

**UNIVERSITE DE LIMOGES**

ECOLE DOCTORALE Sciences et Ingénierie en Matériaux,

Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA)

FACULTE des Sciences et Techniques de Limoges

**Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS)**

**THESE DE DOCTORAT**

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants céramiques

Présentée et soutenue par :

**Antoine PRINGUET**

Le 18 Janvier 2010 à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges

---

**Granulation d'une poudre d'anatase par voie colloïdale. Etude de formulations pour l'élaboration de sphères poreuses millimétriques.**

---

Thèse dirigée par Mlle Cecile PAGNOUX

**Jury :**

Président de jury :

**Mr Jean-François BAUMARD**      Professeur, ENSCI, SPCTS, Limoges

Rapporteurs :

**Mme Nadine MILLOT**              Professeur, Université de Bourgogne, ICB, Dijon  
**Mme Cathie VIX**                      Directrice de Recherche, ICSI, Mulhouse

Examineurs :

**Mr Serge RAVAINÉ**                  Professeur, Université de Bordeaux, CRPP, Bordeaux  
**Mlle Cecile PAGNOUX**              Professeur, ENSCI, SPCTS, Limoges



*... et au milieu coule une rivière*



## *Remerciements*

Ces travaux de doctorat ont été réalisés au sein du Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de surface (SPCTS), unité mixte de recherche CNRS, et à l'école Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges (ENSCI). Je tiens à en remercier les directeurs, respectivement Monsieur Thierry Chartier et Madame Agnès Smith, pour m'avoir accueilli au sein de leur établissement.

Je remercie Mademoiselle Cécile Pagnoux pour avoir assuré la direction de ce travail de thèse et pour m'avoir apporté ses conseils, ses réflexions et sa disponibilité tout au long de ces trois années.

Je remercie Monsieur Jean-François Baumard pour avoir présidé le jury de la soutenance et j'exprime toute ma gratitude à Madame Cathie Vix, Directrice de Recherche à l'ICSI/CNRS de Mulhouse, et à Madame Nadine Millot, Professeur à l'ICP/CNRS de Dijon, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également Monsieur Serge Ravaine, Professeur au CRPP/CNRS de Bordeaux, pour sa qualité d'examineur.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Messieurs Fabrice Rossignol, Pierre Abélard, Pascual Garcia-Perez et à Madame Claire Peyratout pour leurs aides, leurs disponibilités et pour l'intérêt dont ils ont fait à preuve à mon égard.

Je remercie Ksénia Turlakova et Laure Ramond pour la contribution qu'elles ont apportée à ces recherches lors de leurs Projets de Fin d'Etude.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'aide et la compétence des personnes travaillant au sein du SPCTS et de l'ENSCI. Je leur adresse à tous mes remerciements et plus particulièrement à Sandra Blanchet, Stéphane Garcia, Solange Degot, Gérard Laborderie, Pierre Carles et Bernard Soulestin.

Enfin, j'adresse une pensée particulière aux collègues et amis que j'ai rencontrés au cours de ces années à Limoges. Merci à tous pour les bons moments passés ensemble, j'en garderai un souvenir ému.





---

## Table des matières



# Table des matières

Introduction générale .....	1
<b>Chapitre I. Dispersion d'une poudre d'oxyde en milieu aqueux.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2. Interface oxyde/liquide en milieu aqueux.....</b>	<b>5</b>
<b><i>I.2.1. Origine des charges de surface.....</i></b>	<b>6</b>
<b><i>I.2.2. Modèle de la triple couche.....</i></b>	<b>7</b>
I.2.2.1. Couche compacte de Stern.....	8
I.2.2.2. Adsorption non spécifique. Couche diffuse.....	9
<b><i>I.2.3. La théorie D.L.V.O.....</i></b>	<b>13</b>
I.2.3.1. Le potentiel de van der Waals.....	14
I.2.3.2. Le potentiel électrostatique .....	14
I.2.3.3. Le potentiel D.L.V.O. ....	15
I.2.3.4. Discussion sur le potentiel D.L.V.O. ....	16
<b><i>I.2.4. Dispersion de suspensions par ajout de dispersants.....</i></b>	<b>17</b>
I.2.4.1. Dispersion de suspensions concentrées .....	17
I.2.4.2. Dispersion de suspensions diluées .....	20
<b>I.3. Comportement de l'oxyde de titane en milieu aqueux.....</b>	<b>22</b>
<b><i>I.3.1. Présentation de la poudre d'anatase .....</i></b>	<b>22</b>
<b><i>I.3.2. Propriétés électrocinétiques.....</i></b>	<b>24</b>
<b><i>I.3.3. Conclusion.....</i></b>	<b>26</b>
<b>I.4. La photocatalyse.....</b>	<b>27</b>
<b>Chapitre II. Adsorption de polyélectrolytes anionique (PSS) et cationique (chitosan) à la surface de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>30</b>
<b>II.1. Introduction.....</b>	<b>31</b>
<b>II.2. Interaction TiO<sub>2</sub> / polyélectrolyte anionique.....</b>	<b>31</b>
<b><i>II.2.1. Le Poly (Styrène -4-Sulfonate) de Sodium : PSS.....</i></b>	<b>31</b>
<b><i>II.2.2. Adsorption du PSS à la surface de TiO<sub>2</sub>.....</i></b>	<b>32</b>
<b><i>II.2.3. Propriétés électrocinétiques.....</i></b>	<b>34</b>

<b>II.2.4.</b>	<b>Analyse granulométrique.....</b>	<b>36</b>
<b>II.2.5.</b>	<b>Le poly(styrène -4-sulfonate) de sodium en tant que dispersant.....</b>	<b>37</b>
<b>II.2.6.</b>	<b>Propriétés rhéologiques des suspensions .....</b>	<b>40</b>
II.2.6.1.	Etude de suspensions concentrées à 7 % vol .....	40
II.2.6.2.	Etude de suspensions concentrées à 3 % vol .....	43
II.2.6.3.	Conclusion .....	45
<b>II.2.7.</b>	<b>Conformation des molécules de PSS à la surface de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>46</b>
II.2.7.1.	Grandeurs caractéristiques des polymères en solution .....	46
II.2.7.2.	Effet d'écran des charges électriques. Longueur de persistance.....	48
II.2.7.3.	Conformation du PSS en solution diluée .....	49
II.2.7.4.	Taux de recouvrement de la surface de TiO <sub>2</sub> par les molécules de PSS.....	50
<b>II.3.</b>	<b>Interactions TiO<sub>2</sub> / polyélectrolyte cationique.....</b>	<b>51</b>
<b>II.3.1.</b>	<b>Le chitosan .....</b>	<b>51</b>
<b>II.3.2.</b>	<b>Adsorption du chitosan à la surface de TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>52</b>
<b>II.3.3.</b>	<b>Interactions chitosan/PSS. ....</b>	<b>55</b>
II.3.3.1.	Complexes de polyélectrolytes (CPE) .....	55
II.3.3.2.	Suspensions d'anatase mixtes PSS/chitosan.....	58
<b>II.4.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>62</b>

### **Chapitre III. Utilisation d'additifs organiques pour la granulation par voie colloïdale 64**

<b>III.1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>65</b>
<b>III.2.</b>	<b>Méthodes de granulation des poudres.....</b>	<b>65</b>
<b>III.2.1.</b>	<b>Granulation par voie humide .....</b>	<b>66</b>
<b>III.2.2.</b>	<b>Granulation par atomisation d'une suspension .....</b>	<b>69</b>
<b>III.2.3.</b>	<b>Granulation par voie colloïdale. Synthèse des travaux de P. Garcia-Perez.....</b>	<b>71</b>
III.2.3.1.	Introduction.....	71
III.2.3.2.	Hétérocoagulation Alumine - Silice.....	72
III.2.3.3.	Agglomération du système mixte Alumine - Silice.....	75
III.2.3.4.	Caractérisation des granules .....	77
<b>III.2.4.</b>	<b>Discussion sur les trois méthodes de granulation.....</b>	<b>78</b>
<b>III.3.</b>	<b>Granulation par voie colloïdale de la poudre d'oxyde de titane A-K-1 .....</b>	<b>79</b>
<b>III.3.1.</b>	<b>Formulations à base de PSS.....</b>	<b>80</b>
III.3.1.1.	Influence de la concentration en PSS.....	80
III.3.1.2.	Influence du pH.....	81
III.3.1.3.	Influence de la vitesse de rotation.....	82
<b>III.3.2.</b>	<b>Formulations à base de chitosan.....</b>	<b>82</b>
<b>III.3.3.</b>	<b>Interaction des grains en suspension avec la paroi du flacon .....</b>	<b>84</b>
<b>III.3.4.</b>	<b>Formulations à base de PSS et de chitosan .....</b>	<b>84</b>
III.3.4.1.	Influence de la concentration en chitosan.....	84

III.3.4.2.	Caractéristiques des suspensions .....	86
III.3.5.	<i>Schématisation macroscopique du procédé</i> .....	87
III.3.6.	<i>Evolution granulométrique au cours du procédé</i> .....	88
III.4.	<b>Caractérisation des granules</b> .....	91
III.4.1.	<i>Homogénéité</i> .....	91
III.4.2.	<i>Séchage et Consolidation</i> .....	91
III.4.3.	<i>Influence de la formulation sur la fissuration des granules</i> .....	93
III.5.	<b>Conclusion</b> .....	95
Chapitre IV.	<b>Elaboration de sphères poreuses par granulation en voie colloïdale</b> ....	97
IV.1.	<b>Introduction</b> .....	98
IV.2.	<b>Elaboration de céramiques poreuses, utilisation d'une phase sacrificielle</b> .....	98
IV.2.1.	<i>Matières premières pour l'élaboration de sphères poreuses</i> .....	101
IV.2.1.1.	Phase sacrificielle.....	101
IV.2.1.2.	Sol d'hydroxyde d'aluminium .....	102
IV.3.	<b>Agglomération de la suspension mixte TiO<sub>2</sub>/latex</b> .....	103
IV.3.1.	<i>Propriétés électrocinétiques des suspensions</i> .....	103
IV.3.2.	<i>Caractérisation MEB</i> .....	106
IV.4.	<b>Granulation par voie colloïdale des suspensions mixtes TiO<sub>2</sub>-Latex</b> .....	108
IV.4.1.	<i>Formulations sans latex</i> .....	108
IV.4.1.1.	Influence du pourcentage d'hydroxyde d'aluminium.....	108
IV.4.1.2.	Caractérisation des billes .....	109
IV.4.2.	<i>Formulations mixtes TiO<sub>2</sub>-Latex</i> .....	110
IV.4.2.1.	Détermination de la teneur en latex maximum .....	110
IV.4.2.2.	Caractérisation de la microstructure des granules mixtes .....	111
IV.4.2.3.	Caractérisation de la porosité multiéchelle .....	116
IV.4.2.4.	Influence de la taille des microsphères de latex.....	118
IV.5.	<b>Etude du séchage des sphères</b> .....	119
IV.6.	<b>Utilisation du chitosan comme agent agglomérant</b> .....	121
IV.7.	<b>Conclusion</b> .....	124
	<b>Conclusion générale</b> .....	125
	<b>Bibliographie</b> .....	129

<b>Annexes .....</b>	<b>139</b>
Mesure de potentiel zêta .....	139
Mesure de la distribution granulométrique d'une poudre en suspension .....	147
Test de sédimentation .....	151
Rhéologie. Principe du rhéomètre à contrainte imposée .....	152
Analyse chimique élémentaire .....	156
Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (I.C.P).....	156
Mesure de porosité par analyse d'images .....	158
Microscopie électronique à balayage.....	160
Détermination de surface spécifique et de mésoporosité.....	164
Caractérisation de l'activité photocatalytique : dégradation du bleu de méthylène .....	169



---

## Introduction générale



## *Introduction générale*

De nombreux procédés de mise en forme des céramiques reposent sur la mise en suspension de particules minérales dans un liquide aqueux ou organique. La réussite de ces procédés est conditionnée par le comportement de la suspension : la maîtrise de l'état de dispersion permet aussi bien de contrôler les propriétés rhéologiques que l'arrangement des particules à l'origine des propriétés intrinsèques du matériaux (microstructure, porosité, propriétés mécaniques...). La maîtrise, ou l'optimisation, d'un procédé de mise en forme de céramique par voie liquide est donc liée à l'étude des interactions à l'interface solide/liquide. Les composants denses à architecture complexe sont généralement obtenus à l'aide de techniques nécessitant des suspensions à teneur en solide élevée. Pour cela, la maîtrise de la dispersion des poudres dans le liquide est indispensable. Pour des poudres submicroniques, les travaux de recherche des quinze dernières années [1-5] relatifs aux interactions entre les additifs et les surfaces d'oxydes ont permis de définir toute une gamme de dispersants adaptée à chaque type de poudre et à chaque procédé. Ces dispersants de nature organique se différencient suivant la taille de la molécule, la flexibilité de la chaîne carbonée et les groupements fonctionnels.

Dans le cadre de la mise en forme de poudres fines à surface spécifique élevée, de fortes teneurs en solide sont possibles mais nécessitent la synthèse sur mesure d'additifs spécifiques qui prennent en compte l'occupation de la couche d'hydratation [7]. Une voie alternative pour mettre en forme ces poudres repose sur des mécanismes d'agglomération. Cette approche exige souvent un milieu dilué, elle est très séduisante parce qu'elle intègre la notion de « construction » si possible contrôlée. Ceci peut se faire en maîtrisant les propriétés de surface des grains et en prenant en compte la nature chimique des matériaux, la taille des grains et la surface spécifique de la poudre. La formation de cristaux colloïdaux, par exemple, peut être effectuée selon cette voie [6].

Dans le domaine des céramiques, une des dernières innovations sur ce thème s'appuie sur l'agglomération par hétérocoagulation de poudres d'oxydes en suspension aqueuse. Plusieurs études concernant les formulations, les interactions entre surfaces et la structuration des agglomérats ont été réalisées [8-11]. Dans un travail de thèse précédent [12], l'étude des interactions entre des particules d'alumine ( $d_{50} = 400$  nm) et de silice ( $d_{50} = 25$  nm) en milieu aqueux a montré que la polarité opposée des charges de surface conduit à l'hétérocoagulation de ces deux oxydes en suspension. La silice s'adsorbe sur la surface de l'alumine et un

rapport massique adapté ( $1 < R < 5,5 \%$ ) permet d'agglomérer les grains par diminution de la charge électrostatique.

L'innovation s'est poursuivie avec le développement d'un procédé de mise en forme par granulation en voie colloïdale [12]. Le principe consiste à induire, sous l'effet d'un mouvement de rotation des échantillons, la coalescence des agglomérats en forçant leurs surfaces à interagir par contacts réciproques. En sélectionnant la formulation, la coalescence conduit à l'élaboration d'objets sphériques homogènes en taille et en forme.

Le processus de croissance dépend des mêmes paramètres que l'hétérocoagulation : la concentration en silice et en électrolytes. Lorsque la quantité en silice est inadaptée ou lorsque la quantité d'ions en solution est suffisamment élevée pour former un écran aux charges de surface, l'attraction entre les agglomérats diminue et leur croissance est bloquée. Cette méthode de mise en forme de suspensions colloïdales ne nécessite aucun équipement lourd et les objets sont directement produits au sein du milieu suspensif. Les sphères obtenues sont suffisamment cohésives pour être extraites du liquide et séchées mais elles présentent des défauts internes dus à leur faible compacité. Sous l'effet des forces capillaires, les grains migrent vers la surface au cours de l'étape de séchage et la formation de fissures est observée. L'application de tels objets n'est donc pas envisageable dans les domaines du broyage ou des traitements de surface. La distribution homogène en forme et en taille des sphères peut en revanche intéresser les domaines de la catalyse et de la filtration à condition de pouvoir mettre en forme des poudres fines ayant des surfaces spécifiques élevées ( $\geq 100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Le système d'additifs devra être choisi de façon à ne pas ajouter d'impuretés à la matière première.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit concerne le développement du procédé de granulation par voie colloïdale et notamment son utilisation pour la mise en forme d'une poudre de  $\text{TiO}_2$  (sous la forme cristalline anatase) à surface spécifique élevée, avec des additifs organiques utilisés comme agent agglomérant. Ce procédé de granulation est récent et ces travaux s'inscrivent dans le cadre de la compréhension des mécanismes à l'origine de la croissance des agglomérats.

Dans une première partie, les aspects théoriques des interactions entre les particules d'oxyde en suspension aqueuse ainsi que l'utilisation de polyélectrolytes dispersants sont abordés puis la matière première minérale, l'oxyde de titane sous la variété allotropique anatase, est caractérisée.

Le deuxième chapitre aborde les interactions entre l'oxyde de titane en suspension et deux polyélectrolytes : le poly (styrène -4-sulfonate) de sodium (PSS) et le chitosan. Ces

molécules sont celles utilisées comme agent agglomérant pour le procédé de granulation, la caractérisation des interactions est orientée vers l'étude de l'état d'agglomération des grains via les propriétés électrocinétiques et rhéologiques.

Le troisième chapitre est consacré à la croissance des agglomérats lorsque l'échantillon est soumis à un mouvement de rotation. La concentration des deux additifs est étudiée dans le but de déterminer les formulations adaptées au procédé de granulation par voie colloïdale. L'influence des additifs sur les propriétés des objets est également caractérisée.

Le quatrième et dernier chapitre s'intéresse à la mise en forme de granules à porosité contrôlée à partir de systèmes mixtes  $\text{TiO}_2$ /particules organiques (latex). Les formulations sont déterminées d'après les propriétés électrocinétiques des suspensions. Le principe de formation des granules repose sur l'agglomération d'une suspension de particules minérales et organiques codispersées.





# Chapitre I

---

Dispersion d'une poudre d'oxyde en milieu aqueux



# Chapitre I. Dispersion d'une poudre d'oxyde en milieu aqueux

<b>I.1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.</b>	<b>Interface oxyde/liquide en milieu aqueux.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.1.</b>	<b><i>Origine des charges de surface.....</i></b>	<b>6</b>
<b>I.2.2.</b>	<b><i>Modèle de la triple couche.....</i></b>	<b>7</b>
I.2.2.1.	Couche compacte de Stern.....	8
I.2.2.2.	Adsorption non spécifique. Couche diffuse.....	9
<b>I.2.3.</b>	<b><i>La théorie D.L.V.O.....</i></b>	<b>13</b>
I.2.3.1.	Le potentiel de van der Waals.....	14
I.2.3.2.	Le potentiel électrostatique.....	14
I.2.3.3.	Le potentiel D.L.V.O. ....	15
I.2.3.4.	Discussion sur le potentiel D.L.V.O. ....	16
<b>I.2.4.</b>	<b><i>Dispersion de suspensions par ajout de dispersants.....</i></b>	<b>17</b>
I.2.4.1.	Dispersion de suspensions concentrées.....	17
I.2.4.2.	Dispersion de suspensions diluées.....	20
<b>I.3.</b>	<b>Comportement de l'oxyde de titane en milieu aqueux.....</b>	<b>22</b>
<b>I.3.1.</b>	<b><i>Présentation de la poudre d'anatase.....</i></b>	<b>22</b>
<b>I.3.2.</b>	<b><i>Propriétés électrocinétiques.....</i></b>	<b>24</b>
<b>I.3.3.</b>	<b><i>Conclusion.....</i></b>	<b>26</b>
<b>I.4.</b>	<b>La photocatalyse.....</b>	<b>27</b>

## I.1. Introduction

Une suspension est dite colloïdale lorsque les particules qui la composent sont à la fois suffisamment grandes pour présenter une structure propre et suffisamment petites pour être soumises au mouvement brownien. Les peintures composées de pigments minéraux dispersés dans un milieu aqueux ou huileux en sont des exemples courants. La taille des particules répondant à ces critères, généralement fixée entre 1nm et 1 $\mu$ m, génère des surfaces spécifiques élevées. Le comportement des suspensions colloïdales est gouverné par les propriétés de surface et par les interactions entre les particules.

Lors de l'introduction d'une poudre d'oxyde dans un milieu aqueux, une charge électrostatique se développe à la surface des particules [14]. Cette charge génère les interactions électrostatiques qui conditionnent l'état d'agglomération de la suspension. Depuis le début du XXe siècle, plusieurs modèles théoriques permettent d'établir un bilan des forces entre les particules au sein du milieu suspensif. Le plus couramment utilisé est le modèle de D.L.V.O. (Derjaguin, Landau, Verney, Overbeek) qui établit un bilan des forces et permet de décrire le potentiel d'interaction entre deux particules en suspension [13-17].

Dans ce chapitre, les aspects théoriques de l'interaction entre les particules et le milieu suspensif sont abordés dans le cadre des mécanismes de formation de la charge de surface des particules d'oxyde et des conditions de stabilité des suspensions aqueuses. Ensuite, la matière première utilisée durant ces travaux de doctorat (l'oxyde de titane) est présentée et caractérisée.

## I.2. Interface oxyde/liquide en milieu aqueux

Lors de la mise en suspension aqueuse d'une poudre d'oxyde, la chimie à l'interface solide/liquide est gouvernée par deux phénomènes : une hydratation qui permet aux atomes de surface de compléter leur coordinence et l'apparition de charges électriques qui entraîne une réorganisation importante des molécules d'eau et des espèces chargées présentes au voisinage des particules. En compétition à cela, l'agitation thermique tend à redistribuer les charges dans tout l'espace disponible. Ces phénomènes conduisent à l'apparition de couches électriquement perturbées.

### I.2.1. Origine des charges de surface

Au même titre qu'un plan de macle, la surface des particules peut être considérée comme un défaut cristallin dans le sens où la structure périodique du réseau prend fin. Les atomes de surface, privés de leur plus proches voisins, présentent un déficit de coordinence et se retrouvent dans un état métastable. En atmosphère humide ou en solution aqueuse, les atomes de surface ont la possibilité de compléter leur coordinence par réaction avec les molécules d'eau [18]. Ce phénomène est connu sous le nom d'hydratation de surface (figure 1.1).

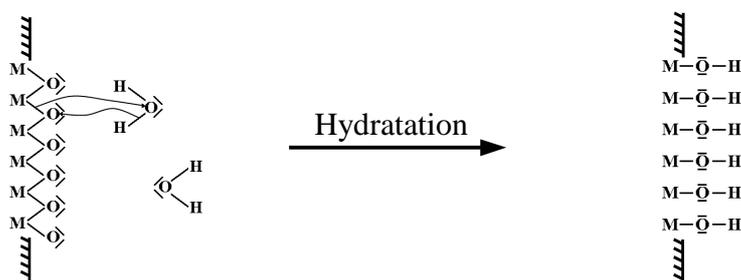
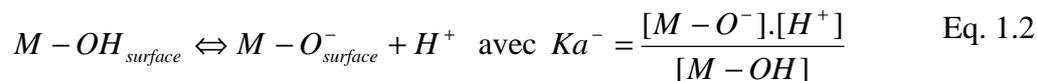
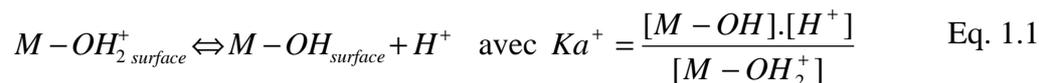


Figure 1.1 : Chimisorption des molécules d'eau à la surface d'une poudre d'oxyde

Les groupements hydroxyles ainsi formés présentent des propriétés acido-basiques qui sont à l'origine de la charge de surface des particules [19]. Selon les conditions de pH, les équilibres suivants interviennent :



La charge électrique superficielle ( $\sigma_0$ ) développée peut être négative, positive ou nulle. Son expression est la suivante :

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} \left( [M-OH_{2\text{ surf}}^+] - [M-O_{\text{surf}}^-] \right) \quad (\text{C.cm}^{-2}) \quad \text{Eq. 1.3}$$

où : A est l'aire superficielle ( $\text{cm}^2.\text{l}^{-1}$ ), F la constante de Faraday ( $96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ) et [] la concentration des sites chargés de la surface ( $\text{mol.l}^{-1}$ )

Chaque oxyde présente une valeur de pH caractéristique pour laquelle la charge globale développée à la surface des particules est nulle. Cette valeur, appelée Point de Charge

Nulle (PCN), caractérise donc globalement le caractère acido-basique de la surface de la poudre. A  $pH < PCN$ , les sites hydroxyles de surface adsorbent des protons et créent des groupements  $M - OH_{2\ surface}^+$ , la charge est positive. A  $pH > PCN$ , la désorption des protons est favorisée et les sites de surface développent des groupements  $M - O_{surface}^-$ , la charge est alors négative. Plus le pH est éloigné du PCN, plus la densité de groupements ionisés est importante. Les équilibres des équations 1.1 et 1.2 définissent le PCN de l'oxyde selon l'expression suivante :

$$PCN = \frac{1}{2}(pKa^- + pKa^+) \quad \text{Eq. 1.4}$$

La valeur du PCN est directement liée à la nature de l'oxyde, notamment à la polarisation des groupes de surface par le cation métallique : plus le pouvoir polarisant de ce cation est important, plus les électrons de la liaison  $O - H$  sont délocalisés vers l'atome d'oxygène. La désorption des protons est alors favorisée et le PCN est acide. Le tableau 1.2 présente la valeur moyenne des PCN de différentes poudres d'oxydes.

Oxydes	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α)	MgO
PCN	2	5,5	6	9	12,5

Tableau 1.2 : Valeur moyenne des PCN de différentes poudres d'oxydes [19]

La charge superficielle peut s'annuler de deux façons différentes :

- par l'absence de charges positives ou négatives à la surface de l'oxyde. Tous les groupes de surface sont alors dans leur configuration neutre
- par la présence d'un nombre égal de charges positives et négatives.

La différence entre ces deux notions relève de la fraction de sites ionisés lorsque la charge nette est nulle. Cette fraction dépend des forces relatives des couples  $[MOH_2^+ / MOH]$  et  $[MOH / MO^-]$ , elle peut donc être évaluée à partir de leur pKa :

$$pKa^- - pKa^+ = \Delta pKa = \log\left(\frac{[MOH]^2}{[MOH_2^+][MO^-]}\right) \quad \text{Eq. 1.5}$$

Si  $\Delta pKa$  est élevé ( $> 3$ ), comme c'est le cas pour la plupart des oxydes, l'espèce majoritaire est MOH et le nombre de groupements ionisés tend vers 0.

### I.2.2. Modèle de la triple couche

Dans la pratique, la situation où les particules sont en suspension dans de l'eau pure est rare, dans la quasi-totalité des cas, des électrolytes sont présents en solution. La charge de

surface des particules perturbe alors fortement la distribution de ces ions présents dans le milieu. La surface attire les ions de charge opposée (contre-ions) et repousse ceux de même charge (co-ions). A ces forces coulombiennes s'ajoutent les effets de l'agitation thermique qui tendent à distribuer les ions dans tout l'espace disponible et à détruire l'ordre établi par les forces électrostatiques. Cela conduit à la formation de couches électriques qui régissent les phénomènes à l'interface entre la phase dispersée et le milieu environnant. Le modèle de la triple couche permet de décrire la répartition des ions du milieu autour des particules chargées.

### I.2.2.1. Couche compacte de Stern

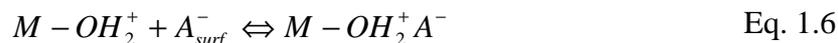
#### **Solvation des particules d'oxydes**

Les interactions entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles  $M - OH$  de la surface des particules sont responsables d'un effet structurant sur le liquide. L'arrangement des molécules d'eau au voisinage proche de la surface est différent de celui qui existe au sein du liquide. Plusieurs couches d'eau sont ainsi physisorbées et immobilisées autour des particules par l'intermédiaire d'un réseau de liaisons hydrogènes. L'épaisseur de cette couche d'hydratation dépend de la nature de l'oxyde, notamment de la polarisation des cations de surface. Cette couche fortement structurée est appelée « couche compacte de Stern ». Son épaisseur est généralement de l'ordre d'une dizaine d'angströms [20].

#### **Adsorption spécifique**

Certain ions présents dans le liquide montrent une affinité particulière pour la surface, ils s'en approchent davantage que les autres. Ce sont des ions structurants, fortement hydratés, qui pénètrent dans la couche la plus ordonnée du solvant parce qu'ils préservent l'ordre local du milieu. Ces ions sont dits spécifiquement adsorbés pour indiquer qu'il sont localisés dans la couche compacte de Stern fortement structurée et qu'ils neutralisent partiellement la charge de surface des particules. On leur assigne un plan moyen  $\beta$  identifié comme le plan interne de Helmholtz (IHP) et porteur d'une densité de charge  $\sigma_\beta$  (figure 1.3). La distance entre le plan IHP et le plan 0 est de l'ordre d'un rayon ionique (de l'ordre de l'angström). Généralement, l'adsorption spécifique et les interactions électrostatiques vont dans le même sens, c'est à dire l'adsorption de cations sur une surface négative et celle d'anions sur une surface positive. Ces ions sont supposés former des complexes avec les sites

de surface, assimilables à des paires d'ions, mais sans qu'un type particulier de liaison soit défini. On retrouve les équilibres suivants :



Les groupements de surface  $M - OH_2^+$  et  $M - O^-$  interviennent à la fois dans les équilibres acido-basiques et dans les équilibres d'adsorption spécifique. Il y a compétition et déplacement des équilibres, cela affecte la charge de surface. Le calcul des charges  $\sigma_0$  et  $\sigma_\beta$  devient :

$$\sigma_0 = F/A \left( [M - OH_2^+] + [M - OH_2^+ A^-] - [M - O^-] - [M - O^- C^+] \right) \quad \text{Eq. 1.8}$$

$$\sigma_\beta = F/A \left( [M - O^- C^+] - [M - OH_2^+ A^-] \right) \quad \text{Eq. 1.9}$$

Puisque l'adsorption spécifique intervient directement sur la charge de surface  $\sigma_0$ , elle peut modifier la valeur du PCN, que ce soit par effet d'écran de la charge de surface initiale ou par contribution à cette charge. Par exemple, l'adsorption spécifique de cations au voisinage d'une surface chargée négativement forme un écran électrostatique et favorise l'adsorption d'ions  $OH^-$  par rapport à l'adsorption de protons. Par suite, le charge  $\sigma_0$  augmente et un pH plus bas est requis pour l'annuler : le PCN diminue. De façon symétrique, l'adsorption d'anions sur une surface chargée positivement augmente le PCN de l'oxyde.

#### I.2.2.2. Adsorption non spécifique. Couche diffuse

Les charges de surface ne sont pas entièrement compensées par l'adsorption spécifique, une zone électriquement perturbée est observée à la périphérie des particules. Les ions de charge opposée à la charge apparente ( $\sigma_0 + \sigma_\beta$ ) sont attirés par interactions électrostatiques au voisinage de la surface. Ces ions ne pénètrent pas dans la couche fortement structurée du solvant et ne sont liés à la surface que de manière très faible, l'énergie d'adsorption chimique est pratiquement nulle. La compétition entre l'attraction électrostatique et l'agitation thermique provoque leur distribution en une couche diffuse dans le solvant. Cette zone électrique perturbée est appelée « couche diffuse » ou « couche de Gouy-Chapman » [21]. L'épaisseur de cette dernière, typiquement égale à une dizaine de nanomètres, caractérise la portée des interactions électrostatiques entre les particules et donc la dispersion de la suspension. Sa dimension est appelée longueur de Debye-Hückel ( $\kappa^{-1}$ ) et peut être calculée à partir de l'expression suivante :

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon k_B T} \sum_i n_i z_i^2} \quad (\text{\AA}^{-1}) \quad \text{Eq. 1.10}$$

où  $e$  est la charge élémentaire,  $\epsilon$  la constante diélectrique du solvant,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $n_i$  et  $z_i$  représentent respectivement la densité volumique de charge et la valence de l'espèce  $i$ .

La longueur de la couche diffuse dépend donc principalement de la concentration des ions dans le milieu. Elle s'exprime en fonction de la force ionique  $I$  :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (\text{mol.l}^{-1}) \quad \text{Eq. 1.11}$$

avec  $z_i$  la charge de l'espèce ionique  $i$  et  $C_i$  sa concentration.

En milieu aqueux et pour une température de 25°C, l'expression de la longueur de Debye-Hückel se simplifie sous la forme :

$$\kappa = 0,239\sqrt{I} \quad \text{Eq. 1.12}$$

La limite entre la couche de Stern et la couche diffuse est définie par le plan externe de Helmholtz (OHP). D'un point de vue physique, ce plan caractérise la transition entre le solvant structuré solidaire des déplacements de la particule et le solvant libre de viscosité normale. Ce plan est assimilé au plan de glissement. La figure 1.3 schématise l'influence de la charge de surface d'une particule sur la répartition des ions du milieu

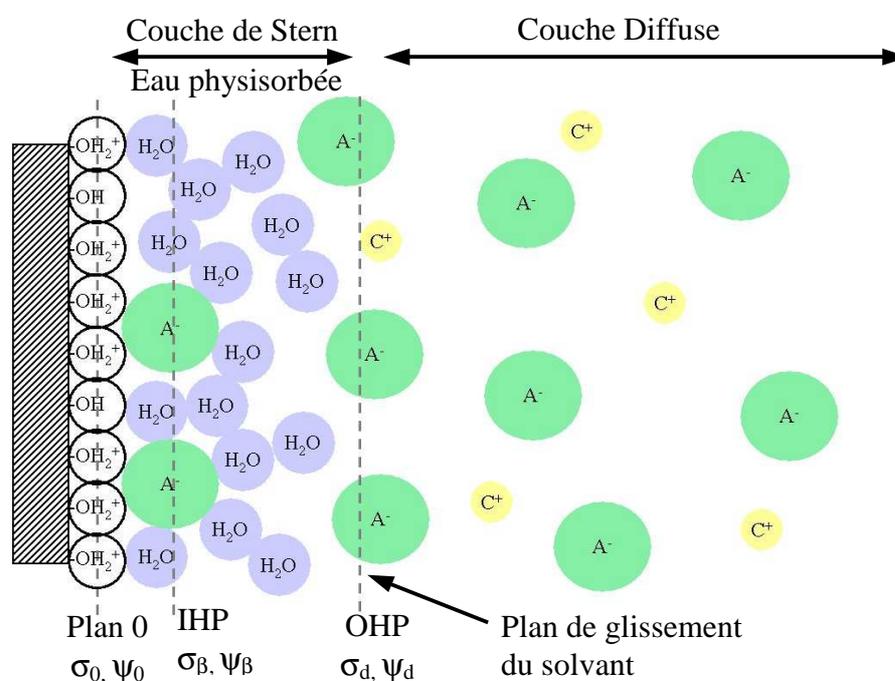


Figure 1.3 : Représentation schématique de l'interface oxyde-solution

**Remarque** : La modification de la répartition des ions dans le milieu est parfois décrite dans la littérature par le modèle dit de la « double couche ». Ce modèle, proche du modèle de la triple couche, considère la couche de Stern vide d'ions, donc ne prend pas en compte l'adsorption spécifique d'ions. La charge de surface est alors entièrement compensée par les ions de la couche diffuse.

### Evolution du potentiel au sein de la couche de Stern

Le potentiel électrique  $\Psi$  correspond à l'énergie potentielle liée à une charge électrique statique, il définit l'état électrique en un point de l'espace et est mesuré en volt.

A l'intérieur de la couche de Stern, les ions sont supposés résider sur des plans distincts, l'évolution du potentiel électrique entre la surface et l'IHP, puis entre l'IHP et l'OHP est alors schématiquement représenté de façon linéaire (figure 1.4). Cette couche est donc généralement assimilée à deux condensateurs et l'on peut écrire :

$$\Psi_0 - \Psi_\beta = \frac{\sigma_0}{C_1} \quad \text{Eq. 1.13}$$

$$\Psi_d - \Psi_\beta = \frac{\sigma_d}{C_2} \quad \text{Eq. 1.14}$$

où  $\Psi_i$  correspond au potentiel électrique au plan de charge  $i$  et  $C_1$  et  $C_2$  représentent respectivement les capacités entre la surface et l'IHP puis entre l'IHP et l'OHP

### Evolution du potentiel au sein de la couche diffuse

Les modèles développés par Gouy et Chapman permettent de décrire la distribution des ions dans la couche diffuse. Leurs calculs sont fondés sur l'équation de Poisson qui traduit la relation entre la densité de charge  $\rho$  et le potentiel électrique  $\Psi$  :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad \text{Eq. 1.15}$$

où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du solvant.

Lorsque le système est à l'équilibre, la formule de Boltzmann permet de lier la concentration en ions au potentiel électrique local :

$$n_i(x) = n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi(x)}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 1.16}$$

avec  $e$  la charge électronique élémentaire,  $z_i$  la valence des ions  $i$ ,  $n_i(x)$  leur concentration à une distance  $x$ ,  $\Psi(x)$  le potentiel électrique à cette distance  $x$  et  $n_{i0}$  la concentration en ions  $i$  dans la solution.

Dans le cas d'électrolytes symétriques, i.e. lorsque les cations et les anions sont de même valence, la densité de charge est donnée par :

$$\rho = ze(n_+ - n_-) = -2zen_0 \sinh\left(\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 1.17}$$

où  $n_+$  est la concentration en cation et  $n_-$  la concentration en anions. Le bilan des équations précédentes permet d'obtenir l'équation dite de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = \frac{2zen_0}{\epsilon} \sinh\left(\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 1.18}$$

En tenant compte des conditions aux limites suivantes :

$\Psi(x) = \Psi_d$  quand  $x = \delta$  ;  $\delta$  = épaisseur de la couche de Stern et  $\Psi_d$  potentiel électrique au plan externe de Helmholtz

$\Psi(x) = 0$  lorsque  $x \rightarrow \infty$

On obtient finalement :

$$\Psi(x) = \frac{2k_B T}{\epsilon} \ln\left(\frac{1 + B \exp[-\kappa(x - \delta)]}{1 - B \exp[-\kappa(x - \delta)]}\right) \quad \text{Eq. 1.19}$$

où  $B$  est un paramètre dépendant du potentiel  $\Psi_d$  au plan externe de Helmholtz et de la température,  $\kappa$  est l'inverse de la longueur de Debye.

### **Influence de la force ionique**

La force ionique  $I$  (équation 1.11) a un impact majeur sur l'évolution du potentiel électrique. Cette grandeur caractérise la capacité du milieu à accommoder la charge développée à la surface des particules. L'influence de la force ionique est présente à plusieurs niveaux. Premièrement, à l'intérieur de la couche de Stern : plus la concentration en ions est élevée, plus l'adsorption spécifique est grande et donc plus la différence de potentiel entre  $\Psi_0$  et  $\Psi_d$  est grande. Deuxièmement, l'augmentation de la concentration en ions dans la solution entraîne une compression de la couche diffuse, en effet plus  $I$  augmente, plus la longueur de Debye-Hückel qui caractérise la portée de cette couche diminue (équation 1.10). Lorsque la concentration en électrolytes est faible, la double couche est donc étendue et l'énergie répulsive augmente (figure 1.4).

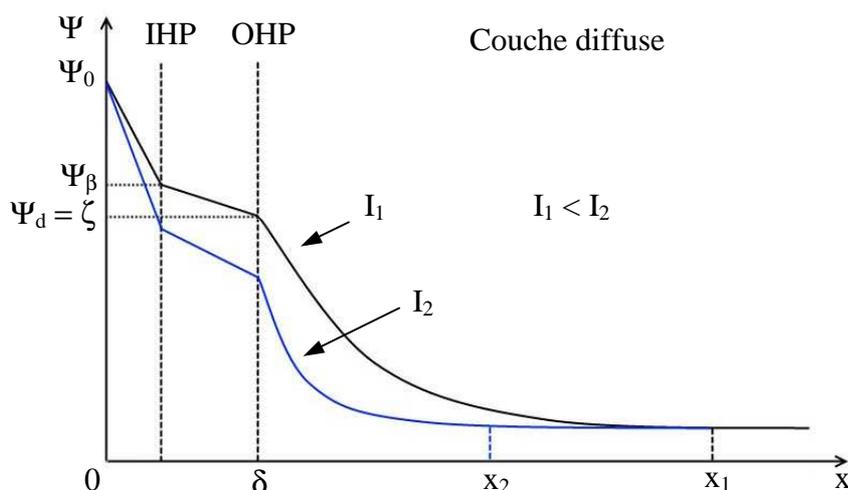


Figure 1.4. Evolution du potentiel électrique, portée des interactions électrostatiques pour deux forces ioniques différentes

### Le potentiel zêta

Les techniques expérimentales de mesure de la charge de surface d'une particule (annexe 1) reposent sur l'analyse de la mobilité électrophorétique qui correspond à la réponse d'une particule chargée sous l'action d'un champ électrique. L'amplitude du mouvement des particules induit par un courant sinusoïdal est proportionnelle à la charge de surface. Le seul potentiel électrique mesurable est donc le potentiel au plan de glissement du solvant, celui-ci est appelé potentiel électrocinétique zêta :  $\zeta$ . Ce potentiel est généralement assimilé au potentiel  $\Psi_d$  du plan externe de Helmholtz de la théorie de la triple couche. Le potentiel électrique  $\Psi_0$  à la surface des particules n'est pas mesurable expérimentalement.

Selon les variations des charges  $\sigma_\beta$  et  $\sigma_d$ , des valeurs identiques de potentiels zêta peuvent être observées pour des charges de surface  $\sigma_0$  différentes. Le Point IsoElectrique (PIE) correspond au pH pour lequel le potentiel zêta est nul. Dans ces conditions, les particules avec les espèces adsorbées à leur surface ne sont pas affectées par un champ électrique externe. De part sa définition, le PIE doit être différencié du PCN.

### I.2.3. La théorie D.L.V.O.

La stabilité d'une suspension résulte des interactions répulsives existantes entre les particules : plus celles-ci sont importantes et portent sur de longues distances, plus la suspension est dispersée. Une suspension est dite stable lorsque les particules qui la

composent ne sont sujettes ni aux phénomènes d'agglomération ni à la sédimentation. Néanmoins, selon l'échelle de temps considérée, ces deux critères sont difficilement observables et l'on préfère souvent parler de suspension dispersée, ce qui réfère à une stabilité cinétique et non thermodynamique .

La théorie développée par Derjaguin, Landeau, Verwey et Overbeek (D.L.V.O.) établit le bilan des forces entre les particules en suspension et permet de déterminer la barrière énergétique susceptible d'éviter le contact permanent entre les particules [23,24]. Ce bilan découle de deux types d'interactions : la première, attractive, est due aux forces de van der Waals ; la seconde, répulsive, est due aux interactions électrostatiques entre les doubles couches électroniques. Le potentiel d'interaction ( $V_{DLVO}$ ) issu de ce modèle est un potentiel de paire qui résulte de la somme de deux potentiels :

$$V_{DLVO} = V_R + V_A \quad \text{Eq. 1.20}$$

où  $V_R$  est le potentiel d'interaction dû aux forces de van der Waals et  $V_A$  celui des interactions électrostatiques.

### I.2.3.1. Le potentiel de van der Waals

Les forces de van der Waals sont des forces attractives et omniprésentes qui résultent du moment dipolaire induit par les fluctuations quantiques de densité électronique. Ce moment dipolaire induit est transitoire, sa moyenne temporelle est nulle [25,26].

Dans le cas de deux sphères de rayon  $a$  et dont les centres sont séparés par une distance  $D$ , le potentiel de van der Waals s'écrit :

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a^2}{D^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{D^2} + \ln \left( \frac{D^2 - 4a^2}{D^2} \right) \right] \quad \text{Eq. 1.21}$$

où  $A$  est la constante de Hamaker, ce paramètre dépend de la nature des particules et du solvant.

### I.2.3.2. Le potentiel électrostatique

Lorsque deux particules en suspension s'approchent l'une de l'autre, l'interpénétration de leur couches électroniques augmente localement la concentration en ions dans le milieu [27] (figure 1.5).

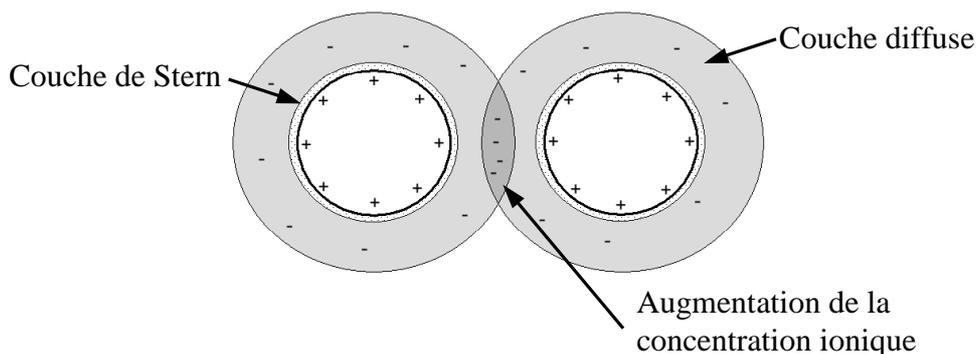


Figure 1.5 : Répulsion électrostatique entre deux particules chargées

Le calcul du potentiel d'interaction répulsif ( $V_R$ ) résultant de l'augmentation de la concentration ionique est complexe, celui-ci est fondé sur la durée des collisions et sur le temps de relaxation des couches. Si le recouvrement des couches est faible, une expression approchée de ce potentiel est :

$$V_R = 2\pi\epsilon_0 a \psi_d^2 \exp[-\kappa(D - 2a)] \quad \text{Eq. 1.22}$$

### I.2.3.3. Le potentiel D.L.V.O.

Le potentiel D.L.V.O. est défini comme étant la somme des deux potentiels présentés ci-dessus. Selon la suspension étudiée, l'évolution de ce potentiel en fonction de la distance entre les particules peut suivre différents profils. Dans le cas le plus général, un maxima et deux minima sont observés. Figure 1.6. [14].

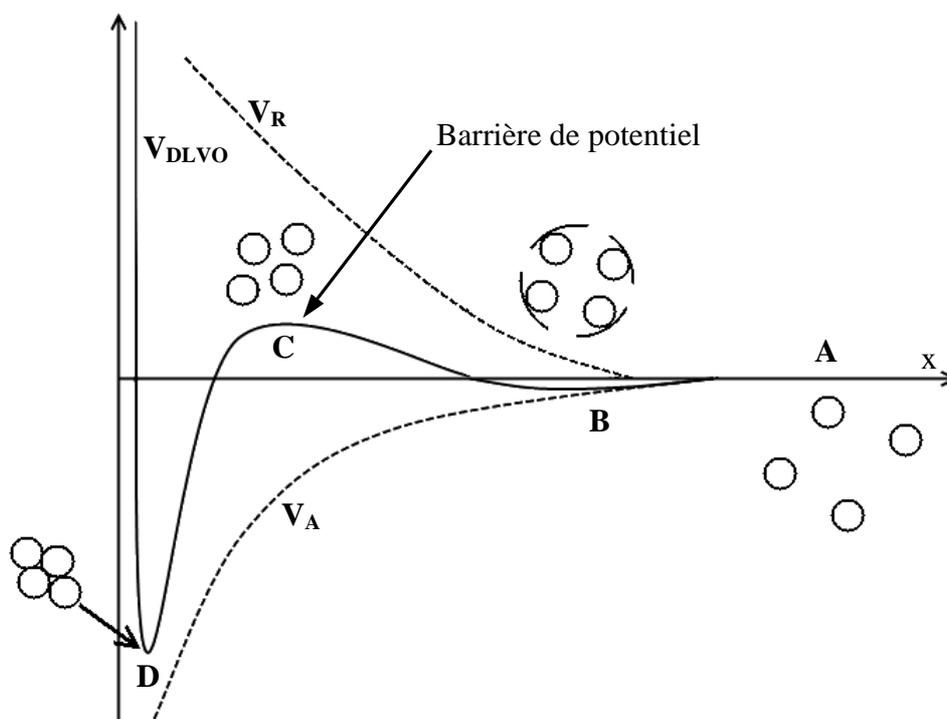


Figure 1.6 : Evolution du potentiel D.L.V.O. en fonction de la distance entre les particules ( $x$ ) [14]

Lorsque les particules sont suffisamment éloignées, les potentiels de van der Waals et de la double couche électronique n'ont pas d'influence (zone notée A). Pour des distances plus proches, la force attractive domine légèrement la force répulsive ce qui fait apparaître un minimum secondaire (zone B). Les particules se trouvent alors dans état coagulé métastable, les interactions sont faibles et la coagulation est réversible. Lorsque la distance interparticulaire diminue, l'effet des forces répulsives augmente fortement. La conséquence est un maxima primaire et la création d'une barrière de potentiel (zone C). Si cette barrière est suffisamment importante, les collisions entre les particules ne conduisent pas à la création d'agglomérats, la suspension est dispersée. Si les collisions sont au contraire assez fortes pour rapprocher les particules au delà d'une distance critique, le système floccule alors de façon irréversible (zone D).

#### I.2.3.4. Discussion sur le potentiel D.L.V.O.

Le modèle proposée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek est un modèle général qui ne peut néanmoins pas expliquer toutes les interactions existantes entre les particules. Par exemple, l'utilisation de la seule force de van der Waals ne peut pas expliquer les interactions attractives à longue portée. Dans les années 1960, Oosawa met en cause la participation des contre-ions pour expliquer ces phénomènes [28,29]. A l'inverse, lorsque les particules sont très proches,  $< 3\text{nm}$ , l'expression des forces de van der Waals diverge, ce qui n'a pas de sens physique. A proximité de la surface des particules, il est difficile de considérer que le potentiel soit homogène et que les molécules d'eau, polaires, puissent être assimilées à un milieu continu. En 1987, Hunter propose d'introduire les notions de force d'hydratation et d'interactions hydrodynamiques [30]. Enfin, le modèle D.L.V.O. suppose que le potentiel électrique est identique en tout point de la surface de la particule. Cette hypothèse n'est pas valable lorsqu'une poudre est dispersée par adsorption d'espèces chargées. La surface des particules et l'électrolyte présentent des charges de signes opposés. Le potentiel DLVO correspond à une moyenne de ces deux contributions mais ne représente pas la répartition des charges positives et négatives. L'adsorption d'espèces à la surface des particules peut également engendrer une répulsion de type stérique, laquelle n'est pas prise en compte par la théorie D.L.V.O.

## **I.2.4. Dispersion de suspensions par ajout de dispersants**

Il existe plusieurs façons de favoriser la dispersion d'une poudre en suspension. Premièrement, la diminution de la force ionique augmente la portée des interactions électrostatiques, lesquelles peuvent devenir supérieures aux forces attractives de van der Waals et interdire le contact entre les particules. Néanmoins, cette approche est souvent difficile à mettre en oeuvre dans la pratique car une majorité des ions est introduite soit directement par la poudre, soit par les ajouts organiques (liants, plastifiants...) indispensables à la formulation du procédé. La modification du pH permet également d'augmenter la charge électrique de surface ( $\sigma_0$ ) et donc les répulsions électrostatiques entre les grains. Cependant, cette méthode peut conduire à des pH fortement acides ou basiques, en particulier dans les cas de suspensions concentrées, et conduire à la solubilisation du matériau. Pour ces raisons, la voie la plus couramment utilisée pour contrôler la dispersion d'une suspension concerne l'utilisation de molécules organiques appelées dispersants. Ces molécules s'adsorbent à la surface des particules et modifient la chimie à l'interface solide/liquide. On distingue trois types de dispersion : stérique, électrosterique et électrostatique. L'utilisation de ces molécules se différencie dans le cas de suspensions faiblement ou fortement concentrées.

### **I.2.4.1. Dispersion de suspensions concentrées**

Les suspensions fortement concentrées en solide permettent d'obtenir des objets crus de compacité élevée. Le temps et l'énergie nécessaires au frittage de ces pièces sont alors diminués. Plus la teneur en solide est élevée, plus la distance moyenne entre les particules est faible. Dans ces conditions, les dispersants faiblement liés à la surface sont sujets à la désorption. La dispersion de telles suspensions nécessite l'utilisation de molécules développant des interactions fortes avec la surface des grains.

#### **I.2.4.1.1. Les dispersants à effet électrostatique**

Les dispersants à effet électrostatique sont des espèces chargées qui s'adsorbent à la surface des particules. L'intérêt de ce type d'additifs est d'augmenter la charge de surface globale de l'oxyde et ainsi les forces de répulsion électrostatique entre les particules. La structure des électrolytes doit satisfaire deux conditions : tout d'abord la molécule doit pouvoir se chimisorber sur la surface de l'oxyde ; ensuite, des fonctions ionisables doivent rester disponibles afin de créer une densité de charges de surface élevée et développer un potentiel répulsif entre les particules. Pour permettre la dispersion de suspensions

concentrées, la nature des groupements fonctionnels ainsi que leur position respective doivent générer des interactions fortes entre la molécule et la surface de l'oxyde. La présence de deux groupements voisins OH ou COOH sur un cycle benzénique permet de remplir cette condition [31] grâce à la création de complexes à sphères internes par échange de ligands. De façon analogue, les fonctions phosphonates peuvent se substituer aux groupes hydroxyles de surface et former des complexes avec le cation de l'oxyde. La structure des molécules de Tiron et de PBTCA (tableau 1.7) satisfait aux critères requis pour disperser des suspensions fortement concentrées. Ces deux électrolytes (Tiron et PBTCA) sont chimisorbés à la surface des particules d'oxydes tout en conservant des groupements ionisables supplémentaires, respectivement  $\text{SO}_3^-$  et  $\text{COO}^-$ , augmentant la densité de charge de surface (figure 1.8) [5]. En tant qu'anions, ces dispersants sont efficaces pour des oxydes dont le point isoélectrique est supérieur à 4.

Les électrolytes ont un encombrement stérique limité, généralement inférieur à une dizaine d'angströms. Pour les polyélectrolytes de grande taille, l'effet stérique n'est pas négligeable et il s'ajoute à la répulsion électrostatique ; la stabilisation est alors appelée électrosterique. Les sels des acides polyméthacryliques ( $\text{PMAA}^- \text{H}^+$ ) et polyacryliques ( $\text{PAA}^- \text{H}^+$ ) (figure 1.8) s'avèrent être parmi les composés les plus efficaces pour stabiliser les suspensions d'oxydes [32,33]. Ces molécules possèdent plusieurs dizaines de fonctions acides carboxyliques lesquelles peuvent se substituer aux groupes hydroxyles de surface et former des complexes avec le cation de l'oxyde. L'adsorption de ces polyélectrolytes conduit à une charge de surface négative élevée, essentiellement due à l'ionisation des fonctions acides.

	Nom Formule chimique	Représentation
Electrolytes	Tiron Sel de sodium de l'acide 4,5-dihydroxy-1,3-benzène disulfonique	
	PBTCA Sel de sodium de l'acide 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylique	
Polyélectrolytes	PMAA·NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Sel d'ammonium de l'acide polyméthacrylique [C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )(COONH <sub>4</sub> )] <sub>n</sub>	
	PAA·NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Sel d'ammonium de l'acide polyacrylique [C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (COONH <sub>4</sub> )] <sub>n</sub>	

Tableau 1.7 : Electrolytes et polyélectrolytes utilisés dans la dispersion de suspensions concentrées

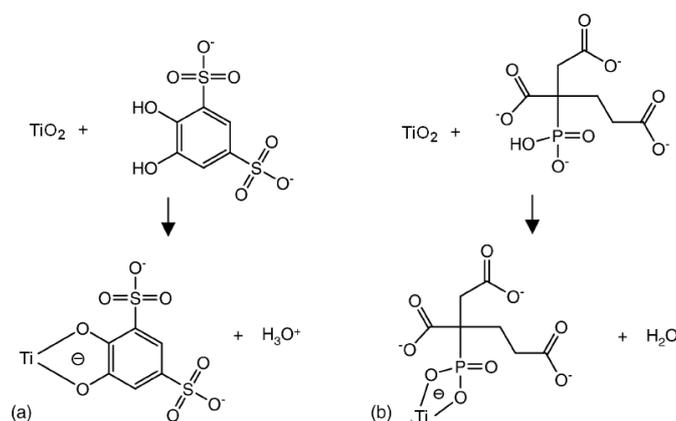
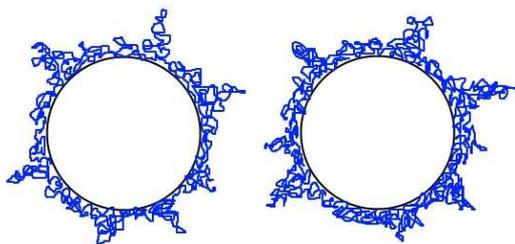


Figure 1.8 : Mécanismes d'adsorption du Tiron (a) et du PBTCA (b) [5]

#### I.2.4.1.2. Les dispersants à effet stérique

Les dispersants à effet stérique s'adsorbent à la surface des particules et créent un encombrement spatial (figure 1.9). Plus une suspension est concentrée, plus la distance moyenne entre les particules est faible et donc plus l'encombrement généré par l'adsorption de ces macromolécules est important. Ces dispersants sont des polymères dont le motif n'est

pas chargé mais qui présentent une affinité particulière avec la surface de l'oxyde, par exemple le poly(oxyde d'éthylène), le polyacrylamide ou l'alcool polyvinylique [34]. Leur adsorption intervient de façon non spécifique et résulte de liaisons hydrogènes entre les groupes fonctionnels polaires de la chaîne et les sites hydroxylés et protonés de la surface des particules [34]. Bien que l'énergie d'interaction de chaque segment du polymère avec la surface soit faible, les chaînes s'adsorbent efficacement en raison du grand nombre de points de contact et permettent la dispersion de suspensions concentrées. Pour que la dispersion stérique soit efficace, la surface doit être totalement recouverte.



*Fig. 1.9 : Dispersion à effet stérique*

Plusieurs modèles d'interprétation de la stabilisation par effet stérique ont été proposés. La plupart d'entre eux peuvent être classés en deux catégories reposant sur des théories distinctes :

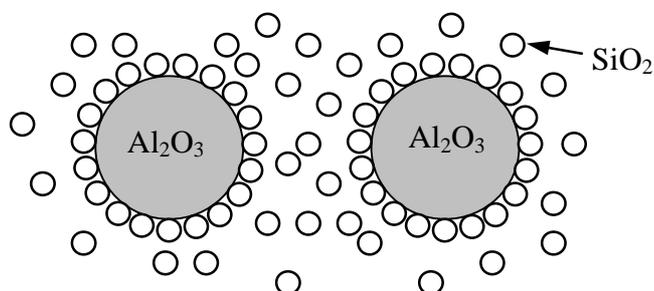
- la stabilisation entropique, fondée sur une approche statistique. Les couches adsorbées sont supposées ne pas s'interpénétrer mais se comprimer. La réduction d'entropie de configuration due à la compression augmente la valeur de l'énergie libre et provoque un effet de répulsion.
- La stabilisation par répulsion osmotique, fondée sur la thermodynamique des solutions. Cette théorie repose sur l'interpénétration des couches adsorbées sans désorption lors des collisions. Il en résulte une modification de l'état d'équilibre de la suspension qui se traduit par un excès de pression osmotique.

