

L'UNIVERSITE DE LIMOGES
FACULTE DE PHARMACIE

Année : 1995



N°d'ordre 308

ETUDE PHYSIQUE ET TECHNOLOGIQUE D'UNE
KAOLINITE HYDRATEE : L'HALLOYSITE

THESE

pour l'obtention du diplôme d'état de
DOCTEUR EN PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement le : 6 Mars 1995

par Abdellaziz RAZKAOUI

Examineurs de la thèse

Madame le Professeur D. CHULIA

Président du jury

Mademoiselle M.O. DECHERY (Pharmacien)

Juge

Monsieur le Professeur J.P. DUTREUIL

Juge

UNIVERSITE DE LIMOGES

FACULTE DE PHARMACIE

<u>DOYEN DE LA FACULTE:</u>	Monsieur le Professeur RABY Claude
<u>ASSESEURS:</u>	Monsieur le Professeur GHESTEM Axel Monsieur DREYFUSS Gilles – Maître de Conférences
<u>PROFESSEURS:</u>	
BENEYTOUT Jean-Louis	BIOCHIMIE
BERNARD Michel	PHYSIQUE-BIOPHYSIQUE
BOSGIRAUD Claudine	BACTERIOLOGIE-VIROLOGIE PARASITOLOGIE
BROSSARD Claude	PHARMACOTECHNIE
BUXERAUD Jacques	CHIMIE ORGANIQUE CHIMIE THERAPEUTIQUE
CHULIA Albert	PHARMACOGNOSIE
CHULIA Dominique	PHARMACOTECHNIE
DELAGE Christiane	CHIMIE GENERALE ET MINERALE
GHESTEM Axel	BOTANIQUE ET CRYPTOLOGIE
HABRIOUX Gérard	BIOCHIMIE FONDAMENTALE
LACHATRE Gérard	TOXICOLOGIE
LEFORT DES YLOUSES Daniel	PHARMACIE GALENIQUE
MOESCH Christian	HYGIENE
LOUDART Nicole	PHARMACODYNAMIE
PENICAUT Bernard	CHIMIE ANALYTIQUE ET BROMATOLOGIE
RABY Claude	PHARMACIE CHIMIQUE ET CHIMIE ORGANIQUE

SECRETAIRE GENERAL DE LA FACULTE – CHEF DES SERVICES ADMINISTRATIFS

POMMARET Maryse

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier vivement Madame D. CHULIA, Professeur de pharmacotechnie à la faculté de Pharmacie de Limoges, pour avoir accepté de diriger cette thèse, pour l'avoir éclairée de toute sa compétence et pour sa disponibilité. Les discussions que nous avons pu avoir ont été pour moi, à chaque fois, l'occasion d'apprendre. Vous avez accepté de présider le jury de cette thèse. Je vous en remercie et vous assure de mon respectueux dévouement.

A Mademoiselle M. O. DECHERY, pharmacien à Chénérailles, que je remercie pour avoir accepté de siéger dans le Jury de cette thèse, pour son soutien, ses encouragements et sa bonne humeur communicative au sein de l'équipe officinale. Veuillez trouver ici le témoignage de ma gratitude et de mon profond respect.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur J.P. DUTREUIL, Professeur de géologie à la faculté des Sciences de Limoges, pour l'aide incessante, les conseils judicieux et l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Qu'il veuille trouver ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je dédie ce travail à mes parents, à mes frères et soeurs, à tous ceux qui me sont chers, à tous ceux qui m'ont aidé .

Je dédie ce travail à Maria, ma femme, pour son soutien et sa patience, qui a contribué à instaurer une ambiance enthousiaste.

Je dédie ce travail à mon oncle et ami MAHFOUD, pour son soutien, ses encouragements et son aide sans faille. Qu'il me soit permis de le remercier très vivement.

Mes remerciements vont également à mes amis, les vrais : Sahel et Ragbi qui m'ont aidé à mettre en forme ce travail.

Je ne saurais oublier toute l'équipe officinale : V. Lachambre , E. David, E. Mazure, C. Nore et F. Boaron, pour leur sympathie, leur gentillesse, l'aide et l'amitié qu'ils m'ont témoignées tout au long de ces années.

INTRODUCTION

On observe un regain d'intérêt de la part des industries pharmaceutiques pour les argiles, du fait de leur "innocuité" totale. En effet, les argiles représentent l'un des meilleurs produits de remplacement des sels de bismuth dans toutes les préparations digestives.

Les argiles sont utilisées principalement dans les industries du papier et les industries céramiques à 90 % de la totalité de la production. Elles sont également employées dans la fabrication du cuir, des peintures et plastiques, des insecticides, des engrais sous diverses formes. Un des exemples les plus répandus est le kaolin.

Les argiles entrent dans la composition des divers produits d'hygiène, tels les savons ou les dentifrices.

Les argiles ont l'avantage d'avoir un pouvoir antiacide et couvrant (attapulgite) supérieur à celui du sous-nitrate de bismuth, d'être radiotransparentes et permettent les investigations radiologiques sans fenêtre thérapeutique par rapport aux produits ayant le même effet, les argiles ne perturbent pas le transit intestinal.

