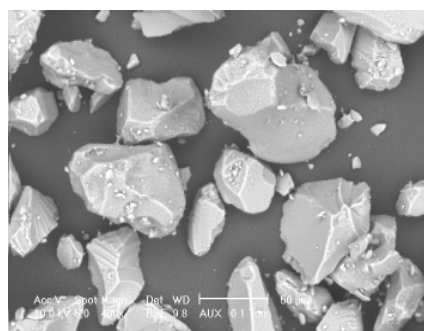
##### 4.1 Effet du traitement dans le Turbula du gel de silice traité dans le Turbula

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents mouvements de rotation, translation que subit le gel de silice dans le Turbula à 96 tr.min<sup>-1</sup> pendant 5 min sur la forme et la granulométrie des particules.

Les images obtenues par microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) des particules traitées dans le Turbula comparées à celles issues du traitement dans l'Hybridizer à 4800 tr.min<sup>-1</sup> sont présentées sur la figure (III.96). Nous pouvons observer que la poudre prétraitée dans l'Hybridizer et par la suite traitée dans le Turbula présente en plus des grosses particules de gel de silice, un certain nombre de fines particules. Il est probable que le prétraitement dans l'Hybridizer a fragilisé les particules de gel de silice. Le traitement de ces mêmes particules dans le Turbula a provoqué probablement une attrition de surface ou une légère fragmentation des grains. Concernant la forme des particules, les images MEBE ne montrent aucun changement.



Gel de silice\_Nara



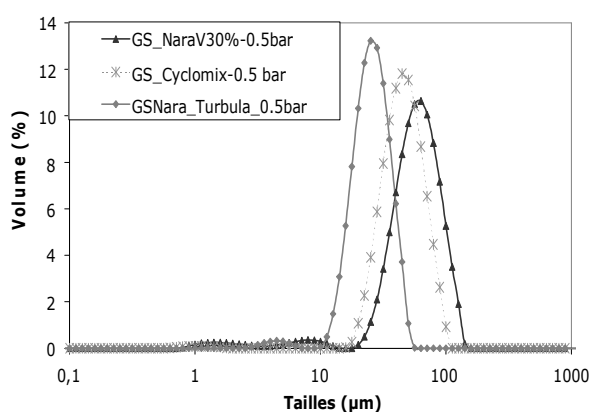
Gel de silice Nara\_Turbula

**Figure III. 96** : Images MEBE des particules de gel de silice traitées dans Turbula

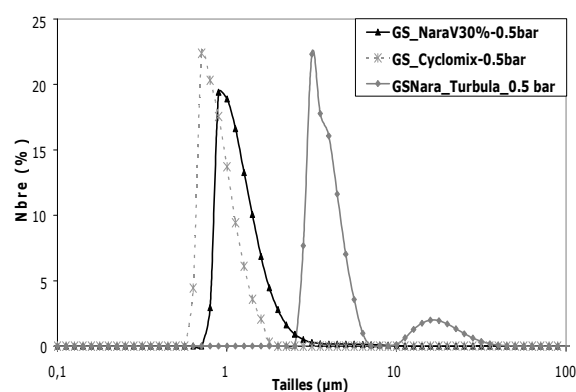


### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

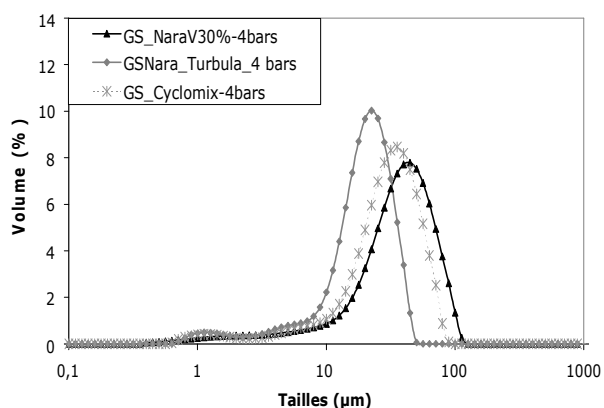
Pour évaluer la granulométrie des particules, nous avons suivi la variation des distributions granulométriques en volume et nombre en fonction de la pression d'air de dispersion dans le granulomètre laser. Les figures de (III.97) à (III.100) présentent, respectivement, les distributions granulométriques de taille en volume et en nombre, à 0,5 et 4 bars de pression d'air de dispersion, des particules de gel de silice prétraitées dans l'Hybridizer à 4800 tr.min<sup>-1</sup> durant 5 min et traitées par la suite dans le Turbula comparées aux distributions de taille du gel de silice traité seulement dans l'Hybridizer et du gel de silice traité seul dans le Cyclomix à 1500 tr.min<sup>-1</sup> durant 5 min. Il faut rappeler, néanmoins, que le gel de silice traité dans le Cyclomix provient d'un autre lot de poudre du même fournisseur Merck.



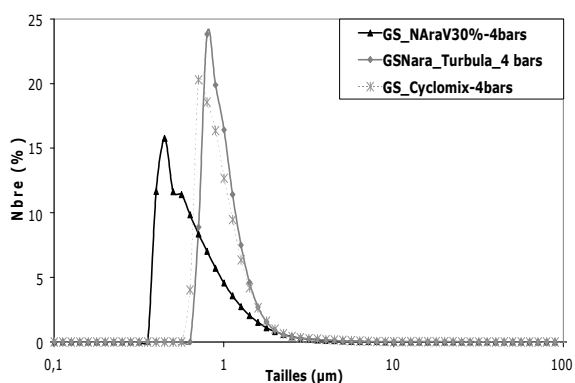
**Figure III. 97** : Distributions de taille en volume du gel de silice traité dans les différents dispositifs. 0,5 bar



**Figure III. 98** : Distributions de taille en nombre du gel de silice traité dans les différents dispositifs. 0,5 bar



**Figure III. 99** : Distributions de taille en volume du gel de silice traité dans les différents dispositifs. 4 bars



**Figure III. 100** : Distributions de taille en nombre du gel de silice traité dans les différents dispositifs. 4 bars

À 0,5 bar, les particules de gel de silice prétraitées dans l'Hybridizer puis reprises présentent des tailles de particules décalées vers les petites tailles par rapport à celles du gel de silice traité seulement dans l'Hybridizer ou dans le Cyclomix (Fig. III.98). Le Turbula semble finir de désagglomérer ou de casser les grosses particules fragilisées par un premier traitement dans

l'Hybridizer. Les distributions en nombre (Fig.III.99) montrent nettement la présence d'une population de fines particules de taille  $< 10 \mu\text{m}$  pour le gel de silice issu de l'Hybridizer puis traité dans le Turbula, en plus de la population composée de grosses particules ou d'agglomérats de gel de silice encore visible sur la distribution en nombre.

L'augmentation de la pression d'air de dispersion a entraîné la désagglomération des particules de gel de silice issu de l'Hybridizer puis traitées dans le Turbula pour enfin former une seule population de fines particules similaire à celle du gel de silice traité dans le Cyclomix de tailles centrées autour de  $1\mu\text{m}$  (Fig. III.100). Comme observé précédemment (III-21.2), les particules de gel de silice traitées dans l'Hybridizer semblent subir une désagglomération ou une fragmentation à pression d'air de dispersion élevée impliquant le décalage de la population de fines particules vers de plus petites tailles.

#### **4.2 Enrobage des particules de gel de silice avec le stéarate de magnésium**

Des essais d'enrobage des particules de gel de silice avec du stéarate de magnésium en fractions massiques variables de, 1%, 3%, 5% et 15%, ont été réalisés avec le Turbula à une vitesse de  $96 \text{ tr.min}^{-1}$  pour une durée de traitement de 5 min.

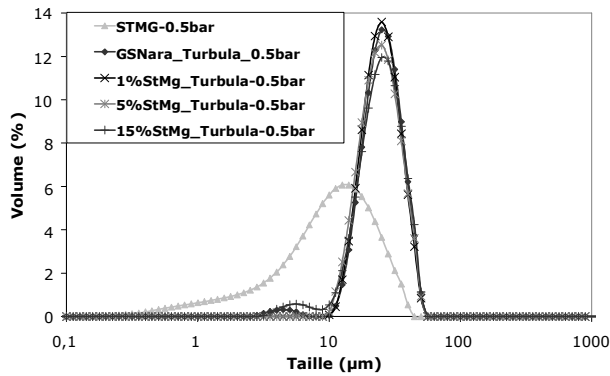
Comme pour les deux études précédentes, sur l'Hybridizer et le Cyclomix, nous allons d'abord examiner l'influence de la quantité de StMg mise en jeu sur la granulométrie des particules de gel de silice. Une comparaison granulométrique avec les particules traitées dans l'Hybridizer et dans le Cyclomix avec les mêmes fractions massiques de StMg sera par la suite présentée.

##### **4.2.1 Effet de la quantité de stéarate de magnésium sur la granulométrie des particules de gel de silice**

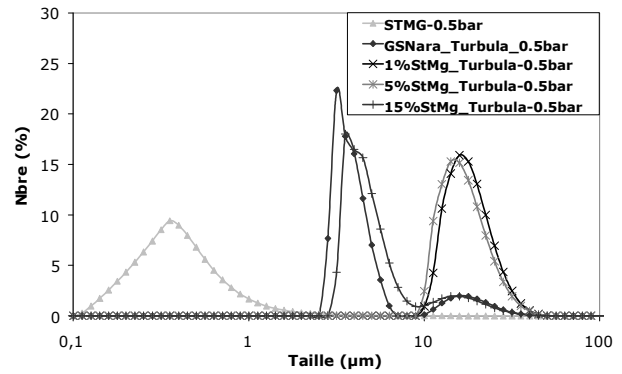
Les figures de (III.101) et (III.102) montrent, respectivement, les distributions en volume et en nombre, à 0,5, 2,5 et 4 bars, des particules de gel de silice traitées dans le Turbula avec 1%, 5% et 15% de StMg comparées aux distributions de taille des particules de gel de silice prétraitées dans l'Hybridizer et traitées par la suite dans le Turbula.

À 0,5 bar, il est intéressant de voir que les mélanges préparés dans le Turbula avec 1% et 5% de StMg ne présentent aucune population de fines particules (Fig. III.101). Cette observation est la même sur les courbes de distributions en nombre (Fig. III.102). En effet, les seules populations visibles sur les deux distributions en volume et en nombre sont celles des grosses particules de taille centrée autour de  $50 \mu\text{m}$ . Le gel de silice et le mélange avec 15% de StMg présentent quant à eux deux types de population, la première de taille centrée autour de  $50\mu\text{m}$  et une population de fines particules de taille inférieure à  $10 \mu\text{m}$ .

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

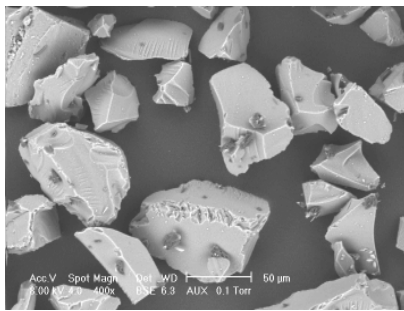


**Figure III. 101** : Distributions de taille en volume des particules traitées dans le Turbula avec 1%, 5% et 15% de StMg. 0,5 bar

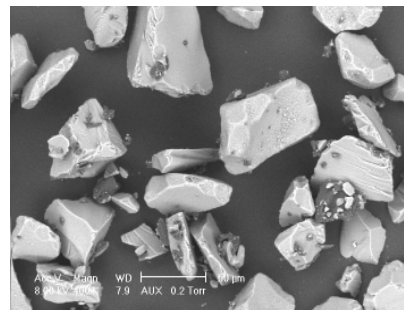


**Figure III. 102** : Distributions de taille en nombre des particules traitées dans le Turbula avec 1%, 5% et 15% de StMg. 0,5 bar

Pour mieux comprendre l'absence de populations de fines particules dans les mélanges Turbula à 1% et 5% de StMg, nous avons observé les particules composant ces deux mélanges sur les images MEBE de la figure (III.103).



Mé11% StMg\_Turbula

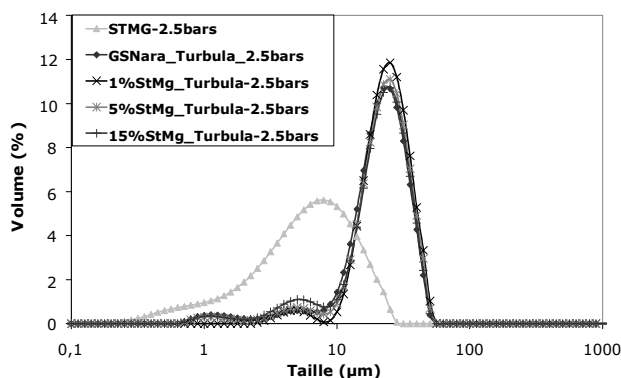


Mé15% StMg\_Turbula

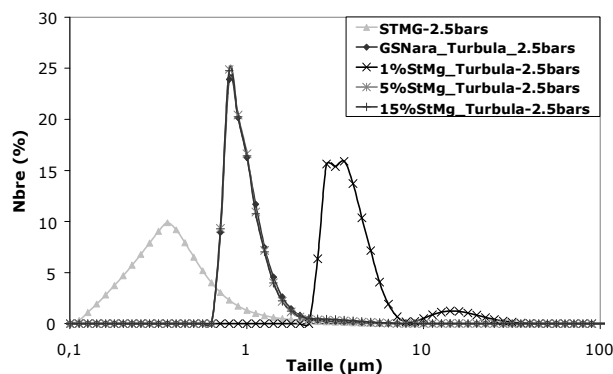
**Figure III. 103** : Images MEBE des mélanges Turbula à 1% et 5% de StMg

Nous constatons d'après ces images une certaine tendance des particules à former des agglomérats entre elles. Ceci peut expliquer les résultats granulométriques obtenus avec des mélanges à 1% et 5% de StMg.

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

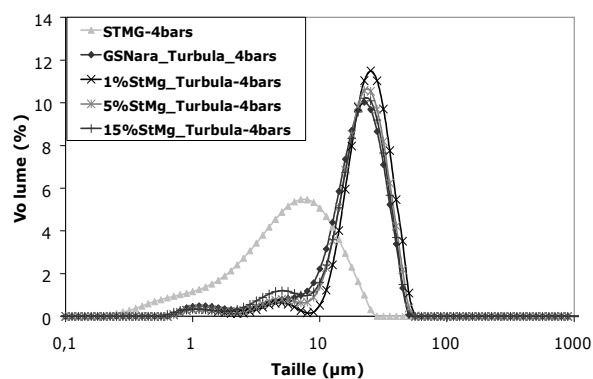


**Figure III. 104 :** Distributions de taille en volume des particules traitées dans le Turbula avec 1%, 5% et 15% de StMg, 2,5 bars

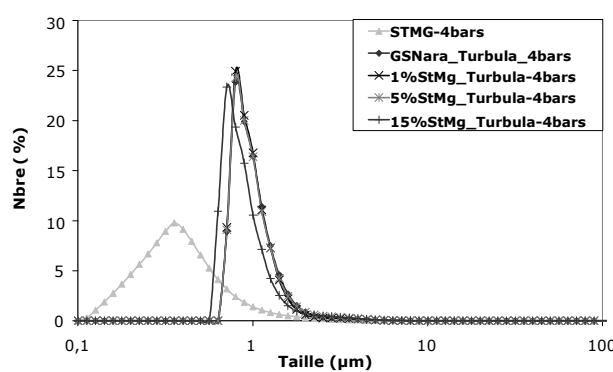


**Figure III. 105 :** Distributions de taille en nombre des particules traitées dans le Turbula avec 1%, 5% et 15% de StMg, 2,5 bars

En augmentant la pression à 2,5 bars (Fig. III.104 et III.1105), les pourcentages en grosses particules diminuent (avec une augmentation des populations de fines particules) (Fig. III.104). Une désagglomération des particules semble se produire pour les différents échantillons. Des populations de fines particules de taille centrée autour de 1µm sont obtenues pour le gel de silice et les mélanges préparés avec 5% et 15% de StMg (Fig. III.105). Pour le mélange à 1% de StMg, une désagglomération partielle des particules est observée.



**Figure III. 106 :** Distributions de taille en volume des particules traitées dans le Turbula avec 1%, 5% et 15% de StMg, 4 bars



**Figure III. 107 :** Distributions de taille en nombre des particules traitées dans le Turbula avec 1%, 5% et 15% de StMg, 4 bars

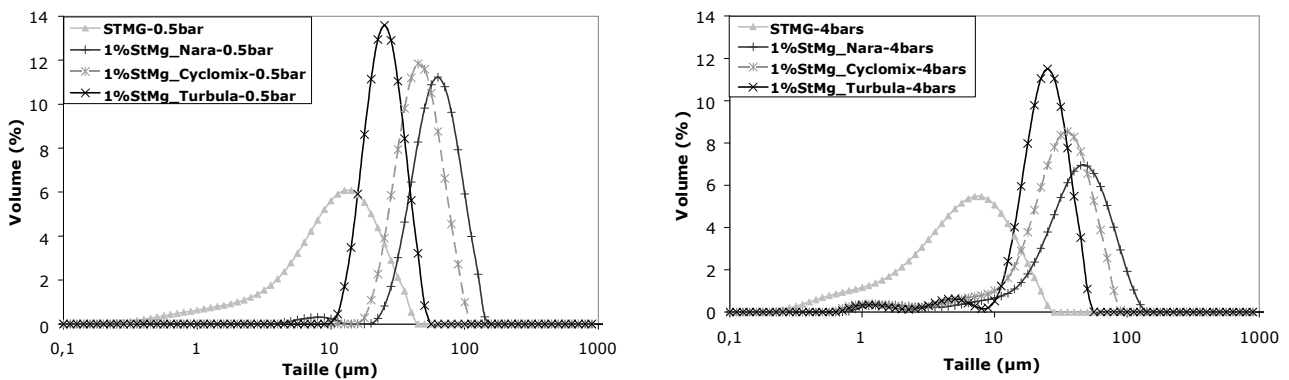
Pour la pression d'air de dispersion maximale de 4 bars, les distributions granulométriques en volume et en nombre (Figs. III.106 et III.107) montrent que les courbes de distributions de taille des fines particules centrée autour de 1 µm sont assez similaires pour le gel de silice et les mélanges à 1% et 5% de StMg. Le mélange préparé avec 15% de StMg présente une distribution de fines particules décalée et de plus petites tailles. Ceci est probablement dû à la présence d'un nombre plus important de fines particules, de StMg et de gel de silice, libres dans le mélange.

**4.2.2 Comparaison des tailles des particules enrobées dans l'Hybridizer et le Cyclomix et des tailles de particules traitées dans le Turbula**

Nous avons comparé les distributions de taille en volume et en nombre des particules de gel de silice enrobées avec 1%, 5% et 15% de stéarate de magnésium dans l'Hybridizer Nara et dans le Cyclomix avec les mélanges obtenus dans Turbula. Nous présentons ici les résultats obtenus pour les particules traitées avec 1% et 15% de StMg dans les différents dispositifs et à différentes pressions d'air de dispersion : 0,5 et 4 bars (distributions en volume) et 0,5, 1,5, 2,5 et 4 bars (distributions en nombre).

**Mélange à 1% de stéarate de magnésium**

La figure (III. 108) présente les distributions de taille en volume à 0,5 et 4 bars des particules de gel de silice traitées dans le Turbula avec 1% de StMg comparées à celles obtenues pour les particules traitées dans l'Hybridizer et le Cyclomix.



**Figure III. 108 :** Distributions de taille en volume des particules traitées dans l'Hybridizer, le Cyclomix et le Turbula avec 1% de StMg. Pressions : 0,5 et 4 bars

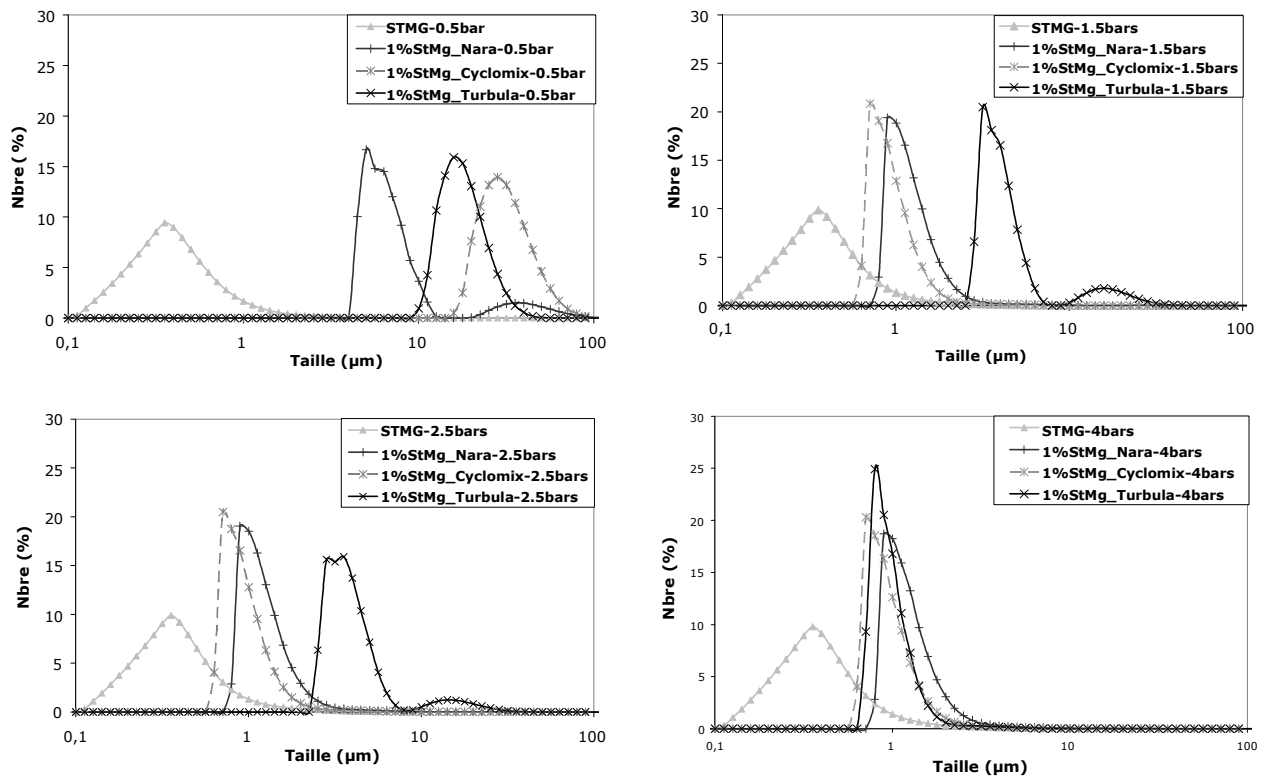
Comme précédemment, nous remarquons que les distributions en volume des mélanges obtenus dans le Cyclomix et dans le Turbula présentent une seule population de grosses particules. Le décalage de ces populations peut être expliqué par la légère fragmentation des particules traitées dans le Turbula et dans le Cyclomix. Lorsque la pression d'air de dispersion augmente jusqu'à 4 bars, les pourcentages en volume des grosses particules diminuent en faveur de l'augmentation des populations de fines particules (Fig. III.108).

Les distributions de taille en nombre sur la figure (III.109) ne montrent aucune population de fines particules pour les mélanges Cyclomix et Turbula, à 0,5 bar puisque les seules populations observées sont celles des grosses particules. Les particules enrobées avec 1% de StMg après traitement dans l'Hybridizer, présentent une population de fines de taille < 10 µm mais vraisemblablement pas en nombre important puisque, à 0,5 bar, la population des

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

grosses particules est toujours visible. À 1,5 bars, les particules traitées dans l'Hybridizer et dans le Cyclomix semblent être totalement désagglomérées donnant des populations de fines centrées autour de 1 ou 2  $\mu\text{m}$ . Une désagglomération partielle est observée pour le mélange traité dans le Turbula. Cette dernière se poursuit à mesure que la pression d'air de dispersion augmente jusqu'à 4 bars pour donner une population de fines particules centrée autour de 1  $\mu\text{m}$  et en plus grand nombre par rapport au mélanges Nara et Cyclomix.

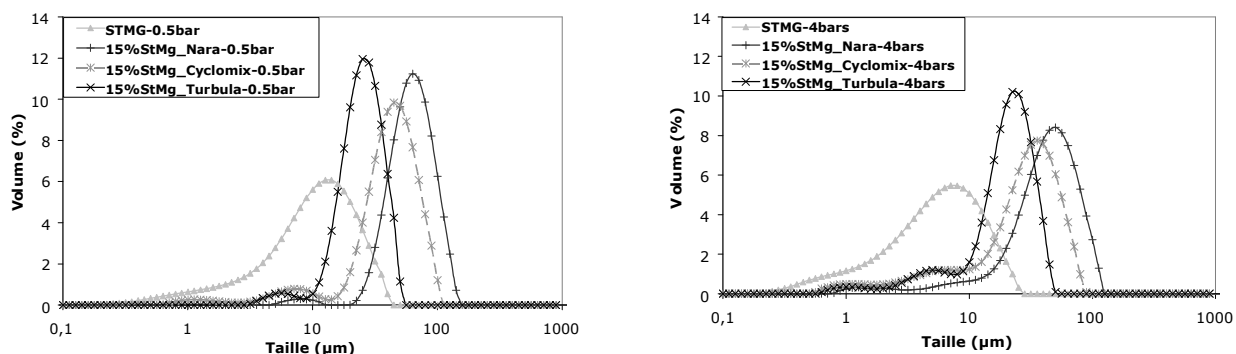
Pour les trois mélanges, aucune distribution de fines particules ne semble coïncider avec celle du StMg seul. Il est probable que la seule population de fines particules détectée par le granulomètre laser est celle du gel de silice puisque le stéarate de magnésium est présent en très faible quantité dans les mélanges (1% de StMg seulement). Nous pouvons aussi supposer que les interactions entre les particules hôtes et invitées sont suffisamment importantes pour empêcher le détachement partiel ou total du StMg de la surface des particules de gel de silice.



**Figure III. 109 :** Distributions de taille en nombre des particules traitées dans l'Hybridizer, le Cyclomix et le Turbula avec 1% de StMg. Pressions : 0,5, 1,5, 2,5 et 4 bars

#### Mélange à 15% de stéarate de magnésium

La figure (III.110) présente la distribution de taille en volume des particules de gel de silice traitées avec 15% de StMg dans le Turbula comparée à celle des particules enrobées avec 15% de StMg dans l'Hybridizer et dans le Cyclomix.

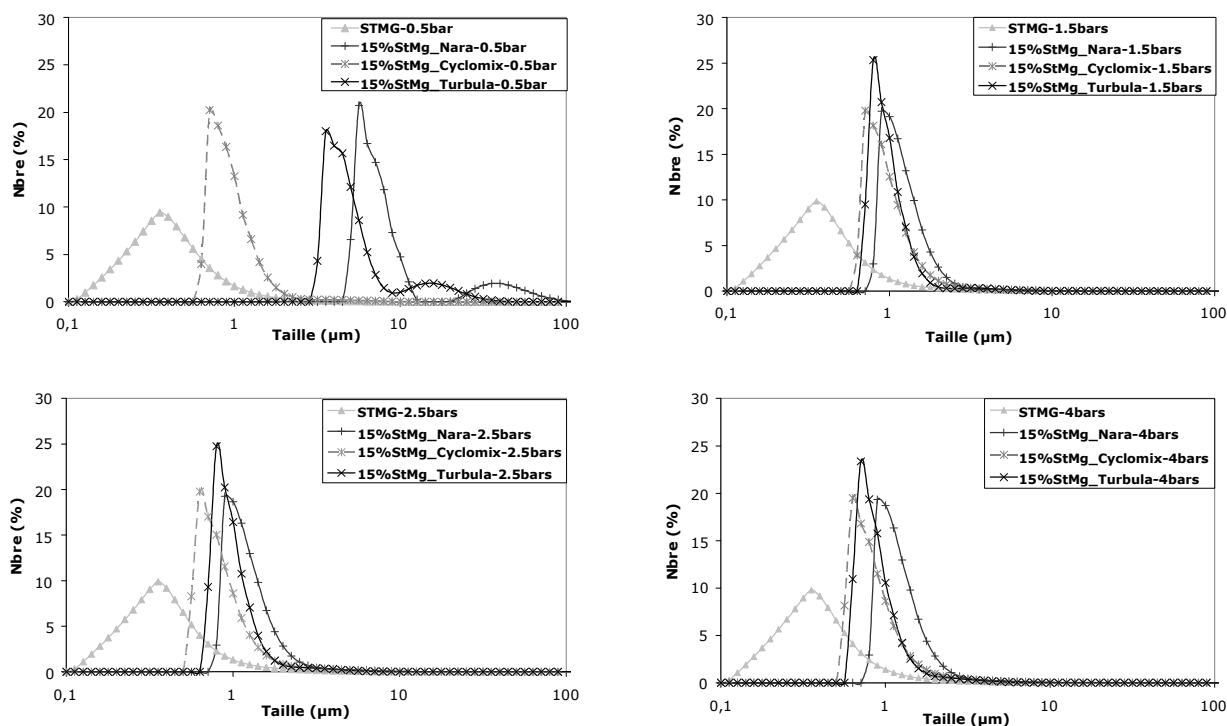


**Figure III. 110 :** Distributions de taille en volume des particules traitées dans l'Hybridizer, le Cyclomix et le Turbula avec 15% de StMg. Pressions : 0,5 et 4 bars

Comme pour le mélange à 1% de StMg, la distribution en volume des particules de gel de silice traitées dans le Turbula avec 15% de StMg est décalée par rapport à la distribution des particules traitées dans le Nara et dans le Cyclomix. Les trois mélanges montrent cependant une population de fines particules qui augmente avec l'augmentation de la pression d'air de dispersion.

Les distributions des tailles en nombre présentées sur la figure (III.111), révèlent, à 0,5 bar, la présence d'une population de fines particules de plus petite taille ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) dans le mélange Cyclomix. Les particules traitées dans l'Hybridizer et dans le Turbula présentent des populations de fines particules de taille autour de  $10\mu\text{m}$  mais les grosses particules restent détectables par le granulomètre. Il y a probablement, à 0,5 bar, peu de fines particules dans les mélanges Nara et Turbula.

En augmentant la pression d'air de dispersion, la désagglomération des particules dans le mélange Nara et le mélange Turbula prend effet à 1,5 bars. La distribution en nombre des particules du mélange Turbula présente un nombre plus important de fines particules de plus petite taille que celles du mélange Nara.



**Figure III. 111 :** Distributions de taille en nombre des particules traitées dans l’Hybridizer, le Cyclomix et le Turbula avec 15% de StMg. Pressions : 0.5, 1.5, 2.5 et 4 bars

Lorsque la pression de dispersion atteint son maximum, 4 bars, la population de fines particules dans le mélange Turbula semble toujours la plus importante en nombre. La taille des particules fines est plus petite pour les mélange Cyclomix et Turbula puisque les deux distributions en nombre de ces derniers sont décalées par rapport à celle du mélange Nara.

Encore une fois, aucune distribution de taille ne semble coïncider avec celle du StMg seul même à la pression de dispersion la plus élevée. Ceci traduit, comme pour les mélanges à 1% de StMg, la présence d’un nombre plus important de fines de gel de silice dans les différents mélanges et peut être de fortes interactions entre le gel de silice et le StMg empêchant ainsi le détachement des particules invitées de la surface des particules hôtes.

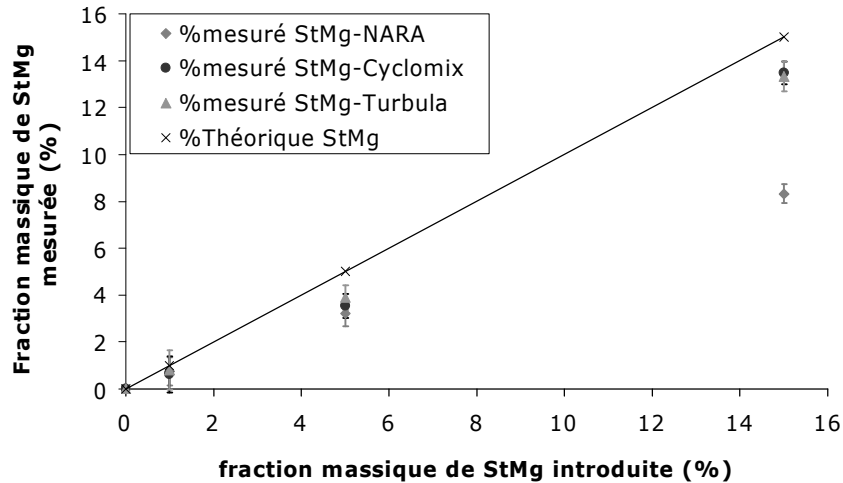
#### 4.2.3 Quantification du stéarate de magnésium par TG-DSC

La même méthode d’analyse par TG-DSC a été utilisée pour estimer les fractions massiques de stéarate de magnésium dans les mélanges Turbula. Les mélanges préparés avec 1%, 5% et 15% de StMg ont été analysés et les résultats comparés aux mélanges obtenus après traitements dans le Cyclomix ou dans l’Hybridizer.

Théoriquement, les fractions de stéarate de magnésium mesurées pour les mélanges Turbula devraient être égales ou proches des fractions initialement mises en jeu. En effet, nous pouvons considérer que les pertes de produits engendrées par le traitement dans le Turbula



sont essentiellement dues à des erreurs de manipulation (pesée, transvasement) et de préparation et donc négligeables devant celles enregistrées dans l'Hybridizer et le Cyclomix (poudres collées sur les parois et les pales).



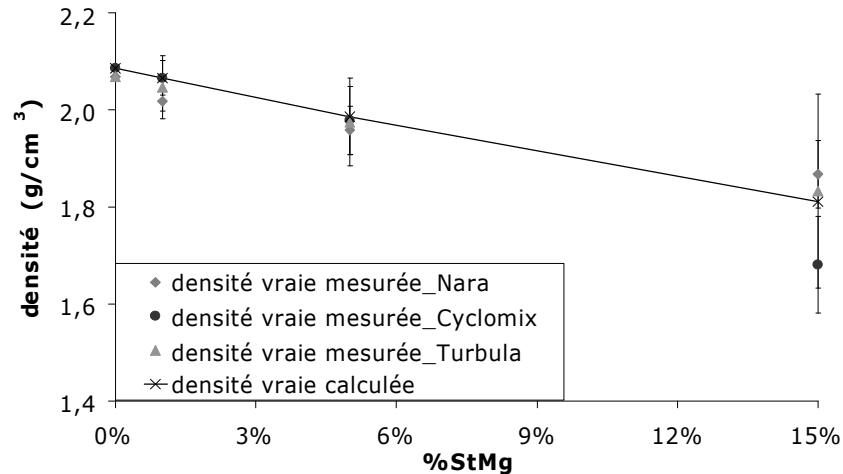
**Figure III. 112** : Estimations des fractions massiques de StMg dans les mélanges Turbula comparée à celles des mélange Nara et Cyclomix

La figure (III.112) présente les fractions de stéarate de magnésium mesurées par TG-DSC dans la gamme de température de 250 à 580°C, en fonction des fractions introduites initialement dans les mélanges. Comme pour les mélanges traités dans l'Hybridizer et le Cyclomix, La variation de la fraction de StMg mesurée est plutôt quasi-linéaire.

Les fractions de StMg mesurées sont proches de celles introduites, pour les mélanges Cyclomix et Turbula mais elles sont sensiblement inférieures pour les mélanges Nara. Les différences faibles, observées pour les mélanges Turbula entre les fractions mesurées et les fractions introduites initialement peuvent être liées, d'une part à l'inhomogénéité des mélanges et d'autre part à l'échantillonnage et aux erreurs de préparation.

#### 4.2.4 Mesure de la densité vraie des particules enrobées dans le Turbula

La densité des particules des mélanges Turbula a été mesurée et comparée à celles des mélanges Nara et Cyclomix, pour des proportions de StMg de 1%, 5% et 15%. La figure (III.113) montre la variation de la densité vraie des particules de gel de silice en fonction des proportions massiques de StMg utilisés.



**Figure III. 113 :** Variation de la densité des mélanges Turbula comparée aux mélanges Nara et Cyclomix

La densité des particules de gel de silice enrobées avec différentes fractions massiques de stéarate de magnésium, diminue avec l'augmentation de la quantité de StMg dans les différents mélanges préparés par les différentes méthodes. Cependant, les mélanges préparés dans le Turbula semblent avoir des densités très proches de celles calculées théoriquement par l'équation (III.1).

Il est important de signaler que les erreurs autour des valeurs moyennes de la densité sont principalement liées à l'échantillonnage et l'inhomogénéité des mélanges. Ces erreurs augmentent avec l'augmentation de la proportion de StMg.

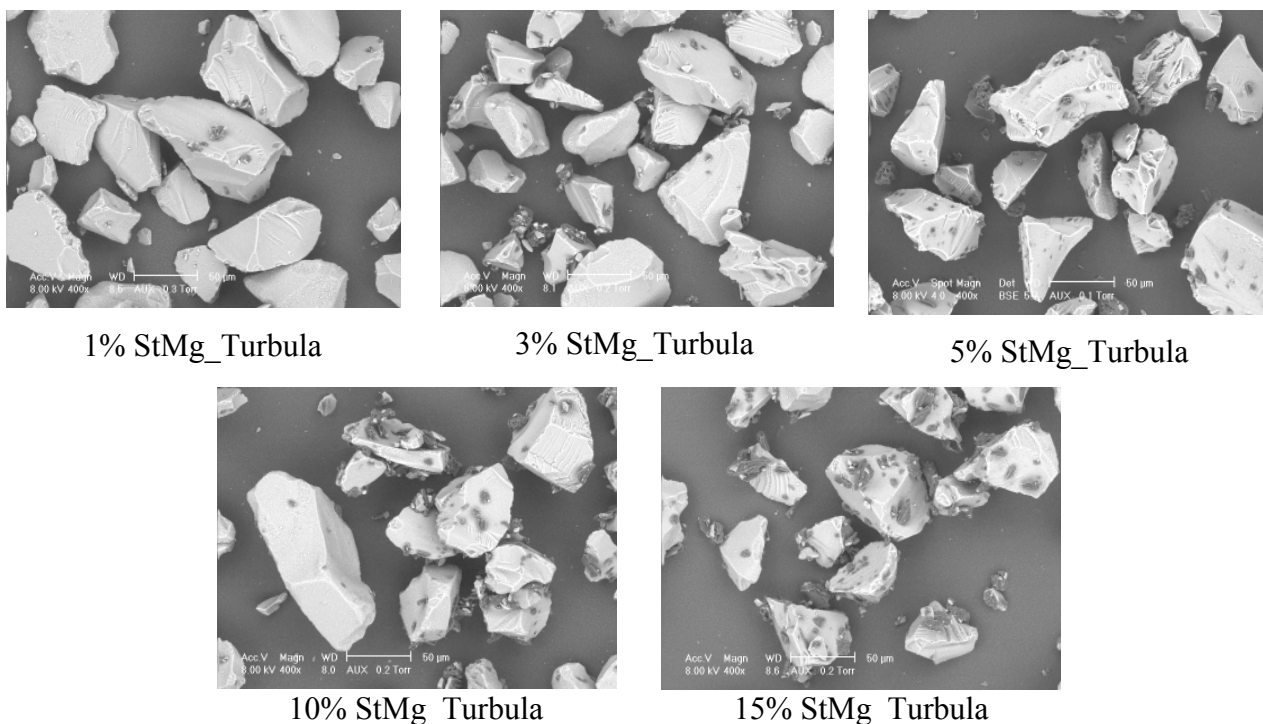
#### 4.3 Modification des propriétés du gel de silice après traitement dans le Turbula

Regardons maintenant l'évolution des propriétés du gel de silice, en particulier la coulabilité et l'affinité vis-à-vis de l'eau, après traitement avec différentes proportions de StMg dans le mélangeur Turbula.

##### 4.3.1 Morphologie de surface (images MEBE)

La figure (III.114) montre les images MEBE des particules de gel de silice traitées avec différentes proportions de StMg dans le Turbula. La morphologie de surface et la qualité de l'enrobage ont été analysées.

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE



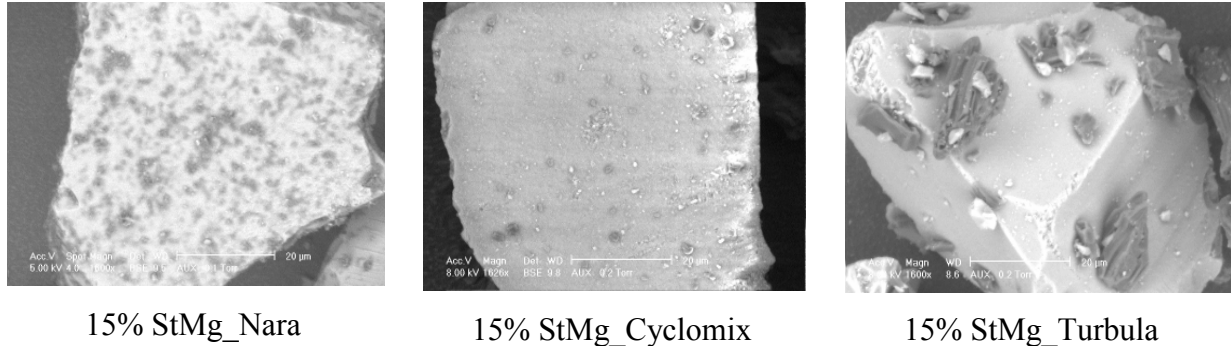
**Figure III. 114 :** Images MEBE des particules de gel de silice traitées avec 1% , 3%, 5%, 10% et 15% (m/m) de StMg dans le Turbula

Nous remarquons que les particules de StMg (tâches sombres sur les images) se répartissent d'une manière non uniforme à la surface des particules de gel de silice. Les particules de StMg adhèrent à la surface des particules hôtes formant de gros dépôts irréguliers à la surface. Les dépôts de StMg augmentent avec l'augmentation de la proportion de stéarate de magnésium. Cependant les mélanges formés dans le Turbula sont moins homogènes que les mélanges Cyclomix et Nara. En effet, le mélange Turbula semble être composé de plusieurs particules faiblement recouvertes de StMg que d'autres. Les tailles de ces dépôts a été mesurée sur les images MEBE et sont de 2,5 µm à environ 27 µm. Des agglomérats entre les particules de gel de silice et de StMg sont aussi observés.