#### I.2.4.2. Dispersion de suspensions diluées

De manière générale, les molécules adaptées pour les suspensions concentrées le sont également pour les suspensions diluées. Cependant, la dilution favorise la dispersion et la physisorption de molécules permet alors de créer une barrière énergétique interdisant le contact entre les grains d'une suspension faiblement concentrée. Ainsi, les polymères

adsorbés par des interactions de type van der Waals, électrostatiques, hydrophobes ou par la création de liaisons hydrogènes peuvent être efficaces pour la dispersion de suspensions diluées, c'est le cas du polyéthylèneimine (PEI,  $[-CH_2 - CH_2 - NH_2^+ -]_n$ ) pour la dispersion de suspensions de silice et des polyélectrolytes appartenant à la famille des polysulfonates [35,36]. Ces derniers présentent l'avantage, contrairement au PEI, d'être ionisés sur une large gamme de pH.

Une alternative à l'utilisation de molécules organiques consiste à augmenter le potentiel de surface de l'oxyde par l'adsorption de nanoparticules inorganiques chargées. Le système alumine/silice a été largement étudié [37,38]. Il existe une gamme de pH pour laquelle ces deux oxydes présentent une charge de surface de signe opposé. Par interactions électrostatiques, les nanoparticules de silice sont adsorbées à la surface des grains d'alumine. La dispersion la plus efficace est obtenue lorsque la surface de l'alumine est entièrement recouverte et qu'une quantité résiduelle de silice en suspension forme un halo de nanoparticules au voisinage des grains [39] (figure 1.10). Lors du frittage, les particules de silice forment des phases cristallines aux joints de grains lesquelles sont souvent néfastes aux propriétés du matériaux. Pour cette raison, les applications industrielles de ce mode de dispersion sont limitées.



*Figure 1.10 : Représentation de la dispersion des grains d'alumine par adsorption de nanoparticules de silice*

### I.3. Comportement de l'oxyde de titane en milieu aqueux

Cette présentation succincte de la théorie de la mise en suspension d'une poudre d'oxyde en milieu aqueux va être illustrée au travers d'une étude de cas menée sur la matière première de ces travaux de thèse : l'oxyde de titane sous sa variété allotropique anatase. Les principales caractéristiques de la poudre seront présentées ainsi que son comportement électrocinétique en milieu aqueux. Enfin, une propriété remarquable de l'anatase, la photocatalyse, sera décrite.

#### I.3.1. Présentation de la poudre d'anatase

L'oxyde de titane est présent sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions [40]. Les poudres de rutile sont principalement employées dans l'industrie comme pigment blanc tandis que les poudres d'anatase sont utilisées pour leur propriété photocatalytique. La brookite a jusqu'à présent peu d'applications. La stabilité thermodynamique des phases cristallographiques dépend principalement du diamètre des cristallites, ainsi la structure anatase est généralement considérée stable pour des tailles inférieures à 15 nm [41-42]. Au delà, la structure peut se transformer spontanément en rutile ou en brookite [43], le mode de synthèse de la poudre semble toutefois pouvoir influencer la stabilité de la phase cristallographique présente [44].

L'oxyde de titane utilisé durant ces travaux, répertorié sous la référence A-K-1, est synthétisé par la société TRONOX Inc (USA) grâce à un procédé sulfate. Connu depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle, ce procédé consiste à attaquer une poudre d'ilménite ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$ ) par de l'acide sulfurique concentré afin d'effectuer une dissolution. La solution obtenue est traitée par du fer métallique ce qui provoque la précipitation de l'heptahydrate  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  qui est séparé par essorage, le sulfate de titanyle  $\text{TiOSO}_4$  reste en solution. (eq. 1.23) La solution de  $\text{TiOSO}_4$  est alors hydrolysée par la vapeur d'eau (eq. 1.24) puis calcinée à 900°C (eq. 1.24). Ce procédé favorise la cristallisation de l'oxyde de titane sous la forme anatase, néanmoins l'introduction de germes permet d'orienter la précipitation sous la forme rutile.



La poudre d'anatase A-K-1 présente une surface spécifique de  $90 \pm 5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  après dégazage sous vide secondaire à  $200^\circ\text{C}$  pendant 4 heures (annexe 8). Sa masse volumique est égale à  $3,8 \pm 0,1 \text{ g.cm}^{-3}$ . La figure 1.11, obtenue par microscopie électronique à émission par effet de champ (MEB-FEG\_annexe 7), montre la forme quasi-sphérique des cristallites élémentaires dont la taille moyenne est de 20 nm. Cette taille est en accord avec les mesures de surface spécifique et de masse volumique. Deux populations d'agrégats de taille proche de  $1\mu\text{m}$  et de 100 nm sont observées.

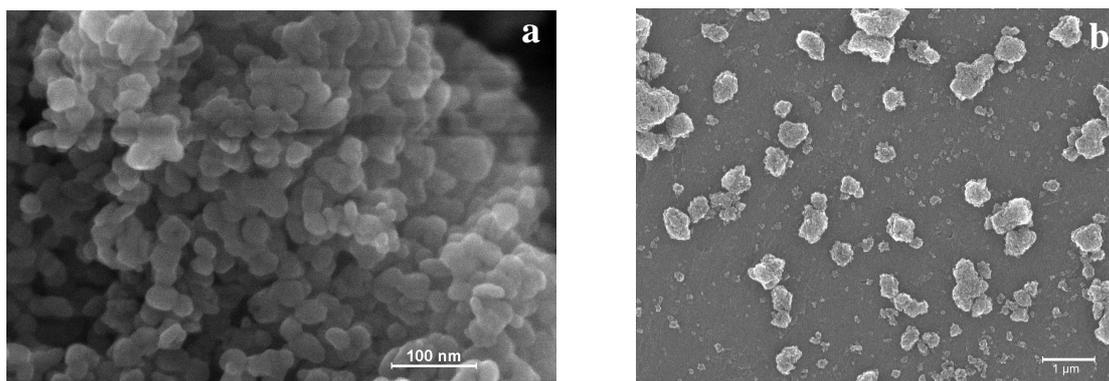


Figure 1.11 : Micrographies MEB de la poudre d'anatase.  
*a : visualisation des cristallites / b : visualisation des agrégats*

Une mesure de porosité par imprégnation de mercure a permis d'évaluer la porosité des agrégats (figure 1.12). Le diamètre moyen cols est mesuré à 15 nm. La porosité correspond à 40 % du volume total des agrégats.

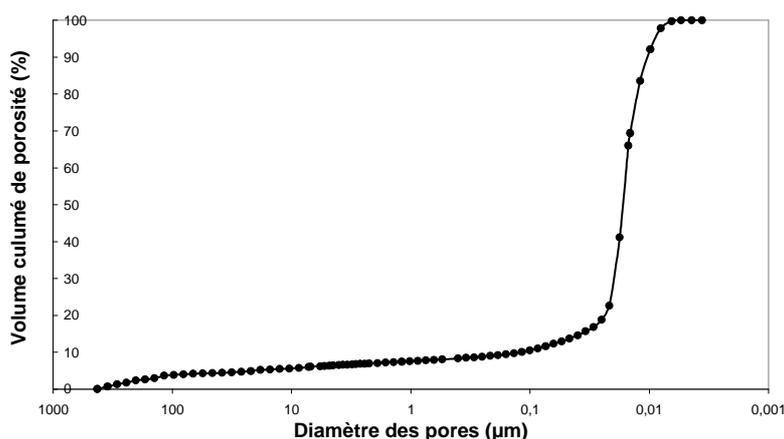


Figure 1.12 : Mesure de porosité intragranulaire par imprégnation mercure

### I.3.2. Propriétés électrocinétiques

Une suspension aqueuse d'anatase A-K-1 de teneur égale à 3% en volume présente un pH naturel acide de 2,3 et une forte conductivité ionique de l'ordre de  $1150 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Ceci doit être dû aux ions sulfates issus du procédé d'élaboration de la poudre, lesquels sont néfastes au contrôle de l'état de dispersion et au procédé de granulation aqueuse [12]. Un lavage de la poudre est donc nécessaire. Le protocole expérimental d'élimination des ions est le suivant :

- le pH est déplacé à 7 par ajout de NaOH 1M puis la suspension est centrifugée
- le surnageant est remplacé par de l'eau osmosée et le système est homogénéisé par agitation mécanique
- une deuxième centrifugation est réalisée
- la poudre est séchée pendant 12 heures à  $120^\circ\text{C}$

La figure 1.13 représente la variation du potentiel zêta en fonction du pH de la poudre avant et après lavage. Afin de mettre en évidence l'influence de la modification du pH lors de l'élimination des ions, la variation du potentiel zêta de la poudre centrifugée au pH naturel de 2,3 est également représentée. Les données sont obtenues par acoustophorométrie (annexe 1) sur des suspensions concentrées à 3 % vol, la force ionique est fixée à  $10^{-2} \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  par ajout de  $\text{NaNO}_3$  1M. Quel que soit le traitement subi par la poudre, le point isoélectrique (PIE) des suspensions est égal à 5,5. Lorsque le pH est supérieur à cette valeur, les trois courbes présentent une évolution similaire : le potentiel zêta augmente en valeur absolue pour atteindre un palier de  $-35 \text{ mV}$  à  $\text{pH} > 9$ . Lorsque le pH est inférieur au PIE, le potentiel zêta de la poudre non lavée est positif mais son amplitude est faible. Ceci peut être lié à la présence des ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  issus du procédé de synthèse. En effet à un pH inférieur au PIE, les interactions électrostatiques entre ces ions et la surface de la poudre sont attractives. Les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  forment un écran devant les charges de surface développées par les groupements  $\text{Ti}-\text{OH}_2^+$ . Le potentiel zêta, mesuré au plan de glissement diminue. La poudre centrifugée 3 fois à pH 2,3 présente un pH naturel égal à 2,4 pour une conductivité ionique de  $450 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Son comportement électrocinétique est proche de celui de la poudre non traitée. A pH 2,3, les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  sont adsorbés à la surface des particules et la centrifugation de la suspension ne permet pas leur élimination.

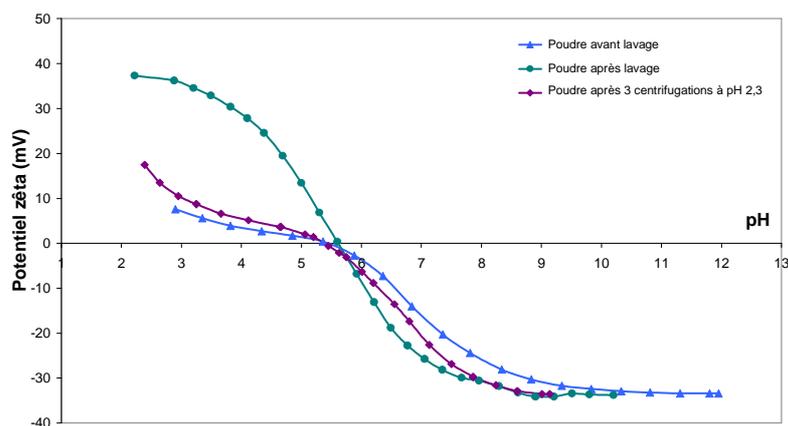


Figure 1.13 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH de la poudre avant et après lavage

La poudre centrifugée à pH 7 a un pH naturel de 5,5 et une conductivité ionique égale à  $90 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Aux pH acides, le potentiel zêta de la suspension augmente pour tendre vers un palier à +40 mV. La faible conductivité ionique et l'amplitude du potentiel électrique témoignent de l'élimination des ions lors de l'étape de lavage. A pH 7, les interactions électrostatiques éloignent les anions de la surface des grains, lesquels sont alors en solution dans le surnageant après centrifugation de la suspension.

La figure 1.14 montre l'évolution de la concentration en ions sulfate et en ions sodium présents dans les surnageants de centrifugation lors du lavage de la poudre. Le dosage des ions est réalisé par analyse chimique élémentaire (I.C.P.\_annexe 5). Le surnageant de la troisième centrifugation ne contient qu'une très faible quantité d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Na}^+$ , l'élimination des ions ne nécessite que deux centrifugations.

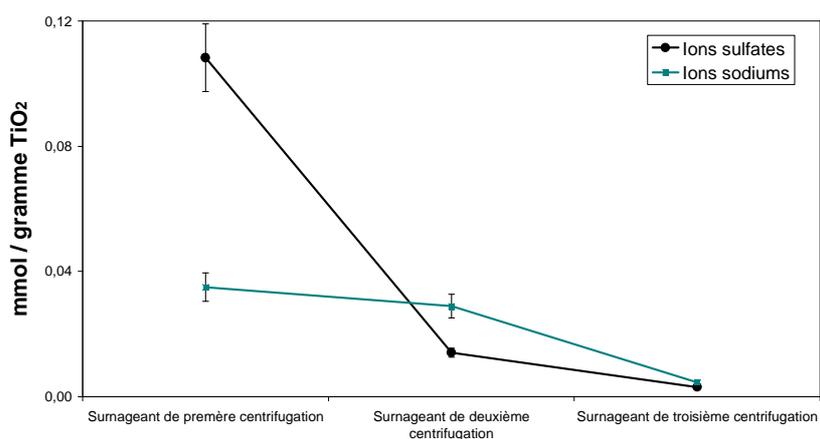


Figure 1.14 : Concentration en ions dans les surnageants de centrifugation lors du lavage de la poudre à pH 7

Dans la suite des résultats expérimentaux, la poudre est toujours préalablement lavée.

La figure 1.15 montre l'évolution en fonction du pH de la distribution granulométrique (annexe 2) d'une suspension d'anatase concentrée à 3 % vol. Lorsque le pH est compris entre 4,5 et 8,5, la suspension se trouve dans un état aggloméré et présente un diamètre moyen des grains égal à 2,2  $\mu\text{m}$ . A pH 4 et 9, la taille moyenne des agglomérats est égale à 1,5  $\mu\text{m}$ . Pour des valeurs de pH inférieures à 3,5 ou supérieures à 9, la suspension est dans un état désaggloméré. Deux populations granulométriques sont alors présentes, l'une centrée sur 140 nm et l'autre sur 800 nm, ce qui est cohérent avec les micrographies MEB (figure 1.11). Le test de sédimentation est en accord avec les mesures granulométriques. Plus le système est aggloméré, plus il sédimente rapidement. Dans ces conditions les particules n'ont pas la possibilité de s'arranger correctement pour former un empilement compact, les hauteurs de sédiments obtenues pour des pH de 5,5, 7,5 et 8,5 sont alors élevées. A l'inverse lorsque la densité de charges électriques augmente, la sédimentation devient plus lente et le sédiment plus compact. A pH 3, la population de particules de taille égale à 140 nm sédimente très lentement, plusieurs mois sont nécessaires à leur sédimentation complète. La comparaison avec l'étude du comportement électrocinétique montre que le système est désaggloméré lorsque le potentiel zêta est supérieur à 30mV en valeur absolue.

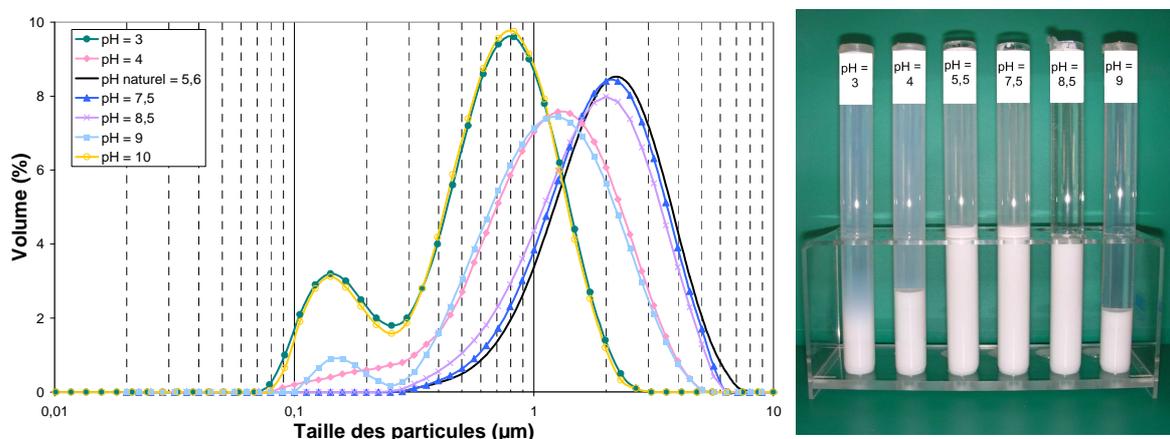


Figure 1.15 : Etat d'agglomération d'une suspension d'anatase (3%vol.) en fonction du pH

### I.3.3. Conclusion

La poudre d'anatase utilisée présente des cristallites de 20 nm de diamètre et développe une surface spécifique de  $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour une masse volumique de  $3,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Deux populations d'agrégats sont observables, les diamètres moyens associés sont 140 nm et 800 nm. La porosité de ces agrégats est de 40 % et la taille des pores est comprise entre 10 et 20

nm. Après élimination des ions sulfates par centrifugation, le pH naturel d'une suspension concentrée à 3% volumique est de 5,5 pour une conductivité de  $90 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

## I.4. La photocatalyse

L'activité humaine émet de nombreux composés néfastes à l'environnement. Les sources de pollutions sont de plus en plus nombreuses et diverses : industrie, parc automobile, agriculture, activité domestique... En parallèle, depuis 25 ans la recherche sur le traitement des eaux usées et la purification de l'air s'est fortement intensifiée. Plusieurs procédés sont aujourd'hui disponibles : floculation, précipitation, osmose inverse, condensation, absorption avec ou sans réaction chimique, photocatalyse hétérogène...

Dans ce domaine, la photocatalyse hétérogène bénéficie de nombreux atouts : elle ne nécessite pas de co-produits, demande peu d'énergie, minimise les rejets secondaires et permet d'obtenir une excellente minéralisation des polluants. Ses domaines d'applications sont la purification de l'eau et de l'air, la désodorisation mais également les traitements antibactériens, fongicide ou autonettoyants. En revanche, son application reste limitée à des débits et des concentrations plutôt faibles comme le montre la figure 1.16 [45].

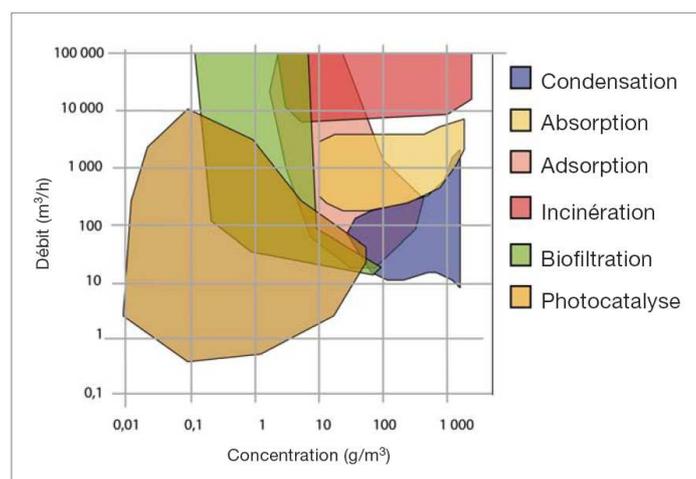


Figure 1.16 : Conditions d'applications des différentes techniques de purification de l'air. [45]

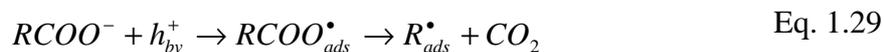
L'oxyde de titane sous la variété allotropique anatase est le matériau le plus largement utilisé dans le domaine de la photocatalyse [46]. Il est inerte, peu sensible aux phénomènes de corrosion photochimique et non toxique comparativement à d'autres matériaux présentant une activité photocatalytique (oxyde de bismuth...). Il est néanmoins intéressant de noter que l'activité photocatalytique augmente avec la surface spécifique des matériaux utilisés,

laquelle doit alors être la plus élevée possible. A ce titre, le caractère non toxique de l'oxyde de titane doit être nuancé.

La photocatalyse est un Procédé d'Oxydation Avancé (POA) [47,48]. Son mode d'action repose sur la création de radicaux libres superoxydants tels que :  $HO^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$  et  $R^\bullet$ . Ces espèces très réactives peuvent oxyder la majeure partie des polluants organiques et inorganiques, biodégradables ou non, jusqu'à leur minéralisation. L'intérêt des procédés d'oxydation avancé est de détruire les particules polluantes, contrairement aux techniques conventionnelles comme l'osmose inverse ou la floculation qui se contentent de transférer ces particules d'une phase vers une autre. Une fois minéralisés, les polluants sont rendus inertes. L'oxyde de titane est un semi conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite d'énergie égale à 3,2eV. Cette propriété est à l'origine de son pouvoir photocatalytique. Ainsi lorsqu'il est soumis à un rayonnement lumineux d'énergie au moins égale à 3,2eV, les électrons de la bande de valence sont excités et sautent dans la bande de conduction. Cette énergie lumineuse de 3,2eV correspond à une longueur d'onde de 387 nm, soit l'UV proche visible, composante du spectre de la lumière du soleil. Il y a alors création d'un trou positif ( $h^+$ ) au niveau de la bande de valence et libération d'un électron ( $e^-$ ) dans la bande de conduction :



Cet état excité ne dure que quelques nanosecondes. Il est néanmoins possible que durant ce laps de temps, ces paires ( $e^-/h^+$ ) réagissent avec les substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ces réactions d'oxydo-réduction sont à l'origine de la création des radicaux libres :



Ces espèces très réactives peuvent alors oxyder les composés polluants adsorbés à la surface du semi conducteur. La figure 1.17 schématise ce principe de photocatalyse.

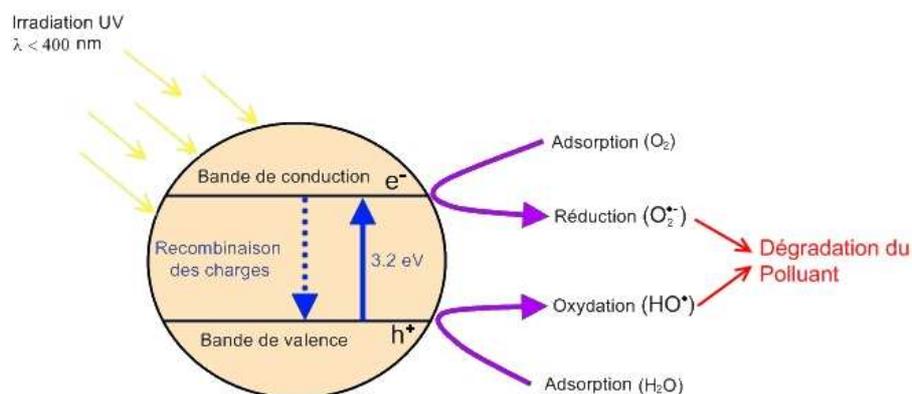


Figure 1.17 : Principe de la photocatalyse

La photocatalyse permet de dégrader de nombreux polluants tels que :

- les composés non-organiques :  $NO_x$ ,  $SO_x$ , CO,  $NH_3$ ,  $CH_3S$ , ...
- les composés organiques chlorurés : CFC, HCFC,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ ...
- les composés organiques :  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3COOH$ ,  $CH_4$ ...
- les pesticides : MPMC...
- d'autres systèmes complexes : bactéries, virus, cellules cancérogènes, ...

L'activité photocatalytique de la poudre d'oxyde de titane A-K-1 a été observée grâce à la dégradation du bleu de méthylène (annexe 9). Les radicaux libres émis par les grains d'anatase exposés aux UV détériorent cette molécule et suppriment la coloration bleue. Dans les conditions de stockage, l'activité photocatalytique de la poudre n'est pas altérée : le temps nécessaire à la dégradation du bleu de méthylène n'est pas modifié après une année de stockage de la poudre. La structure cristallographique de l'oxyde de titane doit donc être cinétiquement stable dans la plage de temps utile à ces travaux de recherche.



## Chapitre II

---

Adsorption de polyélectrolytes anionique (PSS) et cationique (chitosan) à la surface de  $\text{TiO}_2$



# Chapitre II. Adsorption de polyélectrolytes anionique (PSS) et cationique (chitosan) à la surface de $TiO_2$

<b>II.1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>31</b>
<b>II.2.</b>	<b>Interaction <math>TiO_2</math> / polyélectrolyte anionique.....</b>	<b>31</b>
<b>II.2.1.</b>	<b><i>Le Poly (Styrène -4-Sulfonate) de Sodium : PSS.....</i></b>	<b>31</b>
<b>II.2.2.</b>	<b><i>Adsorption du PSS à la surface de <math>TiO_2</math>.....</i></b>	<b>32</b>
<b>II.2.3.</b>	<b><i>Propriétés électrocinétiques.....</i></b>	<b>34</b>
<b>II.2.4.</b>	<b><i>Analyse granulométrique.....</i></b>	<b>36</b>
<b>II.2.5.</b>	<b><i>Le poly(styrène -4-sulfonate) de sodium en tant que dispersant.....</i></b>	<b>37</b>
<b>II.2.6.</b>	<b><i>Propriétés rhéologiques des suspensions.....</i></b>	<b>40</b>
II.2.6.1.	Etude de suspensions concentrées à 7 % vol.....	40
II.2.6.2.	Etude de suspensions concentrées à 3 % vol.....	43
II.2.6.3.	Conclusion.....	45
<b>II.2.7.</b>	<b><i>Conformation des molécules de PSS à la surface de <math>TiO_2</math>.....</i></b>	<b>46</b>
II.2.7.1.	Grandeurs caractéristiques des polymères en solution.....	46
II.2.7.2.	Effet d'écran des charges électriques. Longueur de persistance.....	48
II.2.7.3.	Conformation du PSS en solution diluée.....	49
II.2.7.4.	Taux de recouvrement de la surface de $TiO_2$ par les molécules de PSS.....	50
<b>II.3.</b>	<b>Interactions <math>TiO_2</math> / polyélectrolyte cationique.....</b>	<b>51</b>
<b>II.3.1.</b>	<b><i>Le chitosan.....</i></b>	<b>51</b>
<b>II.3.2.</b>	<b><i>Adsorption du chitosan à la surface de <math>TiO_2</math>.....</i></b>	<b>52</b>
<b>II.3.3.</b>	<b><i>Interactions chitosan/PSS.....</i></b>	<b>55</b>
II.3.3.1.	Complexes de polyélectrolytes (CPE).....	55
II.3.3.2.	Suspensions d'anatase mixtes PSS/chitosan.....	58
<b>II.4.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>62</b>

## II.1. Introduction

Le procédé de granulation aqueuse repose sur l'agglomération de particules en suspension soumises à un mouvement de rotation. Des études antérieures ont montré que la formation et la coalescence de ces agglomérats dépend principalement de l'intensité des interactions électrostatiques présentes entre les particules au sein du milieu suspensif [12]. La formulation de la suspension doit conduire à la formation d'agglomérats primaires dont la surface possède à la fois des charges positives et négatives tout en conservant un milieu exempt d'une quantité d'impuretés trop importante. Pour conserver la pureté de la poudre et obtenir des sphères macroscopiques monophasées, les interactions entre la poudre d'anatase et deux polyélectrolytes vont être étudiées au cours de ce chapitre. Dans une première partie, l'influence d'un polyélectrolyte anionique, le Poly (Styrène -4-Sulfonate) de sodium (PSS), sera examinée puis dans une deuxième partie un polyélectrolyte cationique, le chitosan, sera introduit dans la formulation. Les interactions seront caractérisées par granulométrie, sédimentation, rhéologie, acoustophorèse et mesures d'adsorption.

## II.2. Interaction TiO<sub>2</sub> / polyélectrolyte anionique

### II.2.1. Le Poly (Styrène -4-Sulfonate) de Sodium : PSS

Le poly (styrène -4-sulfonate) de sodium, dont la structure est présentée sur la figure 2.1, est fourni par l'entreprise Sigma-Aldrich. Sa masse molaire est égale à 70 000 g.mol<sup>-1</sup>. Le motif de cette molécule se compose d'une chaîne carbonée sur laquelle est greffé un cycle benzénique supportant un groupement sulfonate en position para. Le cycle benzénique confère un caractère hydrophobe à la molécule et la fonction sulfonate est ionisable sur une large gamme de pH. La dissociation de ces groupements conduit à la création de charges électriques et à la libération d'ions sodium dans la solution. Le monomère, de masse molaire égale à 206 g.mol<sup>-1</sup> est représenté 340 fois le long d'une chaîne. Une solution de PSS concentrée à 10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> possède un pH de 6,7.

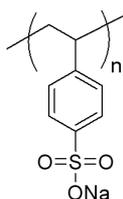


Figure 2.1 : Le poly (styrène -4-sulfonate) de sodium

Le PSS fait l'objet de nombreuses études, outre ses applications médicales dans le traitement des intoxications au potassium, cette molécule est utilisée dans le domaine des matériaux et notamment pour l'élaboration de films polymériques multicouches auto-assemblés. Cette technique repose sur l'adsorption successive de polycations et de polyanions sur une surface chargée. Le système PSS/chlorhydrate de poly(allylamine) a été largement étudié [49,51]. Le PSS est également utilisé pour l'élaboration de matériaux multicouches autoassemblés par la méthode couche-par-couche (LBL). En modifiant les interactions électrostatiques, ce polyélectrolyte permet l'adsorption de particules fonctionnalisées sur le substrat. Les exemples d'application sont nombreux : recouvrement d'une surface par des nanotubes de carbones [52], élaboration de particules core/shell de silice dont la surface est rendue photoluminescente [53], réalisation de couches hiérarchisées à porosité contrôlée [54].

## II.2.2. Adsorption du PSS à la surface de TiO<sub>2</sub>

De part la présence des groupements sulfonates, le PSS développe des charges négatives le long de sa chaîne et cela sur une large gamme de pH. Son adsorption à la surface de particules chargées est ainsi favorisée par les interactions électrostatiques. Le protocole de mesure de l'adsorption du PSS à la surface de TiO<sub>2</sub> est le suivant : une quantité connue de PSS est introduite dans une suspension de TiO<sub>2</sub> concentrée à 3 % vol, 12 heures après la préparation du mélange, la suspension est centrifugée afin d'obtenir un surnageant clair. La quantité de PSS présent dans le surnageant est mesurée par analyse chimique élémentaire (spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif\_I.C.P\_annexe 5). La quantité de PSS adsorbée est alors égale à la quantité introduite soustraite de la quantité mesurée dans le surnageant. Des mesures réalisées sur des échantillons dont la séparation du liquide et du solide est obtenue par sédimentation et non par centrifugation ont montré que la compaction du lit de poudre sous l'effet d'une force extérieure ne conduit pas à la désorption du polymère.

La figure 2.2 représente les propriétés d'adsorption du PSS à pH 5 et 6, soit de part et d'autre du point isoélectrique de la suspension d'anatase (PIE = 5,6 ; cf. § I.3.2). La gamme de concentration étudiée est :  $\frac{m(PSS)}{m(TiO_2)} \in [0\% ; 3\%]$ . A pH = 5, la quantité de polymère adsorbée est proportionnelle à celle introduite. Pour des concentrations en PSS inférieures à 3% massique, 80% de celui-ci est adsorbé à la surface des grains d'anatase. A pH = 6, 55% du PSS est adsorbé lorsque la quantité de polymère introduite est comprise entre 0 et 0,6 % mass. Pour des concentrations plus élevées, la surface semble saturée et la quantité

de PSS présent à la surface de l'oxyde atteint un palier. La figure 2.3 représente les propriétés d'adsorption en fonction du pH pour 0,6 % mass de PSS introduit. A pH 3,5, la quasi-totalité du PSS est adsorbée à la surface de  $TiO_2$ . Pour les valeurs de pH supérieures au PIE, la quantité adsorbée diminue fortement, celle-ci est égale à 30% à pH 7 puis au delà de pH = 8,5 la totalité du polymère reste en solution.

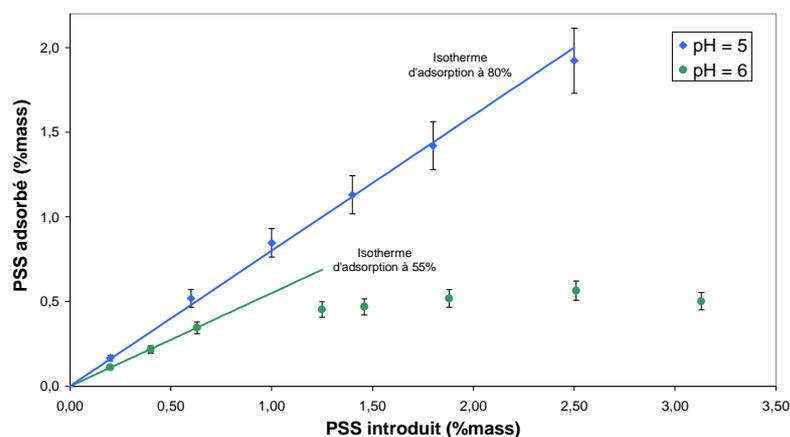


Figure 2.2 : Adsorption à pH fixe en fonction de la quantité de PSS introduite

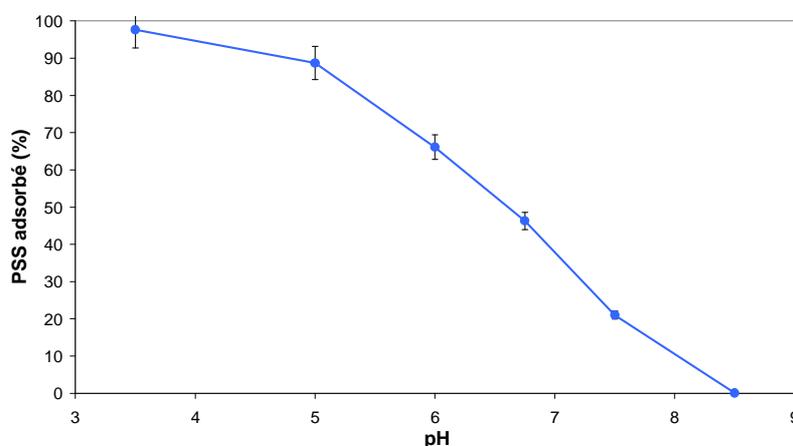


Figure 2.3 : Adsorption en fonction du pH d'une suspension contenant 0,6 %mass de PSS

Ces résultats montrent la forte dépendance en pH des interactions entre le polyélectrolyte anionique et la surface de la poudre d'oxyde de titane. A pH 5, celle-ci est chargée positivement et les interactions électrostatiques avec le PSS sont favorables à la formation de paires d'ions entre les groupements sulfonates  $SO_3^-$  et les groupements hydroxyles de surface. L'adsorption devient totale lorsque la densité de groupes  $TiOH_2^+$  est élevée. L'adsorption du PSS à pH basique peut être due au caractère hydrophobe de la

molécule. Les interactions entre le polymère et l'oxyde ne conduisent pas à la création de liaisons chimiques : le PSS est physisorbé par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques et/ou hydrophobes. A titre de comparaison, l'adsorption de composés développant des complexes à sphères internes avec la surface de l'oxyde est moins sensible au pH : avant la saturation de la surface, 100% des molécules sont adsorbées. C'est le cas des polycarboxylates ou des composés dérivés du benzène développant deux fonctions alcools voisins [32,33]. Ce point est détaillé au paragraphe II.2.4.

### II.2.3. Propriétés électrocinétiques

La figure 2.4 représente l'évolution du potentiel zêta et du pH en fonction de la concentration en polymère. La suspension étudiée contient 3 %vol de TiO<sub>2</sub>. La force ionique du milieu a été fixée à 10<sup>-2</sup> M par ajout de NaNO<sub>3</sub>. Les mesures ont été obtenues par acoustophorométrie (annexe 1). Sans ajout de PSS, la suspension d'anatase présente un pH de 5,5 et développe un potentiel zêta de +10 mV. L'addition du polyélectrolyte diminue la valeur du potentiel de surface, celui-ci atteint une valeur nulle pour une quantité de PSS ajoutée égale à 0,18 %vol. Des concentrations plus importantes en PSS génèrent un potentiel zêta négatif, une valeur de -30 mV est obtenue pour un ajout de 1,0 %vol. Au delà, l'influence de l'ajout de PSS sur l'évolution du potentiel de surface devient moins importante, un plateau à -35mV est atteint lorsque la quantité de polymère ajoutée est supérieure ou égale à 1,5 %vol. En parallèle à l'évolution du potentiel zêta, le pH de la suspension augmente de 5,6 à 6,6 lors de l'ajout du PSS. Cette augmentation doit être principalement due au pH de la solution de PSS, celui-ci étant égal à 6,7.

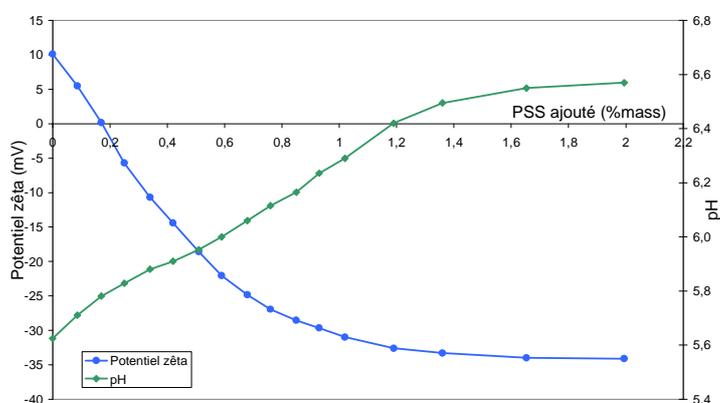


Figure 2.4 : Propriétés électrocinétiques d'une suspension d'anatase en fonction du pourcentage de PSS ajouté

La figure 2.5 représente l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH pour des suspensions d'anatase préparées avec différentes quantités de PSS. La force ionique a été fixée par ajout de  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  de  $NaNO_3$ . Le protocole de mesure consiste à faire varier le pH des suspensions jusqu'à la valeur de 10 avec une solution de soude concentrée à 1M. A pH = 10, le polymère est ajouté puis la suspension est titrée avec  $HNO_3$  1M. Les mesures ont été réalisées par acoustophorométrie. Sans ajout de PSS, le potentiel zêta des particules à pH = 10 est égal à  $-30\text{mV}$ . Le PIE est mesuré à pH = 6,1. Pour des valeurs de pH inférieures, le potentiel de surface devient positif et atteint  $+35\text{mV}$  à pH 3. Sur la figure 1.13, la poudre présentait un PIE égal à 5,6, la différence de valeur avec ces données est liée au protocole expérimental de mesure et notamment au pH initial de la suspension. L'addition des ions  $Na^+$  et  $OH^-$  permettant de varier le pH jusqu'à 10 modifie l'ionisation des groupements hydroxyles de surface et donc les propriétés de surface des grains.

L'introduction du PSS ne modifie pas le potentiel zêta lorsque le pH est compris entre 8,5 et 10. Les répulsions électrostatiques entre les groupes  $TiO^-$  et les fonctions  $SO_3^-$  empêchent l'adsorption du polymère à la surface des grains. Lorsque le pH devient inférieur à 8,5, l'introduction de PSS modifie le potentiel zêta de la suspension, celui-ci s'adsorbe. La charge de surface n'est plus seulement développée par les groupes hydroxyles  $TiO^-$  et  $TiOH_2^+$  mais également par les groupes  $SO_3^-$  des chaînes adsorbées. Plus la concentration en polymère augmente, plus le PIE de la suspension diminue, celui-ci est égal à 5,6, 5,1 et 4,5 pour des ajouts respectifs de 0,2, 0,6 et 1,2 %mass. Pour une quantité de PSS égale à 2,4 %mass, le potentiel zêta est négatif sur l'ensemble de la gamme de pH étudiée, la quantité de polyélectrolyte adsorbée est suffisante pour compenser la charge des groupes  $TiOH_2^+$  à la surface de la poudre lors de la modification du pH.

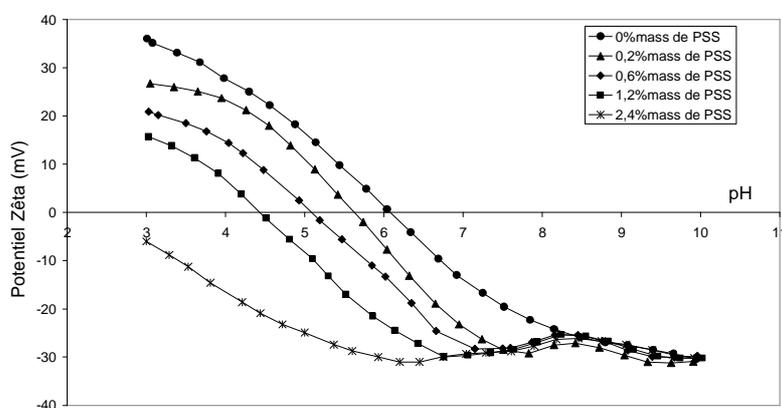


Figure 2.5 : Evolution en fonction du pH du potentiel zêta pour différents ajouts de PSS

## II.2.4. Analyse granulométrique

La figure 2.6a représente l'évolution granulométrique d'une suspension d'anatase concentrée à 3 %vol en fonction de la quantité de PSS introduite. La photo 2.6b montre le test de sédimentation correspondant et le tableau 2.7 regroupe les valeurs caractéristiques de l'état de dispersion. Sans ajout de PSS, au pH naturel de 5,4, la suspension se trouve dans un état aggloméré, la taille moyenne des grains est égale à 2,5  $\mu\text{m}$  et la hauteur du lit de sédiment est de 6,7 mm. Le potentiel zêta de cette suspension est égal à +10 mV. L'introduction d'une quantité de polymère inférieure à 0,6 %mass modifie peu l'état d'agglomération. Pour 0,6 %mass de PSS, la répartition granulométrique s'élargit en se déplaçant vers des tailles plus petites, la valeur moyenne de la taille des grains est égale à 1,7  $\mu\text{m}$ . A 0,7 %mass, la taille est centrée sur 800 nm. Le sédiment d'une suspension dispersée par 0,8 %mass de PSS est compact, sa hauteur est égale à 2,7 mm. Pour des ajouts de polyélectrolytes plus importants, l'apparition d'une deuxième population dont la taille est centrée sur 140 nm est observée. Ces particules fines sont peu sujettes à la sédimentation comme le montre le tube à essais contenant 1,2 %mass de PSS.

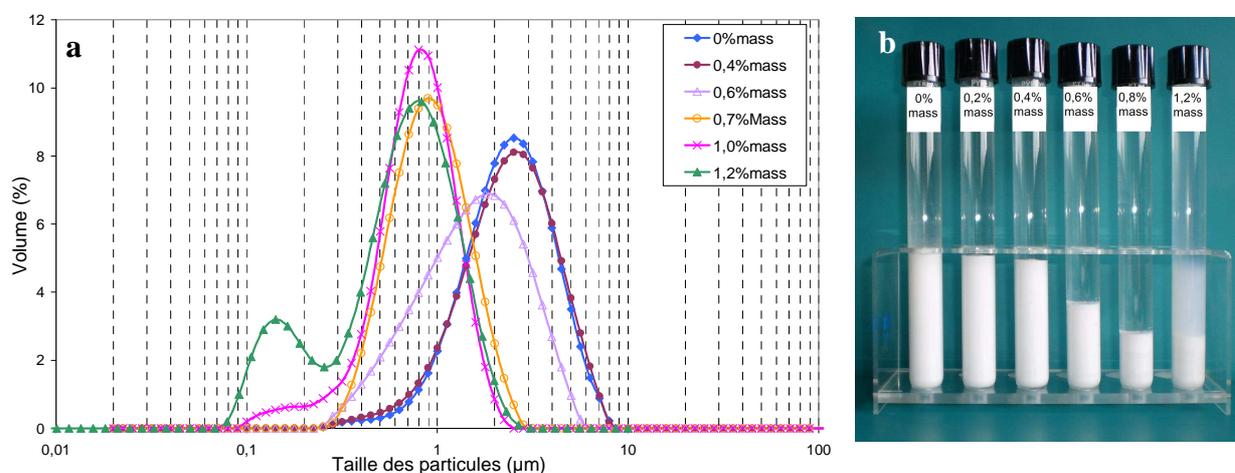


Figure 2.6 : Dispersion d'une suspension en fonction du pourcentage de PSS.  
a : distribution granulométrique. b : test de sédimentation

% mass de PSS	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2
Diamètre moyen des grains ( $\mu\text{m}$ )	2,5	2,5	2,5	1,7	0,8	0,8 et 0,14
Hauteur de sédiment (mm ; $\pm 1$ )	67	67	65	41	27	24
Potentiel zêta (mV ; $\pm 4$ )	10	-2	-14	-24	-29	-32

Tableau 2.7 : Comparaison du potentiel zêta et de la hauteur de sédimentation en fonction de la quantité de PSS

## II.2.5. Le poly(styrène -4-sulfonate) de sodium en tant que dispersant

Les propriétés de dispersant du PSS ont été comparées à celles d'autres molécules, d'une part le Tiron et le sel d'ammonium de l'acide polyméthacrylique qui permettent de préparer des suspensions d'oxydes de forte teneur en solide, d'autre part le sel de sodium de l'acide polyvinyle sulfonate qui ne contient pas de cycle benzénique sur la chaîne carbonée (figure 2.8).

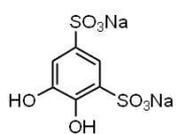
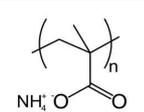
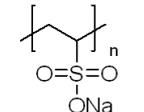
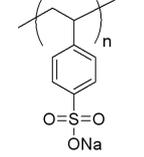
Nom	Formule chimique	Représentation	Masse molaire (g/mol)
Tiron	Sel de sodium de l'acide 4,5-dihydroxy-1,3-benzène disulfonique (OH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> Na) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O		330
PMAA	Sel d'ammonium de l'acide polyméthacrylique [CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(COONH <sub>4</sub> )] <sub>n</sub>		15 000
PVS	Sel de sodium de l'acide poly(vinyle sulfonate) [CH <sub>2</sub> C(SO <sub>3</sub> Na)] <sub>n</sub>		40 000
PSS	Sel de sodium du poly(styrène -4-sulfonate) [CH <sub>2</sub> C(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na)] <sub>n</sub>		70 000

Tableau 2.8 : Caractéristiques des molécules étudiées

La figure 2.9 représente l'évolution du diamètre moyen des agglomérats d'une suspension d'anatase en fonction de la quantité de dispersant introduite. Les mesures ont été obtenues par granulométrie laser (annexe 2). Les suspensions étudiées sont concentrées à 3 % vol. Le suivi du diamètre moyen rend compte de l'évolution de la population des agglomérats de plus grande taille et ne tient pas compte de la population de fines.

L'introduction de 0,15 % mass de Tiron, soit 0,8.10<sup>19</sup> fonctions anioniques, permet d'obtenir un diamètre moyen des grains inférieur à 1µm. Lorsque la concentration de cet électrolyte dans le milieu est supérieure à 0,15 % mass, la taille moyenne tend vers 850 nm et l'apparition de la seconde population de particules proche de 140 nm est observée.

L'influence du sel d'ammonium de l'acide polyméthacrylique sur la dispersion d'une suspension de TiO<sub>2</sub> est comparable à celle du Tiron. L'introduction de  $1.10^{19}$  fonctions acides, soit 0,17 %mass, est suffisante pour que la taille moyenne des agglomérats soit inférieure à 1 µm. Comme pour le Tiron, l'introduction d'une quantité de PMAA plus importante conduit à la désagglomération des particules fines. Concernant la dispersion de TiO<sub>2</sub> par le PSS, l'introduction de  $3.10^{19}$  fonctions sulfonates est nécessaire pour disperser la suspension, soit 0,7 %mass de PSS.

Le PVS ne permet pas de désagglomérer une suspension d'anatase concentrée à 3 % vol. La taille moyenne des agglomérats est égale à 1,8 µm après un ajout de 2,0 %mass de polymère (soit  $7.10^{19}$  fonctions sulfonates) et la population de particules fines n'est jamais observée.

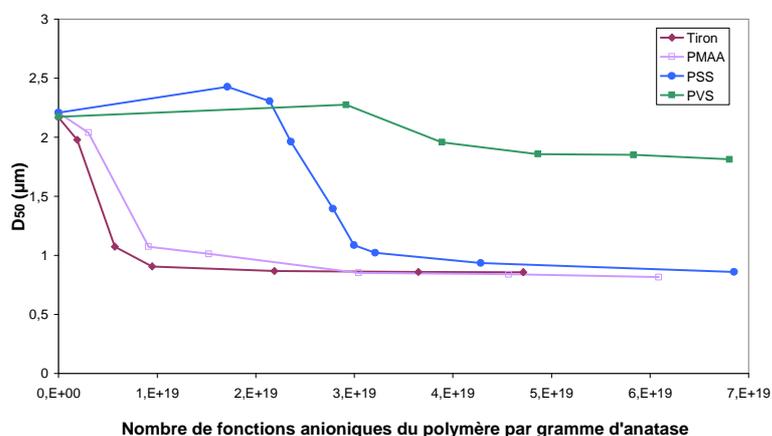


Figure 2.9 : Evolution du diamètre des grains en fonction de la quantité de dispersant ajoutée

Pour des pH proches du PIE, le Tiron s'adsorbe à la surface des particules d'oxydes en formant des complexes à sphères internes par échange de ligand entre un groupement OH de surface et les fonctions alcools de la molécule [5,59,60] (figure 2.10). Les groupements  $SO_3^-$ , ionisés sur une large gamme de pH, développent alors une charge de surface négative et génèrent une dispersion de type électrostatique.

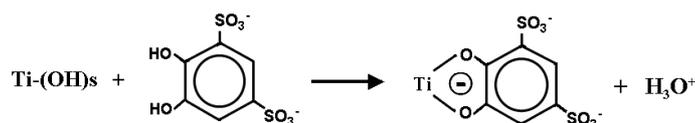


Figure 2.10 : Formation de complexe à sphère interne entre l'oxyde de titane et une molécule de tiron [12 59]

Le PMAA développe des interactions spécifiques avec la surface des oxydes par l'intermédiaire des fonctions carboxyliques, lesquelles peuvent se substituer aux groupes

hydroxyles de surface et former des complexes avec le cation de l'oxyde. Comme le Tiron, cette molécule présente une forte affinité pour la surface de particules d'oxydes, elles permettent la dispersion de suspensions d'oxyde concentrées (60 % vol).

La comparaison entre le PSS et le PVS met en évidence l'importance du caractère hydrophobe de la molécule, dû au cycle benzénique, sur l'adsorption de la molécule à la surface de TiO<sub>2</sub>. Au pH naturel de la suspension d'anatase, le potentiel zêta développé par les grains est positif mais faible (+10 mV), l'attraction électrostatique entre la surface et le polyélectrolyte est donc limitée. Lorsque les interactions entre la surface et la molécule sont de type électrostatique, comme c'est le cas du PVS, le polymère reste principalement en solution et les charges négatives des molécules adsorbées ne conduisent pas à la désagglomération de la suspension.

En conclusion, le poly(styrène-4-sulfonate) de sodium permet la dispersion d'une suspension d'anatase diluée. Néanmoins, son action est moins efficace que celle des molécules présentant une forte affinité avec la surface des particules car l'introduction de  $3.10^{19}$  groupements anioniques est nécessaire contre  $1.10^{19}$  dans le cas du PMAA. L'adsorption du PSS à la surface de l'oxyde de titane se fait par l'intermédiaire d'interactions faibles de type électrostatique et hydrophobe et la quantité de polymère nécessaire à la dispersion de la poudre est alors supérieure à celle des molécules chimisorbées à la surface des grains. En tenant compte de l'isotherme d'adsorption du PSS (figure 2.2) et en considérant que 100% du PMAA introduit est adsorbé à la surface de l'oxyde, le nombre de fonctions anioniques du PSS nécessaire à la dispersion de la suspension reste supérieur :  $1,5.10^{19}$  contre  $1.10^{19}$ . La masse molaire des motifs du PSS et du PMAA sont respectivement de 206 et 103 g.mol<sup>-1</sup>, l'encombrement spatial d'un motif de PSS peut donc être considéré comme supérieur à l'encombrement d'un motif de PMAA. Le recouvrement de la surface des particules par le polymère doit donc être plus important lorsque celles-ci sont dispersées par le PSS que par le PMAA. Cette constatation doit être modulée par la conformation des molécules adsorbées, néanmoins lorsque le pH est supérieur à 4, ces deux polymères adoptent des profils allongés de part les interactions électrostatiques présentes entre les groupements ionisés [33, 55-58], une adsorption à plat doit alors être privilégiée à la formation de boucles ou de pelotes.

## II.2.6. Propriétés rhéologiques des suspensions

Les suspensions ont été caractérisées à partir de tests de fluage lesquels consistent à observer la réponse d'un fluide sous l'action d'une contrainte imposée constante. L'un des avantages de cette méthode est de pouvoir évaluer le temps de mise en équilibre du système et ainsi de vérifier que chaque mesure correspond à un état stationnaire. La géométrie utilisée est de type cône-plan. Le cône présente un diamètre de 60 mm et un angle de 2 degrés. Pour cette géométrie, une mesure de fluage consiste à imposer un couple de torsion connu et à mesurer la vitesse de rotation du cône correspondante. Le couple et la vitesse de rotation peuvent alors être reliés à la contrainte appliquée et au taux de cisaillement du fluide par les relations suivantes :

$$\sigma = \frac{3}{2\pi R^3} \Gamma \quad \text{et} \quad \dot{\gamma} = \frac{\dot{\theta}}{\phi} \quad \text{Eq. 2.1 et 2.2}$$

où  $\sigma$  (Pa) et  $\dot{\gamma}$  (s<sup>-1</sup>) représentent respectivement la contrainte appliquée et le taux de cisaillement du fluide,  $\Gamma$  (μN.m) et  $\dot{\theta}$  (Rad.s<sup>-1</sup>) le couple imposé et la vitesse de rotation du cône.  $R$  (mm) et  $\phi$  (degrés) correspondent au rayon et à l'angle du cône.

Le rhéomètre (TA Instrument ARG2) et le protocole de mesure sont détaillés dans l'annexe 4.

### II.2.6.1. Etude de suspensions concentrées à 7 % vol

La figure 2.11 représente l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des concentrations en PSS comprises entre 0,6 et 2,4 % mass. Chaque point est obtenu à partir d'une mesure de fluage, une attention particulière a été portée aux temps de mise en équilibre du système.

Quel que soit le pourcentage de PSS, le comportement observé est de type rhéofluidifiant. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente, la viscosité des suspensions diminue pour tendre vers une valeur limite  $\eta_{\infty}$ . Pour 1,8 et 2,4 % mass de PSS, une viscosité limite est également observée aux faibles contraintes de cisaillement. La loi de Cross (eq. 2.3) permet de rendre compte de ce comportement :

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (K \dot{\gamma})^m}, m \geq 0 \quad \text{Eq. 2.3}$$

où  $K$  est une constante,  $m$  est positif pour un fluide rhéofluidifiant, négatif pour un fluide rhéoépaississant et nul pour un fluide newtonien,  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  correspondent respectivement aux viscosités limites lorsque les contraintes sont faibles et élevées.

Ce type de comportement est parfois appelé Newtonien généralisé. La viscosité peut être définie par le rapport  $\frac{\sigma}{\dot{\theta}}$  mais elle n'est pas indépendante du couple appliqué : plus le fluide est contraint plus sa viscosité diminue. Le comportement de la suspension d'anatase est caractéristique des fluides structurés pour lesquels l'état d'équilibre est conditionné par les forces d'interactions présentes entre les particules. L'application d'une contrainte faible ne modifie pas la structure de la suspension et le comportement apparaît newtonien avec une viscosité  $\eta_0$ . A l'inverse, lorsque la contrainte imposée est très supérieure aux contraintes internes résultantes des forces d'interactions, la suspension est entièrement déstructurée. Les particules peuvent alors être considérées comme des sphères dures indépendantes les unes des autres et le comportement est newtonien avec une viscosité  $\eta_\infty$ . Entre ces deux extrêmes, des états intermédiaires définis par la valeur de la contrainte appliquée sont observés.

Lorsque la suspension est dispersée, i.e. pour les concentrations en PSS égales à 0,9 et 1,3 %mass, la viscosité limite relative aux faibles cisaillements n'est pas observée, la contrainte à appliquer pour sa mesure est trop faible ( $< 0,08$  Pa). A l'inverse lorsque le taux de PSS est égal à 0,6 %mass et que la suspension est fortement agglomérée, les temps de mise en équilibre du système sont élevés pour les faibles contraintes imposées et la sédimentation de l'échantillon empêche les mesures.

Pour les suspensions contenant 0,9 et 1,3 %mass de PSS, une légère augmentation de la viscosité est observée pour les plus fortes contraintes appliquées.

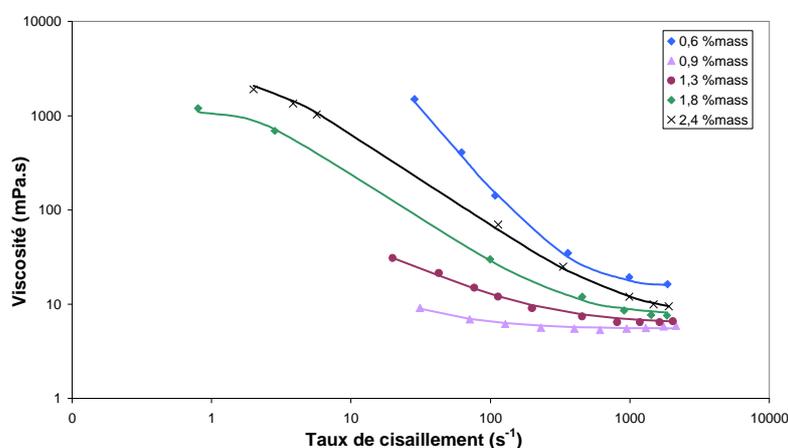


Figure 2.11 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les suspensions concentrées à 7 %vol en TiO<sub>2</sub>.