Une infime partie de ces argiles entre dans la composition des produits pharmaceutiques ; à titre indicatif, le pourcentage d'introduction des argiles (Halloysite) dans les produits de soins est indiqué ci-après : crèmes, laits démaquillants (environ 5%), masques (10 à 25 %), fond de teint (2 à 3 %).

Nous avons consacré ce travail à l'étude d'une argile "rare", l'halloysite, provenant d'un gisement situé dans le Sud-Ouest de la France (Dordogne) : une étude des propriétés physiques, rhéologiques et mécaniques a été conduite dans le but de caractériser le matériau et de préciser ses performances en tant qu'excipient dans la fabrication de formes solides. L'objectif à terme est d'élargir le domaine d'utilisation de l'halloysite actuellement réservé aux produits cosmétiques.

Dans une première partie, après un rappel sur les liants, nous avons réalisé une étude bibliographique des argiles (halloysite, kaolinite) afin

d'étayer notre étude expérimentale, notamment le choix des méthodes d'investigation et d'interprétation des résultats.

Dans une deuxième partie expérimentale, nous avons mis en oeuvre les méthodes de caractérisation physique et rhéologique susceptibles de rendre compte de la structure, de la texture et des propriétés comportementales du matériau étudié.

Selon les indices technologiques déterminés, nous avons essayé de situer l'halloysite parmi les liants ou les diluants, notamment le lactose (43), classiquement utilisé en pharmacie et qui vient de faire l'objet d'une investigation technologique approfondie.

Quelques rappels sur les liants

La forme comprimé s'affirme comme la forme pharmaceutique la plus utilisée, puisqu' elle représente à elle seule la moitié des médicaments administrés.

La fabrication des comprimés passe, soit par une compression directe lorsque tous les éléments de la formule le permettent, soit plus généralement par une étape de granulation, qui permet de transformer un mélange pulvérulent en une masse de granulés plus favorable à la compression.

Parmi les excipients nécessaires à l'obtention d'un grain comprimable, les liants présentent un intérêt de tout premier plan (46).

Les liants sont des substances inertes, capables de lier intimement les particules de substances médicamenteuses qui ne pourraient pas s'agglutiner sans elles sous l'effet de la pression, et donc d'assurer la cohésion des comprimés. Leur choix est délicat, souvent primordial. De plus, ils permettent de réduire la force de compression des machines. Selon le principe actif, le liant pourra modifier sa libération donc modifier l'action du médicament (58, 64).

Les agents liants qu'il est possible d'utiliser sont nombreux. Parmi ceux-ci, figurent les amidons et leurs dérivés, les gommes, les gélatines, les sucres, des dérivés de la cellulose et la polyvinylpyrrolidone

1- Modes d'incorporation du liant

L'incorporation des liants à la masse pulvérulente peut se faire de différentes façons :

a) à l'état sec

Différentes possibilités se présentent en fonction de la nature du liant, du principe actif et des résultats souhaités (62).

- l'addition du liant se fait en deux temps : une partie du produit est introduite à la masse pulvérulente, et après une précompression, on brise les comprimés obtenus. A ce granulé, on peut ajouter une nouvelle quantité de liant, avant d'obtenir les comprimés définitifs.

- l'addition du liant se fait en une seule fois et on applique le même mode opératoire que ci-dessus : c'est le cas le plus fréquent. Une fois le mélange effectué avec le liant et les autres excipients, si les poudres s'y prêtent, on peut réaliser les comprimés directement sans passer par une précompression et une granulation.

- au lieu d'utiliser le liant à sec, comme ci-dessus, après avoir obtenu le mélange on peut introduire un solvant, souvent l'eau, qui permettra alors au liant de développer toute son activité.

b) en solution

Une solution ou suspension concentrée du liant est réalisée puis utilisée en sa totalité pour mouiller le mélange à granuler. Un complément de solvant est ajouté au cours de l'opération de malaxage afin d'ajuster l'opération de mouillage (57).

2- Modes de liaisons des liants

On distingue plusieurs modes de liaison parmi lesquels on retiendra surtout :

- la formation entre les particules de ponts de matière solide par frittage ou agglomération à chaud de corps à bas point de fusion,

- la création de forces d'adhésion par les films de liquide adsorbés à la surface des produits (53),

-l'attraction entre particules solides, par suite de liaison électrostatique,

- la formation de liaisons par enchevêtrement des matières de structure fibreuse ou d'agglomérats irréguliers.

Parmi les forces de liaisons interparticulaires, on peut citer les forces de Van Der Waals et les forces dues aux liaisons hydrogène.

3- Effets des liants

Parmi les effets des liants

- la taille des particules augmente. Elles peuvent selon les procédés tendre vers la sphéricité, ce qui peut améliorer leurs propriétés rhéologiques,
- la porosité des particules diminue par dissolution partielle dans la solution liante et par création de liaisons ; la densité apparente augmente,
- la texture devient favorable à l'agglomération grâce aux formes, aux états de surface et aux types d'arrangement.