En observant de près la morphologie de surface d'une particule de gel de silice après traitement avec 15% de StMg soit dans le Turbula ou dans l'Hybridizer ou dans le Cyclomix (Fig. III.115), nous pouvons constater que les dépôts de stéarate de magnésium sur la surface sont différents suivant la méthode de traitement.

En effet, après traitement mécanique dans l'Hybridizer (essentiellement par forces d'impact), des couches discontinues de StMg réparties uniformément à la surface du grain sont observées. Le traitement mécanique (essentiellement par forces de cisaillement) dans le Cyclomix, génère de petits dépôts moins denses et moins uniformes de StMg à la surface des particules de gel de silice. Dans le Turbula, le mélange se fait par des mouvements de

rotation, de translation et d'inversion avec un plus faible cisaillement donnant lieu à des dépôts plus épais et non uniforme de StMg. Des particules et des agglomérats de StMg adhèrent d'une façon irrégulière à la surface du gel de silice.

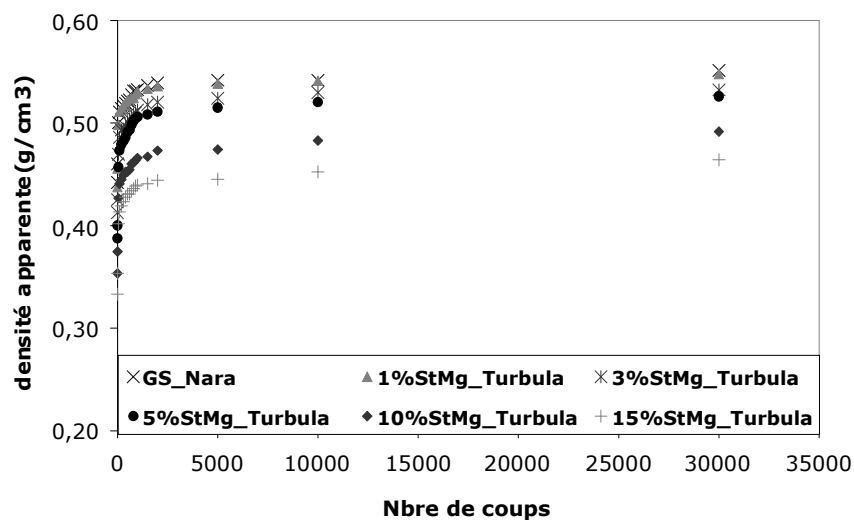


**Figure III. 115 :** Morphologie de surface d'une particule de gel de silice traitée avec 15% de StMg le Turbula comparée aux particules traitées dans l'Hybridizer et dans le Cyclomix

#### 4.3.2 Effet du traitement dans le Turbula sur la coulabilité des particules

La coulabilité des particules de gel de silice traitées avec les différentes proportions de stéarate de magnésium dans le Turbula, a été mesurée de la même manière que pour les mélanges préparés dans l'Hybridizer Nara et le Cyclomix. La figure (III.116) présente l'évolution de la densité apparente en fonction du nombre de coups imposés aux différents échantillons.

Nous pouvons observer la diminution de la densité pour les particules de gel de silice traitées avec différentes proportions de StMg. La densité atteint une valeur constante au-delà de 5000 coups.



**Figure III. 116 :** Evaluation de la coulabilité des particules traitées avec différentes proportions de StMg dans le Turbula.

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

Les valeurs des indices de Carr (IC (%)) et des rapports d’Hausner (RH) des mélanges à 1%, 5% et 15% de StMg obtenus par traitement dans le Turbula sont regroupées dans le tableau (III.7). Ces valeurs sont comparées aux valeurs obtenues pour les issus du traitement dans l’Hybridizer et dans le Cyclomix.

La coulabilité du gel de silice est beaucoup plus affectée après traitement dans le Turbula quelque soit la proportion de StMg ajoutée initialement. Ceci peut être expliqué, d’une part, par les proportions de StMg qui sont plus importantes dans le Turbula (Fig. III.112) et d’autre part, par une plus forte présence de particules fines de StMg et de fragments de gel de silice libres dans les mélanges Turbula. Ces particules fines libres vont gêner l’écoulement des mélanges au cours du tassement et par conséquent la réduction de la coulabilité. À noter que les indices d’écoulement (IC, RH) les plus élevés correspondent bien aux mélanges Turbula surtout pour des proportions massiques de StMg de 5% à 15% (Tableau III.7).

Les essais de coulabilité sur les mélanges Turbula était difficilement reproductibles (écart plus important entre les valeurs). Cette difficulté est liée probablement à l’inhomogénéité des mélanges obtenus dans le Turbula.

**Tableau III.7 :** Valeurs de l’indice de Carr et du rapport d’Hausner des particules traitées dans le Turbula comparées au Nara et le Cyclomix

Échantillons	Ind. de Carr (IC)	Rap. d’Hausner (RH)	Coulabilité
Gel de silice broyé_Nara	15,2± 0,04	1,2± 0,02	Bonne
<b>1% StMg_Turbula</b>	<b>20,1± 1,30</b>	<b>1,3± 0,02</b>	<b>Médiocre</b>
1% StMg_Cyclomix	20,4± 1,12	1,3± 0,02	Médiocre
1% StMg_Nara	15,5± 0,05	1,2± 0,01	Bonne
<b>5% StMg_Turbula</b>	<b>26,3± 0,32</b>	<b>1,4± 0,01</b>	<b>Mauvaise</b>
5% StMg_Cyclomix	21± 0,27	1,3± 0,01	Médiocre
5% StMg_Nara	17,6± 0,03	1,2± 0,01	Bonne
<b>15% StMg_Turbula</b>	<b>28,3± 1,68</b>	<b>1,4± 0,03</b>	<b>Mauvaise</b>
15% StMg_Cyclomix	21,2± 0,02	1,3± 0,01	Médiocre
15% StMg_Nara	18,2± 0,01	1,2± 0,003	Médiocre
<b>StMg</b>	<b>34,1± 0,04</b>	<b>1,5± 0,02</b>	<b>Mauvaise</b>

#### 4.3.3 Modification de l'affinité vis-à-vis de l'eau du gel de silice après traitement dans le Turbula

Nous avons utilisé les mêmes techniques d'analyse : test de la goutte d'eau posée et le système dynamique d'adsorption (DVS), pour suivre si l'affinité vis-à-vis de l'eau des particules de gel de silice diminue après traitement avec du stéarate de magnésium hydrophobe dans le Turbula.

##### a) Caractérisation par le test de la goutte d'eau posée

La figure (III.117) regroupe les images de la goutte d'eau posée à deux instants différents sur les lits de poudre préparés pour les particules de gel de silice traitées dans le Turbula avec 1%, 3%, 5% , et 15% (m/m) de StMg.

La goutte d'eau sur la surface du lit de poudre des particules de gel de silice traité dans le Turbula avec 1% de StMg est instantanément absorbée à la surface du lit comme pour les particules enrobées avec 1% de StMg dans le Nara et le Cyclomix.

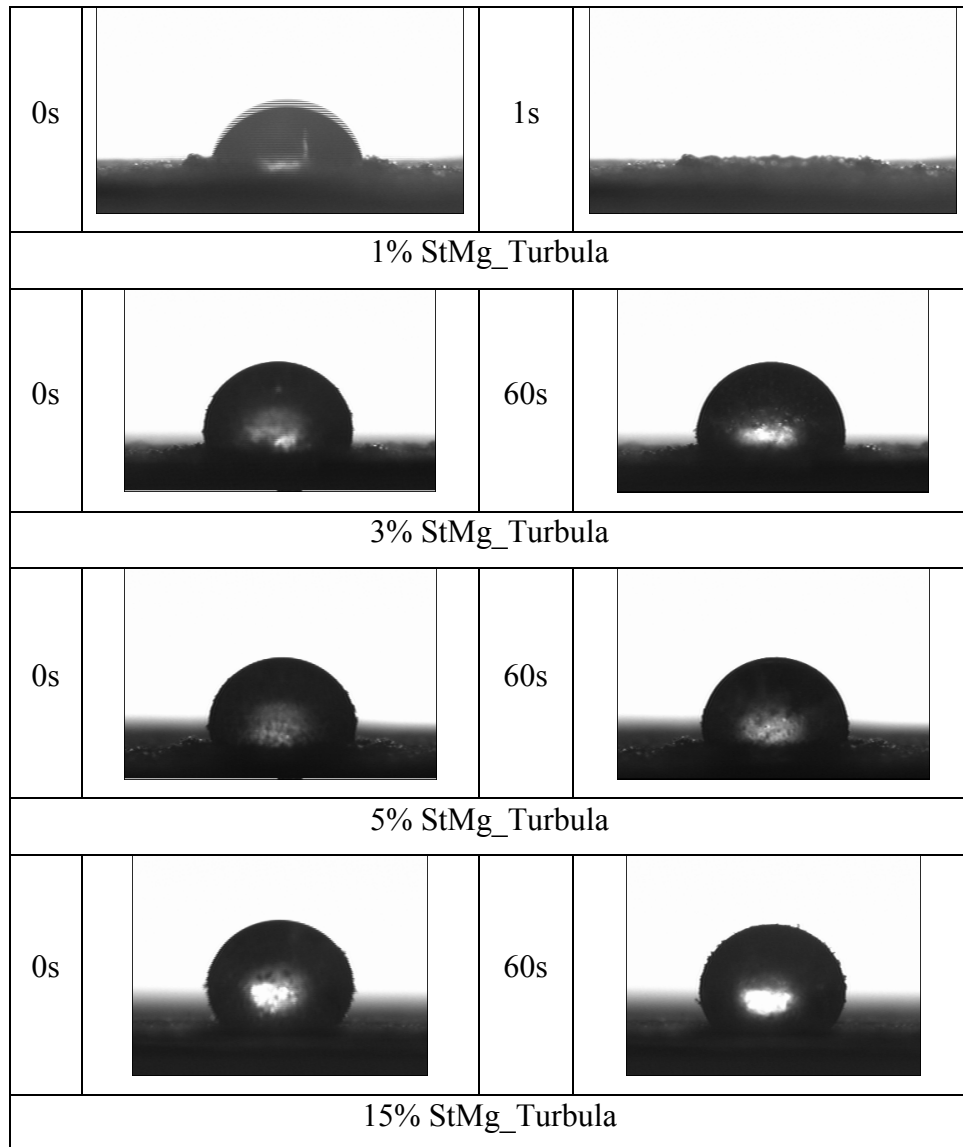
Pour les particules de gel de silice traitées avec 3%, 5%, et 15% de StMg, nous remarquons que la goutte d'eau reste à la surface des lits de poudres et n'est pas absorbée. Ceci traduit, malgré les différences des dépôts de StMg obtenus par les trois méthodes d'enrobage utilisées (Fig. III.115), la réduction de la mouillabilité du gel de silice après traitement dans le Turbula.

Les variations de l'angle de contact ( $\theta$ ) et du travail d'adhésion ( $W_{adh}$ ) en fonction de la fraction massique en STMg est représentées sur la figure (III.118).

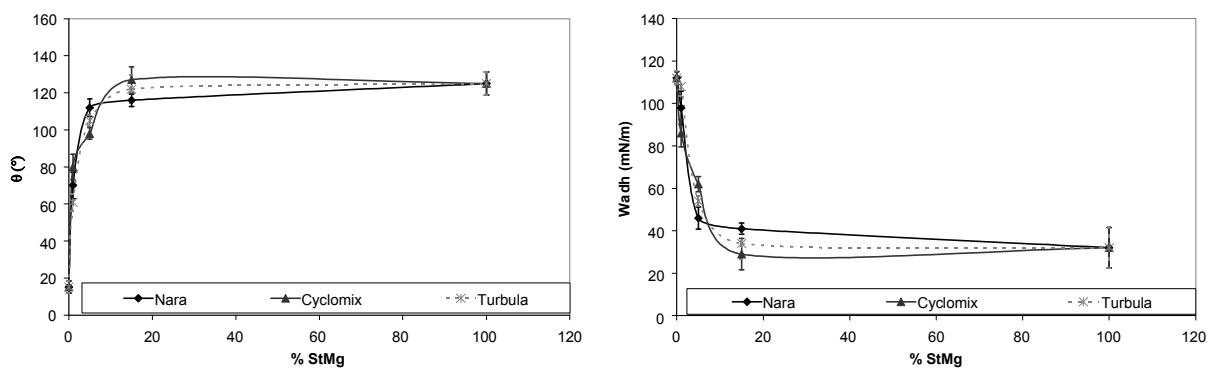
Nous pouvons observer que l'angle de contact entre le gel de silice traité avec du STMg (1%, 5% et 15%) dans les différents dispositifs augmente avec l'augmentation de la teneur en StMg utilisé. L'augmentation de l'angle de contact ( $\theta$ ) est accompagnée d'une diminution du travail d'adhésion ( $W_{adh}$ ).

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure qu'indépendamment du dispositif utilisé donnant des recouvrements de surface différents, l'affinité vis-à-vis de l'eau du gel de silice est réduite après traitement avec des fractions massiques de StMg  $\geq 3\%$ .

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE



**Figure III. 117 :** Goutte d'eau sur les lits de gel de silice traité avec 1%, 3%, 5% et 15% de StMg dans le Turbula

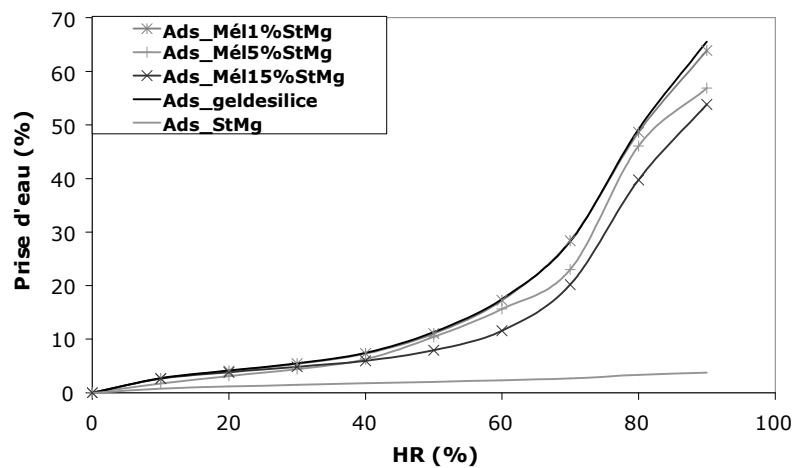


**Figure III. 118 :** Variation de l'angle de contact et du travail d'adhésion des particules de gel de silice traitées dans les trois dispositifs.

**b) Caractérisation par DVS**

Comme pour les particules enrobées dans l'Hybridizer et dans le Cyclomix, nous avons utilisé le Système Dynamique de Sorption de Vapeur (DVS) pour mesurer les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau du gel de silice traitées dans le avec les différentes proportions en StMg (1%, 5% et 15%).

La figure (III.119) présente, les isothermes d'adsorption de vapeur des particules traitées dans le Turbula comparées aux isothermes obtenues pour le gel de silice seul et le stéarate de magnésium seul. Comme pour le gel de silice seul, la prise d'eau ( $\Delta m/m_0$ ) augmente avec l'augmentation de l'humidité relative pour les particules traitées avec le StMg. Cependant, le les mélanges adsorbe beaucoup moins d'humidité, en particulier à 5% et 15% de StMg.



**Figure III. 119:** Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau à 25°C du StMg et du gel de silice seul et traité avec différentes proportions de StMg dans le Turbula

Encore une fois et afin de voir l'effet du traitement avec du StMg dans le Turbula sur l'adsorption de vapeur d'eau par le gel de silice. Les quantités totales adsorbées par les mélanges ont été ramenées à la masse du gel de silice dans les mélanges. Les valeurs sont comparées à celles du gel de silice brut et du gel de silice dans les mélanges obtenus après traitement dans l'Hybridizer et dans le Cyclomix avec les mêmes proportions de StMg. Le Tableau (III. 8), regroupe toutes les prises d'eau totales ramenées à la masse du gel de silice (prises d'eau sans StMg) dans les différents mélanges.

La quantité totale d'eau adsorbée par le gel de silice brut est d'environ 65,6%. Après enrobage avec 1%, dans les différents dispositifs, les prises d'eau du gel de silice restent importantes et équivalentes à celle du gel de silice seul. Les prises d'eau du gel de silice diminuent sensiblement après enrobage avec 5% de StMg. Elles diminuent d'environ 9,7% après



### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

traitement dans le Turbula, de 6,5% après traitement dans le Cyclomix et d'environ 2,3% après traitement dans l'Hybridizer. Le traitement du gel de silice avec 15% de StMg entraîne une diminution d'environ 5,3% après traitement dans le Turbula, de 19,5% après traitement dans le Cyclomix et d'environ 12,5% après traitement dans l'Hybridizer.

**Tableau III. 8 :** prises d'eau totales adsorbées par les particules enrobées et ramenées au gel de silice seul dans les mélanges.

Échantillons	Prise d'eau totale avec StMg	Prise d'eau totale sans StMg
GS_Nara	/	65,6%
<b>1% StMg_Turbula</b>	<b>63,9%</b>	<b>64,4%</b>
1% StMg_Cyclomix	64,8%	65,2%
1% StMg_Nara	65,1%	65,4%
<b>5% StMg_Turbula</b>	<b>56,9%</b>	<b>59,2%</b>
5% StMg_Cyclomix	59,1%	61,3%
5% StMg_Nara	62%	64,1%
<b>15% StMg_Turbula</b>	<b>53,8%</b>	<b>62%</b>
15% StMg_Cyclomix	45,6%	52,8%
15% StMg_Nara	52,6%	57,4%
<b>StMg</b>	<b>4%</b>	/

À mesure que la proportion en StMg augmente les prises d'eau mesurées et ramenées au gel de silice seul diminuent, mais restent importantes.

Il faut noter cependant, que pour échantillon, une seule isotherme d'adsorption de vapeur d'eau a été déterminée. Pour vérifier la reproductibilité de ces résultats et mieux comparer entre les différents mélanges, d'autres essais doivent être réalisés.

Aussi, pour une meilleure exploitation des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau, une étude comparative des cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau des différents mélanges à différentes humidités relatives, serait intéressante à faire.

#### 4.4 Conclusions

Le traitement des particules de gel de silice, avec différentes proportions de stéarate de magnésium dans le Turbula, avait comme objectif d'utiliser un mélangeur conventionnel fournissant de plus faibles forces, et de comparer les résultats d'enrobage avec l'Hybridizer

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

Nara et le Cyclomix dont lesquels les forces mécaniques mises en jeu sont des forces d'impact et de cisaillement plus élevées.

L'analyse granulométrique des particules de gel de silice seul prétraité d'abord dans l'Hybridizer et traité par la suite dans le Turbula, montre une possible fragmentation (légère) ou attrition de surface ou désagglomération des particules. Le prétraitement dans l'Hybridizer à  $4800 \text{ tr.min}^{-1}$  du gel de silice, a probablement fragilisé les particules, ce qui a causé leur légère fragmentation (ou désagglomération) après traitement, une seconde fois, dans le Turbula à  $96 \text{ tr.min}^{-1}$ .

La séparation entre les particules invitées collées à la surface des particules hôtes nous paraissait au départ possible, dans le cas des particules traitées dans le Turbula. Cependant, L'analyse granulométrique de ces particules comparées aux mélanges Nara et Cyclomix montre des populations de fines assez différentes de celle du stéarate de magnésium seul. Nous pouvons alors penser que la présence d'un nombre plus important de particules fines de gel de silice ne permet pas de voir les fines particules de StMg, même si un détachement des particules la surface du gel de silice se produit. Il est aussi possible que les liaisons entre les particules de StMg et les particules de gel de silice sont suffisamment fortes pour empêcher la séparation totale ou partielle entre les particules hôtes et invitées. Les populations de fines particules sont néanmoins plus importantes en nombre dans les mélanges Turbula.

L'analyse par MEBE de la morphologie des particules enrobées dans le Turbula, , montre que contrairement aux particules traitées dans le l'Hybridizer (les particules de StMg forment des couches discontinues et minces mais uniformément réparties sur un grain de gel de silice en particulier, à 15% de StMg) dans le Cyclomix (formation de petits dépôts de StMg à la surface des particules de gel de silice), les particules fines de StMg adhèrent à la surface du gel de silice après traitement dans le Turbula. Elles forment des dépôts épais et moins uniformes sur la surface des particules de gel de silice. Les mélanges issus du traitement dans le Turbula semblent aussi les moins homogènes en raison de la répartition irrégulière et aléatoire des particules de StMg à la surface de particules de gel de silice. Nous avons observé la présence de plusieurs particules beaucoup moins enrobées (voire pas enrobées) dans les mélanges Turbula. Une tendance à l'agglomération entre les particules de gel de silice et de StMg est aussi observée dans les mélanges Turbula.

Contrairement aux mélanges obtenus après traitement dans l'Hybridizer et dans le Cyclomix, la coulabilité du gel de silice a été fortement réduite après traitement des particules avec du stéarate de magnésium dans le Turbula. Ceci est probablement dû à la présence de fines particules de gel de silice (fragments de gel de silice) et de StMg libres dans les mélanges.

### **III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE**

---

Ces fines particules vont gêner l'écoulement des plus grosses particules de gel de silice au cours du tassement, ce qui réduit considérablement leur coulabilité.

Enfin, Le traitement des particules de gel de silice dans le Turbula aussi bien que dans l'Hybridizer et le Cyclomix a permis de réduire sa mouillabilité (affinité vis-à-vis de l'eau liquide) puisque la goutte d'eau liquide n'est pas absorbée et reste sur les lits de poudres des différents mélanges obtenus avec des proportions massiques en StMg supérieure ou égale à 3%.

L'évaluation des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau n'a pas donnée des résultats concluants sur la réduction de l'adsorption de vapeur d'eau du gel de silice après traitement avec du StMg hydrophore dans les différents dispositifs.

#### 5. CONCLUSIONS ET DISCUSSIONS DES RESULTATS DE L'ENROBAGE À SEC DU GEL DE SILICE AVEC LES DIFFERENTES METHODES DE TRAITEMENT.

Trois dispositifs différents ont été utilisés dans cette étude pour l'enrobage en voie sèche. Une poudre de gel de silice hydrophile de diamètre médian ( $d_{50}$ ) de 55  $\mu\text{m}$  (particules hôtes), a été traitée avec différentes fractions massiques de stéarate de magnésium hydrophobe de diamètre médian ( $d_{50}$ ) d'environ 5  $\mu\text{m}$  (particules invitées), dans les différents dispositifs. Les particules hôtes et invitées ont été préalablement prémélangées (manuellement) avant d'être traitées. Les trois méthodes de traitement ont été comparées qualitativement entre elles à partir des résultats de caractérisation du gel de silice avant et après traitement avec différentes fractions massiques de stéarate de magnésium (1%, 5% et 15%). L'effet de l'enrobage du gel de silice avec les différentes proportions massiques de stéarate de magnésium sur la modification des propriétés de coulabilité et d'affinité-vis-vis de l'eau, a été évalué.

##### 5.1 Recouvrement de la surface des particules de gel de silice par le StMg

Nous avons comparé la qualité de l'enrobage des particules de gel de silice par le stéarate de magnésium, obtenu par chaque méthode de traitement.

La figure (III. 120), montre des schémas représentatifs des recouvrements de surface du gel de silice (schématisée par une surface plane) avec du stéarate de magnésium (schématisé par des taches et des billes grises) après traitement dans les différents dispositifs d'enrobage. Les des billes blanches sur les schémas (III. 120b) et (III. 120c) représentent des particules fines de gel de silice libres dans les mélanges.

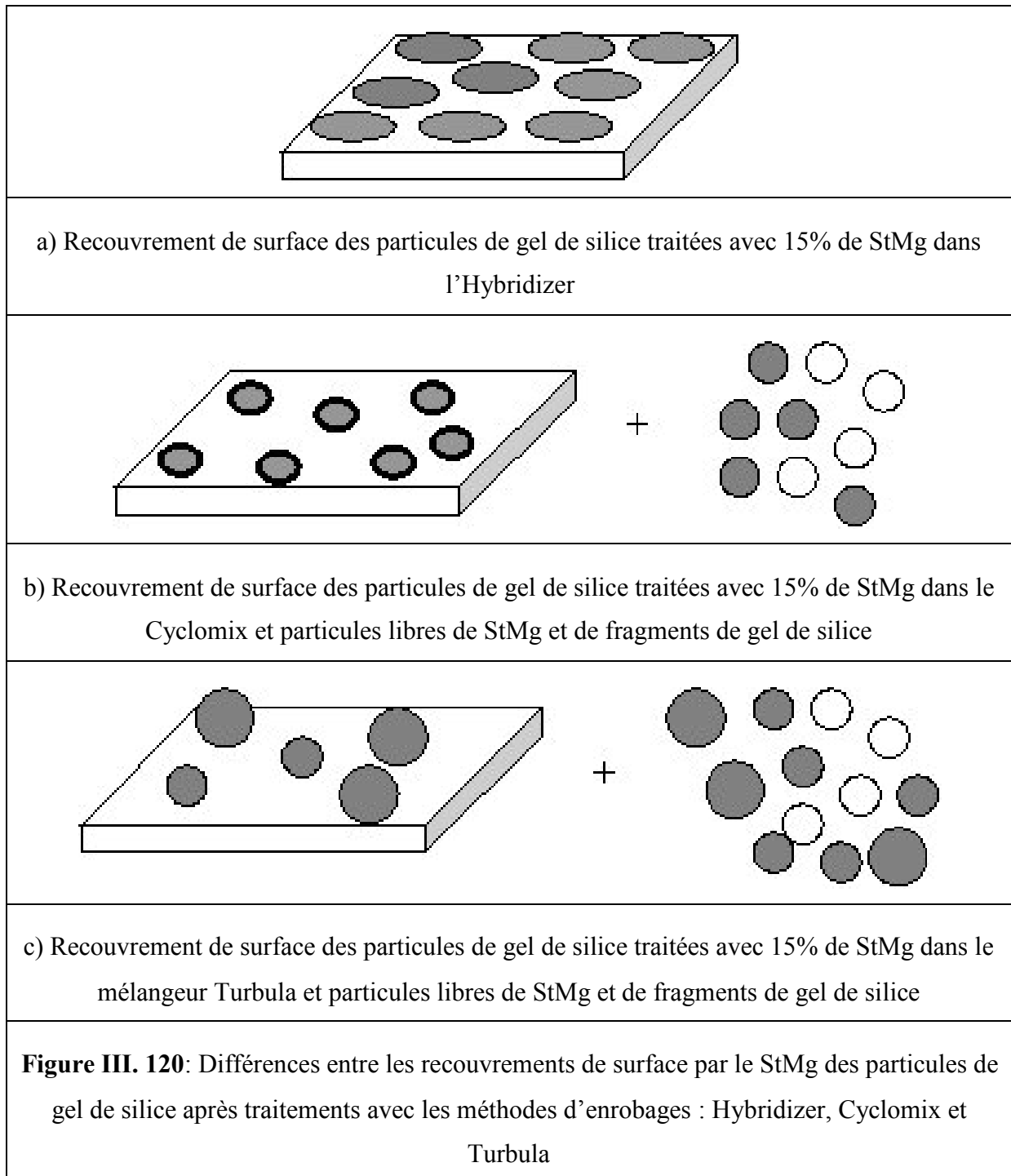
Le StMg se disperse et adhère à la surface des particules de gel de silice de différentes façons suivant le type de dispositif utilisé. Dans l'Hybridizer, le stéarate de magnésium forme des couches minces et discontinues à la surface des particules de gel de silice (épaisseur de 1 nm à 2  $\mu\text{m}$  déterminée par AFM). La répartition des couches de StMg sur la surface d'un grain de gel de silice après enrobage avec 15% de StMg, semble uniforme et régulière. Ces couches sont de taille allant de 1  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  (mesure sur les images MEBE) (Fig. III.120a).

Le traitement des particules de gel de silice avec le StMg dans le Cyclomix, donne lieu à des petits dépôts de stéarate de magnésium de taille allant de 0,7  $\mu\text{m}$  à environ 4  $\mu\text{m}$  (mesure sur les images MEBE) (Fig. III.120b). Ces dépôts semblent être moins uniformes sur la surface d'un grain de gel de silice.

### III. ENROBAGE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

Après traitement dans le Turbula, les particules de StMg adhèrent et se déposent pour former de gros dépôts répartis irrégulièrement à la surface du gel de silice (Fig. III.120c). Ces dépôts sont de tailles équivalentes à celles des particules ou d'agglomérats de StMg, elles sont d'environ 2,5  $\mu\text{m}$  à 27  $\mu\text{m}$ .

En plus des dépôts de StMg observés à la surface de particules de gel de silice, de fines particules de StMg et de gel de silice (fragments de gel de silice) restent libres dans les mélanges issus du traitement dans le Cyclomix et dans le Turbula.



Les mélanges issus des différents traitements sont beaucoup moins homogènes dans le cas du Turbula. Le nombre de particules de gel de silice non enrobées (ou très peu enrobées) est plus important dans ces mélanges (observations MEBE).

Les différences dans ces recouvrements de surface sont essentiellement dues aux différences entre les forces et les énergies générées dans chaque dispositif. Dans l'Hybridizer, les particules hôtes et invités sont mises en contact très étroit subissant ainsi d'importante force d'impact (entre particules et entre particules et parois). Ceci peut générer une élévation de température locale, et par conséquent l'étalement en couches minces et uniformes du StMg à la surface des particules de gel de silice.

Dans le Cyclomix, les particules sont mélangées sous l'effet prédominant des forces de cisaillement. Le traitement du gel de silice seul a entraîné sa fragmentation. Les agrégats de microbilles de silice colloïdale formant la structure du gel de silice ont tendance à se casser sous l'effet du cisaillement. Cette fragmentation explique la présence de particules fines libres dans les mélanges et entraîne une réduction de taille des particules hôtes. Cette réduction de taille diminue d'autant la probabilité d'obtenir des mélanges ordonnés. L'énergie mécanique fournie par le Cyclomix pour l'enrobage des particules de gel de silice semble suffisante pour former des dépôts de petites tailles de StMg à la surface du gel de silice. Cependant cette énergie n'est pas suffisante pour permettre un étalement en couches minces du StMg à la surface du gel de silice, comme observé pour les mélanges issus du traitement dans l'Hybridizer.

Dans le mélangeur Turbula, Les particules hôtes et invités sont seulement soumises à des mouvements intenses et périodiques de rotation, de translation et d'inversion. Les chocs et les impacts entre les particules sont beaucoup plus faibles, ce qui donne lieu à des dépôts plus gros de particules et d'agglomérats de stéarate de magnésium à la surface d'un grain de gel de silice.

#### **5.2 Résistance de l'enrobage obtenu par les différentes méthodes de traitement**

La résistance de l'enrobage obtenu dans les différents dispositifs et les interactions entre les particules hôtes et invitées ont été évaluées qualitativement en utilisant le granulomètre laser avec une alimentation à sec. Dans cet appareil, la désagglomération des particules et le détachement éventuel des particules de stéarate de magnésium de la surface des particules de gel de silice sont contrôlés par la pression d'air de dispersion.

L'analyse des différentes distributions de taille en volume et en nombre des mélanges issus des différents traitements a montré la présence d'un plus grand nombre de particules fines de plus petites tailles ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) dans les mélanges issus du traitement dans le Turbula. Nous observons moins de fines particules après traitement dans le Cyclomix et presque pas du tout après traitement dans l'Hybridizer. Aucune distribution de taille en nombre des particules enrobées dans les différents dispositifs n'était similaire à celle du stéarate de magnésium, même à pression d'air de dispersion la plus élevée (4 bars). Ceci peut indiquer que les interactions entre les particules hôtes et invitées sont suffisamment fortes, après traitement dans les différents dispositifs, pour empêcher un détachement total ou partiel, des particules de stéarate de magnésium de la surface des particules de gel de silice. Il est quand même possible qu'un détachement ait lieu. Par ailleurs, il est probable que la présence d'un plus grand nombre de particules fines de gel de silice dans les différents mélanges, ne permet pas de détecter la population de fines particules de stéarate de magnésium, même après un détachement supposé de la surface.

#### **5.3 Modification de la coulabilité du gel de silice après traitement avec du StMg dans les différents dispositifs.**

La coulabilité du gel de silice avant et après traitement avec du stéarate de magnésium dans les différents dispositifs a été évaluée par les indices de coulabilité de Carr et Haussner (IC, RH) en mesurant les densités aérées et tassées. La poudre brute de gel de silice présente une bonne aptitude à l'écoulement contrairement au stéarate de magnésium brut et le mélange des deux poudres dans les différents dispositifs a modifié la coulabilité du gel de silice.

Le traitement des particules hôtes et invitées dans le Turbula a réduit considérablement la coulabilité du gel de silice même à plus faible fraction massique de stéarate de magnésium (1%). La présence de particules de stéarate de magnésium libres dans les mélanges a rendu probablement plus difficile le réarrangement granulaire des particules de gel de silice au cours du tassement ce qui a provoqué la détérioration de la coulabilité.

Après traitement dans le Cyclomix, et en raison de la fragmentation du gel de silice, la coulabilité a été sensiblement réduite. La coulabilité des particules de gel de silice enrobées dans l'Hybridizer était la moins affectée puisque cette dernière est restée bonne et n'est devenue médiocre que pour une fraction massique de stéarate de magnésium élevée (15%).

#### 5.4 Réduction de l'affinité vis-à-vis de l'eau du gel de silice après traitement avec du StMg dans les différents dispositifs.

Les techniques de la goutte d'eau posée et de mesure des isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau nous ont permis de suivre la modification de l'affinité-vis-à-vis de l'eau du gel de silice. Les résultats d'analyse par le test de la goutte d'eau posée ont montré une diminution de l'affinité vis-à-vis de l'eau liquide, du gel de silice traité avec du stéarate de magnésium dans les trois dispositifs.

Les résultats obtenus par la détermination des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C sont moins concluants et méritent probablement une étude plus détaillée des cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau à différentes humidités relatives. Cependant, l'adsorption de vapeur d'eau du gel de silice ne semble pas être affectée par le traitement avec du stéarate de magnésium hydrophobe. Les prises d'eau totales du gel de silice dans les différents mélanges obtenus étaient assez proches de la prise d'eau totale du gel de silice seul.

Afin de mieux comprendre l'évolution de l'adsorption de vapeur d'eau du gel de silice après enrobage avec du StMg, nous avons étudié l'effet de l'humidité relative sur la stabilité et le vieillissement des particules de gel de silice traitées avec 15% de StMg dans l'Hybridizer. Les résultats de cette étude sont présentés en détail dans le chapitre IV.





# *CHAPITRE IV*

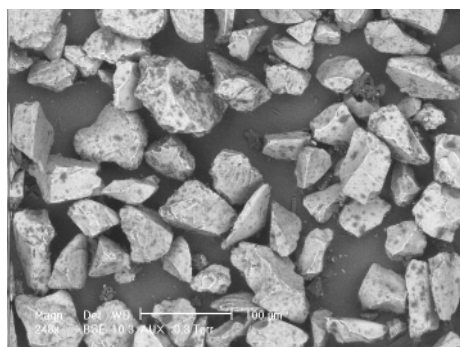
STABILITE ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBEES



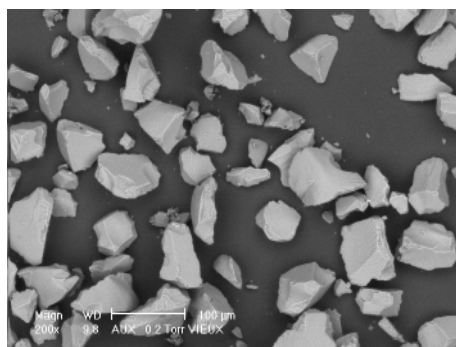
### 1. INTRODUCTION

Différents types d'enrobage ont été obtenus après traitement mécanique des particules de gel de silice avec différentes proportions de stéarate de magnésium dans différents dispositifs. Ce traitement a permis l'enrobage de la surface des particules hôtes par des couches minces et discontinues de StMg (Hybridizer et Cyclomix) ou par simple adhésion des particules invitées et formation de mélange ordonné (Turbula).

Au cours d'une analyse par microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE), réalisée en novembre 2005, d'un échantillon de gel de silice traité dans l'Hybridizer Nara avec 15% de stéarate de magnésium (préparé en mai 2005), nous avons observé la disparition du StMg couvrant la surface des particules hôtes. Cet échantillon a été stocké dans des conditions de température et d'humidité non contrôlées (air et température ambiants). La figure (IV.1) montre les images MEBE de ce dernier analysé une première fois juste après préparation (mai 2005) et après 6 mois (novembre 2005).



Mélange 15% StMg\_ ANA 05/2005



Mélange 15% StMg\_ ANA 11/2005

**Figure IV.1** : Images MEBE des particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg dans le Nara en mai 2005 et novembre 2005 (après 6 mois)

Sur ces images, nous observons que la surface des particules de gel de silice n'est plus recouverte par le StMg après 6 mois. Il apparaît clairement qu'il se produit une sorte de "vieillessement" du produit qui se traduit par la disparition du StMg de la surface du gel de silice.

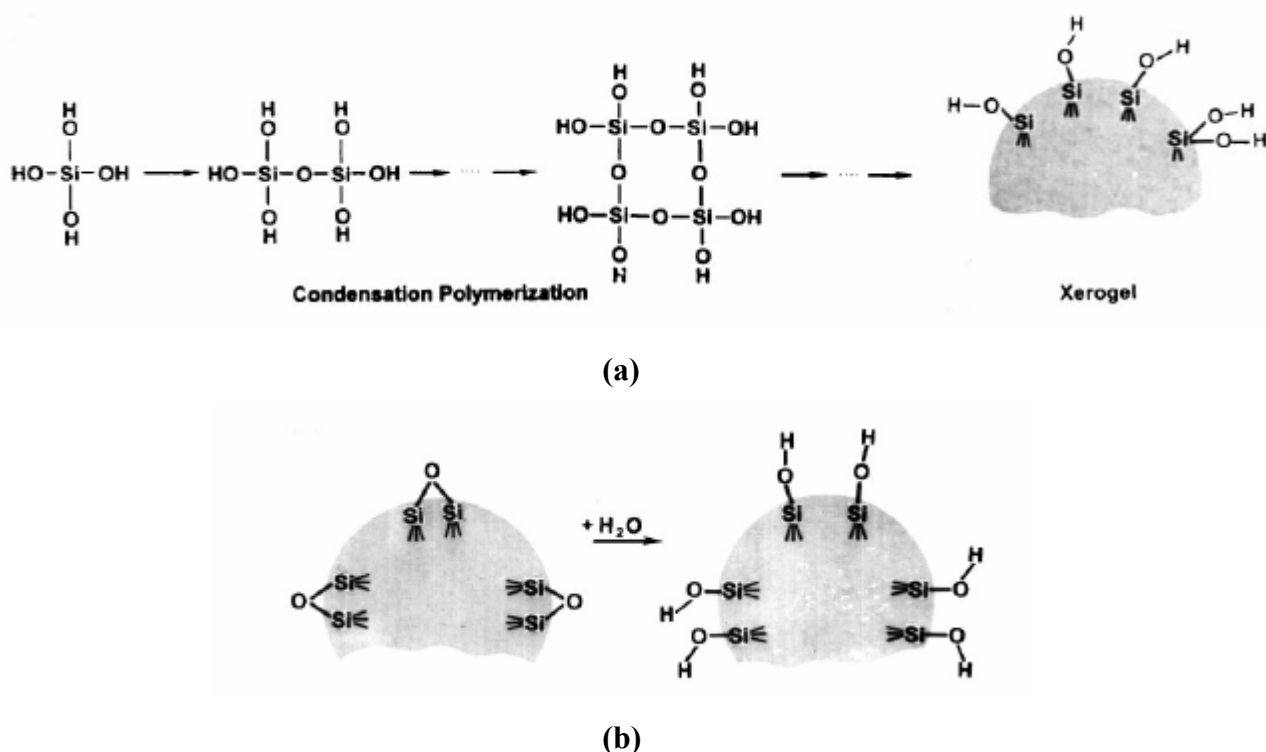
Pour mettre en évidence ce phénomène de vieillissement, nous avons étudié l'influence des conditions de stockage en particulier l'humidité relative, sur l'évolution du gel de silice enrobé avec 15% de StMg dans l'Hybridizer.

Cependant, il nous semble important avant de présenter cette étude expérimentale, de faire un rappel sur les principales caractéristiques chimiques de surface des silices amorphes.

**2. SURFACE ET CHIMIE DE SURFACE DE LA SILICE**

Le système silice-eau a fait l'objet de nombreuses études afin de comprendre les mécanismes d'interactions entre la silice, considérée comme un oxyde adsorbant, et l'eau (Iller, 1979, Zhuravlev, 2000). Plusieurs chercheurs se sont donc intéressés à l'étude de l'eau structurellement liée à une silice amorphe. Ce terme décrit les groupements OH qui sont liés avec les atomes silicium (Si) à la surface (recouvrement hydroxylé), et dans certains cas à l'intérieur des particules de silice (dans la structure).