La figure 2.12 représente la dépendance du taux de cisaillement par rapport à la contrainte imposée en fonction du taux de PSS. Quel que soit le pourcentage de PSS, lorsque la contrainte appliquée est suffisamment élevée ( $> 1000 \text{ s}^{-1}$ ), le fluide s'écoule et la relation entre la vitesse de cisaillement et la contrainte appliquée est linéaire. Pour cet état de fortes contraintes imposées, le fluide est entièrement déstructuré et il est possible d'écrire :

$$\frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \text{cste} = \eta_{\infty}.$$

Lorsque le pourcentage de PSS est égal à 0,6, 1,8 et 2,4 %mass, les suspensions présentent une contrainte seuil en dessous de laquelle le système ne se déforme que très peu et où le comportement apparaît de type solide. Le système peut alors être caractérisé par une viscosité limite ( $\eta_{\infty}$ ) et par une contrainte seuil ( $\sigma_s$ ) qui traduit la transition entre l'état solide et l'état liquide. Le modèle mathématique de Bingham, dont l'expression est  $\sigma = \sigma_s + \eta_{\infty} \dot{\gamma}$  (eq. 2.4), permet de simuler ce comportement et d'estimer la valeur de la contrainte seuil. Ce modèle peut être rapproché de la loi de Cross. En effet si  $m = 1$ , la loi de Cross peut s'écrire :  $\sigma = \eta \dot{\gamma} = \eta_{\infty} \dot{\gamma} + \eta_0 / K$ . L'existence apparente d'une contrainte seuil est donc équivalente à une viscosité  $\eta_0$  élevée. La comparaison entre l'analyse des résultats par la loi de Cross et par la loi de Bingham montre que la contrainte seuil permet de caractériser l'écoulement de la suspension mais qu'il faut rester prudent quant à l'existence d'un réel comportement de type solide.

Le tableau 2.13 résume les contraintes seuils et les viscosité limites calculées à partir de la loi de Bingham.

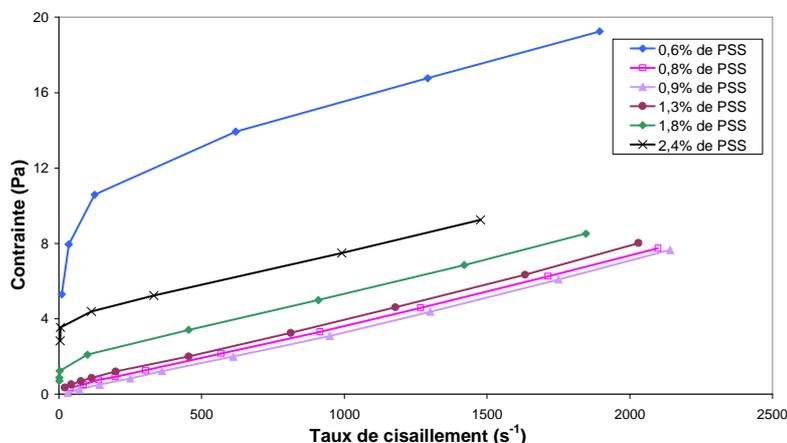


Figure 2.12 : Evolution du taux de cisaillement en fonction de la contrainte imposée pour les suspensions concentrées à 7%vol en  $\text{TiO}_2$ .

<b>%mass PSS</b>	<b><math>\sigma_s</math> (Pa)</b>	<b><math>\eta_\infty</math> (mPa.s)</b>
0,6	11,5	14,0
0,9	0,1	5,5
1,3	0,6	6,2
1,8	1,9	7,5
2,4	4,1	10,1

*Tableau 2.13 : Simulation du comportement d'une suspension concentrée à 7%vol par le modèle de Bingham*

La diminution de la viscosité, traduisant une déstructuration de la suspension, peut être associée à une désagglomération. Pour une concentration en PSS de 0,9 % mass, la suspension est désagglomérée au repos ( $d_{50} = 800$  nm), la contrainte seuil est quasi-nulle et le comportement de la suspension est proche d'un comportement newtonien. Pour 0,6 % mass de PSS au contraire, la suspension est agglomérée ( $d_{50} = 2,5$   $\mu\text{m}$ ) et sa dispersion nécessite une contrainte de cisaillement élevée.

### II.2.6.2. Etude de suspensions concentrées à 3 % vol

Une étude comparable a été réalisée sur des suspensions concentrées à 3 % vol en TiO<sub>2</sub>. Les figures 2.14a et 2.14b représentent respectivement l'évolution de la viscosité et de la contrainte en fonction du taux de cisaillement. Pour des taux de cisaillement faibles,  $< 300$  s<sup>-1</sup>, les suspensions concentrées à 3 % vol présentent un comportement rhéofluidifiant dont l'interprétation est similaire à celle proposée pour les suspensions à 7 % vol. En revanche lorsque les vitesses de cisaillement sont importantes, un caractère rhéoépaississant est observé. Ce phénomène fait l'objet d'une attention particulière depuis quelques décennies [61]. A ce jour, deux mécanismes de changement microstructuraux induits par le cisaillement de la suspensions sont discutés : la transition ordre-désordre et la formation d'agglomérats hydrodynamiques. Le cisaillement d'une suspension en modifie la microstructure, lorsque la contrainte appliquée est modérée, les particules s'organisent et adoptent une structure lamellaire favorable à l'écoulement. Pour des taux de cisaillement plus élevés, cette organisation peut se détériorer : une partie des particules abandonne la répartition lamellaire et interagit plus fortement avec les particules des couches adjacentes [62]. Les interactions et les chocs chaotiques au sein de cet état désordonné sont responsables d'une dissipation d'énergie supplémentaire qui se traduit par une augmentation de la viscosité. Cependant dans certains cas, le rhéoépaississement d'une suspension a été observé sans cette transition ordre-

désordre [63]. L'hypothèse de la formation temporaire d'agglomérats de particules sous cisaillement est alors privilégiée [64-66]. Selon cette théorie, les taux de cisaillement très élevés produisent des forces hydrodynamiques qui poussent les particules dans des faisceaux ou chaînes de forces au sein desquels des agglomérats peuvent se former.

Dans le cas présent, les contraintes de cisaillement auxquelles l'effet rhéoépaississant est observé sont d'autant plus basses que la viscosité minimum de la suspension est faible. Pour une concentration en PSS de 0,8 %mass, la viscosité augmente à partir d'un taux de cisaillement de  $350\text{s}^{-1}$  alors que lorsque la quantité de PSS est égale à 0,2 %mass, une contrainte de cisaillement de  $1500\text{s}^{-1}$  n'est pas suffisante. Plus la viscosité de la suspension au repos est élevée, plus le cisaillement nécessaire à la désagglomération des particules est important et donc plus la gamme de contraintes pour laquelle la structure des suspensions est favorable à l'écoulement est élevée. Par suite, les contraintes générant la détérioration de cette structure augmentent.

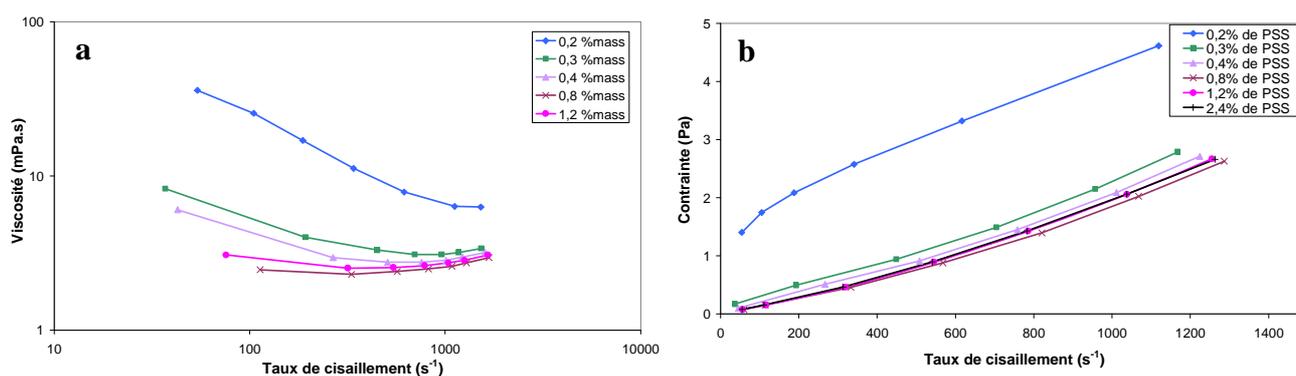


Figure 2.14 : Suspensions concentrées à 3 %vol en  $\text{TiO}_2$ .  
a : évolution de la viscosité ; b : contrainte en fonction du taux de cisaillement

De la même façon, le caractère rhéoépaississant est plus visible pour les suspensions concentrées à 3 %vol que pour les suspensions concentrées à 7 %vol, bien que les échelles des figures 2.11 et 2.14a doivent être prises en compte. Les contraintes appliquées aux suspensions concentrées à 7 %vol sont seulement suffisantes pour la désagglomération des particules et pour l'organisation d'une structure favorable à l'écoulement.

### II.2.6.3. Conclusion

La figure 2.15 montre l'évolution de la viscosité en fonction du pourcentage de PSS.  $\eta_{\infty}$  correspond à la viscosité minimum calculée à partir de la loi de Bingham pour les suspensions concentrées à 7 %vol.  $\eta_{\min}$  est relatif aux formulations concentrées à 3 %vol et correspond à la viscosité minimale mesurée. Pour des concentrations en PSS supérieures à 0,2 %mass, la viscosité diminue fortement et atteint un minimum pour 0,9 %mass. Au delà, la viscosité augmente faiblement pour les suspensions contenant 3%vol de TiO<sub>2</sub> et plus fortement pour celles concentrées à 7 %vol. Pour les deux concentrations de TiO<sub>2</sub>, le pourcentage de PSS optimum à la dispersion de la poudre est égal à 0,9 %mass.

L'évolution de la viscosité peut être comparée à celle du potentiel zêta. 0,9 %mass de PSS correspond au début du palier de potentiel zêta (-35 mv). La viscosité est donc minimum lorsque les répulsions électrostatiques entre les particules sont élevées. Pour une quantité de PSS supérieure à 0,9 %mass, le potentiel zêta reste constant malgré l'augmentation de la force ionique, en revanche la double couche électronique est comprimée et les répulsions entre les particules diminuent. Les propriétés d'écoulement des suspensions sont sensibles à l'excès de polyélectrolytes en solution et notamment lorsque la teneur en solide est élevée.

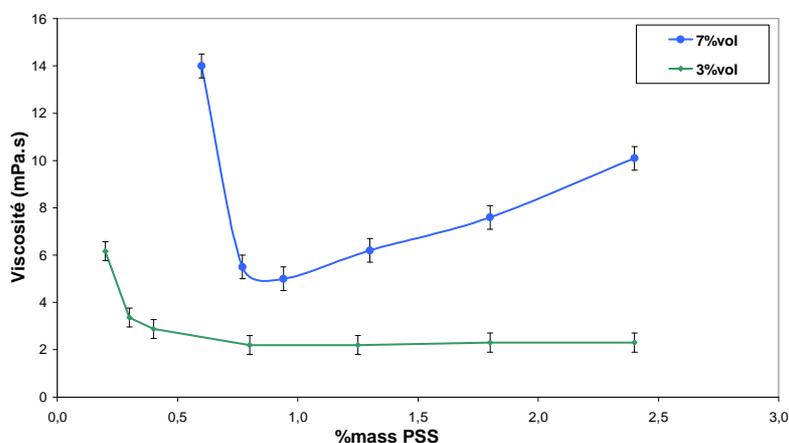


Figure 2.15 : Evolution de la viscosité de suspensions concentrées à 3 et 7 %vol en fonction du pourcentage de PSS

## II.2.7. Conformation des molécules de PSS à la surface de TiO<sub>2</sub>

La conformation des polymères chargés en solution dépend de leur concentration dans le milieu. Si celle-ci est élevée, les chaînes interagissent et s'entremêlent. Il existe une concentration critique ( $c^*$ ) permettant de définir trois domaines. Lorsque la concentration en polymère est inférieure à  $c^*$ , la solution est dite diluée, les molécules n'interagissent pas entre elles, leur comportement est celui de chaînes isolées. Lorsque la concentration en polymère est supérieure à  $c^*$ , la solution est dite semi-diluée. Il existe des interactions entre les monomères de chaînes différentes dont le mouvement dépend des chaînes voisines. Enfin, lorsque la concentration est très supérieure à  $c^*$ , les chaînes sont enchevêtrées, la solution ressemble à un état de polymères fondus.

Dans le cas du PSS de masse molaire 70 000 g.mol<sup>-1</sup>, la concentration  $c^*$  est évaluée à 25 g.l<sup>-1</sup> [67]. Pour une suspension d'oxyde de titane concentrée à 3 % vol, cette quantité de PSS correspond à un rapport massique (PSS/TiO<sub>2</sub>) égal à 20 %mass. Or la gamme de concentration étudiée est inférieure à 2,0 %mass. La solution peut donc être considérée comme diluée et les molécules de PSS indépendantes les unes des autres.

### II.2.7.1. Grandeurs caractéristiques des polymères en solution

Les polymères sont définis par un motif, ou monomère, et par un degré de polymérisation. Celui-ci correspond au nombre de monomères constituant une chaîne. Les polyélectrolytes sont dits fortement chargés lorsqu'une proportion importante de monomères peut être ionisée. Le taux de charge ( $f$ ) est défini comme le rapport entre le nombre de monomères ionisables sur le nombre de monomères total. Le taux de dissociation des monomères ionisables dépend de la nature faible ou forte du couple acide-base.

Le poly (styrène -4-sulfonate) de sodium est un polyélectrolyte fort, la totalité des groupements sulfonates est ionisée en milieu polaire. La caractérisation du PSS par analyse chimique (annexe 5) montre que 1 gramme de polymère correspond à  $4.10^{-3}$  moles d'ions sulfures. En considérant que chaque molécule possède une masse molaire de 70 000 g.mol<sup>-1</sup>, cette valeur conduit à un taux de charge égal à 0,85. Ce polyélectrolyte est donc fortement chargé.

Plusieurs longueurs caractéristiques peuvent être définies pour les polymères en solution :

- la taille du monomère :  $a$  (figure 2.16)

- la longueur de contour :  $L = N.a$  ( $N =$  degré de polymérisation)
- la longueur bout à bout des chaînes :  $R$  (figure 2.16)
- le rayon de giration des chaînes :  $R_g$ . Ce rayon définit une sphère possédant la masse et l'inertie du polymère. (figure 2.16)
- Le rayon hydrodynamique :  $H$ . Rayon définissant la sphère circonscrite à la molécule
- La longueur de persistance :  $l_p$ , qui caractérise la taille sur laquelle la chaîne est rigide

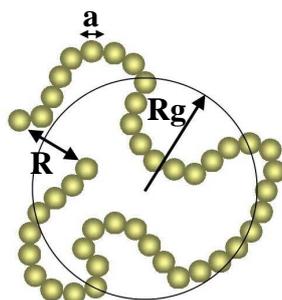


Figure 2.16 : Représentation de grandeurs caractéristiques d'un polymère en solution

Dans le cas des polyélectrolytes, ces grandeurs sont gouvernées d'une part par les charges électriques de la molécule et par les contre-ions présents en solution, et d'autre part par la nature du solvant. Pour caractériser cela, les paramètres suivants sont définis :

- La longueur de Bjerrum :  $l_b$ .

Cette longueur représente la distance à partir de laquelle l'interaction électrostatique entre deux charges élémentaires est compensée par l'énergie thermique. Elle dépend de la valeur de la charge élémentaire :  $e$ , de la constante diélectrique du solvant :  $\epsilon$ , de la constante de Boltzmann :  $k_b$  et de la température :  $T$ . Son expression est la suivante :

$$l_b = e^2(4\pi\epsilon k_B T)^{-1} \quad \text{Eq. 2.5}$$

Dans l'eau à 25°C,  $l_b = 7,12$  Angströms

- La longueur de Debye-Hückel :  $\kappa^{-1}$

Cette grandeur est présentée au chapitre I.2, elle caractérise la capacité du milieu à compenser la charge électrique développée par une molécule. Elle peut être exprimée en fonction de  $l_b$  :

$$\kappa^{-1} = (8\pi l_b I)^{-1/2} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Où  $I$  correspond à la force ionique ( $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$ ,  $z_i$  et  $c_i$  étant respectivement la valence et la concentration de l'espèce  $i$ ).

### II.2.7.2. Effet d'écran des charges électriques. Longueur de persistance

Les polyélectrolytes qui développent une densité de charge importante le long des chaînes adoptent généralement une morphologie allongée afin de diminuer les répulsions électrostatiques entre les groupements ionisés. Néanmoins, les ions présents en solution forment un écran devant les charges électrostatiques, des phénomènes de condensation peuvent être observés [68,69] ce qui diminue les répulsions entre les monomères. La longueur de persistance  $l_p$  caractérise la distance en dessous de laquelle les répulsions électrostatiques sont suffisamment élevées pour bloquer la mobilité des monomères. En d'autres termes, deux segments séparés par une distance supérieure à  $l_p$  présentent une liberté de rotation l'un par rapport à l'autre. Intuitivement, on peut s'attendre à  $l_p \sim \kappa^{-1}$ , Barrat et Joanny [70] ont montré que ceci n'est vrai que lorsque la chaîne est flexible. En 1977, Odijk [71], et parallèlement Skolnick et Fixman [72], ont proposé un calcul de la longueur de persistance d'une chaîne quasi-rigide (théorie OSF). Ils suggérèrent que la longueur de persistance totale d'un polyélectrolyte peut s'écrire comme la somme de la longueur de persistance du polymère neutre ( $l_0$ ) et d'une longueur de persistance électrostatique ( $l_e$ ) laquelle varie comme le carré de la longueur de Debye :

$$l_p = l_0 + l_e = l_0 + \frac{l_b}{4\kappa^2 A^2} \quad \text{Eq. 2.7}$$

où  $l_0$  est la longueur de persistance stérique,  $l_b$  la longueur de Bjerrum,  $A$  la distance curviligne entre les charges et  $\kappa^{-1}$  la longueur de Debye-Hückel. La condition nécessaire à l'écriture de cette équation est :  $l_p \cdot \kappa \gg 1$ .

Lorsque  $l_p$  est supérieure à la longueur de contour  $L$ , chaque monomère chargé perçoit les répulsions de tous les autres monomères, la chaîne est alors rigide sur toute sa longueur. La longueur bout à bout de chaîne  $R$  est alors proportionnelle au nombre de monomères qui constitue la chaîne et il est possible d'écrire  $R = L = N \cdot a$ . (tableau 2.17). Lorsque  $l_p$  est inférieure à  $L$ , la chaîne perd sa conformation rigide à grande échelle. Si la force ionique est importante et que  $l_p$  est très petit devant la longueur de contour de la chaîne ( $L=N \cdot a$ ), le polyélectrolyte peut être représenté comme étant entouré d'une gaine de diamètre  $l_p$  (tableau 2.17). La chaîne est alors très flexible et son comportement est assimilé à celui d'une macromolécule neutre.

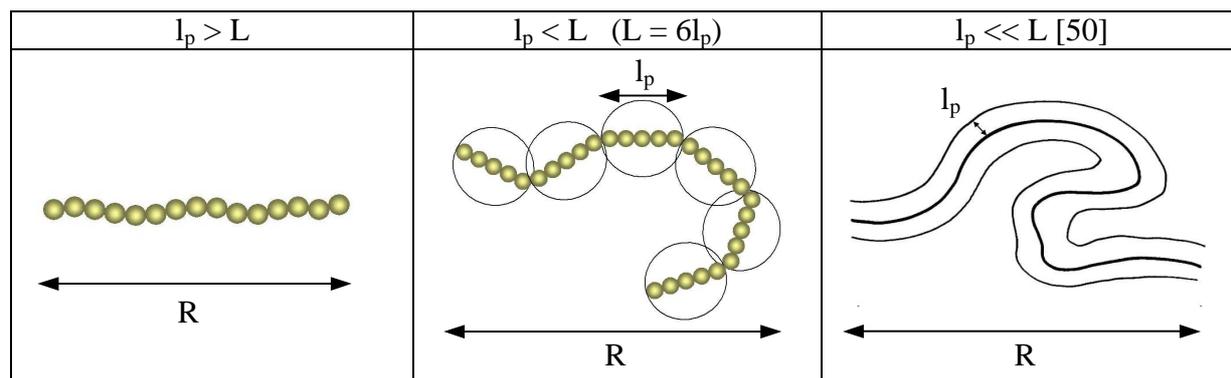


Tableau 2.17 : Représentation d'un polyélectrolyte en fonction de la longueur de persistance

### II.2.7.3. Conformation du PSS en solution diluée

Le tableau 2.18 résume les caractéristiques du poly (styrène -4-sulfonate) de sodium.

Masse molaire du PSS (g.mol <sup>-1</sup> )	Masse molaire d'un monomère (g.mol <sup>-1</sup> )	Degré de polymérisation N	Taux de charge f	Longueur de contour L * (nm)	Diamètre des chaînes d <sub>e</sub> * (nm)	Distance curviligne A ** (nm)
70 000	206,2	340	0,85	91	1,17	0,3

Tableau 2.18 : Propriétés du PSS

\* : la longueur de contours (L) et le diamètre des chaînes (d<sub>e</sub>) sont extraits des travaux de Adamczik et al. [51]

\*\* : la distance curviligne entre les charges (A) est obtenu en divisant la longueur de contours par le degré de polymérisation, en tenant compte du taux de charge.

La force ionique des formulations contenant de 0 à 1 %mass de PSS varie de 10<sup>-3</sup> à 10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup>. Il est possible de calculer la longueur de persistance et la longueur de Debye-Hückel des chaînes de PSS en milieu dilué à partir des équations 2.6 et 2.7 Le tableau 2.19 montre l'évolution de l<sub>p</sub> et κ<sup>-1</sup> en fonction de la force ionique.

%mass PSS	Force ionique I	Longueur de Debye-Hückel κ <sup>-1</sup> (nm)	Longueur de persistance l <sub>p</sub> (nm)	L/l <sub>p</sub>	l <sub>p</sub> .κ
0,2	4,3.10 <sup>-3</sup>	5,1	60	1,5	11,5
0,4	6,5.10 <sup>-3</sup>	4,2	44	2,1	10,5
0,6	8,1.10 <sup>-3</sup>	3,7	36	2,5	9,9
0,8	9,5.10 <sup>-3</sup>	3,4	32	2,8	9,5
1,0	1,0.10 <sup>-2</sup>	3,2	29	3,1	9,3

Tableau 2.19 : Longueur de persistance des chaînes de PSS en milieu semi-diluée en fonction de la force ionique

Sur la gamme de force ionique étudiée, les chaînes de PSS présentent une flexibilité limitée. Il est donc probable que le polymère s'adsorbe à plat à la surface de TiO<sub>2</sub> et qu'il ne développe pas ou peu de boucles. Ces résultats sont en accord avec l'étude par microscopie à force atomique réalisée par A. Gromer sur l'adsorption du PSS à la surface un monocristal de mica [73].

L'aire occupée par une molécule de PSS à la surface de TiO<sub>2</sub> peut être considérée égale au produit de sa longueur par son diamètre, soit  $91 \times 1,17 = 107 \text{ nm}^2$ .

#### II.2.7.4. Taux de recouvrement de la surface de TiO<sub>2</sub> par les molécules de PSS

La figure 2.20 représente le pourcentage de recouvrement de TiO<sub>2</sub> par les molécules de PSS. Les valeurs sont calculées à partir des mesures d'adsorption à pH 6 présentées figure 2.2. Lorsque la concentration en PSS varie de 0 à 0,6 %mass, le taux de recouvrement augmente pour atteindre 4,3 %. Pour des quantités de polyélectrolyte plus importantes, l'évolution du pourcentage de recouvrement ralentit pour tendre vers un palier de 5 %.

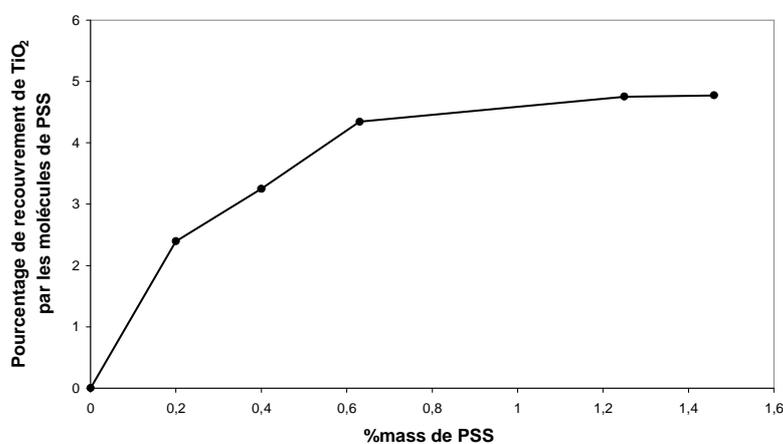


Figure 2.20 : Evolution du taux de recouvrement en fonction du pourcentage de PSS introduit. pH = 6

En considérant une taille moyenne des agrégats égale à 800 nm, leur surface externe développe  $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Selon la courbe d'adsorption à pH 5 (cf. § II.2.2\_fig.2.2), lorsque la quantité de PSS introduite est de 2,5 %mass, 80% de celui-ci est présent à la surface de l'oxyde et l'aire associée aux molécules adsorbées est de  $15 \text{ m}^2$  par gramme de TiO<sub>2</sub>. La structure des agrégats doit donc permettre au PSS de pénétrer à l'intérieur de la porosité intragranulaire. A pH 6 et pour 0,6 %mass de PSS (figure 2.20), la surface correspondante

aux molécules de PSS adsorbées est égale à 4,3 % de la surface totale de la poudre. Le pourcentage de recouvrement de la surface externe des agrégats doit cependant être légèrement supérieur à cette valeur car l'encombrement stérique doit privilégier l'adsorption du polymère en surface plutôt qu'au sein de la porosité intragranulaire. La présence du PSS à la surface de TiO<sub>2</sub> permet de modifier les propriétés de surface de la poudre qui présente à la fois des charges positive et négatives.

## II.3. Interactions TiO<sub>2</sub> / polyélectrolyte cationique

### II.3.1. Le chitosan

Le chitosan est un polysaccharide linéaire cationique présentant une distribution aléatoire de D-glucosamines liées en β-(1-4) et de N-acétyl-D-glucosamines (figure 2.21). Fourni par l'entreprise France Chitine, ce composé est obtenu par désacétylation de la chitine : composant de l'exosquelette des arthropodes (crustacés) ou de l'endosquelette des céphalopodes (calamars...). Le degré de désacétylation de l'échantillon (DD) est égal à 90 %, en d'autres termes, les molécules possèdent 90 % de groupements amines et 10 % de groupements acétyles. La masse molaire du polymère est égale à 5.10<sup>6</sup> g.mol<sup>-1</sup>. Le nombre de moles de fonctions amines par gramme de polymère est égal à 5,4.10<sup>-3</sup> [59]. Contrairement à la chitine, le chitosan est soluble en milieu acide, son pKa est égal à 6,3.

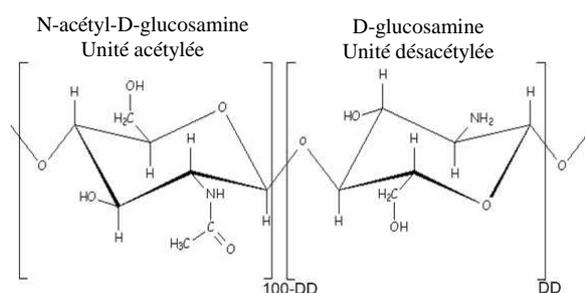


Figure 2.21 : Représentation du chitosan

Le chitosan est utilisé dans le domaine du traitement des eaux, soit pour l'élimination de métaux lourds car les fonctions amines et alcools présents le long de la chaîne sont d'excellents sites chélatants des ions métalliques [74], soit pour la floculation des particules en suspension par annulation de leur charge électrique. De plus, ses propriétés biocompatibles, biodégradables et non toxiques le rendent attractif pour les applications médicales et pharmacologiques, notamment en tant qu'antiviral ou antimicrobien [75]. Plus

récemment, son utilisation a été envisagée pour des applications telles que les sutures chirurgicales et des bandages biodégradables [76]. Dans le paragraphe suivant, l'influence de ce polyélectrolyte cationique sur une suspension d'anatase, puis les réactions de complexations entre celui-ci et le PSS sont caractérisées.

Les solutions de chitosan utilisées pour les caractérisations expérimentales sont préparées de la façon suivante :

- Dissolution de 0,3 g de polymère dans 15 ml d'eau osmosée et 1,8 ml de HCl 1M
- Dilution dans 80 ml d'eau osmosée

La solution présente un pH de 3 pour une concentration massique de 3,1 g.l<sup>-1</sup>, soit une concentration en fonctions amines de 1,7.10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup>.

### II.3.2. Adsorption du chitosan à la surface de TiO<sub>2</sub>

La figure 2.22 montre l'évolution du potentiel zêta d'une suspension d'anatase concentrée à 3 % vol en fonction de la quantité de chitosan introduite. Le pH est fixé à 5 et la force ionique est maintenue constante par l'ajout de 10<sup>-2</sup> M de NaNO<sub>3</sub>. Le pourcentage massique de polymère introduit est calculé par rapport à la masse d'oxyde de titane.

A pH 5, le potentiel électrique de la suspension est mesuré à +15 mV. Pour des ajouts de chitosan compris entre 0 et 0,4 %mass, le potentiel zêta augmente pour atteindre +29 mV. Pour des quantités de polymère plus importantes, le potentiel tend vers un palier à +34 mV.

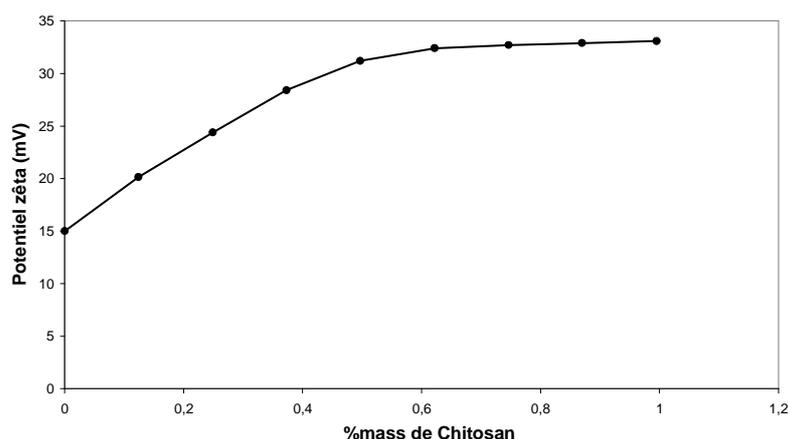


Figure 2.22 : Evolution du potentiel zêta en fonction de la quantité de chitosan ajouté

Le chitosan doit s'adsorber à la surface de la poudre et la contribution de ses charges électriques augmente le potentiel zêta, bien que les interactions électrostatiques entre la

surface de la poudre à pH 5 et le polyélectrolyte cationique soient de type répulsif. Le chitosan forme des chélates avec les ions métalliques en solution, cette molécule doit donc pouvoir former des complexes avec les atomes métalliques de surface des grains de TiO<sub>2</sub>. Le caractère hydrophobe des molécules du chitosan [77] doit également favoriser l'adsorption du polymère.

La figure 2.23a représente l'évolution granulométrique en fonction du pourcentage de chitosan d'une suspension d'anatase concentrée à 3 %vol. Le pH est fixé à 5 et la force ionique est fixée à 10<sup>-2</sup> M par ajout de NaNO<sub>3</sub>. Avant chaque mesure, les échantillons sont désagglomérés à l'aide d'une sonde ultrasonore. Lorsque la quantité de chitosan est inférieure ou égale à 0,1 %mass, les grains de la suspension sont dans un état aggloméré ( $d_{50} = 2,5 \mu\text{m}$ ). L'introduction de 0,17 %mass de polymère conduit à un état intermédiaire entre agglomération et dispersion, la distribution granulométrique est large et centrée sur 1 $\mu\text{m}$ . Pour des concentrations en chitosan supérieures à 0,25 %mass, la taille moyenne diminue jusqu'à 800 nm. L'apparition d'une population de particules fines, de diamètre centré sur 140nm, n'est pas observée comme lors de la dispersion par l'ajout de PSS (§ II.2.4\_fig. 2.6).

La figure 2.23b correspond à l'analyse granulométrique des suspensions 30 minutes après la désagglomération ; pendant cette durée, les échantillons sont soumis à une agitation magnétique. Quel que soit le pourcentage de chitosan, une réagglomération des particules est observée. Lorsque le pourcentage de polymère est égal à 0,1 et 0,17 %mass, la taille moyenne des agglomérats est de 2,5  $\mu\text{m}$ . Pour les quantités de chitosan plus importantes, deux populations sont présentes : l'une centrée sur 800 nm, laquelle correspond aux agrégats primaires, l'autre centrée sur 6  $\mu\text{m}$ . Cela met en évidence le pouvoir liant de ce polyélectrolyte cationique qui doit être dû à sa masse molaire élevée (5.10<sup>-6</sup> g.mol<sup>-1</sup>), le rayon de giration des molécules de chitosan est de l'ordre de 100 nm [77]. La longueur des chaînes permet de créer des ponts entre les grains lorsque l'agitation de la suspension entraîne leurs collisions (figure 2.25).

La photo 2.24 correspond au test de sédimentation des suspensions en fonction du pourcentage de chitosan. Les suspension ont été introduites dans les tubes à essai après déagglomération par ultrasons. La hauteur du sédiment diminue avec l'introduction de chitosan pour atteindre une compacité optimum lorsque la concentration en polymère est égale à 0,4 %mass. La hauteur minimale du sédiment est égale à 2,7 cm ; lors de la dispersion de la poudre par le PSS, la hauteur minimale est mesurée à 2,4 cm (tab. 2.7). La réagglomération des grains ne semblent pas avoir lieu pendant leur sédimentation.

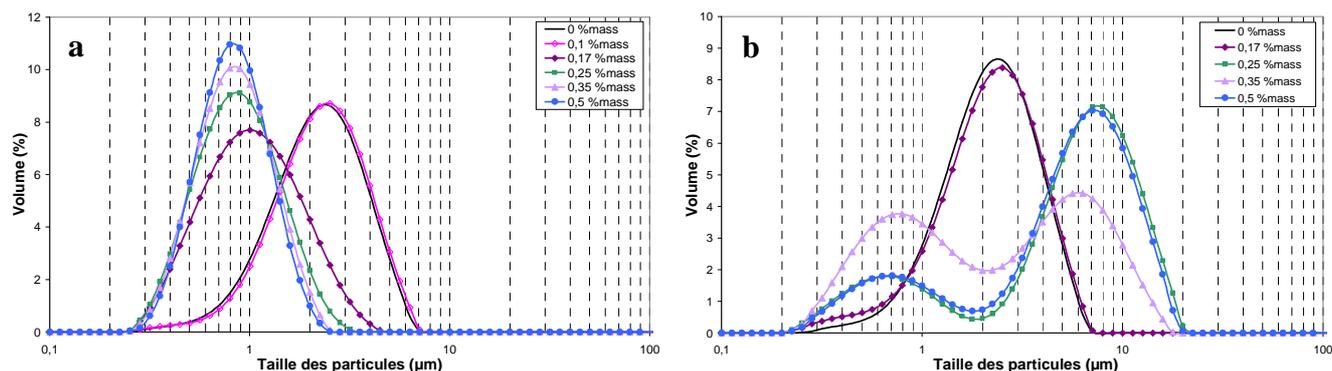


Figure 2.23 : Distribution granulométrique en fonction du pourcentage de chitosan  
 a : après désagglomération ; b : 30 minutes après désagglomération

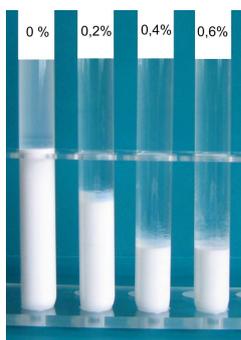


Photo 2.24 : Test de sédimentation en fonction du pourcentage de chitosan.

L'adsorption du chitosan à la surface des grains de TiO<sub>2</sub> augmente le potentiel zêta et conduit à des répulsions électrostatiques. Lorsque la suspension est au repos, ces répulsions sont suffisantes pour interdire le contact entre les grains et la suspension conserve son état de dispersion. Lorsque la suspension est agitée, le cisaillement diminue la distance moyenne entre les grains. La longueur des chaînes ( $R_G = 100$  nm [77]) permet au polyélectrolyte de former des ponts entre les grains, ce qui conduit à l'agglomération de la suspension malgré le potentiel électrostatique. Le chitosan doit ainsi être considéré comme un agent liant plutôt que dispersant.

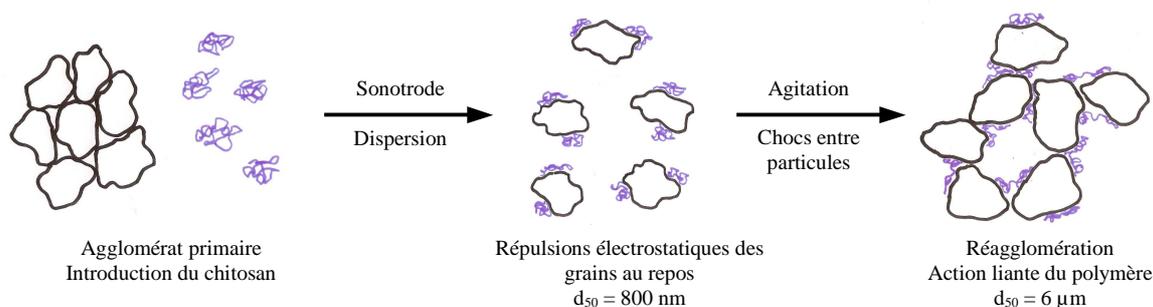
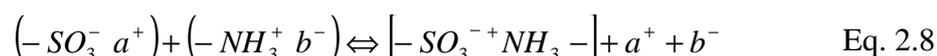


Figure 2.25 : Dispersion et réagglomération des formulations contenant du chitosan

### II.3.3. Interactions chitosan/PSS.

#### II.3.3.1. Complexes de polyélectrolytes (CPE)

Deux polyélectrolytes de charges opposées en solution peuvent co-réagir en raison des interactions électrostatiques le long des chaînes et du gain d'entropie induit par le passage en solution des contre-ions initialement liés aux polyélectrolytes (eq.2.8) [78-82].



$a^+$  et  $b^-$  représentent respectivement les contre-ions des fonctions anioniques et cationiques.

Les interactions entre les groupes  $SO_3^-$  du PSS et les groupes  $NH_3^+$  du chitosan sont de type coulombien et ne conduisent pas à la création d'une liaison covalente par échange de ligands. Le produit de cette réaction est appelé « complexe de polyélectrolytes » (CPE) en référence à des complexes de charges et non de coordinations. Lorsque la réaction entre les groupes anioniques et cationiques est stœchiométrique, l'ensemble des charges est neutralisé, la totalité des chaînes des polymères précipite et les CPE sont dits insolubles. Dans les cas d'une réaction non stœchiométrique, une partie des chaînes du polyélectrolyte en excès reste en solution et les CPE sont dits solubles.

Les CPE sont utilisés pour la floculation de suspensions colloïdales par annulation de la charge électrique et par la formation de liens entre les particules grâce aux chaînes des CPE précipités [83-86]. La présence de ces liens rend la formation des agglomérats moins sensible à la concentration et à la salinité du milieu, pour cela la séparation solide-liquide par les CPE est efficace et privilégiée à l'utilisation d'un seul polymère dont le mode d'agglomération se produit principalement par diminution de la charge électrostatique, ce qui conduit à la possibilité d'une redispersion de la suspension lorsque le polymère est en excès.

La photo 2.26 correspond au test de sédimentation des CPE formés entre le chitosan et le PSS en fonction du rapport molaire. Le protocole expérimental est le suivant : 10 mg de PSS sont dissous dans 20 ml d'eau osmosée. Le chitosan est dissout séparément selon le mode opératoire présenté au paragraphe II.3.1. La solution contenant le PSS est placée sur un agitateur magnétique à vitesse fixe et le chitosan est introduit progressivement. Les échantillons sont ensuite placés dans un bac à ultrasons pendant 30 secondes puis versés dans les tubes à essais. N correspond aux rapports molaires des groupes cationiques ( $NH_3^+$ ) sur les groupes anioniques ( $SO_3^-$ ). La photo est prise 24 heures après la préparation des échantillons. Le tableau 2.27 résume les valeurs de pH et de potentiel zêta obtenues par zétamétrie (annexe

1) en fonction du rapport molaire  $NH_3^+ / SO_3^-$ . L'évolution du pH est liée au pH initial des solutions de PSS (pH = 6,7) et de chitosan (pH = 3).

Lorsque le rapport molaire est inférieur à 1, c'est à dire lorsque le PSS est en excès, le système se trouble. La turbidité augmente avec la concentration en CPE. Le potentiel zêta des suspensions est négatif et élevé en valeur absolue, les suspensions sédimentent lentement. Lorsque le rapport molaire est égal à 1, la réaction entre les polyélectrolytes conduit à la formation de complexes développant un potentiel électrique nul, tous les groupements ionisables sont complexés et ne sont plus disponibles pour la création de charges électriques. Le système sédimente rapidement. Lorsque le chitosan est en excès, les CPE sont chargés positivement et sédimentent très lentement.

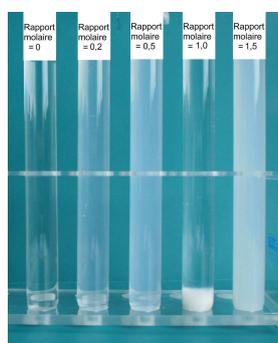


Photo 2.26 : Test de sédimentation du CPE chitosan/PSS en fonction du rapport molaire ( $NH_3^+ / SO_3^-$ )

Rapport molaire : N	0	0,30	0,60	0,85	1,00	1,15	1,40	1,70	2,00
		PSS en excès				chitosan en excès			
pH	6,7	5,5	4,4	3,8	3,7	3,6	3,5	3,5	3,4
$\zeta$ (mV)	Non mesurable	- 55	- 49	- 39	-2	+ 30	+ 39	+ 43	+ 45

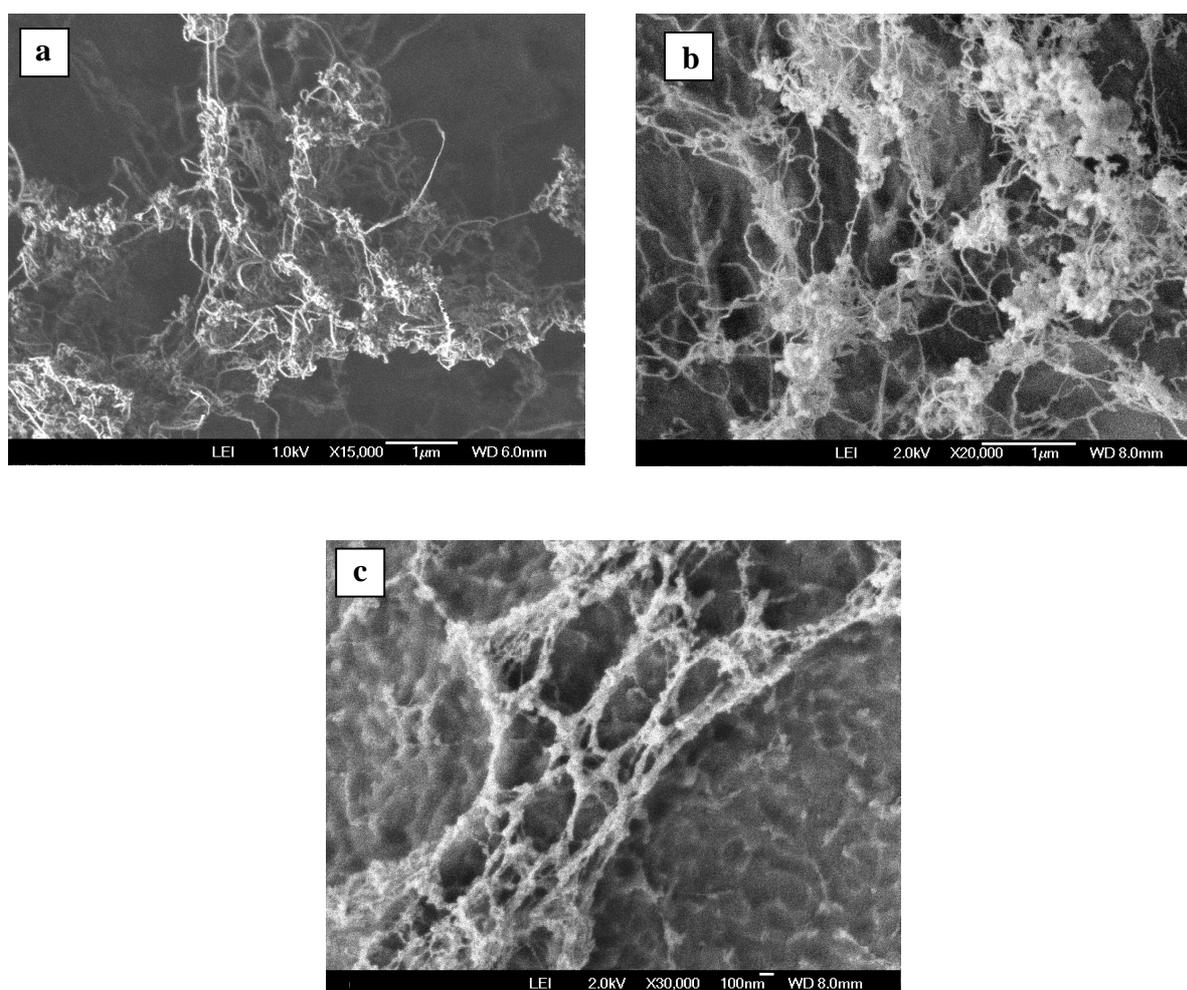
Tableau 2.27 : Evolution du pH et du potentiel zêta en fonction du rapport molaire ( $NH_3^+ / SO_3^-$ )

Les suspensions de CPE ont été observées au microscope électronique à balayage FEG-SEM muni d'une cellule de cryogénéisation (annexe 7) (Figure 2.28).

Pour  $N < 1$ , les CPE sont présents sous la forme de longs filaments enchevêtrés dont la taille est supérieure à 1  $\mu m$  (figures 2.28a et 2.29). Cette taille importante témoigne du pouvoir agglomérant des CPE et de leur capacité à former des ponts entre les particules colloïdales.

Les CPE résultants de la réaction équimolaire entre le chitosan et le PSS présentent une structure analogue de celle observée pour  $N < 1$ . Cependant, l'annulation du potentiel zêta et la diminution des répulsions électrostatiques génèrent une structure plus enchevêtrée, les filaments sont moins allongés et forment par endroit de petites pelotes compactes [87]. Une partie importante des CPE reste néanmoins sous la forme de filaments individuels (figure 2.28b et 2.29).

Lorsque le chitosan est en excès, la structure formée par les CPE est beaucoup plus allongée que dans les cas précédents. Les fils de polymères sont liés les uns aux autres pour former une structure alvéolaire. La morphologie observée peut être rapprochée du modèle « d'échelle » proposé par Michaels et Miekka [88] : les molécules de PSS, plus petites, sont adsorbées le long des chaînes de chitosan (figure 2.28c et 2.29), lesquelles, combinées au caractère hydrophobe des molécules de chitosan, doivent permettre la création de ponts.



Figures 2.28 : Observation au microscope électronique à balayage des CPE chitosan /PSS. a : excès de PSS,  $N = 0,5$  ; b : mélange équimolaire,  $N = 1,0$  ; c : excès de chitosan,  $N = 1,5$

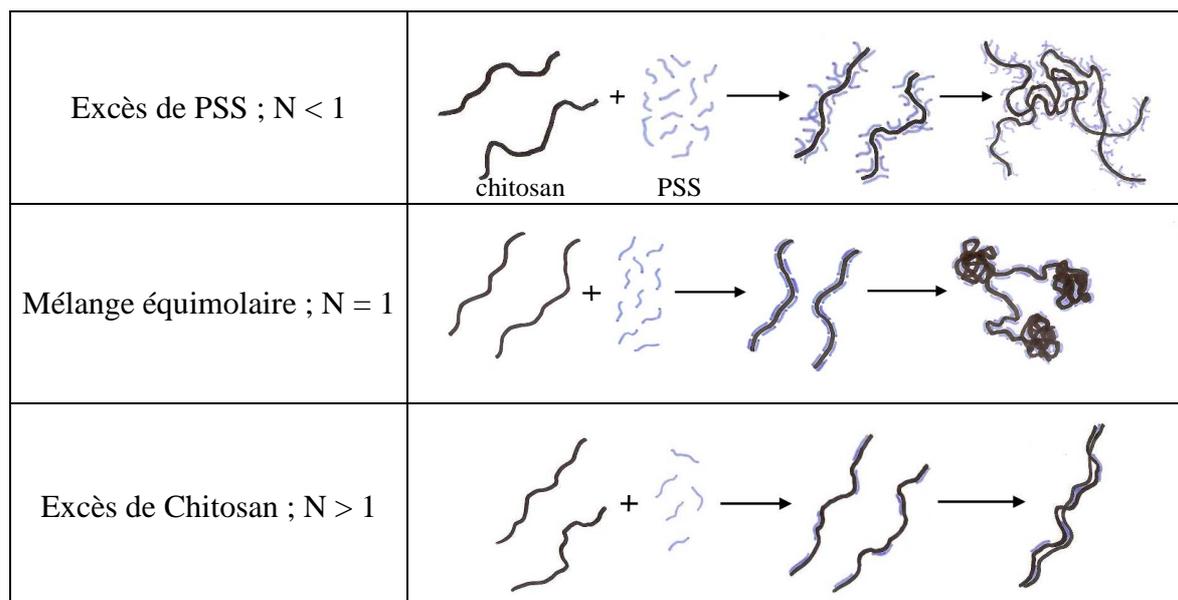


Figure 2.29 : Représentation schématique de la formation des CPE en fonction du rapport molaire ( $\text{NH}_3^+/\text{SO}_3^-$ )

### II.3.3.2. Suspensions d'anatase mixtes PSS/chitosan

La dispersion de suspensions de  $\text{TiO}_2$  préparées avec le système mixte PSS/chitosan a été examinée. Le protocole de préparation des mélanges est le suivant :

- Introduction de la poudre d'anatase et du PSS dans de l'eau osmosée puis désagglomération de la suspension par ultrasons (500 W).
- Introduction du chitosan puis désagglomération ultrasonore (120 W) pendant 1 minute.

Selon ce protocole, lors de l'introduction du chitosan, une partie des molécules de PSS est adsorbée à la surface des grains de  $\text{TiO}_2$  et une autre partie des molécules est en solution.

La figure 2.30 représente l'évolution du potentiel zêta en fonction de  $N$ . La force ionique est fixée à  $10^{-2}$  M par l'ajout de  $\text{NaNO}_3$ . Les mesures ont été obtenues par acoustophorométrie. Avant l'introduction du chitosan, le potentiel zêta est respectivement mesuré à  $-16$ ,  $-23$  et  $-35$  mV pour des ajouts de 0,4, 0,6 et 1,0 % mass de PSS. L'introduction de chitosan diminue le potentiel des suspensions qui s'annule pour  $N = 0,6$ ,  $0,7$  et  $0,8$  respectivement selon la quantité de PSS introduit. Pour  $N < 1$ , l'évolution du potentiel zêta est linéaire. Quel que soit le pourcentage de PSS, un point invariant est observé lorsque le rapport molaire est égal à 1. Pour des ajouts de chitosan plus importants, le potentiel zêta, positif,

augmente mais son évolution n'est plus linéaire. Le pH des suspensions diminue parce que le pH de la solution de chitosan est égal à 3.

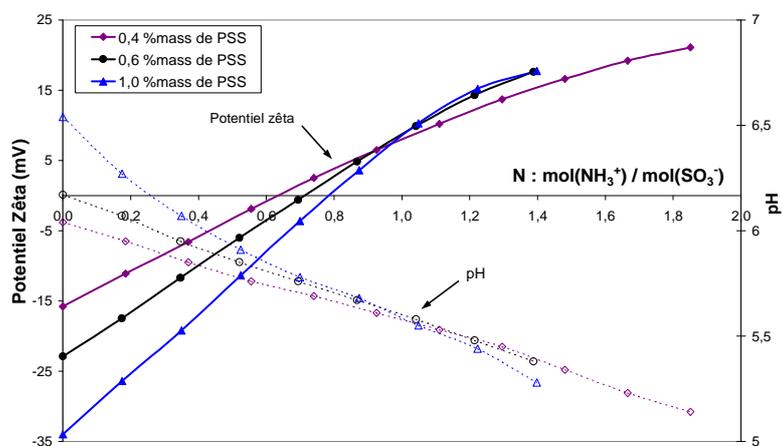


Figure 2.30 : Evolution du potentiel zêta et du pH en fonction du rapport molaire ( $\text{NH}_3^+/\text{SO}_3^-$ )

Lorsque  $N = 1$ , la totalité du PSS et du chitosan réagissent pour former un complexe neutre. Le potentiel zêta de la suspension est alors identique quelle que soit la quantité initiale de PSS et sa valeur est égale au potentiel zêta de la poudre en suspension dans de l'eau osmosée à pH 5,5 : +10 mV.

Les mesures d'adsorption du PSS à la surface de TiO<sub>2</sub> (cf. figure 2.2) ont montré que lorsque la quantité de PSS est inférieure à 0,6 %mass, 55 % de celui-ci reste en solution contre 70 % pour 1,0 %mass de PSS. Lors de l'introduction du chitosan, ce dernier doit réagir préférentiellement avec les molécules de PSS en solution, ainsi l'équilibre d'adsorption du PSS à la surface de TiO<sub>2</sub> doit être déplacé:

$$n_{ads} = x.n_{ncomp} \quad \text{avec} \quad n_{ncomp} = (n_{tot} - n_{comp}) = n_{tot} (1 - N)$$

où :  $n_{ads}$  correspond à la quantité de PSS adsorbée sur TiO<sub>2</sub>,  $x$  est le pourcentage de PSS adsorbé d'après les isothermes d'adsorption,  $n_{tot}$  est la quantité de PSS introduit,  $n_{comp}$  est la quantité de PSS complexée avec le chitosan et  $n_{ncomp}$  est la quantité non complexée, i.e. libre en solution ou adsorbée à la surface de TiO<sub>2</sub>.

La figure 2.31 présente l'évolution du potentiel zêta non pas en fonction de  $N$ , mais en fonction de la quantité de PSS non complexée. Les valeurs sont comparées à celles obtenues lors de l'étude des propriétés électrocinétiques de l'oxyde de titane par rapport au pourcentage de PSS ajouté (cf. figure 2.4). Les évolutions identiques traduisent le fait que lors de l'introduction du chitosan, le potentiel zêta des grains d'anatase est gouverné par la quantité de PSS non complexée et non par la quantité de chitosan introduit. L'affinité des

polyélectrolytes entre eux est supérieure à leur affinité pour la surface de l'oxyde. Une schématisation des mécanismes d'adsorption est proposée figure 2.32. Pour  $N < 1$ , le PSS est en excès dans la réaction avec le chitosan et les CPE développent une charge électrique négative induite par les groupements  $SO_3^-$  non complexés : certaines zones des molécules de PSS liées avec le chitosan doivent rester en solution. Il est possible que ces zones participent à l'équilibre d'adsorption du PSS ce qui provoquerait l'adsorption des CPE à la surface de la poudre.

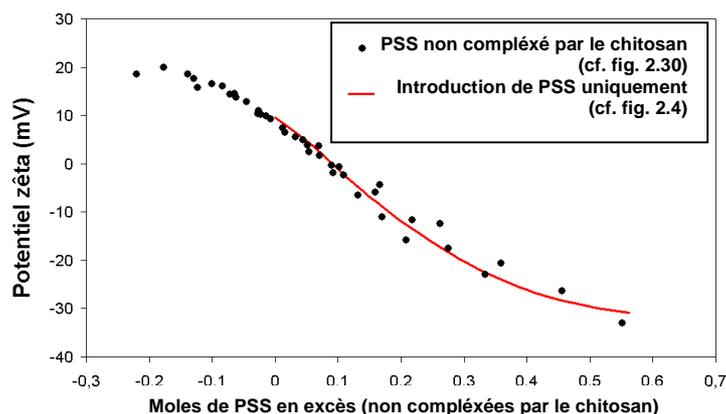


Figure 2.31 : Evolution du potentiel zêta en fonction de la quantité de PSS libre pour  $n_{tot} = 0,6$  %mass

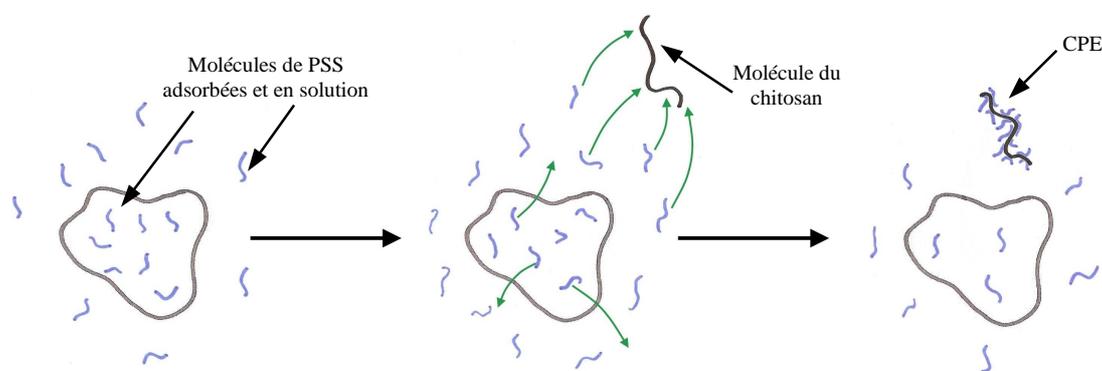


Figure 2.32 : Schématisation des mécanismes d'adsorption lors de l'introduction du chitosan ( $N < 1$ ) dans une suspension de  $TiO_2$  contenant du PSS

La figure 2.33 présente les tests de sédimentation des suspensions en fonction des pourcentages de PSS et de chitosan et la tableau 2.34 compare la hauteur des sédiments avec le potentiel zêta des grains. Dès lors que le chitosan est introduit dans les formulations, les suspensions sédimentent de façon peu compacte. La formation des CPE s'accompagne de l'agglomération du système. Pour  $N = 0,35$ , la hauteur des sédiments est comparable quel que soit le pourcentage de PSS et indépendamment du potentiel zêta de la suspension. Pour une

même concentration en PSS, la compacité du sédiment suit la teneur en chitosan plus que le potentiel électrostatique (figure 2.35).