4- Paramètres influençant l'effet liant

Différents paramètres influencent l'efficacité des liants :

- la nature du principe actif et la composition de la formule,
- la nature du liant,
- les propriétés physiques des constituants,
- les conditions de mise en oeuvre.

Parmi les liants utilisés dans la fabrication des comprimés, nous choisirons à plusieurs reprises le lactose comme référence pour la comparaison de notre produit (l'halloysite étudiée dans la partie expérimentale) car il représente un des liants les plus employés. Il est à la fois liant et diluant.

I-ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE GENERALE DES ARGILES

I-1 Préliminaires

I-1-1 Généralités

Le mot "argile" est un terme générique qui ne correspond à aucune définition minéralogique ou physico-chimique déterminée.

C'est un concept qui désigne une certaine qualité de terre assimilée à ce qu'on appelle communément la "terre glaise" (c'est à dire : "grasse", molle, modelable).

Pour correspondre à la réalité des choses, il faut dire : " les argiles " ou "les roches argileuses".

I-1-2 Définition

CAILLERE et HENIN (5) ont fourni la définition suivante qui semble à la fois la plus simple et la plus complète :

"Les roches argileuses sont des mélanges de minéraux dont une fraction importante présente une taille correspondant à l'état argileux, soit sensiblement 2 μm , et comportent, outre des minéraux spécifiques qui leur confèrent leurs caractères, des minéraux variés pouvant induire l'une ou l'autre des propriétés de l'état argileux. Parmi les minéraux non spécifiques les plus courants, figurent les oxydes ou les hydroxydes d'un certain nombre d'éléments, la silice, feldspaths, des carbonates et des phosphates. Il existe souvent une quantité plus ou moins grande de matière organique, en particulier dans les dépôts situés près de la surface du sol".

Les roches argileuses sont donc des mélanges de minéraux qui se divisent schématiquement en deux groupes :

- les minéraux argileux: essentiellement les phyllosilicates.
- les minéraux accessoires : notamment les oxydes et les hydroxydes de fer et d'aluminium (4, 59).

I-1-3 Origines

Sur le plan géologique, on trouve en schématisant, deux grands types d'argiles :

- les argiles d'altération (gisement primaire) : décomposition de la roche mère (granite, gneiss, feldspath) sous l'action de l'eau, du CO₂ ou de la chaleur.
- les argiles de sédimentation (gisement secondaire) : décomposition de la roche mère puis transport et sédimentation.

I-1-4 Gisements

Les gisements primaires et secondaires se présentent en couches successives.

Elles se distinguent les unes des autres par leur importance, leur densité, leur plasticité, leur couleur, leur teneur en impuretés minérales et organiques.

Les argiles les plus pures sont blanches mais le plus souvent elles sont grises, bleues, noires, jaunes, rouges, brunes ou verdâtres.

I-1-5 Extraction

L'extraction des argiles, d'une façon générale, se fait à ciel ouvert, en gradins, ou en puits et galeries.

I-1-6 Classification structurale des argiles

Il existe de nombreux groupes que l'on peut classer selon la structure chimique (tableau 1).

PRINCIPALES FAMILLES		ESPECES MINERALES		
		Composants principaux		
		Si et Al	Si et Mg	Si et Fe
MINERAUX À 2 COUCHES		kaolinite dickite halloysite	antigorite	greenalite berthiérine
MINERAUX À 3 COUCHES	illites	illite vermiculite	ledickite vermiculite saponite	glauconite
	montmorillonites	montmorillonite beidellite	stevensite	montronite
	pyrophyllite et talc	pyropgphyllite	talc	
	interstratifiés	illite-montmorillonite	corrensite	berthiérine-chlorite
MINERAUX À 4 COUCHES	chlorite *	sudoite	penninite	thuringite
MINERAUX FIBREUX (Palygorskites)		attapulgite	sépiolite	

Tableau (1) : Classification chimique des argiles (59)

* plus récemment les minéraux à 4 couches mises en évidence.

Cette classification des argiles dépend de leur nature physico-chimique, minéralogique, de la finesse des phyllosilicates qui les constituent : kaolinite, montmorillonite, halloysite, de la nature et de la proportion des impuretés comme le quartz, mica, feldspath, calcite

- Structure à feuillets

Il existe trois types principaux de minéraux argileux : nous citons quelques exemples de chaque type.

a) à deux couches :

Cas de l'halloysite et kaolinite. Ces minéraux sont formés d'une couche de tétraèdres entièrement siliciques Si_4O_{10} surmontée d'une couche d'octaèdres aluminiques $\text{Al}_4(\text{OH})_4$.