Dans les années 1930, Les études sur les processus de condensation des acides siliciques conduites par Hofmann (1934) et Kiselev (1936) ont montré que les groupements hydroxylés (silanols : Si-OH) sont présent sur la surface des silicates et des silices. Yaroslavsky et Terenin (1949, 1950) ont prouvé à leur tour l'existence de groupements silanols sur la surface de la silice par spectroscopie infrarouge (IR).



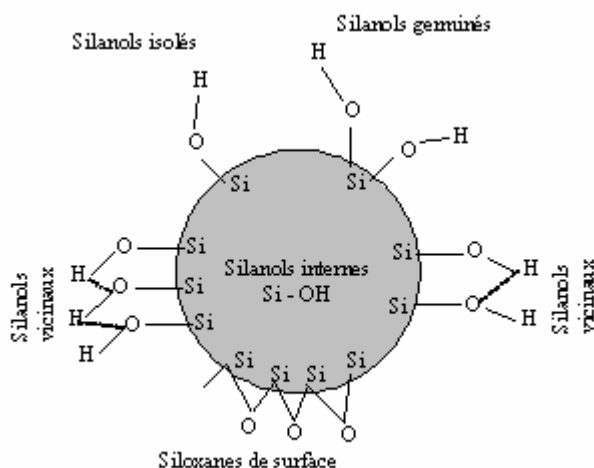
**Figure IV. 2 :** Formation de groupement silanols sur la surface de la silice par : **(a)** condensation polymérisation des  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ; **(b)** réhydroxylation

Les groupements silanols (Si-OH) sont formés soit durant la synthèse de la silice lors de la condensation polymérisation des  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , ou par réhydroxylation de la silice déshydroxylée (Fig. IV. 2) (Iller, 1979, Kiselev, 1957). Durant la synthèse par polymérisation, la solution acide supersaturée donne des particules colloïdales contenant des groupements Si-OH à la surface. L'hydrogel se transforme alors, après séchage, en xerogel (Fig. IV.2).

#### IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES

Depuis la découverte de ces groupements silanols, plusieurs techniques ont été développées pour estimer la concentration superficielle de ces derniers. D'après la majorité de ces techniques il y aurait de 4 à 6 groupements OH par  $\text{nm}^2$  soit  $8 \mu\text{mol.m}^{-2}$  (De Boer et al, 1957, Per et al, 1968, Iller, 1979, Holik et al, 1981, Zhao et al, 1996, Zhuravlev, 200).

Il existe trois types de groupements silanols, représentés sur la figure (IV.3). Les silanols isolés (ou libres) possèdent un atome de silicium dont trois des liaisons sont rattachées à la silice et la quatrième au groupement hydroxyle. Ces derniers sont suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas interagir et ne pas former de liaison hydrogène. Les silanols géminés sont caractérisés par deux groupements hydroxyles portés par le même atome de silicium. Le troisième type est constitué de silanols vicinaux (ou liés). Ce sont des groupements hydroxyle portés par des atomes de silicium différents, assez proches pour se lier entre eux par des liaisons hydrogène.



**Figure IV. 3 :** Types de groupements silanols et des ponts siloxanes à la surface de la silice amorphe et les groupements OH internes

Sur la surface de  $\text{SiO}_2$ , il existe aussi des groupements ou des ponts siloxanes ( $\text{Si-O-Si}$ ) avec des atomes d'oxygène à la surface. Enfin, à l'intérieur de la structure de la silice se présente de l'eau liée définie comme des groupements silanols internes.

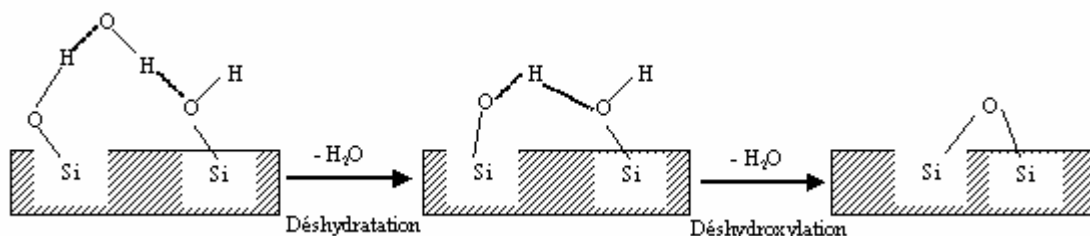
L'activité chimique de la surface de la silice dépend de la concentration et la distribution de ces différents types de groupements OH et de la présence des ponts siloxanes. En effet, le caractère hydrophile de la silice est essentiellement lié aux groupements hydroxyles présents. Quant aux ponts siloxanes, ils ne jouent aucun rôle direct apparent dans les phénomènes d'adsorption ni dans la réactivité de la surface. Cependant, en présence d'eau, les liaisons siloxanes sont susceptibles de s'hydrolyser pour former de nouveaux groupements silanols.

L'eau qui est toujours présente à la surface de la silice (physisorbée) peut aussi interagir avec les groupements siloxanes lors du processus de réhydroxylation de la silice décrit ci-dessous.

### 2.1. Déshydratation et déshydroxylation de la silice

Les termes de déshydratation et de déshydroxylation sont souvent confondus. La déshydratation correspond à l'élimination de l'eau physisorbée (de surface) lors de l'élévation de la température. La déshydroxylation représente, quant à elle, la condensation de deux groupements hydroxyles activés thermiquement avec départ d'une molécule d'eau et formation d'un pont siloxane (Fig. IV.4).

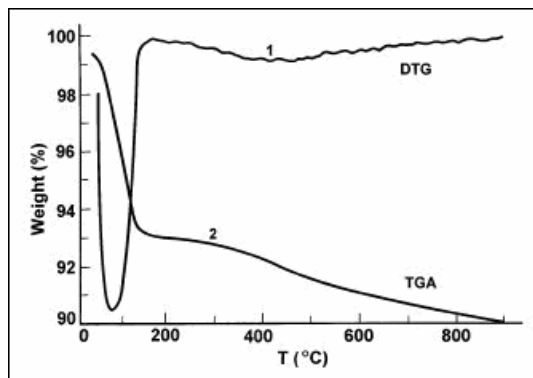
La détermination de la température de déshydratation (désorption de l'eau physisorbée) a fait l'objet de plusieurs études. Les valeurs obtenues étaient assez différentes les une des autres.



**Figure IV. 3** : Déshydratation et déshydroxylation de la silice

Iller (1979), parvient à la conclusion que les molécules d'eau sont complètement éliminées sous vide à température ambiante ou à 150°C à pression atmosphérique. Pour lui, comme pour Gregg et Sing (1967), la meilleure façon pour éliminer l'eau adsorbée est le séchage sous vide à basse température car cela n'affecte pas les groupements hydroxyles de surface. De Boer et al. (1957, 1958) ont trouvé que le séchage à pression atmosphérique à 120°C permet d'éliminer toute l'eau physisorbée alors qu'à 110°C la silice retient encore de l'eau si l'air est humide. Selon Okkerse (1970) l'élimination de toute l'eau physisorbée à 120°C est possible seulement si la silice ne contient pas de micropores, autrement elle peut retenir l'eau jusqu'à 180°C. Young et Burch (1958, 1960) ont étudié les interactions entre la vapeur d'eau et la surface d'une silice amorphe en utilisant différentes méthodes d'analyse thermique. A partir de leurs résultats, ils ont conclu que la déshydroxylation des groupes OH de surface débute à 180°C. L'élimination de l'eau physisorbée a été aussi étudiée par des méthodes thermogravimétriques et par thermodesorption. Le thermogramme de la figure (IV.4) obtenu par Vansant et al. (1995) après l'étude d'une silice mésoporeuse ( $S_{BET} = 400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), montre un pic sur la courbe DTG (analyse différentielle thermogramétrique) correspondant à la perte de l'eau physisorbée de la surface de l'échantillon. Le profil des courbes DTG et TGA indique que la désorption de cette eau est complète à environ 150°C, et elle est suivie par une

perte de masse qui s'étale sur un large domaine de température. Ceci traduit la déshydroxylation de la surface de  $\text{SiO}_2$ .



**Figure IV. 4 :** Thermogramme obtenu pour une silice mésoporeuse (Vansant et al., 1995)

À l'issue de plusieurs autres études thermogravimétriques, il est apparu que l'eau physisorbée est éliminée de la surface de  $\text{SiO}_2$  à des températures de l'ordre de 120°C à 200°C.

Zhuravlev a étudié différentes silices amorphes de différentes origines (gels, aérosols, aerosilogels et des billes de verre poreuses). Il a proposé un modèle, connu sous le nom du "modèle physico-chimique de Zhuravlev", qui résume les différentes étapes que doit subir une silice amorphe totalement hydroxylée (au maximum) lors d'un traitement thermique. Ces étapes sont schématisées ci-dessous sur les figures (IV. 5), (IV.6) et (IV.7).

Initialement la surface de la silice est caractérisée par :

- Un état d'hydroxylation maximal,
- Les différents groupements silanols sont présents (isolés, géminés et vicinaux),
- La surface de la silice est recouverte par des multicouches d'eau physisorbée
- Des groupements OH internes sont présents dans la structure de la silice

Après traitement de la silice à 25°C sous vide (Fig. IV.5), la surface est toujours dans son état d'hydroxylation maximal contenant tout les types de groupements silanols. Les couches supérieures d'eau physisorbée sont éliminées.



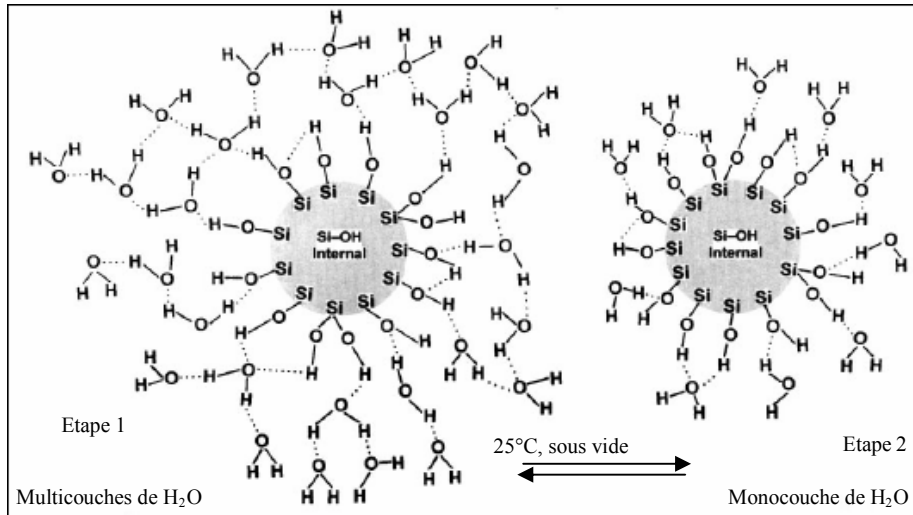


Figure IV. 5 : élimination des multicouches d'eau de la surface de SiO<sub>2</sub> à 25°C sous vide

Pour des températures comprises entre 25°C et 190°C (Fig.6), la silice est toujours dans le même état d'hydroxylation. Les couches d'eau physisorbées quant à elles sont complètement désorbées, pour laisser à 190°C une surface déshydratée. Cependant à cette température, le processus est encore réversible en présence d'eau.

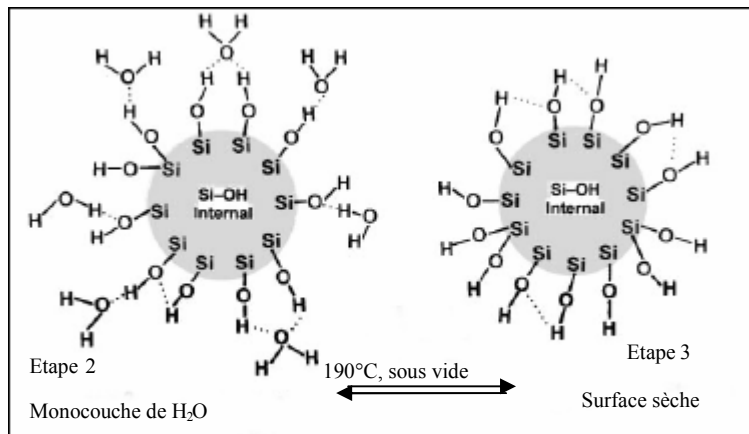
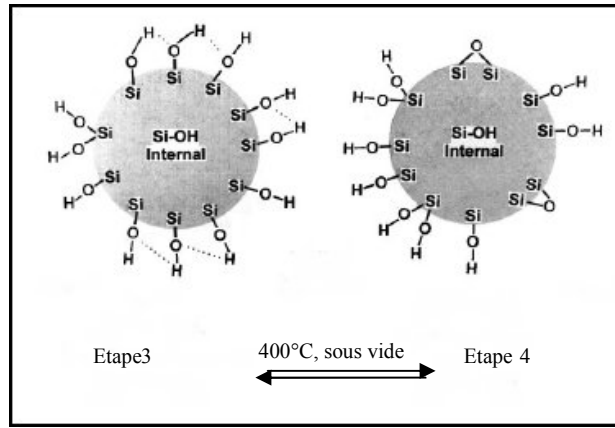


Figure IV. 6 : déshydratation de la surface à 190°C sous vide

À des températures supérieures à 190°C, le taux d'hydroxylation de la surface diminue. Tous les types de groupements silanols sont encore présents bien que la concentration des groupements silanols vicinaux diminue.

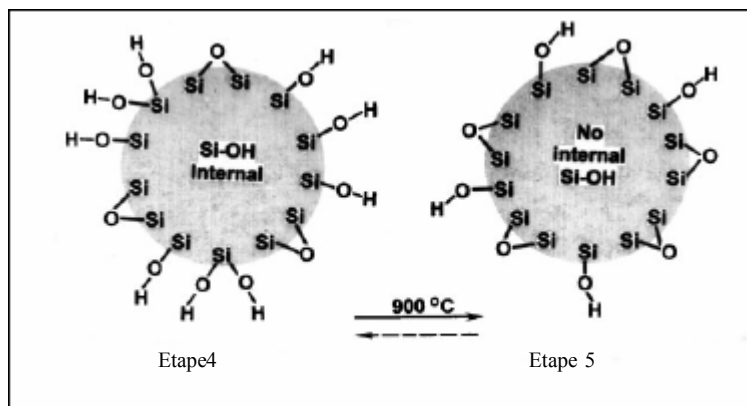
Ces groupements disparaissent totalement à une température proche de 400°C (Fig. IV.7). Les groupements OH internes diminuent graduellement avec l'augmentation de la température et de la durée du traitement. Le processus est à ce stade encore réversible et une réhydroxylation totale peut se produire.

#### IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES



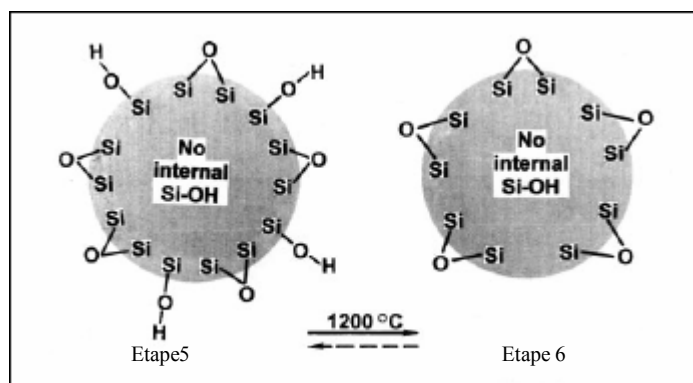
**Figure IV. 7 :** diminution de l'état d'hydroxylation de la surface à 400°C sous vide

Entre 400°C et 900°C (Fig. IV.8), le taux d'hydroxylation de la surface continue à décroître. À 900°C, Zhuravlev considère que tous les groupements silanols géminés ont disparu ainsi que les groupements OH internes. La concentration en groupement siloxanes (Si-O-Si) est en augmentation et les silanols isolés restent présents à la surface. À température ambiante, le processus est difficilement réversible en présence d'eau.



**Figure IV. 8 :** Augmentation des ponts siloxanes (Si-O-Si) à 900°C

Entre 900°C et 1200°C (Fig. IV.9), la concentration des groupements silanols isolés continue à diminuer jusqu'à leur disparition totale. Enfin, à 1200°C la surface de silice est complètement déshydroxylée et n'est plus constituée que de groupement siloxanes (Si-O-Si).



**Figure IV. 9** : Déshydroxylation totale de la surface à 1200°C

Des études ont montré que des gels de silices qui ont subi un traitement thermique perdent de l'eau provenant dans un premier temps des mesopores puis des supermicropores, ultramicropores, et finalement à haute température de la décomposition des groupements hydroxyles. Cette déshydroxylation apparaît dès lors que les températures atteignent des valeurs comprises entre 200 et 1000°C. Elle se traduit par une perte de la surface spécifique mais aussi par une homogénéisation énergétique de la surface. En effet, la déshydroxylation a très souvent tendance à diminuer les interactions spécifiques de molécules polaires avec la surface de la silice (Comte, 2004).

### 2.2. Hydratation et réhydroxylation de la silice

Le processus de réhydroxylation a lieu en deux étapes. Les molécules d'eau s'adsorbent dans un premier temps sur les silanols, puis réagissent avec un groupement siloxane pour former deux nouveaux groupements silanols. Après traitement thermique à 400°C, une réhydroxylation rapide est possible sans immersion de la silice dans l'eau. Par contre après exposition à des températures supérieures à 400°C, la silice ne peut pas se réhydroxyler spontanément, même immergée dans l'eau en raison de la disparition des groupements silanols. Plus la silice a été déshydroxylée, plus la durée nécessaire à la réhydroxylation sera longue. Cette durée peut diminuer en portant l'eau à ébullition. Par exemple, une silice déshydroxylée à 900°C pendant 10 heures demande plusieurs années pour être complètement réhydroxylée dans de l'eau à température ambiante, mais seulement 60 heures dans de l'eau bouillante (Iller, 1979, Vansant et al., 1996, Zhuravlev, 2000). Cependant ce type de traitement hygrothermique peut affecter la structure ou la surface spécifique.

### 2.3. Conclusion

Toutes les études réalisées sur des différentes silices ont montré que l'hydroxylation de la surface est d'une importance critique. Cependant, Il est important de distinguer entre les

groupements silanols (hydroxyles) et les types de liaison eau-silice tel que l'eau physisorbée et les groupements OH internes (dans la structure de la silice). Les processus de déshydratation (élimination de l'eau physisorbée), de déshydroxylation (élimination de groupement silanols de la surface) et de réhydroxylation (restauration de l'état hydroxylé de la surface) ont été analysés expérimentalement par différentes techniques et des mécanismes ont été proposés pour ces processus. Le modèle physico-chimique de Zhuravlev décrit les différentes étapes que subit la silice amorphe lors d'un traitement thermique. L'avantage principal de ce modèle est de pouvoir déterminer la concentration et la distribution des différents groupements silanols et des ponts siloxanes à la surface de la silice amorphe en fonction de la température de traitement (Zhuravlev, 2000).

### **3. CONDITIONNEMENT ET SUIVI EXPERIMENTAL DU VIEILLISSEMENT**

Pour l'étude du vieillissement de la poudre de gel de silice seul et après traitement dans l'Hybridizer Nara avec 15% de StMg (4800 tr.min<sup>-1</sup>, 5 min), nous avons stocké des échantillons dans différentes conditions d'humidité relative. La température de stockage était maintenue à 22°C ± 3°C. Deux séries d'expériences ont été réalisées.

#### **3.1. Première série d'expériences**

Dans la première série d'expérience, nous avons caractérisé la mouillabilité des échantillons stockés dans différentes conditions en suivant les cinétiques du volume de la goutte d'eau posée et de l'angle de contact entre la goutte et le lit de poudre préparé pour chaque échantillon. Ces mesures ont été réalisées, une première fois le jour même de la préparation des particules enrobées (le 09/01/2006) et après 10 jours de stockage (le 19/01/2006) et 36 jours de stockage (le 14/02/2006). La morphologie de surface des différents échantillons a été observée par microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE). Les trois échantillons ont été stockés dans les conditions suivantes :

- a. Sous humidité relative de 10 % ± 2% (sous vide dans un dessicateur)
- b. Sous humidité relative constante de 30 % ± 3 % fixée par équilibre avec une solution saline sursaturée en chlorure de magnésium (200 g de chlorure de magnésium pour 25 ml d'eau)
- c. Conditions ambiantes du laboratoire avec une humidité relative de 45 % ± 10 %

### **3.2. Deuxième série d'expériences**

Dans la deuxième série d'expériences, nous avons suivi l'évolution de la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) et du volume poreux ( $V_p$ ) des particules de gel de silice enrobées et non enrobées stockées dans les mêmes conditions a) et b) de la première série d'expériences et sous humidité relative constante de  $70\% \pm 3\%$  fixée par équilibre avec une solution saline sursaturée en chlorure de sodium (200 g de chlorure de magnésium pour 60 ml d'eau). Des analyses thermogravimétriques par TG-DSC des particules de gel de silice enrobées et non enrobées ont été aussi réalisées.

Les mesures ont été effectuées, une première fois en février 2007, et après plusieurs périodes de stockage sous les différentes humidités relatives.

### **4. ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA SURFACE PAR LA METHODE DE LA GOUTTE D'EAU POSEE**

Une goutte d'eau de 10  $\mu$ l et de diamètre d'environ 3 mm (goutte sphérique) a été déposée sur un lit de poudre préparé pour chaque échantillon. Pour chaque film réalisé de la goutte d'eau posée sur le lit de poudre, nous avons effectué des mesures cinétiques en suivant la variation du volume de la goutte et de l'angle de contact sur toute la durée du film. Toutes les mesures ont été réalisées par rapport à une base fixée au niveau de l'interface entre la goutte et le lit de poudre.

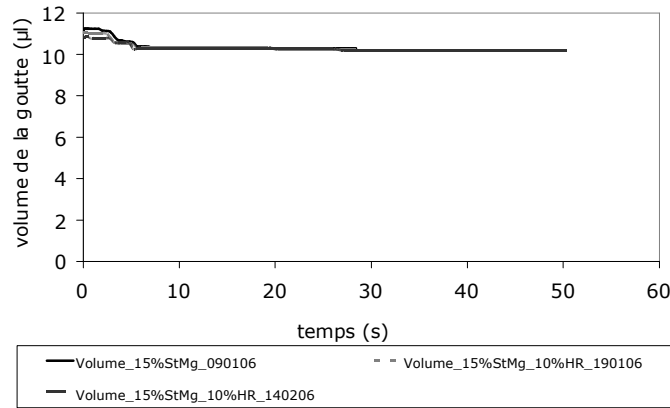
Nous présentons maintenant les résultats d'analyse des échantillons de gel de silice enrobé avec 15% de StMg et stockés dans différentes conditions d'humidité relative (voir 3.1). Ces analyses ont été réalisées à différentes périodes de stockage.

#### **4.1. Echantillon stocké sous humidité relative de $10\% \pm 2\%$**

Les particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg ont été stockées sous humidité relative contrôlée de  $10\% \pm 2\%$ .

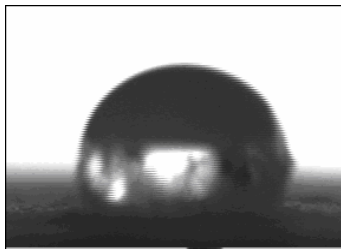
La figure (IV.9) montre la variation en fonction du temps du volume de la goutte d'eau posée sur le lit de poudre. Le volume de la goutte reste constant sur toute la durée des films réalisés avant stockage et après 10 jours et 36 jours de stockage sous une atmosphère considérée relativement sèche.

## IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES

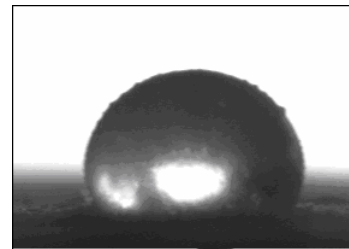


**Figure IV. 9 :** Variation du volume de la goutte d'eau posée en fonction du temps pour l'échantillon stocké à  $HR = 10 \% \pm 2 \%$ ,  $T = 22^{\circ}C \pm 3^{\circ}C$

Les photos de la goutte d'eau prises à deux instants différents après 10 jours de stockage (Fig. IV.10) et 36 jours de stockage (Fig. IV.11), montrent clairement que cette dernière reste à la surface du lit de poudre et n'est pas absorbée.

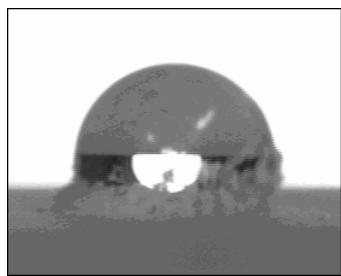


0 s

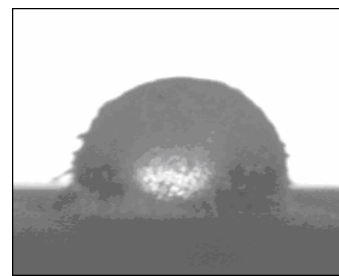


28 s

**Figure IV. 10 :** Evolution de la goutte d'eau posée sur le lit de poudre de l'échantillon stocké à  $HR = 10 \% \pm 2 \%$ : après 10 jours



0 s

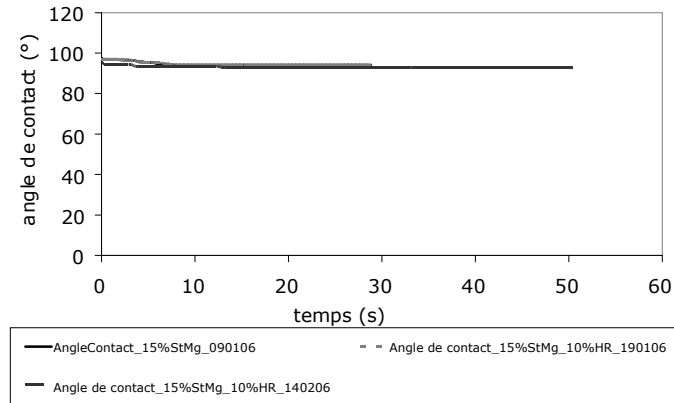


50 s

**Figure IV. 11 :** Evolution de la goutte d'eau posée sur le lit de poudre de l'échantillon stocké  $HR = 10 \% \pm 2 \%$ : après 36 jours

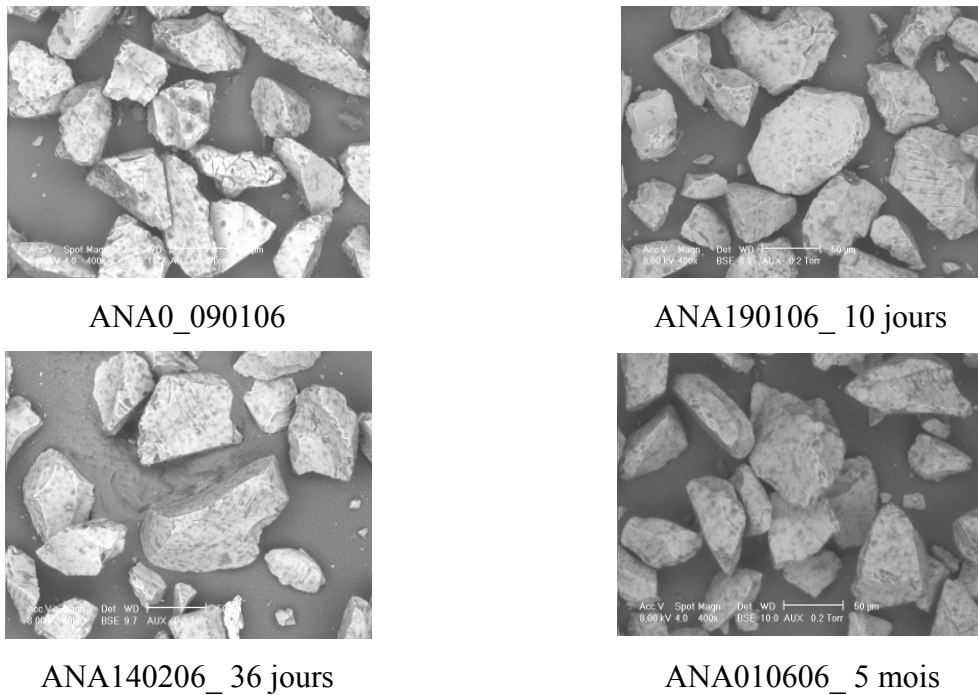
Comme pour la variation du volume de la goutte, la figure (IV.12) montre que l'angle de contact entre la goutte d'eau et le lit de poudre reste constant après 10 jours et 36 jours de stockage.

## IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES



**Figure IV.12** : Variation de l'angle de contact en fonction du temps pour l'échantillon stocké à HR = 10 % ± 2 %, T = 22°C ± 3°C

L'évolution de la morphologie de surface des particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg a été observée par microscopie électronique à balayage. Les images MEBE obtenues avant et après stockage sont regroupées sur la figure (IV. 13).



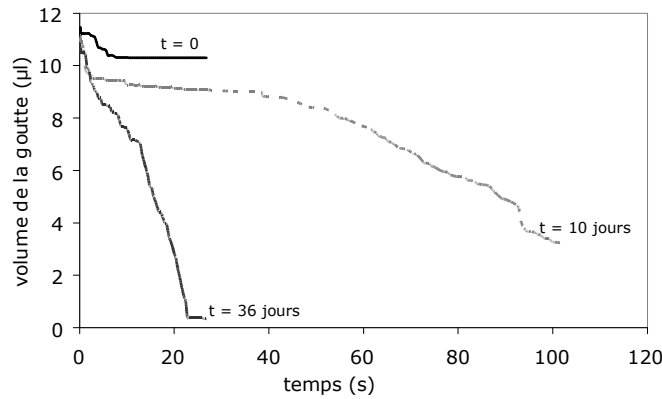
**Figure IV.13** : Morphologie de surface des particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg et stockées sous 10% ± 2%, T = 22°C ± 3°C

Nous remarquons que les surfaces des particules de gel de silice restent enrobées par le stéarate de magnésium tout au long de la période de stockage. Ces observations expliquent d'une façon plus claire les résultats de l'évolution du volume de la goutte et de l'angle de contact. En effet, la protection de la surface des particules de gel de silice après enrobage avec du StMg hydrophobe est restée efficace même après 5 mois de stockage à 10% d'HR.

**4.2. Echantillon stocké sous humidité relative de 30% ± 3%**

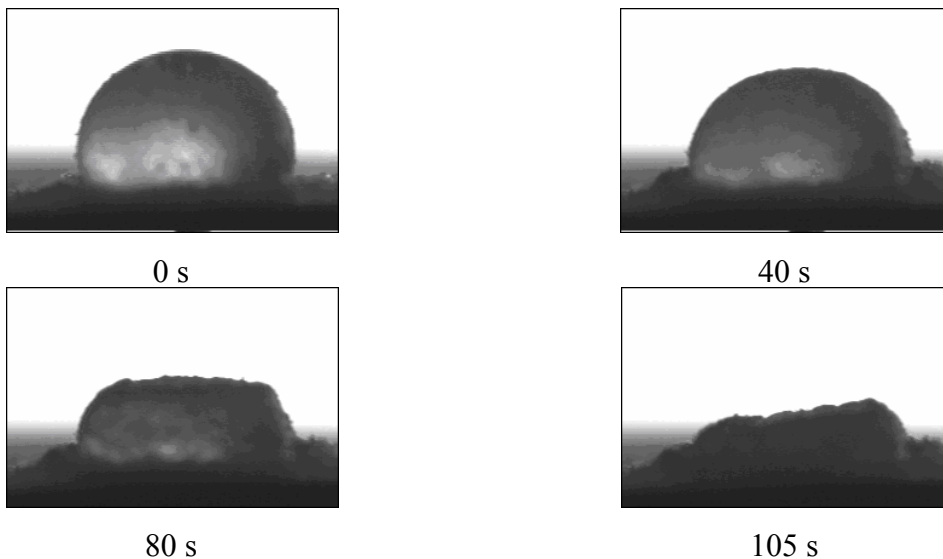
Un autre échantillon de gel de silice enrobé avec 15% de StMg a été stocké sous humidité relative constante de 30 % ± 3 %.

La figure (IV.14) montre la variation du volume de la goutte d'eau posée sur le lit de poudre avant et après 10 jours et 36 jours de stockage.



**Figure IV.14** : Variation du volume de la goutte d'eau posée en fonction du temps pour l'échantillon stocké à HR = 30 % ± 3 %, T = 22°C ± 3°C

Contrairement à l'échantillon stocké sous une atmosphère relativement sèche (HR = 10 % ± 2 %), le volume de la goutte d'eau posée sur le lit de poudre de l'échantillon stocké sous humidité relative plus élevée (HR = 30 % ± 3 %), a évolué après 10 jours et 36 jours de stockage. En effet, la figure (IV.14) montre qu'au bout de 10 jours de stockage, le volume de la goutte diminue progressivement jusqu'à son absorption à la surface du lit de poudre après environ 100 secondes d'analyse. Les images de la goutte d'eau, à différents instants, regroupées sur la figure (IV.15) illustrent une absorption progressive de cette dernière.

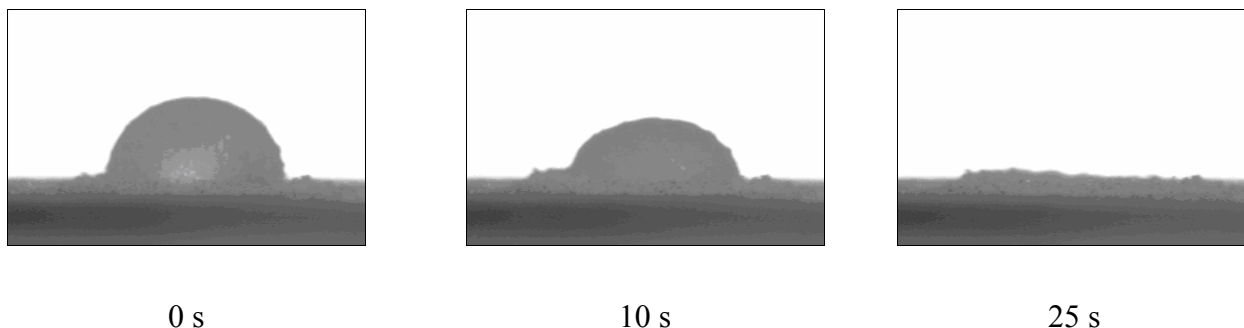


**Figure IV.15** : Evolution de la goutte d'eau posée sur le lit de poudre pour l'échantillon stocké à HR = 30 % ± 3 %: après 10 jours



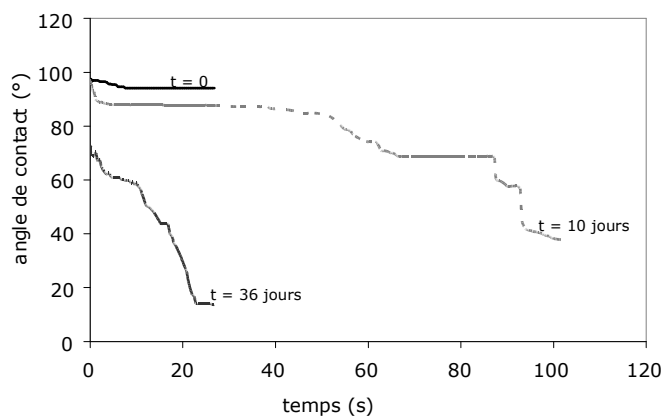
#### IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES

Après 36 jours de stockage, la figure (IV.14) montre une diminution toujours progressive mais plus rapide du volume de la goutte. La goutte est totalement absorbée par le lit de poudre après seulement 25 secondes, comme illustré sur les images de la figure (IV.16).



**Figure IV.16** : Evolution de la goutte d'eau posée sur le lit de poudre pour l'échantillon stocké à HR = 30 %  $\pm$  3 %: après 36 jours

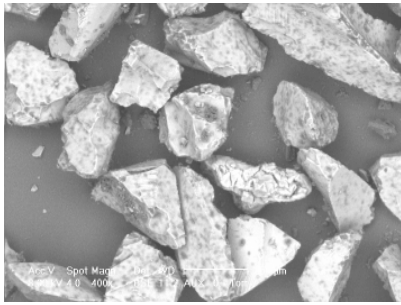
L'angle de contact entre la goutte et le lit de poudre (Fig. IV.17) diminue progressivement après 10 jours de stockage. Au bout de 36 jours de stockage, l'angle de contact mesuré (à  $t = 0$  s) juste après préparation de l'échantillon est inférieur aux angles de contact mesurés après 10 et 36 jours de stockage. Ce dernier atteint une valeur d'environ  $10^\circ$  au bout de 25 secondes d'analyse en raison de l'absorption rapide de la goutte d'eau par le lit de poudre (Fig. IV.16).



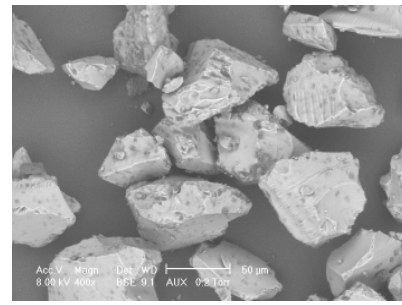
**Figure IV.17** : Variation de l'angle de contact en fonction du temps pour l'échantillon stocké à HR = 30 %  $\pm$  3 %, T = 22°C  $\pm$  3°C.

L'évolution de l'état de l'enrobage des particules avant et après stockage est présentée par les images MEBE de la figure (IV.18). Ces images montrent que certaines particules deviennent de moins en moins enrobées jusqu'à disparition des couches de stéarate de magnésium après 5 mois de stockage.

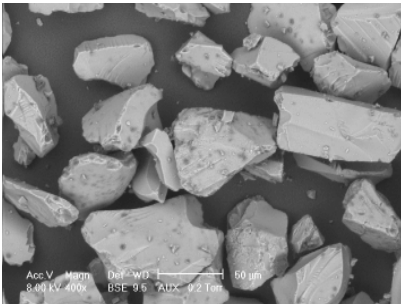
## IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES



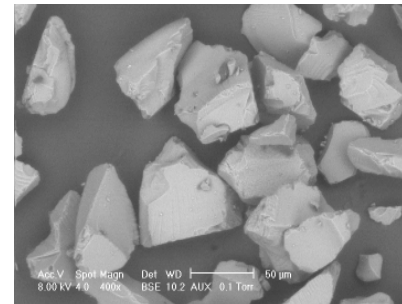
ANA0\_090106



ANA190106\_10 jours



ANA140206\_36 jours

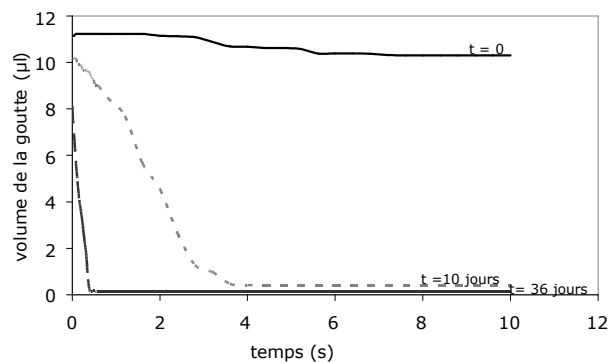


ANA 010606\_5 mois

**Figure IV.18** : Morphologie de surface des particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg et stockées sous  $30\% \pm 3\%$ ,  $T = 22^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$

### 4.3. Echantillon stocké sous humidité relative de $45\% \pm 10\%$

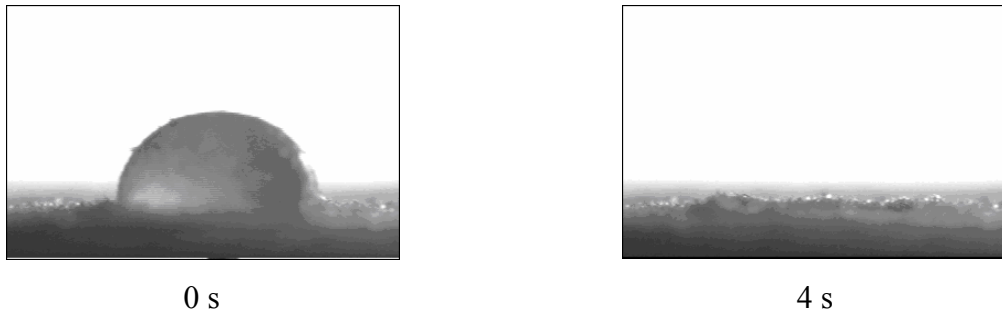
Un troisième échantillon de gel de silice enrobée avec 15% de StMg a été stocké dans un laboratoire climatisé et soumis aux conditions ambiantes d'humidité relative.



**Figure IV.19** : Variation du volume de la goutte d'eau posée en fonction du temps pour l'échantillon stocké à  $HR = 45\% \pm 10\%$ ,  $T = 22^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$

Le volume de la goutte d'eau posée sur le lit de poudre (Fig. IV.19) diminue rapidement après seulement 10 jours de stockage. En effet, la goutte est complètement absorbée à la surface au bout de 4 secondes, comme montré sur la figure (IV. 20). Après 36 jours de stockage, la diminution du volume de la goutte devient plus rapide et la goutte d'eau est complètement absorbée par le lit de poudre en moins d'une seconde (Fig. IV.21).

#### IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES



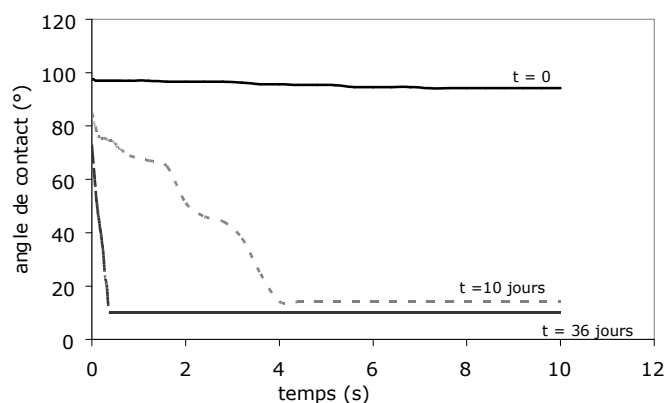
**Figure IV.20** : Evolution de la goutte d'eau posée sur le lit de poudre pour l'échantillon stocké à HR = 45 % ± 10 %: après 10 jours



**Figure IV.21** : Evolution de la goutte d'eau posée sur le lit de poudre pour l'échantillon stocké à HR = 45 % ± 10 %: après 36 jours

La figure (IV. 22) montre la variation de l'angle de contact entre la goutte d'eau et le lit de poudre. Nous remarquons, dans un premier temps, que l'angle de contact (à  $t = 0$  s) diminue à mesure que la durée de stockage augmente. Il passe de  $97^\circ$  avant stockage à environ  $73^\circ$  après 36 jours de stockage.

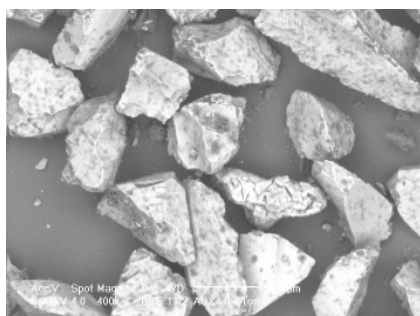
L'angle de contact diminue rapidement après stockage de l'échantillon dans les conditions ambiantes du laboratoire (HR = 45 % ± 10 %).



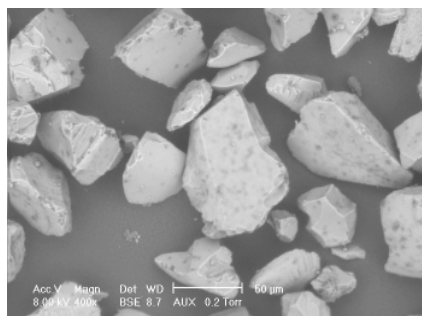
**Figure IV.22** : Variation de l'angle de contact en fonction du temps pour l'échantillon stocké à HR = 45 % ± 10 %, T = 22°C ± 3°C.

## IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES

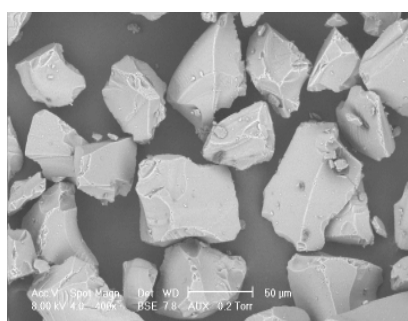
Sous ces conditions d'humidité relative, les images MEBE de la figure (IV.23) montrent que les particules hôtes initialement enrobées par des couches discrètes de StMg sont de moins en moins enrobées jusqu'à disparition totale du StMg au bout de 36 jours de stockage.



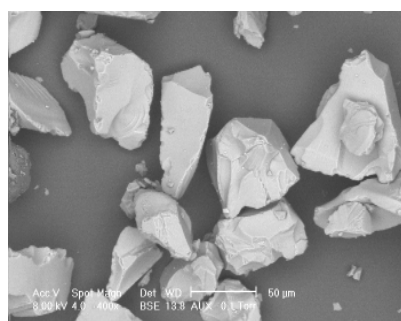
ANA0\_090106



ANA190106\_ après 10 jours



ANA140206\_ après 36 jours



ANA010606\_ après 5 mois

**Figure IV.23** : Morphologie de surface des particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg et stockées sous  $45 \% \pm 10 \%$ ,  $T = 22^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$

Ces observations expliquent l'évolution rapide du volume de la goutte d'eau posée et de l'angle de contact (Figs. IV.19 et IV.22).

### 4.4. Conclusions

A l'issue de cette première série d'expériences l'évolution des particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg dans l'Hybridizer semble dépendre des conditions de stockage.

L'échantillon soumis aux conditions d'humidité relative du laboratoire ( $HR = 45 \% \pm 10 \%$ ) évolue plus rapidement que les échantillons stockés à humidité relative de 30 % et 10 %. L'aire des surfaces du gel de silice initialement enrobée par des couches discrètes de StMg diminue rapidement jusqu'à disparition totale du StMg au bout de 36 jours de stockage (Fig. IV.23). La goutte d'eau posée sur le lit de poudre est instantanément absorbée à la surface après seulement 10 jours de stockage (Fig. IV.21). Cependant, pour l'échantillon stocké à 30 %, une évolution progressive du volume de la goutte et de l'angle de contact entre la goutte d'eau et le lit de poudre est observée (Figs. IV.7 et IV.10). Le StMg disparaît progressivement de la surface des particules de gel de silice (Fig. IV.18).

#### IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES

Le stockage des particules enrobées sous une atmosphère relativement sèche ( $HR = 10 \% \pm 2 \%$ ) a permis la conservation de l'enrobage. En effet, après plusieurs jours de stockage, aucune évolution du volume de la goutte et de l'angle de contact n'a été observée (Figs. IV.2 et IV.5) et les particules hôtes sont toujours enrobées avec le StMg (Fig. IV.6).

À partir de ces observations, nous pouvons conclure que le gel de silice enrobé adsorbe de l'humidité après stockage à des humidités relatives de  $30\% \pm 3\%$  et  $45\% \pm 10\%$ . Les molécules d'eau s'adsorbent sur les groupements silanols disponibles sur la surface du gel de silice même après enrobage avec du StMg hydrophobe pour former d'autres groupement hydroxylés. La surface des particules de gel de silice devient alors recouverte de couches d'eau (monocouche ou multicouches) physisorbées jusqu'à probablement atteindre un état d'hydroxylation maximal, à mesure que le stockage se prolonge (Fig. IV.5). Il est donc évident que l'humidité relative ambiante joue un rôle important sur la stabilité des particules enrobées et semble avoir un effet accélérateur du phénomène de vieillissement.

Nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'évolution du StMg. Cette évolution qui est sans doute liée à celle de la surface du gel de silice, entraîne la disparition du StMg et par conséquent des questions majeures peuvent alors être posées :

- *Comment évolue l'enrobage dans le temps et qu'advient-il du StMg ?*
- *Quelle est l'influence de l'humidité relative sur le vieillissement de l'enrobage ?*
- *Quels sont les mécanismes qui peuvent expliquer ce phénomène ?*

Pour avoir une approche la plus correcte possible des mécanismes responsables du vieillissement, certains points doivent être élucidés. Notamment de vérifier si le StMg est encore dans les mélanges même après sa disparition de la surface externe des particules de gel de silice.

Enfin, il semble important dans un premier temps de faire appel à d'autres techniques expérimentales pour pouvoir d'une part, localiser le StMg, et d'autre part, expliquer le phénomène de vieillissement des particules enrobées après stockage sous des atmosphères humides. À l'aide de ces techniques nous avons réalisé la deuxième série d'expériences dont les résultats sont présentés ci-dessous.

### 5. LOCALISATION DU STMG DANS LES MÉLANGES VIEILLIS ET MÉCANISME DE VIEILLISSEMENT

Pour vérifier la présence du StMg dans les mélanges après vieillissement, nous avons procédé parallèlement à deux séries d'expériences. La première a consisté à analyser par thermogravimétrie (TG), les différents échantillons stockés dans les différentes conditions d'humidité relative. Puis nous avons suivi l'évolution de la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) et du volume des pores ( $V_p$ ) des particules de gel de silice enrobées et non enrobées.

#### 5.1. Analyse thermogravimétrique (TG-DSC) des particules enrobées et non enrobées

Dans le chapitre précédent (section 2.3.4), la thermogravimétrie (TG-DSC) a été employée pour quantifier les proportions réelles de StMg dans les mélanges après traitement dans l'Hybridizer Nara. Il a été montré que la décomposition du StMg se produisant entre 250°C et 550°C génère une perte de masse d'environ 88% de la masse totale du StMg seul. L'analyse des particules de gel de silice enrobées avec du StMg a mis en évidence, contrairement au gel de silice seul, la présence d'une deuxième perte de masse mesurée entre 250°C et 580°C. Cette perte de masse a été attribuée à la décomposition du StMg présent dans les mélanges.

Cette technique d'analyse nous semble très appropriée pour vérifier la présence du StMg dans les mélanges après sa disparition de la surface externe des particules de gel de silice stockées dans des conditions d'humidité relative supérieure ou égale à 30 % (voir les sections 4.2. et 4.3.). Pour cela nous suivrons la perte de masse liée à la décomposition du StMg entre 250°C et 580 °C.

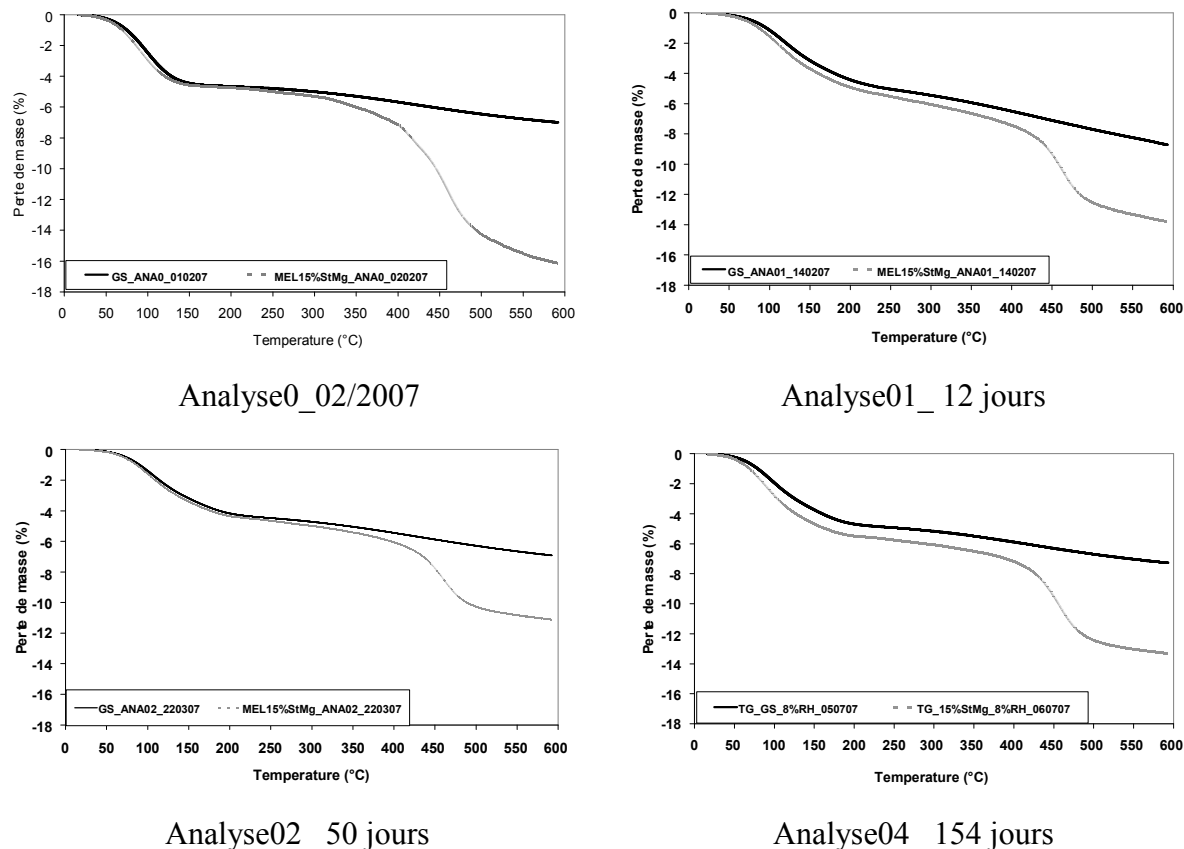
Nous allons dans ce qui suit présenter les résultats d'analyse thermogravimétrique des échantillons de gel de silice seul ou enrobé avec 15% de StMg stockés dans différentes conditions d'humidité relative (voir 2.2). Ces analyses ont été réalisées avant stockage et après, en moyenne, 10 jours, 50 jours, 80 jours et 150 jours de stockage.

##### 5.1.1. Échantillon stocké sous humidité relative de 10% ± 2%

Dans la section précédente (4.1), nous avons observé que la poudre stockée sous une atmosphère relativement sèche ( $HR = 10 \% \pm 2 \%$ ) n'évoluait pas dans le temps. Les particules de gel de silice sont restées enrobées de StMg même après 5 mois de stockage (Fig. IV.13). L'analyse thermogravimétrique des échantillons de gel de silice brut et des particules enrobées avec 15% de StMg stockés dans ces conditions ( $HR = 10 \% \pm 2\%$ ) semble confirmer ces observations. En effet, sur la figure (IV.24) présentant les pertes de masse par unité de masse du gel de silice seul ou du mélange, nous pouvons observer que la perte de

## IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES

masse mesurée pour les deux échantillons, sur une gamme de température de 20°C à 600°C, varie relativement peu après différentes périodes de stockage.

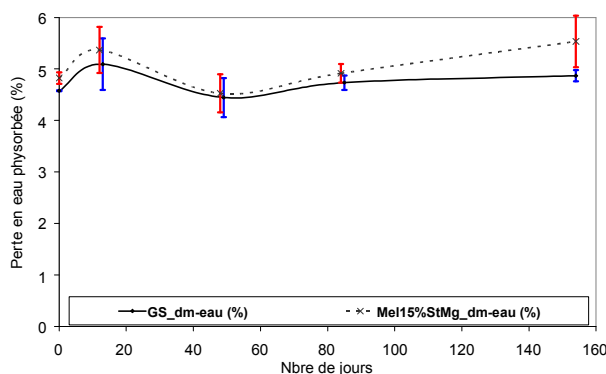


**Figure IV. 24 :** Perte de masse du gel de silice seul et des particules enrobées avec 15% de StMg et stockés sous HR = 10 %  $\pm$  2 %, T = 22°C  $\pm$  3°C

Une première perte de masse d'environ 4% à 5% pour les particules enrobées et non enrobées est mesurée entre 25°C et 150°C. Cette perte est liée à la présence d'eau adsorbée (en faible quantité) à la surface des particules. La perte de masse s'étale par la suite sur une plage de température plus large traduisant ainsi une déshydroxylation progressive de la surface du gel de silice. Pour les particules enrobées, une deuxième perte de masse est mesurée entre 250°C et 580°C correspondant à la décomposition du StMg. Cette dernière varie entre 6% et 9 %, apparaît après les différentes périodes de stockage étudiées. Les écarts mesurés sur cette deuxième perte (due au StMg) peuvent être expliqués par l'inhomogénéité du mélange puisque le StMg se répartit d'une manière discontinue à la surface des particules de gel de silice enrobant ainsi certaines particules plus que d'autres.

Encore une fois et en complément des observations MEBE, ces résultats prouvent que l'échantillon stocké sous humidité relative de 10 %  $\pm$  2 % n'évolue pas (ou très peu) dans le temps.

La variation de la perte de masse de l'eau adsorbée en fonction du nombre de jours de stockage (Fig. IV.25) montre que pour les deux échantillons, la perte reste assez constante.



**Figure IV.25** : Variation de la perte en eau physisorbée du gel de silice seul et enrobé de StMg en fonction du nombre de jours de stockage sous HR = 10% ± 2%, T = 22°C ± 3°C

Nous allons maintenant nous intéresser aux échantillons stockés sous des atmosphères humides et pour lesquels les observations MEBE (Figs. IV.18 et IV.23) ont révélé la disparition progressive ou rapide du StMg de la surface des particules de gel de silice après quelques jours de stockage.

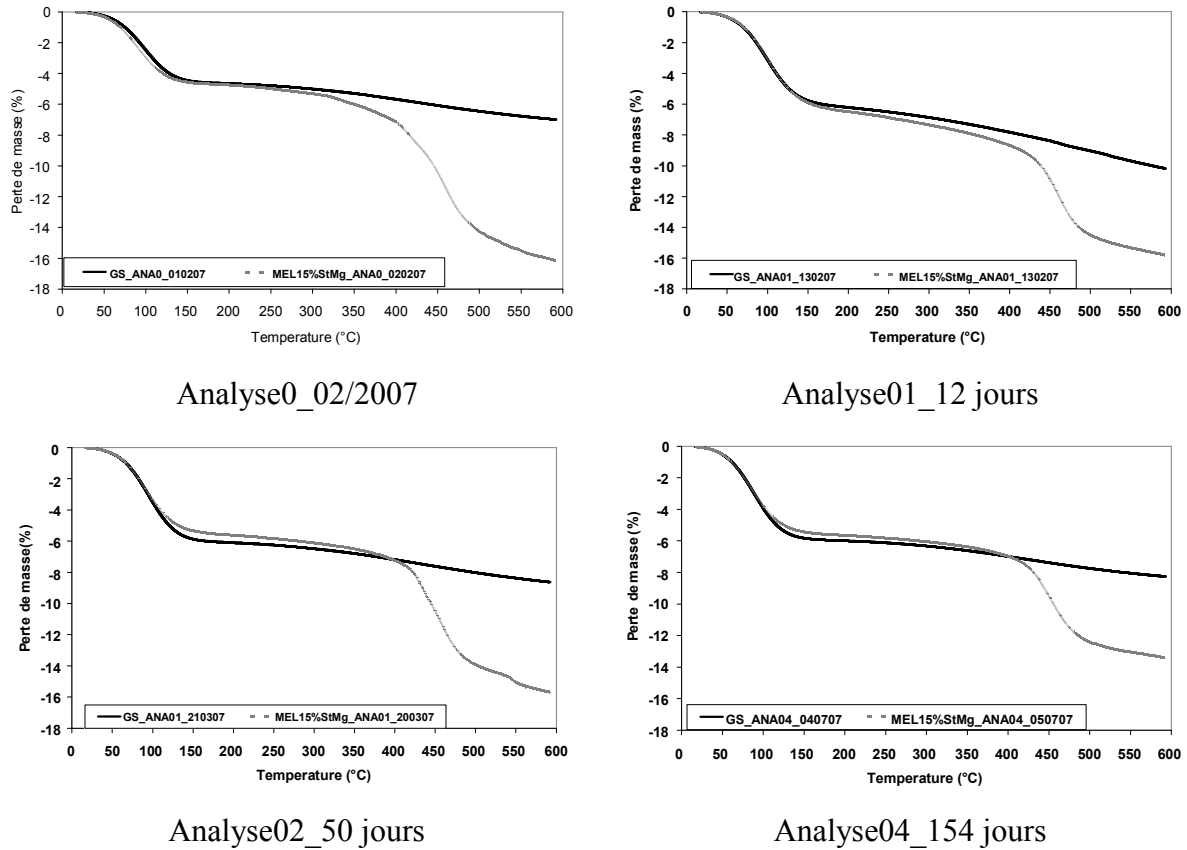
### 5.1.2. Echantillon stocké sous humidité relative de 30% ± 3%

La figure (IV.26) montre les résultats de l'analyse thermogravimétrique, à différentes périodes de stockage sous humidité relative de 30% ± 3%, du gel de silice seul et des particules enrobées avec 15% de StMg. Nous pouvons observer que la première perte de masse augmente faiblement après 12 jours de stockage et passe de 4% à environ 6%. Cette augmentation est le résultat de l'adsorption de molécules d'eau par les groupements silanols présents à la surface du gel de silice. L'analyse DVS (section 2.4.5, chapitre III) du gel de silice a montré, en effet, que ce dernier adsorbe très peu de vapeur d'eau à faibles humidités relatives (< 60 %).

La deuxième perte de masse mesurée pour les particules enrobées, apparaît aussi après différentes périodes de stockage. Cette perte variant entre 6% et 9%, indique que le StMg est toujours présent dans le mélange même après sa disparition progressive de la surface des particules de gel de silice, comme montré par les observations MEBE (Fig. IV.18).

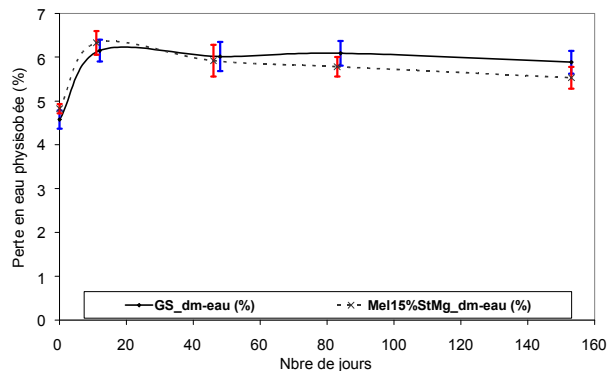


## IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES



**Figure IV. 26 :** Perte de masse du gel de silice seul et des particules enrobées avec 15% de StMg et stockés sous HR = 30 % ± 3 %, T = 22°C ± 3°C

La perte de masse en eau physisorbée augmente au cours des premiers jours de stockage (Fig. IV.27). Elle ne varie pratiquement plus après.



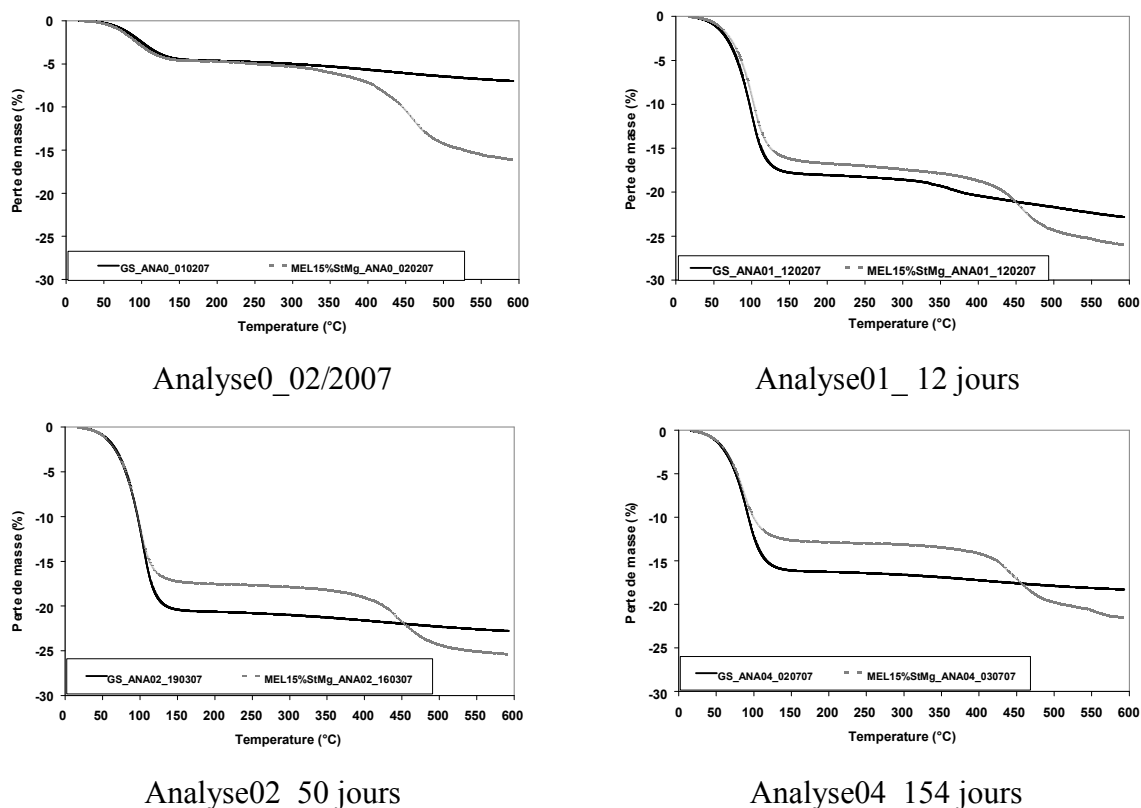
**Figure IV. 27 :** Variation de la perte en eau physisorbée du gel de silice seul et enrobé de StMg en fonction du nombre de jours de stockage sous HR = 30% ± 3%, T = 22°C ± 3°C

### 5.1.3. Echantillon stocké sous humidité relative de 70 % ± 3 %

L'analyse thermogravimétrique (Fig. IV.28) des échantillons stockés sous humidité relative plus importante (HR = 70 % ± 3 %) montre une importante augmentation de la perte de masse

## IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES

(par rapport à la masse du gel de silice ou du mélange) mesurée entre 25 et 150°C qui passe d'environ 5% à environ 20% pour le gel de silice et à 17% pour les particules enrobées.

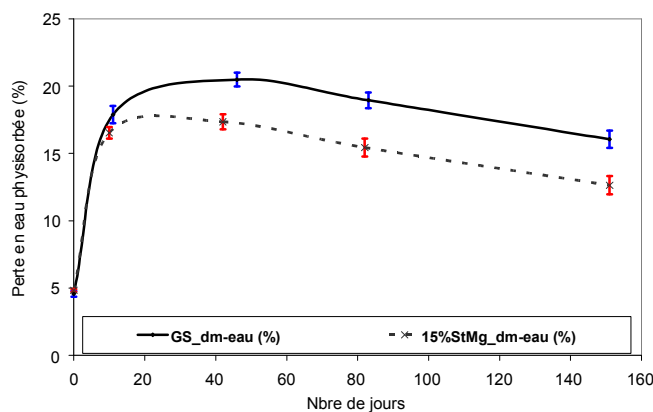


**Figure IV. 28 :** Perte de masse du gel de silice seul et des particules enrobées avec 15% de StMg et stockés sous HR = 70 %  $\pm$  3 %, T = 22°C  $\pm$  3°C

Cette augmentation se produit rapidement après stockage. Ceci peut s'expliquer l'adsorption des molécules d'eau à la surface du gel de silice pour former des couches d'eau physisorbée (monocouche ou multicouches) (voir 4.4.).

Comme pour les particules enrobées stockées à 30% d'humidité relative, la deuxième perte de masse (de 9% à 7%) attribuée à la décomposition du StMg apparaît après chaque analyse indépendamment du nombre de jours de stockage. Ce résultat prouve encore une fois la présence du StMg dans le mélange malgré sa disparition rapide de la surface des particules de gel de silice, illustrée par les images MEBE (Fig. IV.23).

La figure (IV.29) montre clairement que la perte de masse en eau physisorbée augmente très vite au cours des premiers jours de stockage. Aucune autre prise d'eau ne semble se produire par la suite puisque la perte de masse tend à diminuer légèrement après les 12 premiers jours de stockage (Fig. IV.29). Il est donc probable que le gel de silice atteint un état d'hydroxylation maximal très rapidement après stockage.



**Figure IV. 29** : Variation de la perte de masse totale du gel de silice seul et en fonction du nombre de jours de stockage sous HR = 70 % ± 3 %, T = 22°C ± 3°C

### 5.1.4. Conclusion

À l'issue de cette étude thermogravimétrique sur les échantillons de gel de silice seul et enrobé stockés dans différentes conditions d'humidité relative, deux points essentiels sont à retenir :

- *Le StMg est toujours présent dans les mélanges stockés sous des humidités relatives de 30% et 70% malgré sa disparition de la surface des particules de gel de silice.*
- *L'humidité relative de stockage est à l'évidence l'élément moteur impliquant le vieillissement rapide des particules enrobées.*

Une étude de vieillissement du StMg seul dans les mêmes conditions a été conduite en parallèle. Le StMg utilisé dans nos expériences d'enrobage de formule chimique,  $C_{36}H_{72}O_4Mg (H_2O)$  et de masse molaire de  $570 \text{ g.mol}^{-1}$ , contient environ 4% d'eau à la surface (perte de masse mesurée par TG). Le stockage du StMg seul dans les mêmes conditions d'humidité relative dont les résultats sont présentés en annexe 08, a montré que ce dernier n'évoluait pratiquement pas dans le temps.

L'étape suivante consiste alors à localiser le StMg dans le mélange après sa disparition de la surface externe du gel de silice. Pour cela nous avons retenue comme hypothèse de travail, *la diffusion du StMg de la surface externe de silice vers les pores.*

Pour examiner cette hypothèse, la stratégie de recherche a consisté à regarder l'évolution des caractéristiques de l'espace poreux du gel de silice, seul ou enrobé, en fonction des conditions de stockage. Si le StMg migre dans les pores, des modifications sensibles de cet espace devraient être observées. Aussi avons nous suivi l'évolution du volume poreux ( $V_p$ ) et de la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) en utilisant l'appareil ASAP 2010 (voir chap. II). Avant chaque

mesure, l'échantillon a été dégazé à 100°C durant des périodes d'environ 12 heures pour les échantillons stockés à 10 % d'humidité relative et de plus de 24 heures pour les échantillons stockés à 30 % et 70 % d'humidité relative.

### **5.2. Mesure de la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) et volume des pores ( $V_p$ ) des particules enrobées et non enrobées stockées dans différentes conditions**

Pour chaque humidité relative, nous présentons l'évolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K à la surface du gel de silice brut et enrobé obtenues après différentes périodes de stockage.

L'évolution dans le temps de la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) et du volume spécifique des pores ( $V_p$ ) des particules stockées dans les différentes conditions est aussi analysée. Les valeurs sont données par gramme de gel de silice brut ou par gramme de gel de silice enrobé.

Afin de nous rendre compte de l'évolution de l'espace poreux du gel de silice pouvant accueillir le StMg après sa diffusion supposée dans les pores, nous avons effectué certains calculs. En effet, pour les particules enrobées, nous allons ramener les volumes poreux ( $V_p$  par gramme de mélange) par rapport à un gramme de gel de silice brut. Ce calcul va se faire sur la base d'une proportion massique réelle moyenne de 8% de StMg dans le mélange (estimée par TG-DSC), et donc une fraction massique de gel de silice de 92%, ce qui nous ramène à des volumes poreux ( $V'_p$ ) par rapport à un gramme de gel de silice de :  $V_p / 0,92$ .

#### **5.2.1. Echantillon stocké sous humidité relative de 10% ± 2%**

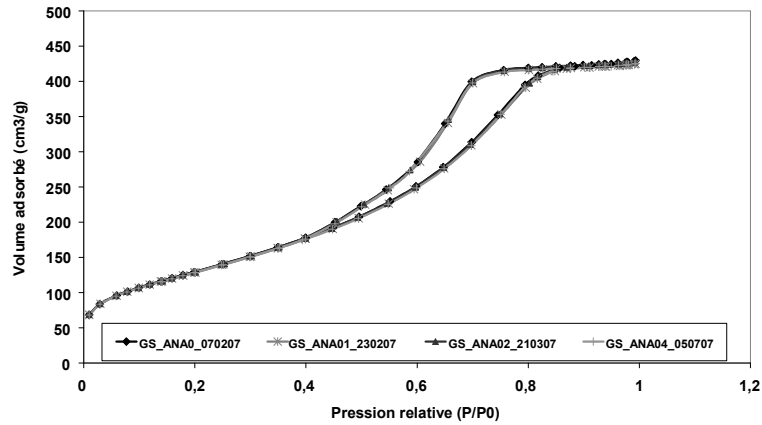
La figure (IV. 30) présente, respectivement, les isothermes d'adsorption-desorption d'azote du gel de silice seul et des particules enrobées.

Nous pouvons observer que toutes les isothermes déterminées à différentes périodes, pour le gel de silice brut et enrobé, se superposent. Le volume total d'azote adsorbé à la surface des particules reste inchangé.

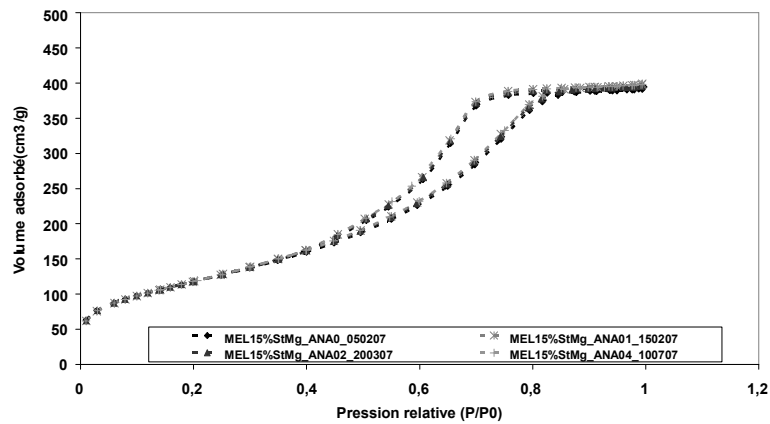
Sur toute la période de stockage (5 mois), le volume des mésopores des particules de gel de silice d'environ  $0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (par gramme de gel de silice) n'évolue pas. Après enrobage du gel de silice avec du StMg, le volume mésoporeux diminue à  $0,64 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (par gramme de mélange). Ce volume ramené à un gramme de gel de silice est d'environ  $0,69 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , reste constant tout au long du stockage.

Encore une fois, ces analyses combinées aux résultats de thermogravimétrie (Fig. IV. 24) et aux observations MEBE (Fig. IV. 13), traduisent la stabilité des particules stockées à 10% d'humidité relative.

## IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES



Isothermes d'adsorption-désorption d'azote du gel de silice seul



Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des particules enrobées avec 15% de StMg

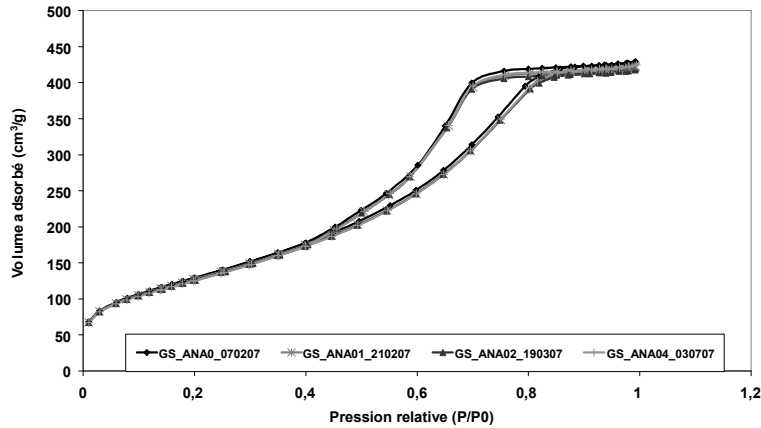
**Figure IV. 30** : Evolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des échantillons stockés sous HR = 10 % ± 2 %, T = 22°C ± 3°C, en fonction de la période de stockage (0 à 5 mois)

### 5.2.2. Echantillon stocké sous humidité relative de 30% ± 3%

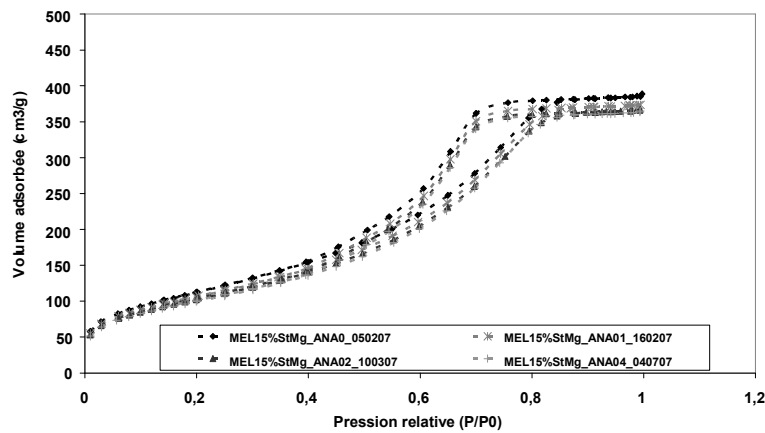
Une légère évolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour les échantillons stockés à 30% d'humidité relative peut être observée après différentes périodes de stockage. Le volume total d'azote adsorbé à la surface des particules varie faiblement.

Cette faible variation s'explique par le vieillissement progressif des particules enrobées et non enrobées qui entraîne la formation de couches d'eau physisorbée à la surface après stockage. Zhuravlev (2000) a montré que l'élimination des couches physisorbées (déshydratation) d'une surface de silice amorphe se produit à une température de 190°C sous vide (voir 2.3.1). Le dégazage sous vide à 100°C ne semble pas éliminer totalement l'eau à la surface des particules. Ceci peut expliquer la diminution du volume des mésopores du gel de silice.

## IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES



Isothermes d'adsorption-désorption d'azote du gel de silice seul



Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des particules enrobées avec 15% de StMg

**Figure IV.31** : Evolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des échantillons stockés sous HR = 30 % ± 3 %, T = 22°C ± 3°C, en fonction de la période de stockage (0 à 5 mois)

Le volume des mésopores du gel de silice brut diminue de  $0,70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  à  $0,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et celui des particules enrobées de  $0,64 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  à  $0,58 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (par gramme de mélange).

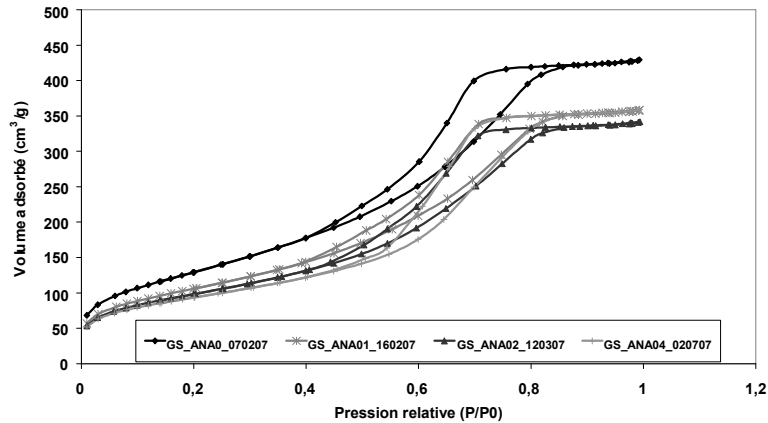
En recalculant ce volume spécifique des pores du mélange (après stockage) par rapport à un gramme de gel de silice, nous trouvons une valeur de  $0,63 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (par gramme de gel de silice dans le mélange). La masse volumique du gel de silice étant de  $2,07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , le gel de silice a perdu 0,08 de son volume apparent des pores ( $2,07 \times (0,67 - 0,63)$ ). Ce volume apparent peut accueillir environ 0,08 g (8%) de StMg (masse calculée par rapport à la masse volumique du StMg,  $1,04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

### 5.2.3. Echantillon stocké sous humidité relative de 70% ± 3%

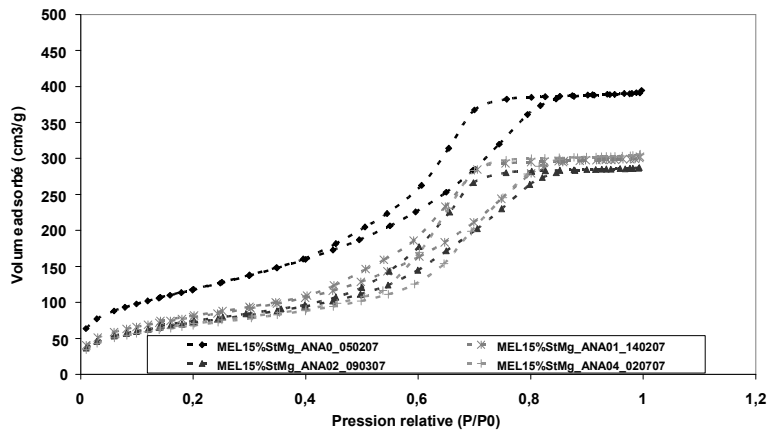
L'évolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour les échantillons stockés à 70% d'humidité relative est plus importante (Fig. IV.32).

## IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES

Le volume total d'azote adsorbé diminue significativement après les premiers jours de stockage. Les particules stockées dans ces conditions adsorbent beaucoup plus d'eau pour former un plus grand nombre de couches de H<sub>2</sub>O physisorbée. Après 30 jours de stockage, le gel de silice a probablement atteint un état d'hydroxylation maximal et n'adsorbe pratiquement plus d'eau. De même que précédemment, le dégazage à 100°C ne permet pas la déshydratation du gel de silice et donc l'élimination totale des couches d'eau physisorbée.