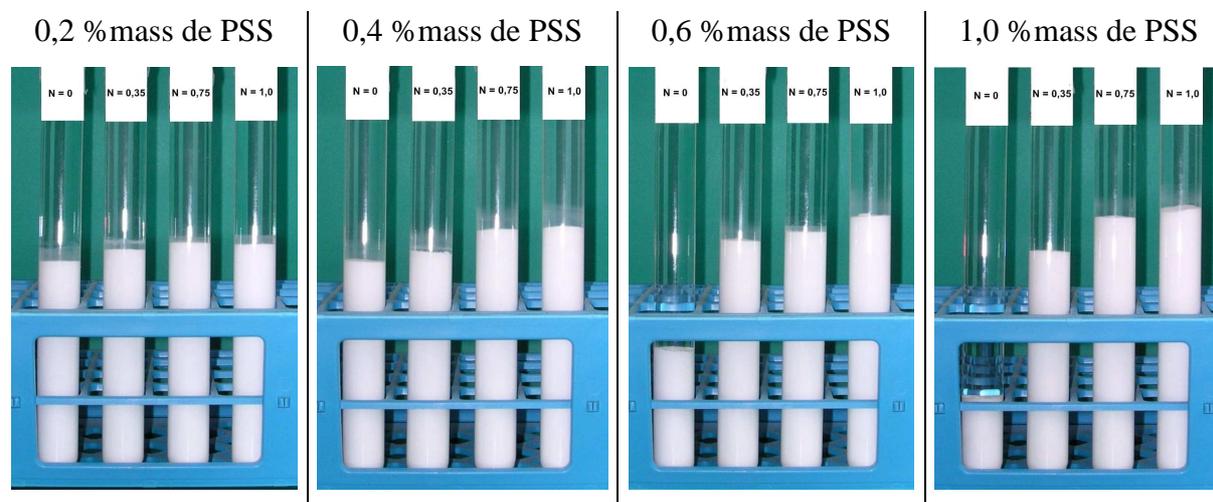


Figure 2.33 : Tests de sédimentation en fonction des concentration en PSS et en chitosan

Sédiment (mm)		N = moles(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )/moles (SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )			
		0,0	0,35	0,75	1,0
%mass de PSS	0,2	79	83	85	85
	0,4	79	82	89	90
	0,6	46	86	90	94
	1,0	30	83	95	100
	$\zeta$ (mV)				
		-3	2	6	10
		-16	-7	3	10
		-23	-12	0	10
		-34	-19	-3	10

Tableau 2.34 : Comparaison de la hauteur des sédiments avec le potentiel zêta

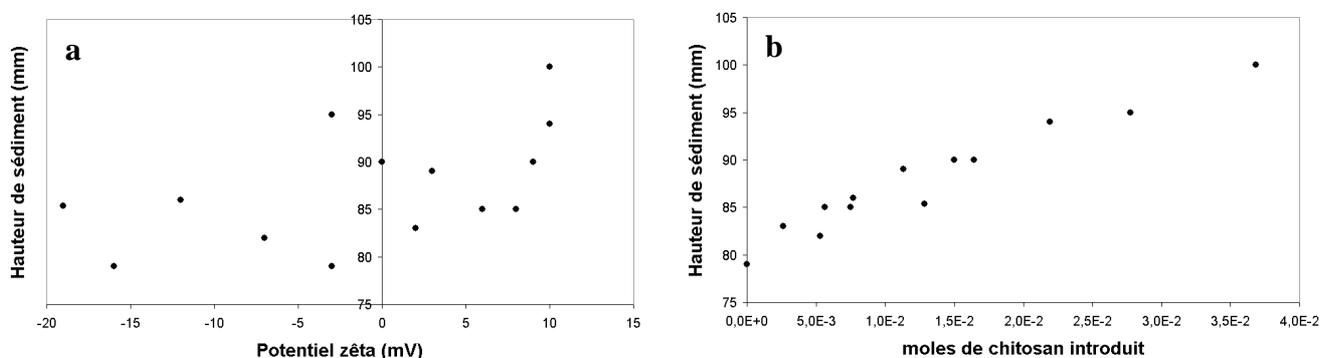


Figure 2.35 : Répartition des hauteurs de sédiment des suspensions d'anatase mixtes PSS/chitosan en fonction :  
**a** : du potentiel zêta ; **b** : de la quantité de chitosan introduit (représentative de la quantité de CPE formé)

Les formulations contenant à la fois du chitosan et du PSS offrent la possibilité de pouvoir modifier le potentiel zêta indépendamment du pouvoir liant entre les grains. Les filaments de CPE doivent former des ponts entre les grains et générer l'agglomération du système alors que le potentiel électrostatique est gouverné par la quantité de PSS en excès adsorbé à la surface de TiO<sub>2</sub>.

## II.4. Conclusion

Le poly (styrène -4-sulfonate) de sodium permet de disperser une suspension d'anatase concentrée à 3 % vol par augmentation de la densité de charges électrostatiques à la surface des grains. Les interactions existantes entre le polymère et la poudre sont de type électrostatique et hydrophobe. Cette propriété implique qu'un ajout relativement important est nécessaire à la dispersion de la poudre : 0,9 % mass de PSS conduit à une suspension présentant une viscosité minimum. Ainsi, des ajouts de polyélectrolyte compris entre 0,4 et 0,6 % mass permettent d'obtenir un recouvrement de la surface des particules d'anatase supérieur à 3 % tout en conservant un potentiel zêta faible, compris entre -15 et -22 mV.

Le chitosan s'adsorbe à la surface de l'oxyde et augmente le potentiel électrique des grains. L'agitation des échantillons conduit à la réagglomération des particules, les collisions offrent aux longues molécules du polycation la possibilité de former des ponts entre les grains d'anatase. Le chitosan s'apparente plus à un liant qu'à un dispersant.

L'introduction du chitosan dans une suspension d'anatase dispersée par l'ajout de PSS conduit à la formation de complexes de polyélectrolytes présentant des propriétés de liants : le chitosan réagit avec les molécules de PSS en solution, ce qui déplace l'équilibre d'adsorption de ce dernier à la surface de TiO<sub>2</sub>. Dans ce système, le potentiel électrique de surface des grains d'oxyde est gouverné par la quantité de PSS adsorbé à la surface de TiO<sub>2</sub>. Il est donc possible d'augmenter le pouvoir liant entre les grains d'anatase, grâce à la réaction entre le chitosan et les molécules de PSS et à la formation de CPE dont le pouvoir agglomérant est élevé, tout en contrôlant les répulsions électrostatiques entre les grains.

Cette étude montre que lors de l'utilisation d'additifs destinés à modifier les propriétés de surface des grains en suspension, il est important de ne plus considérer cette surface comme uniforme : le potentiel zêta des grains désagglomérés grâce au PSS correspond à une moyenne spatiale des charges positives présentes à la surface de l'oxyde et des charges négatives des monomères du polyélectrolyte. Pour 0,6% mass de PSS, bien que le potentiel

électrostatique soit globalement négatif (-24 mV), les molécules de PSS adsorbées et donc la localisation des charges négatives ne représentent que 4 % de la surface totale des grains de TiO<sub>2</sub>. Cette constatation peut expliquer que les filaments de CPE, chargés négativement, puissent interconnecter les grains de TiO<sub>2</sub> bien que le potentiel zêta ne soit pas favorable à leur adsorption : localement, une partie de la surface des grains présente une charge électrostatique attractive.



## Chapitre III

---

Utilisation d'additifs organiques pour la granulation par voie colloïdale



# Chapitre III. Utilisation d'additifs organiques pour la granulation par voie colloïdale

<b>III.1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>65</b>
<b>III.2.</b>	<b>Méthodes de granulation des poudres.....</b>	<b>65</b>
<b>III.2.1.</b>	<b>Granulation par voie humide .....</b>	<b>66</b>
<b>III.2.2.</b>	<b>Granulation par atomisation d'une suspension .....</b>	<b>69</b>
<b>III.2.3.</b>	<b>Granulation par voie colloïdale. Synthèse des travaux de P. Garcia-Perez.....</b>	<b>71</b>
III.2.3.1.	Introduction.....	71
III.2.3.2.	Hétérocoagulation Alumine - Silice.....	72
III.2.3.3.	Agglomération du système mixte Alumine - Silice.....	75
III.2.3.4.	Caractérisation des granules .....	77
<b>III.2.4.</b>	<b>Discussion sur les trois méthodes de granulation.....</b>	<b>78</b>
<b>III.3.</b>	<b>Granulation par voie colloïdale de la poudre d'oxyde de titane A-K-1.....</b>	<b>79</b>
<b>III.3.1.</b>	<b>Formulations à base de PSS.....</b>	<b>80</b>
III.3.1.1.	Influence de la concentration en PSS.....	80
III.3.1.2.	Influence du pH.....	81
III.3.1.3.	Influence de la vitesse de rotation.....	82
<b>III.3.2.</b>	<b>Formulations à base de chitosan.....</b>	<b>82</b>
<b>III.3.3.</b>	<b>Interaction des grains en suspension avec la paroi du flacon .....</b>	<b>84</b>
<b>III.3.4.</b>	<b>Formulations à base de PSS et de chitosan .....</b>	<b>84</b>
III.3.4.1.	Influence de la concentration en chitosan.....	84
III.3.4.2.	Caractéristiques des suspensions .....	86
<b>III.3.5.</b>	<b>Schématisation macroscopique du procédé .....</b>	<b>87</b>
<b>III.3.6.</b>	<b>Evolution granulométrique au cours du procédé .....</b>	<b>88</b>
<b>III.4.</b>	<b>Caractérisation des granules.....</b>	<b>91</b>
<b>III.4.1.</b>	<b>Homogénéité.....</b>	<b>91</b>
<b>III.4.2.</b>	<b>Séchage et Consolidation.....</b>	<b>91</b>
<b>III.4.3.</b>	<b>Influence de la formulation sur la fissuration des granules.....</b>	<b>93</b>
<b>III.5.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>95</b>

### III.1. Introduction

La granulation par voie colloïdale est un procédé d'agglomération de poudres en suspensions qui conduit à l'obtention de sphères millimétriques homogènes en taille et en forme. Cette méthode de mise en forme a été développée avec une poudre d'alumine durant les travaux de thèse de Pascual Garcia-Perez [12] : l'adsorption de nanoparticules de silice à la surface des grains d'alumine submicroniques conduit, par hétérocoagulation, à la formation d'agglomérats dont la surface présente à la fois des charges positives ( $Al-OH_2^+$ ) et des charges négatives ( $SiO^-$ ). L'alternance de la polarité de ces charges conduit à la coalescence des grains lorsque les suspensions sont soumises à un mouvement de rotation continu.

L'étude des propriétés d'adsorption du PSS à la surface des grains d'anatase a montré que la dispersion de l'oxyde est contrôlée selon la quantité de polymère ajoutée. Lorsque l'amplitude du potentiel électrostatique entre les grains ne conduit pas à leur désagglomération, ce polymère peut générer un effet liant et ainsi être utilisé pour la mise en forme par granulation aqueuse.

Dans ce chapitre, la granulation de la poudre d'anatase par voie colloïdale est étudiée avec deux polyélectrolytes : le PSS et le chitosan. Les formulations adaptées au procédé ont été déterminées et caractérisées dans le but de comprendre les paramètres influents.

### III.2. Méthodes de granulation des poudres

La granulation, également connue sous le nom de pelletisation, est un procédé d'agglomération de particules conduisant à la formation d'agglomérats semi-permanents, appelés granules, au sein desquels les particules primaires peuvent être distinguées. Ce procédé est largement utilisé dans l'industrie afin d'améliorer l'aptitude à l'écoulement, d'augmenter la densité en cru ou encore de diminuer le caractère volatile d'une poudre pour prévenir les risques d'inhalation ou d'explosion. Les poudres granulées sont principalement destinées à la mise en forme par pressage dans un moule, cependant les granules conservent la surface spécifique de la matière première ce qui ouvre des domaines d'application en catalyse et en pharmacologie : une enzyme ou un principe actif peuvent être introduit dans la porosité des granules, leur vitesse de diffusion dans l'organisme est alors contrôlée par le volume et la taille des pores.

Les procédés usuels de granulation utilisés dans l'industrie céramique peuvent être regroupés en deux catégories : la granulation par voie humide d'une poudre cisailée avec vaporisation d'un liant et le séchage par atomisation ou lyophilisation d'une suspension.

### III.2.1. Granulation par voie humide

Les techniques de granulations par voie humide consistent à pulvériser un liant, le plus souvent un liquide visqueux, sur la poudre et à exercer une contrainte de cisaillement au sein du mélange. Plusieurs équipements sont disponibles comme les mixeurs à tambour rotatif ou les granulateurs à hautes contraintes de cisaillements de type Lödige (figure 3.1). Les granules (figure 3.2) obtenues peuvent être séchées sur lit fluidisé.

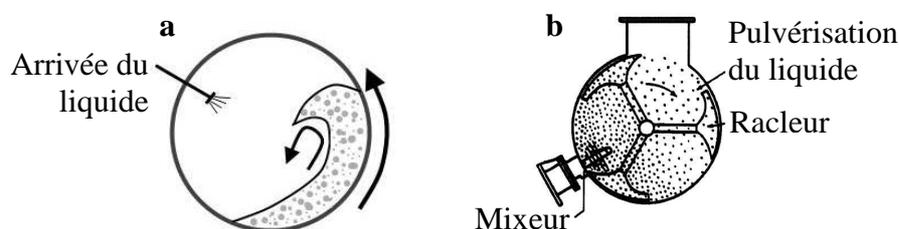


Figure 3.1 : Exemple de granulateurs.  
a : granulateur à tambour (contrainte de cisaillement faible)  
b : modèle Lodige (contrainte de cisaillement élevée)

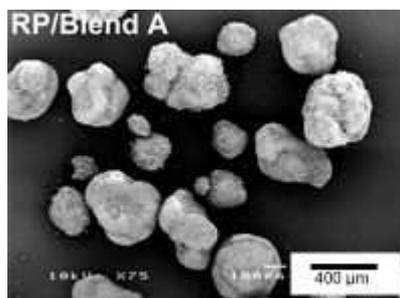


Figure 3.2 : Micrographie de granules obtenues avec un granulateur à tambour [89]

L'agglomération de la poudre au sein des granulateurs peut être décrite par l'alternance de trois mécanismes (figure 3.3) [90,91]:

- Le mouillage et la nucléation
- La consolidation et la croissance
- L'attrition et le broyage

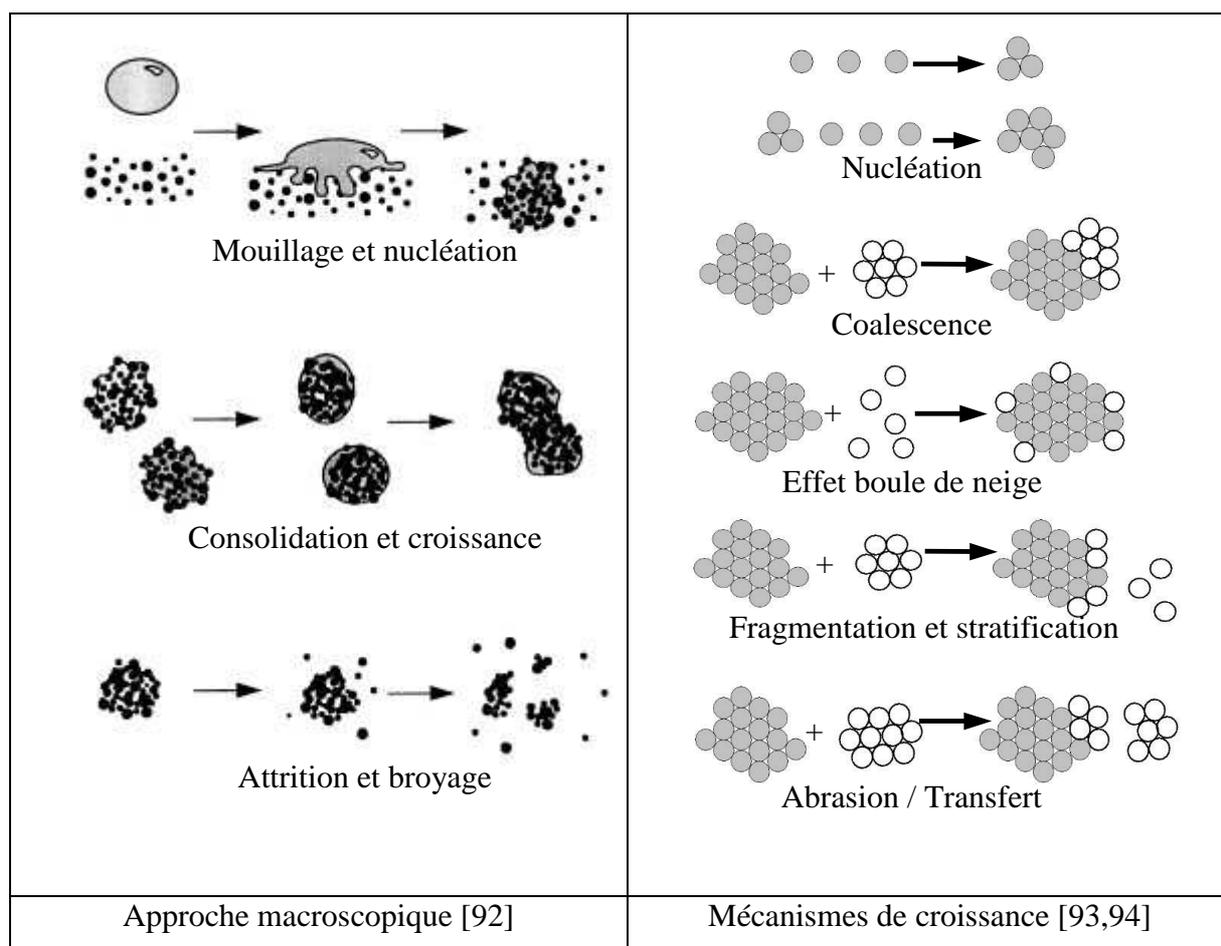


Figure 3.3 : Schématisation du procédé de granulation

La nucléation correspond à la formation d'agglomérats primaires petits et fortement poreux lors du mouillage de la poudre par le liquide liant. Cette étape est caractérisée par une croissance rapide et courte dans le temps, elle dépend principalement des caractéristiques du liquide liant (viscosité, tension de surface...) et du cisaillement mécanique généré par le granulater. Différents polymères sont utilisés dans la formulation du liquide liant comme le polyéthylène glycol [95], le polyvinylpyrrolidone [96] et l'hydroxypropyl-méthylcellulose [97].

Plusieurs mécanismes sont à l'origine de la croissance des agglomérats (figure 3.3) [93-98]. En premier lieu, un régime de coalescence apparaît. Il correspond à l'agglomération de grains de taille similaire. Bien que la croissance soit lente au cours de cette étape, sa durée est longue et la totalité de l'agglomération peut avoir lieu de cette manière. Simultanément, la compacité des agglomérats augmente sous l'action des chocs, les particules sont poussées vers l'intérieur des grains en expulsant les poches d'air et le liquide vers la surface. La coalescence continue tant que les granules sont déformables. Lorsqu'ils sont suffisamment gros et rigides, un nouveau régime de croissance pouvant comprendre les mécanismes de

fragmentation, de transfert par abrasion et d'effet boule de neige intervient. L'effet boule de neige peut être observé quand des granules coexistent avec des particules élémentaires ou des agglomérats beaucoup plus petits. Le mécanisme de croissance par fragmentation et stratification est présent lorsque certains granules, généralement les plus petits ou les plus poreux, sont fracturés suite aux collisions avec les autres grains ou contre les parois de l'appareil. Il résulte de ce phénomène la croissance des grains et l'apparition de particules fines pouvant participer à l'effet boule de neige. Enfin, le transfert de matière par abrasion résulte de la fragilisation d'un segment de granule et du transfert de celui-ci vers un autre granule.

Les différents mécanismes de croissance des grains présentés ci-dessus sont majoritairement liés aux classes granulométriques présentes et à la cohésion des agglomérats, or ces paramètres sont difficilement mesurables in situ au cours de la mise en forme. Le phénomène de croissance peut également être décrit par les caractéristiques des grains : la collision entre deux granules conduit à leur agglomération selon leur morphologie (état de surface, taille des particules élémentaires, propriétés mécaniques...) et selon le pouvoir liant entre les grains (tension de surface, viscosité...). Deux modèles sont utilisés pour décrire l'agglomération. Le premier considère les grains comme élastiques et libres de se mouvoir. L'agglomération se produit lorsque l'énergie cinétique de collision est entièrement dissipée, dans le cas contraire les grains rebondissent et s'éloignent. Plusieurs mécanismes de dissipation d'énergie peuvent intervenir : pertes élastiques, déformation plastique, pertes liées à la viscosité et aux forces capillaires du liant...[99-101]. Cette approche impose de façon implicite que si l'impact des grains conduit à leur agglomération, les impacts futurs ne sont pas capables de les séparer. Le deuxième modèle d'agglomération considère que la composante élastique est négligeable lors des chocs entre les grains parce qu'ils sont plastiques par nature. Ici l'agglomération dépend de la force des liaisons développées entre les grains durant le temps où ils sont en contact au cours des collisions.

Le phénomène d'attrition ou/et de broyage apparaît lorsque les agglomérats sont rigides et de taille élevée. Il dépend des contraintes de cisaillement appliquées par le granulateur et permet de répartir le liant au sein de la poudre mais également de contrôler la taille finale des granules.

### III.2.2. Granulation par atomisation d'une suspension

L'atomisation consiste à pulvériser une suspension concentrée au travers d'une buse d'éjection. Les fines gouttelettes ainsi formées sont alors entraînées et déshydratées par un courant d'air chaud (150-300°C) (figure 3.4). Une poudre sèche et agglomérée est récoltée sur les parois inférieures de la tour d'atomisation. La séparation poudre - air humide est obtenue par un séparateur cyclonique

La mise en forme de composants céramiques par pressage est très industrialisée ce qui entraîne une forte demande de matières premières minérales atomisées. L'atomisation des poudres est également utilisée dans de nombreux autres domaines, dans l'industrie alimentaire pour la préparation de boissons instantanées (lait, chocolat, café...), en pharmacologie pour le pressage de comprimés, pour la préparation des lessives...

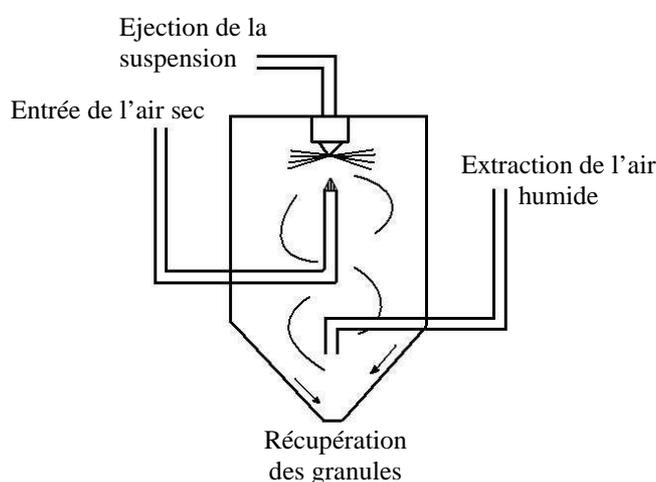


Figure 3.4 : Schématisation de l'atomisation d'une poudre

L'atomisation, ou transformation de la suspension en brouillard, est l'étape la plus critique du procédé. Le degré d'atomisation impose directement le temps de séchage et donc la taille de l'enceinte. Plusieurs dispositifs sont utilisés, les plus courants sont :

- A buses sous pression : la pulvérisation est effectuée par le passage forcé de la suspension au travers d'un orifice calibré.
- Avec une buse à deux fluides : la pulvérisation est effectuée en mélangeant la suspension avec de l'air comprimé.
- Avec turbines centrifuges : la force centrifuge générée par la rotation d'un disque permet de disperser et d'atomiser la suspension.

Le second paramètre primordial du procédé d'atomisation est la préparation de la suspension. Plusieurs auxiliaires organiques doivent être utilisés :

- Les dispersants. Ces composés permettent d'obtenir une suspension concentrée fluide et homogène.
- Les liants : ils ont pour objectif de conférer aux granules une tenue mécanique suffisante pour permettre leur stockage, leur transport et leur manipulation. De plus, lorsque les granules sont destinées au pressage, ces additifs organiques doit fournir à la pièce pressée une tenue mécanique suffisante pour permettre son éjection du moule et son usinage. Les polymères couramment utilisés sont les polymères acryliques, les polyimines et les polymères vinyliques [102,103] ou encore des polymères d'origine naturelle comme les celluloses.
- Les plastifiants : leur rôle est d'abaisser la température de transition vitreuse du liant au voisinage de la température de pressage. Différents types de molécules sont utilisés comme les polyols et les polyéthylènes glycols [104].

Idéalement, les granules obtenus par atomisation devraient présenter une forme sphérique et une distribution monomodale. Cependant, de part la quantité importante de solvant à éliminer ( $> 40$  %vol) et la vitesse très élevée du séchage, les granules sont souvent déformés. L'évaporation du liquide commence à la surface des gouttelettes ce qui induit un gradient d'humidité à l'intérieur de la sphère. Par migration, les grains peuvent se compacter à la surface et former une coque rigide. Ensuite, la migration du liquide du centre vers la surface peut engendrer l'éclatement de cette coque et la déformation des granules [105-107].

Plusieurs paramètres influencent la structure des granules atomisés :

- La formulation des suspensions, notamment la teneur en solide et en auxiliaires organiques. Minimiser la quantité de liquide facilite le séchage et prévient la déformation des granules. Un faible taux de polymère permet d'éviter la formation d'une peau rigide pendant l'évaporation du liquide et d'éviter la ségrégation du liant dans le granule.
- Les paramètres d'atomisation : vitesse de pulvérisation, taille des buses, température de l'enceinte.

La figure 3.5 présente la morphologie de différentes poudres atomisées.

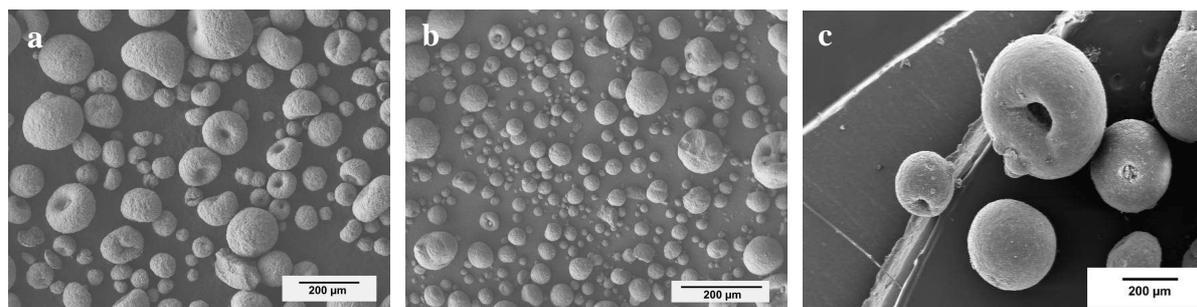


Figure 3.5 : Micrographie MEB de poudres atomisées.  
a et b : alumine Sasol Puralox TH100 ; c : poudre de kaolin

### III.2.3. Granulation par voie colloïdale. Synthèse des travaux de P. Garcia-Perez

#### III.2.3.1. Introduction

Le procédé de granulation par voie colloïdale a été développé au laboratoire du SPCTS à Limoges, au cours des travaux de thèse de Pascual Garcia-Perez [12]. L'étude de l'hétérocoagulation entre une poudre d'alumine submicronique et une poudre de silice nanométrique a montré que sous un mouvement de rotation, l'agglomération de ces suspensions peut conduire à l'élaboration de sphères en suspension.

L'alumine utilisée, de référence AKP 30, est produite par la société Sumitomo (Japon). Préparée par l'hydrolyse de l'alcoxyde d'aluminium, cette poudre présente une grande pureté (> 99,99%). Sa surface spécifique est de  $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et sa masse volumique est de  $3,98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . La figure 3.6, obtenue par microscopie électronique à balayage, montre la forme relativement équiaxe de l'ensemble des grains de la poudre dont la taille moyenne est de 400 nm. Une suspension aqueuse d'alumine AKP 30 concentrée à 3,3 % vol présente un pH naturel de 6,5, un potentiel zêta de +52 mV et une conductivité très faible, liée à la pureté de la poudre, de l'ordre de  $5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

La silice, de référence Ludox TM 50, produite par la société Grace Davison (USA) est commercialisée sous la forme d'une suspension aqueuse concentrée à 50 % mass. La silice est dispersée par de la soude qui réagit avec la surface de l'oxyde et produit une densité de charges de surface négative. Le pH de la suspension est de 9 et le potentiel zêta des particules de -36 mV. La micrographie 3.6, obtenue avec le microscope électronique à balayage électronique équipé de la cellule cryogénique, montre l'homogénéité, en termes de forme et de taille, des particules dont le diamètre moyen est égal à 25 nm.

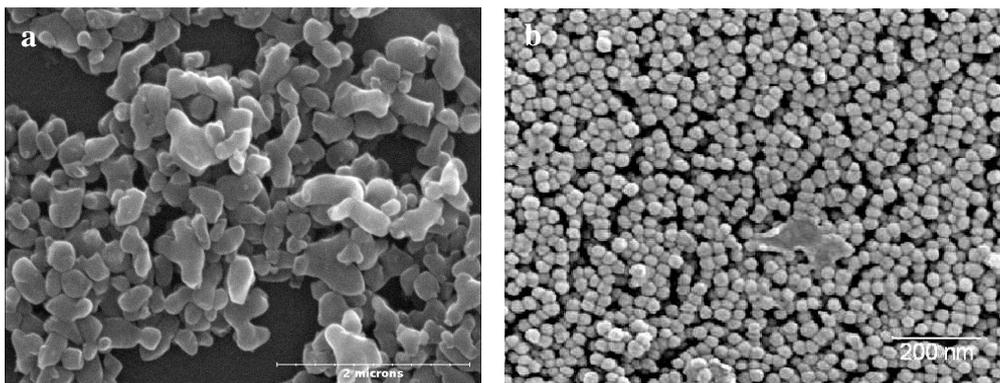


Figure 3.6 : Micrographie MEB. a : alumine AKP 30 ; b : silice Ludox TM 50

### III.2.3.2. Hétérocoagulation Alumine - Silice

La figure 3.7 présente les propriétés électrocinétiques de l'alumine AKP 30 et de la silice Ludox TM 50. Les mesures ont été obtenues par acoustophorométrie avec des suspensions concentrées à 3 % en volume. Le point isoélectrique de l'alumine est mesuré à 9. De part et d'autre du PIE ( $6,5 < \text{pH} < 11$ ), le potentiel zêta varie linéairement. A pH 2,5, le potentiel zêta atteint une valeur de + 75 mV. Pour les pH supérieurs au PIE, la déprotonation des groupements hydroxyles crée une charge de surface négative et le potentiel zêta atteint -60 mV à pH 11,5. Sur l'ensemble de la plage de pH étudiée, le potentiel zêta de la silice est négatif. Au pH naturel de 9, le potentiel de surface est mesuré à une valeur de -36 mV. Ce potentiel diminue en valeur absolue avec l'acidification de la suspension et il devient quasi-nul pour des pH inférieurs à 4.

Selon les propriétés électrocinétiques des suspensions d'alumine et de silice, il existe une gamme de pH ( $5,5 < \text{pH} < 8$ ) pour laquelle ces oxydes sont dispersés avec des charges de surface de polarité opposée, ce qui est favorable au processus d'hétérocoagulation entre ces deux poudres.

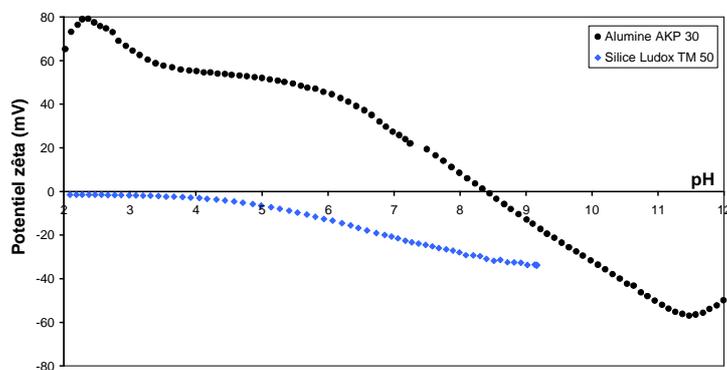


Figure 3.7 : Propriétés électrocinétiques de l'alumine AKP 30 et de la silice Ludox TM 50

La figure 3.8 montre l'évolution du potentiel zêta et du pH d'une suspension d'alumine (3%vol) en fonction de la quantité de silice introduite. Pure, la suspension d'alumine présente un potentiel zêta de +52 mV à pH 6,4. Avec l'ajout de silice, le potentiel de surface diminue fortement et s'annule lorsque de rapport massique silice/alumine est égal à 0,7. Au delà, le potentiel continue de décroître et atteint un palier à -30 mV pour des quantités de silice supérieures à 3,0 %mass. Dans le même temps, le pH augmente de 6,5 à 8,2 à cause du pH basique (9) de la suspension de silice nanométrique.

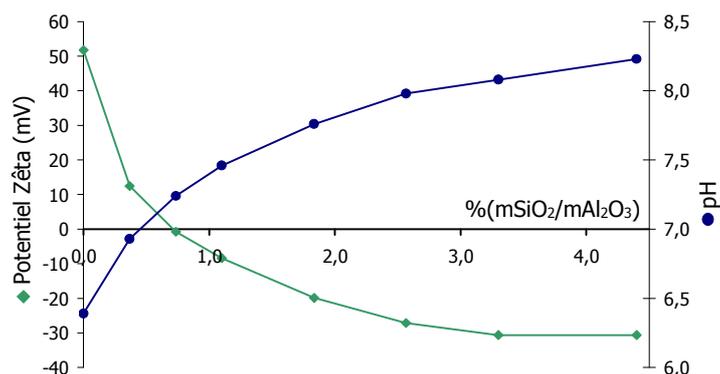


Figure 3.8 : Evolution du potentiel zêta de l'alumine en fonction de la quantité de silice introduite

L'évolution du potentiel zêta de l'alumine en fonction de la quantité de silice introduite est confirmée par une analyse granulométrique et un test de sédimentation (figure 3.9). La diminution du potentiel en valeur absolue correspond à une agglomération de la suspension. Pour un ajout de silice de 1,1 %mass, le potentiel zêta est égal à -8 mV et les agglomérats, dont la taille est centrée sur 3,6  $\mu\text{m}$ , forment un sédiment très poreux.

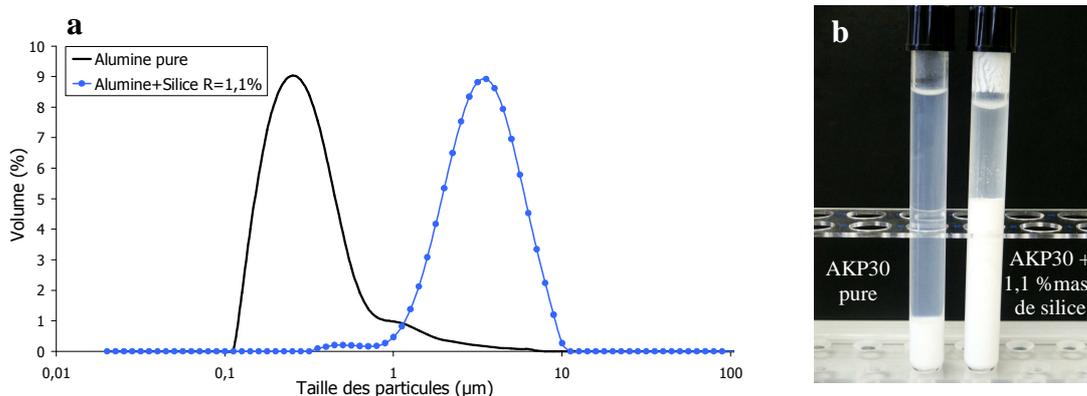


Figure 3.9 : Distribution granulométrique et test de sédimentation de l'alumine pure et mélangée avec 1,1 %mass de silice

L'isotherme d'adsorption du Ludox sur l'alumine AKP 30 a été mesurée sur la gamme de concentration  $0 < m\text{SiO}_2/m\text{Al}_2\text{O}_3$  (%)  $< 3$  (figure 3.10). Lorsque ce rapport est inférieur à 2,75, la totalité de la silice est adsorbée à la surface des grains d'alumine. En schématisant la surface par un pavage hexagonal, l'adsorption de 2,75 % mass de silice correspond à un taux de recouvrement de 23 %.

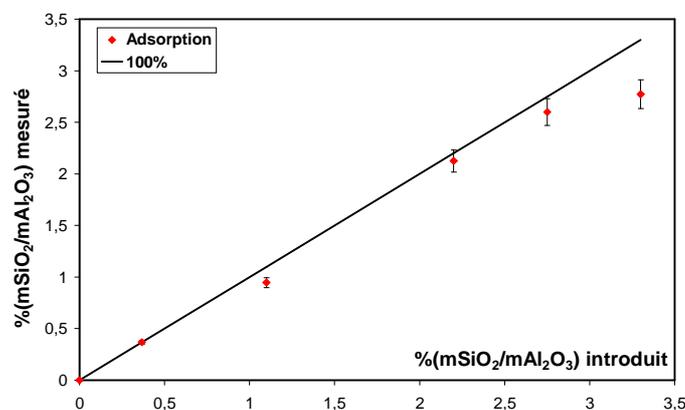


Figure 3.10 : Isotherme d'adsorption de la silice nanométrique à la surface de l'alumine

Les micrographies 3.11, obtenues au microscope électronique à balayage équipé de la cellule cryogénique, montrent les agglomérats formés et la distribution des particules de silice.

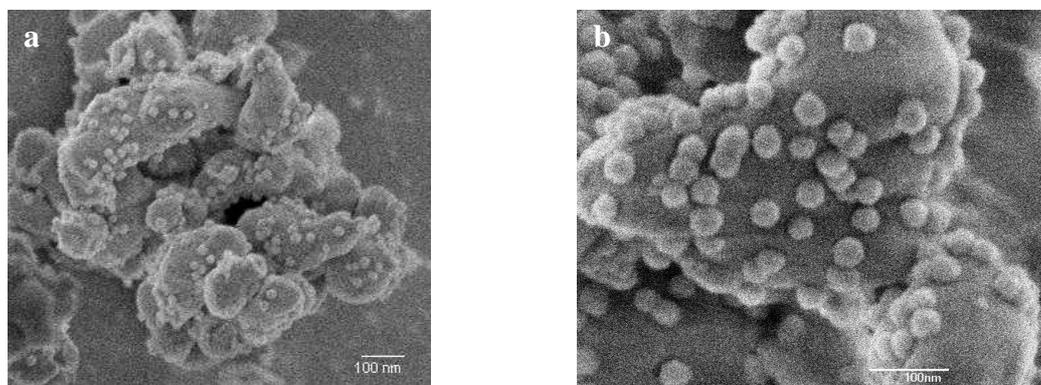


Figure 3.11 : Micrographies d'une suspension mixte Alumine-Silice de rapport massique ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) égal à 3,3%

La silice se répartit sur l'ensemble de la surface des grains d'alumine laissant des parcelles non couvertes. La surface libre de l'alumine est chargée positivement alors que les nanoparticules de silice le sont négativement. Cet état de surface est indispensable à la croissance des agglomérats et à la formation d'objets macroscopiques sphériques.

### III.2.3.3. Agglomération du système mixte Alumine - Silice

Les suspensions d'alumine, concentrées à 3,3 % vol, sont agglomérées par l'ajout de silice nanométrique puis placées sur un agitateur basculant de type Rock'n Roll (figure 3.12) pendant 7 jours. Les flacons utilisés ont une capacité de 50 mL, la vitesse de rotation est de 6  $\text{cm.s}^{-1}$ . La figure 3.13 présente l'évolution granulométrique au cours du temps d'une suspension mixte contenant 1,1 % mass de silice. A  $t = 0$ , le système est hétérocoagulé, la taille moyenne des agglomérats est centrée sur 5  $\mu\text{m}$ . Après 30 minutes d'agitation, un deuxième pic centré autour de 15  $\mu\text{m}$  apparaît avec une forte intensité. La croissance continue dans le temps et une troisième population centrée sur 500  $\mu\text{m}$  se développe au bout de 90 minutes. Cette dernière croît au détriment des deux premières et atteint une taille proche du millimètre.



*Figure 3.12 : Agitateur basculant de type Rock'n Roll (Stuart Roller Mixer SRT9D) utilisé pour la granulation aqueuse*

Les objets formés dans la troisième région (i.e.  $> 500 \mu\text{m}$ ) sont sphériques. Après une agitation pendant un temps suffisamment long, toute la poudre contenue dans le flacon est agglomérée en sphères très homogènes en termes de taille et de forme. Le diamètre final de ces sphères se situe dans une gamme comprise entre 0,5 et 3 mm (figure 3.14). L'augmentation de la charge totale en solide dans les formulations s'accompagne d'une augmentation du diamètre moyen des sphères.

La croissance des agglomérats primaires dépend de la teneur en silice. Une limite inférieure (0,4 % mass) et supérieure (3,3 % mass) a été définie expérimentalement. En dehors de ces limites, la poudre n'est pas totalement agglomérée, une partie est présente sous la forme d'agglomérats inférieurs à 100  $\mu\text{m}$  et les objets macroscopiques ne sont ni cohésifs, ni sphériques.

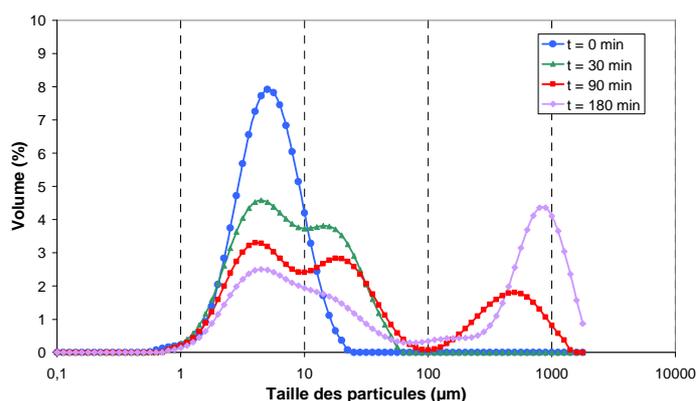


Figure 3.13 : Evolution granulométrique d'une suspension mixte contenant 1,1 % mass de silice

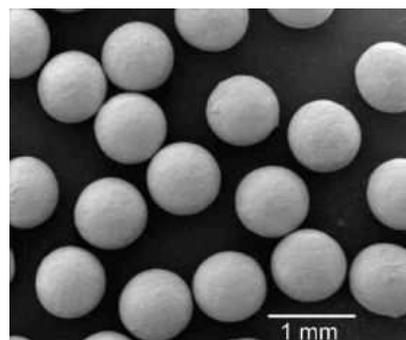


Figure 3.14 : Micrographie des sphères après 7 jours de rotation

La schématisation du procédé proposée comprend 3 étapes (figure 3.15) [108]. La première correspond à la formation des agglomérats primaires mixtes entre l'alumine et les nanoparticules de silice par hétérocoagulation. Dans un deuxième temps, ces agglomérats primaires coalescent entre eux par l'intermédiaire des mêmes phénomènes de chimie de surface qui ont conduit à la formation des agglomérats primaires. L'alternance à la surface des grains de zones chargées soit positivement soit négativement permet lors des contacts établis avec le mouvement de rotation de lier les agglomérats entre eux par attractions électrostatiques. Sous le mouvement de rotation, la croissance des agglomérats se poursuit, la taille finale des objets est atteinte et le frottement de ceux-ci, entre eux et contre les parois du flacon, leur confère une surface lisse et une forme sphérique. Au cours des travaux de thèse de P. Garcia-Perez, plusieurs paramètres des étapes 1 et 2 ont été identifiés (pourcentage des deux oxydes, ratio de taille, effet de la force ionique, du pH, du dispersant). Ce procédé simple à mettre en œuvre fait appel au contrôle des propriétés de chimie de surface des grains.

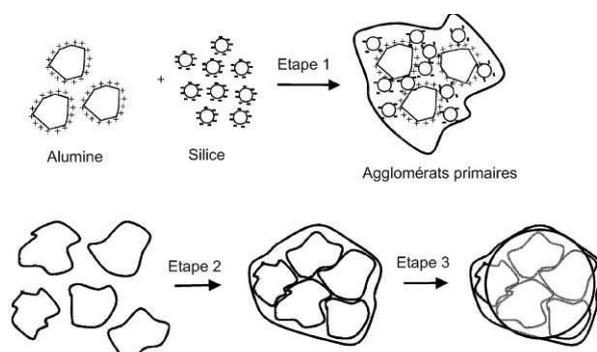


Figure 3.15 : Schématisation du procédé de granulation par voie colloïdale

L'agglomération de ce système modèle (alumine/silice) a été utilisée pour développer une activité de recherche complémentaire concernant la simulation de la structuration des suspensions [15]. En s'appuyant sur une méthode de dynamique brownien, relative à la résolution de l'équation de Langevin en prenant en compte des forces de friction avec le solvant, les interactions électrostatiques entre les particules (DLVO) et le mouvement Brownien, l'adsorption des nanoparticules de silice a pu être simulée en termes de quantité et de distribution à la surface de l'alumine (figure 3.16). De même, la structure des agglomérats primaires, c'est à dire l'arrangement interne entre l'alumine et la silice a été déterminée (figure 3.17).

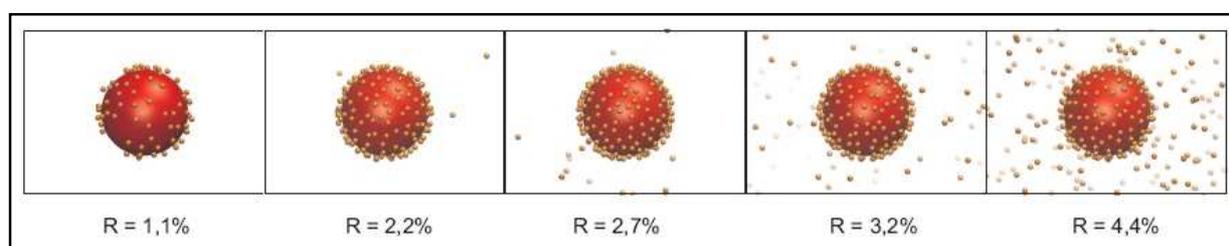


Figure 3.16 : Répartition des particules de silice en fonction de leur pourcentage massique (R)

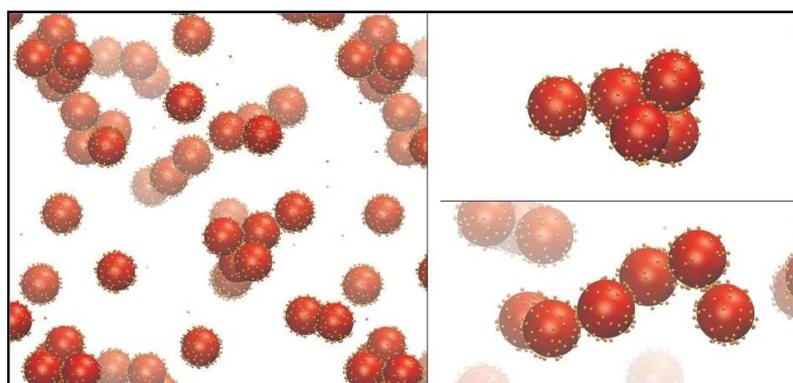
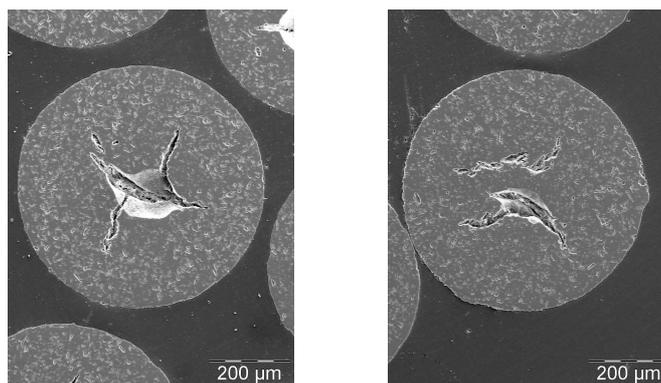


Figure 3.17 : Répartition et morphologie de agglomérats mixtes pour 1,1 %mass de silice

#### III.2.3.4. Caractérisation des granules

Construites à partir d'agglomérats, les sphères présentent une porosité élevée et un volume d'eau important doit être évacué au cours du séchage. L'évaporation du liquide commence à la surface des granules ce qui induit un gradient d'humidité à l'intérieur des sphères. Les forces de capillarité provoquent un mouvement des particules du centre vers la surface des sphères faisant apparaître des espaces vides et donc des défauts au cœur de celles-ci (figure 3.18) de façon analogue à ce qui est observé lors du séchage par atomisation.



*Figure 3.18 : Fissuration des billes d'alumine due au mouvement des particules durant l'étape de séchage*

Ce phénomène de fissuration peut être diminué ou exagéré selon les paramètres de séchage (hygrométrie, vitesse d'évaporation), cependant le contrôle de ces paramètres ne permet pas de supprimer entièrement l'apparition des fissures. Des sphères denses d'alumine n'ont pas été obtenues avec ce procédé.

### **III.2.4. Discussion sur les trois méthodes de granulation**

La différence principale entre le procédé par voie colloïdale et celui par voie humide concerne la concentration en poudre des formulations. La teneur en solide des systèmes adaptés à la granulation par voie colloïdale est comprise entre 1 et 10 %vol [12], alors que la formulation des systèmes granulés par voie humide se rapproche du comportement pâteux avec plus de 40%vol de solide [89]. Toutefois, les étapes de formation des agglomérats primaires et de leur croissance présentent des similitudes. L'ajout de l'agent liant conduit à la formation d'agglomérats primaires lesquels s'agglomèrent au cours du temps selon un compromis entre la contrainte de cisaillement et le pouvoir liant entre les grains. Les mécanismes de croissance (coalescence, effet boule de neige...) pouvant intervenir sont similaires. Les deux méthodes de granulation se différencient par certains points : les forces de cohésion résultent de la mouillabilité, de la tension de surface et de la viscosité de la phase liquide dans le cas de la granulation par voie humide alors que ce sont les interactions électrostatiques qui gouvernent la croissance au cours de la granulation par voie colloïdale. De plus, les contraintes mécaniques sont beaucoup plus importantes au sein des appareillages de granulation humide que dans le cas de la granulation par voie colloïdale. Enfin, les échelles granulométriques sont différentes : les ordres de grandeur des nucléides sont respectivement de 2 µm et de 200 µm pour la granulation par voie colloïdale et humide. Aussi

la déformation plastique des agglomérats primaires lors de collisions semble peu probable au cours de la granulation par voie colloïdale.

Le procédé de granulation par atomisation nécessite également la préparation d'une suspension, bien que plus concentrée en solide. L'évacuation du solvant au cours de l'étape de séchage est une problématique similaire aux deux procédés. Pour cette même raison, les granules obtenues par atomisation et par granulation en voie colloïdale sont moins denses que celles obtenues par granulation humide.

La granulation par voie colloïdale présente l'avantage de mettre en forme des sphères homogènes en terme de taille et de forme sans l'utilisation d'équipements lourds. En contrepartie, l'utilisation d'une poudre très pure est nécessaire. Les impuretés en solutions, comme les ions, forment un écran autour des charges électrostatiques de surface des particules diminuant ainsi les interactions et le pouvoir liant indispensable à la croissance des agglomérats. L'utilisation de silice comme additif soulève le problème de la pollution de la matière première pure. Les nanoparticules ne peuvent pas être éliminées des granules.

Les objectifs de développement pour la granulation par voie colloïdale sont aujourd'hui triples : la mise en forme de poudres à haute surface spécifique afin d'ouvrir des applications dans le domaine de la catalyse, l'utilisation de polymères comme agent liant des particules pour préserver la pureté de la poudre et l'élimination du phénomène de fissuration des billes. Pour ces raisons, les travaux de cette thèse se sont orientés vers la poudre d'oxyde de titane AK1 et vers l'étude des interactions entre celle-ci et les polymères anioniques (PSS) et cationiques (chitosan).

### **III.3. Granulation par voie colloïdale de la poudre d'oxyde de titane A-K-1**

Les suspensions de  $\text{TiO}_2$  contenant les additifs présentés au chapitre II (PSS et chitosan) ont été soumises à un mouvement de rotation grâce à l'utilisation d'un agitateur basculant de type Rock'n Roll (figure 3.12). Le taux de charge solide des formulations est égal à 3 % vol, le volume total des échantillons est de 10 ml. Les flacons, de diamètre de 30 mm pour une hauteur de 40 mm, sont placés en rotation durant 7 jours à la vitesse de  $1 \text{ cm.s}^{-1}$ .

Les formulations adaptées au procédé ont d'abord été déterminées puis l'influence des additifs et de leur concentration sur les caractéristiques des granules a été étudiée.

### III.3.1. Formulations à base de PSS

#### III.3.1.1. Influence de la concentration en PSS

Le tableau 3.19 présente les caractéristiques et l'état d'agglomération après 7 jours de rotation des suspensions d'anatase contenant du PSS. Le potentiel zêta, le diamètre moyen des agglomérats primaires et le pourcentage de recouvrement correspondent respectivement aux valeurs des figures 2.4, 2.6 et 2.20.

%mass PSS	pH	$\zeta$ (mV)	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) à $t = 0$	Force ionique	% recouvrement	Observation après 7 jours de rotation
0	5,6	+10	2,5	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,0	Poudre sédimentée sur les parois du flacon
0,2	5,8	-2	2,5	$4,3 \cdot 10^{-3}$	2,4	Poudre granulée.
0,4	5,9	-14	2,5	$6,5 \cdot 10^{-3}$	3,2	Obtention de billes
0,6	6,0	-22	1,7	$8,0 \cdot 10^{-3}$	4,1	Poudre en suspension
0,8	6,1	-27	0,8	$9,5 \cdot 10^{-3}$	4,8	
1,0	6,3	-31	0,8	$1,0 \cdot 10^{-2}$	4,8	

Tableau 3.19 : Granulation en fonction du pourcentage de PSS

Lorsque le pourcentage de PSS est égal à 0 et 0,2, le potentiel zêta est faible et la poudre est agglomérée. Au cours de la rotation, les grains sont donc en contact. Cependant, ces contacts n'aboutissent pas à la création de liens, les grains ne coalescent pas mais sédimentent sur les parois du flacon. Une quantité de PSS minimum de 0,4 %mass est nécessaire à la granulation de la poudre. Entre 0,4 et 0,6 %mass de PSS, le potentiel de répulsion électrostatique augmente mais reste insuffisant pour disperser la suspension. En conséquence, les grains sont en contact durant la rotation des échantillons. Les molécules de PSS recouvrent entre 3 et 4 % de la surface des grains de  $\text{TiO}_2$ . Cette gamme de valeur apparaît bénéfique pour que les molécules de polymère lient les grains de façon suffisamment forte par rapport à la contrainte de cisaillement imposée par la rotation. Lorsque la concentration en PSS est supérieure à 0,6 %mass, le potentiel électrostatique disperse les grains en suspension, le contact durable est alors empêché et l'agglomération ne peut pas avoir lieu. Pour obtenir la coalescence des agglomérats, il est donc indispensable de modifier la surface des agglomérats primaires, à ce titre les molécules de PSS peuvent jouer le rôle de liant grâce aux interactions électrostatiques les groupes  $\text{SO}_3^-$  des molécules adsorbées et les groupes  $\text{TiOH}_2^+$  présent à la surface libre de  $\text{TiO}_2$ .

Il existe un compromis entre les répulsions électrostatiques et la quantité de PSS adsorbée à la surface de  $\text{TiO}_2$ . La suspension ne doit pas être dispersée afin de préserver le

contact entre les particules mais la quantité de PSS à la surface de  $\text{TiO}_2$  doit être suffisamment élevée pour créer des liens entre les grains.

Le tableau 3.20 présente la quantité de PSS adsorbée à la surface de  $\text{TiO}_2$  avant et après la granulation de la poudre. Le pourcentage de PSS adsorbé diminue au cours du procédé. Une partie des molécules de PSS doit être désorbée de la surface de l'oxyde lors de l'agglomération de la poudre afin de ne pas trop augmenter localement la concentration en polymère.

%mass de PSS introduit	%mass de PSS adsorbé avant granulation	%mass de PSS adsorbé après granulation
0,4	0,22	0,14
0,6	0,35	0,22

Tableau 3.20 : Mesures d'adsorption du PSS avant et après granulation

### III.3.1.2. Influence du pH

Pour une quantité fixe de PSS égale à 0,6 %mass, la poudre ne granule que lorsque le pH est proche du pH naturel (6) de la suspension (tableau 3.21). Lorsque le pH est supérieur à 6,5, le potentiel d'interaction devient trop répulsif et la suspension est dispersée. Lorsque le pH est inférieur à 6, malgré le pourcentage de recouvrement élevé et le potentiel zêta favorable à l'agglomération, la poudre se fixe de façon durable contre la paroi du flacon. Dans ces conditions, le pouvoir liant n'est pas assez fort pour granuler la poudre. Bien que cela puisse paraître contradictoire, un potentiel d'interaction non nul est nécessaire à la granulation des particules. Dans le cas contraire, la suspension sédimente rapidement et s'agglomère contre les parois du flacon en rotation, le nombre de collisions entre les grains en suspension est alors trop faible pour conduire à la formation d'agglomérats de taille macroscopique, lesquels vont pouvoir rouler contre la paroi sans y adhérer. Un critère cinétique s'ajoute ainsi au compromis existant entre la capacité du PSS à agglomérer les grains de  $\text{TiO}_2$  (défini par le taux de recouvrement) et les interactions électrostatiques (caractérisées par le potentiel zêta) : le temps durant lequel les grains en suspension sont en contact doit être suffisamment élevé. A pH 3,5, le potentiel zêta est comparable en valeur absolue à celui des grains à pH 6, néanmoins dans ce cas la force ionique est élevée. Les ions en solution neutralisent les charges électriques à la surface des grains ce qui diminue le

pouvoir liant qui devient trop faible pour permettre la formation d'agglomérats macroscopiques avant la sédimentation complète de la poudre sur la paroi du flacon.