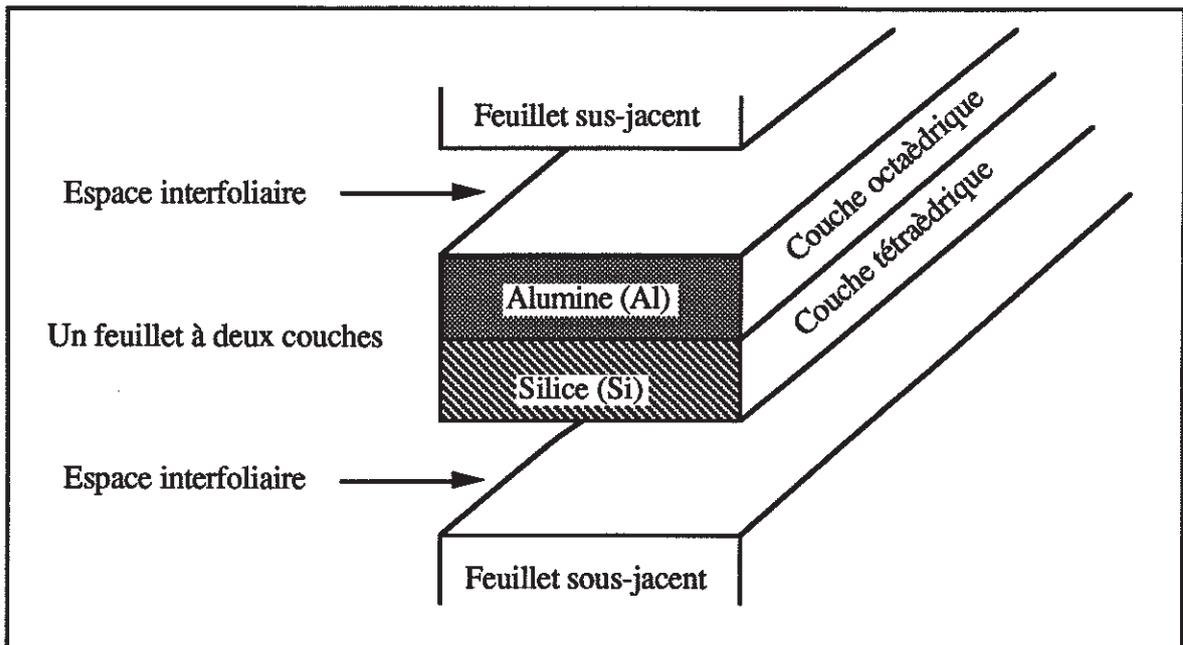


Figure1 : Schéma de la structure à deux couches ;
cas de l'halloysite et de la kaolinite

- Le feuillet est neutre, toutes les charges étant compensées.
- Le plan supérieur de l'octaèdre est une couche d'ions hydroxyles.

b) à trois couches :

Cas de montmorillonite : deux tétraèdres Si_4O_{10} entourant une couche intermédiaire d'octaèdre $\text{Al}_4(\text{OH})_4$.

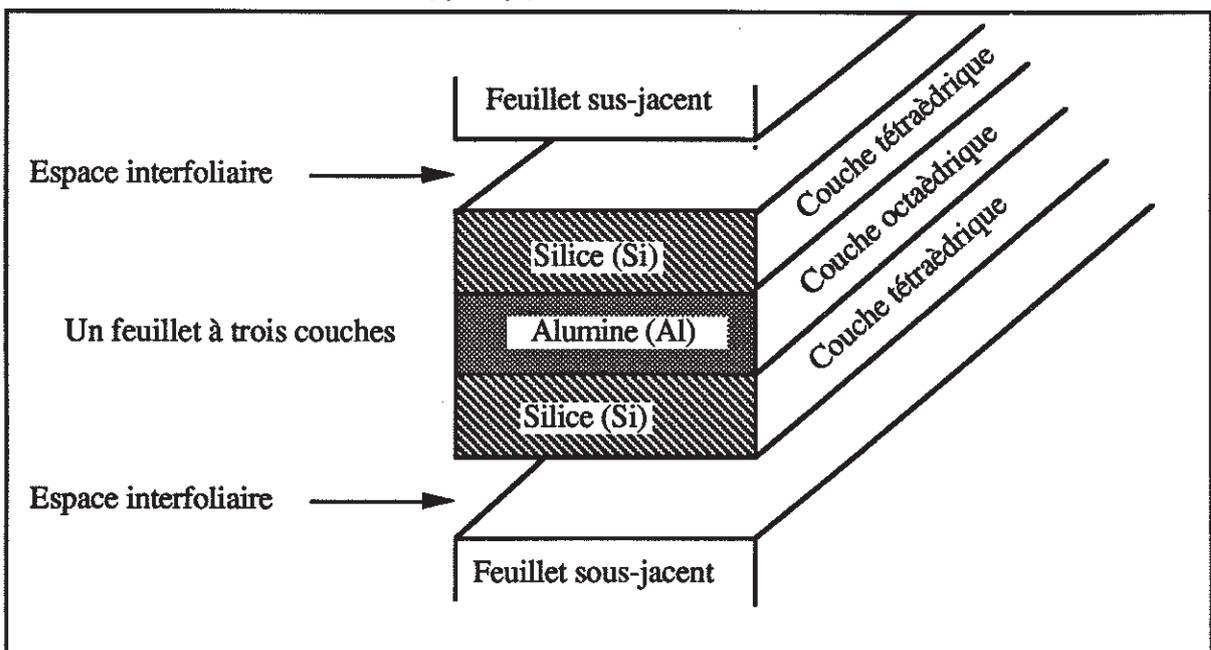


Figure 2 : Schéma de la structure à trois couches ;
cas de la montmorillonite

c) à quatre couches :

elle est représentée par la famille des chlorites (tableau 1).