Isothermes d'adsorption-désorption d'azote du gel de silice seul



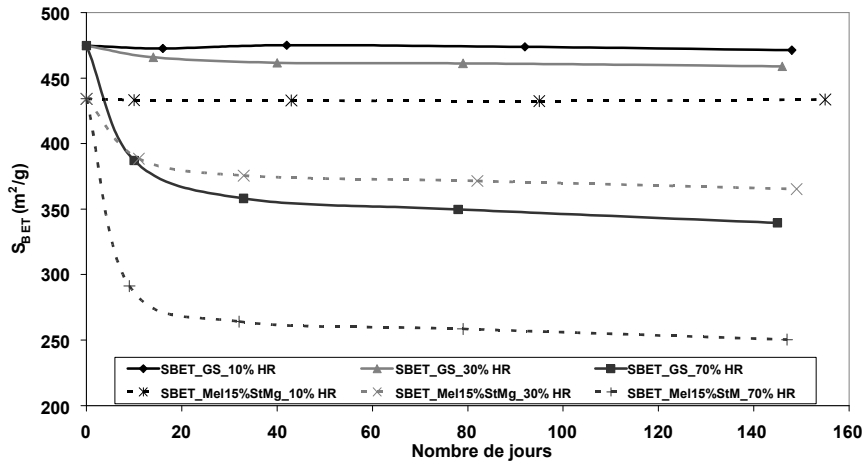
Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des particules enrobées avec 15% de StMg

**Figure IV.32** : Evolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des échantillons stockés sous HR = 70 % ± 3 %, T = 22°C ± 3°C, en fonction de la période de stockage (0 à 5 mois)

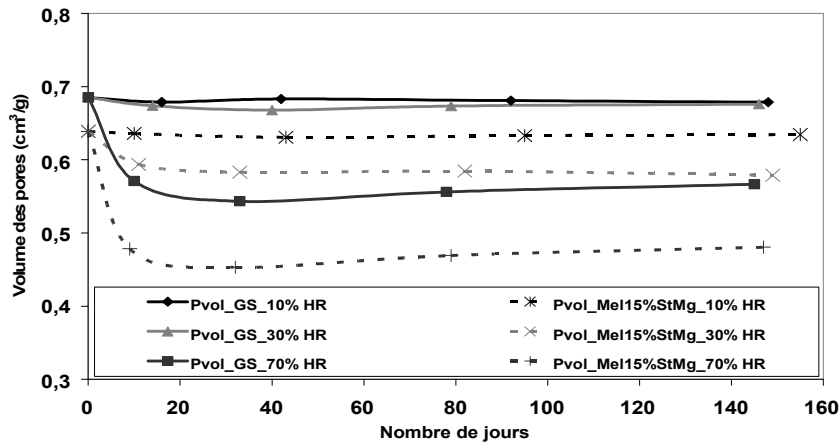
Le volume des mesopores du gel de silice diminue de 16% et passe de 0,70 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> à 0,54 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, celui des particules enrobées diminue d'environ 19% et passe de 0,64 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> à 0,45 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (par gramme de mélange). De la même façon que pour le mélange stocké à 30% d'HR, ce volume spécifique des pores (0,45 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) est équivalent à 0,49 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> par gramme de gel de silice. Encore une fois, le gel de silice a perdu environ 0,1 de son volume apparent des pores qui peut largement accueillir une fraction massique de 8% de StMg.

5.2.4. Evolution de la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) et du volume des mesopores ( $V_p$ ) des particules enrobées et non enrobées

Pour résumer les résultats obtenus concernant l'évolution des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote. Nous présentons sur la figure (IV.33) la variation de la surface spécifique et du volume de mesopores des particules de gel de silice enrobées et non enrobées en fonction du nombre de jours de stockage pour les trois humidités relatives étudiées.



Variation de surface spécifique ( $S_{BET}$ )



Variation du volume spécifique des mesopores ( $V_p$ )

Figure IV. 33 : Variation de  $S_{BET}$  et de  $V_p$  des particules enrobées et non enrobées en fonction du nombre de jours de stockage à différentes HR,  $T = 22^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ .

Après traitement du gel de silice avec 15% de STMg, la surface spécifique diminue ainsi que le volume des mesopores (Fig. IV.33). La surface spécifique du gel de silice passe d'environ  $475 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  à  $434 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  après enrobage et le volume des mesopores de  $0,70 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  à  $0,64 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ . Le StMg formant des couches fines discontinues de tailles allant de  $1 \mu\text{m}$  à  $5 \mu\text{m}$



## IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES

(mesures sur les images MEBE) et de faibles épaisseurs, de 1 nm à quelques micromètres ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ) (mesures par AFM) couvrent la surface externe du gel de silice.

Après stockage sous humidité relative de 10%, ces deux grandeurs ( $S_{\text{BET}}$  et  $V_p$ ) restent constantes tout au long de la période de stockage. En effet, les échantillons stockés dans ces conditions n'évoluent pas et restent stables. Quant au stockage dans des atmosphères humides (HR = 30% et 70%), une variation est observée après quelques jours de stockage ( $\sim 30$  jours). Cette variation est plus importante pour les particules stockées à 70% d'humidité relative.

Nous avons expliqué précédemment cette variation par le fait que le dégazage des particules à  $100^\circ\text{C}$  ne permettait pas la déshydratation totale de la surface. Les groupements hydroxylés restent en effet présents à la surface.

Intéressons nous maintenant et plus particulièrement à l'évolution du volume des pores des particules enrobées stockés à 30% et 70% d'humidité relative.

Le gel de silice ayant un volume spécifique des pores de  $0,70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  offre un volume apparent des pores d'environ  $1,43 \text{ (cm}^3 \text{ par cm}^3 \text{ de gel de silice)}$ . La proportion volumique réelle du StMg dans le mélange est de 16% pour 84% de gel de silice (rapport d'environ 2 entre les masses volumiques du gel de silice et du StMg). À partir de là, nous avons estimé (par calcul) le dépôt de StMg à  $0,19 \text{ cm}^3 \text{ par cm}^3 \text{ de gel de silice}$ . Si la totalité du StMg diffuse dans les pores après sa disparition de la surface externe du gel de silice, il va occuper seulement 13% du volume apparent des pores disponibles dans le gel de silice ( $0,19 / 1,43$ ). Il y a donc largement de volume de pores nécessaire pour accueillir tout le StMg introduit dans le mélange

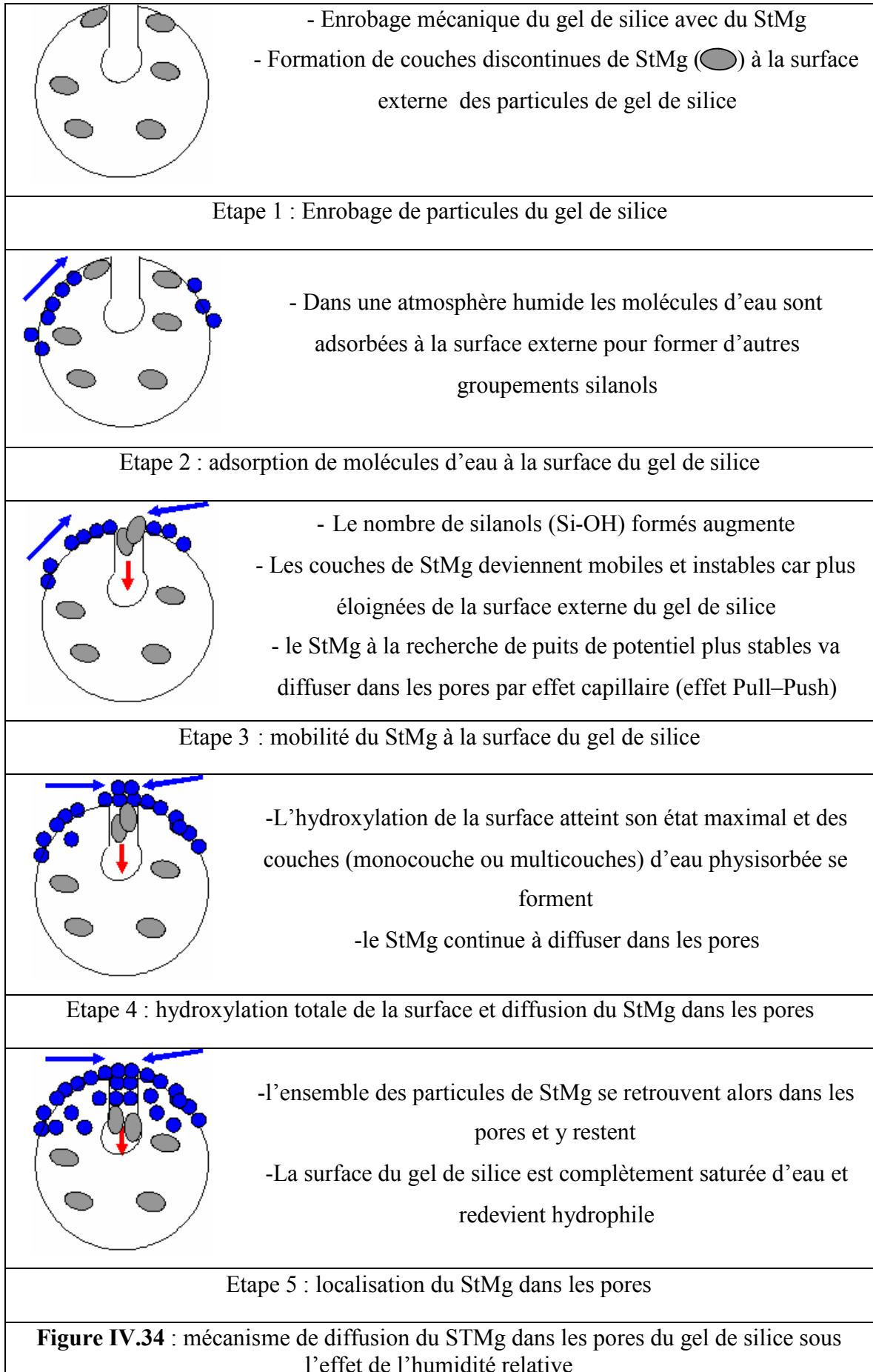
En plus, nous avons observé à partir des calculs des volumes spécifiques des mésopores ramenés à un gramme de gel de silice, que le gel de silice dans les mélanges vieillissés à 30% et 70% d'HR, perdait environ 0,08 à 0,1 de son volume apparent des pores par rapport au gel de silice brut. Ce volume des pores ( $\text{cm}^3 \text{ par cm}^3 \text{ de gel de silice}$ ) peut facilement contenir une fraction massique de 8% de StMg (16% en volume).

L'hypothèse de diffusion du StMg de la surface externe du gel de silice vers les pores devient alors plausible.

### **5.2.5. Modélisation du mécanisme de diffusion du StMg dans les pores du gel de silice**

Nous allons proposer un modèle de diffusion du StMg dans les pores du gel de silice sous l'effet de l'humidité. Ce modèle est présenté par des schémas traduisant les différentes étapes de diffusion du StMg.

#### IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES



#### **IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES**

Le modèle proposé permet d'expliquer les mécanismes responsables du vieillissement de l'enrobage en prenant en compte l'effet de l'humidité relative de stockage.

Au départ, des couches discontinues de StMg se forment à la surface des particules de gel de silice (étape 1). Le stockage de ces particules dans des atmosphères humides (30% et 70% d'HR) entraîne l'adsorption de molécules d'eau à la surface externe du gel de silice en raison de la présence de groupements silanols (Si-OH). Le nombre de groupement silanols augmente et des couches d'eau physisorbées se forment jusqu'à hydroxylation totale de la surface externe du gel de silice (étapes 2 à 4). Le StMg devenu mobile par décollement de la surface externe en présence de molécules d'eau, va migrer progressivement dans les pores du gel de silice (diffusion moléculaire) (étape 5). La surface du gel de silice redevient alors hydrophile.

#### **6. CONCLUSIONS**

Nous avons dans cette étude expérimentale, exploré le vieillissement des particules enrobées et non enrobées sous l'effet de l'humidité. Cette étude a été élaborée en deux étapes. La première série d'expériences a porté sur les observations MEBE et l'évolution de la goutte d'eau posée à la surface des lits de poudres avant et après stockage dans différentes conditions d'humidité relative. À l'issue des résultats de cette première série d'expériences, nous avons mis en évidence le phénomène de vieillissement par la disparition progressive ou rapide des couches de StMg de la surface des particules enrobées avec 15% de StMg et stockées dans des atmosphères humides (HR = 30% et 70%). Aucune évolution des particules enrobées stockées à 10% d'humidité relative n'a été observée. L'échantillon est resté stable et le StMg couvrait toujours la surface des particules de gel silice même après 5 mois de stockage.

La deuxième série d'expérience avait comme premier objectif de vérifier la présence du StMg dans les mélanges après sa disparition de la surface externe des particules de gel de silice.

L'analyse gravimétrique de ces échantillons a révélé pour toutes les humidités relatives étudiées la présence d'une deuxième perte de masse entre 250°C et 580°C. Cette perte attribuée à la décomposition du StMg prouve sa présence dans les différents mélanges après plusieurs jours de stockage. L'augmentation de la perte de masse de l'eau physisorbée a été aussi observée à des humidités relatives élevées (30% et 70%). À ces humidités relatives, le gel de silice contenant des groupements silanols à la surface même après traitement avec du StMg hydrophobe, adsorbent des molécules d'eau pour former d'autres groupements silanols. Des couches d'eau physisorbées couvrent alors la surface externe du gel de silice jusqu'à atteindre un état d'hydroxylation maximal (saturation en eau), en particulier à 70% d'HR.

#### IV. STABILITÉ ET VIEILLISSEMENT DES PARTICULES ENROBÉES

Le StMg étant toujours dans les mélanges même après sa disparition de la surface externe du gel de silice, l'autre objectif de la deuxième série d'expériences était de le localiser. Pour cela une hypothèse de travail a été retenue : *la diffusion du StMg de la surface externe de silice vers les pores*.

Pour examiner cette hypothèse, l'évolution des caractéristiques de l'espace poreux du gel de silice, seul ou enrobé, en fonction des conditions de stockage a été étudiée en suivant la variation du volume poreux ( $V_p$ ) et de la surface spécifique ( $S_{BET}$ ).

Des variations significatives de la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) et du volume spécifique des pores ( $V_p$ ) ont été observées pour les échantillons stockés à 30%M et 70% d'humidité relative. Pour le gel de silice seul, ces variations sont probablement dues à la température de dégazage choisie pour l'analyse (100°C). À cette température, la déshydratation du gel de silice n'est pas totale (Zhuravlev, 2000) et de l'eau physisorbée est toujours présente à la surface et externe des particules. La même conclusion est valable pour les particules enrobées de StMg. Cependant, des différences entre le volume spécifique des pores des particules enrobées ramené à un gramme de gel de silice et le volume poreux du gel de silice brut ont été observées, en particulier après vieillissement. Nous avons vérifié que ces différences pouvaient largement correspondre à la présence d'une fraction massique de 8% de StMg dans les pores du gel de silice.

L'hypothèse de diffusion du StMg devenue alors plausible, nous avons proposé un modèle de diffusion du StMg dans les pores prenant en compte l'effet de l'humidité sur le phénomène de vieillissement. Ce modèle composé de 5 étapes illustre la diffusion des molécules de StMg par effet capillaire dans les pores du gel de silice. En effet, sous humidité relative élevée la surface externe du gel de silice devient saturée en eau et le StMg se retrouve dans un état instable et mobile. Ce dernier va chercher des puits de potentiels stables et malgré sa faible affinité avec l'eau (poudre hydrophobe) finit par se localiser dans les pores.

Néanmoins il est important de noter qu'une étude plus approfondie de ce modèle doit être réalisée afin de le valider. La validation peut se faire par le biais d'autres observations expérimentales (suivi in situ sous MEBE du vieillissement par variation de l'humidité relative de la chambre d'analyse) et par une étude thermodynamique détaillée (puits de potentiels).

Un suivi de l'évolution des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau (par DVS) des particules de gel de silice enrobées et non enrobées a été réalisé. Les forces d'adhésion entre le StMg et les différents échantillons vieillis ont été mesurées par AFM. Les résultats de ces deux études sont présentés respectivement en annexes 09 et 10.



# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES



Dans le procédé d'enrobage en voie sèche, des poudres relativement grosses peuvent être mécaniquement enrobées avec des particules plus fines pour créer de nouvelles générations de particules avec des propriétés et/ou fonctionnalités modifiées ou améliorées.

Trois différents dispositifs dans cette étude pour l'enrobage en voie sèche, ont été utilisés. Des tests ont porté sur un système modèle constitué de particules de gel de silice de diamètre médian ( $d_{50}$ ) de 55  $\mu\text{m}$  et des particules plus fines de stéarate de magnésium de diamètre médian ( $d_{50}$ ) d'environ 5  $\mu\text{m}$ . Le rapport de taille entre les particules hôtes et invitées (55 / 5) permet l'obtention d'un mélange ordonné.

Le gel de silice de nature très hygroscopique a été enrobé avec différentes fractions massiques de stéarate de magnésium hydrophobe en utilisant l'Hybridizer Nara, le Cyclomix Hozokawa et le mélangeur Turbula. Ces appareils diffèrent dans leur apport énergétique ainsi que dans les mécanismes permettant l'enrobage des particules. Les particules hôtes et invitées ont été d'abord prémélangées manuellement avant traitement dans chaque dispositif.

Les particules de gel de silice ont été caractérisées par différentes méthodes avant et après enrobage. Une comparaison qualitative, à partir des résultats de caractérisation, entre les trois dispositifs a pu être établie.

### **Résultats obtenus avec les trois types de traitement**

**Dans l'Hybridizer**, défini aussi comme un dispositif d'enrobage par impact, les particules hôtes et invités sont mises en contact très étroit entre elles et subissent ainsi des forces d'impact élevées. La forme et la taille des particules de gel de silice traité seul n'ont pas été significativement affectées.

Les observations MEBE des particules enrobées dans l'Hybridizer ont montré la formation de couches discontinues de stéarate de magnésium à la surface des particules de gel de silice, de taille allant de 1  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ . La distribution de ces couches visibles sous forme de taches sombres à la surface d'un grain de gel silice, était uniforme en particulier, pour les particules enrobées avec 15% (m/m) de StMg. La composition du mélange issu du traitement mécanique dans l'Hybrider était irrégulière puisque certaines particules de gel de silice étaient plus enrobées que d'autres.

En utilisant la microscopie à champ proche (AFM), nous avons analysé la topographie de surface des particules de gel de silice avant et après traitement avec du stéarate de magnésium dans l'Hybridizer. En plus de la topographie de surface, la mode contraste de phase associé au



mode tapping nous a permis de mettre en évidence la présence très localisé du stéarate de magnésium, même à faible proportion massique (1%), à la surface des particules de gel de silice. Les couches discontinues de stéarate de magnésium à la surface du gel de silice étaient minces et d'épaisseur allant de 1 nm à quelques micromètres ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ).

Les forces d'adhésion (force de Van der Waals) entre du stéarate de magnésium collé à une pointe AFM et les poudres de gel de silice, de stéarate de magnésium et des particules enrobées avec différentes fractions massiques de StMg dans l'Hybridizer, ont été mesurées par AFM en mode contact. Les adhésions entre les particules de stéarate de magnésium étaient les plus importantes comparées aux forces d'adhésion mesurées entre le stéarate de magnésium et le gel de silice. La valeur moyenne obtenue entre le stéarate de magnésium et le gel de silice était de 8 nN alors qu'une valeur moyenne de 68 nN a été mesurée entre les particules de stéarate de magnésium. La force d'adhésion moyenne entre le stéarate de magnésium et les particules enrobées augmentait à mesure que la fraction massique de stéarate de magnésium augmentait.

Deux conclusions peuvent être tirées de ces mesures de forces par AFM, la première qui rejoint les observations MEBE et l'imagerie par AFM, est la mise en évidence de la présence localisée du stéarate de magnésium à la surface des particules de gel de silice. L'aire des surfaces enrobées par des couches discontinues et minces de StMg augmentait avec la fraction massique de stéarate de magnésium utilisé.

La seconde conclusion porte sur l'effet du traitement mécanique intense sur l'enrobage des particules. Les forces d'adhésion entre le stéarate de magnésium et le gel de silice étant faibles, le mélange des particules hôtes et invitées rendu plus intime par des forces mécaniques élevées présente des forces d'adhésion (forces de Van der Waals) plus grandes. Grâce aux frottements et aux impacts mécaniques entre les particules une élévation locale de la température peut intervenir et conduire à une meilleure répartition des couches de stéarate de magnésium à la surface du gel de silice et une meilleure résistance de l'enrobage.

**Dans le Cyclomix**, défini aussi comme un mélangeur/granulateur à cisaillement élevé, les particules hôtes et invitées sont mélangées sous l'effet prédominant des forces de cisaillement. Le traitement du gel de silice seul a entraîné sa fragmentation. Les agglomérats et les agrégats de microbilles de silice colloïdale formant la structure du gel de silice se cassent sous l'effet du cisaillement après traitement dans le Cyclomix. La forme des particules reste la même alors que la taille des particules est réduite.

Les observations MEBE des particules enrobées dans le Cyclomix ont montré la formation de dépôts discontinus de stéarate de magnésium à la surface des particules de gel de silice. Ces dépôts de petite taille allant de 0,7  $\mu\text{m}$  à environ 4  $\mu\text{m}$ , sont répartis d'une manière irrégulière à la surface d'un grain de gel de silice. Le mélange issu du traitement mécanique dans le Cyclomix était composé de particules de gel de silice enrobées de façon irrégulière, mais aussi de quelques particules libres de stéarate de magnésium.

**Dans le mélangeur Turbula**, Les particules hôtes et invités sont soumises à des mouvements intensifs et périodiques de rotation, de translation et d'inversion. Pour pouvoir le Turbula et l'Hybridizer, le gel de silice a été prétraité dans l'Hybridizer avant d'être utilisé pour la préparation des mélanges dans le Turbula. Le traitement dans le Turbula, du gel de silice seul (prétraité dans l'Hybridizer) a entraîné une légère fragmentation (ou attrition de surface) des particules. Le prétraitement dans l'Hybridizer du gel de silice, a probablement fragilisé les particules. La forme des particules n'a pas été significativement affectée.

Les observations MEBE des particules de gel de silice traité avec différentes proportions massique de stéarate de magnésium dans le Turbula, ont montré la formation de gros dépôts de stéarate de magnésium à la surface des particules de gel de silice. Ces dépôts formés de particules et d'agglomérats de stéarate de magnésium de taille allant de 2  $\mu\text{m}$  à environ 25  $\mu\text{m}$ , sont répartis d'une manière irrégulière et non uniforme à la surface d'un grain de gel de silice. Le mélange issu du traitement dans le Turbula n'était pas homogène en raison de la répartition irrégulière des particules de stéarate de magnésium à la surface des particules de gel de silice. Cette répartition a donné lieu à un nombre important de particules hôtes non enrobées. Des agglomérats de particules de gel de silice et de stéarate de magnésium se sont formés avec la présence aussi d'un certain nombre de particules fines libres dans le mélange.

### **Comparaison des résultats obtenus avec les trois types de traitement**

#### **➤ Mélange et recouvrement de surface des particules de gel de silice avec du StMg**

Une première comparaison intéressante entre les trois dispositifs concerne les observations MEBE des mélanges issus après traitement du gel de silice avec différentes fractions de stéarate de magnésium dans les trois dispositifs. Le stéarate de magnésium se répartit d'une façon beaucoup plus régulière et uniforme à la surface des particules de gel de silice après traitement dans l'Hybridizer. Cependant, les pertes de produit générés par le traitement du gel de silice avec du stéarate de magnésium, étaient beaucoup plus importantes dans l'Hybridizer

que dans le Cyclomix et dans le Turbula. La forme circulaire et les dimensions étroites de la chambre de mélange de l'Hybridizer ont généré des frottements élevés entre les parois de l'appareil et les poudres traitées. Le stéarate de magnésium de nature cohésive avait donc tendance à se coller facilement aux parois et aux pales de l'Hybridizer. En plus, le mélange dans l'Hybridizer se fait dans la zone du rotor qui est séparée des parois internes de la chambre par un espacement d'environ 7 mm. Cet espacement donne lieu à un volume mort où la poudre peut s'accumuler facilement. Dans le Cyclomix, la forme conique et large de la chambre ainsi que l'espacement entre les pales et les parois (de 5 mm) ont réduit les pertes de produit.

### ➤ **Résistance de l'enrobage et interactions entre les particules hôtes et invitées**

La résistance de l'enrobage obtenu dans les différents dispositifs et les interactions entre les particules hôtes et invitées ont été évaluées qualitativement en utilisant le granulomètre avec une alimentation à sec. Dans cet appareil la désagglomération des particules et le détachement éventuel des particules de stéarate de magnésium de la surface des particules de gel de silice, sont contrôlés par la pression d'air de dispersion. Les distributions de taille en volume et en nombre des particules enrobées dans les différents dispositifs ont été comparées entre elles, et aussi aux distributions de taille du stéarate de magnésium brut pour différentes pressions d'air de dispersion.

L'analyse de ces différentes distributions de taille a montré la présence d'un plus grand nombre de particules fines de plus petites tailles ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) dans les mélanges issus du traitement dans le Turbula suivi de près par le Cyclomix. Aucune distribution de taille en nombre des particules enrobées dans les différents dispositifs n'était similaire à celle du stéarate de magnésium, même à pression d'air de dispersion la plus élevée (4 bars). Ce qui peut indiquer que les interactions entre les particules hôtes et invitées sont assez fortes après traitement dans les différents dispositifs pour empêcher le détachement des particules de stéarate de magnésium de la surface des particules de gel de silice. Cependant, ces résultats sont à prendre avec précaution puisque le fait de ne pas retrouver des distributions en nombre similaires à celle du stéarate de magnésium seul n'implique pas forcément l'impossibilité de détacher les particules invitées de la surface des particules hôtes. Il est aussi probable que la présence d'un plus grand nombre de particules fines de gel de silice dans les différents mélanges ne permet pas de voir la population de fines particules de stéarate de magnésium même après un détachement supposé de la surface.

### ➤ **Coulabilité du gel de silice traité avec du StMg par les différentes méthodes**

La coulabilité du gel de silice avant et après traitement avec du stéarate de magnésium dans les différents dispositifs a été évaluée par les indices de coulabilité de Carr et Haussner (IC, RH) en mesurant les densités aérées et tassées. La poudre brute de gel de silice présente une bonne aptitude à l'écoulement contrairement au stéarate de magnésium brut. Le mélange des deux poudres dans les différents dispositifs a modifié la coulabilité du gel de silice.

La coulabilité des particules de gel de silice enrobées dans l'Hybridizer était la moins affectée puisque cette dernière est restée bonne et n'est devenue médiocre que pour une fraction massique de stéarate de magnésium élevée (15%). Le traitement des particules hôtes et invitées dans le Turbula a réduit considérablement la coulabilité du gel de silice même à plus faible fraction massique de stéarate de magnésium. La présence de particules de stéarate de magnésium libres dans les mélanges, en particulier les mélanges Turbula, a rendu probablement plus difficile le réarrangement granulaire des particules de gel de silice au cours du tassement ce qui a provoqué la détérioration de la coulabilité. La coulabilité des particules traitées dans le Turbula a été la plus affectée mais sensiblement réduite après traitement des particules hôtes et invitées dans le Cyclomix.

### ➤ **Mouillabilité et affinité vis-à-vis de l'eau du gel de silice**

Les techniques de la goutte d'eau posée et de mesure des isothermes d'adsorption-desorption de vapeur d'eau nous ont permis de suivre la modification de l'affinité-vis-à-vis de l'eau du gel de silice. Les résultats d'analyse par le test de la goutte d'eau posée ont montré une diminution de l'affinité vis-à-vis de l'eau du gel de silice traité avec du stéarate de magnésium dans les trois dispositifs indiquant ainsi une hydrophobisation et une protection de la surface des particules hôtes enrobage en voie sèche avec du stéarate de magnésium. Cependant les résultats obtenus par la détermination des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C sont moins concluants et méritent probablement une étude plus détaillée des cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau à différentes humidités relatives et aussi des isothermes d'adsorption-desorption de vapeur d'eau à différentes températures.

**Enfin**, dans le cas du couple particulaire étudié, gel de silice- stéarate de magnésium, nous avons montré, que l'Hybridizer utilisant essentiellement des forces d'impact pour réaliser l'enrobage offre une meilleure qualité de produit. En effet, la répartition des particules de stéarate de magnésium à la surface des particules de gel de silice est la plus régulière. Le

stéarate de magnésium forme des couches discontinues, minces mais uniformes à la surface d'un grain de gel de silice. La mouillabilité des particules de gel de silice est réduite après enrobage avec de faibles proportions massiques de stéarate de magnésium ( $\geq 3\%$ ) sans que la coulabilité ne soit significativement affectée. Cependant, ce dispositif de fonctionnement en discontinue (mode batch) présente des inconvénients en termes de capacité de remplissage et de pertes de produit.

### **Stabilité et vieillissement des particules enrobées dans l'Hybridizer Nara**

L'étude de la stabilité des particules de gel de silice enrobées a montré l'effet de l'humidité relative sur le vieillissement de l'enrobage. En effet, le stockage des particules de gel de silice non enrobées et enrobées avec 15% de stéarate de magnésium dans l'Hybridizer à une humidité relative de 70% a entraîné la disparition rapide du stéarate de magnésium de la surface externe des particules hôtes après seulement quelques jours de stockage. Alors qu'aucune évolution des particules stockées à 10% d'humidité relative n'a été observée, même après six mois de conservation.

Des analyses thermogravimétriques ont mis en évidence la présence du stéarate de magnésium dans le mélange même après sa disparition. Le vieillissement des particules enrobées et non enrobées était accompagné aussi par une diminution de la surface spécifique et du volume spécifique des pores au cours du temps.

A l'issue de ces observations et afin d'expliquer le phénomène de vieillissement des particules et de disparition du stéarate de magnésium de la surface externe des particules hôtes, un modèle de diffusion a été proposé. Ce modèle suppose la diffusion moléculaire du stéarate de magnésium depuis la surface externe des particules de gel de silice vers la surface interne des pores. Cette migration ne peut s'effectuer que si le stockage a lieu sous une humidité relative suffisante ( $HR \geq 15\%$ ). À des humidités relatives élevées (30%, 70%), les groupements silanols disponibles à la surface externe du gel de silice enrobé ou non enrobé vont adsorber des molécules d'eau pour former d'autres groupements silanols. Des couches d'eau physisorbées se forment alors à la surface externe du gel de silice jusqu'à atteindre un état d'hydroxylation maximal (saturation en eau). Le stéarate de magnésium sera chassé de la surface externe des particules de gel de silice par les molécules d'eau, deviendra mobile et recherchera des puits de potentiels plus stables, les pores.

### Perspectives

**En perspective**, un certain nombre de points méritent d'être approfondis à court, à moyen et peut-être à long terme pour pouvoir comprendre et cerner tous les aspects des procédés d'enrobage en voie sèche. Ces procédés seront ainsi rendus accessibles aux industriels concernés par les différents domaines d'application : pharmacie, agroalimentaire.

- Une analyse plus approfondie des observations MEBE et des résultats AFM par une quantification des recouvrements de surface par le stéarate de magnésium. Cette quantification peut se faire par analyse d'image ou par exploitation des répartitions des forces d'adhésion obtenues pour les particules enrobées dans l'Hybridizer, avec différentes fractions massiques de stéarate de magnésium. Il serait peut être possible alors, d'établir une relation entre ces adhésions et les épaisseurs des couches de stéarate de magnésium mesurées.
- Une quantification des énergies mécaniques mises en jeu dans les dispositifs d'enrobage en voie sèche serait intéressante pour mieux comprendre les mécanismes d'enrobage et les enjeux que présentent ces dispositifs. Cela permettra aussi d'établir des critères de choix d'un dispositif d'enrobage par rapport à un autre, pour un système particulière et une application donnés.
- Une modélisation des procédés devra prendre en compte les mécanismes d'enrobage, les mouvements des poudres dans le dispositif et la nature des collisions, c'est à dire l'intensité et la fréquence des collisions entre les particules et entre les particules et les parois du dispositif. Cette modélisation doit pouvoir aussi expliquer le phénomène de désagglomération et de transfert des particules fines d'une particule hôte à une autre.
- Pour rendre ces procédés plus intéressants d'un point de vue pratique, des expériences d'enrobage en voie sèche avec des poudres pharmaceutiques ou agroalimentaires, devraient être menées pour étudier par exemple la solubilité ou la vitesse de libération des principes actifs.



# *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*





**H. Adi, I. Larson, P. J. Stewart**

Adhesion and redistribution of salmétérol xinafoate particles in sugar-based mixtures for inhalation, *International Journal of Pharmaceutics*, 337, 229-238, 2007

**M. Alonso, M. Satoh, K. Myanami**

Powder coating rotary mixer rocking motion, *Powder Technology*, 56, 135-141, 1988

**a) M. Alonso, M. Satoh, K. Myanami**

Kinetics fines transfer among carriers powder coating, *Powder Technology*, 59, 217-224, 1989

**b) M. Alonso, M. Satoh, K. Myanami**

Mechanism combined coating mechanofusion processing powders, *Powder Technology*, 59, 45-59, 1989

**M. Alonso, M. Satoh, K. Myanami**

Regular electroconductive networks made from metal-coated plastic powders: effect of the concentration of metal on the conductivity, *Powder Technology*, 63, 35-43, 1990

**M. Alonso, M. Satoh, K. Myanami**

Regular electroconductive networks made from metal-coated plastic powders: effect of plastic particle size on conductivity, *Powder Technology*, 67, 11-13, 1991

**M. Alonso, F.J. Alguacil**

Dry mixing and coating powders, *Revista de Metalurgia*, 35, 315-328, 1999

**M. Alonso, F. J. Alguacil**

Stochastic modelling of particle coating, *Aiche Journal*, 47, 1303-1308, 2001

**B. Anczykowski, D. Kruger, H. Fuchs**

Cantilever dynamics in quasiconcontact force microscopy: Spectroscopic aspects, *Physical Review B* 53, 23, 15485-15488, 1996

**C. Andres, P. Braconni, Y. Pourcelot**

On the difficulty of assessing the specific surface area of magnesium stearate, *International Journal of Pharmaceutics*, 218, 153-163, 2001

**A. Ata, Ya. I. Rabinovich, R. K. Singh**

Magnetically assisted impaction coating process to synthesize engineered particulates with controlled surface characteristics, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, Vol 501, 1998

**P. Bannister, N. Harnby**

A colorimetric technique for assessing the mixture quality of fine particle mixtures, *Powder Technology*, 36, 275-279, 1983

**A. Berrquand, P. E. Mazeran & J. M. Laval**

Influence of volume and surface properties on phase contrast in tapping mode atomic force microscopy, *Surface Science*, 523, 125-130, 2003

**G. Binning, C. F. Quata, C. Geber**

Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters*, Vol. 56, 9, 930-933, 1986

**R. Boisgard, D. Michel, J. P. Aime**

Hysteresis generated by attractive interaction: oscillating behaviour of a vibrating tip-microlever system near a surface, *Surface and Science*, Vol. 401, 2, 199-205, 1998

**N. A. Bunham, O. P. Behrend, F. Oulevery, G. Gremaud, P. J. Gallo, D. Gourdon, E. Dupas, A. J. Kulik, H. M. Pollock, G. A. D. Briggs**

How does a tip tap?, *Nanotechnology*, 8 (2), 67-75, 1997

**H.J. Butt, B. Capella, M. Kappl**

Force measurement with atomic force microscope: technique, interpretation and applications, *Surface Science Reports*, 59, 1-152, 2005

**H. B. G. Casimir & D. Polar**

The Influence of retardation on the London-Van der Waals forces, *Physical Review*, 73, 360-372, 1948

**J. Chatelet**

Application du laser à la granulométrie, *Techniques de l'ingénieur, Electronique, dossier N° E4410*, 1996

**J. Chen, C. Huang**

Preliminary model for mechanofusion powder processing, *Kona*, 15, 113-120, 1997

**W. Chen, R. N. Dave, R. Pfeffer, O. Walton**

Numerical simulation of mechanofusion system, *Powder Technology*, 146, 121-136, 2004

**X. Chen, C.J. Roberts, J. Zhang, M. C. Davies & S. J. B. Tendler**

Phase contrast and attraction-repulsion transition in tapping mode atomic force microscopy, *Surface Science*, 519, L593-L598, 2002

**P. M. Claesson, T. Ederth, V. Bergeron, M.W. Rutland**

Technique for measurement surface forces, *Advance in Colloid and Interface Science*, Vol. 67, 119-183, 1996

**J. A. S. Cleaver, J.W.G. Tyrrell**

The influence of relative humidity on particle adhesion-a review of previous work and the anomalous behaviour of Soda-lime Glass, *Kona*, 22, 9-22, 2004

**J. A. S. Cleaver, J.W.G. Tyrrell**

AFM study of adhesion between polystyrene particles;-the influence of relative humidity and applied load, *Powder Technology*, 174, 34-37, 2007

**J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, V. B. Elings**

Energy dissipation in tapping mode atomic force microscopy, *Applied Physics Letters*, 72 (20), 2613-2615, 1998

**S. Comte**

Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité-étude de l'hydrophilie de surface de solides divisés et des limites de la technique, *thèse en Génie des Procédés, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux*, 2004

**N. Coowanitwong, C. Y. Wu, M. Cai, M. Ruthkosky, J. Rogers, L. Feng**

Surface modification of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fiber with binary nanoparticles using a dry-mechanical coating technique, *Journal of Nanoparticles Research*, 5, 247-258, 2003

**G. Coulon**

Image de surface de polymères : microscopie à force atomique, *Techniques de l'ingénieur, plastiques et composites, volume papier AM2*, 2000

**R. N. Dave, W. Chen, A. Mujumdar, W. Wang, R. Pfeffer**

Numerical simulation of dry particle coating processes by discrete element method, *Advanced Powder Technology*, 14, 449-470, 2003

**J. H. De Boer, M. E. A. Hermans, J. Vleeskens**

*Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch*, B60, 234p, 1957

**J. H. De Boer, M. E. A. Hermans, J. Vleeskens**

*Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch*, B61, 2p & 85p, 1958

**J. H. De Boer, M. E. A. Hermans, J. Vleeskens**

*Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch*, B60, 45p, 1959

**J. H. De Boer**

*Angew. Chem.*, 70, 383p, 1958

**B.V. Derguin**

Particle adhesion. In: Agglomeration 77, Ed. K. V. S. Sastry, *American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, New York, 97-129, 1977

**W.A. Ducker, T.J. Senden, R.M. Pashley**

Direct Measurement of colloidal forces using atomic force microscope, *Nature*, 353, 239-241, 1991

**U. During**

Extracting interaction forces and complementary observables in dynamic probe microscopy, *Applied Physics Letters*, 76 (9), 1203-1205, 2000

**H. Egermann, N. A. Orr**

Ordered mixtures – Interactive mixtures, *Powder technology*, 36, 117-118, 1983

**a) K. Ertel, J. Cartensen**

Chemical physical and lubricant properties of magnesium stearate, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 77, 625-629, 1988

**b) K. Ertel, J. Cartensen**

An examination of the physical properties of pure magnesium stearate, *International Journal of Pharmaceutics*, 42, 171-180, 1988

**N. Fatah**

Etude et comparaison des poudres microniques et nanométriques: Approche microscopique pour le calcul des propriétés interparticulaires, *Proceeding du congrès Sciences et Technologie des Poudres STP07*, Albi, 23-25 mai 2007

**C. Feng, W. Wang, Z. Fu**

Fabrication of TiB<sub>2</sub> composite powders coated with BN by high speed airflow impact, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 15, 2, 238-242, 2005

**T. Fukui, H. Okawa, T. Hotta, M. Naito**

Synthesis of CoO/Ni composite for molten carbonate fuel cells, *Journal of the American Ceramic Society*, 84, 233-235, 2001

**Y. Fukumori, H. Ichikawa, M. Ueda**

Preparation of controlled release microcapsules by high-speed elliptical-rotor type powder mixer, *Third Congress in Particle Technology, UK*, 1998

**R. Garcia, A. San Paulo**

Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping mode atomic force microscopy, *Physical Review B60*, 7, 4961-4967, 1999

**R. Garcia, A. San Paulo**

Dynamics of vibrating tip near or in intermittent contact with a surface, *Physical Review B61*, 20, 13381-13384, 2000

**C. Goalard**

Etude physico-chimique du procédé de dispersion des poudres libres et agglomérés, *thèse de doctorat, Centre Poudres, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux*, 2005

**M. Götzinger, W. Peukert**

Dispersive forces of particle-surface interactions: direct AFM measurements and modelling, *Powder Technology*, 130, 102-109, 2003

**W. Gregg**

Mechanofusion-the new mechanical means for modifying fine powder properties, *Advanced Ceramics '90: Conference, Rosemont, Illinois*, EM90-135-1 – EM90-135-20, 19-21 February 1990

**S. J. Gregg, K. S. W. Sing**

Adsorption, Surface area, and Porosity, *London: Academic Press*, 371p, 1967

**H.C. Hamacker**

The London-Van de Waals attraction between spherical particles, *Physica IV*, 10, 1058-1072, 1937

**A. Handoko, I. Larson, P.J. Stewart**

Adhesion and redistribution of salmeterol xinafoate particles in sugar-based mixtures for inhalation, *International Journal of Pharmaceutics*, 337, 229-238, 2007

**J.A. Hersey**

Ordered mixing: a new concept in powder mixing, *Powder Technology*, 11, 41-44, 1975

**J.A. Hersey**

Preparation properties ordered mixtures, *Australian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 6, 29-31, 1977

**U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm**

Angew. Chem., 47, 539p, 1934

**M. Holik, B. Matejkova, D. Wilm**

J. Chromatogr., 213, 33p, 1981

**H. Honda, K. Ono, T. Ishizaka, T. Matsuno, M. Katano**

Surface modification of powders by the high speed impact treatment method, *Journal of the Society of Powder Technology Japan*, 24, 593-599, 1987

**H. Honda, T. Matsuno, M. Koishi**

Preparation of a graphite fluoride modified-polymer microsphere by a high speed impact treatment method, *Journal of the Society of Powder Technology Japan*, 25, 597-602, 1988

**H. Honda, T. Matsuno, M. Koishi**

The effect of powder properties on dry impact blending preparation method  
*Journal of the Society of Powder Technology Japan*, 25, 666-671, 1989

**H. Honda, M. Kimura, F. Honda, T. Matsuno, M. Koishi**

Preparation of composite and encapsulated powder particles by dry impact blending  
*International Journal of Chemistry and Biotechnology*, 1991

**F. Honda, H. Honda, M. Koishi**

Application of non-porous silica ultramicrospheres to high-performance liquid chromatographic column packings, *Journal of Chromatography*, 609, 49-59, 1992

**H. Honda, M. Kimura, F. Honda, T. Matsuno, M. Koishi**

Preparation of monolayer particle coated powder by the dry impact blending process utilizing mechanochemical treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 82, 117-128, 1994

**F. Honda, H. Honda, M. Koishi**

Utilization of the dry impact blending method to prepare irregularly shaped particles for high-performance liquid chromatographic column packings, *Journal of Chromatography A*, 696, 19-30, 1995

**F. Honda, H. Honda, M. Koishi, T. Matsuno**

Double-layered composite particles as a complex stationary phase for high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 775, 13-27, 1997

**F. Honda, H. Honda, M. Koishi, T. Matsuno**

Properties of cattle bone powder-coated composite particles as high-performance and open column liquid chromatographic column packings, *Journal of Chromatography A*, 813, 21-33, 1998

**R. K. Iller**

The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry, *Wiley-Interscience (Ed), New York*, 1979

**T. Ishizaka, H. Honda, Y. Kikuchi, K. Ono, T. Katano, M. Koishi**

Preparation drug diluent hybrid powder by dry processing, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 41, 361-368, 1989

**a) T. Ishizaka, H. Honda, M. Koishi**

Drug dissolution from indomethacin-starch hybrid powders prepared by dry impact blending method, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 45, 770-774, 1993

**b) T. Ishizaka, Y. Kikuchi, K. Ono**

Hybridization of particles with reactive solid monomers by the dry impact blending method  
**Sixth International Symposium on Agglomeration, Japan, 1993**

**N. Islam, P. Larson, P. Harlety**

Surface roughness contribution to the adhesion force distribution of salmeterol xinafoate on lactose carriers by atomic force microscopy, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 94, 7, 1500-1511, 2005

**a) T. Iwasaki, M. Satoh, T. Takahashi**

Estimation of net energy applied to powders in a newly designed bead mill, *Powder Technology*, 119, 95-101, 2001

**b) T. Iwasaki, M. Satoh, T. Koga**

Analysis of collision energy of bead media in high-speed elliptical-rotor-type powder mixer using the discrete element method, *Powder Technology*, 121, 239-248, 2001

**T. Iwasaki, M. Satoh, T. Ito**

Determination of optimum operating conditions based on energy requirements for particle coating in a dry process, *Powder Technology*, 123, 105-113, 2002

**T. Iwasaki, M. Satoh, S. Ichio**

Preparation of a UV-attenuating agent using a mechanochemical reaction, *Journal of Materials Processing Technology*, 142, 131-138, 2003

**T. Iwasaki, M. Satoh, T. Ito**

Coating of soft metal particles with ceramic fines using a dry mechanical method, *Journal of Materials Processing Technology*, 146, 330-337, 2004

**F. Jay, V. Gauthier, S. Dubois**

Iron particles coated with Alumina: Synthesis by a Mechanofusion process and study of the high-temperature oxidation resistance, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 11, 3522-3528, 2006

**R. Jones, H.M. Pollock, D. Geldart, A. Verlinden**

Inter-particle forces in cohesive powders studied by AFM: effects of relative humidity, particle size and wall adhesion, *Powder Technology*, 132, 196-210, 2003

**H. Kaga, Y. Taya, Y. Hamaguchi, K. I. Mukaida**

Physical preparation of metal-oxide composite particles under vacuum, *Powder Technology*, 91, 147-155, 1997

**S. Kangwantrakool, K. Shinohara**

Preparation of new WC-Co/TiC-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite materials with mechanically coated particles, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 34, 1486-1492, 2001

**S. Kangwantrakool, K. Shinohara**

Hot hardness of WC-Co/TiC-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite materials, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 35, 893-899, 2002

**S. Kangwantrakool, K. Shinohara**

Sintering behaviour of mechanically coated WC-Co/TiC-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles by high-speed rotational impact blending, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 21, 171-182, 2003

**A. V. Kiselev**

*Kolloidn., zh*, 2, 17p, 1936

**A. V. Kiselev**

Surface chemical compounds and their role in adsorption phenomena

**A.V Kiselev Ed., Moscow state University Press, 1957**

**T. Kita, H. Nogi, M. Khona**

Effect powder treatment by mechanofusion process on thermoelectric properties FeSi<sub>2</sub> system Proceedings/ICT ' 97, XVI International conference on thermoelectrics, Germany, 1997

**M. Koivisto, H. Jaloneh, V. Lehto**

Effect of temperature and humidity on vegetable grade magnesium stearate, *Powder Technology*, 147, 79-85, 2004

**C. C. Kwan, Y. Ding, R.A. Williams, M. Ghadiri**

Effects of operating parameters of high shear granulator on the evolved properties and structure of Calcium Carbonate Granules, *PSA, Stratford-upon-Avon*, 21-23 September 2005

**M. Lazghab**

Etude de l'hydrophobisation par un traitement chimique de solides divisés en lit fluidisé, *thèse en Génie des Procédés industriels, Université de technologie de Compiègne*, 2006

**M. Lazghab**

Wettability assessment of finely divided solids, *Powder Technology*, 157, 79-91, 2005

**X.G. Li, S. Takahashi, K. Watanabe, Y. Kikuchi, M. Koishi**

Fabrication and characteristics of F<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-polymer composite particles by hybridization, *Powder Technology*, 133, 156-163, 2003

**F. London**

The general theory of molecular forces, *Transactions of the Faraday Society*, 33, 8-26, 1937

**M.D. Louey, P. Mulvaney, P.J. Stewart**

Characterisation of adhesion properties of Lactose carriers using atomic force microscopy, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 25, 559-567, 2001

**M. Lubert**

Aptitude à l'écoulement d'un milieu granulaire : exploitation des instabilités de cisaillements et évaluation du vieillissement, *Thèse en Génie des Procédés, Centre Poudres, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux*, 2000S.