%mass PSS	pH	$\zeta$ (mV)	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Force ionique	% recouvrement	Observation après 7 jours de rotation
0,6	3,5	+18	2,5	$1,6 \cdot 10^{-2}$	7,4	Poudre sédimentée sur les parois du flacon
0,6	5,0	+2	2,5	$1,2 \cdot 10^{-2}$	6,9	
0,6	6,0	-22	2,4	$8,0 \cdot 10^{-3}$	4,1	Poudre granulée.
0,6	6,5	-25	1,4	$8,1 \cdot 10^{-3}$	3,6	Obtention de billes
0,6	7,5	-28	1,0	$8,3 \cdot 10^{-3}$	3,4	Poudre en suspension
0,6	8,5	-26	1,0	$9,7 \cdot 10^{-3}$	0	

Tableau 3.21 : Granulation en fonction du pH pour 0,6 %mass de PSS

### III.3.1.3. Influence de la vitesse de rotation

Le tableau 3.22 présente l'influence de la vitesse de rotation sur la granulation des formulations contenant 0,4 et 0,6 %mass de PSS.  $1 \text{ cm.s}^{-1}$  correspond à la vitesse minimale de l'agitateur. Les suspensions contenant 0,4 %mass de PSS conduisent à la formation de granules lorsque la vitesse est égale à 1 et  $2 \text{ cm.s}^{-1}$  alors que pour une concentration en PSS de 0,6 %mass, la granulation n'apparaît que lorsque la vitesse est de  $1 \text{ cm.s}^{-1}$ , au delà la poudre reste en suspension.

La compacité du lit de poudre diminue lorsque la vitesse de rotation augmente, ceci est d'autant plus marqué que le potentiel zêta est élevé. Ainsi, au delà d'une vitesse dépendante du potentiel répulsif entre grains, ceux-ci n'entrent plus en contact.

	$1 \text{ cm.s}^{-1}$	$2 \text{ cm.s}^{-1}$	$3 \text{ cm.s}^{-1}$
0,4 %mass PSS	Granulation		Poudre en suspension
0,6 %mass PSS	Granulation	Poudre en suspension	

Tableau 3.22 : Granulation en fonction de la vitesse de rotation

### III.3.2. Formulations à base de chitosan

Aucune des formulations contenant le chitosan comme seul auxiliaire organique ne conduit à la formation de sphères (tableau 3.23). Pour une quantité de polyélectrolyte

inférieure à 0,2 %mass, la poudre sédimente sur la paroi du flacon. Pour des quantités plus importantes, la poudre est présente sous forme d'agglomérats en suspension.

%mass chitosan	pH	$\zeta$ (mV)	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) à $t = 0$	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) Après 7 jours	Observation après 7 jours de rotation
0	5,5	+10	2,5	2,5	Poudre sédimentée sur les parois du flacon
0,1	5,3	+17	2,5	2,5	
0,2	5,1	+21	1,4	9	
0,3	4,9	+25	0,8	9	Poudre en suspension
0,4	4,8	+28	0,8	ND*	
0,5	4,8	+31	0,8	ND*	

Tableau 3.23 : Granulation en fonction du pourcentage de chitosan

\* : non déterminé

La figure 3.24 présente l'évolution granulométrique en fonction du temps de la suspension contenant 0,3 %mass de chitosan. A  $t = 0$ , les interactions électrostatiques dispersent les grains en suspension, la taille moyenne des agglomérats est égale à 0,8  $\mu\text{m}$ . Après 20 minutes, deux populations sont présentes : l'une centrée sur 0,8  $\mu\text{m}$ , l'autre sur 8  $\mu\text{m}$ . Avec le temps et sous l'effet de l'agitation, la population de fines disparaît et la deuxième population grossit pour atteindre une valeur moyenne de 13  $\mu\text{m}$  après 3 jours. Cette dernière diminue ensuite et se stabilise autour de 9  $\mu\text{m}$ .

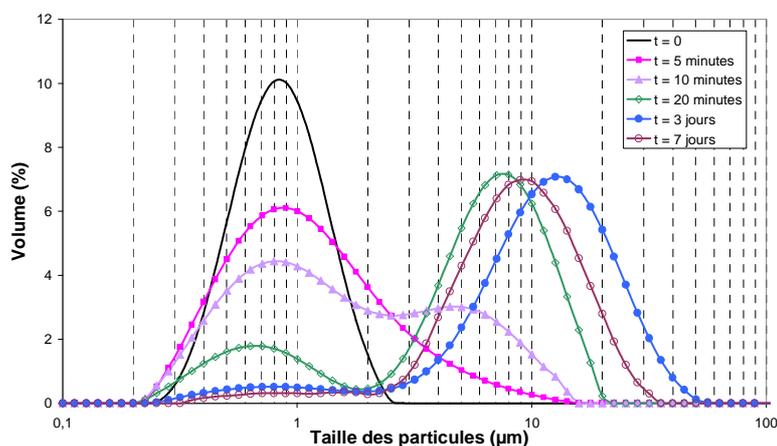


Figure 3.24 : Evolution granulométrique en fonction du temps de rotation d'une suspension contenant 0,3 %mass de chitosan

Les molécules de chitosan sont longues et lient les grains de  $\text{TiO}_2$  (cf. § II.3.2\_fig. 2.25), ce qui conduit à la formation d'agglomérats. La quantité de polyélectrolyte adsorbé génère néanmoins un potentiel répulsif entre les particules. Bien que celui-ci ne soit pas

suffisant pour empêcher l'agglomération de la poudre, sa contribution ajoutée au fait que toutes les charges à la surface de l'oxyde soient de signe positif rendent impossible la coalescence au cours du temps. Pour cela, la présence à la fois de charges de surface positives et négatives apparaît indispensable.

### **III.3.3. Interaction des grains en suspension avec la paroi du flacon**

En complément aux hypothèses énoncées ci-dessus lors de l'étude des suspensions contenant soit du PSS, soit du chitosan ; il est également possible de remarquer que les formulations dont les grains développent un potentiel zêta globalement positif sont moins favorables à la granulation. La poudre adhère rapidement aux parois du flacon. Les flacons utilisés pour les expériences de granulation sont constitués de verre borosilicaté ; au contact de la suspension aqueuse, leurs parois peuvent développer des charges électrostatiques négatives en raison d'un phénomène d'hydratation similaire à celui responsable de la charge de surface de particules de silice en milieu aqueux. Les interactions électrostatiques entre la paroi du flacon et les grains en suspension chargés positivement seraient donc attractives et favoriseraient la sédimentation de la poudre. La vitesse trop lente de rotation n'empêche pas la sédimentation. Ce paramètre semble devoir être pris en compte dans le raisonnement reposant sur le compromis entre le pouvoir liant et la cinétique de sédimentation. Dans le cas de grains chargés négativement, la répulsion électrostatique avec la paroi permet plus de collisions entre les agglomérats en suspension ce qui favorise leur coalescence. Pour des potentiels zêta égaux en valeur absolue, le nombre de contact entre les grains en suspension est supérieur lorsque la charge est négative.

### **III.3.4. Formulations à base de PSS et de chitosan**

#### **III.3.4.1. Influence de la concentration en chitosan**

Le tableau 3.25 présente les expériences de granulation relatives aux formulations contenant à la fois du PSS et du chitosan. Les observations sont réalisées après 7 jours de rotation à  $1 \text{ cm.s}^{-1}$ . Dans le protocole de préparation des échantillons, le PSS est ajouté à la suspension d'anatase avant le chitosan. Les résultats sont présentés selon la quantité de PSS introduit et selon N : rapport molaire des groupes cationiques du chitosan ( $\text{NH}_3^+$ ) sur les

groupes anioniques du PSS ( $SO_3^-$ ). Pour  $N = 0,2$ , la rotation des échantillons conduit à la granulation de la poudre sur toute la gamme de concentration en PSS étudiée : [0,5-0,9 %mass]. Pour  $N = 0,4$ , les granules se forment lorsque la quantité de PSS est comprise entre 0,5 et 0,8 %mass, pour des quantités de PSS supérieures, la poudre sédimente et est agglomérée contre les parois du flacon. Pour  $N = 0,6$ , la gamme de PSS permettant la granulation est restreinte à [0,5-0,7 %mass].

%mass PSS	N = 0 cf. tab. 3.17	N = 0,2	N = 0,4	N = 0,6
0,5	Poudre granulée			
0,6				
0,7	Poudre en suspension	Poudre sédimentée		
0,8				
0,9				

Tableau 3.25 : Observation après 7 jours de rotation des échantillons contenant du PSS et du chitosan

L'introduction de chitosan est bénéfique à la granulation, l'éventail des formulations adaptées est beaucoup plus important. Le polyélectrolyte cationique réagit avec les molécules de PSS pour former des complexes de polyélectrolytes (CPE), lesquels ont la capacité de ponter les grains de  $TiO_2$  et d'augmenter ainsi le pouvoir liant (figure 3.26). La présence des filaments de CPE permet la liaison entre les grains d'anatase et rend l'agglomération du système moins sensible aux différents paramètres en comparaison avec une agglomération induite uniquement par la diminution de la charge électrique.

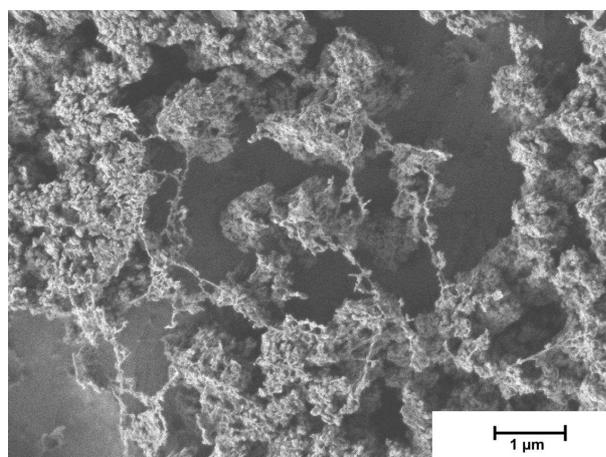


Figure 3.26 : Grains de  $TiO_2$  pontés par des filaments de CPE.  
0,7 %mass de PSS ;  $N = 0,6$

### III.3.4.2. Caractéristiques des suspensions

Les tableaux 3.27, 3.28 et 3.29 résument les caractéristiques des suspensions pour N valant respectivement 0,2 ; 0,4 et 0,6. Les lignes grisées correspondent aux formulations qui n'aboutissent pas à la formation de granules. Quelle que soit la concentration en polyélectrolytes, le pH est compris entre 5,8 et 6,3. Sur cette gamme restreinte de valeurs proches du PIE de la poudre, ce paramètre semble ne pas avoir d'influence sur le procédé : pour N = 0,6, le pH n'est pas influencé par la concentration en PSS contrairement à l'agglomération de la poudre. La gamme de potentiel zêta permettant de granuler la poudre est large, elle s'étale de -2 mV pour N = 0,6 à -22,5 mV pour N = 0,2. Dans le cas des formulations contenant à la fois du PSS et du chitosan, ce paramètre n'est pas suffisant pour caractériser le pouvoir liant entre les grains. En revanche, une force ionique trop élevée ( $> 1,5 \cdot 10^{-2}$ ) apparaît inappropriée pour le procédé. Deux explications peuvent être avancées : premièrement, les ions forment un écran devant les charges de surfaces ce qui diminue les interactions entre les grains ; deuxièmement, la force ionique est proportionnelle à la concentration en polyélectrolytes, il est possible qu'une quantité trop importante soit néfaste à la formation d'agglomérats macroscopiques. Néanmoins, la valeur limite de la force ionique, voisine de  $1,5 \cdot 10^{-2}$ , est comparable à celle observée lors de l'étude en fonction du pH des formulations contenant 0,6 %mass de PSS (tab. 3.21), les causes doivent donc être similaires et l'hypothèse de la diminution du pouvoir liant par un effet d'écran des charges électrostatiques est privilégiée.

%mass	pH	$\zeta$ (mV $\pm$ 2)	Force Ionique
0,5	6,0	-13	$8,8 \cdot 10^{-3}$
0,6	6,0	-15	$9,2 \cdot 10^{-3}$
0,7	6,1	-18	$9,8 \cdot 10^{-3}$
0,8	6,2	-20	$1,1 \cdot 10^{-2}$
0,9	6,3	-22	$1,4 \cdot 10^{-2}$

Tableau 3.27 : Caractérisation des suspensions pour N = 0,2

%mass	pH	$\zeta$ (mV $\pm$ 2)	Force Ionique
0,5	5,9	-8	$9,4 \cdot 10^{-3}$
0,6	5,9	-10	$9,9 \cdot 10^{-3}$
0,7	6,0	-11	$1,1 \cdot 10^{-2}$
0,8	6,0	-13	$1,2 \cdot 10^{-2}$
0,9	6,1	-15	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Tableau 3.28 : Caractérisation des suspensions pour  $N = 0,4$ 

%mass	pH	$\zeta$ (mV $\pm$ 2)	Force Ionique
0,5	5,8	-2	$1,0 \cdot 10^{-2}$
0,6	5,8	-3	$1,0 \cdot 10^{-2}$
0,7	5,8	-4	$1,2 \cdot 10^{-2}$
0,8	5,8	-5	$1,4 \cdot 10^{-2}$
0,9	5,8	-6	$1,8 \cdot 10^{-2}$

Tableau 3.29 : Caractérisation des suspensions pour  $N = 0,6$ 

Lors de l'étude en fonction du pH des formulations contenant 0,6 %mass de PSS, il a été observé que pour un potentiel zêta proche de 0, la poudre sédimente rapidement et s'agglomère contre les parois du flacon en rotation, le nombre de contact entre les grains en suspension est alors trop faible pour permettre d'apparition d'agglomérats macroscopiques. Ce phénomène n'est pas observé ici, pour  $N = 0,6$ , la poudre granule alors que le potentiel zêta est égal à  $-2$  mV. Le pouvoir agglomérant des CPE est supérieur à celui du PSS, la cinétique de formation des agglomérats est ainsi augmentée et devient supérieure à la cinétique de sédimentation et d'adhésion de la poudre contre le flacon. Ce point met en avant l'avantage des CPE pour l'agglomération d'une suspension : le phénomène n'est pas gouverné que par le potentiel électrique et l'influence des paramètres extérieurs est moins présente.

### III.3.5. Schématisation macroscopique du procédé

La figure 3.30 schématise les observations macroscopiques réalisées lors de la granulation de la poudre d'anatase en voie aqueuse. La perspective correspond à une coupe transversale des flacons. Avant d'être placés sur l'agitateur roulant, les échantillons sont homogénéisés par voie ultrasonore ( $t_0$ ). La première étape du procédé correspond à la

formation d'un lit de poudre et à la diminution de la distance moyenne entre les grains (étape a). Au sein de ce lit de poudre, les grains en mouvement rentrent en contact et s'agglomèrent. Les agglomérats de taille macroscopique apparaissent alors que le lit de poudre contient encore des entités plus petites (étape b). Durant la dernière étape de la granulation, le surnageant se clarifie. Les agglomérats macroscopiques roulent contre la paroi du flacon, grossissent et acquièrent leur forme sphérique définitive (c). A la fin du procédé, les granules sont suffisamment cohésives pour être extraites et séchées.

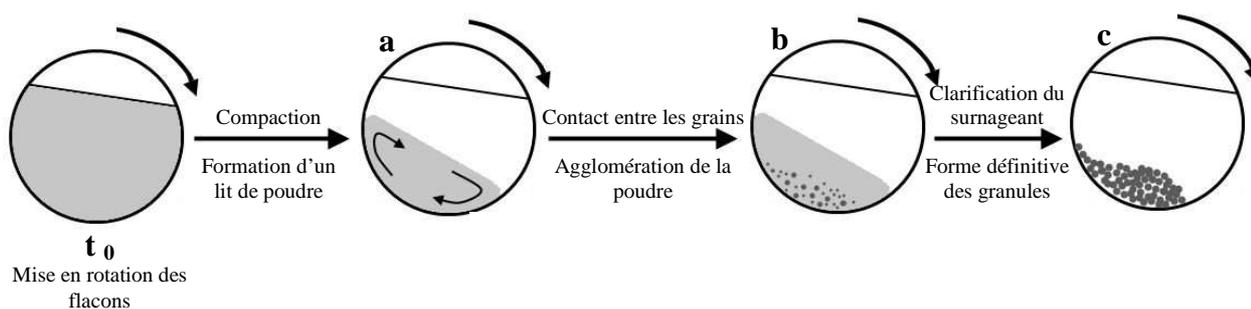


Figure 3.30 : Schématisation du procédé de granulation

### III.3.6. Evolution granulométrique au cours du procédé

La figure 3.31 présente la distribution granulométrique au cours du temps pour la formulation contenant 0,4 % mass de PSS. A  $t_0$ , lors de la mise en rotation des échantillons, la suspension est dans un état aggloméré ( $d_{50} = 2,5 \mu\text{m}$ ), si le potentiel zêta était suffisant pour disperser les grains, il le serait également pour empêcher la formation du lit de poudre. Les agglomérats présents à  $t_0$  sont définis comme les agglomérats primaires. A  $t_1$ , ils coalescent pour former des agglomérats secondaires dont la taille est légèrement supérieure à  $10 \mu\text{m}$ . Les temps  $t_1$  et  $t_2$  correspondent à l'étape « a » du procédé. Entre  $t_1$  et  $t_2$ , une diminution de la taille moyenne des agglomérats secondaires est observée, laquelle doit être liée à une compaction des agglomérats plutôt qu'à des phénomènes de fragmentation ou d'abrasion. Quelles que soient les formulations étudiées (%mass de PSS et de chitosan), les étapes  $t_1$  et  $t_2$  sont identiques et conduisent à la formation d'agglomérats secondaires proches de  $10 \mu\text{m}$ . Leur taille doit donc dépendre de la poudre et de la vitesse de rotation. A  $t_3$ , l'étape « b » du procédé est atteinte, les objets macroscopiques sont observés lesquels croient au détriment des agglomérats de taille inférieure. Le temps  $t_4$  correspond à la fin du procédé, deux populations sont présentes, l'une centrée sur  $500 \mu\text{m}$  qui correspond aux granules, l'autre population est

relative aux agglomérats de taille inférieure. Selon la clarté du surnageant à la fin du procédé, cette dernière peut complètement disparaître.

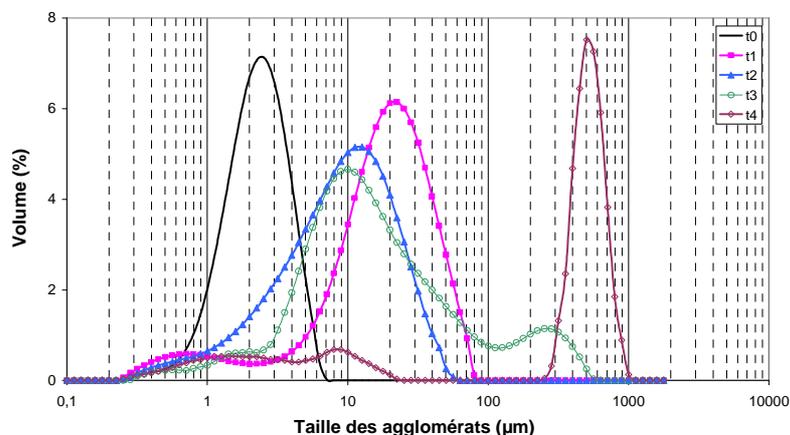


Figure 3.31 : Evolution de la granulométrie au cours du procédé

Bien que les temps  $t_1$  et  $t_2$  soient identiques quelle que soit la formulation, les temps  $t_3$  et  $t_4$  sont eux beaucoup moins reproductibles, y compris au sein d'un même échantillon. L'échantillonnage est d'autant plus difficile que le nombre de classes granulométriques est important. De plus, le nombre d'objets macroscopiques est faible comparé au nombre des grains de petite taille, leur passage devant le détecteur est par conséquent discontinu et leur contribution tronquée et aléatoire. Enfin, la dilution nécessaire à la mesure et l'agitation importante de la suspension au sein du granulomètre peuvent modifier l'état d'agglomération. Pour ces raisons, aucune conclusion concernant les mécanismes de croissance n'est déduite de ces courbes et le suivi granulométrique n'est pas utilisé pour caractériser l'influence de la formulation sur le procédé.

D'après les résultats expérimentaux obtenus, la figure 3.32 schématise les premières étapes de la granulation en fonction de l'additif utilisé et de sa concentration [109]. Pour des concentrations en PSS inférieures à 0,2 %mass, la quantité de polymère à la surface des agglomérats est trop faible. Les collisions produisent des chocs élastiques, les grains rebondissent les uns contre les autres. Lorsque la concentration en PSS est comprise entre 0,4 et 0,6 %mass, l'état de surface des agglomérats permet leur coalescence et l'on observe la formation d'agglomérats secondaires dont la taille est voisine de 10  $\mu\text{m}$ . Pour des quantités de PSS supérieures, le potentiel zêta développé à la surface de l'oxyde de titane disperse la suspension. Pour ces formulations, l'addition de chitosan permet de modifier l'équilibre d'adsorption du PSS à la surface de  $\text{TiO}_2$  en réagissant avec les molécules en solution pour former des complexes de polyélectrolytes (CPE). Le potentiel zêta diminue et les agglomérats

primaires se forment. L'effet liant, résultant à la fois des CPE et des molécules de PSS adsorbées, conduit alors à la formation des agglomérats secondaires.

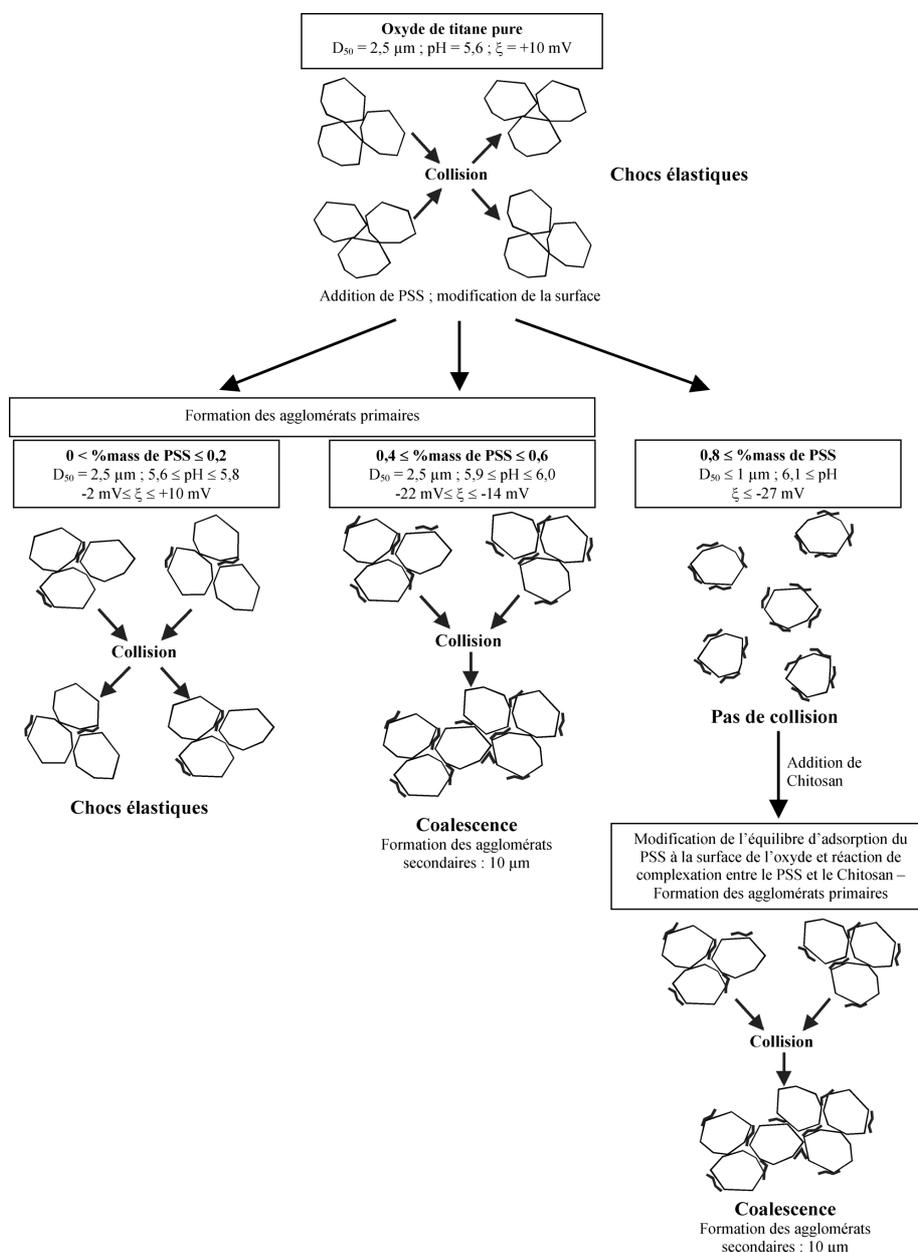


Figure 3.32 : Schématisation des premières étapes de croissance des agglomérats [109]

## III.4. Caractérisation des granules

### III.4.1. Homogénéité

Les granules obtenues présentent une surface lisse et une grande homogénéité en termes de taille et de forme (figure 3.33). Cette homogénéité apparaît lors de la dernière étape du procédé et peut être liée à un mécanisme de croissance par effet boule de neige : les agglomérats roulent contre les parois du flacon et entraînent les grains de petite taille à leur surface. De plus, les contraintes et les collisions entre les granules sont beaucoup plus faibles dans le cas de la granulation par voie colloïdale que dans les procédés de granulation par voie humide, le frottement réciproque des granules participe également à leur sphéricité. La taille des sphères, typiquement de 500  $\mu\text{m}$ , est homogène au sein d'un échantillon, l'écart type est de l'ordre de 15  $\mu\text{m}$  (figure 3.33). En revanche, la taille des billes peut varier d'un échantillon à un autre pour une même formulation, des écarts allant jusqu'à 100  $\mu\text{m}$  peuvent être observés. Ce phénomène est mal compris et donc mal maîtrisé, il doit dépendre du nombre d'agglomérats formés à l'étape « b » du procédé (figure 3.30).

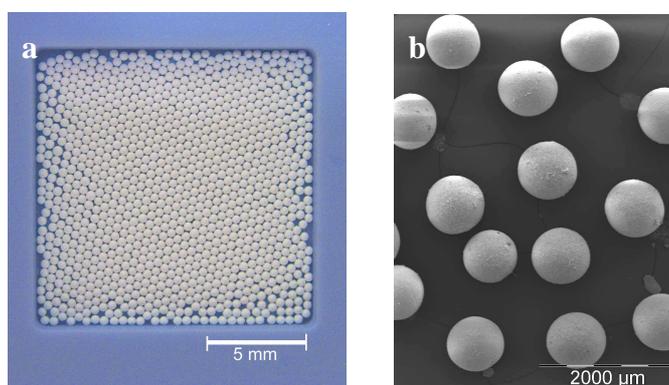


Figure 3.33 : Photos des billes obtenues par granulation aqueuse avec 0,6 %mass de PSS

### III.4.2. Séchage et Consolidation

Les billes sont séchées à 25°C sous atmosphère ambiante. Afin de faciliter leur manipulation, une étape de consolidation thermique est réalisée. La température de frittage est définie de façon à modifier le moins possible la microstructure des billes. Une analyse dilatométrique de la poudre d'anatase a montré que la formation de cols entre les particules, première étape du phénomène de frittage, apparaît à 550°C (figure 3.34). A 700 °C, les sphères sont suffisamment consolidées pour pouvoir être polies. A cette température,

l'anatase est la seule phase cristalline présente, la transition anatase-rutile a lieu entre 800 et 900°C (figure 3.35).

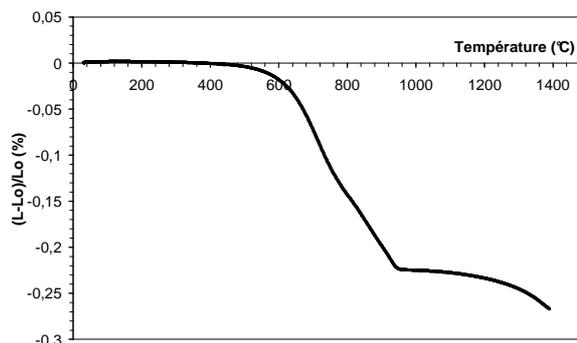


Figure 3.34 : analyse dilatométrique de la poudre d'anatase A-K-1

Le cycle thermique utilisé pour consolider les billes et permettre leur échantillonnage est le suivant :

- Montée en température jusqu'à 700°C : à 3°C.min<sup>-1</sup>
- Palier : 30 minutes
- Descente en température : 10°C.min<sup>-1</sup>

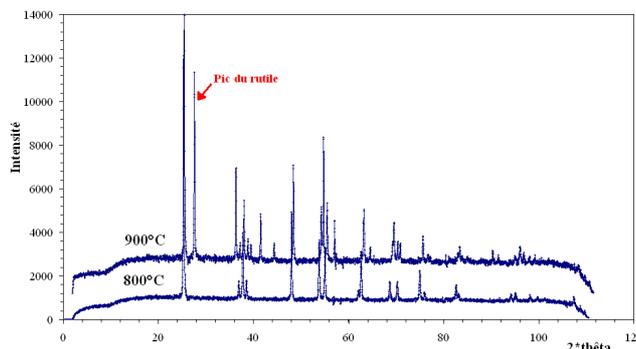


Figure 3.35 : Diffractogrammes de la poudre d'anatase à 800 et 900°C

Lors de l'étape de consolidation, le diamètre des billes subit un retrait de 5 %.

Les micrographies 3.36 montrent la structure interne des billes après frittage. De la même façon que les granules obtenus avec le système alumine-silice [12], certaines d'entre elles présentent des fissures plus ou moins grandes et larges. La compacité des granules est faible (20-40 %), un grand volume d'eau doit être éliminé de la structure. Cependant, le retrait des billes au cours du séchage n'est que de 5 %, les forces capillaires entraînent donc un mouvement de matière du centre vers la surface des billes.

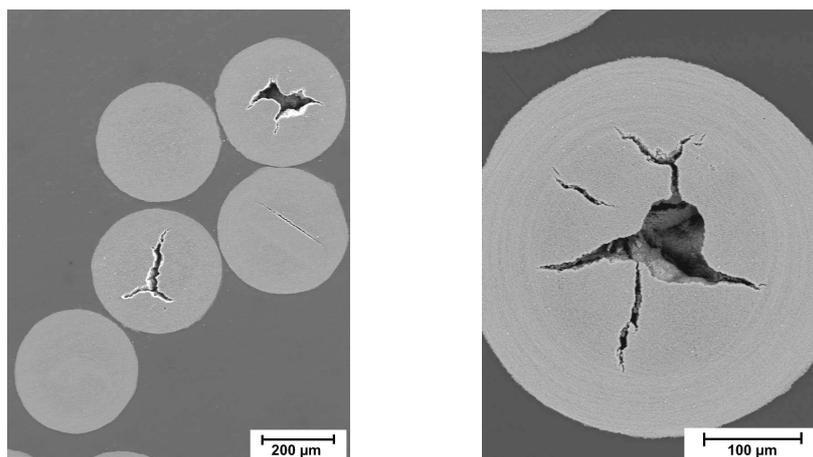


Figure 3.36 : Micrographies des granules après consolidation

### III.4.3. Influence de la formulation sur la fissuration des granules

Les figures 3.37 et 3.38 représentent le pourcentage de fissuration des billes en fonction de leur taille et de leur compacité pour l'ensemble des formulations étudiées avec le PSS et le chitosan ; les mesures sont réalisées après une consolidation des billes à 700°C. Le taux de fissuration est déterminé à partir d'observations microscopiques sur un échantillon de 100 billes, sans tenir compte de l'ouverture des fissures. La taille est mesurée au microscope optique et correspond à une moyenne obtenue sur 50 billes, la figure 3.39 permet de visualiser le protocole expérimental. La compacité est obtenue à partir de la masse volumique des granules qui est déterminée par méthode géométrique sur un échantillon de 1000 billes.

La compacité des billes est comprise entre 25 et 40 % quelle que soit la formulation, la porosité est importante au sein des granules. La majorité des billes a un diamètre compris entre 300 et 600 μm. La dispersion sur cette mesure est relativement importante, pour une même formulation, la taille des billes provenant de deux flacons différents peut varier de 100 μm. La taille des billes et la compacité ne semblent pas avoir d'influence sur le pourcentage de fissuration des billes.

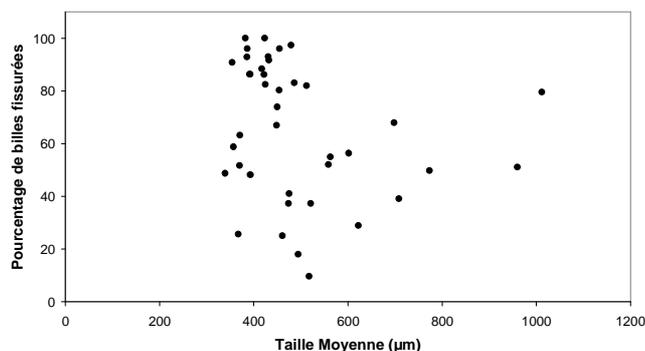


Figure 3.37 : Influence de la taille des billes sur leur fissuration

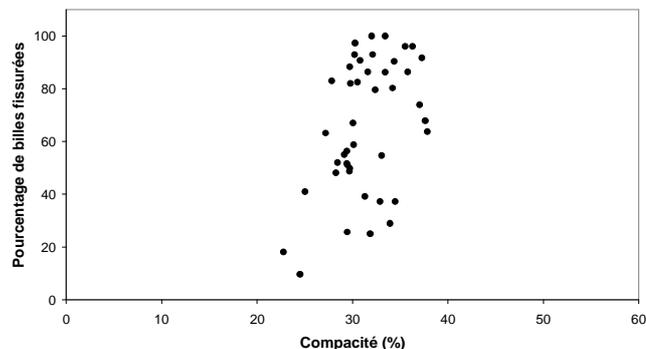


Figure 3.38 : Influence de la compacité des billes sur leur fissuration

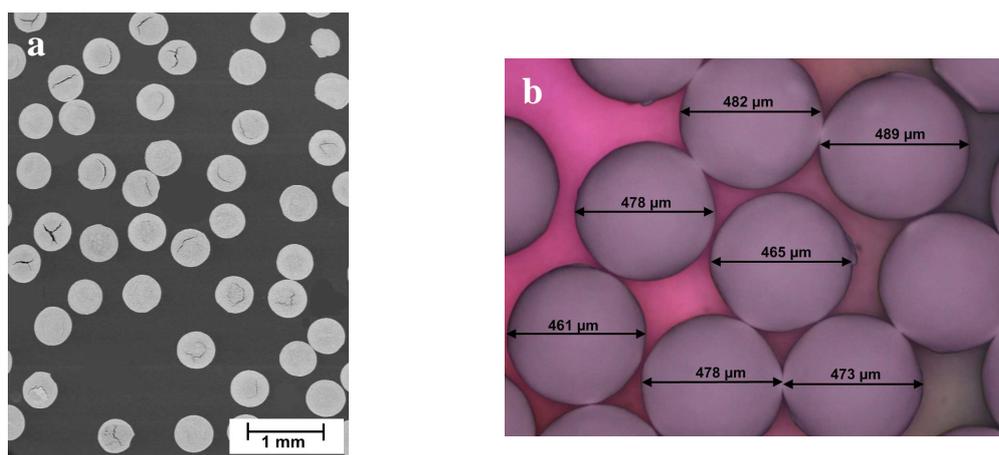


Figure 3.39 : Exemple de micrographies utilisées pour la mesure du  
 a : pourcentage de fissuration ; b : diamètre moyen

Les figures 3.40 et 3.41 montrent les relations entre le pourcentage de fissuration, la taille et la masse volumique des billes par rapport à la quantité de chitosan introduit dans les formulations contenant du PSS. Plus la concentration en chitosan est élevée, moins les billes sont fissurées et plus leur taille augmente, la compacité des granules n'est pas affectée par ce paramètre, la masse volumique est constante à  $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ .

L'introduction du chitosan a un effet bénéfique sur la microstructure des granules. Les filaments de CPE connectent les grains de  $\text{TiO}_2$  ce qui doit réduire leur mobilité et donc leur migration au cours de l'élimination du liquide. La mesure du pourcentage de fissuration ne tient pas compte de la taille des fissures, les billes moins fissurées présentent des tailles de fissures plus petites. Les billes présentant un taux de fissuration inférieur à 20 % apparaissent quasi-denses (figure 3.42).

L'augmentation du diamètre des granules n'est pas liée à une porosité plus élevée, la masse volumique est en effet constante. L'augmentation de la concentration en chitosan doit faciliter la coalescence des agglomérats.

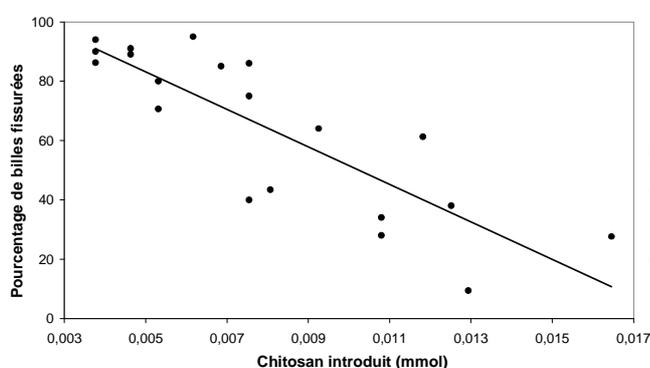


Figure 3.40 : Influence de la quantité de chitosan sur la fissuration

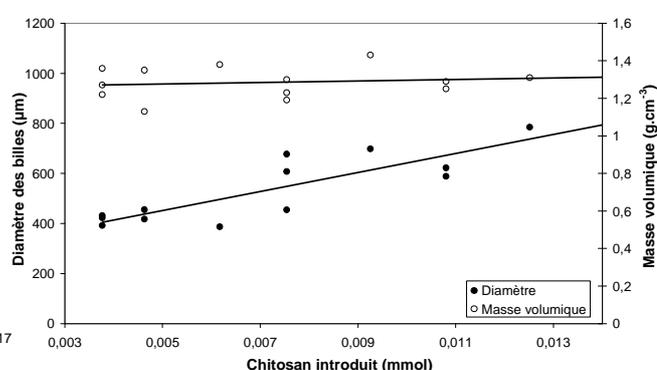


Figure 3.41 : Influence de la quantité de chitosan sur la taille et la masse volumique

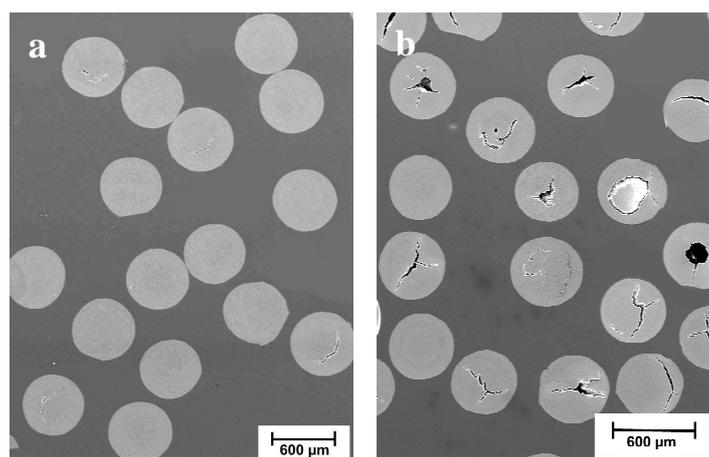


Figure 3.42 : Visualisation des billes fissurées à  
a : 20 % ; b : 80 %

### III.5. Conclusion

La croissance des agglomérats et l'élaboration de sphères en suspensions nécessitent le contrôle des propriétés de surface de la poudre, les interactions entre les grains gouvernent la structure et la coalescence des agglomérats primaires. Plusieurs paramètres de la formulation doivent être pris en compte : la charge de surface, la force ionique, la nature et la teneur de l'agent "liant".

Certaines conditions sont indispensables. Le potentiel zêta ne doit pas être trop élevé en valeur absolue pour permettre la formation d'un lit de poudre et le contact entre les grains et préférentiellement de signe négatif vis-à-vis des interactions avec la paroi du flacon. Les ions présents en solution ne doivent pas gêner les interactions électrostatiques et empêcher l'effet liant entre les grains. D'autres conditions résultent d'un compromis entre le pouvoir liant et le nombre de contacts entre les agglomérats. Le pouvoir liant du PSS étant faible, le nombre de collisions entre les grains doit être élevé et un potentiel zêta proche de 0 ou positif conduit à la sédimentation de la poudre et non à son agglomération, les grains ne restent pas suffisamment longtemps au sein du lit de poudre pour que le nombre de contacts nécessaires à l'obtention d'objets macroscopiques soit atteint. L'introduction du chitosan dans les formulations à base de PSS conduit à la formation de CPE, leur pouvoir liant est plus important, il résulte des filaments de CPE lesquels pontent les grains, mais également des molécules de PSS en excès adsorbées à la surface de  $\text{TiO}_2$ . Dans ces conditions, la coalescence des agglomérats dépend moins de l'intensité du potentiel d'interaction entre les grains. Le potentiel zêta est un paramètre important mais il n'est pas suffisant pour expliquer l'agglomération de la suspension, il doit être conjugué au pouvoir liant des additifs.

Il est ainsi possible de mettre en forme une poudre d'anatase à haute surface spécifique par le procédé de granulation en voie colloïdale. L'utilisation de polymère en tant qu'agent liant permet de conserver la pureté de la poudre après une étape de calcination. La formulation des suspensions influe sur la microstructure des granules bien qu'aucune de celles étudiées ne permettent la suppression du phénomène de fissuration. Pour autant, la quantité de chitosan introduit apparaît comme étant un facteur important : la formation de ponts entre les grains diminue leur mobilité lors de l'évacuation de l'eau et permet de réduire le nombre et la taille des fissures.





## Chapitre IV

---

Elaboration de sphères poreuses par  
granulation en voie colloïdale



# Chapitre IV. *Elaboration de sphères poreuses par granulation en voie colloïdale*

<b>IV.1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>98</b>
<b>IV.2.</b>	<b>Elaboration de céramiques poreuses, utilisation d'une phase sacrificielle.....</b>	<b>98</b>
<b>IV.2.1.</b>	<b><i>Matières premières pour l'élaboration de sphères poreuses</i> .....</b>	<b>101</b>
IV.2.1.1.	Phase sacrificielle.....	101
IV.2.1.2.	Sol d'hydroxyde d'aluminium .....	102
<b>IV.3.</b>	<b>Agglomération de la suspension mixte TiO<sub>2</sub>/latex .....</b>	<b>103</b>
<b>IV.3.1.</b>	<b><i>Propriétés électrocinétiques des suspensions</i>.....</b>	<b>103</b>
<b>IV.3.2.</b>	<b><i>Caractérisation MEB</i> .....</b>	<b>106</b>
<b>IV.4.</b>	<b>Granulation par voie colloïdale des suspensions mixtes TiO<sub>2</sub>-Latex .....</b>	<b>108</b>
<b>IV.4.1.</b>	<b><i>Formulations sans latex</i>.....</b>	<b>108</b>
IV.4.1.1.	Influence du pourcentage d'hydroxyde d'aluminium.....	108
IV.4.1.2.	Caractérisation des billes .....	109
<b>IV.4.2.</b>	<b><i>Formulations mixtes TiO<sub>2</sub>-Latex</i>.....</b>	<b>110</b>
IV.4.2.1.	Détermination de la teneur en latex maximum .....	110
IV.4.2.2.	Caractérisation de la microstructure des granules mixtes .....	111
IV.4.2.3.	Caractérisation de la porosité multiéchelle .....	116
IV.4.2.4.	Influence de la taille des microsphères de latex.....	118
<b>IV.5.</b>	<b>Etude du séchage des sphères .....</b>	<b>119</b>
<b>IV.6.</b>	<b>Utilisation du chitosan comme agent agglomérant.....</b>	<b>121</b>
<b>IV.7.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>124</b>

## IV.1. Introduction

La mise en forme de céramiques poreuses connaît un intérêt croissant. Les propriétés intrinsèques de ces matériaux (résistance à la corrosion, compatibilité biologique, inertie chimique, propriétés catalytiques...) concernent de nombreux domaines d'applications : isolation thermique haute-température, filtration de particules, support de réactions catalytiques ou libération de principes actifs au sein d'un organisme vivant [110-113].

Les objets obtenus par granulation en voie aqueuse possèdent une porosité importante ( $> 50$  %vol.) du fait de leur formation par coalescence d'agglomérats sous faibles contraintes. Cette compacité, responsable de l'apparition de fissures, peut être mise à profit pour la réalisation de céramiques poreuses.

Le but de ce chapitre est de montrer comment, en introduisant des microsphères de latex dans la composition des granules, il est possible de modifier le profil d'évacuation du liquide au cours du séchage et de diminuer le mouvement d'ensemble des particules à l'origine du phénomène de fissuration. Par pyrolyse, la phase organique peut ensuite être éliminée et créer une nouvelle porosité contrôlée en taille, en forme et en proportion.

## IV.2. Elaboration de céramiques poreuses, utilisation d'une phase sacrificielle

Plusieurs méthodes permettent l'élaboration de céramiques macroporeuses, elles peuvent être regroupées en trois catégories [114]:

- La réplique. L'empreinte de mousses est réalisée par imprégnation d'une suspension céramique ou par méthode sol-gel, un traitement thermique permet ensuite de densifier la céramique et de calciner la matrice [130].
- L'élaboration de mousse. Un gaz est introduit au sein d'une suspension céramique. La mousse est alors stabilisée cinétiquement puis consolidée par frittage [115].
- **La phase sacrificielle.** Un agent porogène, organique ou minéral, est mélangée au précurseur ou à la suspension céramique puis est éliminé par traitement thermique ou chimique afin de créer la porosité.

L'utilisation d'une phase sacrificielle repose sur la préparation d'un mélange composite biphasé constitué d'une matrice de particules céramiques ou d'un précurseur céramique et d'une phase sacrificielle dispersée de façon homogène au sein de la matrice. Trois méthodes générales sont utilisées pour préparer ce composite : le compactage d'un mélange pulvérulent des deux matières premières [117], l'imprégnation d'une préforme organique par une suspension céramique ou d'un polymère pré-céramique [118,119] et enfin la préparation d'une suspension biphasée [113].

Une grande variété de porogène peut être employée [114] comme des composés organiques naturels (gélatine, glucide, amidon de maïs [120,121]) ou synthétiques ( billes de PMMA, nylon [123,124] ), des sels (NaCl, BaSO<sub>4</sub> [118,126]) ou encore des composés métalliques ou céramique comme le carbone graphite [124]. La méthode d'extraction de la phase sacrificielle, après consolidation du composite, dépend du type de porogène utilisé. Les organiques synthétiques et naturels sont généralement supprimés par pyrolyse au cours d'un cycle thermique entre 200 et 600°C [117,119]. Cette étape est importante, elle doit conduire à la suppression totale de la phase sacrificielle sans induire de fissures à l'intérieur du matériau et sans laisser d'impuretés. Selon la compacité de la matrice céramique et la facilité d'évacuation de dégagement gazeux, le traitement thermique peut être long et coûteux. Les phases sacrificielles de nature minérale sont généralement extraites par voie chimique [124,127,128].

Quel que soit le procédé, la matrice céramique doit être consolidée préalablement à l'extraction du matériau sacrificiel. Lorsque la mise en forme se fait à partir d'une suspension céramique, cette consolidation est habituellement obtenue par l'addition d'agents liants [129]. Dans le cas de l'utilisation de précurseurs céramiques, la température à laquelle les molécules réagissent doit être inférieure à la température de pyrolyse [116,118,122].

L'utilisation d'une phase sacrificielle offre plusieurs avantages, la porosité peut être supérieure à 85 % avec des tailles de pores comprises entre 2 et 100 µm (figure 4.1 [114]). La plupart des matériaux peuvent être mis en forme de cette façon. De plus, la distribution en taille et la morphologie de la porosité peuvent être facilement contrôlées en sélectionnant l'agent porogène. La figure 4.2 présente des microstructures obtenues par cette voie de mise en forme.

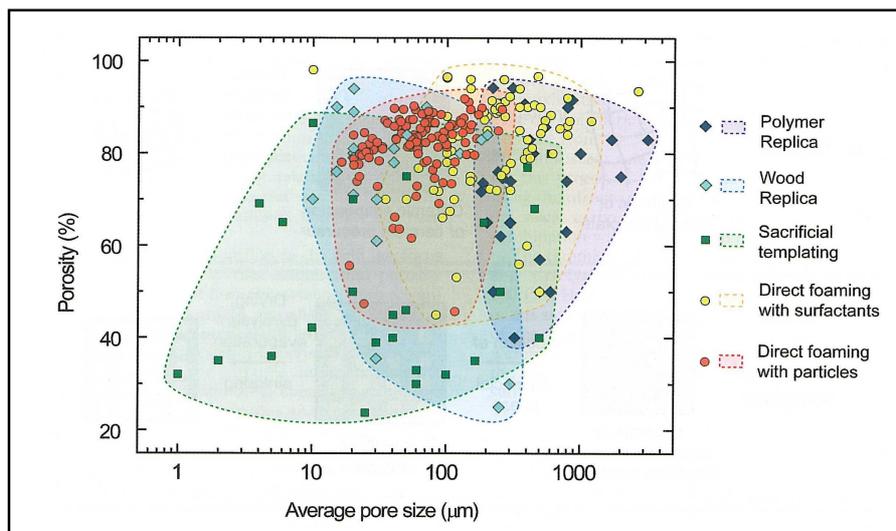


Figure 4.1 : Porosité et taille moyenne des pores pour différentes méthodes d'élaboration [114]

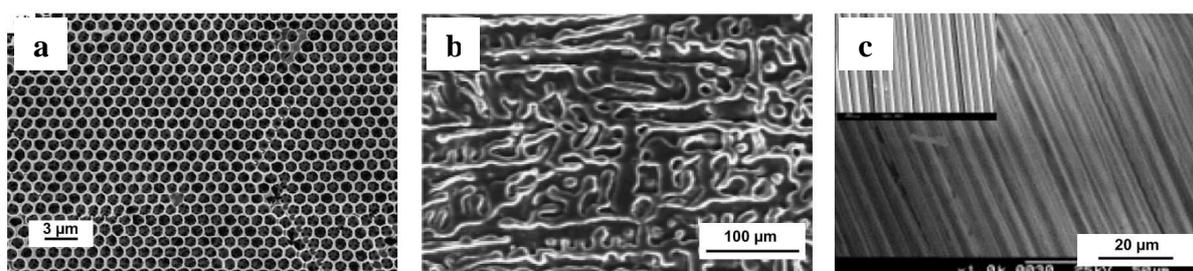


Figure 4.2 : Exemple de microstructures obtenues grâce à l'utilisation d'une phase sacrificielle. a : Imprégnation d'un arrangement de microsphères de latex par un précurseur de  $\text{TiO}_2$  [112] ; b : Alumine macroporeuse obtenue par pyrolyse de camphre [125] ; c : Imprégnation d'un tapis de microfibrilles par une suspension de SiC [124]

Tang et al. [134] ont proposé une méthode d'élaboration de céramiques poreuses par hétérocoagulation entre les particules céramiques et des billes de PMMA, utilisées en tant que phase sacrificielle. Ce procédé repose sur le mélange de deux suspensions désagglomérées dont les particules développent des charges de signes opposés, il résulte de ce mélange la formation de structures de type core-shell : les particules d'oxyde, plus petites ( $\text{Ø} = 50\text{nm}$ ), recouvrent entièrement les sphères de latex ( $\text{Ø} = 800\text{nm}$ ) par attractions électrostatiques. Les agglomérats mixtes développent de ce fait la charge de surface des particules minérales, laquelle est volontairement élevée afin de faciliter l'hétérocoagulation des deux matériaux. La compaction des structures core/shell est réalisée par filtration sous vide ce qui conduit à un arrangement compact des agglomérats et à une distribution homogène de la porosité (figure 4.3).

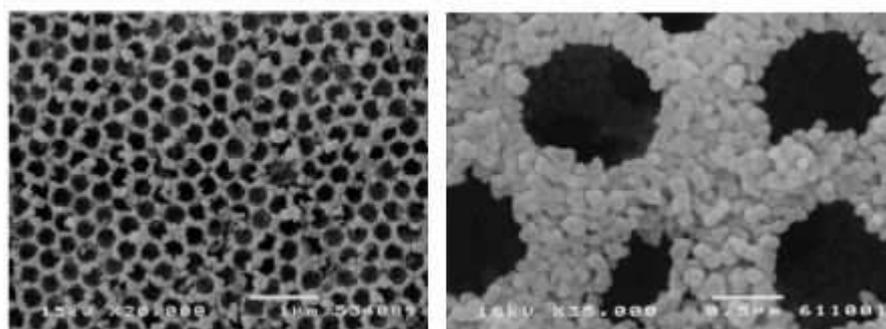


Figure 4.3 : Microstructures obtenues par Tang et al. [134] par hétérocoagulation latex/TiO<sub>2</sub> et sédimentation assistée par filtration sous vide

La mise en forme de sphères d'oxyde de titane à porosité contrôlée par granulation en voie aqueuse repose également sur la formation d'agglomérats entre les particules de TiO<sub>2</sub> et des microsphères de latex par attractions électrostatiques. Leur méthode d'obtention diffère de celle proposée dans les travaux de Tang et al. : une suspension homogène entre les grains de TiO<sub>2</sub> et les particules de latex est dispersée puis un agent liant (sol d'hydroxyde d'alumine) est introduit afin de diminuer le potentiel zêta des deux matériaux et de conduire à la formation des agglomérats mixtes (figure 4.4). En procédant ainsi, il est possible de contrôler la chimie de surface des agglomérats primaires et de créer les conditions nécessaires au phénomène de croissance lors de la rotation des échantillons.

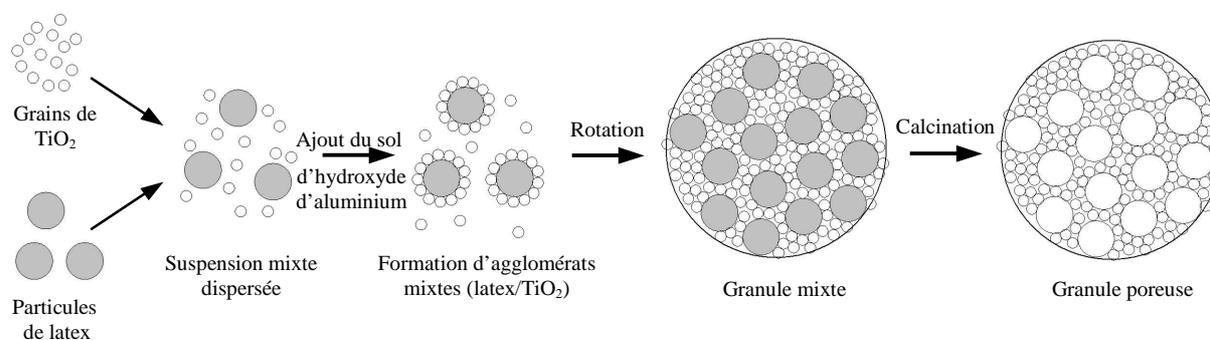


Figure 4.4 : Schématisation de l'élaboration des sphères poreuses

## IV.2.1. Matières premières pour l'élaboration de sphères poreuses

### IV.2.1.1. Phase sacrificielle

Des microsphères de latex de polystyrène réticulé avec du divinylbenzène (4-8%) sont utilisées comme agent porogène. Les suspensions, fournies par l'entreprise Duke Scientific Corporation USA sous le grade 7000 Series, sont concentrées à 10 % vol en milieu aqueux et

contiennent des traces de dispersants et de surfactants ( $< 0,5\%$ ) dont la nature chimique n'est pas donnée, le pH est égal à 7 et la masse volumique du latex est égale à  $1,05\text{ g.cm}^{-3}$ . La taille moyenne des billes est de  $4,3\text{ }\mu\text{m}$ , une analyse granulométrique et une micrographie MEB (figure 4.5) montrent une dispersion de la taille comprise entre 3 et  $5\text{ }\mu\text{m}$ .

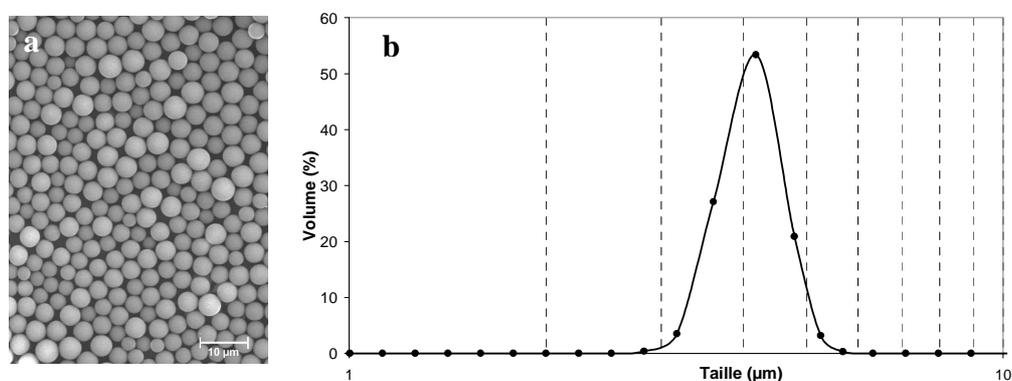


Figure 4.5 : Répartition en taille des microsphères de latex  
a : Micrographie MEB ; b : Granulométrie laser

#### IV.2.1.2. Sol d'hydroxyde d'aluminium

La suspension colloïdale d'alumine hydratée (référéncée AS-200) est fournie par la société Nissan Chemical (USA). Les particules sont amorphes et se présentent sous la forme de filaments enchevêtrés (figure 4.6). La suspension, concentrée à 10 %mass, est dispersée par l'ajout d'acide acétique. La figure 4.7 correspond à l'étude des propriétés électrocinétiques du sol par acoustophorométrie. La suspension est concentrée à 1 %vol. Du pH naturel (4) à pH 8,5, le potentiel zêta est positif et de forte intensité, il évolue de +58 à +40 mV. Pour des valeurs de pH plus importantes, son amplitude diminue mais il reste positif sur l'ensemble de la plage étudiée, sa valeur est égale à +10 mV à pH 11. Les suspensions colloïdales d'alumine  $\alpha$  ne présentent pas le même profil d'évolution du potentiel zêta [33,135], celui-ci est généralement positif à pH inférieur à 9 et négatif au delà. La surface spécifique élevée et la structure amorphe de l'hydroxyde d'aluminium AS-200 doivent favoriser la protonation des groupes de surface.