- Structure fibreuse

Dans ce cas, les minéraux sont formés de bandes de tétraèdres et octaèdres et non en feuillets : c'est le cas de la sépiolite et de l'attapulgite.

Les ions oxygène et hydroxyle formant les tétraèdres et octaèdres ont tendance à se repousser. La stabilité de ces assemblages est assurée par les charges positives constituées par les ions logés dans ces cavités (tétraèdres et octaèdres) ainsi que par les différents types de liaisons entre les feuillets.

I-2 Les propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des minéraux argileux se résument essentiellement aux possibilités d'échanges d'ions, aux propriétés absorbantes et adsorbantes ainsi qu'à la plasticité des roches.

L'eau peut être classée en trois catégories :

* l'eau de mouillage : au niveau de la surface et des arêtes des minéraux argileux. Elle s'élimine à température ambiante dans une atmosphère sèche.

* l'eau interstratifiée : se situe entre les feuillets des minéraux argileux. Elle s'élimine à 100 °C.

* l'eau des minéraux fibreux, tels que attapulgite et sépiolite. Elle s'élimine à une température supérieure à 100°C.

Dans la plupart des cas, la réhydratation est relativement aisée. On admet que l'eau fixée est organisée et ses molécules adoptent un réseau hexagonal. Les liaisons sont du type hydrogène (59).

I-2-1 Plasticité

Les argiles sont insolubles dans l'eau. Avec une teneur convenable en eau, elles font pâte plus ou moins plastique suivant la structure lamellaire et la mobilité des minéraux argileux entre eux.

I-2-2 Echanges d'ions

Les minéraux argileux peuvent échanger certains de leurs ions en solution dans l'eau ; ce sont des réactions périphériques qui n'affectent pas la structure générale de ces minéraux. Elles se font par remplacement stoechiométrique.

Peuvent être échangés, les cations externes qui servent à combler les déficits de charges, les cations internes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , Na^+) et les ions des bordures de feuillets dont les liaisons sont brisées (chlorures, sulfates, nitrates, phosphates ...).

I-2-3 Propriétés colloïdales

Les argiles gonflent dans l'eau, deviennent plastiques, se dispersent dans l'eau pour donner une solution colloïdale de particules inférieures au μm , d'où l'utilisation des argiles dans les suspensions pharmaceutiques comme stabilisateur de dispersion ou agent de suspension. Elles offrent un maximum de résistance à la sédimentation du principe actif insoluble et peuvent être remises en suspension.

I-2-4 Propriétés absorbantes et adsorbantes

- Pouvoir absorbant

Ce pouvoir absorbant est utilisé pour décolorer et désodoriser. La structure fibreuse est plus absorbante qu'une structure en feuillets.

- Pouvoir adsorbant

L'adsorption se définit comme la fixation d'une substance chimique (adsorbat), liquide ou gazeuse, à la surface d'un matériau solide (adsorbant).

L'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant met en jeu des forces de natures différentes de type physique et / ou chimique (19, 38).

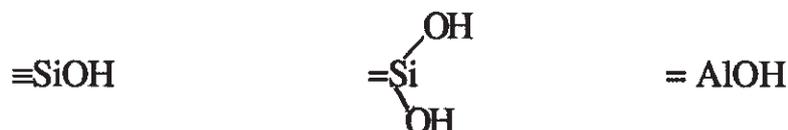
- Mécanisme d'adsorption chimique

Les propriétés de surface des particules argileuses ont une grande importance pour la compréhension du comportement rhéologique des suspensions aqueuses. Ces propriétés dépendent de deux types de surface :

- les faces portant des charges négatives, indépendantes du pH,
- les bords hétérogènes dont la charge nette est déterminée par les ions H^+ et OH^- du milieu.

Ceci implique l'existence de trois types d'interactions électrostatiques entre particules en suspension (19, 40, 63) : face-face, bord-face et bord-bord.

Schématiquement, en bordure des feuillets, pourraient se trouver trois types de sites correspondant aux liaisons rompues SiO, Al-OH, Al-O. Ces sites sont caractérisés par la présence d'hydroxydes amphotères résultant de conversion des liaisons, rompues par hydratation de la surface lors de l'immersion du minéral dans l'eau :

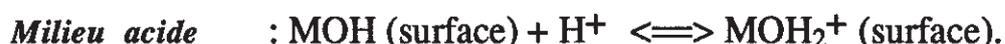


En fonction du pH, ces hydroxydes évoluent en donnant des charges positives ou négatives :

Milieu : Acide $\xrightarrow{\hspace{15em}}$ basique



Ceci implique la dissociation de l'hydroxyde ou l'adsorption de H^+ selon les équilibres du type:



Les mécanismes proposés ci-dessus montrent que les ions H^+ et OH^- de la solution en contact avec la kaolinite, déterminent la valeur et le signe du potentiel électrique sur les bordures des feuillets.