**N. Magonov, V. Elings & M. H. Whangbo**

Phase imaging and stiffness in tapping mode atomic force microscopy, *Surface Science*, 375, L385-L391, 1997



**M. Marth, D. Maier, J. Honerkamp, R. Brandsch, G. Bar**

A unifying view on some experimental effects in tapping mode atomic force microscopy, *Journal of Applied Physics*, 85 (10), 7030-7036, 1999

**L. Massimilla & G. Donsi**

Cohesive forces between particles of fluid-bed catalyts, *Powder Technology*, 15, 253-260, 1976

**T. Matsuno, K. Watanabe, K. Ono, M. Koishi**

Sintering of zirconia coated hydroxyapatite particles, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1996

**K. Miyanami, M. Satoh, T. Yoshida**

A novel particles composer and its performance evaluation, *First International Particle Technology Forum*, Colorado, 1994

**M. R. Mohan, R. N. Dave, R. Pfeffer**

Promotion of deactivated sintering by dry-particle coating, *Aiche Journal*, 49, 604-618, 2003

**P. R. Mort, R. E. Riman**

Reactive multicomponent powder mixtures prepared by microencapsulation:  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  synthesis, *Journal of the American Ceramic Society*, 75, 1581-1586, 1992

**A. L. Mujumdar**

Numerical and experimental investigation of dry particle coating, *thèse en Génie Mécanique*, NJIT, New Jersey, 2003

**A. Mujumdar, D. Wei, R. N. Dave, R. Pfeffer, C. Y. Wu**

Improvement of humidity resistance of magnesium powder using dry particle coating, *Powder Technology*, 2004, 140, 86-97

**a) M. Naito, A. Kondo, T. Yokoyama**

Application of comminution techniques for the surface modification of powders materials, *ISIJ International*, 33, 915-924, 1993

**b) M. Naito, M. Yoshikawa, T. Tanaka, A. Kondo**

*Analysis powder composite process by mechanical method*, *Kona*, 11, 229-234, 1993

**F. Nakaya, T. Shimizu, T. Tanikawa, Y. Kikuchi, H. Takahashi, Koishi**

Characterization of zinc phosphide microcapsules prepared by a dry impact blending method *International Journal of Chemistry and Biotechnology*, 1991

**B.H. Ng, C. C. Kwan, Y. Ding, M. Ghadiri, X. F. Fan**

Solids motion of calcium carbonate particles in a high shear mixer granulator: a comparison between dry and wet conditions, *Particle Technology*, 171, 1-11, 2007

**C. Okkerse**

Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, *In: B.G. Linsen (ed), Academic Press, London*, 214p, 1970

**S. Oki, S. Gohda, T. Kimura, K. Ono**

Low pressure spraying of transition metal boride cermets using coated ceramic powder, *International Thermal Spray Conference & Exposition*, Florida, 1992

**S. Oki, S. Gohda, T. Kimura, K. Ono, T. Sohmura, H. Kimura, Yoshioka**

Preparation of porous spray coating for biomaterials with a titanium-calcium phosphate hybridized powder, *International Thermal Spray Conference & Exposition*, Florida, 1992

**H. Paqueton & J. Ruste**

Microscopie électronique à balayage-principe et équipement, *Techniques de l'ingénieur, Techniques d'analyses, volume papier TAI*, 2006

**H. Paqueton & J. Ruste**

Microscopie électronique à balayage-images, applications et développements, *Techniques de l'ingénieur, Techniques d'analyses, volume papier TAI*, 2006

**J. N. Paquien**

Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice, *thèse en Matériaux Polymères et Composites, INSA de Lyon*, 2003

**R. Pfeffer, R. N. Dave, W. Dongguang, M. Ramlakhan**

*Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating, Powder Technology*, 117, 40-67, 2001

**Pharmacopée Européenne**

*X<sup>ème</sup> édition, 21-26*

**L. B. Per, J. Hensly**

*J. Phys. Chem.*, 70, 2926p, 1968

**W. Pieper**

The Nara hybridization design our own particle, *Powder Handling and Processing*, 8, 232-234, 1996

**W. Pieper, C. Mattern**

Optimization of taste masking pharmaceutical compounds by hybridization technique, *Powder Handling and Processing*, 16, 136 -138, 2004

**W. Pietsch**

Agglomeration Processes: Phenomena, Technologies, Equipment, *Wiley-Vch*, 2002

**F. Podczek**

Particle-particle adhesion in pharmaceutical Powder Handling, *Imperial College Press*, 1997

**F. Podczek, J.M. Newton, M.B. James**

Adhesion and friction between powders or aluminium surfaces determined by a centrifuge technique, *Powder Technology*, 83, 201-209, 1995

**F. Podczek, J.M. Newton, M.B. James**

Variation in the adhesion force between a drug and carrier particles as a result of changes in the relative humidity of the air, *International Journal of Pharmaceutics*, 149, 151-160, 1997

**R. Rajala, E. Laine**

The effect of moisture on the structure of magnesium stearate, *Thermochimica Acta*, 248, 177-18, 1995

**M. Ramlakhan, C. Y. Wu, S. Watano, R. N. Dave, R. Pfeffer**

Dry particle coating using magnetically assisted impaction coating: modification of surface properties and optimization of system and operating parameters, *Powder Technology*, 112, 137-148, 2000

**J. C. Rivoal & C. Fretigny**

Microscopie à force atomique, *Techniques de l'ingénieur, Mesures mécaniques et dimensionnelles, volume papier RD1*, 2005

**C.J. Roberts**

What can we learn from atomic force microscopy adhesion measurements with single drug particles, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 24, 153-157, 2005

**F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llwellyn, R. Denoyel & J. Roquerol**

Textures des matériaux pulvérulents ou poreux, *Techniques de l'ingénieur, Techniques d'analyse, volume papier TAI*, 2003

**A. Sabastian, M. V. Salapaka, D. J. Chen, J. P. Cleveland**

Harmonic and power balance tools for tapping mode atomic force microscope, *Journal of Applied Physics*, 89 (11), 6473-6480, 2001

**A. San Paulo, R. Garcia**

Tip-surface forces, amplitude, and energy dissipation in amplitude-modulation (tapping mode) force microscopy, *Physical Review B* 64, 19, Art. N° 193411, 2001

**M. Satoh, K. Higashi, K. Miyanami, S. Tanimura**

Application of powder coating method to dispersion of fine Ni powders into Ag-Ni alloy matrix, *Powder Technology*, 70, 71-76, 1992

**E. Serris, L. Perier-Camby, G. Thomas, M. Desfontaines & G. Fantozzi**

Acoustic emission of pharmaceutical powders during compaction, *Powder Technology*, 128, 296-299, 2002

**E. Serris**

Influence des conditions de compression sur les propriétés physico-chimiques des comprimés issus de poudres organiques, *thèse en Génie des Procédés, centre SPIN, Ecole des Mines de Saint Etienne*, 2002

**J.P.K. Seville, U. Tüzün & R. Clift**

Processing of particulate solids, *Brian Blackie Academic & Professional*, 1997

**K. Shinohara, H. Liang, T. Uchiyama**

Mixing lightness characteristics fine particles coated by high rotational impact blending *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 108, 402-406, 2000

**B. Shmidt, I. Yoshihara, W. Pieper**

Production of hybrid particles in the micrometer range by mechanical surface modification of particles without any binding agent, *Freiberger Forschungshefte*, 1998, 841, 148-161

**U. Sindel, I. Zimmermann**

Measurement of interaction forces between individual powder particles using an atomic force microscope, *Powder Technology*, 117, 3, 247-254, 2001

**a) R. K. Singh, A. Ata, J. F. Gerald**

Dry coating method for surface modification of particulates, *Tenth International Conference on Surface Modification Technologies*, Singapore, 1997

**b) R. K. Singh, A. Ata, J. F. Gerald, Ya. L. Rabinovich, W. Hendrickson**

Dry coating method using magnetically assisted impaction in a randomly turbulent fluidized bed, *Kona*, 15, 1997

**P. Singh, T. K. S. Solanky, R. Mudry, R. Pfeffer, R. N. Dave**

Estimation of coating time in magnetically assisted impaction coating process, *Powder Technology*, 121, 159-167, 2001

**P. S. Sreejith, B. K. A. Ngoi**

Dry machining : Machining of the future, *Journal of Materials Processing Technology*, 101, 287-291, 2000

**V. Swaminathan, D. O. Kildsig**

An examination of the moisture sorption characteristics of commercial magnesium stearate, *AAPS PharmSciTech*, 2, article 28, 2001

**D. Tabor, R.H.S. Winterton**

Variation The direct measurement of normal and retarded Van der Waals forces, *Proceeding of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 312, 1511, 435-450, 1969

**W. J. Thiel, L. T. Nguyen, P. L. Stephenson**

Fluidised bed granulation of ordered powder mixture reduces the potential for ordered segregation, *Powder Technology*, 34, 75-80, 1983

**T. Uchiyama, H. Minoshima, M. Otani, K. Shinohara**

Formation of multi-size silica particle coating on polyethylene core by rotational dry impact blending, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 43, 338-347, 2006

**E. F. Vansant, P. Van Der Voort, K. C. Vrancken**

Characterization and Chemical Modification of Silica Surface, *Elsevier, Amsterdam*, 1995

**A. Vilela, L. Concepcion, P. Accart, A. Chamayou, M. Baron & J. A. Dodds**

Evolution of the mechanical resistance of powder-powder coating by modulated dry feed particle size analysis, *Particle and Particle Systems Characterization*, 23, 02, 127-132, 2006

**J. Visser**

Particle adhesion and removal, *Particulate Science and Technology*, 13, 169-196, 1995

**L. Wang**

The role of damping in phase imaging in tapping mode atomic force microscopy, *Surface Science*, 429, 178-185, 1999

**T. Watanabe, I. Ohno, N. Wakiyama, A. Kusai, M. Senna**

Stabilization of amorphous indomethacin by co-grinding in a ternary mixture, *International Journal of Pharmaceutics*, 241, 103-111, 2002

**T. Watanabe, S. Hasegawa, N. Wakiyama, K. Akira, M. Senna**

Comparison between polyvinylpyrrolidone and silica nanoparticles as carriers for indomethacin in a solid state dispersion, *International Journal of Pharmaceutics*, 250, 283-286, 2003

**S. Watano, Y. Imada, K. Miyanami, C. Y. Wu, R. N. Dave, R. Pfeffer, T. Yoshida**

Surface modification of food fiber by dry particle coating, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 33, 848-854, 2000

**M. H. Whangbo, G. Bar & R. Brandsch**

Description of phase imaging in tapping mode atomic force microscopy by harmonic approximation, *Surface Science*, 411, L794-L801, 1998

**J. Yang, A. Sliva, A. Banerjee, R. N. Dave & R. Pfeffer**

Dry coating for improving the flowability of cohesive powders, *Powder Technology*, 158, 21-33, 2005

**N. G. Yaroslavsky, A. N. Terenin**

Dokl. Akad. Nauk SSSR, 66, 885p, 1949

**N. G. Yaroslavsky**

Dissertation, Cand. Phys.-Math., Sc., GOI, Leningrad, 1948

**C. C. Yeung, J. A. Hersey**

Ordered powder mixing course fine particulate systems, *Powder Technology*, 22, 127-131, 1979

**a) C.W. Yip, J. A. Hersey**

Perfect powder mixtures, *Powder Technology*, 16, 189-192, 1977

**b) C.W. Yip, J. A. Hersey**

Segregation ordered powder mixtures, *Powder Technology*, 16, 149-150, 1977

**c) C.W. Yip, J. A. Hersey**

Ordered random mixing choice system mixer, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 3, 429-438, 1977

**T. Yokoyama, K. Uehara, M. Naito**

The Angmill mechanofusion system and its applications, *Kona*, 5, 59-68, 1987

**I. Yoshihara, W. Pieper**

Hybridization-Technology for surface modification of powders without binders, *Swiss Pharma*, 21, N° 6, 1999

**R. Yoshikawa, T. Uemura, Y. Fukumori**

Composite particle formation of pharmaceuticals through dry-coating process using a high-speed elliptical-rotor type mixer, Eighth *International Symposium on Agglomeration*, Thailand, 2005

**R. Yoshikawa, T. Uemura, Y. Fukumori**

The quantitative measurement of forces acting on a powder bed during a specific mechanical process for preparation of composite particles, *Kona* 15, 180-188, 1997

**G. J. Young**

*J. Colloid. Sci.*, 13, 67p, 1958

**G. J. Young, T. P. Bursh**

*J. Colloid. Sci.*, 15, 361p, 1960

**X. Zhao, R. Kopelman**

*Journal of Physical Chemistry*, 100, 1101-4, 1996

**H. Zhou, M. Götzinger, W. Peukert**

The influence of particle charge and roughness on particle-substrate adhesion, *Powder Technology*, 135-136, 82-91, 2003

**L. T. Zhuravlev, A. P. Guy, G. A. Gerasimova**

Adsorbents and Adsorption Process in Solving Environmental Protection Problems, in: *M. A. Kerdovarinko (Ed.), Shtiintsa, Kishinev*, 126p, 1986

**L. T. Zhuravlev**

*Langmuir*, 3, 316p, 1987

**L. T. Zhuravlev**

*Pure Appl. Chem.*, 61, 1969p, 1989

**L. T. Zhuravlev**

*Colloids and Surfaces A*, 74, 71p, 1993

**L. T. Zhuravlev**

*React. Kinet. Catal. Lett.*, 50, 15p, 1993

**L. T. Zhuravlev**

Modern Problems of Adsorption Theory, in: *V. V. Serpinsky, N. S. Polyakov, K. O. Murdmaa (Eds)*, 80p, 1995

**L. T. Zhuravlev**

Internat. Conf. on Silica Sci. and Technol., in: *Silica 98*, Mulhouse, France, 293p, 1998

**L. T. Zhuravlev**

All-Russian Symp. on Surface Chemistry Adsorption and Chromatography, in: *SCAC'99*, Moscow, 56p, 1999

**L. T. Zhuravlev**

The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids and Surfaces A*, 173, 1-38, 2000.



# *ANNEXES*





## LISTES DES ANNEXES

N°	TITRE	page
01	Quelques exemples d'applications de l'enrobage en voie sèche.....	220
02	Caractéristiques des différentes pointes AFM.....	234
03	Calcul de la quantité de particules invitées nécessaires pour former une monocouche.....	238
04	Etude par AFM de la topographie de surface et des contrastes de phase des particules de gel de silice enrobées avec 5% de StMg dans l'Hybridizer.....	241
05	Essais de reproductibilité des mesures des forces d'adhésion par AFM.....	244
06	Enrobage des particules de l'amidon de maïs avec des particules de silice dans le Cyclomix.....	247
07	Effet de l'enrobage des particules hôtes dans le Cyclomix sur les caractéristiques électrostatiques.....	251
08	Suivi du vieillissement du stéarate de magnésium seul.....	253
09	Evolution des forces d'adhésion mesurées par AFM.....	257
10	Evolution des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau des particules de gel de silice.....	259



**QUELQUES EXEMPLES D'APPLICATIONS DE L'ENROBAGE EN VOIE SECHE**

<b>Particules hôtes/ Particules invitées</b>	<b>Dispositifs d'enrobage</b>	<b>Techniques de caractérisation</b>	<b>Objectifs</b>	<b>Auteurs</b>
PMMA (5 $\mu$ m)/ TiO <sub>2</sub> (0,015 $\mu$ m)	Mécanofusion	-Microscopie électronique à balayage -Testeur de coulabilité : mesure de l'angle de repos	-Améliorer la coulabilité du PMMA -Améliorer la mouillabilité du PMMA	Yokoyama et al. 1987
Résine de polystyrène (10 $\mu$ m)/ Noir de carbone			-Arrondir la forme des grains de résine -Améliorer leur coulabilité	
PMMA (0,5 $\mu$ m)/ Polytetrafluoroethylene (PTFE ; 10 $\mu$ m)			-Diminuer les charges électrostatiques du PMMA	
PMMA (50 $\mu$ m)/ Sphères noires de magnétite (0,17 $\mu$ m)	Mécanofusion	-Thermomètre : température du lit de poudre -Colorimètre : mesure de la couleur -Testeur de coulabilité Hosokawa : angle de repos et compressibilité	-Evaluation du mécanisme enrobage-mécanofusion des poudres	Alonso et al. 1989b
PMMA (50 $\mu$ m)/ Argent (1 $\mu$ m)	Mécanofusion	-Colorimètre : mesure de la couleur -Pycnomètre à Hélium : mesure de densité -DSC : détermination de la température de transition vitreuse	-Création de particules plastiques électroconductives -Effets de la concentration en métal et de la taille des particules sur la conductivité	Alonso et al. 1990 et 1991

<b>Particules hôtes/ Particules invitées</b>	<b>Dispositif s d'enrobage</b>	<b>Techniques de caractérisation</b>	<b>Objectifs</b>	<b>Auteurs</b>
Niobate de magnésium (PMN)/ Stéarate de magnésium (StMg)	Mécanofusion	-diffusion de la lumière laser: Taille des particules -Microscopie optique à transmission de lumière: morphologie des particules -Analyse gravimétrique -Testeur de coulabilité -Spectroscopie par photoélectron rayons-x - Diffraction rayons-x	-Microencapsulation des poudres céramiques par enrobage avec du stéarate de magnésium métallo-organique -Augmentation de la réactivité de la phase solide des poudres céramiques.	Mort et al. 1992
Alliage Ag-Ni (386 µm)/ Ni (1-0,2-0,02 µm)	Mécanofusion	-Microscopie électronique à balayage -Colorimètre : mesure de la couleur	-Développer un matériau de contact à haute performance pour l'industrie électrique	Satoh et al. 1992
Billes de verre (23 µm) PMMA (12 µm) Sable de silice (26 µm)/ TiO <sub>2</sub> (0,015 µm)	Mécanofusion	-Microscopie électronique à balayage -Appareil automatique de mesure de la surface spécifique (S <sub>BET</sub> )	-Caractérisation des particules composites et étude de la relation entre l'énergie appliquée à la poudre et le composite.	Naito et al. 1993 (b)
Fe <sub>0.91</sub> Mn <sub>0.09</sub> Si <sub>2</sub> (5 – 8 µm)/ Noir de carbone (0,02 – 0,3 µm)	Mécanofusion	-Microscopie électronique à balayage -Appareil automatique de mesure de la surface spécifique (S <sub>BET</sub> )	-Améliorer la conductivité thermique et électrique des particules hôtes	Kita et al. 1997

Particules hôtes/ Particules invitées	Dispositifs d'enrobage	Techniques et méthodes de caractérisation	Objectifs	Auteurs
Cu (30 µm)/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,15 µm)	Mécanofusion	-Microscopie électronique à balayage -Granulomètre Laser (Mastersizer) -Méthode d'adsorption d'azote (S <sub>BET</sub> )	-Préparation de composites métal-oxyde par mécanofusion sous vide -Etude de l'état de surface et de la compacité de la couche d'enrobage.	Kaga et al. 1997
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (45 µm)/ Cu (0,2µm) Cu (30µm) /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,5 µm)				
Ni (8 µm)/ CoO (0,3 µm)	Mécanofusion	-Microscopie électronique à balayage -Analyse par rayons-x -test de solubilité	- La mécanofusion comme nouveau procédé de fabrication de matériaux composites pour les cellules de carburant de carbonate fondu, MCFCs	Fukui et al. 2001
Fe (150 µm)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (9 µm)	Mécanofusion	-Microscopie électronique à balayage -diffractomètre rayons-x -Analyse thermogravimétrique	-Réalisation d'enrobage d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur des particules de Fe. -Etude comparative de la résistance à haute température d'oxydation des particules de Fe enrobées et non enrobées.	Jay et al. 2006
PMMA, Alumine et Hydroxyde de Nickel/ Titane, Alumine, Argent et Oxyde de cobalt	MAIC	-MEB + AFM -Analyse par rayons-x par énergie dispersive (EDX) -Analyse par rayons-x par ondes dispersives (WDX)	-Faisabilité de la méthode d'enrobage à sec par le MAIC. -Influence de certains paramètres: dureté des particules – taille des particules – degré d'adhésion	Singh et al. 1997 a) et b)

<b>Particules hôtes/ Particules invitées</b>	<b>Dispositifs d'enrobage</b>	<b>Techniques et méthodes de caractérisation</b>	<b>Objectifs</b>	<b>Auteurs</b>
PMMA (200 $\mu\text{m}$ )/Alumine (20 $\mu\text{m}$ )	MAIC	-Microscopie électronique à balayage + Analyse d'images	-Effet de : la taille des particules, temps de traitement et de la fréquence des collisions	Ata et al. 1993
Amidon (15 $\mu\text{m}$ )/ Silice (0,3 $\mu\text{m}$ )	MAIC	-Microscopie électronique à balayage -Spectroscopie rayons-x par énergie dispersive (EDX) -Granulométrie par API Aerosizer -Testeur de coulabilité : mesure de l'angle de repos -Méthode du taux de pénétration : Mouillabilité -Spectroscopie infrarouge (FTIR)	-Modification des propriétés de surface de l'amidon et de la cellulose : coulabilité et propriété hydrophile. -Optimisation des paramètres critiques : temps de traitement - courant et fréquence- rapport massique particules magnétiques / poudres – rapport de taille particules magnétiques / PMMA – rapport de taille alumine / PMMA – vitesse des particules magnétiques.	Ramlakhan et al. 2000
Cellulose (180/40 $\mu\text{m}$ )/ Silice (0,3 $\mu\text{m}$ )				
PMMA (200 $\mu\text{m}$ )/ Alumine (0,05, 0,2, 0,4 et 1 $\mu\text{m}$ )				
PMMA (200 $\mu\text{m}$ )/ Alumine (0,7 $\mu\text{m}$ )	MAIC	-utilisation d'un modèle pour estimer le temps d'enrobage dans le MAIC et comparaison avec des résultats expérimentaux.	-Identification des facteurs déterminant l'efficacité du MAIC et développement d'un modèle pour prédire et optimiser le procédé MAIC	Singh et al. 2001

Particules hôtes/ Particules invitées	Dispositifs d'enrobage	Techniques et méthodes de caractérisation	Objectifs	Auteurs
PMMA (50 µm) - Carbonate de Calcium (2,38 µm)/ Oxyde de ferrite (0,21 µm)	Theta Composer	-Photomètre (colorimètre) : mesure de la clarté (couleur) du mélange.	-Evaluation de la performance du Theta Composer.	Miyanami et al. 1994
Cellulose (149 - 180 µm)/ Acide laurique (21,4 µm) Sulfonate de sodium de Carbazochrome (CCSS) (5,4 µm)	Theta Composer	-test de dissolution (eau distillée) : méthode à palettes JP XIII -Calorimétrie à balayage différentiel (DSC) -Méthode d'extraction par éthanol : mesure du contenu en acide laurique	-Enrobage multicouches et préparation de microcapsules d'Ethylcellulose et -Contrôle de la dissolution et de la libération du CCSS.	Fukumori et al. 1998
Fibre alimentaire (sorbitol + glucose) (80 µm)/ Silice hydrophile (8 µm)	Theta Composer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) - Taille des poudres : système de traitement d'image -Testeur de coulabilité (Hosokawa) : mesure de l'angle de repos -Méthode d'adsorption d'eau : propriétés hygroscopique -Spectroscopie infrarouge (FTIR) : interactions entre les groupes OH et les groupes silanols (-Si(OH)-) --Méthode d'adsorption d'azote : S <sub>BET</sub>	-Changement des propriétés de surface des fibres alimentaires: propriétés hydrophiles et coulabilité. -Influence des conditions opératoires, sur : le potentiel d'adsorption d'eau par les fibres – coulabilité – taille des particules – surface spécifique – condition de dispersion de la silice	Watano et al. 2000



Particules hôtes/ Particules invitées	Dispositifs d'enrobage	Techniques et méthodes de caractérisation	Objectifs	Auteurs
Cuivre (69,1 µm)/Alumine (0,4 µm)	Theta Composer	-calcul de l'énergie requise pour l'immobilisation des particules invitées et optimisation des conditions opératoires	-Détermination et optimisation des conditions opératoires par analyse de l'énergie nécessaire à l'immobilisation des particules invitées.	Iwasaki et al. 2002
Fibres de $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (116,7 µm)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (27 - 56 nm) CuO (16 – 32 nm)	Theta Composer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) + analyse élémentaire de surface (EDS) - Mesure de S <sub>BET</sub> : NOVA 1200 -diffraction rayons-x : structure de la phase cristalline -Spectroscopie - Plasma : analyse de la composition -Potentiel Zeta : charge de surface -Logiciel d'analyse d'image : ProOptical	-Modification des propriétés de surface des fibres d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : surface spécifique. -Influence de certains paramètres : chargement initial – temps de traitement	Coowani- twong et al. 2003
Silice (9,3 µm)/ Oxyde de zinc (0,02 µm)	Theta Composer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) --Spectroscopie infrarouge (FTIR) : détermination du nombre de groupements hydroxyles sur la surface de SiO <sub>2</sub> -Spectrophotomètre : caractéristiques optiques des particules ZnO-SiO <sub>2</sub>	-Préparation d'agent d'atténuation des UV par réaction mécano-chimique	Iwazaki et al. 2003

Particules hôtes/ Particules invitées	Dispositifs d'enrobage	Techniques et méthodes de caractérisation	Objectifs	Auteurs
Cuivre (69,1 µm)/ α-Alumine –1 (0,4 µm) α-Alumine –2 (1,3 µm) Carbure de tungstène (0,7 µm)	Theta Composer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) -Analyse d'images des particules composites : distribution de taille et évaluation de la déformation (dureté)	-Optimisation des conditions opératoires -Évaluation de la dureté des particules composites et effet de la quantité de particules invitées.	Iwazaki et al. 2004
Cellulose (150 – 177µm)/ Sulfonate de sodium de Carbazochrome (CCSS ; 5,4µm) Chlorure de berbérine (5,4µm) Riboflavine (VB <sub>2</sub> ; 3,3µm) Indométacine (6,7µm) Naproxen NPX ; 5,2µm) Nifedipine (NIF ; 2,1µm)	Theta Composer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) -Spectrophotométrie : détermination de la concentration en excipient extrait de la couche d'enrobage (extraction par l'eau ou l'éthanol)	-Évaluation de l'efficacité et la qualité de l'enrobage en fonction de la coulabilité et des propriétés hydrophile / hydrophobe des excipients utilisés.	Yoshikawa et al. 2005
PMMA (200 µm)/Alumine (0,7µm)	RFBC	- MEB + analyse élémentaire (EDX) -Bain ultrasonique : détachements des particules invitées et mesure de l'adhésion.	-Amélioration et étude de la performance du RFBC	Pfeffer et al. 2001

Particules hôtes/ Particules invitées	Dispositifs d'enrobage	Techniques et méthodes de caractérisation	Objectifs	Auteurs
Nylon 12 (5 µm)/ Dioxyde de titane (0,3µm) PMMA (0,3µm)	Hybridizer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) -Analyse rayons-x -Mesure de l'angle de contact --Mesure du taux de pénétration d'un liquide	-Modification des propriétés de surface : mouillabilité et taux de pénétration -Comparaison avec l'OM Dizer	H. Honda et al. 1987
Nylon 12, Polyéthylène, Résine d'hypoxie (5 µm)/ Fluorure de graphite	Hybridizer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) -Test de dispersion de poudre dans l'eau.	-Préparation de microsphères modifiées par enrobage avec un polymère de fluorure de graphite. -Comparaison avec une méthode de mélange binaire poudre/poudre	H. Honda et al. 1988
Amidon/ Phenbutazone Prednisolone, Théophylline Indométacine, Phenacétine Aspirine	Hybridizer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) -Calorimétrie à balayage différentiel (DSC) : mesure des propriétés thermiques -Diffraction rayons-x	-Préparation de poudres hybrides par action mécano-chimique en voie sèche pour la production de solides pharmaceutiques. -Évolution dans le temps de la structure cristalline et de la surface des particules hybrides après traitement dans l'Hybridizer	Ishizaka et al. 1989

Particules hôtes/ Particules invitées	Dispositifs d'enrobage	Techniques et méthodes de caractérisation	Objectifs	Auteurs
Nylon 12 (5µm), Polyéthylène (5 µm)/ PMMA (0,4µm) Polyéthylèn (2-10 µm)/ Silice (0,6 µm)	Hybridizer	-Microscopie électronique à balayage (MEB)	-Effet des charges électrostatiques des poudres dans la formulation de particules composites. -Étude des mécanismes d'adhésion dans la préparation des particules Polyéthylène/Silice	H. Honda et al. 1989
Cire de Candelilla/ Phosphure de zinc	Hybridizer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) -Test de résistance des microcapsules et décomposition du phosphure de zinc dans une solution de dispersion	-Évaluation de la décomposition dans l'eau et de la propriété de libération dans une solution tampon acide similaire au jus gastrique des microcapsules de Cire enrobées avec du Phosphure de zinc.	Nakaya et al. 1991
Polyéthylène (5 µm) Nylon 12 (5 µm)/ Silice (0,4 µm) PMMA (0,4 µm)	Hybridizer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) -Utilisation d'un modèle pour le calcul de l'énergie d'adhésion	-Analyse de la morphologie de surface des particules hybrides -Influence des charges électrostatiques des particules. -Étude des mécanismes d'adhésion par évaluation de l'énergie nécessaire aux matériaux hybrides	H. Honda et al. 1991

<b>Particules hôtes/ Particules invitées</b>	<b>Dispositifs d'enrobage</b>	<b>Techniques et méthodes de caractérisation</b>	<b>Objectifs</b>	<b>Auteurs</b>
Borure de molybdène (MoB ; 3,2 µm)/Nickel (0,2 µm)	Hybridizer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) -Microanalyse par sonde électronique -diffraction rayons-x	-Production d'enduits de pulvérisation de plasma à basse pression de borure de molybdène et de nickel avec des capacités élevées à haute température.	Oki et al. 1992
Titane (Ti) (150 µm) Phosphate de calcium (Hydroxyapatite)	Hybridizer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) -Microanalyse par sonde électronique -diffraction rayons-x	-Production d'enduit de pulvérisation poreux pour les biomatériaux.	Oki et al. 1992
Polyéthylène (5- 10 et 20µm)/Silice (0,3 - 0,6 – 0,9 µm)	Hybridizer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) -Mesure de $S_{BET}$ : Autosorb 6 -Test de chromatographie	-Augmentation de la performance d'une colonne de chromatographie liquide (CLHP)	F. Honda et al. 1992
Amidon/ Indométacine (forme γ)	Hybridizer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) -diffraction rayons-x -Test de dissolution in-vitro : Système TCP	-Effet de l'enrobage en voie sèche sur la dissolution de l'indométacine	Ishizaka et al. 1993 (a)
Polyéthylène (FB)/ N- méthyle acrylamide (N-MMA ; solide monomère réactif)	Hybridizer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) -diffraction rayons-x	-Polymérisation de surface des particules composites -Effet de la vitesse de rotation et du rapport massique sur le taux de polymérisation	Ishizaka et al. 1993 (b)

Particules hôtes/ Particules invitées	Dispositifs d'enrobage	Techniques et méthodes de caractérisation	Objectifs	Auteurs
Polyéthylène (5 et 10µm)/ Silice (0,3 – 0,6 et 0,9 µm)	Hybridizer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) -mesure des charges électrostatiques	-Estimation de l'énergie d'adhésion à partir des interactions électrostatiques et de London-van der Waals pour la formation d'une monocouche de particules fines.	H. Honda et al. 1994
Polyéthylène (10 µm)/ Hydroxyapatite (HA)	Hybridizer	-Microscopie électronique à balayage (MEB) -diffraction rayons-x -test de HPLC : adsorption-desorption des poudres et séparation des protéines	-Évaluation de la capacité de séparation des protéines par les composites d'Hydroxyapatite et de la stabilité mécanique de la colonne en CLHP	F. Honda et al. 1995
Hydroxyapatite (HAP) (9,32 µm)/Zirconium (PSZ) (0,12 µm)	Hybridizer	MEB + analyse EDX - Diffraction rayons-x -analyse de la dureté	-Frittage des particules HAP/PSZ et étude de la de la dureté à la rupture, de la microstructure et des phases cristallines.	Matsuno et al. 1996
Polyéthylène (13,1µm)/Silice (0,3 µm) Titane (0,017 µm)	Hybridizer	MEB + analyse EDX - Méthode d'indicateur de desorption : propriétés acide-base dans l'acétonitrile - Méthode de titration acide-base : de desorption : dans solution aqueuse	- comportement de rétention dans une colonne de CLHP des particules composites avec une phase stationnaire à double couche.	F. Honda et al. 1997

Particules hôtes/ Particules invitées	Dispositifs d'enrobage	Techniques et méthodes de caractérisation	Objectifs	Auteurs
Polyéthylène (10 et 40µm)/Poudre d'os de bétail (CBP)	Hybridizer	MEB + analyse EDX - Diffraction rayons-x - Mesure de la $S_{BET}$ Capacité d'adsorption des protéines : HPLC	-Étude de l'utilisation des particules composites de CBP dans une colonne de CLHP ouverte pour la purification des protéines	F. Honda et al. 1998
Polyéthylène (40 et 180µm)/Poudre rouge de Bengara (0,14µm)	Hybridizer	-Microscope électronique à balayage (MEB) -Spectrocolorimètre : mesure de la transmission des mélanges	-Étude de la clarté (couleur). -Effets du rapport massique, du temps de traitement, de la vitesse de rotation et du diamètre moyen des particules hôtes sur le degré d'homogénéité du mélange.	Shinohara et al. 2000
Carbure de tungstène (WC, 6 µm)/ Cobalt (Co, 1,6 µm), $Al_2O_3$ (0,5 µm) Carbure de titane (TiC, 0,9 µm)	Hybridizer	-Microscope électronique à balayage (MEB) -Microanalyse par sonde rayons-x : intensité relative rayons-x des composés	-Effet de la taille de l'échantillon degré de mélange des composants. -Effet du degré de mélange sur les propriétés mécaniques des matériaux frittés.	Kangwan -trakool et al. 2001
Carbure de tungstène (WC, 6 µm)/ Cobalt (1,4 µm) , $Al_2O_3$ (0,5 µm) Carbure de titane	Hybridizer	-Microscope électronique à balayage (MEB) -Ultra-pycnomètre : densités des échantillons frittés. -testeur de dureté à chaud (Nikon)	-Évaluation de la dureté des composites multicouches à haute température et comparaison avec la un alliage ordinaire de WC-Co	Kangwan -trakool et al. 2002

Particules hôtes/ Particules invitées	Dispositifs d'enrobage	Techniques et méthodes de caractérisation	Objectifs	Auteurs
Nylon (10 µm) Polyéthylène (5 µm)/ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (200 nm)	Hybridizer	- MEB + MET : morphologie et taille -diffraction rayons-x Micro-analyse par sonde d'électron (EMPA) -magnétomètre vibrant (VSM)	-Étude de la transformation de phase, de la microstructure et des propriétés magnétiques des particules hybrides.	Li et al. 2003
Carbure de tungstène (WC, 6 µm)/ Cobalt (Co, 1,4 µm) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,5 µm) Carbure de titanium (TiC, 0,9 µm)	Hybridizer	-Microscope électronique à balayage (MEB) -Spectrométrie rayons-x à énergie dispersive (EDX). -Machine pour tests mécaniques : mesure de la résistance à la rupture	-Étude du frittage et son influence sur la relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques des matériaux composites WC-Co/TiC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kangwan -trakool et al. 2003
Billes de verre (300 µm) PMMA (200 µm) γ-Alumine (80 µm) Silice – Alumine (40 µm)/ carbure de silicium (SiC, 3,2 µm)	Mécanofusion, MAIC et Hybridizer	-MEB + analyse EDX -microscopie optique -Mesure de la S <sub>BET</sub> et de la taille des pores -Dilatomètre	-Étude de l'augmentation de la température de frittage des particules hôtes par enrobage discret avec une poudre hautement réfractaire (SiC)	Mohan et al. 2003
Charbon actif (1-50 µm) Amidon (≤50 µm)/ Praziquantal (1-50 µm)	Hybridizer	- Microscope électronique à balayage (MEB) -tests de dissolution et de libération Tests organoleptiques : vérification du goût	-Optimisation du masquage du goût et amélioration des cinétiques de libération du Praziquantal.	Pieper et al. 2004



<b>Particules hôtes/ particules invitées</b>	<b>Dispositifs d'enrobage</b>	<b>Techniques et méthodes de caractérisation</b>	<b>objectifs</b>	<b>Auteurs</b>
Magnésium broyé (75 µm)/ Cire de Carnuba (15 µm)	MAIC, Hybridizer et Mécanofusion	- Microscope électronique à balayage (MEB) -Diffraction rayons-x -Tests d'humidité et d'immersion dans l'eau : résistance à l'humidité et propriétés hydrophile/hydrophobe	-Développement d'une technique efficace et économique pour préserver les propriétés pyrotechniques du magnésium. -Amélioration de la résistance à l'humidité du magnésium	Mujumdar et al. 2004
Amidon cohésif (15 µm)/ Silice hydrophile et hydrophobe	MAIC et Hybridizer	- Microscope électronique à balayage (MEB) -Testeur de Coulabilité Hosokawa : mesure de l'angle de repos	-Amélioration de la coulabilité de l'amidon par enrobage à sec	Yang et al. 2005
Principe actif (50 µm)/ StMg (2 µm)	Hybridizer	- Microscope électronique à balayage (MEB) -Granulométrie laser Mastersizer (Malvern)	-Évaluation des forces d'interactions entre les particules hôtes et invitées	Vilela et al. 2005
TiB <sub>2</sub> (6 –13 µm)/ BN (0.6 µm)	Hybridizer (NHS-0)	-Microscopie électronique à balayage (MEB) + -Microscopie électronique à transmission (MET) : Microstructure des particules enrobées.	-Réaliser des poudres composites de TiB <sub>2</sub> /BN avec une excellente microstructure -Influence des paramètres: (vitesse de rotation et temps de traitement)	Feng et al. 2005

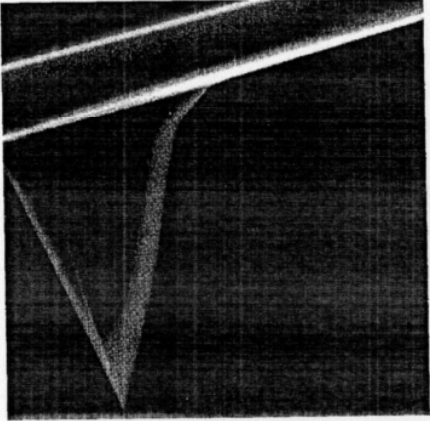
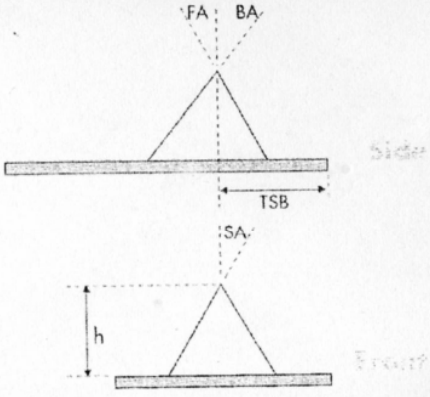
**CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTES POINTES AFM****Caractéristiques de la pointe MPP 11100 utilisée en mode tapping (imagerie)**➤ **Spécifications de la pointe**

## MPP-11100

### Tap300 Metrology Probes

## Tip Specifications

Geometry:	Anisotropic
Tip Height:	15µm - 20µm
Front Angle:	15° ± 2°
Back Angle:	25° ± 2°
Side Angle:	17.5° ± 2°
Tip ROC:	<10nm
Tip ROC Max:	12.5nm
SB Nom:	15µm
SB Range:	5µm - 25µm
Flt Comp:	-
Spike Ht Nom:	-
Spike Ht Range:	-
Spike W:	-
Spike W Range:	-
Overhang:	-
Effective Neck:	-

Model	Mounting	Notes	Qty/pk
MPP-11100-10	Unmounted	Tap300: 40N/m, 300kHz, Symmetric Tip, No Coatings	10
MPP-11100-50	Unmounted	Tap300: 40N/m, 300kHz, Symmetric Tip, No Coatings	50
MPP-11100-70	Unmounted	Tap300: 40N/m, 300kHz, Symmetric Tip, No Coatings	70
MPP-11100-100	Unmounted	Tap300: 40N/m, 300kHz, Symmetric Tip, No Coatings	100
MPP-11100-140	Unmounted	Tap300: 40N/m, 300kHz, Symmetric Tip, No Coatings	140
MPP-11100-W	Unmounted	Tap300: 40N/m, 300kHz, Symmetric Tip, No Coatings	375

**Notes:**  
This probe uses an "on scan angle" symmetric tip to provide a more symmetric representation of features over 200nm.