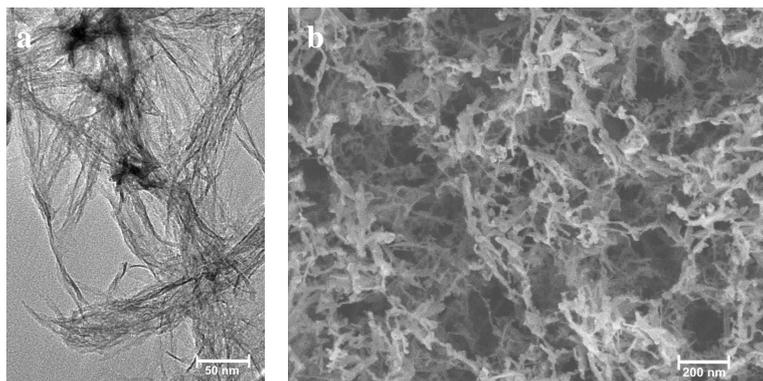


Figure 4.6 : Visualisation du sol d'hydroxyde d'aluminium AS-200  
a : MET ; b : MEB (cellule cryogénique)

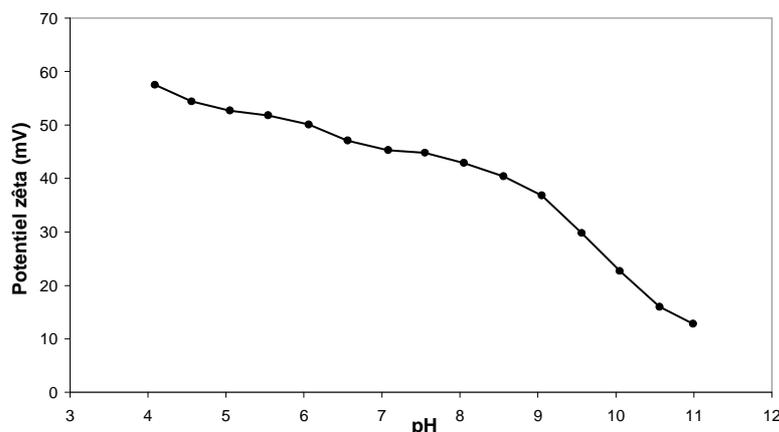


Figure 4.7 : Potentiel zêta du sol d'hydroxyde d'aluminium en fonction du pH

### IV.3. Agglomération de la suspension mixte TiO<sub>2</sub>/latex

#### IV.3.1. Propriétés électrocinétiques des suspensions

La figure 4.8 montre l'évolution du potentiel zêta en fonction de la concentration en sol d'hydroxyde d'aluminium pour les suspensions de TiO<sub>2</sub>, de latex et pour une suspension mixte TiO<sub>2</sub>/latex dans laquelle les particules organiques représentent 40 % volumique de la charge solide. Les mesures ont été obtenues à partir d'un zetamètre (annexe 1). Les mesures sont réalisées avec des suspensions diluées (0,015 %vol de TiO<sub>2</sub>) préparées à partir de suspensions mères (0,3 %vol).

Au pH naturel de 5,5, les grains d'anatase développent un potentiel zêta positif de +5mV. L'ajout d'hydroxyde d'aluminium permet d'augmenter l'amplitude du potentiel de surface : celui-ci tend vers un plateau à +40mV pour des ajouts supérieurs à 0,7 %mass. La

variation de pH, due au pH acide de la suspension d'alumine (4), n'est pas responsable de l'évolution du potentiel, l'ajout de 2,0 %mass d'hydroxyde d'aluminium ne fait diminuer le pH que jusqu'à 4,8. L'alumine doit s'adsorber à la surface des grains de  $\text{TiO}_2$  et produire une forte densité de charges positives.

La suspension de latex dispersée développe un potentiel zêta négatif (-37mV). Ce potentiel augmente fortement avec l'ajout d'hydroxyde d'aluminium, 0mV est atteint pour une quantité de 0,2 %mass et 1,0 %mass conduit à un potentiel positif de +58mV. Parallèlement, il est possible d'observer l'agglomération des particules de latex pour des concentrations en hydroxyde d'aluminium comprises entre 0,15 et 0,25 %mass puis une redispersion pour des ajouts plus importants.

Pour les suspensions d'anatase contenant 0,6 et 0,9 %mass de PSS, l'ajout d'une faible quantité d'alumine (< 0,3 %mass) ne modifie pas le potentiel zêta. Pour des teneurs plus élevées, le potentiel augmente et devient positif. L'étude de l'adsorption du PSS à la surface de l'oxyde de titane (§ II.2.2\_fig.2.2) a montré qu'à pH naturel, il existe un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en solution. Lors de l'introduction du sol d'hydroxyde d'aluminium chargé positivement, ce dernier doit réagir avec le polyélectrolyte anionique en solution ce qui explique que le potentiel zêta des grains de  $\text{TiO}_2$  n'évolue qu'au delà d'une certaine concentration en hydroxyde d'aluminium.

Le système mixte anatase/latex présente une évolution similaire : une quantité d'hydroxyde d'aluminium minimum est nécessaire à l'évolution du potentiel. Au sein de ce système complexe, l'hydroxyde d'aluminium doit réagir à la fois avec le PSS, avec les particules de latex et avec la surface de  $\text{TiO}_2$ .

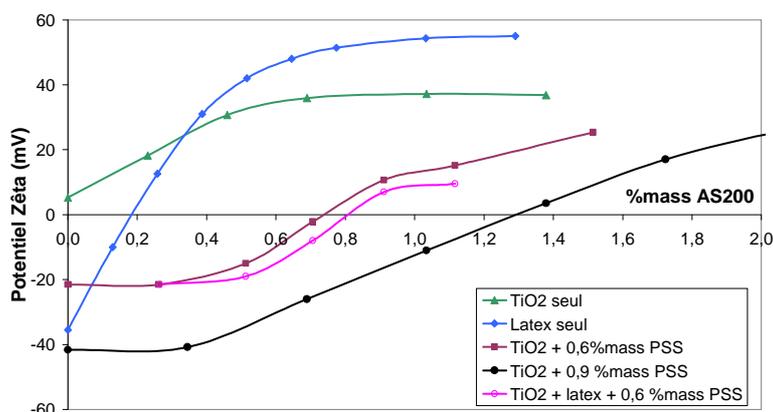


Figure 4.8 : Propriétés électrocinétiques en fonction du sol d'hydroxyde d'aluminium

Il existe une gamme de concentration pour laquelle les propriétés électrocinétiques sont favorables à l'hétérocoagulation à la fois entre l'hydroxyde d'aluminium et  $\text{TiO}_2$  et entre l'hydroxyde d'aluminium et les particules de latex. Dans cette gamme de concentration, l'ajout du sol peut permettre de contrôler la charge électrostatique de surface des deux composés en vue de la formation d'agglomérats mixtes.

L'influence de l'ajout d'hydroxyde d'aluminium sur la sédimentation de suspensions d'anatase dispersée avec 0,9 %mass de PSS a été étudiée. La figure 4.9 montre les tubes à essais après 1 mois de sédimentation et la table 4.6 compare la hauteur de sédiment avec le potentiel zêta. Les échantillons sont concentrés à 3 %vol en  $\text{TiO}_2$ . Une concentration en hydroxyde d'aluminium comprise entre 0,5 et 2,0 %mass conduit à l'agglomération des grains de  $\text{TiO}_2$ . Sur cette gamme de concentration, les hauteurs de sédiments sont similaires bien que les potentiels zêta soient très différents (table 4.10). Pour des ajout de 1,0 et 1,5 %mass, l'agglomération observée est en accord avec la faible amplitude des potentiels électrostatiques, respectivement  $-13$  et  $+7\text{mV}$ . En revanche, pour 0,5 et 2,0 %mass d'hydroxyde d'aluminium, les potentiels de surface ( $-37$  et  $+28\text{mV}$ ) sont comparables à celui de la suspension dispersée ( $-35\text{mV}$ ). Même lorsque le potentiel développé par la surface des grains d'anatase est élevé, les filaments d'hydroxyde d'aluminium agissent comme agent agglomérant. Pour les mesures de potentiel zêta, les échantillons doivent être fortement dilués (0,015 %vol), le contact entre les grains n'est donc pas favorisé et les agglomérats sont peu cohésifs. Durant la sédimentation, la distance moyenne entre les grains est plus faible et l'hydroxyde d'aluminium forme des ponts entre les grains de  $\text{TiO}_2$  ce qui conduit à un sédiment peu compact.

L'étude des suspensions contenant du chitosan a montré l'importance du pouvoir liant des filaments de CPE pour la granulation de la poudre. Le sol d'alumine présente des caractéristiques similaires qui en font un additif intéressant pour le procédé : il permet la préparation de suspensions fortement agglomérées dont la surface des grains possède des charges de surfaces négatives, le pouvoir liant entre les grains induit par les filaments d'hydroxyde d'aluminium permettant de dissocier ces deux paramètres.

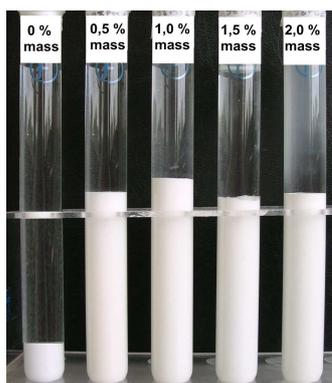


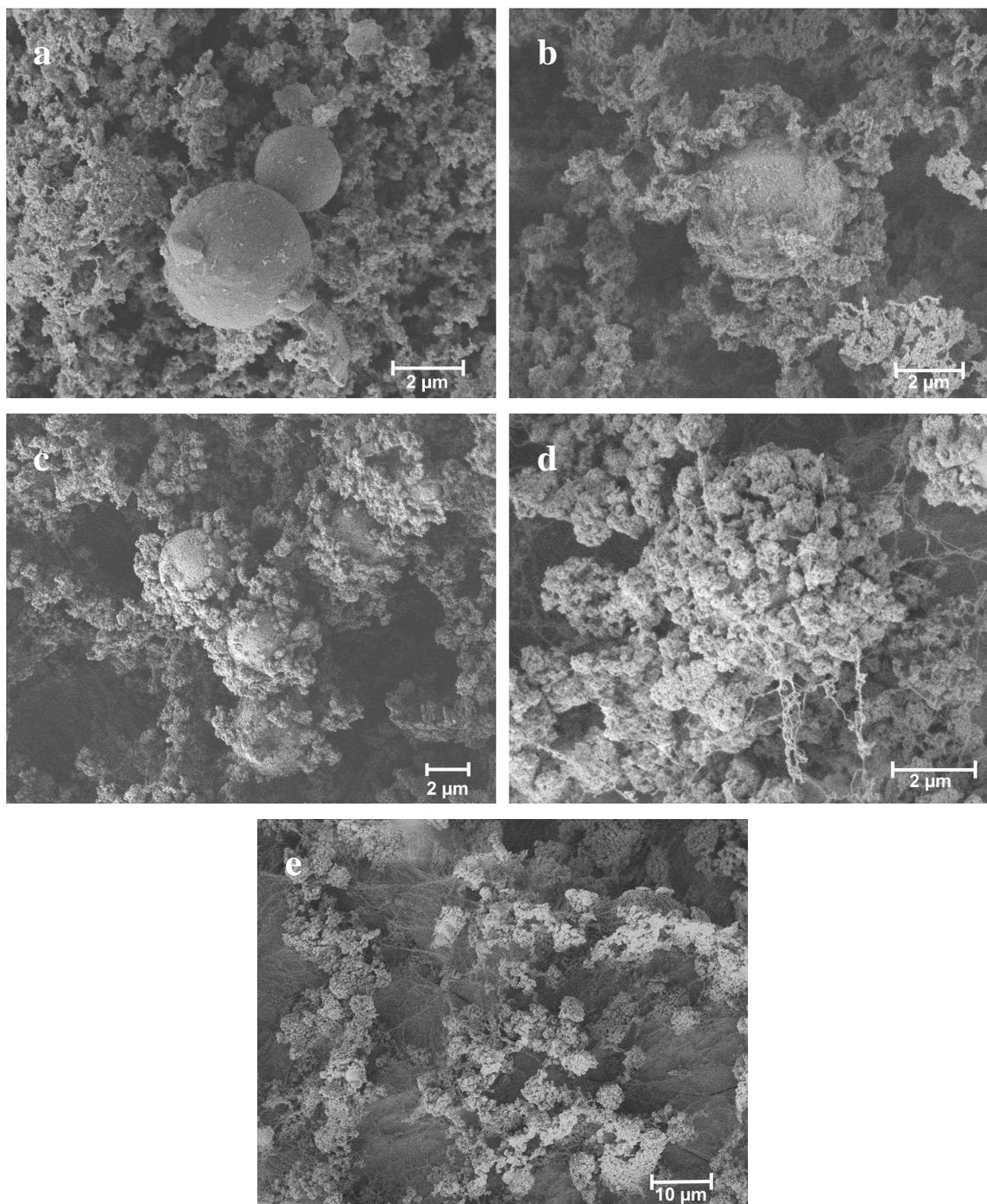
Figure 4.9 : Sédimentation en fonction de la quantité d'hydroxyde d'aluminium

%mass d'AS <sub>200</sub>	0	0,5	1,0	1,5	2,0
Hauteur de sédiment (mm ±3)	15	76	80	73	75
Potentiel zêta (mV ±4)	-45	-37	-13	+7	+26

Tableau 4.10 : Comparaison de la hauteur de sédiment et du potentiel zêta

### IV.3.2. Caractérisation MEB

La figure 4.11 correspond aux images obtenues au microscope électronique à balayage équipé d'une cellule cryogénique (annexe 7). Les suspensions sont concentrées à 3 %vol en solide (60% TiO<sub>2</sub> / 40 % latex) et contiennent 0,9 %mass de PSS. La gamme de concentration en hydroxyde d'aluminium étudiée est 0-1,2%mass. Sans hydroxyde d'aluminium, les particules de latex sont indépendantes des grains d'anatase, les deux matériaux sont dispersés et chargés négativement. Pour 0,25 %mass d'hydroxyde d'aluminium, les particules de latex sont partiellement recouvertes par une fine couche de TiO<sub>2</sub>. L'hydroxyde d'aluminium peut soit charger positivement les particules de latex et rendre les interactions électrostatiques attractives, soit diminuer la densité de charges des deux matériaux et ainsi réduire les répulsions entre les grains organiques et non organiques. Pour 0,5 %mass d'hydroxyde d'aluminium, les sphères de latex sont presque entièrement recouvertes par TiO<sub>2</sub>, le potentiel électrique de celles-ci doit être rendu positif par l'adsorption de l'alumine. Pour les ajouts plus importants, le latex est complètement recouvert par les grains d'anatase et l'observation à faible grossissement montre que ce recouvrement est homogène, de plus les filaments d'hydroxyde d'aluminium sont présents entre les agglomérats mixtes.



*Figure 4.11 : Micrographies MEB-Cryo des suspensions mixtes anatase - latex en fonction de la teneur en hydroxyde d'aluminium.  
a : 0 %mass ; b : 0,25 %mass ; c : 0,5 %mass ; d et e : 1,2 %mass*

L'ensemble des résultats des mesures de potentiel zêta et de caractérisation au MEB permettent d'interpréter l'action du sol d'hydroxyde d'aluminium par la formation de structures de type core/shell. Son introduction diminue le potentiel zêta des deux matériaux par hétérocoagulation et les grains de  $\text{TiO}_2$  viennent recouvrir les particules de latex, la charge de surface des agglomérats mixtes est alors développée par l'oxyde de titane. Selon ce

raisonnement, l'écart de potentiel électrostatique entre les grains de la suspension d'oxyde et ceux de la suspension mixte (figure 4.8) correspond à la quantité d'hydroxyde d'aluminium adsorbée à la surface des particules de latex, il convient cependant de rester prudent quant à sa quantification à cause de la complexité du système.

## **IV.4. Granulation par voie colloïdale des suspensions**

### **mixtes TiO<sub>2</sub>-Latex**

#### **IV.4.1. Formulations sans latex**

##### **IV.4.1.1. Influence du pourcentage d'hydroxyde d'aluminium**

Avant d'introduire le latex dans les formulations, les concentrations en sol d'hydroxyde d'aluminium permettant l'agglomération de la poudre sous la forme de granules ont été déterminées. Le tableau 4.12 montre le résultat des expériences de granulation en fonction des concentrations en PSS et en hydroxyde d'aluminium. Les échantillons, concentrés à 3 %vol en TiO<sub>2</sub>, ont été placés sur l'agitateur basculant pendant 7 jours à une vitesse de 1 cm.s<sup>-1</sup>. Pour 0,6 %mass de PSS, la poudre s'agglomère lorsque la concentration en hydroxyde d'aluminium est comprise entre 0,3 et 0,7 %mass, au delà la poudre sédimente et adhère à la paroi du flacon. Il est intéressant de remarquer que ces concentrations élevées en hydroxyde d'aluminium correspondent à un potentiel zêta positif (figure 4.8), ces expériences semblent confirmer l'importance des interactions électrostatiques avec la paroi des flacons sur la sédimentation ou la granulation de la poudre. Pour des quantités de PSS supérieures à 0,6 %mass, l'addition de 0,5 %mass d'hydroxyde d'aluminium est nécessaire à la formation des granules. Les conditions nécessaires (potentiel zêta, force ionique, teneur en additif) pour amorcer la coalescence sont similaires à celles déterminées précédemment avec l'addition de chitosan. L'action du sol d'hydroxyde d'aluminium peut être rapprochée de celle des CPE (cf. § III.3.3), ces deux additifs permettent à la fois de contrôler les interactions électrostatiques entre les grains mais également conduisent à la formation de ponts entre les agglomérats. Ces deux facteurs offrent un éventail de formulations fiables et adaptées à la granulation de la poudre plus important que lors de l'ajout de PSS uniquement.

		%mass d'hydroxyde d'aluminium				
		0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
%mass de PSS	0,6					Poudre sédimentée
	0,8	Poudre en suspension		Poudre granulée		
	0,9					
	1,0					

Tableau 4.12 : Observation des échantillons après 7 jours de rotation

#### IV.4.1.2. Caractérisation des billes

Les figures 4.13 et 4.14 représentent l'influence de la quantité d'hydroxyde d'aluminium sur la taille, la masse volumique et le pourcentage de fissuration des billes. Le protocole de mesure est identique à celui décrit au paragraphe III.4.3. La concentration en hydroxyde d'aluminium n'a pas d'influence sur ces trois paramètres : la taille des billes est centrée sur 400  $\mu\text{m}$  pour une masse volumique de 1,15  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Le taux de fissuration est compris entre 100 et 40 %, bien que celui-ci semble diminuer avec l'augmentation de la quantité d'hydroxyde d'aluminium, la dispersion des résultats est trop importante pour permettre d'affirmer une réelle tendance.

Lors de l'étude similaire sur l'influence de la concentration en chitosan (§III.4.3), il a été observé que plus la quantité de celui-ci augmente, plus le pourcentage de billes fissurées diminue. Ce phénomène est moins marqué dans le cas de l'utilisation d'hydroxyde d'aluminium. La masse volumique moyenne des granules obtenues avec le sol d'hydroxyde d'aluminium est égale à 1,15  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  contre 1,3  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour celles obtenues avec les CPE, soit des taux de porosité respectivement égaux à 65 et 60 %. L'augmentation du volume d'eau à évacuer lors de l'étape de séchage augmente le pourcentage de fissuration des billes et diminue, ou rend moins visible, l'influence de la quantité d'hydroxyde d'aluminium. Il faut également noter que le chitosan est connu pour son caractère collant et élastique, ces propriétés doivent lui permettre de lier fortement les grains d'anatase les uns aux autres lors de l'élimination du solvant. De plus, la taille respective des filaments d'hydroxyde d'aluminium et de CPE peut participer à la différence de comportement observée. Bien qu'il soit difficile d'évaluer précisément la longueur des filaments d'hydroxyde d'aluminium à partir des images de microscopies (figure 4.6), elle semble inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . En revanche, avec la masse moléculaire élevée du chitosan, les fils de CPE peuvent atteindre plusieurs microns (figure 2.29). La différence peut expliquer que les ponts entre les grains de  $\text{TiO}_2$  soient moins aptes à réduire leur mobilité dans le cas de l'hydroxyde d'aluminium que dans le cas des CPE.

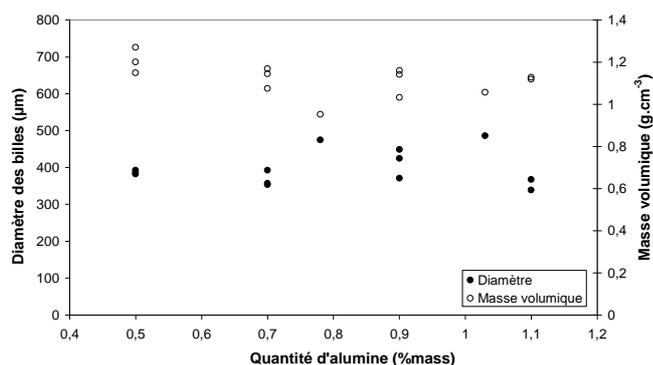


Figure 4.13 : Influence de la quantité d'hydroxyde d'aluminium sur le diamètre et la masse volumique des granules

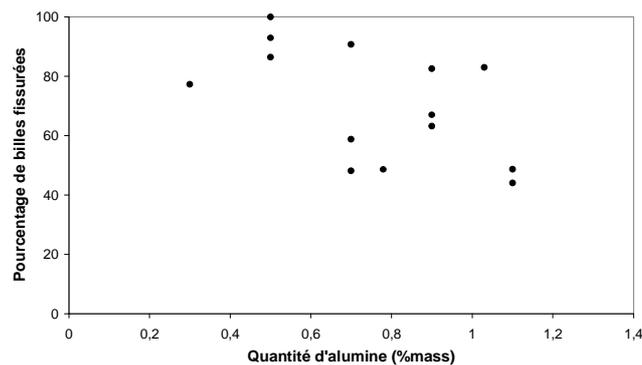


Figure 4.14 : Influence de la quantité d'hydroxyde d'aluminium sur la fissuration des granules

## IV.4.2. Formulations mixtes TiO<sub>2</sub>-Latex

### IV.4.2.1. Détermination de la teneur en latex maximum

Deux concentrations de PSS ont été sélectionnées pour l'étude de la granulation des systèmes mixtes anatase-latex : 0,6 %mass ce qui correspond à la quantité minimale de polymère permettant la dispersion de la poudre en milieu dilué et 0,9 %mass, teneur conduisant à la dispersion optimale des suspensions concentrées (§II.2.6\_propriétés rhéologiques). Suite à l'étude réalisée sur les formulations sans latex, les concentrations en hydroxyde d'aluminium ont été respectivement sélectionnées à 0,7 et 0,9 %mass.

Notons R le pourcentage volumique de latex par rapport au volume total de solide :

$$R(\%) = \left( \frac{vol_{latex}}{vol_{latex} + vol_{TiO_2}} \right) \cdot 100$$

Le tableau 4.15 montre le résultat des expériences de granulation en fonction du pourcentage de latex introduit. Les formulations dispersées par 0,6 %mass de PSS peuvent contenir jusqu'à 60 %vol de latex ; en revanche avec 0,9 %mass, seulement 40 %vol de latex peut être introduit. La dispersion optimale de la suspension d'anatase par le PSS n'apparaît pas être favorable à la granulation des systèmes mixtes. Plus le pourcentage de PSS introduit est important, plus la quantité d'hydroxyde d'aluminium nécessaire pour abaisser le potentiel zêta de l'oxyde de titane et permettre l'agglomération du système augmente. En parallèle, les particules de latex deviennent fortement chargées négativement. Bien que les grains de TiO<sub>2</sub> recouvrent ces particules de latex, l'ensemble des charges négatives peut ne pas être compensé par les charges positives de l'oxyde. La présence de ces charges peut alors créer

des répulsions électrostatiques et être néfaste à la coalescence des agglomérats. De plus, le phénomène de croissance est sensible à la concentration en ions : pour ne pas diminuer le pouvoir liant entre les grains par un effet d'écran des charges électriques par les ions, il est préférable d'introduire des teneurs en additifs les plus faibles possible au sein des formulations.

Il est difficile de caractériser les répulsions électrostatiques entre les agglomérats, les tests de sédimentation sont gouvernés par l'action liante des filaments d'hydroxyde d'aluminium et les structures core-shell rendent complexe l'interprétation des courbes de potentiel zêta.

	% de latex (R)					
	20	30	40	50	60	70
0,6% mass de PSS 0,7 % mass d'AS <sub>200</sub>	Poudre granulée					
0,9% mass de PSS 0,9 % mass d'AS <sub>200</sub>				Poudre non granulée		

Tableau 4.15 : Granulation en fonction du pourcentage de latex 'R'

#### IV.4.2.2. Caractérisation de la microstructure des granules mixtes

##### IV.4.2.2.1. Influence de la teneur en hydroxyde d'aluminium

Les expériences réalisées avec les formulations sans latex ont montré que la gamme de concentrations en hydroxyde d'aluminium adaptée à la granulation est plus large avec 0,9 %mass qu'avec 0,6 %mass de PSS. L'influence du pourcentage d'hydroxyde d'aluminium sur la microstructure des granules mixtes a ainsi été observée sur les suspensions contenant 0,9 %mass de PSS (tableau 4.16). La proportion de latex est égale à 40 %vol. Les concentrations en hydroxyde d'aluminium étudiées sont 0,8 ; 0,9 ; 1,0 et 1,1 %mass. Les formulations contenant 1,1 %mass d'hydroxyde d'aluminium et 40 %vol de latex ne granulent pas. Les observations MEB et les mesures de porosité sont réalisées après un traitement thermique des granules à 700°C pendant 30 minutes avec une vitesse de montée en température de 3°C.min<sup>-1</sup>. La porosité induite par la pyrolyse du latex est mesurée par analyse d'image grâce au logiciel Image J (annexe 6) et correspond à une moyenne obtenue sur 20 granules. Cette méthode permet de déterminer le volume de latex par rapport au volume total de l'échantillon et non par rapport au volume de TiO<sub>2</sub>, parce que l'oxyde de titane n'est pas densifié ; le traitement thermique n'a pour but que de calciner les matières organiques et de

consolider les grains. Bien que le pourcentage de latex introduit dans la formulation soit de 40 % vol par rapport à la charge totale en solide, la porosité mesurée ne dépasse pas 20 % du volume des billes, les grains de TiO<sub>2</sub> étant eux-même poreux.

Plus la concentration en hydroxyde d'aluminium augmente, plus la porosité induite par le latex est importante, elle est respectivement égale à 15, 18 et 19,5 % pour des ajouts d'hydroxyde d'aluminium de 0,8, 0,9 et 1,0 %mass. Comme le pourcentage d'hydroxyde d'aluminium n'influe pas sur la compacité des objets (§ IV.4.1.2), l'augmentation de la porosité est donc liée à une augmentation de la quantité de latex présente au sein des billes.

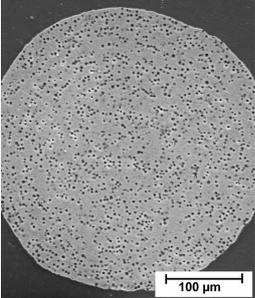
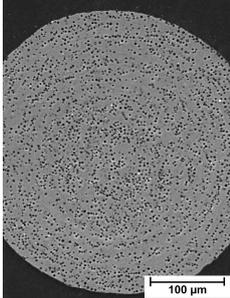
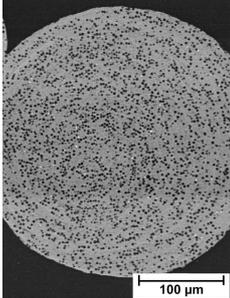
Formulation	0,9 %mass de PSS 0,8 %mass d'AS <sub>200</sub>	0,9 %mass de PSS 0,9 %mass d'AS <sub>200</sub>	0,9 %mass de PSS 1,0 %mass d'AS <sub>200</sub>
			
Porosité induite par la pyrolyse du latex (± 2%)	15 % vol	18 % vol	19,5 % vol

Tableau 4.16 : Granulation en fonction du pourcentage d'hydroxyde d'aluminium des formulations contenant 0,9 %mass de PSS et 40 %vol de

Le nombre de grains d'anatase nécessaire pour recouvrir une particule de latex peut être obtenu à partir de la relation :  $n_{\max} a_2^2 / 4(a_1 + a_2) = \pi / 2\sqrt{3}$ , où  $a_2$  et  $a_1$  correspondent respectivement au rayon des particules de latex et de TiO<sub>2</sub>. Selon le rapport de taille entre les grains de TiO<sub>2</sub> (0,8 µm) et les sphères de latex (4,3 µm), 90 grains d'anatase sont nécessaires pour recouvrir une particule de latex, en tenant compte de la compacité des agrégats de TiO<sub>2</sub> (cf. §I.3.1\_porosité par imprégnation mercure), cela correspond à un rapport volumique de 60 %. TiO<sub>2</sub> est donc en excès dans les systèmes contenant 40 % vol de latex et les agglomérats mixtes peuvent ne pas tous avoir la même teneur en latex. Comme la différence de masse volumique entre l'oxyde de titane (3,8 g.cm<sup>-3</sup>) et les particules organiques (1,05 g.cm<sup>-3</sup>) est importante, les agglomérats mixtes les plus riches latex sont plus légers et donc plus sensibles au mouvement de rotation de l'échantillon, ils ont une capacité plus faible à former un lit de poudre lors de la première étape du procédé. Afin de favoriser le contact entre les grains, il est

préférable de diminuer le potentiel d'interactions entre les agglomérats et donc d'augmenter le pourcentage d'hydroxyde d'aluminium, autrement les agglomérats riches en latex ne sont pas répartis uniformément au sein de l'échantillon durant la rotation. Ils doivent se situer soit dans la partie supérieure du lit de poudre, soit en suspension ; leur participation au procédé de croissance est alors réduite.

#### IV.4.2.2.2. Influence de la teneur en latex

Le tableau 4.17 montre les caractéristiques des granules en fonction du pourcentage de latex introduit. Les formulations contiennent 0,6 % mass de PSS et 0,7 % mass d'hydroxyde d'aluminium. Lorsque la quantité de latex introduite augmente, la porosité est répartie de façon plus homogène et les billes sont moins fissurées. Pour R = 20 %, le pourcentage de billes fissurées est identique à celui de la formulation sans latex.

Pour R = 20 %, l'oxyde de titane est largement en excès et les agglomérats ne contiennent pas tous la même proportion de particules organiques. En suspension, le lit de sédiment n'est pas homogène à cause de la différence de masse volumique entre les agglomérats et la microstructure des granules possède des régions sans latex. Pour R = 60 %, le nombre de grains de TiO<sub>2</sub> est proche du nombre nécessaire et suffisant pour recouvrir le latex, les agglomérats mixtes et le lit de poudre sont alors homogènes et le latex est réparti uniformément au sein des billes.

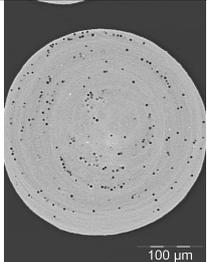
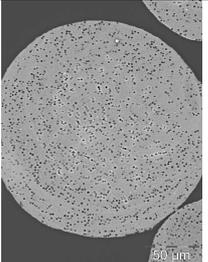
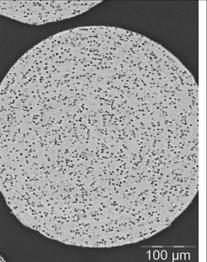
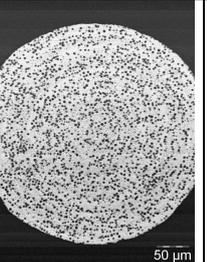
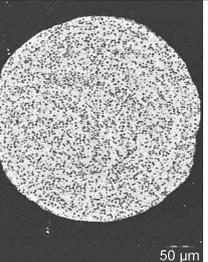
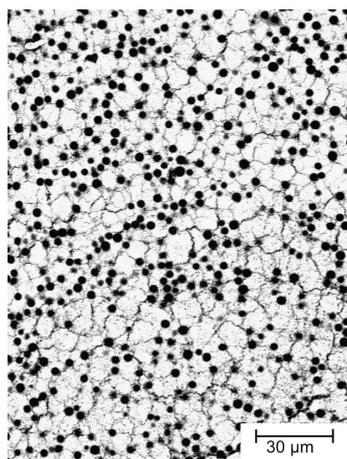
% de latex 'R'	20%	30%	40%	50%	60%
					
Porosité par pyrolyse du latex ( $\pm 2$ )	3 %	13 %	19 %	26 %	32 %
% billes fissurées	70 % $\pm$ 15	50 % $\pm$ 10	30 % $\pm$ 10	< 5 % $\pm$ 5	< 5 % $\pm$ 5

Tableau 4.17 : Caractéristiques des billes en fonction du pourcentage de latex 'R'

Une organisation concentrique des particules de latex est visible. Ceci peut être la conséquence d'une croissance par un mécanisme boule de neige : lorsque la taille des agglomérats est suffisamment importante, ils roulent contre les parois du flacon et fixent les agglomérats de plus petite taille à leur surface. La migration des particules de  $\text{TiO}_2$  participe également à cette répartition concentrique. L'élimination de l'eau provoque un mouvement du centre vers la surface des granules. Lorsque la quantité de latex n'est pas suffisante pour empêcher un mouvement d'ensemble des grains de  $\text{TiO}_2$ , ceux-ci peuvent entraîner les particules de latex et les répartir de façon circulaire. Ainsi, la répartition circulaire est beaucoup plus visible lorsque le pourcentage de latex est égal à 20 %. Dans ces conditions, le nombre de microsphères organiques piégées dans la matrice céramique n'est pas suffisant pour empêcher un mouvement d'ensemble des grains.

Plus la quantité de latex est grande, moins les billes sont fissurées. La figure 4.18 montre la microstructure des billes entre l'étape de séchage et l'étape de frittage. Le réseau de sphères organiques denses dispersées dans la matrice minérale limite la migration des grains de  $\text{TiO}_2$  vers la surface lors de l'élimination du liquide. Ils se déplacent sur de petites distances créant un réseau de microfissures entre les particules de latex. Les fissures créées entre les microsphères de latex sont suffisamment petites pour se refermer au cours du cycle de frittage. La figure 4.19 présente la microstructure des granules obtenues avec et sans latex pour 0,6 % de PSS et 0,7 % mass d'hydroxyde d'aluminium.



*Figure 4.18 : Microstructure des billes entre l'étape de séchage et de frittage*

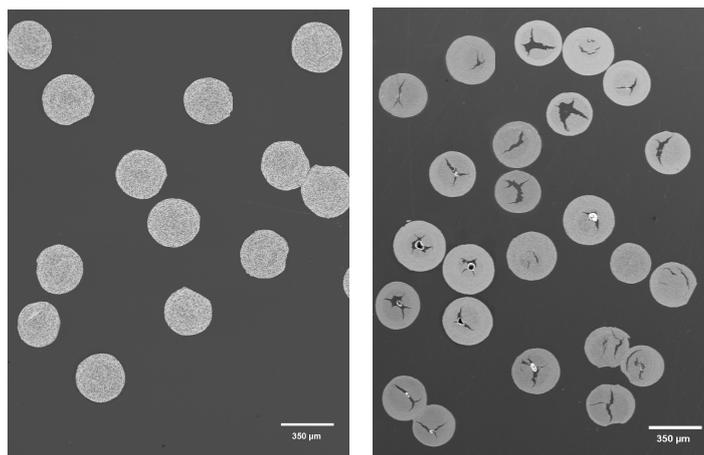


Figure 4.19 : Microstructure des billes avec ( $R=60\%$ ) et sans latex

#### IV.4.2.2.3. Proportion anatase/latex au sein des granules

La proportion de latex au sein des granules est déterminée par analyse thermogravimétrique. Le tableau 4.20 rassemble les valeurs mesurées en fonction du pourcentage de latex dans les formulations contenant 0,6 %mass de PSS et 0,7 %mass d'hydroxyde d'aluminium. La perte de masse liée à l'eau résiduelle et à la calcination du PSS est corrigée à l'aide d'une mesure effectuée sur des granules obtenues sans latex. Plus de 90 % du latex introduit dans la formulation se retrouve dans les granules. Pour  $R = 60\%$ , le latex représente 54,1 % du volume solide. Cette valeur doit être différenciée de la porosité induite par la pyrolyse des organiques, en effet cette dernière correspond au volume de latex calciné par rapport au volume total des billes et non par rapport au volume d'anatase. Pour les granules obtenus avec  $R = 60\%$ , la porosité due à la pyrolyse est égale à 32 % vol.

R (%)		40 %	50 %	60 %
Masse de l'échantillon		22,5 mg	17,0 mg	21,0 mg
Perte de masse (mg)		3,02 mg	3,15 mg	4,91 mg
Pourcentage de latex par rapport à $TiO_2$	%mass	14,2 %	18,6 %	23,0 %
	%vol	37,3 %	46,8 %	54,1 %
Proportion du latex introduit présent au sein des billes		93,2 %	93,6 %	90,2 %

Tableau 4.20 : Mesures par ATG de la quantité de latex au sein des granules

### IV.4.2.3. Caractérisation de la porosité multiéchelle

La formulation contenant 0,6 %mass de PSS, 0,7 mass d'hydroxyde d'aluminium et R = 60 % permet d'obtenir les granules possédant la plus grande proportion de latex. Après frittage à 700°C, la masse volumique est égale à  $0,8 \pm 0,05 \text{ g.cm}^{-3}$  (méthode géométrique), ce qui correspond à une porosité totale de 79 %vol. La porosité induite par la pyrolyse du latex est mesurée à 32 % du volume total (analyse d'image\_annexe 6). Une partie importante de la porosité est donc présente au sein des parois de TiO<sub>2</sub> de façon inter et intra granulaire. La figure 4.21 représente la distribution de la taille des mésopores déterminée selon la méthode de Barret, Joyner et Halenda (annexe 8) sur les granules contenant 60 %vol de latex et traités à 700°C. L'isotherme d'adsorption-désorption du diazote présente une boucle d'hystérésis caractéristique d'une porosité dans le domaine mésoporeux. La distribution de la taille des pores montre l'existence d'une population centrée sur 8 nm et de pores plus volumineux dont la taille dépasse le domaine mésoporeux. Comme la poudre d'anatase se compose d'agrégats poreux dont la taille des pores est proche de 15 nm (§ I.3.1\_fig. 1.11), la population de pores centrée sur 8 nm doit correspondre à une porosité intragranulaire après frittage des billes à 700°C. Les pores plus volumineux doivent être intergranulaires. Le volume cumulé de la porosité intragranulaire, correspondant à l'aire de la gaussienne, est égal à  $0,143 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ . En tenant compte de la masse volumique des granules ( $0,8 \text{ g.cm}^{-3}$ ), la porosité intragranulaire représente 10 % du volume des billes, soit 12,7 % de la porosité totale.

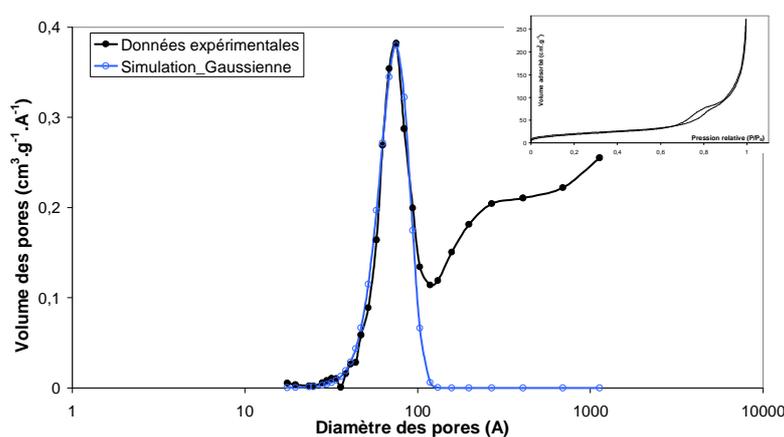


Figure 4.21 : Mesure de désorption BJH. Distribution en volume de la taille des mésopores au sein des granules

Connaissant la porosité totale (79 %vol), la porosité due à la pyrolyse du latex (32 %vol) et la porosité intragranulaire (10 %vol), il est alors possible d'estimer le volume de la porosité intergranulaire à 37 % du volume total des billes. Cette valeur élevée est la

conséquence des contraintes mécaniques faibles régissant la croissance des granules : les forces de cisaillement induites par la rotation des échantillons ne génèrent pas la croissance d'agglomérats compacts. Cette porosité élevée est à l'origine des phénomènes de fissuration des billes lors de l'étape de séchage en offrant aux grains de  $\text{TiO}_2$  une grande liberté de mouvement. Les espaces intergranulaires, visibles sur les micrographies 4.22, sont de l'ordre de quelques centaines de micromètres. D'après la mesure BJH et en prenant en compte la taille des grains d'anatase (800 nm), il est possible d'estimer cette porosité entre 20 et 800 nm.

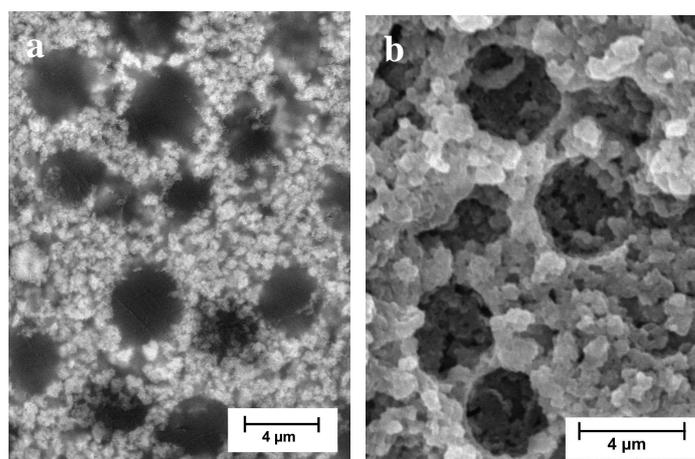


Figure 4.22 : Microstructure des granules. Porosité intergranulaire  
a : échantillon poli ; b : échantillon fracturé

Le figure 4.23 résume les caractéristiques des trois échelles de porosité pour les granules obtenues à partir de la formulation contenant 0,6 % mass et 0,7 % mass d'hydroxyde d'aluminium et où le latex correspond à 60 % volumique de la charge solide. Les figures 4.24 montrent la microstructure de billes fracturées et non polies.

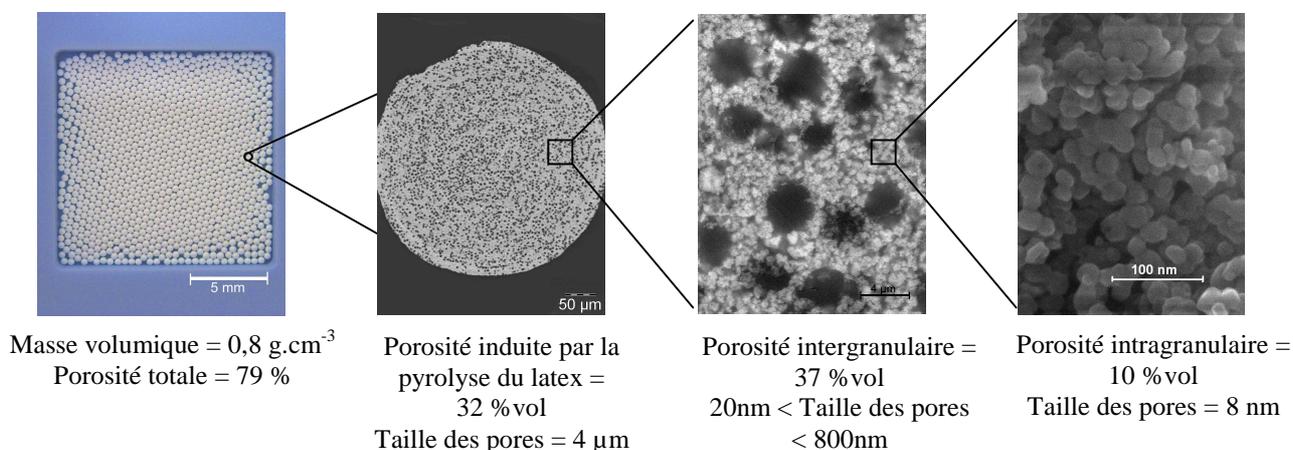
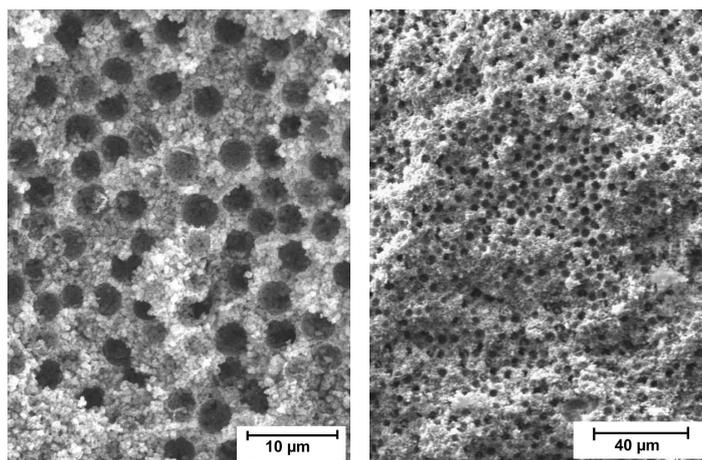


Figure 4.23 : Caractérisation de la porosité multiéchelle au sein des granules pour  $R = 60 \%$



Figures 4.24 : Microstructure de billes fracturées et non polies

#### IV.4.2.4. Influence de la taille des microsphères de latex

Les micrographies 4.25 montrent les granules obtenues avec des microsphères de latex de taille respectivement égale à 2, 4 et 8 µm. Les formulations contiennent 0,6 %mass de PSS, 0,7 %mass d'hydroxyde d'aluminium et R = 40 %.

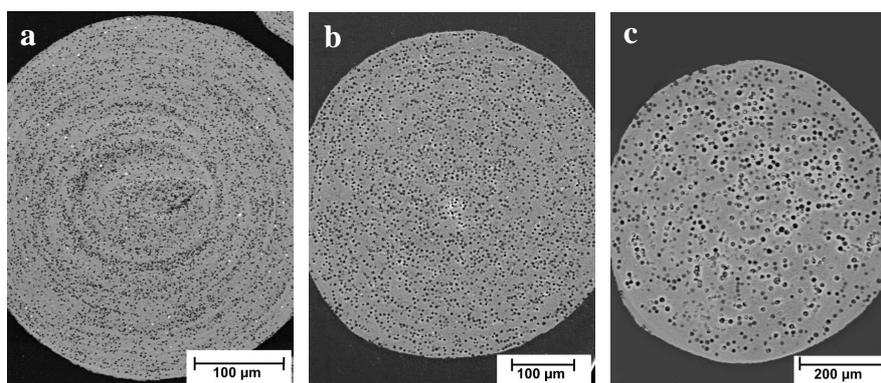


Figure 4.25 : Influence de la taille des microsphères de latex sur la microstructure des granules. a : 2 µm ; b : 4 µm ; c : 8 µm

L'organisation concentrique est beaucoup plus visible lorsque la taille des sphères de latex est de 2 µm. Cette observation confirme l'influence du mouvement des grains d'anatase sur la microstructure finale des granules. La différence de taille entre l'oxyde de titane et les sphères de latex de 2 µm est faible, lors de l'évacuation du liquide, les forces de capillarité provoquent une migration de l'ensemble des particules organiques et inorganiques. Lorsque la taille des sphères de latex est plus grande, celles-ci sont moins mobiles. Pour cette raison, les billes contenant du latex de diamètre 2 µm possèdent le même taux de fissuration que les billes de TiO<sub>2</sub> seul (> 70 %) alors que les granules contenant du latex de 4 et 8 µm sont beaucoup moins fissurées (< 30 %). Le latex de diamètre 8 µm présente tout de même un

arrangement concentrique, notamment à la périphérie des billes ; le phénomène de croissance des granules par rotation des agglomérats et par un mécanisme d'effet boule de neige (§ III.2.1) doit également contribuer à la répartition concentrique des particules de latex. Ce mécanisme de croissance intervient lorsque la taille des agglomérats est suffisamment importante, l'arrangement des particules de latex est donc plus marqué à la périphérie qu'au cœur des granules.

## IV.5. Etude du séchage des sphères

Certains granules contenant des particules de latex de  $2\ \mu\text{m}$  présentent une microstructure intéressante pour la compréhension du mécanisme de séchage (figures 4.26 et 4.27). Ces structures n'ont pas été observées que dans le cas des billes contenant du latex de diamètre 4 et  $8\ \mu\text{m}$ , pour cette raison, leur apparition est présumée liée à l'étape de séchage plutôt qu'à l'étape de formation des granules. La figure 2.26 montre une répartition non plus circulaire centrée sur le cœur de la sphère mais une répartition en arcs de cercles. Il est également possible d'observer que la zone d'où partent ces arcs est légèrement aplatie, cette déformation doit provenir d'un affaissement du granule sous son propre poids au cours du séchage. Dans ce cas, l'évacuation du liquide a dû avoir lieu de façon transversale du bas vers le sommet de la sphère. La concentration en latex n'est pas homogène mais plus élevée au bas qu'au sommet de la bille. Cette observation semble indiquer que le déplacement des grains de  $\text{TiO}_2$  imposé par les forces de capillarité lors de l'évacuation du liquide provoque un mouvement inverse des particules de latex. Le séchage doit modifier de façon importante la répartition des grains.

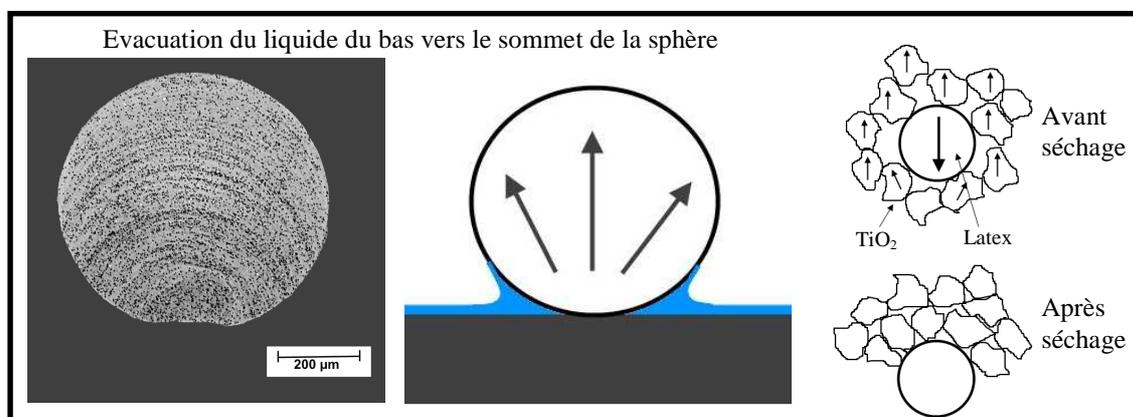


Figure 4.26 : Séchage transversal du bas vers le sommet de la sphère

La figure 4.27 montre un granule dont le séchage a modifié la structure et créé une fissure. Au cœur de la sphère (zone « a »), les particules de latex sont réparties de façon aléatoire, l'organisation concentrique n'est pas fortement marquée. A la périphérie de cette zone, une couche de  $\text{TiO}_2$  est présente, très peu de particules organiques y sont observées (zone « b »). Enfin, la couche extérieure (zone « c ») est mixte et organisée de façon circulaire. La fissure est confinée à l'intérieur de la partie centrale. L'aspect global de la microstructure indique que le séchage s'est effectué du centre vers la surface de la sphère. L'évaporation du liquide commence à la surface des granules ce qui induit un gradient d'humidité à l'intérieur de la sphère. Les grains se compactent alors à la surface et forment une coque rigide (zone « c ») où l'organisation concentrique doit être liée à une évacuation rapide du liquide provoquant un mouvement global des grains. La formation de cette coque limite les échanges avec l'extérieur et la cinétique d'évacuation du liquide au cœur des granules doit diminuer. La vitesse réduite de déplacement des grains de  $\text{TiO}_2$  doit alors permettre leur cheminement entre les particules organiques sans générer de mouvement d'ensemble et l'organisation du latex au sein de la zone « a » n'est pas concentrique. Les grains d'oxyde de titane, dont le déplacement est interrompu par la coque rigide, s'accumulent alors dans une zone intermédiaire (b). Ce type de microstructure est également observé sur des billes non fissurées, son origine doit être liée au ralentissement de la vitesse d'élimination du liquide par la formation d'une couche externe dense limitant les échanges avec l'atmosphère extérieure.

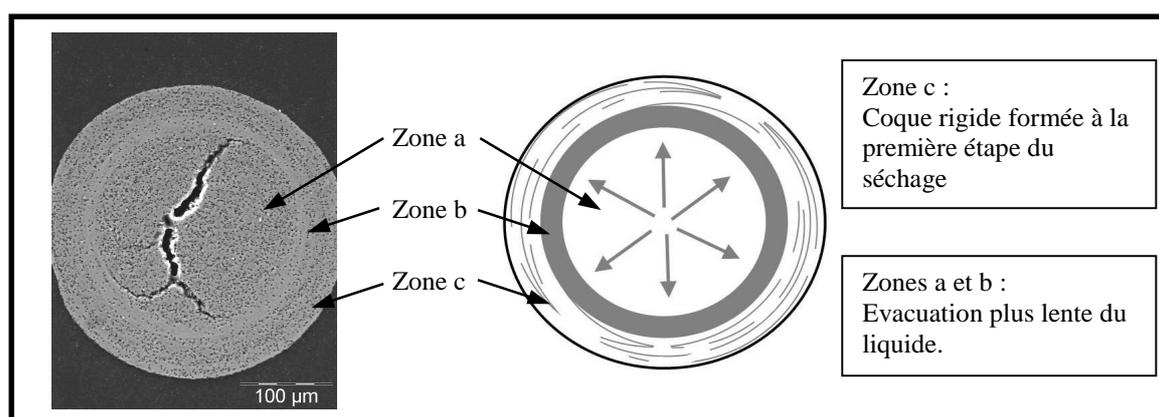


Figure 4.27 : Séchage du centre vers la surface de la sphère

Les micrographies 4.28 montrent que les microstructures des granules peuvent dans la plupart des cas être rapprochées des deux exemples ci-dessus. La diversité des microstructures est importante. En complément du mode de séchage, les mécanismes de

formation des granules doivent également influencer sur leur microstructure en privilégiant une direction d'évacuation du liquide : la compacité des objets doit dépendre de la manière dont la croissance a eu lieu et l'apport de matière ne doit pas nécessairement être homogène, une direction de croissance peut être privilégiée.

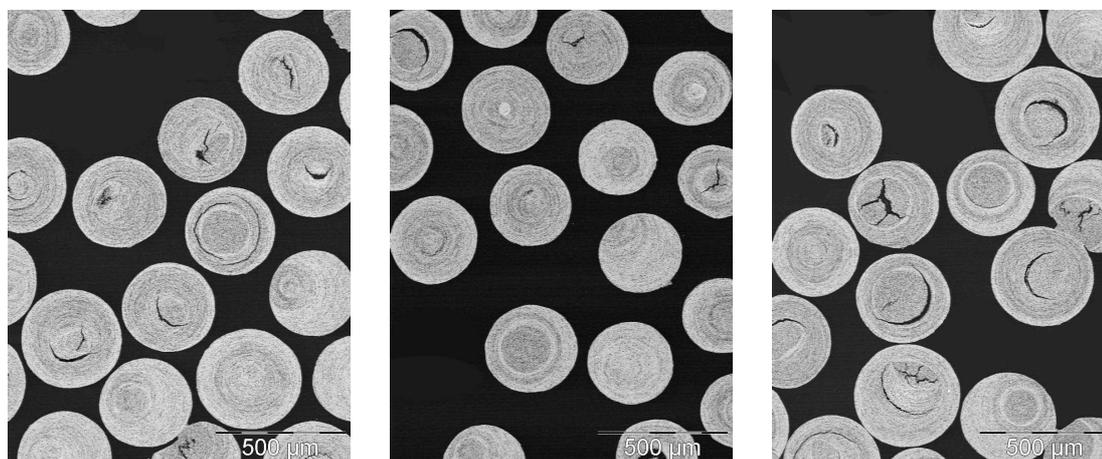


Figure 4.28 : Exemple de microstructures des granules

Les particules de latex de diamètre  $2\mu\text{m}$  semblent être un “marqueur” efficace pour la compréhension du phénomène de séchage, les micrographies 4.29 obtenues sur des sphères ne contenant que de l'oxyde de titane montrent des microstructures similaires à celles présentées ci dessus.

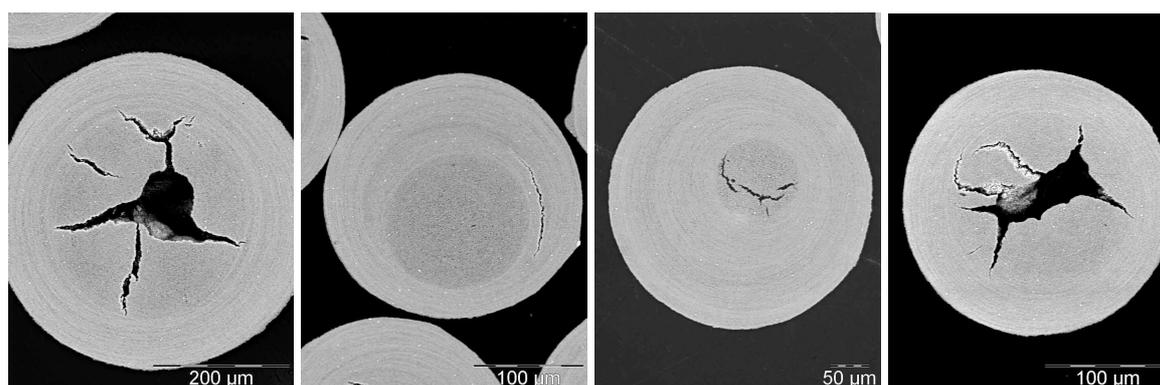


Figure 4.29 : Exemple de microstructure de billes sans latex

## IV.6. Utilisation du chitosan comme agent agglomérant

La granulation par voie colloïdale nécessite une force ionique faible et par conséquent une poudre minérale comportant peu d'impuretés. Il est intéressant de pouvoir conserver la

pureté du matériau après sa mise en forme est donc de n'utiliser que des additifs organiques pouvant être calcinés. L'ajout du sol d'hydroxyde d'aluminium permet de fiabiliser le procédé car son pouvoir liant est important ; cependant, même en faible quantité, son utilisation peut générer l'apparition de phases cristallines indésirables. Pour cela, l'utilisation du chitosan en tant qu'additif pour la granulation de sphères poreuses a été envisagé.