L'efficacité d'un adsorbant vis à vis d'un adsorbat dépend de nombreux paramètres, notamment :

- les caractéristiques de l'adsorbant : surface spécifique, fonctions de surface, volume poreux, porosité.
- les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, concentration de la solution, solubilité, poids et structure moléculaire . . .

- Mécanisme d'adsorption physique

Il se produit en trois grandes étapes :

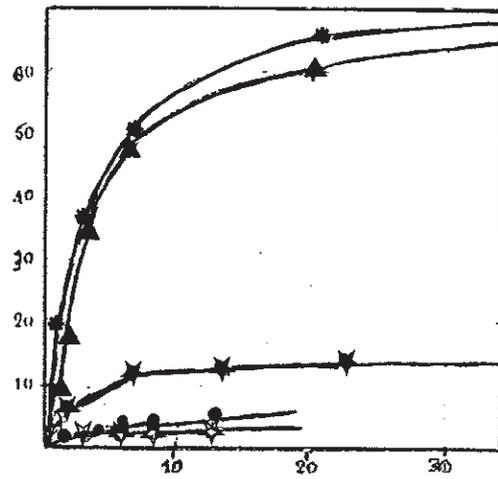
- diffusion de l'adsorbat à travers le film liquide entourant les particules de l'adsorbant,
- transfert de l'adsorbat du volume de la solution vers la surface des grains (diffusion intergranulaire),
- transfert de matière intragranulaire c'est à dire diffusion dans les pores du solide, de l'extérieur des grains vers les sites actifs à l'intérieur des grains.

L'étude du pouvoir adsorbant a donné lieu à de multiples travaux sur les interactions argiles/molécules organiques extrêmement poussées, qui permettent d'expliquer le comportement et les mécanismes d'action des argiles au niveau de leurs utilisations pratiques.

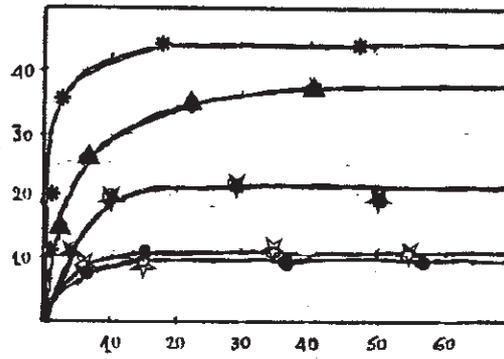
-Détermination de la capacité d'adsorption des argiles

L'adsorption des alcaloïdes (adsorbats; strychnine, atropine et quinine) a été testée sur plusieurs argiles (adsorbants : kaolin, kaolinite, halloysite, attapulgite, permagel) pour déterminer la capacité d'adsorption à partir des isothermes de LANGMUIR (36).

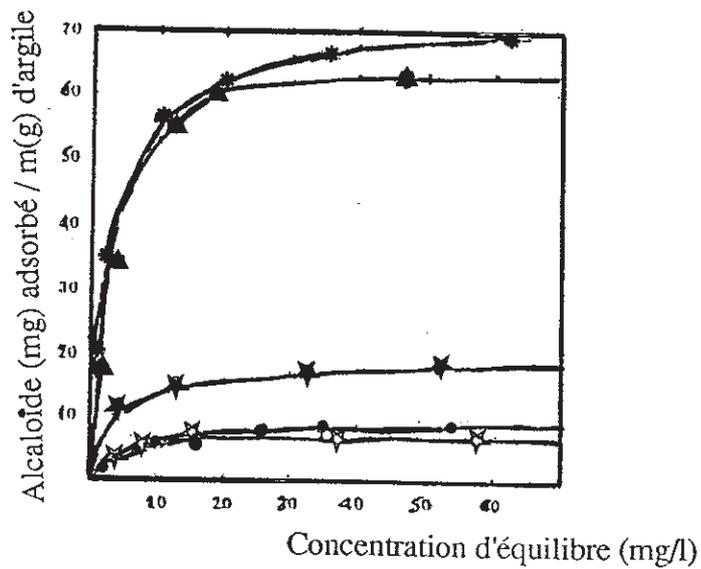
Les courbes (figure 3) montrent que l'adsorption atteint un point de saturation à des concentrations d'équilibre importantes.



Cas de la quinine



Cas de l'atropine



Cas de la strychnine

- attapulgite
- ▲ permagel
- ★ halloysite
- kaolin
- ☆ kaolinite

Figure 3 : Isothermes d'adsorption d'alcaloïdes à 24 °C (4) .

Etude de l'effet du pH sur l'adsorption de la strychnine par l'attapulgite.