➤ **Spécifications du levier**

Silicon Probes

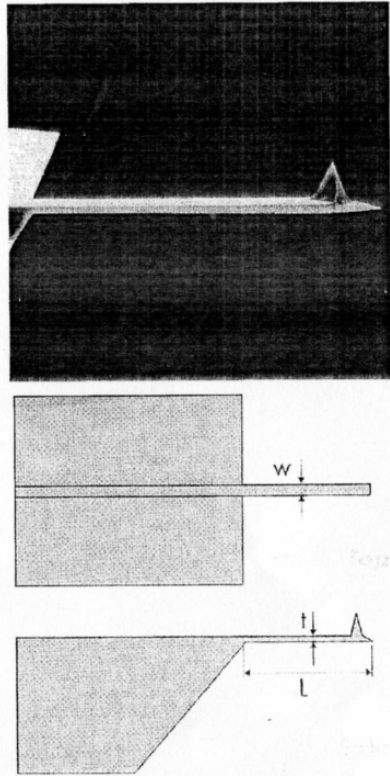
## Cantilever Specifications

Material: 0.5 - 2  $\Omega$ cm Phosphorus (n) doped Si

Thickness, Nom: 4 $\mu$ m  
Thickness, Range 3.5 $\mu$ m - 4.5 $\mu$ m

Front Side Coating:  
None

Back Side Coating:  
None



Shape	Freq. (kHz)			k (N/m)			Length ( $\mu$ m)			Width ( $\mu$ m)		
	Nom.	Min.	Max.	Nom.	Min.	Max.	Nom.	Min.	Max.	Nom.	Min.	Max.
A Rectangular	300	200	400	40	20	80	125	115	135	35	30	40

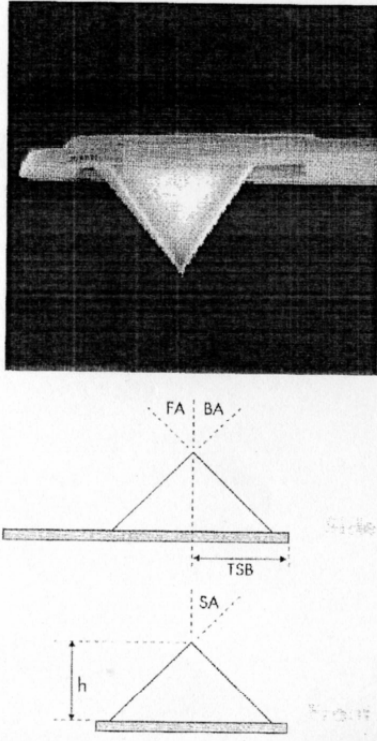
## Caractéristiques de la pointe NP utilisée en mode contact (mesure des forces)

### ➤ Spécifications de la pointe

**NP Series Probes**

## Tip Specifications

Geometry:	Cast
Tip Height:	2.5µm - 3.5µm
Front Angle:	35° ± 2°
Back Angle:	35° ± 2°
Side Angle:	35° ± 2°
Tip ROC:	20nm
Tip ROC Max:	60nm
TSB Nom:	4µm
TSB Range:	3µm - 5.5µm
Tilt Comp:	-
Spike Ht Nom:	-
Spike Ht Range:	-
Spike W:	-
Spike W Range:	-
Overhang:	-
Effective Neck:	-



Model	Mounting	Notes	Qty/pk
NP-10	Unmounted	4 Cantilevers 0.06 - 0.58 N/m; Au Reflective Coating	10
NP-20	Unmounted	4 Cantilevers 0.06 - 0.58 N/m; Au Reflective Coating	20
NP-1	Unmounted	4 Cantilevers 0.06 - 0.58 N/m; Au Reflective Coating	100
NP	Unmounted	4 Cantilevers 0.06 - 0.58 N/m; Au Reflective Coating	500

**Notes:**

The DNP and the NP are general purpose Silicon Nitride cantilevers.  
Part Number Key: [D]NP[G]-[S,O,TT,UC]

[D] - Optional: the D designator indicates less than 2 deg. of cantilever bend. "D" products should be used for the Dimension product line. The nominal NP stress specification is less than 4 deg. of cantilever bend.  
[G] - Optional: FRONTSIDE gold coating.  
[S] - Optional: indicates the tip has been oxidation sharpened,  
[O] - Optional: indicates the device is "tipless",  
[TT] - Optional: indicates a sharpened twin tip,  
[UC] - Optional: no metal coating on either side of the device.  
The angle between the lever leg and the cantilever edge is 62 degrees +/- 1.

➤ **Spécifications du levier**

## Cantilever Specifications

Material: Silicon Nitride

Thickness, Nom:  $0.6\mu\text{m}$

Thickness, Range  $0.4\mu\text{m} - 0.7\mu\text{m}$

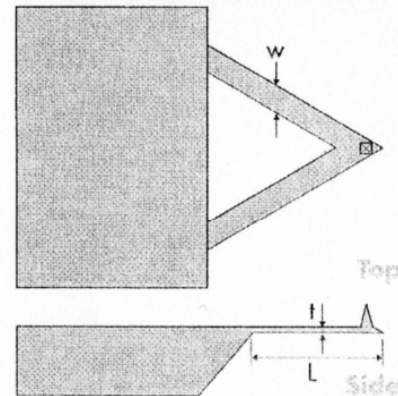
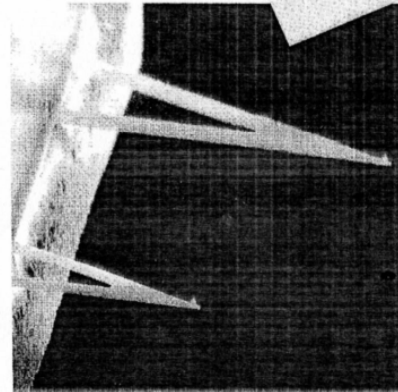
Front Side Coating:

None

Back Side Coating:

Bottom Layer: 15nm of Cr

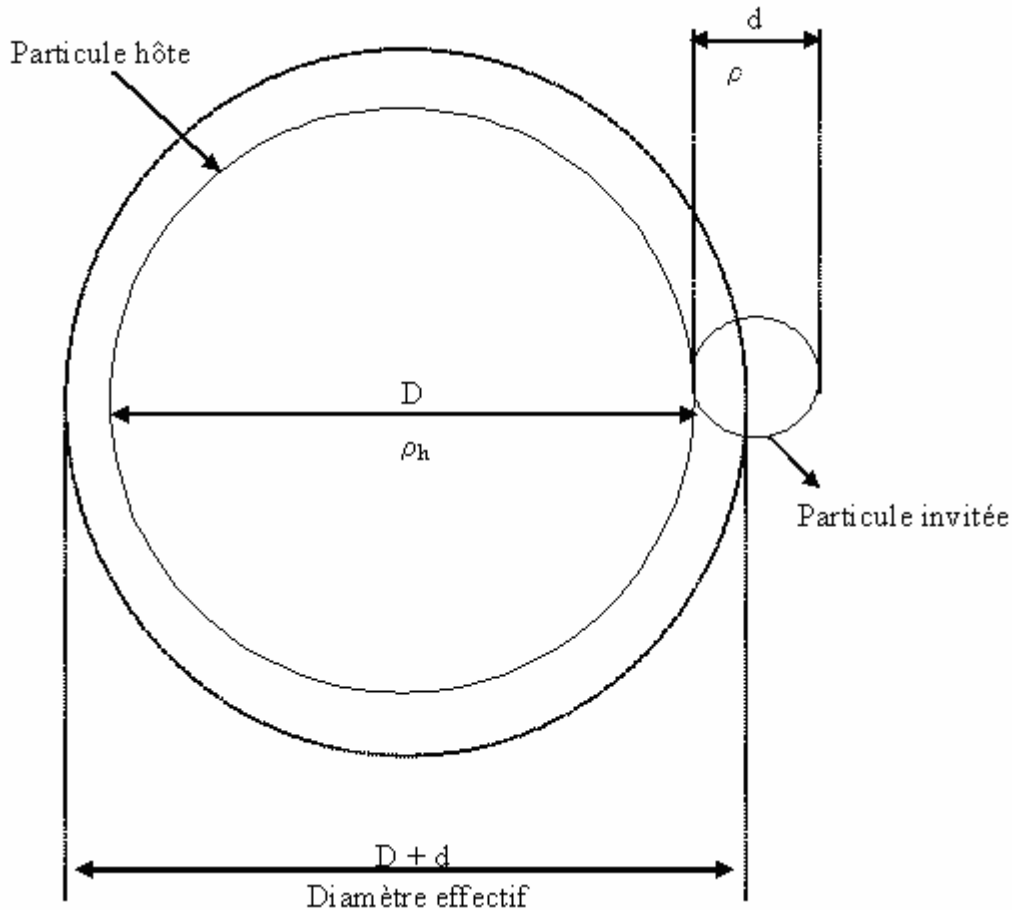
Top Layer: 60nm of Au



Shape	Freq. (kHz)			k (N/m)			Length ( $\mu\text{m}$ )			Width ( $\mu\text{m}$ )		
	Nom.	Min.	Max.	Nom.	Min.	Max.	Nom.	Min.	Max.	Nom.	Min.	Max.
A Triangular	57	40	75	0.58			115	100	130	25	20	30
B Triangular	20	14	26	0.12			196	180	212	41	33	49
C Triangular	56	40	75	0.32			115	100	130	17	13	21
D Triangular	18	12	24	0.06			196	180	212	23	18	28

**CALCUL DE LA QUANTITÉ DE PARTICULES INVITÉES NECESSAIRES POUR  
FORMER UNE MONOCOUCHE**

Le nombre de particules invitées requises pour enrober une particule hôte d'une monocouche, peut être calculée en divisant la surface de la sphère (SA) par la section maximale projetée de la particule invitée (CSA).



**Figure (A. 01) :** Représentation de la monocouche de particules invitées

Si nous considérons que toutes les particules invitées sont sphériques et de même diamètre, la figure (A.01) montre que toute la surface de la particule hôte ne sera pas couverte par les particules invitées.

Pour calculer le pourcentage de petites sphères qui vont couvrir la surface, deux hypothèses sont faites :

- Le rapport de taille entre les particules hôtes et invitées est compris entre 10 et 100, permettant ainsi un mélange ordonné. Les effets de courbure de la particule hôte, sont aussi négligés.

➤ Un assemblage hexagonal de petites sphères apparaît à la surface de la grosse sphère.

La surface offerte sur la sphère de contact de diamètre  $D + d$  vaut :

$$SA = \pi(d + D)^2 \quad (\text{A.1})$$

La surface projetée des petites sphères vaut :

$$CSA = \frac{\pi}{4}d^2 \quad (\text{A.2})$$

Le nombre de particules invitées dans le mélange est  $n$ , et le nombre de particules hôtes est  $N$ .

Le nombre de contact,  $z$  entre une grosse particule et les petites particules est :

$$z = \frac{SA}{CSA} C_{2D} \quad (\text{A.3})$$

Où  $C_{2D}$  désigne la compacité 2D d'un assemblage hexagonal critique :  $C_{2D} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}}$   $z$

représente aussi le rapport  $(N/n)_c$  pour un assemblage hexagonal critique : cas où chaque particule hôte est tapissée par le nombre ( $n$ ) de particules invitées nécessaire à l'assemblage ordonné en monocouche. Par approximation, nous avons :

$$\left(\frac{N}{n}\right)_c = \frac{3,6\pi\left(1 + \frac{d}{D}\right)^2 D^2}{\pi\left(\frac{d}{D}\right)^2 D^2} = \frac{3,6\left(1 + \frac{d}{D}\right)^2}{\left(\frac{d}{D}\right)^2} \quad (\text{A.4})$$

avec  $m$ , la masse des particules invitées et  $M$ , la masse des particules hôtes, données par

$$M = \rho_h \frac{\pi}{6} D^3 N \quad (\text{A.5})$$

$$m = \rho \frac{\pi}{6} d^3 n \quad (\text{A.6})$$

Et

$$\frac{m}{M} = 3,6 \left(\frac{d}{D}\right) \left(\frac{\rho}{\rho_h}\right) \left(1 + \left(\frac{d}{D}\right)^2\right) \quad (\text{A.7})$$

Cette dernière expression peut être convertie en fraction massique critique de particules invitées  $w_c$  dans le mélange donne :

$$w_c = \frac{m}{m + M} \quad (\text{A.8})$$

- La fraction massique de stéarate de magnésium nécessaire pour un assemblage hexagonal critique en monocouche à la surface d'une particule hôte de gel de silice est de  $w_c (\%) = 15\%$ . Avec un rapport de taille entre les particules invitées et hôtes de :  $d / D = 5 / 55 \approx 1/10$ .
- La fraction massique de particules de silice (R200 ou R974) nécessaire pour un assemblage hexagonal critique en monocouche à la surface d'une particule hôte d'amidon de maïs est de  $w_c (\%) = 1\%$ . Avec un rapport de taille entre les particules invitées et hôtes de :  $d / D = 0,12 / 13 \approx 1/100$ .

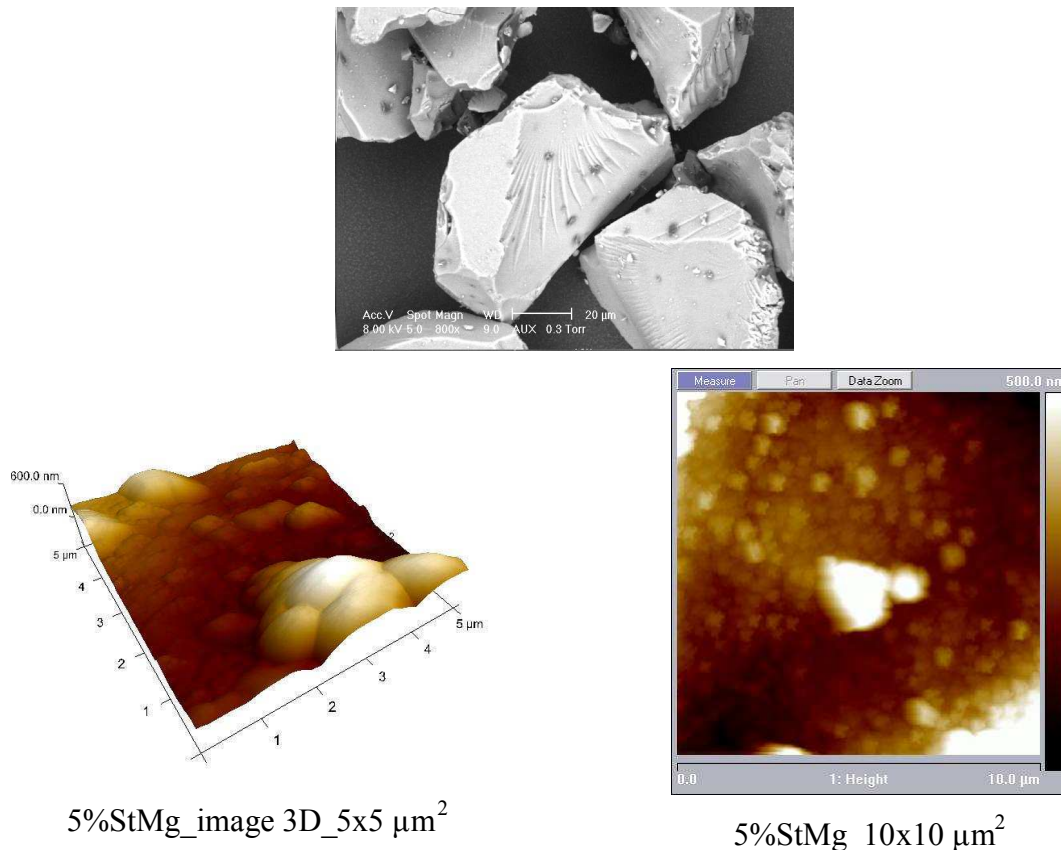




**ETUDE PAR AFM DE LA TOPOGRAPHIE DE SURFACE ET DES CONTRASTES DE PHASE DES PARTICULES DE GEL DE SILICE ENROBÉ AVEC 5% DE STMG DANS L'HYBRIDIZER**

**Topographie de surface des particules**

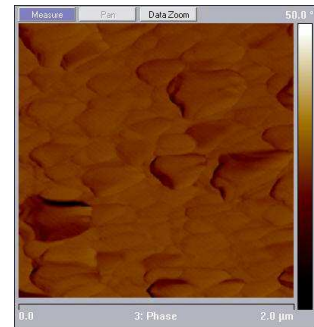
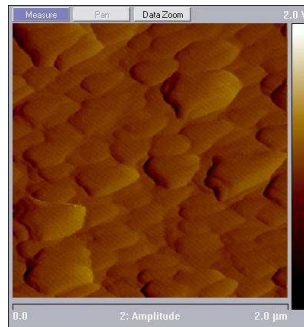
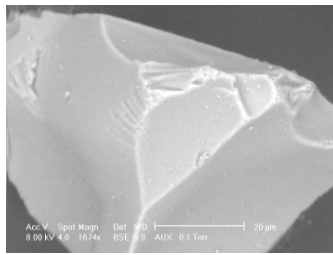
Sur la figure (A.03), sont présentées les images hauteur des particules de gel de silice traitées avec 5% de StMg obtenues par AFM et comparées à une image MEBE.



**Figure (A. 03) :** Image MEBE et images AFM des particules traitées avec 5% de StMg dans l'Hybridizer

Comme pour les surfaces des particules traitées avec 1% et 15% de StMg (chapitre III), la surface des particules enrobées avec 5% de StMg semble déformée après traitement dans l'Hybridizer. Sur plusieurs images, les hauteurs enregistrées ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) sont plus importantes que celles mesurées sur les particules de gel de silice seul ( $\sim 500 \text{ nm}$ ). Cependant, plusieurs zones des surfaces observées par AFM présentent la même structure de en microbilles de silice observée sur le gel de silice seul. Ceci peut être considéré comme un indicateur de l'absence de couches de stéarate de magnésium sur certaines zones, ce qui confirme les observations MEBE. Les rugosités mesurées pour ces particules sont, cependant, assez proches de celles du gel de silice non traité :  $R_a = 20\text{-}100 \text{ nm}$  et  $RMS = 23\text{-}126 \text{ nm}$ .

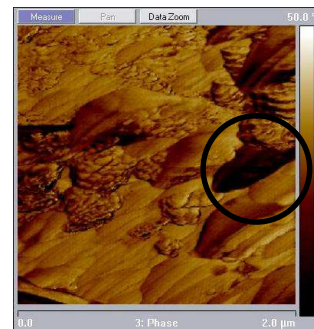
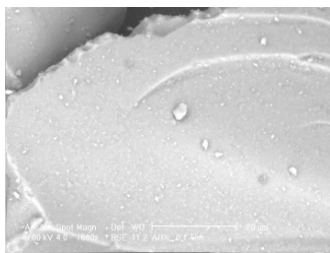
### Mise en évidence de la présence du StMg par analyse des contrastes de phase



amplitude\_2x2 $\mu\text{m}^2$

phase\_2x2 $\mu\text{m}^2$

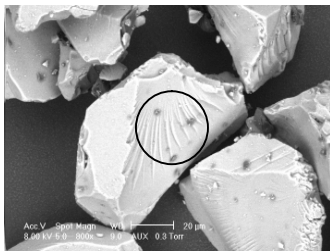
#### Gel de silice



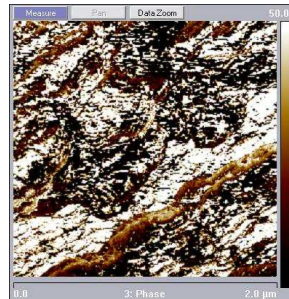
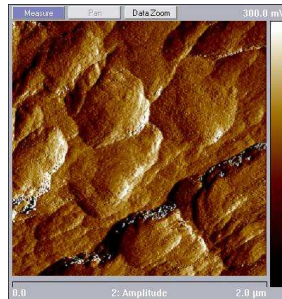
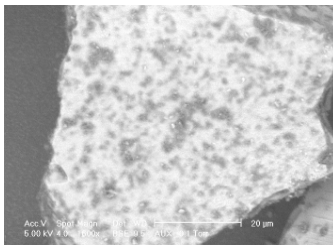
amplitude\_2x2 $\mu\text{m}^2$

phase\_2x2 $\mu\text{m}^2$

#### Particules enrobées avec 1% de StMg



#### Particules enrobées avec 5% de StMg



amplitude\_2x2 $\mu\text{m}^2$

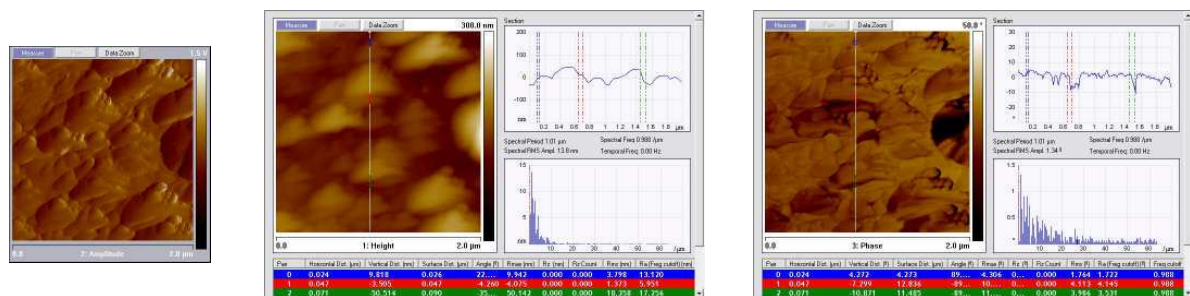
phase\_2x2 $\mu\text{m}^2$

#### Particules enrobées avec 15% de StMg

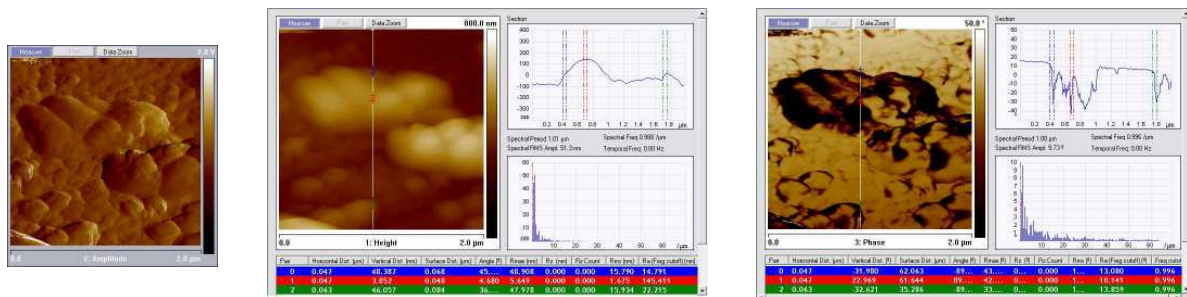
**Figure (A. 04) :** Comparaison des images MEBE et des images amplitude et phase du gel de silice et des particules enrobées avec 1%, 5% et 15% de StMg

La figure (A.04) regroupe les images amplitude et phase des particules enrobées avec 1%, 5% et 15% de STMg et du gel de silice seul. Ces images sont comparées aux images obtenues par MEBE. L'analyse des particules enrobées a montré l'existence de deux niveaux de déphasages, le premier de l'ordre de 10 à 20° et le second de l'ordre de 50°. Cependant, le nombre de zones provoquant des déphasages > 20° (sections dans les cercles sur les images de la figures A. 04) sont moins nombreuses pour les particules traitées avec 5% de StMg et 1% de StMg. Le nombre de zones à déphasages de l'ordre de 50° augmente avec la proportion massique de StMg, utilisée.

Pour les particules enrobées avec 5% de STMg, la figure (A.05) montre les images obtenues sur deux sections de 2x2 μm<sup>2</sup> appartenant à deux différents grains de gel de silice. Sur la première section, l'analyse des profils de hauteur et de phase montre que les déphasages enregistrés sur des zones planes sont ≤ 10° provoqués probablement par les différences de hauteur. Sur une autre particule de gel de silice, nous observons des déphasages > 20° pouvant être attribués à la présence très localisée d'un dépôt de StMg.



**Images obtenues sur une particule avec des déphasages ≤ 10°**



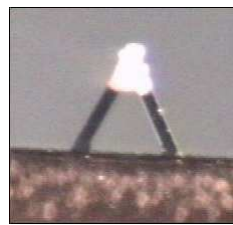
**Images obtenues sur une particule avec des déphasages > 20°**

**Figure (A. 05) :** analyses des profils hauteurs et phase sur deux sections de 2x2 μm<sup>2</sup> sur deux particules de gel de silice traitées avec 5% de StMg.



**ESSAIS DE REPRODUCTIBILITE DES MESURES DE FORCES D'ADHESION PAR  
AFM**

Pour vérifier la reproductibilité des essais AFM pour la mesure des force d'adhésion entre le StMg collé à la pointe (et au levier) et les différents échantillons de gel de silice, de StMg et des particules enrobées avec 15% de StMg, nous avons réalisé des essais avec des pointes de même type (pointes NP en nitrure de silicium,  $k = 0,32 \text{ N.m}^{-1}$ ). Trois pointes ont été utilisées pour mesurer les forces d'adhésion entre le StMg collé au levier et le gel de silice. Chaque pointe représentée sur la figure (A.06), est définie par son numéro et le numéro du greffage (collage du StMg) réalisé (exemple : P4-G2, pointe n° 4 du greffage n° 2).



Avant utilisation



Après utilisation

Pointe NP P4-G2 |—————| 100  $\mu\text{m}$



Avant utilisation



Après utilisation

Pointe P4-G3 |—————| 100  $\mu\text{m}$



Avant utilisation

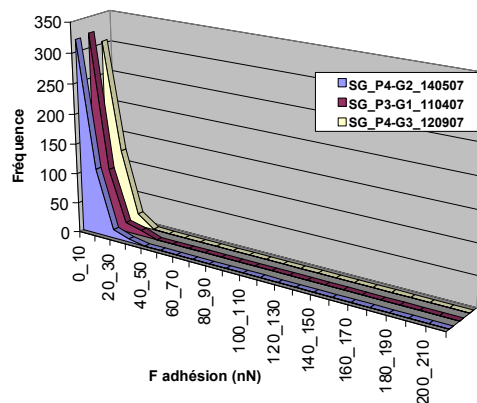


Après utilisation

Pointe P3-G1 |—————| 100  $\mu\text{m}$

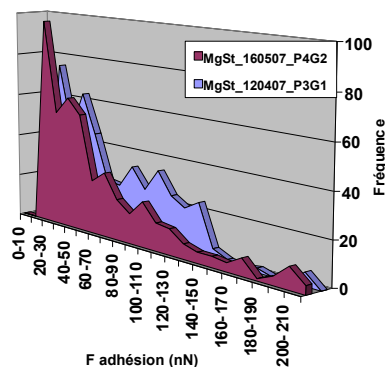
**Figure A. 06** : Différentes pointes utilisées pour la mesure des forces d'adhésion par AFM

La répartition des 450 forces d'adhésion mesurées entre le StMg et le gel de silice est représentée sur la figure (A.07). Les trois courbes de répartition obtenues avec les trois différentes pointes sont très proches et les forces d'adhésion moyennes mesurées sont l'ordre de 8 à 9 nN.



**Figure A. 07** : Répartitions des forces d'adhésion mesurées entre le StMg et le gel de silice avec différentes pointes

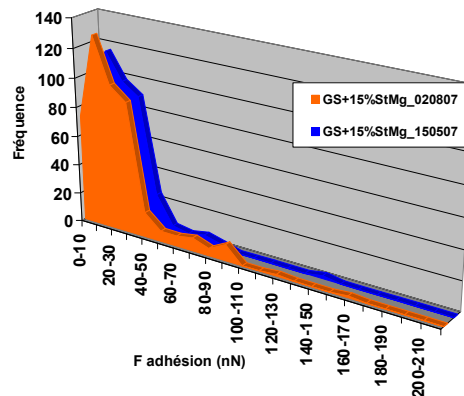
Les forces d'adhésions entre le StMg et les particules de StMg, mesurées avec les pointes P4-G2 et P3-G1 et représentées sur la figure (A.08), semblent être de même ordre de grandeur. Les valeurs moyennes sont de 68 nN pour le StMg collé à la pointe P4-G2 et de 71 nN pour le StMg collé à la pointe P3-G1.



**Figure A. 08** : Répartitions des forces d'adhésion mesurées entre le StMg et le StMg avec deux pointes différentes

Nous avons aussi étudié la reproductibilité des mesures AFM avec la même pointe mais sur deux différents échantillons de particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg.

Les deux répartitions des forces d'adhésion obtenues entre le StMg collé à la pointe P4-G2 et les particules enrobées sont représentées sur la figure (A.09). Les valeurs mesurées sont assez proches pour les deux échantillons et les adhésions moyennes étaient de 26 nN et de 23 nN.



**Figure A. 09** : Répartitions des forces d'adhésion mesurées entre le StMg collé à la même pointe P4-G3 et deux différents échantillons de particules enrobées avec 15% de StMg





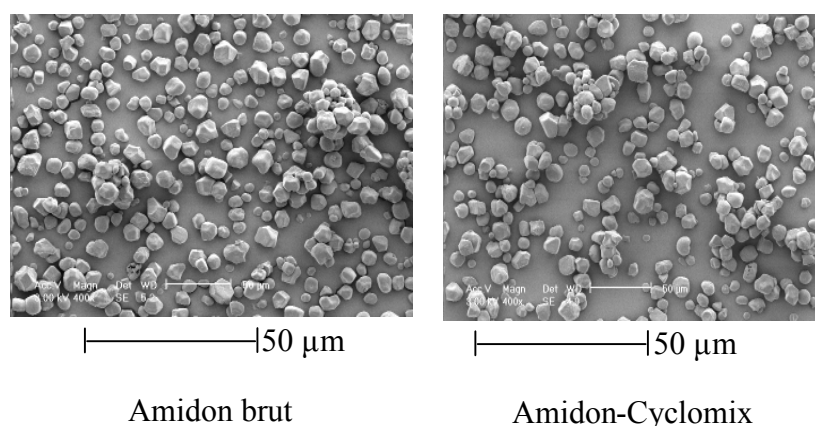
## ENROBAGE DE PARTICULES D'AMIDON DE MAÏS AVEC DES PARTICULES DE SILICE DANS LE CYCLOMIX

### **Modification des propriétés de l'amidon de maïs traité avec de la silice hydrophile/hydrophobe dans le Cyclomix**

Afin de vérifier la capacité d'enrobage qu'offre le Cyclomix, nous avons réalisé des essais sur l'amidon de maïs comme particules hôtes ( $d_{50} \sim 13 \mu\text{m}$ ) et des nanoparticules de silice comme particules invitées ( $d_{50} \sim 0,12 \mu\text{m}$ ). Les silices utilisées appelées, Aerosil R200 (hydrophile) et Aerosil R974 (hydrophobe), sont souvent utilisées comme des agents de coulabilité. Afin de suivre la modification ou non de la coulabilité de l'amidon de maïs, nous avons réalisé des essais d'enrobage avec une proportion massique de silice de 1% (nécessaire pour la formation d'une monocouche de silice à la surface d'une particule d'amidon : équations. (II. 09) et (II. 10)).

#### ➤ **Morphologie de surface (images MEB)**

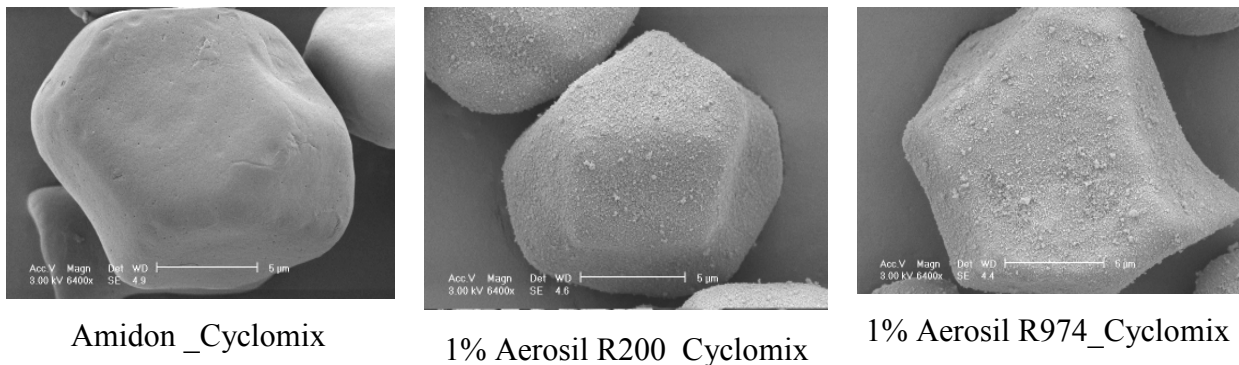
Comme pour le gel de silice, nous avons dans un premier temps traité les particules d'amidon de maïs seules dans le Cyclomix à  $1500 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 4 min. Les images MEB des particules d'amidon de maïs ont été obtenues sous vide après métallisation avec de l'or.



**Figure A. 10** : Images MEBE des particules de gel de silice traitées avec 1%, 5% et 15% (m/m) de StMg dans le Cyclomix

La figure (A.10) montre les images MEB des particules d'amidon de maïs avant et après traitement dans le Cyclomix. Nous pouvons observer que les particules ont une forme assez sphérique avec présence d'agglomérats. Il semblerait aussi, d'après ces photos, que le traitement dans le Cyclomix ne déforme pas la poudre d'amidon de maïs puisque la forme et la taille des particules ne changent pas.

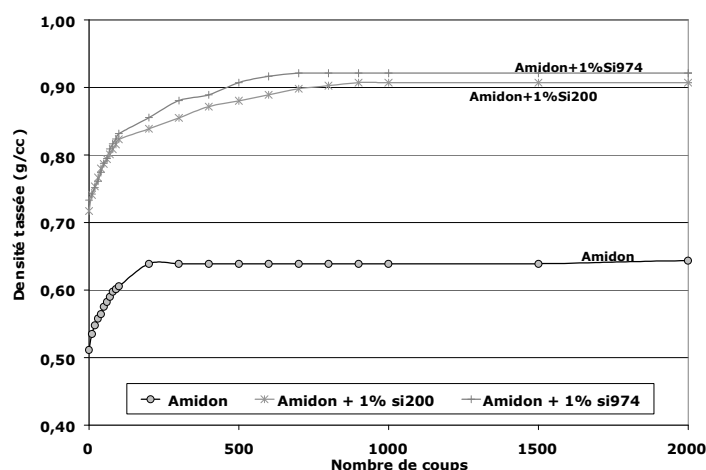
Après traitement des particules hôtes avec 1% de silice hydrophile (R200) ou hydrophobe (R974), une dispersion des particules invitées semble se produire et couvrir d'une manière assez homogène (et uniforme) la surface des particules d'amidon de maïs, comme nous pouvons le constater sur la figure (A.11). Les agglomérats formés par les nanoparticules de silice, de diamètre médian ( $d_{50}$ ) de diamètre médian d'environ 12  $\mu\text{m}$  (mesuré par granulométrie laser) se cassent et se dispersent sur la surface des particules hôtes sous l'effet du traitement mécanique et en particulier, des forces de cisaillement impliquées dans le Cyclomix.



**Figure A. 11** : Images MEB d'une particule d'amidon de maïs après traitement de la poudre seule et avec 1% de silice hydrophile (R200) ou hydrophobe (R974) dans le Cyclomix

#### ➤ Effet du traitement dans le Cyclomix sur la coulabilité de l'amidon de maïs

Comme indiqué précédemment, la silice nanométrique est généralement utilisée comme agent de coulabilité, il était donc intéressant de voir l'effet du traitement avec les nanoparticules de silice, sur la coulabilité de l'amidon de maïs, mesurée par volumétrie. Deux éprouvettes de 250 ml ont été remplies de poudre et soumises à un certain nombre de coups jusqu'à atteindre un palier où la variation du volume devient constante. La figure (A.12) montre la variation de la densité apparente (masse de la poudre/volume) de l'amidon de maïs traité seul et avec 1% de silice hydrophile (R200) ou hydrophobe (R974), dans le Cyclomix en fonction du nombre de coups imposés.



**Figure A. 12** : Evolution de la coulabilité de l'amidon de maïs traité seul et avec 1% de silice hydrophile (R200) ou hydrophobe (R974) dans le Cyclomix.

Nous pouvons observer que les particules traitées avec de l'Aerosil ont les plus grandes densités tassées ( $\sim 0,92 \text{ g.cm}^{-3}$ ) contrairement à l'amidon traité seul ( $0,67 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Ce résultat indique une nette amélioration du tassement (ou du réarrangement granulaire) de l'amidon de maïs après traitement dans le Cyclomix avec des nanoparticules de silice. En outre, Nous pouvons voir sur la figure (A.12) que le tassement maximal des particules d'amidon de maïs seules est essentiellement atteint après seulement 300 coups, alors qu'un nombre plus important de coups ( $> 1000$ ) était nécessaire pour les échantillons traités avec de l'Aerosil.