La figure 4.30 présente l'évolution du potentiel zêta d'une suspension de latex et d'une suspension de  $\text{TiO}_2$  (0,6 %mass de PSS) en fonction de la quantité de chitosan introduit. Comme le sol d'hydroxyde d'aluminium, les molécules du polyélectrolyte permettent de modifier le signe du potentiel de surface des microsphères de latex. Pure, la suspension de latex développe un potentiel de  $-37$  mV, l'introduction de 0,15 %mass de chitosan permet d'annuler ce potentiel. Pour des ajouts plus importants, le potentiel zêta devient positif puis tend vers un palier à  $+45$  mV pour des quantités de polymère supérieures à 1,0 %mass. Le potentiel de surface de la suspension d'anatase varie linéairement de  $-23$  à  $+10$  mV pour des ajouts compris entre 0 et 1,0 %mass.

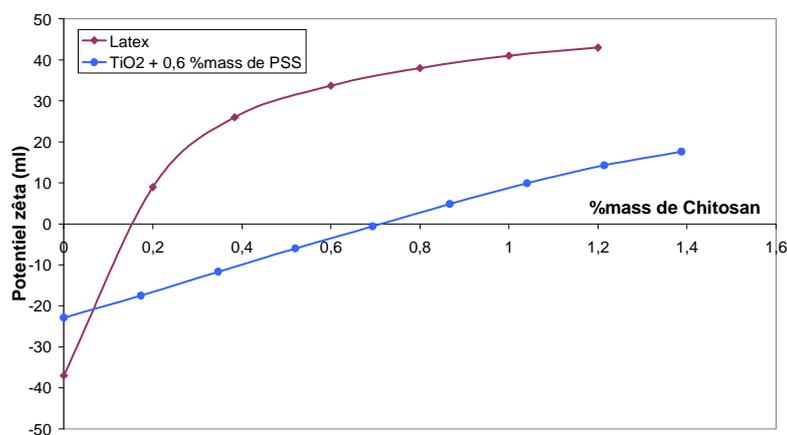


Figure 4.30 : Variation du potentiel zêta en fonction de la quantité de chitosan introduite

L'ajout de chitosan permet de modifier le potentiel de surface des sphères de latex et des grains d'oxyde de titane en vue de leur agglomération. Des tests de granulation ont été réalisés sur les formulations contenant 0,6 %mass de PSS et 40 %vol de latex ( $R = 40\%$ ). L'ajout de 0,2 et 0,4 %mass de chitosan permet la croissance des agglomérats et l'apparition de granules macroscopiques (figure 4.31).

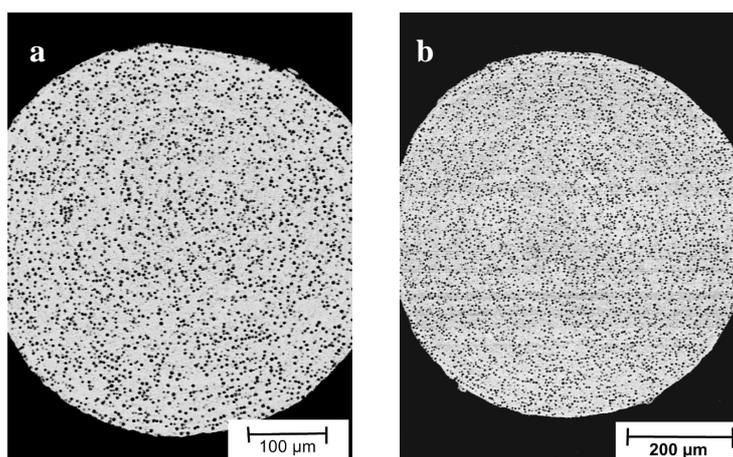


Figure 4.31 : Microstructure des billes obtenues avec 0,6 %mass de PSS,  $R = 40\%$  et pour des ajouts de chitosan égaux à : a : 0,2 %mass ; b : 0,4 %mass

La fraction volumique de porosité induite par la pyrolyse du latex, déterminée par analyse d'image, est mesurée à 18 et 23 %vol pour des ajouts respectifs de 0,2 et 0,4 %mass de chitosan. L'ajout de 0,4 %mass de chitosan doit conduire à des agglomérats mixtes plus homogènes.

Les valeurs de porosité mesurées sur les granules obtenues grâce à l'utilisation du chitosan sont sensiblement supérieures à celles des granules contenant le sol d'alumine (cf. figure 4.17), pour  $R = 40\%$ , elles sont respectivement égales à 23 et 19 %. Cependant, l'analyse par ATG des billes a montrée que la quasi-totalité du latex introduit dans la formulation se retrouve au sein des granules formées grâce au sol d'alumine (tableau 4.20), la différence de porosité n'est donc pas liée à la quantité de latex mais à la compacité des parois de  $\text{TiO}_2$ . Les grains d'anatase sont arrangés de façon plus compacte à l'intérieur des granules contenant du chitosan, le volume des sphères de latex sur le volume total des billes est ainsi majoré. Ceci est vérifié sur les billes ne contenant pas de latex, la masse volumique des sphères mises en forme avec le chitosan est égale à  $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$  (§ III.4.3\_fig. 3.40) contre  $1,15 \text{ g.cm}^{-3}$  pour celles mise en forme avec l'alumine (fig. 4.13).

Le chitosan et le sol d'alumine permettent l'obtention de granules quasi-identiques, la gamme de concentration adaptée du polycation, comprise entre 0,2 et 0,4 %mass, est toutefois plus restreinte.

## **IV.7. Conclusion**

L'introduction du sol d'alumine modifie le potentiel de surface des grains de  $\text{TiO}_2$  et des microsphères de latex par hétérocoagulation et permet la mise en forme de granules mixtes organique-inorganique à partir d'agglomérats de type core-shell. Après calcination, les particules de latex libèrent une porosité dont la taille et le volume peuvent être contrôlés. Selon le taux de latex introduit dans la formulation, la porosité induite par la phase sacrificielle peut atteindre 32 % du volume total des sphères. L'étude de la microstructure des granules montre l'existence de trois échelles de porosité. En complément à la porosité générée par la pyrolyse de la phase organique, des porosités inter et intra granulaires sont observables, lesquelles représentent une part importante du volume des billes (50 %). La porosité totale des granules est ainsi proche de 80 %.

La présence des particules de latex supprime le phénomène de fissuration des granules. Les microsphères organiques non poreuses forment un réseau qui limite la mobilité des grains de  $\text{TiO}_2$  lors de l'étape de séchage.



---

## Conclusion générale



## *Conclusion générale*

Le travail de recherche réalisé au cours de ce doctorat s'est focalisé sur l'étude des interactions entre les grains d'oxyde de titane en suspension aqueuse, l'objectif était de contrôler leur état d'agglomération et de mieux comprendre les phénomènes de coalescence lors de la granulation. Ce procédé nécessite la modification de la chimie de surface des grains, pour ne pas introduire d'impureté dans le matériau, des additifs de nature organique et plus particulièrement des polymères ont été utilisés.

Dans un premier temps, un polyélectrolyte, le poly (styrène -4-sulfonate) de sodium, a été introduit dans les formulations de suspensions diluées. Celui-ci s'adsorbe à la surface des grains de  $\text{TiO}_2$  par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques et hydrophobes. Ces interactions faibles n'autorisent qu'une adsorption partielle, une partie des molécules reste en solution et les échanges avec les molécules présentes à la surface de l'oxyde facilitent leur désorption lors de la compaction des grains. Le PSS, selon sa teneur dans la formulation, peut avoir une action dispersante ou agglomérante. Le recouvrement partiel des grains permet de créer une alternance de sites chargés positivement et négativement, indispensable pour agglomérer et provoquer la coalescence des grains.

Les formulations adaptées au procédé de granulation se révèlent d'autant plus fiables que l'agent agglomérant est peu soluble. Ceci a d'abord été illustré avec l'adsorption de nanoparticules de silice à la surface de l'alumine lors de la thèse de P. Garcia-Perez. Cette constatation a ensuite été confirmée avec le système étudié au cours de cette thèse où une des idées originales a été de créer par précipitation in situ des filaments de nature organique en faisant réagir le polyélectrolyte anionique (PSS) déjà en suspension, avec un polyélectrolyte cationique : le chitosan. Lorsque ce dernier est en excès dans la réaction avec le PSS, le complexe de polyélectrolytes formé se présente sous la forme de longs filaments ( $> 1 \mu\text{m}$ ), lesquels permettent de connecter et d'agglomérer les grains. Dans ce système, le potentiel électrostatique de l'oxyde est gouverné par la quantité de PSS adsorbée alors que le pouvoir liant entre les grains est relatif à la quantité de filaments formée. L'introduction du PSS et du chitosan permet de différencier ces deux paramètres. Des nanofilaments d'origine minérale, tels que ceux d'hydroxyde d'aluminium utilisés pour l'élaboration de sphères poreuses, sont également d'excellents agents « agglomérants ». La gamme de formulations adaptée pour la granulation s'en trouve élargie.

La croissance des agglomérats nécessite le contrôle de la charge de surface des grains et de la force ionique. Deux conditions apparaissent indispensables : les interactions électrostatiques ne doivent pas disperser les grains, autrement les collisions ne peuvent pas avoir lieu, et la force ionique doit rester suffisamment faible pour ne pas trop diminuer la portée des interactions électrostatiques. La réussite du procédé dépend d'un compromis entre le pouvoir liant et le temps de contact entre les grains en suspension. Lorsque l'action liante n'est pas suffisamment importante, les grains sédimentent et se fixent à la paroi du flacon. Pour cette raison, il apparaît préférable que le potentiel zêta des grains soit négatif pour qu'ils ne soient pas électrostatiquement attirés par la paroi du flacon en verre. L'utilisation de flacons en polyéthylène haute densité (PEHD), théoriquement non chargés, conduit à des résultats identiques à ceux obtenus avec les flacons en verre. Les interactions entre les grains en suspension et la paroi du contenant ne doivent cependant pas être écartées du raisonnement, l'étude de leur influence sur la coalescence des agglomérats doit au contraire être poursuivie avec l'utilisation de flacons dont la surface développe des charges électrostatiques positives.

Il est ainsi possible de granuler une poudre d'anatase à haute surface spécifique et l'utilisation de polymères en tant qu'agent agglomérant permet de conserver la pureté de la poudre. La formulation des suspensions influe sur la microstructure des granules bien qu'aucune de celles étudiées ne permettent la suppression totale du phénomène de fissuration. Cependant, plus la teneur en chitosan est élevée, plus la quantité de nanofilaments est importante ce qui diminue la mobilité des grains lors de l'évacuation du liquide. Il est alors possible d'obtenir des granules présentant des taux de fissuration inférieurs à 30 %. La diminution du taux de fissuration s'accompagnant d'une diminution de l'ouverture des fissures, ce résultat peut néanmoins être considéré comme acceptable pour les applications dans le domaine de la catalyse.

L'autre idée originale a été de contrôler la porosité des granules en développant le procédé avec le système mixte  $\text{TiO}_2$ /latex. A partir de suspensions dispersées et homogènes entre les particules organiques et inorganiques, l'introduction d'un agent agglomérant (sol d'hydroxyde d'aluminium ou chitosan) permet de modifier les interactions électrostatiques et provoque la formation d'agglomérats primaires mixtes où les particules de latex sont recouvertes par les grains de  $\text{TiO}_2$ . Une répartition homogène de l'agent porogène au sein de la matrice céramique est obtenue lorsque le rapport volumique entre les deux matériaux correspond à la quantité de  $\text{TiO}_2$  nécessaire et suffisante pour recouvrir les sphères de latex. Lors de l'élimination du liquide, le réseau des microsphères de latex limite la migrations des

grains de  $\text{TiO}_2$  vers la surface et permet de supprimer la fissuration des granules. L'observation du mouvement des particules de latex au cours du séchage a montré que la microstructure des sphères est initiée lors de leur formation par un mécanisme de croissance de type « boule de neige », puis est amplifié par un mouvement d'ensemble des grains lors de l'évacuation du liquide, qui conduit à la formation d'une coque limitant les échanges et diminuant la vitesse d'évaporation.

Les formulations testées ont conduit à la mise en forme de granules possédant une porosité multi-échelles : intragranulaire (8nm), intergranulaire (20-800 nm) et issue de la pyrolyse du latex (4  $\mu\text{m}$ ). La porosité totale étant égale à 79 % pour une surface spécifique après consolidation de  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , les microstructures de ces objets ouvrent des perspectives intéressantes pour le procédé de granulation en voie colloïdale dans le domaine de la catalyse et de la filtration.

L'activité photocatalytique de l'oxyde de titane sous la forme anatase, par l'intermédiaire des radicaux libres produits, peut endommager les additifs organiques et modifier leurs effets. Le sol d'alumine est moins sensible à ce phénomène et permet de fiabiliser le procédé. Afin d'orienter la granulation par voie colloïdale vers des applications concrètes, il apparaît désormais intéressant de se diriger vers la production à grande échelle de sphères millimétriques poreuses afin de réaliser des tests d'imprégnation et de filtration. L'activité photocatalytique des sphères poreuses a été testée qualitativement grâce à des expériences de décoloration de bleu de méthylène, les résultats ont permis de vérifier que la granulation de la poudre ne diminue pas ou peu l'activité de la matière première : les temps nécessaires à la décoloration de l'échantillons sont similaires. L'action photocatalytique doit maintenant être quantifiée en vue d'une application dans le domaine de l'épuration des eaux usées.

Les sphères peuvent également trouver une application dans l'élaboration de cristaux photoniques. Ces matériaux sont des structures périodiques diélectriques qui présentent des bandes de fréquences interdites à la propagation de la lumière (ou gap). De façon analogue aux semi-conducteurs de la physique du solide, les cristaux photoniques peuvent se comporter comme des matériaux d'indice optique inférieur à celui du vide, voire négatif. L'empilement des sphères, de part leur taille homogène, permettrait de créer un matériaux possédant une porosité intergranulaire uniforme et périodique. L'utilisation de granules monodisperses d'oxyde de titane dont le diamètre est voisin de  $100\mu\text{m}$  pourrait alors permettre l'élaboration de cristaux photoniques interagissant avec les rayonnements téra-hertzien. La taille moyenne des granules mises en forme au cours de ces travaux de doctorat est supérieure à  $100\mu\text{m}$ . Le

développement du procédé doit se poursuivre avec le contrôle de ce paramètre. Au cours des travaux de Pascual Garcia-Perez, il fut observé que la diminution de la concentration en solide dans les suspensions réduit l'apport de matière et donc le diamètre des sphères. La forme des flacons peut également intervenir : en diminuant le rapport diamètre/longueur des flacons, il doit être possible de favoriser le nombre de granules formés par rapport à leur croissance.

Enfin, ce travail a permis de mieux comprendre les mécanismes de coalescence des agglomérats et de diversifier les microstructures réalisables. L'innovation doit maintenant être poursuivie vers l'exploitation et la caractérisation du potentiel des sphères pour des applications industrielles.





---

## Bibliographie



## Bibliographie

- [1] Pirmin C. Hidber, Thomas J. Graule, Ludwig J. Gauckler. *Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions*. J. Eur. Ceram. Soc., 17 : 239-249, 1997.
- [2] T. Chartier, R. Penarroja, C. Pagnoux, J. F. Baumard. *Tape casting using UV curable binders*. J. Eur. Ceram. Soc., 17 : 765-771, 1997.
- [3] S. Boufi, S. Baklouti, C. Pagnoux, J.F. Baumard. *Interaction of cationic and anionic polyelectrolyte with SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders*. J. Eur. Ceram. Soc., 22 : 1493-1500, 2002.
- [4] A.L. Penard, F. Rossignol, H.S. Nagaraja, C. Pagnoux, T. Chartier. *Dispersion of alpha-alumina ultrafine powders using 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid for the implementation of a DCC process*. J. Eur. Ceram. Soc., 25 : 1109-1118, 2005.
- [5] A.L. Penard, F. Rossignol, H.S. Nagaraja, C. Pagnoux, T. Chartier. *Dispersion of alpha-alumina ultrafine powders using 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid for the implementation of a DCC process*. J. Eur. Ceram. Soc., 25 : 1109-1118, 2005.
- [6] M. Leunissen, C. Christova, A.P. Hynninen, C. Royall, A. Campbell, A. Imhof, M. Dijkstra, R. van Roij, A. van Blaaderen. *Ionic colloidal crystals of oppositely charged particles*. Nature, 437 : 235-240, 2005.
- [7] A.R. Studart, E. Amstad, L.J. Gauckler. *Colloidal Stabilization of Nanoparticles in Concentrated Suspensions*. Langmuir, 23 : 1081-1090, 2007.
- [8] P. Garcia-Perez, C. Pagnoux, A. Pringuet, A. Videcoq, J.F. Baumard. *Agglomeration of Alumina Submicronparticles by Silica Nanoparticles : Application to Processing Spheres by Colloidal Route*. J. of Colloid and Interface Sci., 313 (2) : 527-536, 2007.
- [9] P. Garcia-Perez, C. Pagnoux, F. Rossignol, J.F. Baumard. *Heterocoagulation Between SiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Submicronparticles; Influence of the Background Electrolyte*. Colloids and Surface A, 281 (1-3) : 58-66, 2006.
- [10] M. Cerbelaud, A. Videcoq, P. Abélard, C. Pagnoux, F. Rossignol, R. Ferrando. *Heteroaggregation between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Submicrometer Particles and SiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Experiment and Simulation*. Langmuir, 24 : 3001-3008, 2008.
- [11] M. Cerbelaud, A. Videcoq, P. Abélard, R. Ferrando. *Simulation of the Heteroagglomeration Between Highly Size-Asymmetric Ceramic Particles*. J. of Colloid and Interface Sci, 332 (2) : 360-365, 2009.

- [12] P. Garcia-Perez. *Hétérocoagulation de poudres d'oxydes en milieu aqueux. Etude d'un processus d'agglomération pour l'élaboration de sphères en suspension*. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges (France), 2007.
- [13] P. Boch. *Matériaux et processus céramiques*. Hermes Science, Paris, 2001.
- [14] A.M. Islam et al. *Heteroaggregation in colloidal dispersions*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 62 : 109-136, 1995.
- [15] M. Cerbelaud. *Hétérocoagulation de suspensions céramiques : une étude numérique*. Thèse de doctorat en co-tutelle entre l'Université de Limoges (France) et l'Université de Gènes (Italie), 2008.
- [16] J. Lyklema. *Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume II/Solid-Liquids Interfaces*. Academic Press, 1995.
- [17] W.B. Russel, D.A. Saville, and W.R. Schowalter. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge, England, 1989.
- [18] R.O. James. Characterisation of colloids in aqueous systems. *Advances in Ceramics*, 21 : 349–410, 1987.
- [19] J.-P. Jolivet. *De la solution à l'oxyde : condensation des cations en solution aqueuse-Chimie de surface des oxydes*. Savoirs actuel InterEdition/CNRS Editions, Paris, 1994.
- [20] P. Gareil and G. Peltre. Electrophorèse. *Sciences et Techniques de l'Ingénieur*, 1815, 1995.
- [21] R.J. Hunter. *Zeta Potential in Colloid Science*. Academic Press, London, 1981.
- [22] M. Kosmulski et al. *Correction between the zeta potentiel and rheological properties of anatase dispersions*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 209 : 200-206, 1999.
- [23] B.V. Derjaguin and L. Landau. *Acta Physicochim. URSS*, 14 :633–662, 1941.
- [24] E.J.W. Verwey and J.Th.G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [25] Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces (Second Edition)*. Academic Press, London, 1992.
- [26] E. Bertrand. *Transitions de mouillage des alcanes sur l'eau : rôle des interactions entre interfaces*. Thèse de doctorat de l'Université PIERRE ET MARIE CURIE - PARIS VI Spécialité : Physique des liquides, 2000.
- [27] H. Ohshima. *Theory of Colloid and Interfacial Electric Phenomena*. Elsevier, Interface Science and Technology, 2006.
- [28] L. Belloni. Colloidal interaction. *J. Phys. : Condens. Matter*, 12 :549–587, 2000.

- [29] F. Oosawa. *Interaction between parallel rodlikemacroions*. *Biopolymers*, 6 : 1633–1647, 1968.
- [30] R.J. Hunter, *Foundations of Colloid Science Vol. 1*. Oxford Interface Science, 167, 1994.
- [31] P.C. Hidber, T.J. Graule, L.J. Gauckler. *Influence of the Dispersant Structure on Properties of Electrostatically Stabilized Aqueous Alumina*. *J. Eur. Ceram. Soc*, 17 : 239-249, 1997.
- [32] J. Cesarano III, I.A. Aksay. *Processing of Highly Concentrated Aqueous Alumina Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes*. *J. of the American Ceramic Society*, 71 : 1062-1067, 1988.
- [33] J. Cesarano III, I.A. Aksay, A. Bleier. *Stability of Aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Suspensions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolytes*. *J. of the American Ceramic Society*, 71 : 250-255, 1988.
- [34] L.T Lee, P. Somasundaran. *Adsorption of Polyacrylamide on Oxide Minerals*. *Langmuir*, 5 : 854-860, 1989.
- [35] S. Baklouti, C. Pagnoux, T. Chartier, J.-F. Baumard. *Processing of Aqueous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -SiC Suspensions with Polyelectrolytes*. *J. of the European Ceramic Society*, 17 : 1387-1392, 1997.
- [36] P. Somasundaran, T.W. Healy, D.W. Fuerstenau. *The Aggregation of Colloidal Alumina Dispersions by Adsorbed Surfactant Ions*. *J. of Colloid and Interface Science*, 22 : 599-605, 1986.
- [37] P. Garcia-Perez, C. Pagnoux, F. Rossignol, J.-F. Baumard. *Heterocoagulation Between SiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Submicronparticles ; Influence of the Background Electrolyte*. *Colloids and Surfaces A* : 281, 58-66 , 2006.
- [38] X. Zhu, D. Jiang, S. Tan, Z. Zhang. *Dispersion Properties of Alumina Powders in Silica Sol*. *J. of the European Ceramic Society*, 21 : 2879-2885, 2001.
- [39] D. Kong, H. Yang, Y. Yang, S. Wei, J. Wang, B. Cheng. *Dispersion Behavior and Stabilization Mechanism of Alumina Powders in Silica Sol*. *Materials Letters*, 58 : 3503-3508.
- [40] U. Diebold. *The Surface Science of Titanium Dioxide*. *Surface Science Reports*, 48 : 53-229, 2003
- [41] M.R Ranade et al. *Energetics of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>*. *Colloquim PNAS*, 99 : 6476-6481, 2002

- [42] A. Navrotsky. *Energetic clues to pathways to biomineralization : Precursors, clusters, and nanoparticles*. PNAS, 101 : 12096-12101, 2004
- [43] H. Zhang, J.F. Banfield. *Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior During Growth of Nanocrystalline Aggregates*. J. Phys. Chem., 104 : 3481-3487, 2000
- [44] Y. Hwu, Y.D. Yao, N.F. Cheng. *Nanostructured Mater.*, 9 : 355-358, 1997
- [45] Revue Trimestrielle du Réseau ECRIN, n°60, Mai 2005
- [46] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates. *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surface : Principles, Mechanisms and Selected Results*. Chem. Rev., 95 : 735-758, 1995
- [47] A. Fujishima et al. *Titanium Mechanisms and Selected Results*. Chem. Review, 95 : 735-758, 1995 *Dioxide Photocatalysis*. J. of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Review 1, 2000
- [48] M.I. Litter. Review : *Heterogeneous Photocatalysis*. Applied Photocatalysis B : Environmental, 23 : 89-114, 1999
- [49] G. Ladam, P. Schaad, J. C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, F. Cuisinier. *In Situ Determination of the Structural Properties of Initially Deposited Polyelectrolyte Multilayers*. Langmuir, 16 : 1249-1255, 2000.
- [50] A. Michna, Z. Adamczyk, M. Zembala. *Deposition of Colloid particles on Polyelectrolyte Multilayers*. Colloids Surf. A. 302 : 467-472, 2007
- [51] Z. Adamczyk, M. Zembala, P. Warszycki, B. Jachimaska. *Characterization of Polyelectrolyte Multilayers by the Streaming Potential Method*. Langmuir, 20 : 10517-10525, 2004.
- [52] H. Paloniemi et al. *Layer-by-Layer Electrostatic Self-Assembly of Single-Wall Carbon Nanotube Polyelectrolytes*. Langmuir. 22 : 74-83, 2006.
- [53] F. Cui, J. Zhang, T. Cui, K. Han, B. Xie, Q. Lin, B. Yang. *Nanoassembly of photoluminescent films containing rare earth complex nanoparticles on planar and microspherical supports*. Colloids and Surf. A. 278 : 39-45, 2006.
- [54] T. Kang, S. Oh, H. Kim, J. Yi. *Facile Synthesis of Mesoporous Silica Sublayer with Hierarchical Pore Structure on Ceramic Membrane Using Anionic Polyelectrolyte*. Langmuir. 21 : 5859-5864, 2005.
- [55] C. Shilan Chen, L. Mingzhu, J. Shuping, C. Yong. *Structure and properties of the polyelectrolyte complex of chitosan with poly(methacrylic acid)*. Polym. Int. 56 : 1305-1312. 2007.
- [56] Z. Adamczyk, B. Jachimaska, T. Jasin ski, P. Warszyn ski, M. Wasilewska. *Structure of poly (sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) in electrolyte solutions : Theoretical modeling*

- and measurements*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 65 : 96–103, 2009.
- [57] S. Liu, Y. Fang, D. Hu, G. Gao, J. Ma. *Complexation between Poly(methacrylic acid) and Poly(vinylpyrrolidone)*. J. Appl. Polym. Sci., 82 : 620–625, 2001.
- [58] L. Ruiz-Pérez, A. Pryke, M. Sommer, G. Battaglia, I. Soutar, L. Swanson, M. Geoghegan. *Conformation of Poly(methacrylic acid) Chains in Dilute Aqueous Solution*. Macromolecules, 41 : 2203-2211, 2008.
- [59] C. Pagnoux, M. Mougenot, P. Garcia Perez, T. Chartier, J.-F. Baumard. *Coagulation of mixed Organic Systems and Alumina Particles for Paste Production*. J. of the European Ceramic Society, 26 : 3091-3098, 2006.
- [60] C. Pagnoux, M. Serantoni, R. Laucournet, T. Chartier, J.-F. Baumard. *Influence of the Temperature on the Stability of Aqueous Alumina Suspensions*. J. of the European Ceramic Society, 19 : 1935-1948, 1999.
- [61] H.A. Barnes. *Shear-thickening ‘dilatancy’ in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids*. J. Rheol. 33 : 329, 1989.
- [62] R.L. Hoffman. *Discontinuous and Dilatant Viscosity Behavior in Concentrated Suspensions. I. Observation of a Flow Instability*. J. Rheol. 16 : 155-173, 1972.
- [63] J. Bender and N. J. Wagner. *Reversible shear thickening in monodisperse and bidisperse colloidal dispersions*. J. Rheol., 40(5), 1996.
- [64] H. M. Laun, R. Bung, S. Hess, O. Hess, W. Loose, K. Hahn, E. Haedicke, R. Hingmann, F. Schmidt, P. Lindner. *Rheological and small angle neutron scattering investigation of shear induced particle structures of concentrated polymer dispersions submitted to plane Poiseuille and Couette flow*. J. Rheol., 36(5), 1997.
- [65] J. F. Brady. *Model hard-sphere dispersions : statistical Mechanical theory, simulations, and experiments*. Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 1 : 472, 1996.
- [66] V. T. O’Brien, M. E. Mackay. *Stress components and shear thickening of concentrated hard sphere suspensions*. Langmuir, 16 : 7931, 2000.
- [67] H. Cottet, P. Gareil. *Electrophoretic Behavior of Fully Sulfonated Polystyrenes in Capillaries Filled with Entangled Polymer Solutions*. J. of Chromatography A, 772 : 369-384, 1997.
- [68] M.N Spiteri. *Conformation et Arrangement des Polyelectrolytes en Solution Semi-Diluée. Etude par Diffusion des Neutrons aux Petits Angles*. Thèse de Doctorat de l’Université Paris XI Centre d’Orsay, 1997.
- [69] G.S Manning. J. of Chemical Society, 73 : 924, 1949.

- [70] J.F. Joanny, J.L. Barrat. *Advances in Chemical Physics*, vol. XCIV, 1996.
- [71] T.J. Odijk. *Polyelectrolytes near the Rod Limite*. *Polym. Sci. Polym. Phys.* 15 : 477-483, 1977.
- [72] J. Skolnick, M. Fixman. *Electrostatic Persistence Length of a Wormlike Polyelectrolyte*. *Macromolecules*. 10 : 944-948, 1977.
- [73] A. Gromer. *Visualisation de la Conformation de Polyélectrolytes à l'Interface Solide-Liquide par Microscopie à Force Atomique*. Thèse de Doctorat de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg France), 2007.
- [74] R.A.A. Muzzarelli. *Natural Chelating Polymers*. Pergamon Press, New York, 1973.
- [75] S. Tokura, K. Ueno, S. Miyazaki, S. Nishi. *Molecular weight dependent antimicrobial activity by chitosan*. *Macromolecular Symposia*. 120 : 1-9, 1997.
- [76] M. Ito. *In vitro properties of a chitosan-bonded hydroxyapatite bone-filling paste*. *Biomaterials*. 12 : 41-45, 1991.
- [77] M.V. Shamov, S. YU. Bratskaya, V.A. Avramenko. *Interaction of Carboxylic Acids with Chitosan : Effect of pK and Hydrocarbon Chain Length*. *J. of Colloid and Interface Science*, 249 : 316-321, 2002.
- [78] J.B. Schlenoff, V.A. Kabanov. *Multilayer Thin Films*. Gero Decher, 2002.
- [79] H. Dautzenberg. *Physical Chemistry of Polyelectrolytes*. *Surfactant Science*, 99 : 743, 2001.
- [80] C. Schatz, A. Domard, C. Viton, C. Pichot, T. Delair. *Versatile and Efficient Formation of Colloids of Biopolymer-Based Polyelectrolyte Complexes*. *Biomacromolecules*, 5 : 1882-1892, 2004.
- [81] E. Tsuchiba, K. Abe. *Interaction Between Macromolecules in Solution and Intermacromolecular Complexes*. *Advances in Polymer Science*, 45 : 1-130, 1982.
- [82] C. Ankerfors. *Polyelectrolytes Complexes : Their Preparation, Adsorption Behavior, and Effect on Paper Properties*. KTH Chemical Science and Engineering, 2008.
- [83] I. Kashiki, A. Suzuki. *On a New Type of Flocculant*. *Int. Eng. Chem. Fundam.*, 25 : 120-125, 1986.
- [84] H.-M. Buchhammer, G. Petzold, K. Lunchwitz. *Salt Effect on Formation and Properties of Interpolyelectrolytes Complexes and Their Interactions with Silica Particles*. *Langmuir*, 15 : 4306-4310, 1999.
- [85] M. Mende, S. Schwarz, G. Petzold. *Destabilization of Model Silica Dispersions by Polyelectrolyte Complex Particles with Different Charge Excess, Hydrophobicity and Particles Size*. *J. Appl. Polym. Sci*, 103 : 3776-3784, 2007.

- [86] M. Mihai, E. S. Dragan. *Chitosan Based Nonstoichiometric Polyelectrolyte Complexes as Specialized Flocculants*. Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, 346 : 39-46, 2009.
- [87] A. Kiriya, J. Yu, M. Stamm. *Interpolyelectrolyte Complexes : A Single-Molecule Insight*. Langmuir, 22 : 1800-1803, 2006.
- [88] A.S. Michaels, R.G. Miekka. *Polycation-polyanion Complexes : Preparation and Properties of Poly-(vinylbenzyltrimethylammonium) Poly-(styrenesulfonate)*. J. of Physical Chemistry, 65 : 1765-1773, 1961.
- [89] J. Kristensen, V. Wallaert Hansen. *Wet Granulation in Rotary Processor and Fluid Bed: Comparison of Granule and Tablet Properties*. AAPS Pharm. Sci. Tech. 2006; 7(1): Article 22.
- [90] P.R. Mort. *Scale-up and control of binder agglomeration processes*. Powder Technology, 189(2) : 313-317, 2009.
- [91] G.I. Tardos, M. Irfan-Khan, P.R. Mort. *Critical Parameters and Limiting Conditions in Binder Granulation of Fine Powder*. Powder Technology, 94 : 245-258, 1997.
- [92] S.M. Iveson, J.D. Litster, K. Hapgood, B.J. Ennis. *Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation*. Powder Technology. 117 : 3-39, 2001
- [93] K.V.S. Sastry, D.W. Fuerstenau. *Mechanisms of Agglomerate Growth in Green Pelletization*. Powder Technology, 7 : 97-105, 1973.
- [94] H. Hoornaert. *Agglomeration Behaviour of Powders in a Lödige Mixer Granulator*. Powder Technology. 96 : 116-128, 1998.
- [95] T. Schæfer, D. Johnsen, A. Johansen. *Effects of powder particle size and binder viscosity on intergranular and intragranular particle size heterogeneity during high shear granulation*. Eur. J. of Pharm. Sci. 21 : 525-531, 2004.
- [96] N. Smirani-Khayati, V. Falk, N. Bardin-Monnier, L. Marchal-Heussler. *Binder liquid distribution during granulation process and its relationship to granule size distribution*. Powder Technology. 195 : 105-112, 2009.
- [97] S.J.R. Simons, D. Rossetti, P. Pagliaia, R. Wardb, S. Fitzpatrick. *Predicting the performance of granulation binders through micro-mechanistic observations*. Powder Technology. 140 : 280-289, 2004.
- [98] P.C. Kapur. *Balling and Granulation*. Adv. Chem. Eng. 10 : 55-123, 1978.
- [99] B.J. Ennis, G.I. Tardos, R. Pfeffer. *A Microlevel-based Characterization of Granulation Phenomena*. Powder Technology. 65 : 257-272, 1991.

- [100] J.L. Mosely, T.J. O'Brien. *A Model for Agglomeration in a Fluidized bed*. Chem. Eng. Science, 48 : 3043-3050, 1993.
- [101] K.V.S. Sastry. *Similarity Size Distribution of Agglomerates during their Growth by Coalescence in Granulation or Green Pelletization*. Int. J. Miner. Process, 2 : 187-203, 1975.
- [102] D.W. Van Krevelen. *Properties of Polymers, 3<sup>ème</sup> édition*. Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [103] J. Brandrup, E.H. Immergut. *Polymer Handbook*. Wiley-Interscience.
- [104] P. Sakallariou, R.C. Rowe, E.F.T. White. *Plasticization of aqueous poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl methylcellulose with polyethylene glycols and glycerol*. Europ. Polym. J., 29[7] : 937-943, 1993
- [105] Y. Saito, J. Nyumura, Y. Zhang, S. Tanaka, N. Uchida, K. Uematsu. *Kinetics of Property Change Associated with Atmospheric Humidity Changes in Alumina Powder Granules with PVA Binder*. J. of Eur. Cer. Soc., 22 : 2835-2840, 2002.
- [106] N. Uchida, T. Hiranami, S. Tanaka, K. Uematsu. *Spray-Freeze-Dried Granules for Ceramics Fabrication*. Am. Cer. Soc. Bul., 81 : 57-60, 2002.
- [107] Y. Zhang, X.X. Tang, N. Uchida, K. Uematsu. *Binder Surface Segregation During Spray Drying of Ceramic Slurry*. J. Mater. Res., 17 : 1881-1887, 1998.
- [108] P. Garcia-Perez, C. Pagnoux, A. Pringuet, A. Videcoq, J.F. Baumard. *Agglomeration of alumina submicronparticles by silica nanoparticles: Application to processing spheres by colloidal route*. Journal of Colloid and Interface Science, 313 (2) : 527-536. 2007
- [109] A. Pringuet, C. Pagnoux, A. Videcoq, J.F. Baumard. *Granulating titania powder by colloidal route using polyelectrolytes*. Langmuir, 24 (19) : 10702-10708. 2008
- [110] L.J. Gauckler, M.M. Waeber, C. Conti, M. Jacobduliere. *Ceramic Foam for Molten - Metal Filtration*. J. Metals. 1985, 37 [9] : 47-50.
- [111] I.H. Arita, V. M. Castano, D. S. Wilkinson. *Synthesis and Processing of Hydroxyapatite Ceramic Tapes with Controlled Porosity*. J. Mater. Sci.—Mater. Med. 1995, 6 [1] : 19-23.
- [112] R. Doong, S. Chang, Y. Hung, I. Kao. *Preparation of Highly Ordered Titanium Dioxide Porous Films : Characterization and Photocatalytic Activity*. Separation and Purification Tech. 2007, 58 : 192-199.
- [113] O.D. Velev, E.W. Kaler. *Structured Porous Materials via Colloidal Crystal Templating : From Inorganic Oxides to Metals*. Adv. Mater. 2000, 12 [7] : 531-534.

- [114] A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.J. Gauckler. *Processing Routes to Macroporous Ceramics : a Review*. J. Am. Ceram. Soc. 2006, 89 [6] : 1771-1789.
- [115] P. Sepulveda, J. G. P. Binner. *Processing of Cellular Ceramics by Foaming and In Situ Polymerisation of Organic Monomers*. J. Eur. Ceram. Soc. 1999, 19 [12] : 2059–2066.
- [116] P. Colombo, E. Bernardo, L. Biasetto. *Novel Microcellular Ceramics from a Silicone Resin*. J. Am. Ceram. Soc. 2004, 87 [1] 152–164.
- [117] O. Lyckfeldt, J. M. F. Ferreira. *Processing of Porous Ceramics by Starch Consolidation*. J. Eur. Ceram. Soc. 1998, 18 [2] 131–140.
- [118] T. J. Fitzgerald, V. J. Michaud, A. Mortensen. *Processing of Microcellular SiC Foams. 2. Ceramic Foam Production*. J. Mater. Sci. 1995, 30 [4] 1037–1045.
- [119] Y. Hotta, P. C. A. Alberius, L. Bergstrom. *Coated Polystyrene Particles as Templates for Ordered Macroporous Silica Structures with Controlled Wall Thickness*. J. Mater. Chem. 2003, 13 [3] 496–501.
- [120] J. Luyten, S. Mullens, J. Coymans, A. M. De Wilde, I. Thijs. *New Processing Techniques of Ceramic Foams*. Adv. Eng. Mater. 2003, 5 [10] 715–718.
- [121] L. Montanaro, Y. Jorand, G. Fantozzi, A. Negro. *Ceramic Foams by Powder Processing*. J. Eur. Ceram. Soc. 1998, 18 [9] 1339–1350.
- [122] P. Colombo, E. Bernardo. *Macro- and Micro-Cellular Porous Ceramics from Pre-ceramic Polymers*. Composites Sci. Technol. 2003, 63 [16] 2353–2359.
- [123] S. H. Li, J. R. de Wijn, P. Layrolle, K. de Groot. *Novel Method to Manufacture Porous Hydroxyapatite by Dual-Phase Mixing*. J. Am. Ceram. Soc. 2003, 86 [1] 65–72.
- [124] H. Wang, I. Y. Sung, X. D. Li, D. Kim. *Fabrication of Porous SiC Ceramics with Special Morphologies by Sacrificing Template Method*. J. Porous Mater. 2004, 11 [4] 265–271.
- [125] K. Araki, J. W. Halloran. *Porous Ceramic Bodies with Interconnected Pore Channels by a Novel Freeze Casting Technique*. J. Am. Ceram. Soc. 2005, 88 [5] 1108–1114.
- [126] Y. Beppu, M. Ando, T. Ohji. *Control of Porosity and Pore Size for Porous Alumina Prepared from Alpha-Alumina, BaSO<sub>4</sub> and/or SrSO<sub>4</sub>*. Int. J. Mater. Product Technol. 2001, 209–214.
- [127] H. Kim, C. da Rosa, M. Boaro, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *Fabrication of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Acid Leaching Nickel from a Nickel–Yttria-Stabilized Zirconia Cermet*. J. Am. Ceram. Soc. 2002, 85 [6] 1473–1476.

- [128] N. Miyagawa, N. Shinohara. *Fabrication of Porous Alumina Ceramics with Uni-Directionally-Arranged Continuous Pores Using a Magnetic Field*. J. Ceram. Soc. Jpn. 1999, 107 [7] 673–677.
- [129] K. M. Lindqvist, E. Carlstrom. *Indirect Solid freeform Fabrication by Binder Assisted Slip Casting*. J. Eur. Ceram. Soc. 2005, 25 [16] 3539–3545.
- [130] K. Schwartzwalder et al. *Method of Making Porous Ceramics Articles*. United State Patent Office : 1963. 3,090,094.
- [131] R.A. Lopes, A.M. Segadaes. *Microstructure, Permeability and Mechanical Behaviour of Ceramic Foams*. Mater. Sci. Eng. A.1996, 209 [1–2] : 149–55.
- [132] B.P. Kumar, H.H. Kumar, D.K. Kharat. *Study on Pore-Forming Agents in Processing of Porous Piezoceramics*. J. Mater. Sci. 2005, 16 [10] : 681.
- [133] D.Y. Wang, R.A. Caruso, F. Caruso. *Synthesis of Macroporous Titania and Inorganic Composite Materials from Coated Colloidal Spheres - A Novel Route to Tune Pore Morphology*. Chem. Mater. 2001, 13 [2] : 364–71.
- [134] F. Tang, H. Fudouzi, T. Uchikoshi, Y. Sakka. *Preparation of Porous Materials with Controlled Pore Size and Porosity*. J. of the European Ceramic Society, 24(2) : 341-344, 2004.
- [135] C. Pagnoux, M. Serantoni, R. Laucournet, T. Chartier, J.-F. Baumard. *Influence of the Temperature on the Stability of Aqueous Alumina Suspensions*. J. of the European Ceramic Society, 19 : 1935-1948, 1999.



---

## Annexes



# Annexes

## Mesure de potentiel zêta

Les techniques expérimentales de mesure du potentiel zêta reposent sur l'analyse de la mobilité électrophorétique, laquelle correspond à la réponse des particules chargées en suspension sous l'action d'un champ électrique extérieur. Lorsqu'un champ alternatif est appliqué entre deux électrodes plongées dans une suspension, les particules chargées oscillent en raison de leur potentiel électrostatique de surface (figure A.1.1). Le mouvement des particules est de même période que le champ appliqué mais peut être déphasé par l'action des forces d'inertie lorsque la fréquence appliquée est suffisamment élevée.

La **mobilité dynamique**, ou mobilité électrophorétique, notée  $\mu_d$ , est définie par le nombre complexe de module égal à  $V/E$  et d'argument  $2\pi f(\Delta t)$  :

$$\mu_d = V/E \cdot \exp(2\pi i f \Delta t)$$

où : V et E correspondent respectivement à l'amplitude de l'onde des particules et du champ électrique appliqué, f est la fréquence en MHz et  $\Delta t$  correspond au déphasage mesuré en seconde.

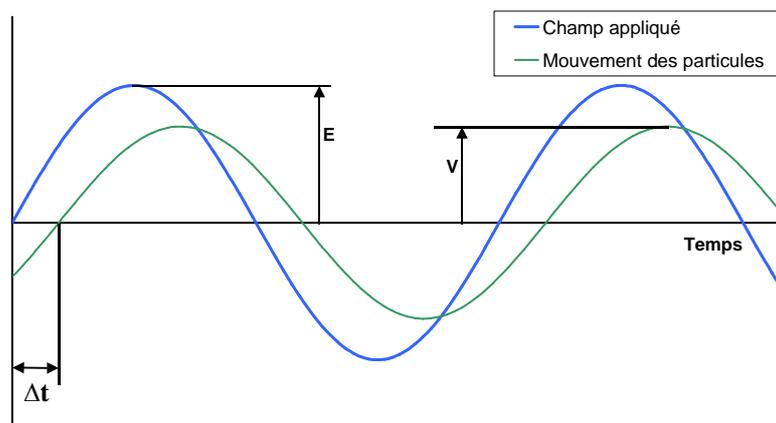


Figure A.1.1 : Réponse de particules chargées sous l'action d'un champ électrique

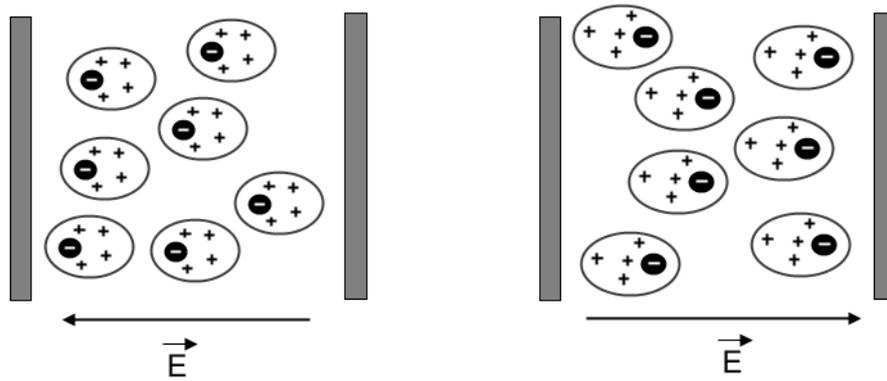


Figure A.1.2 : Déplacement des particules et distorsion de la double couche électronique sous l'effet du champ électrique

La mobilité dynamique dépend du potentiel zêta et de la taille des particules. Les forces d'inertie augmentent avec le diamètre moyen des particules en suspension ce qui a pour effet la diminution de l'amplitude du mouvement des particules et l'augmentation du déphasage. Lorsque l'épaisseur de la double couche électronique est faible devant le rayon de courbure de la particule et que la distorsion de la double couche peut être négligée, les variations du potentiel zêta affectent seulement l'amplitude de la réponse sans en modifier le déphasage.

Le potentiel zêta ( $\zeta$ ), assimilé au plan de glissement du solvant et au plan externe de Helmholtz de la théorie de la triple couche électronique, peut être relié à la mobilité électrophorétique par l'équation de Henry :

$$\mu_d = \frac{2}{3} \left( \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \right) \cdot f(\kappa a)$$

où  $\varepsilon$  et  $\eta$  correspondent respectivement à la constante diélectrique et à la viscosité du milieu.  $f(\kappa a)$  est la fonction de Henry qui dépend de l'épaisseur de la double couche électronique ( $\kappa^{-1}$ ) et du rayon ( $a$ ) de la particule.

Deux cas limites peuvent être considérés :  $\kappa a \gg 1$  et  $\kappa a \ll 1$ .

- Lorsque  $\kappa a \gg 1$ , l'épaisseur de la double couche électronique devient négligeable devant le rayon de la particule. Dans ce cas la fonction de Henry tend vers 1,5 et l'on obtient la **relation de Smoluchowski** :

$$\zeta = \frac{\mu_d \eta}{\varepsilon}$$

Il convient cependant de noter que l'approximation de Smoluchowski ne tient pas compte de la distorsion de la double couche électronique ce qui minimise les effets d'inertie. Le potentiel zêta calculé ainsi correspond alors souvent à une valeur sous-estimée.

- Lorsque  $\kappa a \ll 1$ , c'est à dire lorsque l'épaisseur de la double couche est grande devant le rayon de courbure, la fonction de Henry tend vers 1 et l'on obtient alors la relation de Hückel :

$$\xi = \frac{3}{2} \frac{\mu_d \eta}{\varepsilon}$$

Dans le cas le plus général, la formule de O'Brien doit être utilisée pour relier la mobilité dynamique au potentiel zêta :

$$\mu_d = \frac{2}{3} \left( \frac{\varepsilon \xi}{\eta} \right) \cdot (1 + g(\lambda)) \cdot G(\alpha)$$

$$\text{où : } G(\alpha) = \frac{1 + (1+i)\sqrt{\alpha/2}}{1 + (1+i)\sqrt{\alpha/2} + i(\alpha/9)(3 + 2(\Delta\rho/\rho))} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\omega a^2}{\nu}$$

$$\text{et } g(\lambda) = \frac{1 + i\omega' - (2\lambda + i\omega'(e_p/e))}{2(1 + i\omega') + (2\lambda + i\omega'(e_p/e))} \quad \text{avec} \quad \omega' = \omega e / K^\infty$$

où :  $a$  est le rayon de la particule,  $\eta$  est la viscosité du liquide,  $\varepsilon$  est la permittivité,  $\nu (= \eta/\rho)$  est la viscosité cinétique,  $K^\infty$  est la conductivité électrique du liquide et  $\lambda$  est la conductance de la double couche électronique. En écrivant la formule de O'Brien, le champ électrique appliqué est considéré varier comme  $\exp(i\omega t)$ . Le facteur  $G$  représente l'effet des forces d'inertie sur la mobilité dynamique. Pour les faibles fréquences ( $\omega \rightarrow 0$ ), il tend vers 1 et le déphasage de la réponse devient nul.

Le laboratoire possède deux équipements pour déterminer le potentiel zêta : un acoustophoromètre et un zétamètre. Dans les deux cas, la relation de Smoluchowski est utilisée car la taille moyenne des agrégats de  $\text{TiO}_2$  est supérieure à 200 nm et la conductivité des suspensions est généralement supérieure à 500  $\mu\text{S/cm}$ .

## Mesure du potentiel zêta par acoustophorométrie

Lors du déplacement des particules par le champ électrique alternatif, s'il existe une différence de densité suffisante entre le solide et le liquide, le mouvement oscillatoire des particules va produire une onde acoustique de même fréquence que le champ appliqué. Cette onde est appelée amplitude sonore électrocinétique, notée **ESA** (mPa.m.V<sup>-1</sup>) de l'anglais Electrokinetic Sonic Amplitude. Le signal ESA représente la somme de toutes les contributions des ondes individuelles de chaque particule. L'amplitude de l'onde acoustique créée par une particule est proportionnelle à :

$$\Delta\rho U \frac{\cos\theta}{r^2}$$

où  $r$  est la distance entre les particules et  $\theta$  l'angle entre la direction du déplacement de la particule et le vecteur  $r$  symbolisant son emplacement par rapport à son plus proche voisin.  $\Delta\rho$  correspond à la différence de densité entre le solide et le liquide et  $U$  correspond à la vitesse de déplacement de la particule. Cette relation met en évidence l'importance de la différence de densité pour la mesure du signal ESA.

Le signal ESA est relié à la mobilité dynamique des particules par :

$$\mu_d = \frac{ESA}{\phi \cdot \Delta\rho \cdot c}$$

avec  $\phi$  la fraction volumique des particules et  $c$  la vitesse du son dans la suspension.

En combinant cette expression avec la relation de Smoluchowski, on obtient :

$$\xi = ESA \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \phi \cdot \Delta\rho \cdot c}$$

### Descriptif de l'appareil

Le laboratoire est équipé de l'Acoustosizer IIs (Colloidal Dynamics\_USA) (figure A.1.3). La suspension est homogénéisée par un agitateur magnétique et distribuée dans les cellules de mesure du potentiel ESA et de conductivité par l'intermédiaire de tubulures reliées à une pompe péristaltique. La sonde ESA (figure A.1.4) est constituée de deux électrodes parallèles en contact avec la suspension dont le flux imposé par la pompe péristaltique est

transversal. Une pièce de verre relie l'une des électrodes au transducteur acoustique (figure A.1.4), cette pièce sert de retardateur à la mesure et permet de différencier l'onde appliquée (200 V) de l'onde émise (mesurée en mV). Le transducteur est constitué d'une cellule piézo-électrique qui délivre un signal électrique proportionnel à l'amplitude de l'onde sonore émise par les particules. La mesure du signal ESA est réalisée avec 13 fréquences différentes (tableau A.1.5).

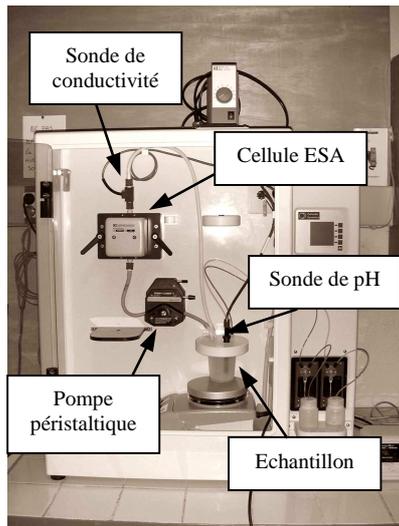


Figure A.1.3 : AcoustoSizer IIs Colloidal Dynamics

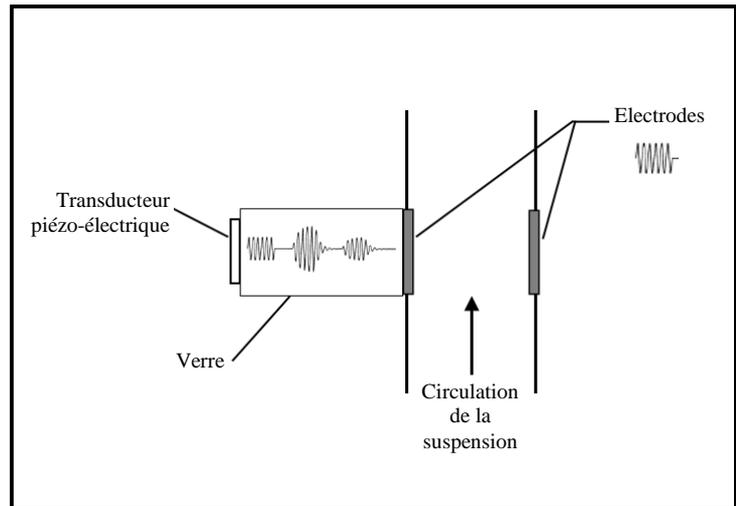


Figure A.1.4 : Schématisation de la cellule ESA

Index des fréquences	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fréquences (MHz)	1	1,27	1,62	2,06	2,62	3,33	4,25	5,4	6,87	8,5	11,1	14,1	18

Tableau A.1.5 : Fréquences du champ électrique appliqué

## Mesure du potentiel zêta par zêtamétrie

En zêtamétrie, la mesure de la mobilité électrophorétique est obtenue par vélocimétrie laser Doppler, notée LDV de l'anglais Laser Doppler Velocimetry. Cette méthode consiste à croiser deux faisceaux monochromatiques cohérents, obtenus par division d'un faisceau incident, de façon à obtenir des franges d'interférences (figure A.1.6). Deux ondes sont dites cohérentes si leur fréquence est identique et leur déphasage indépendant du temps. La source lumineuse doit être positionnée de façon à aligner la figure d'interférence

perpendiculairement au mouvement des particules, lesquelles réfléchissent la lumière en se déplaçant d'une frange à une autre (figure A.1.7). En connaissant la distance entre les régions d'interférences constructives ( $d$ ) et la fréquence de passage des particules dans ces franges ( $f$ ), il est alors possible de calculer la vitesse des particules ( $u$ ) :

$$u = f \cdot d$$



Figure A.1.6 : Franges d'interférences

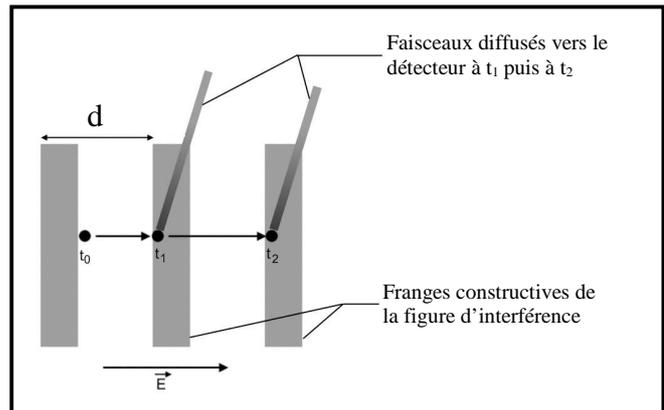


Figure A.1.7 : Mouvement d'une particule sous l'effet du champ électrique entre deux franges d'interférences

### Descriptif de l'appareil

L'appareil utilisé est un Zetasizer nano zs (Mavern Instrument\_UK) (figure A.1.8). La figure A.1.9 schématise le mode de mesure du potentiel zêta. Il faut remarquer que l'interférence entre les deux faisceaux peut avoir lieu avant ou après l'interaction avec l'échantillon, la cohérence des deux faisceaux n'étant pas affectée.



Figure A.1.8 : Zetasizer nano zs Malvern Instrument

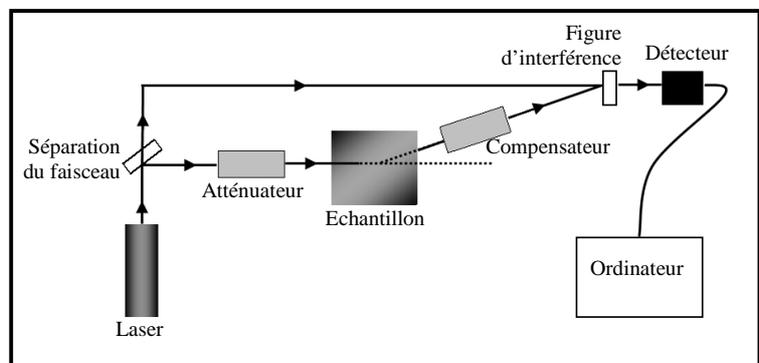


Figure A.1.9 : Dispositif de mesure du potentiel zêta du Zetasizer nano zs

L'atténuateur sert à moduler l'intensité du faisceau incident et le compensateur permet de maintenir l'alignement du faisceau diffracté.

### Effet d'électrosmose

Les parois de la cellule contenant la suspension développent une charge électrostatique selon un phénomène identique à celui responsable de la création de la charge superficielle des particules. Lors de l'application du champ alternatif, le liquide se déplace alors de façon adjacente aux parois de la cellule, ce phénomène est appelé électrosmose (figure A.1.10). De ce fait, le mouvement des particules chargées est induit d'une part par l'électrophorèse mais également par le déplacement du liquide, excepté en deux plans de la cellule appelés plans stationnaires où l'effet de l'électrosmose est nul. La position de ces plans est déterminée par la géométrie de la cellule.