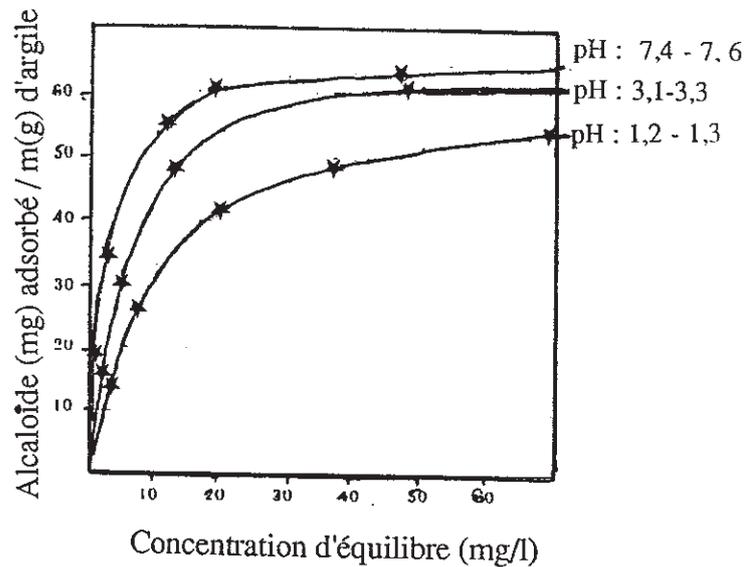


Figure 4 : Isothermes d'adsorption à 24°C de la strychnine à différents pH (4)

Une augmentation de concentration en H^+ entraîne une légère diminution de la capacité d'adsorption.

BARR et ARNISTA (4) ont mené une expérience pour comparer l'adsorption des alcaloïdes sur kaolinite, halloysite et l'attapulgite activée. Les propriétés d'adsorption de l'attapulgite activée augmentent par chauffage.

D'après les isothermes d'adsorption obtenus, l'attapulgite se montre 5 à 8 fois plus adsorbante que la kaolinite et l'halloysite.

Les expériences d'adsorption faites à différents pH ont montré que les capacités d'adsorption de l'attapulgite et de l'halloysite sont élevées de façon significative aux pH 6,8 et 7,2.

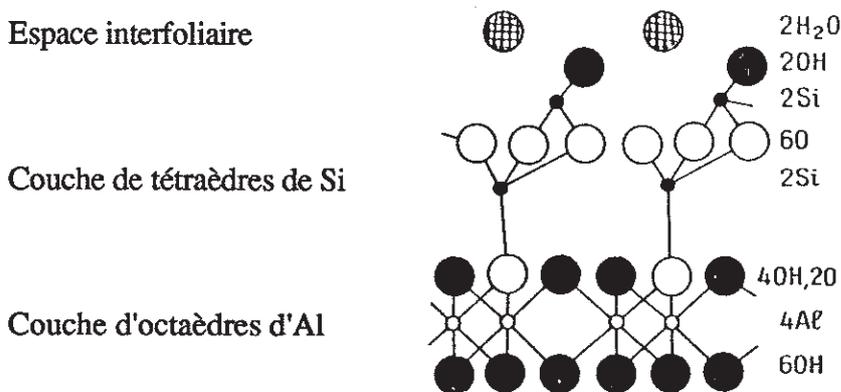
I-3-L'halloysite

I-3-1 Formule générale (1/2 maille)