Nous avons remarqué (observation visuelle) qu'après traitement de l'amidon de maïs avec de l'Aerosil R200 ou R974, la poudre devenait beaucoup plus fluide contrairement à l'amidon seul qui présentait un écoulement beaucoup plus difficile (poudre cohésive). Cependant, les indices de coulabilité (IC %, RH) calculés après 2000 coups et regroupés sur le tableau (A.1) n'indiquent pas de différences significatives entre les valeurs, contrairement à nos observations visuelles et aux variations des densités apparentes.

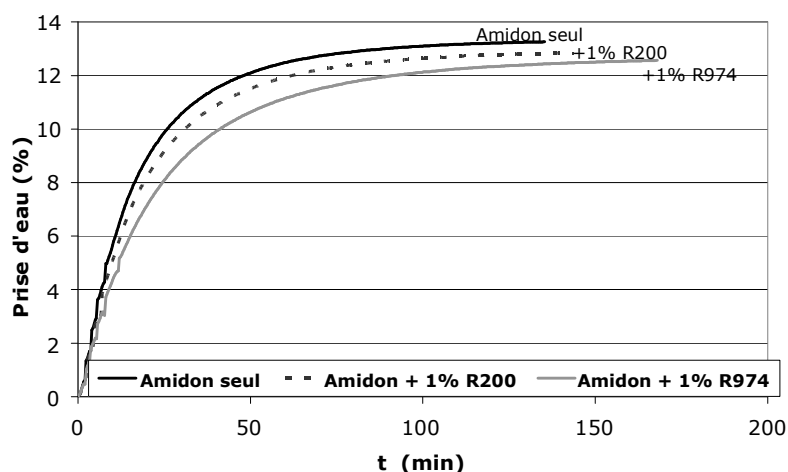
**Tableau A. 1** : Valeurs de l'indice de Carr et du rapport d'Haussner de l'amidon de maïs traité seule et avec la silice (R200, R974) dans le Cyclomix

Échantillons	Densité aérée (g/cc)	Densité tassée (g/cc)	IC	RH	Coulabilité
<i>Amidon</i>	<i>0,52</i>	<i>0,67</i>	<i>22,39</i>	<i>1,28</i>	<i>Mauvaise</i>
+1% R200	0,72	0,91	20,88	1,26	Médiocre
+1% R974	0,72	0,92	20,65	1,26	Médiocre

➤ **Effet de l'enrobage sur la cinétique d'adsorption de la vapeur d'eau de l'amidon de maïs (caractérisation par DVS)**

Les cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau par l'amidon de maïs traité seul et avec 1% de silice dans le Cyclomix, ont été déterminées au cours du temps pour une humidité relative de 60%. La figure (A.13) montre les courbes cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau par l'amidon de maïs traité seul et avec 1% de silice (R200, R974). Nous remarquons que l'enrobage avec des nanoparticules de silice hydrophile ou hydrophobe a un très faible effet sur la cinétique d'adsorption de vapeur d'eau de l'amidon de maïs. En effet, le plateau à 60% d'HR est atteint après des durées plutôt proches et les quantités totales adsorbées sont presque identiques (de l'ordre de 12%) pour chaque échantillon étudié.

À l'issue de ces essais, il est possible de dire que l'enrobage de l'amidon de maïs avec 1% de silice R200 hydrophile ou plus particulièrement par la silice R974 hydrophobe (issue d'un traitement chimique de la R200), n'est pas suffisant pour permettre la modification de la cinétique d'adsorption de vapeur d'eau de l'amidon de maïs (recouvrement de surface discontinu).



**Figure A. 13** : Cinétique d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C de l'amidon de maïs avant et après enrobage avec de l'Aerosil (R200 ou R975 dans le Cyclomix, HR = 60%.

Le traitement de l'amidon de maïs avec une faible proportion massique (1%) de silice hydrophile (R200) ou hydrophobe (R974) a permis d'améliorer le tassement de la poudre (Fig. III. 99) mais, il est difficile de se prononcer à partir des indices de Carr et de Hausner sur la coulabilité de l'amidon de maïs après traitement dans le Cyclomix avec de l'Aerosil R200 et R974. Cependant, il est important de signaler que nous avons bien remarqué par observation visuelle que l'amidon de maïs brut ou traité seul avait du mal à s'écouler (poudre assez cohésive) alors qu'après traitement avec les deux types de silice (R200 et R974), la poudre est de venue très fluide.

## **EFFET DE L'ENROBAGE DES PARTICULES HÔTES DANS LE CYCLOMIX SUR LES CARACTERISTIQUES ÉLECTROSTATIQUES**

Les mesures des caractéristiques électrostatiques des poudres étudiées ont été réalisées dans les conditions ambiantes de température et d'humidité relative. Elles permettent de déterminer l'aptitude de ces poudres à se charger par frottement avec l'inox.

### **➤ Cinétique de triboélectrification**

Une masse connue de chaque poudre est introduite dans un récipient cylindrique en inox isolé de la terre mis en rotation (92 rotations par minute) pendant un temps donné. La charge acquise par la poudre est mesurée à l'aide d'une cage de Faraday reliée à un électromètre, la totalité de la poudre manipulée étant versée dans la cage.

### **➤ Temps de décroissance de charge**

Le temps de relaxation électrostatique des poudres a été mesuré à l'aide d'un appareil de mesure de décroissance de charge (John Chubb Instruments 149). La poudre déposée sur une plaque métallique reliée à la terre, est chargée par une décharge Corona d'environ -9 kV pendant 20 ms puis son potentiel de surface est mesuré au cours du temps. Par convention, le temps de relaxation correspond au temps nécessaire pour que ce potentiel atteigne 36,8% de sa valeur initiale.

Pour chaque couple de particule étudié, gel de silice / StMg – amidon de maïs / R200 ou R974, des essais de triboélectrification ont été réalisés afin de mesurer l'effet de l'enrobage dans le Cyclomix sur les caractéristiques électrostatiques des particules hôtes.

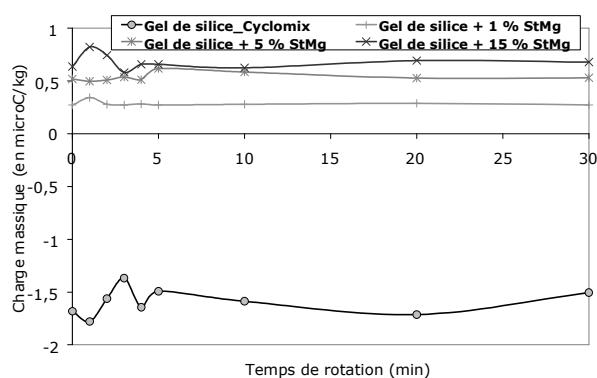
### **➤ Effet de l'enrobage sur les caractéristiques électrostatiques des particules enrobées**

#### **Gel de silice / StMg**

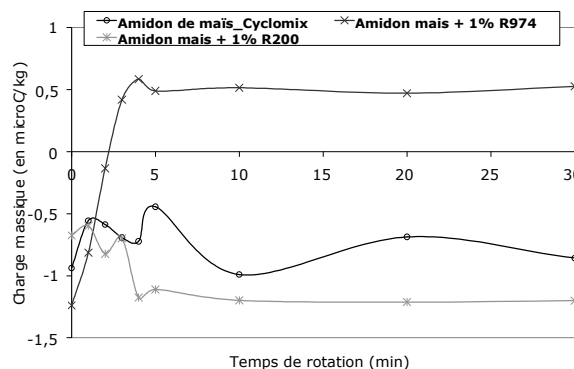
La figure (A.14) montre les caractéristiques triboélectriques du gel de silice seul et enrobé avec 1%, 5% et 15% de StMg. Nous pouvons observer que le gel de silice possède initialement une charge négative d'environ 1,5 micro Coulomb par kilogramme (mC/kg). Cette charge reste assez constante durant les 30 premières minutes de rotation dans le porte échantillon en acier inoxydable. Après traitement du gel de silice avec le StMg, la charge devient positive et varie autour de 0,5 mC/kg. La valeur de la charge positive semble, cependant, augmenter sensiblement à mesure que la proportion en StMg augmente.

**Amidon de maïs / silice (R200, R974)**

La figure (A.15) montre les caractéristiques triboélectriques de l'amidon de maïs seul et enrobé avec 1% de silice hydrophile (R200) et hydrophobe (R974). Nous remarquons que l'amidon de maïs a une charge négative d'environ 0.8 mC/kg. Cette charge reste stable durant tout le temps de l'expérience. La charge de l'amidon de maïs après enrobage avec 1% de silice hydrophile (R200) reste négative et du même ordre de grandeur que celle de l'amidon seul (~1 mC/kg). Après traitement avec de la silice hydrophobe (R974), le résultat est complètement différent puisque la charge est similaire à celle de l'amidon seul et traité avec de l'Aerosil R200 au tout début de l'expérience mais change rapidement après les 5 premières minutes pour devenir positive et de l'ordre de 0,5 mC/kg.



**Figure A. 14 :** Caractéristiques de triboélectrification du gel de silice traité seul et avec du StMg dans le Cyclomix



**Figure A. 15 :** Caractéristiques de triboélectrification de l'amidon de maïs traité seul et avec de la silice dans le Cyclomix

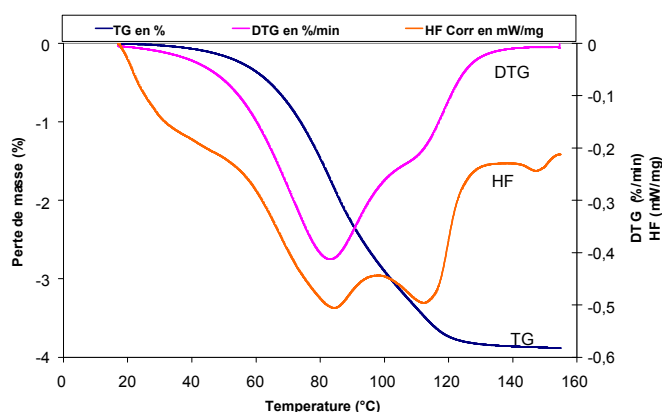
Les essais de triboélectrification ont montré le passage d'une charge négative du gel de silice à une charge positive après traitement avec les différents teneurs en StMg. La charge de l'amidon de maïs initialement négative a plutôt changé en charge positive après traitement avec de l'Aerosil R974 (hydrophobe).

### SUIVI DU VIEILLISSEMENT DU STEARATE DE MAGNESIUM SEUL

Trois échantillons de stéarate de magnésium ont été stockés dans les mêmes conditions d'humidité relative que les particules de gel de silice enrobées et non enrobées.

Pour chaque échantillon une analyse thermogravimétrique (TG) a été réalisée pour évaluer les pertes en eau en fonction de l'humidité relative de stockage. L'évolution de la structure cristalline du StMg en fonction de l'humidité relative de stockage a été aussi analysée par diffractométrie rayons-X (DRX) en utilisant un diffractomètre modèle D5000 de SIEEMENS®. Les mesures ont été effectuées, pour des angles de diffraction (2  $\theta$ ) variant de 2° à 40° avec un pas de 0,04°, une première fois en février 2007, et après plusieurs périodes de stockage sous les différentes humidités relatives.

Le StMg utilisé dans nos expériences d'enrobage a pour formule chimique,  $C_{36}H_{72}O_4Mg(H_2O)$  et de masse molaire de  $570 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , est d'origine végétale fourni par la société CHIMIRAY®. La perte d'eau mesurée par TG (Fig. A.16a) indique que le StMg utilisé contient environ 3,8 % d'eau à sa surface. C'est donc un monohydrate contenant un peu plus d'une molécule d'eau ( $1 \text{ H}_2\text{O} \equiv 3\%$  et  $2 \text{ H}_2\text{O} \equiv 6\%$ ). La température de fusion est d'environ 145°C.



**Figure A. 16 :** Analyse thermogravimétrique (TG) associée à la calorimétrie différentielle (DSC) du StMg avant stockage: (a) *Courbe de perte de masse (TG en %)*, (b) *courbe thermogravimétrique différentielle (DTG en %/min)* et (c) *courbe de flux de chaleur (HF en mW/mg)*

Le diffractogramme présenté sur la figure (A.17) indique aussi que la poudre de StMg présente une structure mal cristallisée (pic élargis).



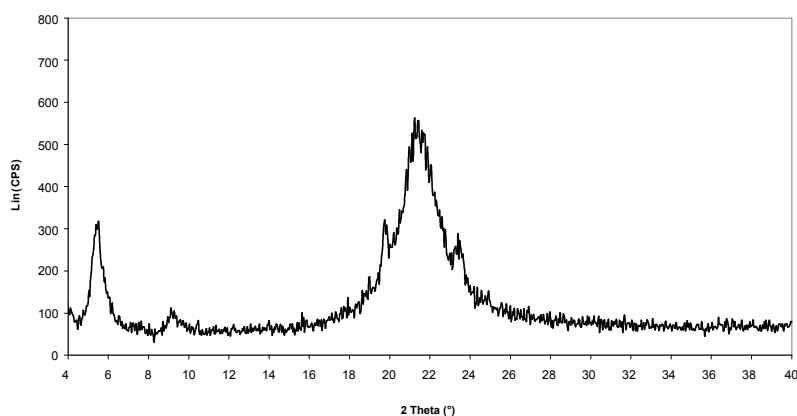


Figure A. 17 : Diffractogramme du STMg avant stockage

➤ Evolution de la perte de masse mesurée par TG

L'analyse par thermogravimétrie des différents échantillons stockés dans les différentes conditions d'humidité relative montre que la perte en eau du StMg varie très peu après stockage (Fig. A.18). En effet, après stockage dans un dessiccateur à  $HR = 10\% \pm 2\%$  la perte de masse a sensiblement diminué de 3,8 % avant stockage à environ 3% après 156 jours de stockage. cependant une légère augmentation de la perte a été observée pour les échantillons stockés à humidités relatives plus élevées. Elle est passée de 3,8 % à environ 4 % pour l'échantillon de StMg stocké à  $HR = 30\% \pm 3\%$  et à environ 4,5% pour l'échantillon stocké à  $HR = 70\% \pm 3\%$ .

Le StMg étant un matériau hydrophobe adsorbe très peu d'eau même après stockage à humidité relative élevée (70%).

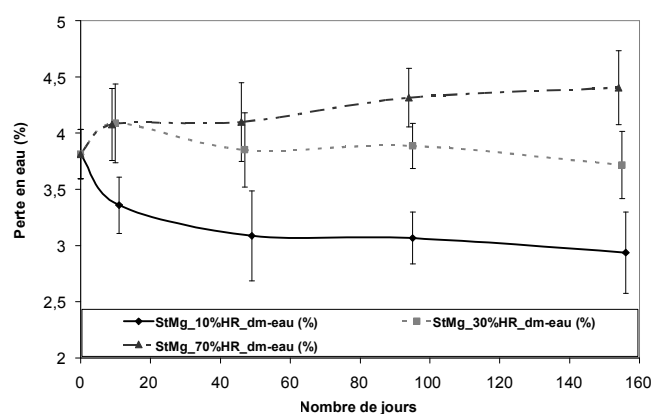
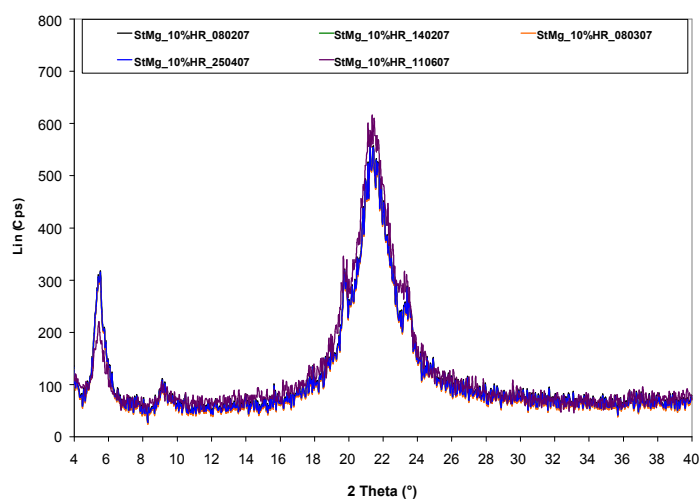
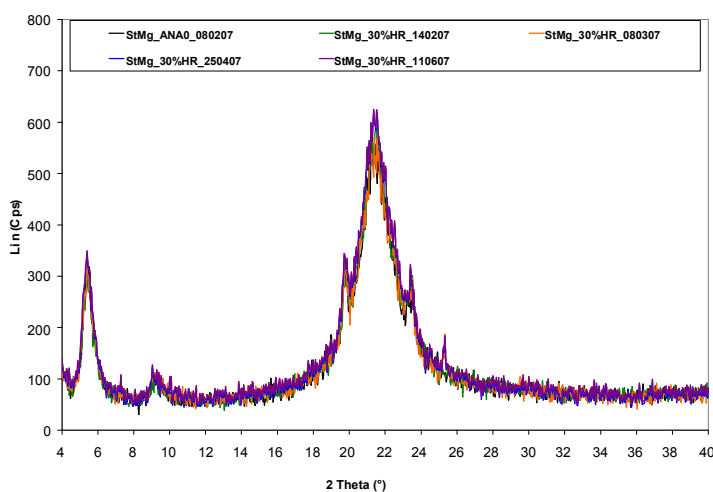


Figure A. 18 : Variation de la perte en eau du StMg en fonction du nombre de jours de stockage à différentes humidités relatives et à  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

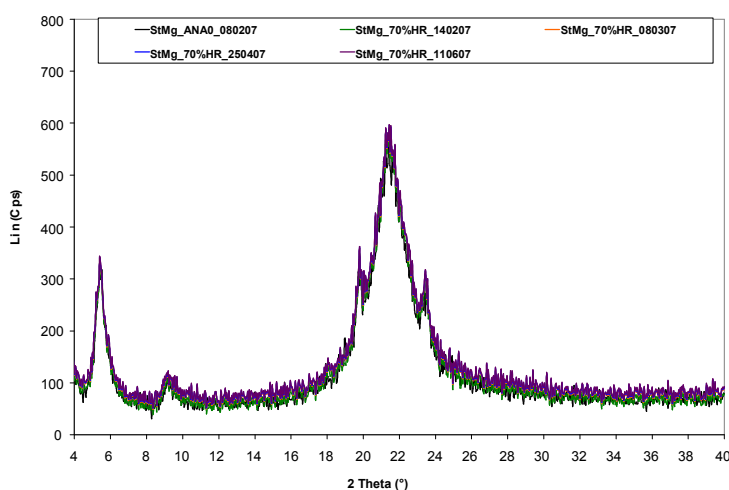
➤ **Evolution de la structure du StMg**



**Echantillon stocké à HR = 10% ± 2%**



**Echantillon stocké à HR = 30% ± 3%**



**Echantillon stocké à HR = 70% ± 3%**

**Figure A. 19 :** Evolution de la structure du StMg après stockage à différentes humidités relatives à  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

L'analyse par diffractométrie rayons-X des différents échantillons stockés dans les différentes conditions d'humidité relative montre que la structure partiellement cristalline du StMg utilisée n'évolue pas (ou très peu) après plusieurs jours de stockage (Fig. A.19). En effet, les diffractogrammes obtenus après différentes périodes de stockage sont presque identiques pour tous les échantillons de StMg stockés dans les différentes conditions d'humidités.

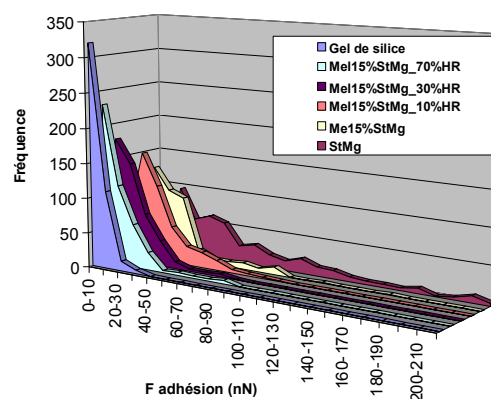
A vu de ces résultats, il semblerait que le stéarate de magnésium reste stable et n'évolue pas dans le temps. L'humidité relative de stockage a très peu d'effet sur le stéarate de magnésium contrairement au gel de silice (voir chapitre IV).

### EVOLUTION DES FORCES D'ADHESION MESUREES PAR AFM

Dans le chapitre III (section 2.4.3), nous avons mesuré les forces d'adhésion entre du StMg collé au levier et les différents échantillons de gel de silice, de StMg et de particules enrobées avec différentes proportions massiques de StMg (1%, 5% et 15%). Pour chaque échantillon, nous avons mesuré 450 courbes de force. Les forces d'adhésion entre le StMg et le gel de silice étaient les plus faibles et d'environ 8nN en moyenne. Entre le StMg collé à la pointe et l'échantillon de StMg, les forces d'adhésions étaient plus importantes et de l'ordre de 68 nN en moyenne. La force d'adhésion moyenne entre le StMg et les particules enrobées augmentait avec la proportion en StMg utilisée. Pour les particules enrobées avec 15% de StMg, la force d'adhésion moyenne était d'environ 26 nN.

Après stockage sous différentes conditions, nous avons observé la disparition du StMg de la surface des particules de gel de silice sous l'effet des humidités relatives de 30% et 70%.

Les forces d'adhésion ont été aussi mesurées par AFM entre le StMg collé à la pointe et les particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg avant et après 6 mois de stockage sous différentes conditions d'humidité relative (10%, 30% et 70%). La figure (A.20) présente les distributions des 450 valeurs de forces d'adhésion mesurées pour chaque échantillon. Ces distributions sont réparties sur plusieurs intervalles (de 5 nN à 215 nN en moyenne). Après enrobage des particules de gel de silice avec 15% de StMg, 45% des 450 forces mesurées étaient réparties sur un intervalle de valeurs de 0 à 20 nN contre 97% pour le gel de silice seul. Le stockage des particules sous humidités relatives de 30% et 70% a entraîné l'augmentation du nombre de forces d'adhésion comprises entre 0 et 20 nN, caractéristique des interactions StMg-gel de silice.



**Figure A. 20** : Répartition des forces d'adhésion mesurées entre le StMg et les particules de gel de silice enrobées avant et après stockage dans différentes conditions d'HR et comparées aux forces d'adhésion entre StMg/gel de silice et StMg/StMg

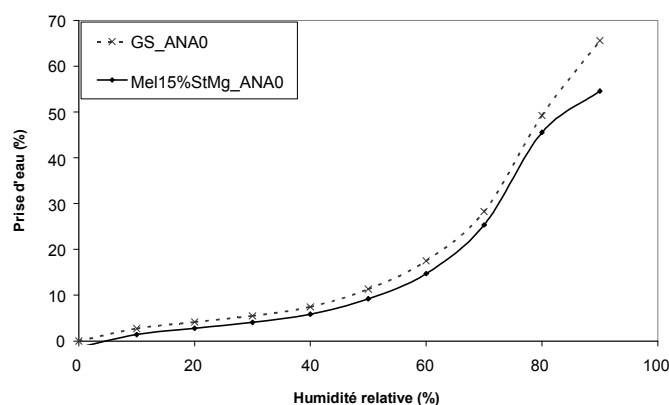
En raison de la disparition du StMg de la surface du gel de silice, le nombre de forces d'adhésion mesurées entre 0 et 20 nN passe de 45% avant stockage à 71% après stockage sous humidité relative de 30% et à 77% après stockage sous humidité relative de 70%. Les valeurs moyennes des forces d'adhésion mesurées diminuent de 26 nN avant stockage à 16 nN et 14 nN après stockage, à 30% et 70% d'humidité relative, respectivement.

Pour les particules enrobées stockées à plus faible humidité relative (10% dans un dessiccateur) le nombre de forces d'adhésion mesurées entre 0 et 20 nN est resté presque constant (47% sur un total de 450 valeurs) et proche du nombre mesurées entre le StMg et les particules enrobées avant stockage (45% sur un total de 450 valeurs). La force d'adhésion moyenne était de 25 nN similaire aussi à la valeur moyenne mesurée avant stockage (27 nN). Les particules de gel de silice stocké dans ces conditions sont en effet, resté stables et aucune évolution n'a été observée (voir chapitre IV).

## EVOLUTION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU DES PARTICULES DE GEL DE SILICE

Les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau des échantillons de gel silice seul et des particules de gel de silice enrobées avec 15% de STMg stockées dans les différentes conditions d'humidités relatives ( $10\% \pm 2\%$ ,  $30\% \pm 3\%$  et  $70\% \pm 3\%$ ) à  $22^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$  ont été analysées. Elles ont été mesurées à  $25^\circ\text{C}$ , en utilisant la technique de sorption de vapeur d'eau (DVS) (voir chapitre II), une première fois le 14/09/2006 et après 2 mois et 4 mois de stockage. Pour chaque échantillon une masse d'environ 100 mg a été d'abord séchée à  $25^\circ\text{C}$  et ensuite analysée une seule fois.

La figure (A.21) présente les isothermes d'adsorption du gel de silice seul et des particules enrobées avant stockage dans les différentes conditions d'humidité relative.



**Figure A. 21 :** Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à  $25^\circ\text{C}$  du gel de silice seul et des particules enrobées avec 15% de StMg

Le gel de silice pur adsorbe une quantité totale d'eau d'environ 65,6%. Après traitement du gel de silice avec 15% de StMg dans le l'Hybridizer, il adsorbe environ 5,6% moins de vapeur d'eau (61,9% : prise d'eau ramenée à la masse du gel de silice dans le mélange). La prise d'eau totale du gel de silice diminue sensiblement après enrobage des particules avec du StMg hydrophobe.

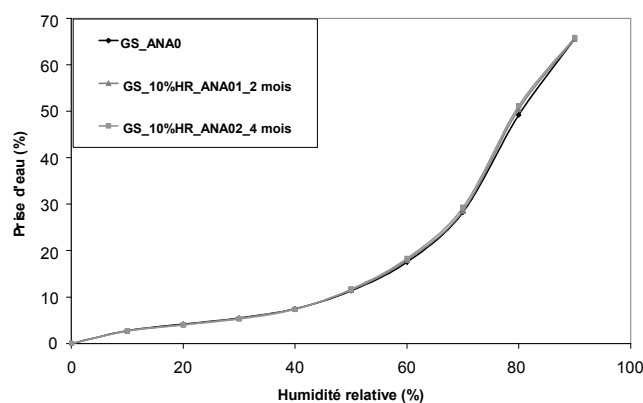
### Echantillon stocké sous humidité relative de $10\% \pm 2\%$

Après stockage des particules de gel de silice seul et enrobées avec 15% de StMg dans une atmosphère considérée plutôt sèche ( $\text{HR} = 10\% \pm 2\%$ ), l'analyse des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau n'a montré aucune ou très peu d'évolution. En effet, la figure (A.22a) montre que pour le gel de silice seul, les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau mesurées après 2

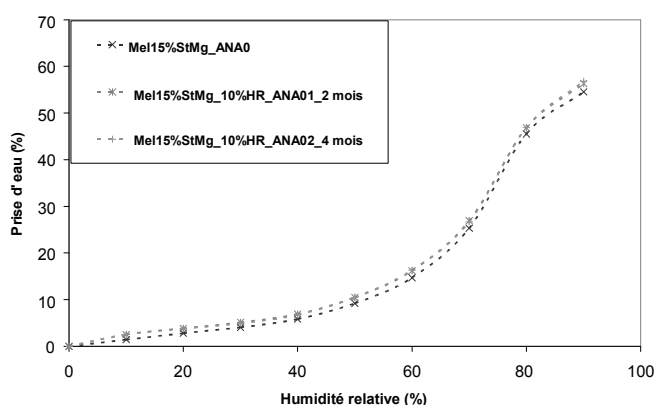
mois et 4 mois de stockage se superposent et sont presque identiques à l'isotherme mesurée avant stockage. Le gel de silice n'évolue pas dans ses conditions de stockage et reste stable.

Sur la figure (A.22b) sont présentées les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau des particules de gel de silice enrobées. Nous pouvons remarquer une légère différence d'environ 2% entre les quantités totales de vapeur d'eau adsorbées après deux mois et 4 mois de stockage et la quantité totale adsorbée avant stockage.

Nous avons pu voir précédemment dans le chapitre IV que l'échantillon de gel de silice enrobé est resté stable après stockage sous humidité relative de 10% puisque aucune évolution (ou très peu) des différentes grandeurs mesurées ( $S_{BET}$ , Volume des pores, perte en eau par TG) et de la morphologie de surface (images MEBE) n'a été observée.



(a) Isothermes d'adsorption du gel de silice

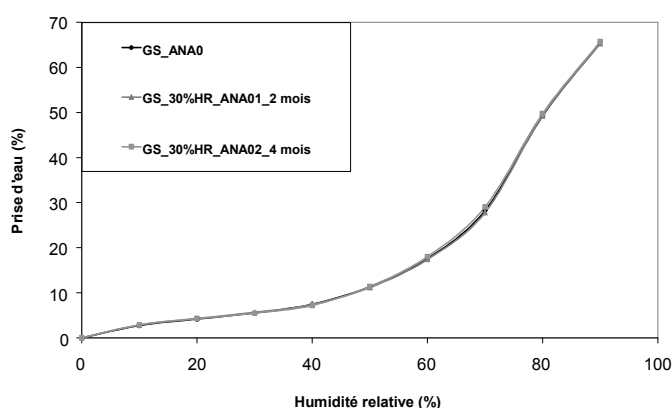


(b) Isothermes d'adsorption des particules enrobées avec 15% de StMg

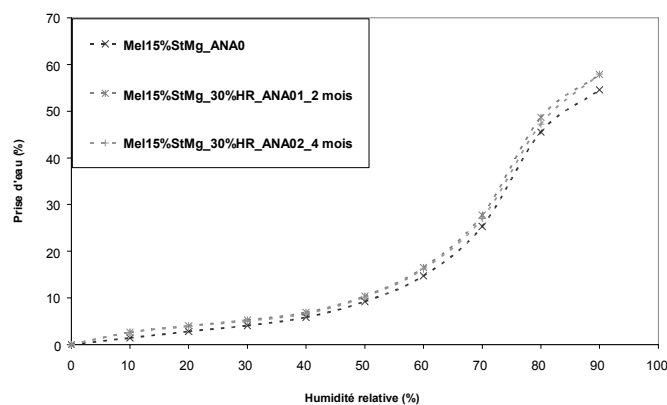
**Figure A. 22 :** Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C du gel e silice seul et des particules enrobées avec 15% de STMg stockés sous HR = 10% ± 2%, T= 23°C ± 2°C

**Echantillon stocké sous humidité relative de 30% ± 3%**

La figure (A.23) présente les isothermes d'adsorption du gel de silice seul (Fig. A.23a) et des particules enrobées (Fig. A.23b) stockés sous humidité relative de 30% ± 3%. Nous pouvons observer, comme pour les échantillons stockés à 10% d'humidité relative, que les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau du gel de silice seul mesurées avant et après 2 mois et 4 mois de stockage se superposent. Une légère différence d'environ 3% entre les quantités totales de vapeur d'eau adsorbées après deux mois et 4 mois de stockage et la quantité totale adsorbée avant stockage des particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg est aussi observée.



(a) Isothermes d'adsorption du gel de silice



(b) Isothermes d'adsorption des particules enrobées avec 15% de StMg

**Figure A. 23 :** Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C du gel de silice seul et des particules enrobées avec 15% de StMg stockés sous HR = 30% ± 3%, T= 22°C ± 2°C

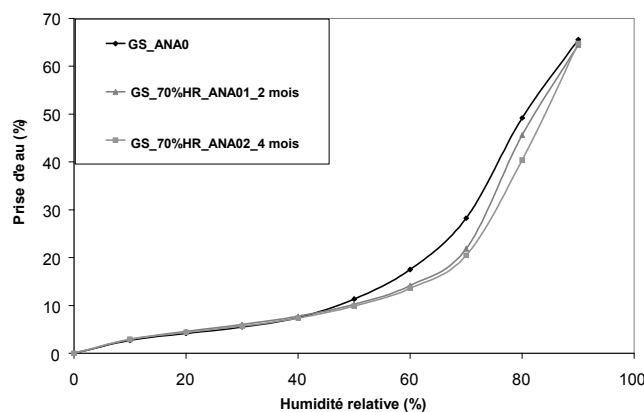
Ces résultats indiquent qu'après 2 mois ou 4 mois de stockage les échantillons n'évoluaient pratiquement plus. Ceci a été aussi observé précédemment dans le chapitre III. En effet, nous avons remarqué par le biais des différentes analyses (MEBE, BET-BJH, TG) que les échantillons stockés à 30% d'humidité relative avaient vieilli après seulement quelques jours



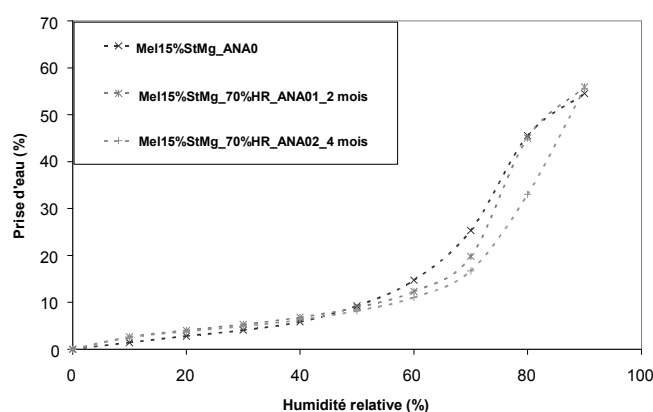
de stockage (~20 jours) en raison de l'adsorption d'humidité à la surface du gel de silice jusqu'à formation de couches d'eau physisorbée. Après 2 mois de stockage, les particules n'évoluaient plus. Le séchage des échantillons à 25°C avant la mesure des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau a eu comme effet l'élimination (Zhuravlev, 2000) des couches d'eau physisorbées à la surface des particules stockées à 30% d'humidité relative. Ce mécanisme étant réversible (Zhuravlev, 2000), l'exposition de la masse séchée à une variation d'humidité relative en présence de groupement silanols à la surface du gel de silice a permis la restauration de ces couches d'eau physisorbées.

### Echantillon stocké sous humidité relative de 70% ± 3%

La figure (A.24) présente les isothermes d'adsorption du gel de silice seul (Fig. A.24a) et des particules enrobées (Fig. A.24b) stockés sous humidité relative de 70% ± 3%.



(a) Isothermes d'adsorption du gel de silice

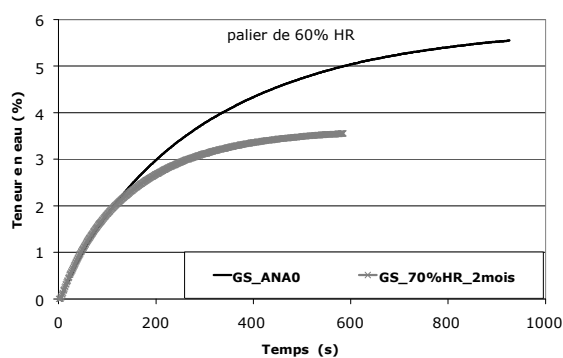


(b) Isothermes d'adsorption des particules enrobées avec 15% de StMg

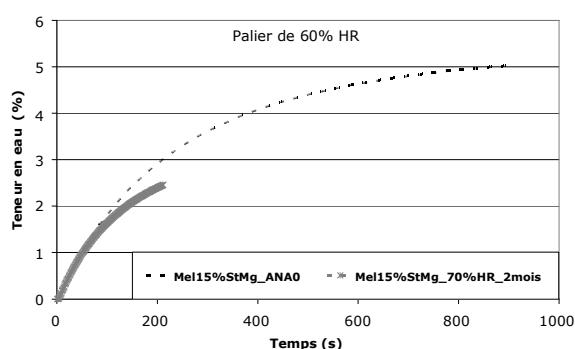
**Figure A. 24 :** Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C du gel de silice seul et des particules enrobées avec 15% de STMg stockés sous HR = 70% ± 3%, T= 23°C ± 2°C

A cette humidité relative de stockage, les échantillons semblent être complètement modifiés. En effet, les isothermes d'adsorption du gel de silice seul et des particules enrobées avec 15% de StMg mesurées après 2 mois et 4 mois de stockage sont différentes des isothermes mesurées avant stockage.

Les cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau des particules stockées à dans ces conditions d'humidité relative ont changé. La figure (A.25) présente un exemple des cinétiques d'adsorption du gel de silice et des particules enrobées pour une humidité relative donnée (60%). Nous pouvons observer que le gel de silice seul (Fig.A.25a) ainsi que les particules enrobées (Fig. A.25b), adsorbent en un temps plus court, de plus faibles quantités de vapeur d'eau jusqu'à atteindre 60% d'humidité relative. Une différence est aussi observée entre les particules enrobées et le gel de silice seul. En effet, les particules de gel de silice enrobées adsorbent beaucoup moins d'eau et le l'humidité de 60% d'humidité relative est atteinte plus rapidement.



(a) gel de silice : cinétique d'adsorption à 60% d'HR



(b) particules enrobées avec 15% de StMg: cinétique d'adsorption à 60% d'HR

**Figure A. 25 :** Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C (60% HR) du gel e silice seul et des particules enrobées avec 15% de StMg stockés sous HR = 70%±3%, T= 23°C±2°C

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que les couches d'eau physisorbées à la surface des particules de gel de silice formées après stockage à 70% n'ont pas été totalement éliminées après le séchage des échantillons à 25°C avant la mesure des isothermes. La surface du gel de silice a en effet, été modifiée après stockage et devient probablement saturée en eau (hydroxylation totale).

Pour les particules enrobées avec 15% StMg, en plus des couches d'eau physisorbées à la surface, la diffusion supposée du StMg dans les pores des particules de gel de silice peut aussi expliquer la différence observée entre les cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau des deux échantillons (Fig. A.25).





**Ecole Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Etienne**

N° d'ordre : 467GP

**Prénom Nom** : Yamina OUABBAS

**Titre de la these**: Dry mechanical Processes to produce particulate composites with controlled use properties. Characterization and stability of a silica gel

**Spécialité** : Process Engineering

**Mots clefs**: Dry Particle coating, mechanical processes, particulate composites, adhesion forces, flowability, stability of coating

**Abstract**

Dry particle coating to change the surface properties and/or functionality of powders appears as a very important for many industries.

In this study the dry coating experiments were performed with three different devices, the Hybridizer (high-speed-dry impact blending coater), the Cyclomix (high shear mixer) and the Turbula mixer. To compare these techniques, a particulate model of powders with very different properties was then chosen. A hydrophilic silica gel powder (SG, 55  $\mu$  m) was treated with different mass ratio of fine particles of a hydrophobic magnesium stearate (MgSt, 5  $\mu$  m).

The surface morphology of the coated silica gel particles were observed by environmental scanning electron microscopy (ESEM). In addition, the phase contrast in tapping mode atomic force microscopy (AFM) analysis revealed how this coating process allows obtaining a discrete dispersion of the MgSt particles onto the surface of silica gel particles. The adhesion forces between the StMg attached to the AFM probe and the different powders were measured in contact mode. The effect of mechanical dry coating on the affinity between the silica gel and water was evaluated by the Sessile drop method and DVS measurements. The flowability modification of silica gel after mechanical treatment was analysed by the Volumeter.

The study of the stability of the coated silica gel particles showed the effect of relative humidity on the aging of the coating. This phenomenon was accompanied by a diminution in the specific pore volume of silica gel. A diffusion mechanism of MgSt from the surface of SG particles into the pores was proposed.

**Ecole Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Etienne**

N° d'ordre : 467GP

**Prénom Nom :** Yamina OUABBAS

**Titre de la thèse :** Procédés mécaniques d'élaboration à sec de particules composites à propriétés d'usage contrôlées. Caractérisation et stabilité d'un gel de silice

**Spécialité :** Génie des Procédés

**Mots clefs :** Enrobage en voie sèche, Procédés mécaniques, particules composites, Forces d'adhésion, coulabilité, affinité vis-à-vis de l'eau, stabilité de l'enrobage.

**Résumé**

L'enrobage des particules pour modifier les propriétés de surface et/ou la fonctionnalité des poudres présente un grand intérêt pour diverses industries.

Dans ce travail trois différents dispositifs, l'Hybridizer (enrobage par impact mécanique élevé), le Cyclomix (mélangeur par cisaillement élevé) et le Turbula, ont été utilisés. Pour comparer ces techniques, un couple modèle de poudres ayant des propriétés très différentes a été alors choisi. À cette fin, une poudre de gel de silice (GS, 55  $\mu\text{m}$ ) hydrophile a été traitée avec de fines particules de stéarate de magnésium (StMg, 5  $\mu\text{m}$ ) hydrophobe dans des proportions massiques variables.

La morphologie de surface des particules de gel de silice enrobées a été examinée par la microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE). L'utilisation de l'AFM en mode contraste de phase mode Tapping a permis de mettre en évidence la présence très localisée du StMg à la surface du gel de silice. Les forces d'adhésion entre du StMg collé à une pointe AFM et les différentes poudres, ont été mesurées en mode contact. L'effet du traitement mécanique sur l'affinité vis-à-vis de l'eau des particules de GS a été évalué par le test de la goutte d'eau posée et la DVS. La modification de la coulabilité du gel de silice après traitement a été analysée par un volumétre.

L'étude de la stabilité des particules de gel de silice enrobées a montré l'effet de l'humidité relative sur le vieillissement de l'enrobage. Ce phénomène est accompagné par une diminution du volume spécifique des pores du GS. Un mécanisme de diffusion du StMg depuis la surface externe des particules de GS vers la surface interne des pores est proposé.