Pour pallier ce phénomène, le courant alternatif est appliqué à deux fréquences différentes. La plus élevée permet de négliger l'électrosmose et d'obtenir une valeur moyenne du potentiel zêta. L'application d'une fréquence plus faible permet ensuite d'affiner la fréquence d'interaction des particules avec la figure d'interférence car leur déplacement est plus important. En connaissant la valeur moyenne du potentiel zêta, il est possible de déterminer le flux électrosmotique et de le soustraire pour n'obtenir que le déplacement des particules induit par l'électrophorèse.

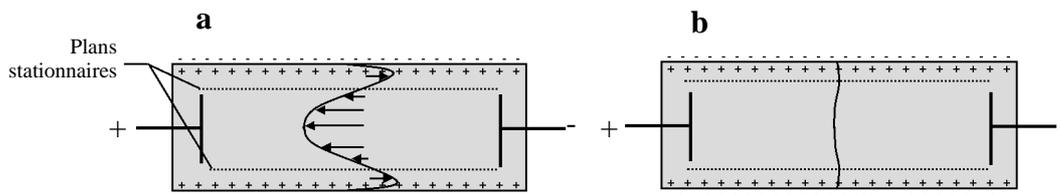


Figure A.1.10 : Déplacement du liquide sous l'effet de l'électrosmose.  
a : basse fréquence / b : haute fréquence (effet négligeable)

## Conclusion

La détermination du potentiel zêta par acoustométrie permet l'étude de suspensions concentrées même s'il faut éviter d'induire, via les ondes acoustiques, des interactions entre les particules et travailler avec une suspension fluide pour ne pas perturber le mouvement

oscillatoire. La zétamétrie en revanche nécessite une suspension suffisamment diluée, de l'ordre 0,01 %vol, pour permettre le passage du faisceau lumineux. Cette méthode de détermination du potentiel de surface ne nécessite pas une différence de densité entre les particules solide et le liquide, les mesures peuvent alors être réalisées sur des particules organiques comme le latex.

## **Bibliographie**

R.W. O'Brien, D.W. Cannon, W.N. Rowlands. Electroacoustic Determination of Particles Size and Zeta Potential. *J. of Colloid Interface Sci.* 173 : 406-418. 1995

R.J. Hunter. Review. Recent Developments in the Electroacoustic Characterisation of Colloidal Suspensions and Emulsions. *Colloids and Surf. A.* 141 : 37-65. 1998

A.J. Babchin, R.S. Chow, R.P. Sawatsky. Electrokinetic Measurements by Electroacoustical Methods. *Adv. in Colloids and Interface Sci.* 30 : 111-151. 1989

## Annexe 2

# Mesure de la distribution granulométrique d'une poudre en suspension

### Présentation de l'appareil

La détermination de la distribution granulométrique des poudres en suspension a été réalisée à l'aide d'un granulomètre Mastersizer 2000 (Malvern Instrument\_UK) (figure A.2.1). Ce système se compose de quatre modules :

- un banc optique dans lequel un faisceau de lumière interagit avec l'échantillon
- deux préparateurs d'échantillon (par voie sèche et liquide) qui recueillent le matériau pour l'introduire dans le banc optique
- un système informatique dont le logiciel contrôle le banc optique, enregistre et analyse les données.



*Figure A.2.1 : Granulomètre Mastersizer 2000 \_ Malvern Instrument*

### La théorie de Mie

Le principe de mesure repose sur l'analyse du spectre de diffraction émis par les particules en interaction avec un faisceau monochromatique cohérent. Une des théories les plus simples est le modèle de Fraunhofer qui est capable de prévoir l'image de diffraction créée lorsqu'un disque opaque traverse un faisceau laser dont la longueur d'onde est largement inférieure à la taille des particules. La théorie plus générale qui permet de prévoir la

diffraction de particules sphériques est la théorie de Mie (figure A.2.2), elle nécessite les conditions suivantes :

- les particules sont considérées sphériques
- les photons du faisceau incident n'interagissent qu'avec une seule particule, la suspension doit donc être diluée
- les propriétés optiques des particules et du surnageant (indice de réfraction et d'adsorption) sont connues afin de déterminer l'intensité diffusée par les particules
- les particules sont homogènes

La théorie de Mie repose sur le principe de Huygens-Fresnel selon lequel tout point infinitésimal atteint par une onde se comporte comme une source secondaire émettant une onde électromagnétique (OEM) de même fréquence que l'onde incidente et dont l'amplitude est proportionnelle à celle de l'onde incidente et à l'aire de l'élément de surface considéré ; les sources secondaires sont donc cohérentes entre elles. Au sein du granulomètre, chaque particule qui traverse le faisceau incident crée alors une figure de diffraction qui résulte de l'interférence des ondes cohérentes émises et dont la forme dépend de la taille de la particule.

### **Mise en évidence du phénomène de diffraction**

Soit deux sources de lumières monochromatiques  $s_1$  et  $s_2$  émettant au point M (figure A.2.2).

L'écriture scalaire de ces ondes électromagnétiques est :

$$s_1 = s_{10} \cos(\omega_1 t - \varphi_1(M))$$

$$s_2 = s_{20} \cos(\omega_2 t - \varphi_2(M))$$

où :  $s_{i0}$ ,  $\omega_i$  et  $\varphi_i$  correspondent respectivement à l'amplitude lumineuse, la fréquence et la phase de la source  $i$ .

La moyenne temporelle de l'intensité lumineuse de la source  $i$  s'écrit :

$$I_i = \frac{k}{2} \langle s_i \cdot s_i \rangle = \frac{k}{2} s_{i0}^2$$

avec  $k$  le module du vecteur d'onde.

L'intensité émise au point M est égale à :

$$I_M = \frac{k}{2} \langle s_1 \cdot s_2 \rangle$$

soit :

$$I_M = \frac{k}{2} (s_{10}^2 + s_{20}^2 + 2s_{10}s_{20} \langle \cos(\omega_1 - \omega_2)t + (\varphi_1(M) - \varphi_2(M)) \rangle)$$

Dans le cas général où les ondes sont incohérentes, la moyenne temporelle du terme  $\cos(\omega_1 - \omega_2)t + (\varphi_1(M) - \varphi_2(M))$  est nulle et l'on retrouve :

$$I_M = \frac{k}{2} (s_{10}^2 + s_{20}^2) = \frac{k}{2} s_{10}^2 + \frac{k}{2} s_{20}^2 = I_1 + I_2$$

Dans le cas où les ondes sont cohérentes :  $\omega_1 = \omega_2$ , de plus le déphasage entre les deux ondes est indépendant du temps, la moyenne temporelle de  $\cos(\varphi_1 - \varphi_2)$  est alors non nulle et l'on obtient :

$$I_M = \frac{k}{2} (s_{10}^2 + s_{20}^2 + 2s_{10}s_{20} \cos(\varphi_1(M) - \varphi_2(M))) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$$

En considérant que :  $I_1 = I_2 = I_0$ .

Et en posant :  $\varphi(M) = \varphi_1(M) - \varphi_2(M)$

Alors :

$$I_M = 2I_0(1 + \cos(\varphi(M)))$$

L'intensité lumineuse n'est plus identique dans toutes les directions de l'espace mais dépend de la différence de chemin optique entre les sources lumineuses et le point éclairé. Le terme  $\cos(\varphi(M))$  est appelé terme d'interférence.

Il est possible d'écrire :  $\varphi(M) = \frac{2\pi}{\lambda} ((S_1M) - (S_2M)) = \frac{2\pi}{\lambda} \delta(M)$

Où  $(S_iM)$  correspond au chemin optique entre la source  $s_i$  et le point M,  $\delta(M)$  est appelé différence de chemin optique.

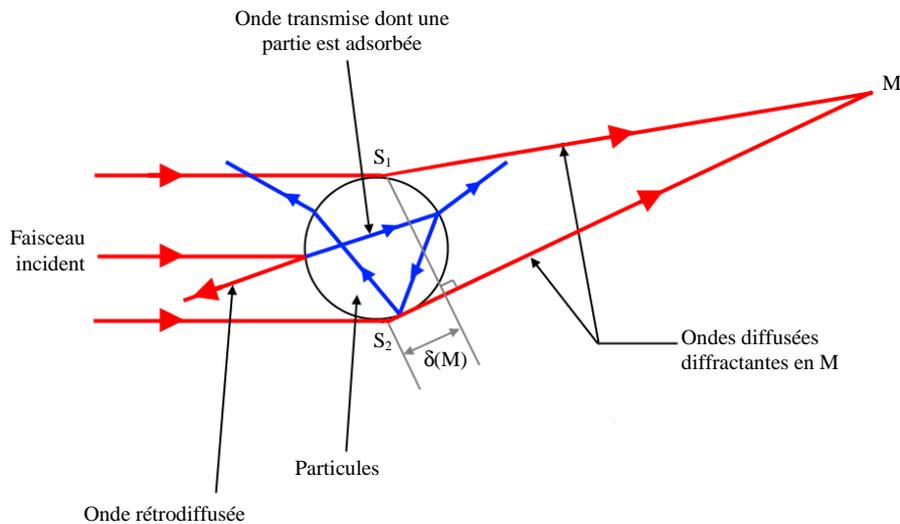


Figure A.2.2 : Diffusion du faisceau incident par une particule.  
Théorie de Mie

La théorie de Mie prévoit les images de diffraction des particules en fonction de leur taille (figure A.2.3), en prenant en compte la composante transmise et adsorbée de l'onde incidente.

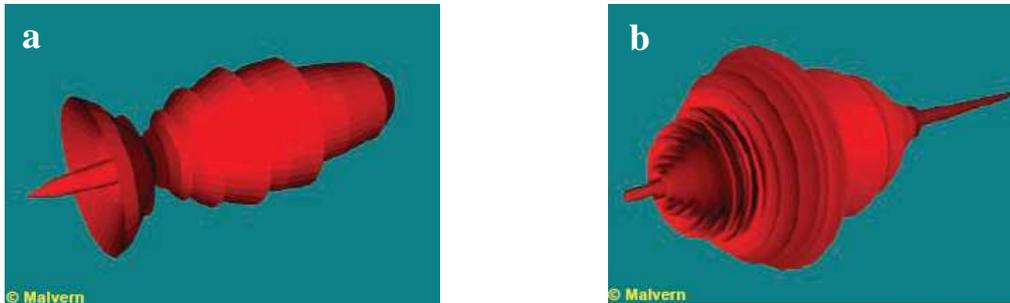


Figure A.2.3 : Représentation de la diffraction par la théorie de Mie pour des particules de taille égale à :  $a : 1 \mu\text{m}$  et  $b : 6 \mu\text{m}$

Le dispositif de mesure du Mastersizer 2000 est schématisé figure A.2.4 (Source Malvern). Le système comporte 32 détecteurs logarithmiques aux petits angles, 11 détecteurs aux grands angles et deux détecteurs pour les ondes rétrodiffusées.

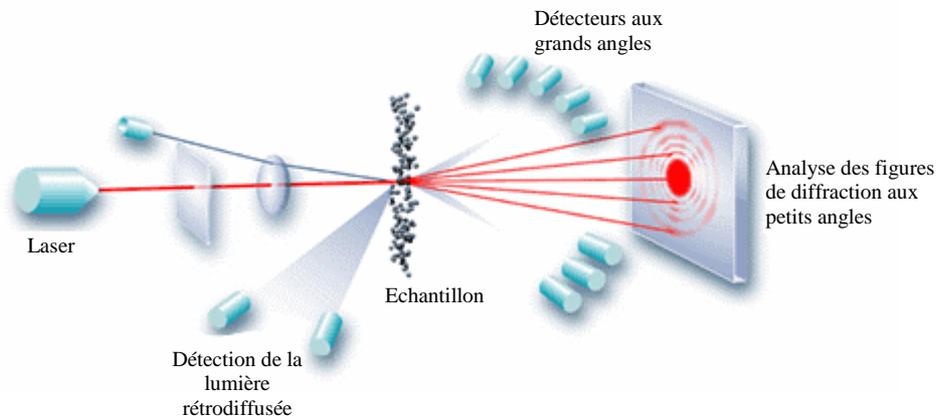


Figure A.2.4 : Représentation du dispositif de mesure du Mastersizer 2000 (source Malvern)

## Annexe 3

# Test de sédimentation

Les tests de sédimentation permettent de déterminer l'état d'agglomération d'une suspension : plus les agglomérats sont volumineux, plus leur vitesse de sédimentation est élevée et donc moins l'arrangement granulaire est organisé.

Le protocole expérimental utilisé pour les tests de sédimentation est le suivant :

- Préparation des suspensions : ajout des différents additifs.
- Dispersion mécanique des suspensions par voie ultrasonore. Cette étape est indispensable pour permettre aux additifs de se répartir de façon homogène à la surface des grains d'oxyde
- Versement des suspensions dans les tubes à essais
- Repos

La stabilité thermodynamique d'une suspension est difficilement observable : sur une durée suffisamment longue, la totalité des suspensions sédimente. Pour cela il est préférable de parler de stabilité cinétique d'une suspension. Lors de la réalisation des tests de sédimentation, l'état des tubes à essai a été déterminé comme caractéristique de l'agglomération de la suspension lorsque cet état est cinétiquement stable pendant 2 semaines. Pour les suspensions fortement agglomérées, l'état cinétiquement stable est rapidement atteint : après 2 ou 3 jours au repos, l'état des tubes à essai n'évolue plus. Les hauteurs de sédiment sont ainsi mesurées au minimum après trois semaines de repos. Pour les suspensions dispersées, l'obtention de l'état cinétiquement stable peut nécessiter une durée beaucoup plus longue compte tenu de la surface spécifique élevée de la poudre utilisée.

# Annexe 4

## Rhéologie. Principe du rhéomètre à contrainte imposée

La rhéologie traite de l'écoulement et de la déformation des fluides sous l'action de contraintes. L'équation d'état détermine les propriétés rhéologiques du fluide et relie la déformation  $\gamma$  à la contrainte de cisaillement  $\sigma$  :  $\sigma = f(\gamma)$ .

### Présentation de l'appareil

Les propriétés rhéologiques des suspensions ont été étudiées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée : AR-G2 TA Instruments (UK) (figure A.4.1). Cet appareil offre la possibilité de travailler sous différents modes comme l'oscillation ou le fluage et avec différentes géométries.



Figure A.4.1 : Rhéomètre AR-G2 TA Instrument

Les mesures présentées au cours de ce manuscrit ont été réalisées avec la géométrie cône/plan. Le choix du cône (diamètre et angle) dépend de la viscosité de l'échantillon. Un cône de faible diamètre et d'angle élevé est utilisé pour des échantillons visqueux. Pour des échantillons fluides, un cône de grand diamètre et d'angle faible est privilégié. Pour les suspensions de  $\text{TiO}_2$  étudiées, dont la viscosité peut atteindre 3 mPa.s, un mobile cône/plan de 60 mm de diamètre pour un angle d'ouverture de  $1^\circ 59' 33''$  et une troncature de 63  $\mu\text{m}$  a été utilisé (figure A.4.2). Ce dispositif présente plusieurs avantages :

- la contrainte de cisaillement est uniforme au sein de l'échantillon

- une large gamme des gradients de vitesse de cisaillement ( $0-1600 \text{ s}^{-1}$ ) peut être étudiée
- une faible quantité de suspension est nécessaire.

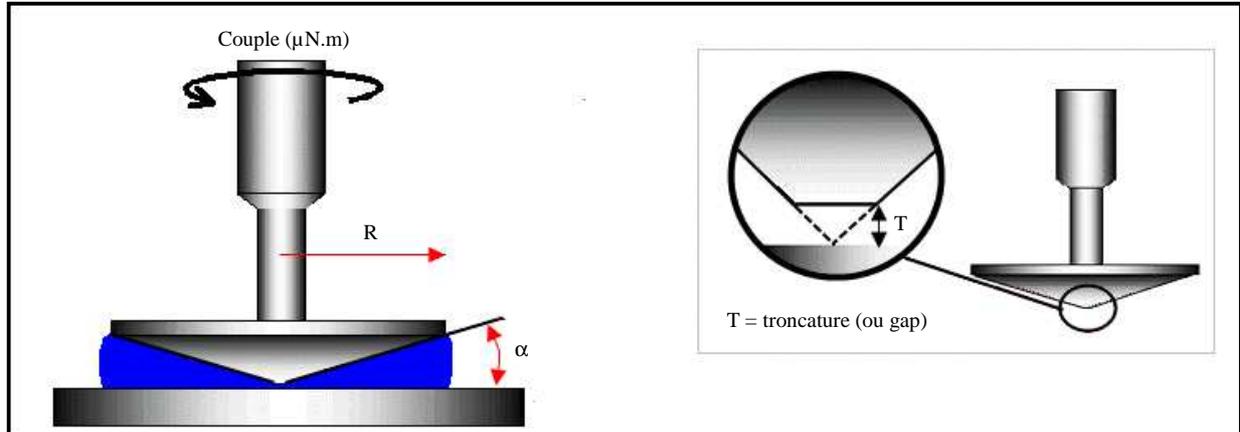


Figure A.4.2 : Schématisation de la géométrie cône/plan

Pour cette géométrie, le couple et la vitesse de rotation peuvent être reliés à la contrainte appliquée et au taux de cisaillement du fluide par les relations suivantes :

$$\sigma = \frac{3}{2\pi R^3} \Gamma \quad \text{et} \quad \dot{\gamma} = \frac{\dot{\theta}}{\phi}$$

où  $\sigma$  (Pa) et  $\dot{\gamma}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) représentent respectivement la contrainte appliquée et le taux de cisaillement du fluide,  $\Gamma$  ( $\mu\text{N.m}$ ) et  $\dot{\theta}$  ( $\text{Rad.s}^{-1}$ ) le couple imposé et la vitesse de rotation du cône.  $R$  (mm) et  $\phi$  (degrés) correspondent au rayon et à l'angle du cône.

#### IV.7.1.1.1. Procédure expérimentale

Le protocole utilisé pour les mesures est le suivant :

- **Conditionnement** : une précontrainte suffisante pour déstructurer l'échantillon est appliquée pendant 1 minute. L'état initial de la suspension est ainsi identique pour chaque mesure.
- **Repos** : la vitesse de rotation est maintenue nulle pendant 5 secondes.
- **Mesure** : une contrainte constante est appliquée à l'échantillon pendant 4 minutes durant lesquelles la vitesse de déformation est enregistrée.

#### IV.7.1.1.2. Temps de mise en équilibre du système

Les mesures de fluages permettent d'évaluer le temps de mise en équilibre du système et ainsi de vérifier que chaque mesure correspond à un état stationnaire.

La figure A.4.3a montre l'évolution de la vitesse de rotation pour différentes contraintes appliquées sur une suspension de TiO<sub>2</sub> concentrée à 7 %vol et contenant 1,8 %mass de PSS. Lorsque la contrainte est forte, i.e > 5 Pa, la vitesse de rotation augmente rapidement durant les 20 premières secondes puis atteint une valeur limite, appelée  $\dot{\theta}_{inf}$ , laquelle dépend de la contrainte imposée. Lorsque la contrainte appliquée est faible, la vitesse augmente dans un premier temps puis diminue et se stabilise à une valeur non nulle. Ce pic de la vitesse rotation peut être expliqué par le protocole de mesure. En effet, afin de garantir un état initial identique pour chaque mesure, une précontrainte destinée à déstructurer la suspension est appliquée. L'écoulement est alors favorisé au début de la mesure de fluage et ensuite, la suspension se restructure et son état est imposé par la contrainte appliquée. Le temps de mise en équilibre du système est alors égal au temps nécessaire à l'obtention d'une vitesse de rotation constante.

Lors d'une mesure de fluage, la relation fondamentale de la dynamique appliquée à un fluide newtonien permet d'écrire :

$$I \ddot{\theta} + (f + \eta) \dot{\theta} = \sigma Y(t) \quad \text{Eq. A.4.2}$$

où Y(t) est la fonction échelon,  $\theta$  le déplacement en radian,  $\sigma$  la contrainte appliquée, f un coefficient de frottement et  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide. Le terme en  $\ddot{\theta}$  caractérise l'inertie du système et le terme en  $\dot{\theta}$  caractérise les forces de frottement, lesquelles sont liées d'une part à la viscosité du fluide mais également à la rotation du rotor et du cône autour de leur axe. Le coefficient de frottement f est déterminé expérimentalement grâce à l'étude d'un fluide parfaitement connu tel que l'eau.

En tenant compte des conditions aux limites à  $t = 0$  :  $\ddot{\theta} = 0$  et  $\dot{\theta} = 0$ , il est possible de résoudre l'équation différentielle du premier ordre, on obtient :

$$\dot{\theta}(t) = \dot{\theta}_{inf} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad \text{avec } \tau = \frac{I}{f + \eta} \quad \text{Eq. A.4.2}$$

Le coefficient  $\tau$  caractérise le temps de mise en équilibre du système et  $\dot{\theta}_{inf}$  la vitesse de rotation du cône lorsque le système est à l'équilibre.

La figure A.4.3b représente l'évolution logarithmique de la compliance ( $j(t)$ ) en fonction du temps pour différentes contraintes appliquées. La compliance correspond à la déformation ( $\theta(t)$ ) divisée par la contrainte imposée, soit :  $j(t) = \theta(t)/\sigma$ .

Pour des temps très courts, inférieurs à la seconde, les courbes se superposent et suivent une droite de coefficient directeur égal à 2. L'évolution de la compliance est donc proportionnelle à  $t^2$  et cela quelle que soit la contrainte imposée. Ceci symbolise l'inertie de mise en rotation du système. En effet lorsque  $t \ll \tau$ , le terme en  $\ddot{\theta}$  est majoritaire sur le terme en  $\dot{\theta}$  dans l'équation A.4.2, laquelle peut alors s'écrire :  $\ddot{\theta} = \sigma/I$ . En tenant compte des conditions initiales à  $t = 0$ , la résolution de cette équation donne :  $\theta = (\sigma/2I) t^2$ , soit  $\ln(j(t)) = \frac{1}{I} \ln(t)$ . La superposition des courbes aux temps très courts montre alors que l'inertie du système est indépendante de la contrainte imposée.

Pour les temps plus longs, lorsque  $t \gg \tau$ , l'évolution de la compliance est proportionnelle à  $t$  comme le montre la droite de pente 1. La vitesse de rotation du cône est alors constante et le système est à l'équilibre. Le terme en  $\dot{\theta}$  devient majoritaire dans l'équation A.4.2 et on peut écrire :  $\eta = \sigma/\dot{\theta}$ . Le système adopte un comportement newtonien.

Le temps de mise en équilibre du système augmente lorsque la contrainte diminue. Pour  $\sigma = 10$  Pa et  $\sigma = 2$  Pa, la compliance devient proportionnelle à  $t$  respectivement lorsque  $t > 1$  min et  $t > 3$  min. Le paramètre  $\tau$  est donc une fonction de la contrainte de cisaillement  $\sigma$ .

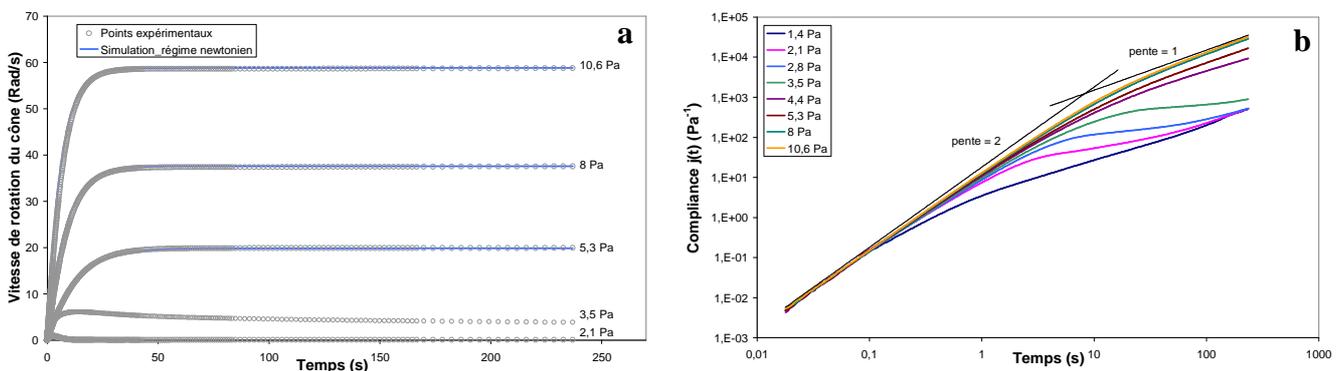


Figure A.4.3 : Tests de fluage pour différents contraintes appliquées.  
a : évolution des vitesses / b : évolution de la compliance

## Annexe 5

# Analyse chimique élémentaire

## Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (I.C.P)

Cette technique, appelée I.C.P. de l'anglais Induced Coupled Plasma, est une spectrométrie atomique d'émission utilisant une source plasma comme moyen d'excitation des atomes. Un plasma à couplage inductif est un type de plasma dans lequel la source d'énergie est fournie par des courants électriques qui sont produits par induction électromagnétique. L'appareil utilisé au laboratoire, de référence Iris, est commercialisé par la société Thermo Jarrel (Cheshire, Angleterre). Les éléments à doser doivent être introduits en solutions.

Au contact du plasma, les atomes libres sont excités : un ou plusieurs électrons migrent à des niveaux d'énergie supérieurs ( $E_2$ ) dans lesquels ils sont instables. Ces électrons retournent spontanément à leur niveau fondamental ( $E_1$ ), soit directement, soit par des arrêts momentanés à des niveaux d'énergie inférieurs, en libérant de l'énergie ( $E_2 - E_1$ ) sous forme de rayonnement de fréquence  $\nu$  (figure A.5.1).

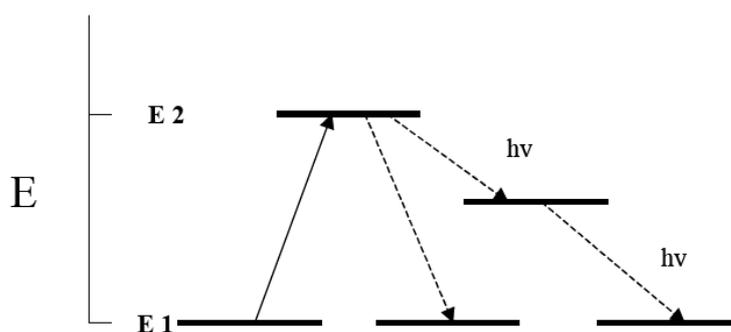


Figure A.5.2 : Diagramme d'énergie d'adsorption et émission entre un niveau fondamental et excité d'un élément

De nombreuses longueurs d'onde spécifiques à chaque élément peuvent être émises à partir d'un niveau d'excitation donné et l'étude du spectre d'émission permet de déterminer de façon quantitative et qualitative les éléments présent dans l'échantillon. Certaines transitions se reproduisent plus fréquemment que d'autres, et donnent lieu à des lignes

spectrales plus intenses. Les raies sensibles pour l'analyse sont choisies en fonction de la concentration de l'élément à doser dans l'échantillon.

L'intensité des rayonnements émis est proportionnelle à la concentration  $C$  de l'élément dans le plasma. Si aux faibles concentrations la relation est linéaire, aux plus fortes concentrations, des écarts dus à la réadsorption de la radiation émise par les atomes dispersés dans le plasma sont observés. Les mesures sont donc effectuées avec des solutions diluées pour lesquelles la concentration de l'élément à doser est inférieure à  $1 \text{ g.l}^{-1}$ .

### **Mise en solution des échantillons**

La mise en solution des échantillons est effectuée grâce à une enceinte de minéralisation par micro-onde (Mars 5\_CEM Microwaves\_USA). 20 mg de poudre de  $\text{TiO}_2$  sont mélangés avec 4 ml d'acide fluorhydrique (HF) et 3 ml d'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) au sein d'un réacteur en téflon. Le mélange est porté à une température de  $180^\circ\text{C}$  sous une pression maximum de 30 bars. L'apport énergétique des micro-ondes (600W), de la température et de la pression permet de solubiliser la poudre. La solution obtenue est ensuite diluée dans de l'eau osmosée.

# Annexe 6

## Mesure de porosité par analyse d'images

La détermination du pourcentage de porosité induite par la calcination du latex a été réalisée par analyse d'image à partir du logiciel Image J.

### **Protocole expérimental :**

- Transformation de la micrographie MEB en niveau de gris (8 bits) (étape 1\_figure A.6.1)
- Seuillage du niveau de gris afin de séparer la porosité en noir du reste de l'échantillon (étape 2\_figure A.6.1)
- Opérations binaires : ouverture puis fermeture afin d'éliminer les pixels parasites (étape 3\_figure A.6.1)

Les images ainsi traitées peuvent ensuite être analysées : le pourcentage de pixels noir par rapport au nombre total de pixel correspond à la fraction volumique de latex par rapport au volume total de la bille, soit 17,2% pour l'exemple de la figure A.6.1. Pour chaque échantillon, les valeurs annoncées dans ce mémoire correspondent à une moyenne de 20 mesures.

Cette méthode d'analyse permet d'obtenir la fraction volumique de latex par rapport au volume total des granules et non par rapport au volume de  $\text{TiO}_2$  car l'opération de seuillage sépare la porosité induite par la pyrolyse de latex du reste du matériau.

La précision de ce type de mesure dépend de la valeur de seuillage et du contraste de la micrographie MEB. Afin de vérifier la justesse des résultats, ceux-ci sont comparés à l'analyse d'une image révélée manuellement à l'aide d'un calque puis scannée (figure A.6.2). L'écart entre les résultats est inférieur à 2 %.



Figure A.6.1 : Traitement d'une image sous Image J

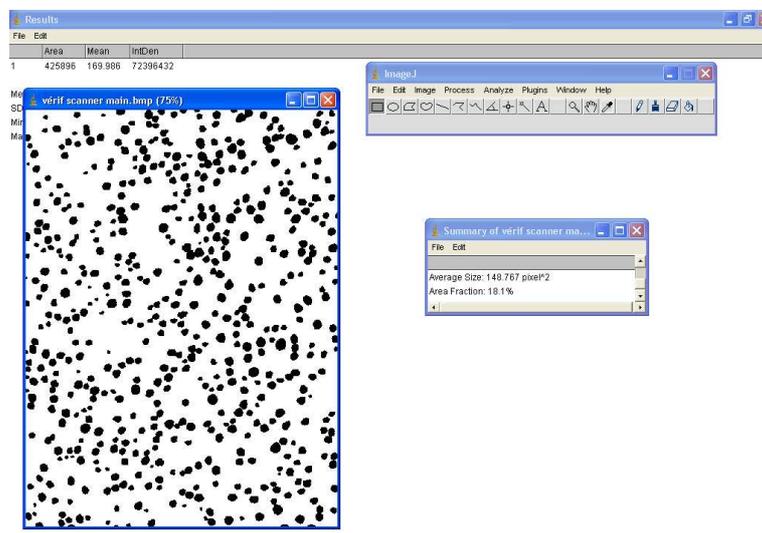


Figure A.6.2 : Analyse de l'image révélée manuellement

# Annexe 7

## Microscopie électronique à balayage

La **microscopie électronique à balayage** (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le pouvoir de résolution d'un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes, les plus puissants peuvent distinguer des détails de  $0,1$  à  $0,2 \mu\text{m}^3$ . Pour observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde des particules en interaction avec la cible, pour cela les microscopes électroniques utilisent des électrons dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles que celles des photons.

Un microscope électronique à balayage est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électro-magnétiques afin d'exciter l'échantillon à étudier (figures A.7.1). Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire.

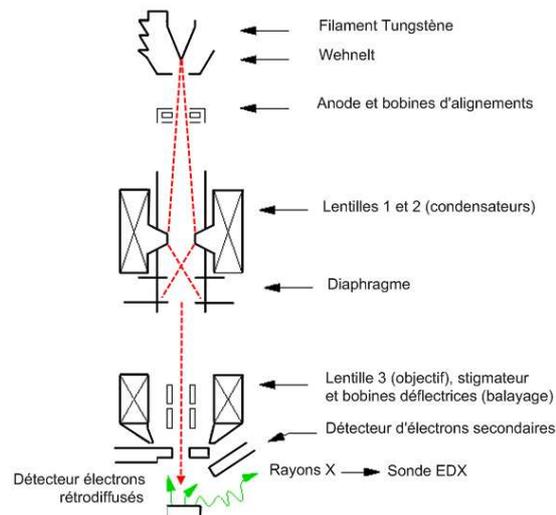


Figure A.7.1 : Représentation schématique de la colonne d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le faisceau électronique pénètre ponctuellement dans l'échantillon et y diffuse dans un volume qui dépend de la densité de la matrice ainsi que de l'énergie des électrons incidents,

donc de la tension d'accélération du microscope. Le volume d'interaction varie entre  $0,01 \mu\text{m}^3$  et  $100 \mu\text{m}^3$  selon les conditions et notamment selon l'accélération des électrons du faisceau incident. L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon produit l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés, de rayons X et de luminescence (figure A.7.2). Les microscopes électroniques à balayage construisent des micrographies à partir des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés.

- **Electrons secondaires** : un électron du rayon incident éjecte un électron d'un atome de l'échantillon (figure A.7.3). Ces *électrons secondaires* ont une faible énergie cinétique et pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'ils soient émis près de la surface de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon. Les électrons secondaires sont détectés à l'aide d'un détecteur formé d'un scintillateur (qui absorbe les électrons et restitue une partie de leur énergie sous forme de photons) associé à un photomultiplicateur qui convertit ensuite les photons en électrons par effet photoélectrique. Le détecteur possède une grille métallique portée à un potentiel positif qui accroît l'attraction des électrons secondaires.
- **Electrons rétrodiffusés** : un électron du rayon incident passe au voisinage d'un noyau atomique et est réémis avec une énergie identique (choc élastique) ou légèrement inférieure à l'énergie initiale et avec un angle voisin de  $180^\circ$  de son angle d'incidence (Echantillon A.7.3). Plus l'échantillon est riche en éléments lourds, plus le pourcentage d'électrons rétrodiffusés est élevé et l'analyse de ces électrons permet d'obtenir une micrographie contrastée par la nature chimique de l'échantillon. Les détecteurs d'électrons rétrodiffusés sont constitués par des semi-conducteurs.

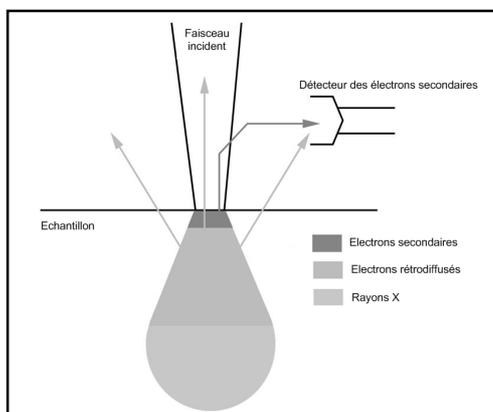


Figure A.7.2 : Interactions électrons incidents / échantillon

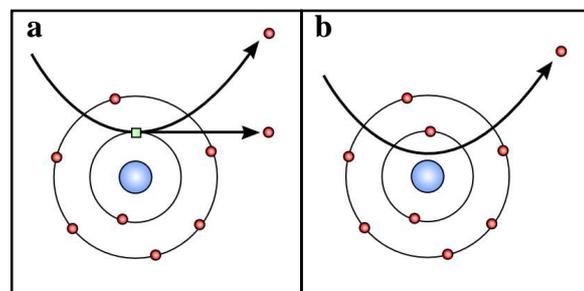


Figure A.7.3 : Schématisation de l'émission d'électrons :  
a : secondaires / b : rétrodiffusés

Le laboratoire est équipé d'un microscope électronique à balayage **JSM-7400F** fourni par l'entreprise **JEOL Ltd. USA** (figure A.7.4a). Cette appareil est équipé d'un canon à émission à effet de champ (**FEG** de l'anglais Field Emission Gun). Pour obtenir une image à haute résolution, un faisceau d'électron focalisé de façon étroite est nécessaire, la taille du spot en contact avec l'échantillon étant en relation directe avec la résolution de l'image. Les canons d'émission à effet de champ permettent d'émettre des faisceaux de 5 à 10 nm de diamètre, ce qui est faible par rapport aux canons à émission thermoïonique (10  $\mu\text{m}$ ), et conduisent à des spots de l'ordre du nanomètre (après focalisation du faisceau). Le principe d'un canon à émission de champ est d'utiliser une cathode métallique en forme de pointe très fine et d'appliquer une tension de l'ordre de 2 000 à 7 000 volts entre la pointe et l'anode. On produit ainsi, par « effet de pointe », un champ électrique très intense, de l'ordre de  $10^7 \text{ V.cm}^{-1}$ , à l'extrémité de la cathode. Les électrons sont ensuite extraits de la pointe par effet tunnel. Il existe deux types de canons à émission de champ : l'émission de champ à froid pour lequel la pointe reste à température ambiante et l'émission de champ assistés thermiquement où la pointe est portée à une température de 1800 K. Le deuxième type de canon offre une stabilité de l'émission supérieure et peu de perte de brillance, cependant il ne peut pas être utilisé lorsque le MEB est équipé d'une cellule cryogénique, pour cette raison l'appareil du laboratoire fonctionne avec une émission de champ à froid.

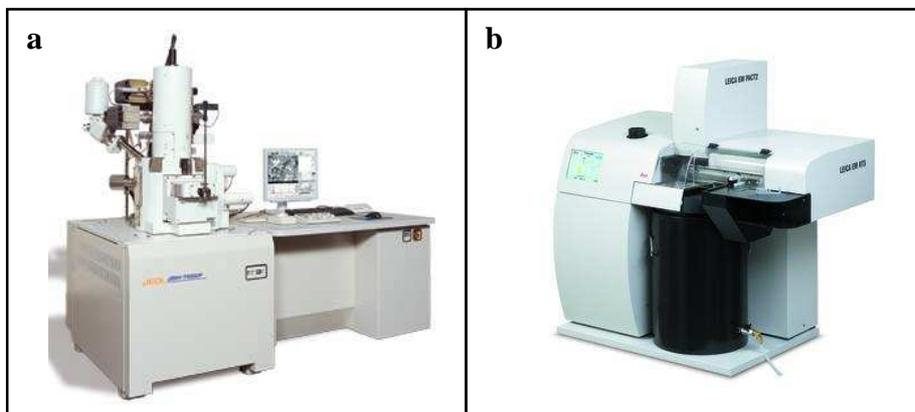


Figure A.7.4. a : Microscope électronique à balayage JSM-7400F (Jeol Ltd.)  
b : Appareil de cryogénéisation sous hautes pressions EM PACT (Leica Microsystems)

### Cryogénéisation des échantillons

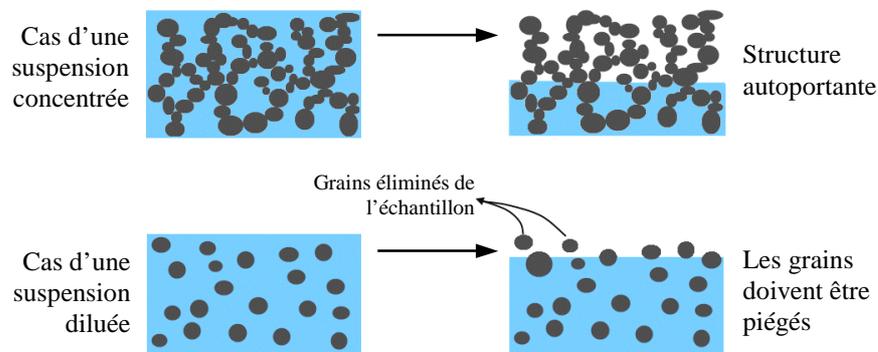
Afin d'observer l'arrangement des particules en suspension, les échantillons subissent une cryogénéisation. Cette méthode de préparation permet de 'figer' la suspension en solidifiant la phase aqueuse sous sa forme amorphe. Le laboratoire est équipé d'un appareil de cryogénéisation **EM PACT (Leica Microsystems, Allemagne)** (figure A.7.4b) dont le

principe de fonctionnement est la cryogénéisation sous hautes pressions, il permet la préparation d'échantillons d'épaisseur 200  $\mu\text{m}$  et de surface 1  $\text{mm}^2$ .

#### Principe de cryogénéisation

L'échantillon subit une pression de 2000 bars et une vitesse de descente en température supérieure à 10 000  $\text{K}^{-1}$ . Les pressions élevées diminuent la mobilité des molécules d'eau et la solidification de la suspension par trempe est alors plus rapide que la formation des nucléides et que la cristallisation des molécules d'eau. Pour atteindre de telles conditions, l'échantillon est frappé par deux jets d'azote liquide.

Afin d'observer la structure interne de l'arrangement des particules en suspension, la surface des échantillons est sublimée au cours d'un traitement thermique à  $-100^\circ\text{C}$  pendant 1 minutes. Pour les suspensions concentrées cette étape peut être plus longue (la surface de l'échantillon est révélée plus profondément) car la structure solide est autoportante. Pour les suspensions diluées, ce traitement thermique ne doit pas être prolongé car les particules solides doivent rester piégées dans la glace amorphe sous peine d'être éliminées de l'échantillon (figure A.7.5)



*Figure A.7.5. Révélation de la surface de l'échantillon : sublimation d'une suspension concentrée et d'une suspension diluée*

# Annexe 8

## Détermination de surface spécifique et de mésoporosité

Le laboratoire est équipé de l'appareil ASAP 2000 fourni par l'entreprise Micromeritics (USA) (figure A.8.1). Cet appareil permet de dégazer deux échantillons sous vide secondaire et en température grâce à l'utilisation de manchons chauffants. Les mesures de surface spécifique et de mésoporosité par méthode BJH reposent sur l'analyse des isothermes d'adsorption physique de l'azote à la surface du matériau.



*Figure A.8.1 : Appareil ASAP 2000\_ Micromeritics*

### **Classification des isothermes d'adsorption physique**

L'adsorption de l'azote se produit à des pressions relatives d'équilibre d'autant plus faibles que son affinité pour le matériau est élevée. Les isothermes d'adsorptions physique sont regroupées en 6 catégories (figure A.8.2).

- Type I : adsorbant exclusivement microporeux.
- Type II : adsorbant non poreux ou macroporeux à la surface duquel la couche adsorbée s'épaissit progressivement. Ce type d'adsorption est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.
- Type III : présence d'un palier de saturation induit par une condensation capillaire des mésopores. Une hystérésis est souvent observée car la désorption, associée à une vaporisation, nécessite une pression d'équilibre plus faible que l'adsorption.

- Les isothermes de type IV et V sont plus rares. Elles diffèrent des isothermes de type II et III aux pressions les plus faibles car les interactions adsorbant/adsorbable sont faibles. Ces isothermes sont obtenues par exemple lors de l'adsorption de vapeur d'eau sur une surface hydrophobe.
- Type VI : adsorption sur des surfaces énergiquement homogènes où les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

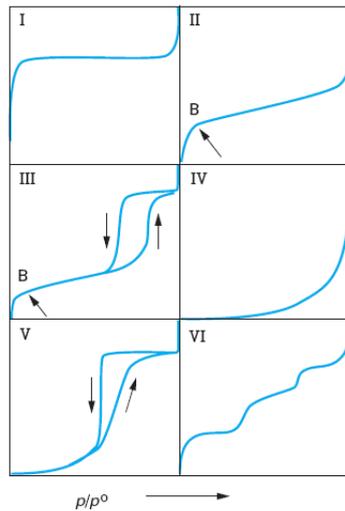


Figure A.8.2 : Classification des isothermes d'adsorption

La caractérisation de la texturation des matériaux pulvérulents ou poreux par le phénomène d'adsorption physique repose sur l'adsorption multimoléculaire, la condensation capillaire et le remplissage des micropores.

### **Théorie de Brunauer, Emmett et Teller : Théorie BET**

Brunauer, Emmett et Teller ont proposé une description quantitative des isothermes d'adsorption de type II, i.e. caractéristiques de l'adsorption multimoléculaire.

Dans le cas où le nombre  $N$  de couches adsorbées est limité, l'équation de Brunauer, Emmett et Teller s'écrit sous la forme :

$$\theta = \frac{n^a}{n_m^a} = \left( \frac{Cx}{1-x} \right) \cdot \left( \frac{1 - (N+1)x^N + Nx^{N+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{N+1}} \right)$$

où :  $n^a$  est la quantité d'azote adsorbé,  $n_m^a$  est la quantité d'azote nécessaire pour recouvrir la surface du solide par une monocouche,  $x$  est la pression relative d'équilibre ( $=p/p^0$ ) et  $C$  une constante liée à l'énergie d'adsorption.

La figure A.8.3 montre l'allure théorique des courbes  $\theta = f(x)$  pour différentes valeurs de  $N$ . Pour des valeurs de  $x$  inférieures à 0,35, les courbes se superposent et la dépendance est linéaire. Dans ces conditions, l'équation ci-dessus se simplifie et l'on obtient l'équation transformée BET :

$$\frac{p/p^0}{n^a(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[ \frac{C-1}{n_m^a C} \right] \left( \frac{p}{p^0} \right)$$

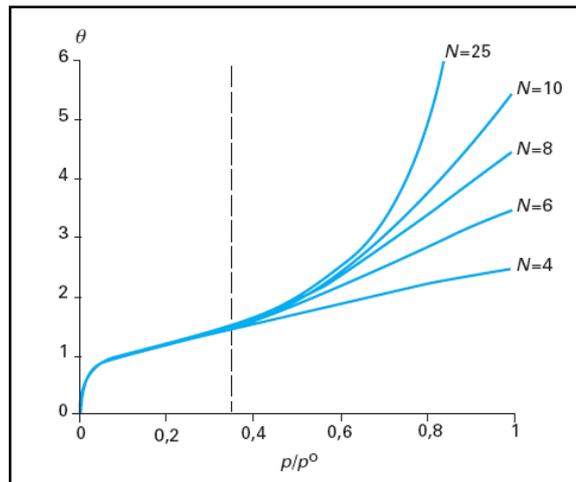


Figure A.8.3 : Isothermes d'adsorption calculées à partir de la théorie BET pour différentes valeurs de  $N$

#### Détermination des aires spécifiques

La détermination de la surface spécifique d'une poudre repose sur la mesure de la quantité d'azote nécessaire au recouvrement de la surface par une monocouche de molécules :

$$a = \frac{A}{m^s} = \left( \frac{n_m^a}{m^s} \right) N_A \sigma_m$$

avec :  $A$  la surface de la poudre,  $m^s$  la masse de la poudre,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $n_m^a$  la quantité d'azote adsorbée (appelée capacité monomoléculaire) et  $\sigma_m$  l'air occupé par une molécule.

Pour l'azote à sa température normale de liquéfaction (77,4K),  $\sigma_m = 0,162 \text{ nm}^2$ .

La capacité monomoléculaire est obtenue à partir de l'équation A.8.2. en simulant la partie linéaire de la courbe pour  $P/P^0 < 0,35$

### Caractérisation de la mésoporosité : méthode de Barrett, Joyner et Halenda (méthode BJH)

La mésoporosité correspond aux pores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm.

La méthode BJH de caractérisation de la mésoporosité consiste à analyser les isothermes d'adsorption et de désorption de type III (figure A.8.2) de l'azote à 77 K. Un palier de saturation, parfois réduit à un point d'inflexion, doit être observé sur l'isotherme d'adsorption-désorption pour conclure à l'existence de mésopores. La branche de désorption est plus représentative de l'équilibre entre l'azote à l'état gazeux et l'azote condensé par capillarité et les calculs de mésoporosité sont réalisés sur celle-ci.

#### Principe de calcul

Dans le cas le plus simple où les pores sont supposés cylindriques et de rayon identique  $r_p$ , on peut écrire :

$$r_p = 2v_p / a$$

où  $v_p$  est le volume spécifique évalué à partir du palier de saturation en considérant que l'azote adsorbé dans les mésopores est à l'état liquide et 'a' est l'aire spécifique BET due uniquement à la paroi des mésopores.

Dans le cas d'une répartition multimodale du rayon des mésopores, le calcul est effectué pas à pas. Entre deux pressions d'équilibre (n et n+1) au cours de la désorption, il est possible de considérer un rayon de mésopore moyen :

$$\bar{r}_{p,n} = (r_{p,n} + r_{p,n+1}) / 2$$

où  $r_{p,n}$  et  $r_{p,n+1}$  correspondent respectivement au rayon des pores remplis aux pressions relatives d'équilibre n et n+1.

La quantité d'azote désorbée entre les pressions n et n+1 concerne l'évaporation de l'azote qui était condensé par capillarité dans la classe de mésopores de rayon  $r_{p,n}$ , au sein desquels une couche multimolaire d'épaisseur  $t_{n+1}$  reste adsorbée mais elle concerne également la diminution d'épaisseur de la couche multimoléculaire des mésopores où l'évaporation de l'azote a eu lieu à des pressions supérieures (figure A.8.4). Les calculs de Barrett, Joyner et Halenda conduisent à :

$$\delta V_{p,n} = \left( \frac{\bar{r}_{p,n}}{r_{p,n} - t_{n+1}} \right)^2 \left[ \delta V_n^l - \delta t_{n+1} \sum_{i=1}^{i=n} \delta a_{p,i} \left( 1 - \frac{t_{n+1}}{r_{p,i}} \right) \right]$$

avec :  $\delta V_{p,n}$  est le volume poreux de la classe de mésopores n,  $\delta V_n^l$  est le volume de liquide évaporé entre les pressions n et n+1,  $\delta t_{n+1}$  correspond à la diminution d'épaisseur de la couche multimoléculaire entre les pressions n et n+1 et  $\delta a_{p,i}$  est la surface des mésopores de rang i.

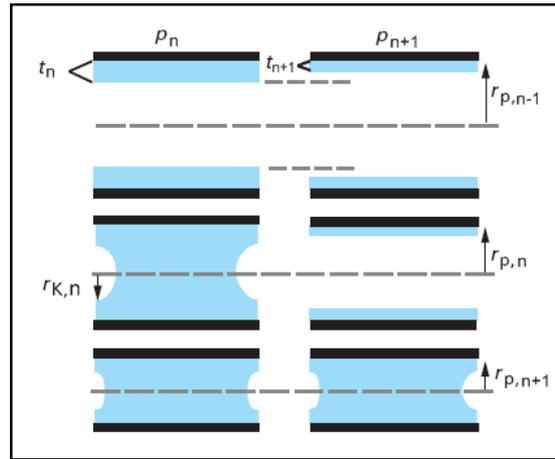


Figure A.8.4 : Désorption de l'azote condensé dans la mésoporosité entre les pression relative  $P_n$  et  $P_{n+1}$

### Sources bibliographiques

F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel et J. Rouquerol. *Texture des Matériaux Pulvérulents ou Poreux*. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation. P 1050.

K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewsk. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. IUPAC, Pure and Appl. Chem. 57, p. 603—19, 1985.

S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming et E. Teller. *On a theory of the Van der Waals adsorption of gases*. J. Amer. Chem. Soc. 62, p. 1723-32, 1940.

S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Amer. Chem. Soc. 60, p. 309-19, 1938.

E.P. Barrett, L.G. Joyner et P.P. Halenda. *The determination of pore volume and area distributions in porous substances*. I. Computations from nitrogen isotherms. 73, p. 373-80, 1951.

## Annexe 9

# Caractérisation de l'activité photocatalytique : dégradation du bleu de méthylène

L'activité photocatalytique d'un matériau est souvent caractérisée par un suivi cinétique de la dégradation du bleu de méthylène. La vitesse de décoloration de ce composé en présence de  $\text{TiO}_2$  et sous UV permet d'estimer le pouvoir photocatalytique.

Le bleu de méthylène présente plusieurs types de liaisons, comme  $C-H$ ,  $N-CH_3$ ,  $C=N$ ,  $C=S$ , ainsi que des cycles aromatiques (figure A.9.1)

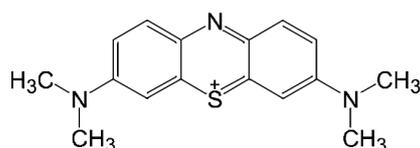


Figure A.9.1 : Molécule de bleu de méthylène

Yu *et al.* ont proposé un mécanisme de dégradation du bleu de méthylène par photocatalyse (figure A.9.2). Dans un premier temps, les radicaux libres  $HO^\bullet$  provoquent une scission des liaisons  $N-CH_3$ , cette déméthylation conduit à la libération d'un proton  $H^+$  et à création de radicaux libres portés par l'atome d'azote :  $-N^\bullet-CH_3$ . Ensuite, un transfert d'électrons et de protons réduit les liaisons  $C=N$  et  $C=S$  du cycle aromatique central en liaisons  $C-N$  et  $C-S$ . Les atomes d'azote sont également séparés de la molécule pour former  $NH_4^+$ . Enfin, les cycles aromatiques ainsi fragilisés sont décomposés.

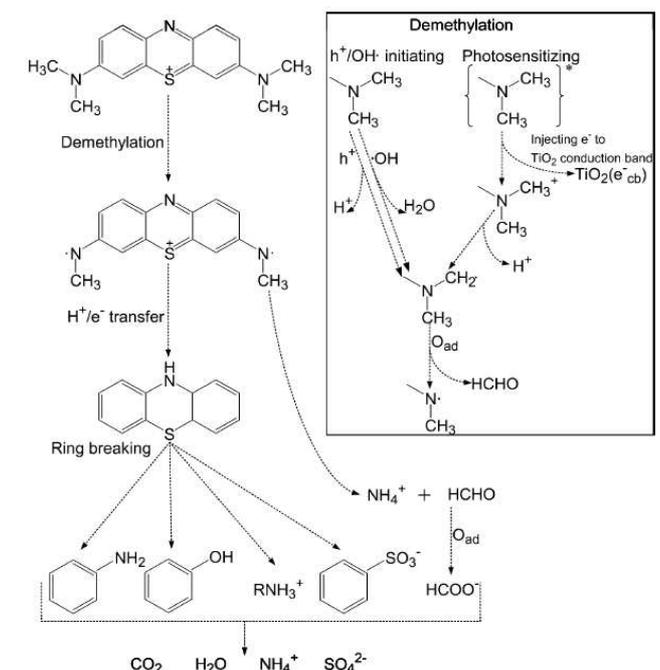


Figure A.9.2 : Schéma de décomposition du bleu de méthylène proposé par Yu et al.

Selon le protocole expérimental, l'oxyde de titane est mélangé à une solution alcoolique de bleu de méthylène puis placé sous une lampe à UV (figure A.9.3).

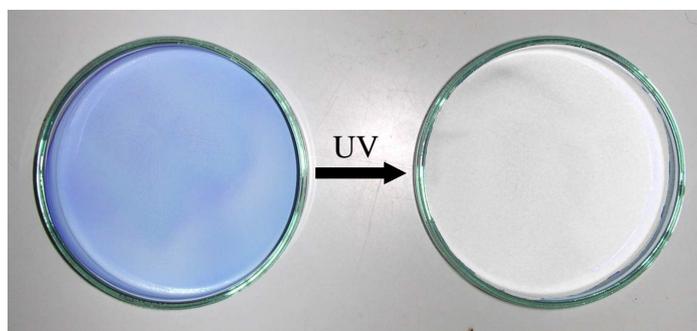


Figure A.9.3 : Décoloration du bleu de méthylène par l'action photocatalytique de  $\text{TiO}_2$

### Sources bibliographiques

Z.Yu et al. *Probing Methylene Blue Photocatalytic Degradation by Adsorbed Ethanol with In Situ IR*. J. of Physical Chemistry C, 37 : 111-120, 2007

T. A. Khalyavka, V. V. Shimanovskaya et al. *Theoretical and Experimental Chemistry*, Vol. 37, No. 1, 2001



## **Granulation d'une poudre d'anatase par voie colloïdale. Etude de formulations pour l'élaboration de sphères poreuses millimétriques.**

Le procédé de granulation par voie colloïdale permet l'élaboration de sphères céramiques ( $200 \mu\text{m} < \varnothing < 1 \text{ mm}$ ) homogènes en taille et en forme. Il repose sur la coalescence d'agglomérats en milieu dilué induit par le recouvrement partiel de la surface des grains par un agent « liant ». Dans le cadre de son développement, ce travail de thèse s'est intéressé à l'adsorption de polyélectrolytes anionique (PSS) et cationique (chitosan) à la surface d'une poudre de  $\text{TiO}_2$  anatase ( $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). A l'aide des propriétés électrocinétiques des suspensions, d'expériences de sédimentation et d'observations au MEB-FEG, les teneurs appropriées de ces deux additifs pour la formation l'agglomérats « primaires » ont été déterminées. Mis en contact par la rotation des échantillons, ces agglomérats coalescent grâce à la présence de charges électrostatiques à la fois positives et négatives à leur surface et grâce aux molécules organiques qui connectent les grains. Les sphères obtenues présentent une porosité élevée qui a pu être contrôlée en taille et en forme avec la granulation de suspensions mixtes  $\text{TiO}_2$ -latex. L'organisation de la microstructure des sphères résulte d'un mécanisme de coalescence par « boule de neige » et de la migration des grains soumis aux forces capillaires lors de l'évaporation du liquide pendant le séchage.

Mots clés :  $\text{TiO}_2$  anatase, PSS, chitosan, granulation, colloïde, suspension, sphères poreuses

## **Granulation by colloidal way of an anatase powder. Formulations for the elaboration of millimetre-length porous spheres.**

The process of granulation by colloidal way allows to shape ceramic spheres ( $200 \mu\text{m} < \varnothing < 1 \text{ mm}$ ) with a homogeneous distribution in terms of size and shape. This process is based on the coalescence of agglomerates in diluted media which take place since grains are partially covered by a “binding” agent. To develop it, this work is focused on the adsorption of anionic (PSS) and cationic (chitosan) polyelectrolytes on the surface of an anatase powder with a high specific area ( $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). From electrokinetic properties, sedimentation tests and FEG-SEM observations, the suitable amounts of these two additives were determined for the formation of “primary” agglomerates. Due to the rotation of the samples, these agglomerates bump into each other and coalesce since their surface carry both positive and negative electrostatic charges and because the organic agents link the grains. The spheres exhibit a high porosity which was controlled in terms of size and shape with the granulation of a mixed system between  $\text{TiO}_2$  and latex. The microstructural organisation results from a “snow balling” growth mechanism and from the migration of the grains due to the capillary forces occurring during the drying stage.

Keywords :  $\text{TiO}_2$  anatase, PSS, chitosan, granulation, colloid, suspension, porous spheres