I-3-2 Structure chimique

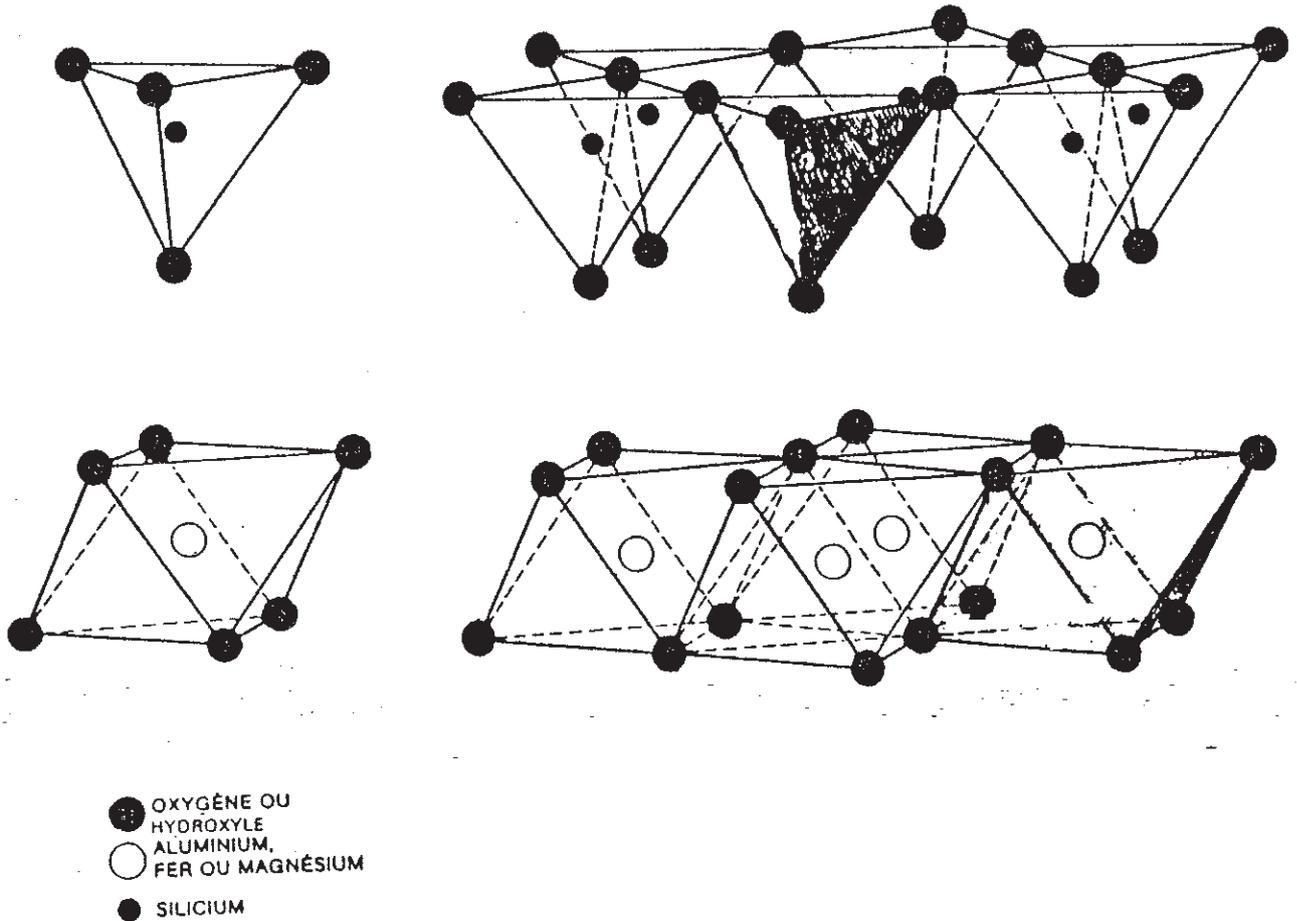
C'est une argile phyllosilicate à deux couches (feuillet).
 Les composants principaux sont Si et Al.
 Ces deux couches sont séparées par une couche de molécules d'eau, ce qui entraîne d'une part, un écart réticulaire total de 10,1 Å et une certaine indépendance des feuillets, et d'autre part, un enroulement en tube comme le décèle le microscope électronique.
 Un feuillet élémentaire de l'halloysite est constitué par une couche de tétraèdres de silice unie à une couche d'octaèdres d'alumine.



avec : ○ Oxygène (O)
 ■ Silice (Si)
 ◊ Alumine (Al)
 ● OH
 ⊞ H₂O

Figure 5 : Structure de l'Halloysite (33)

Croquis en perspective de la structure éclatée de l'halloysite.



D'après ROSIER (54) l'halloysite est de structure très voisine de la kaolinite ($\text{Si}_2\text{O}_5[\text{Al}(\text{OH})_2]_2$) et n'en diffère que par une couche interfoliaire d'eau qui augmente l'épaisseur des feuillets de 7 Å à 10 Å. La plasticité est très nettement plus importante que celle de la kaolinite.

I-3-3 Propriétés physico-chimiques

L'halloysite est un constituant important d'un grand nombre de roches argileuses. Elle se présente sous forme de masse compacte blanche ou légèrement jaune pâle, ayant un lustre grassex, difficile à délayer dans l'eau.

Ses caractéristiques physiques principales sont les suivantes :

indice de réfraction :	1,53 à 1,55
dureté :	2
poids moléculaire :	294,14
densité :	2,6

I-3-4 Composition chimique

Elle varie selon l'origine géographique de l'halloysite.

	1	2	3	4
SiO ₂	44,46	43,95	46,3	48,7
Al ₂ O ₃	36,58	38,46	39,5	36,1
Fe ₂ O ₃	0,36	-	-	0,8
FeO	0,07	0,03	-	
CaO	0,19	0,32		0,1
MgO	0,18	traces		0,2
Na ₂ O	0,01	0,14		0,1
K ₂ O	0,51	0,48		0,3
TiO ₂	0,15	0,01		0,1
P ₂ O ₅	0,18	-		
H ₂ O ±	13,38 4,05	14,59 2,58	14,30	13,6
	----- 100,12	----- 100,59	----- 100,1	

- 1: halloysite d'origine Indiana (U.S.A)
 2: halloysite d'origine Eureka , Utah (U.S.A)
 3: halloysite d'origine Angleur (Belgique)
 4: halloysite d'origine France (Dordogne)

Tableau 2 : Composition chimique de l'halloysite
d'origines différentes en % (5).

I-3-5 Action de la chaleur

D'après JOUENNE (33), la couche d'eau située entre les feuillets n'est pas solidement fixée et s'évapore lentement dans une atmosphère sèche à 40 °C.

D'après BATES (1), les molécules d'eau seraient situées dans les tubes allongés dont le diamètre varie de 0,04 à 0,19 µm.

Dès que la maille a perdu 1,5 moles d'eau, les tubes se déroulent, s'aplatissent pour donner la métahalloysite (forme déshydratée), d'écart réticulaire 7,4 Å.

Dès 200 °C, l'halloysite perd les dernières traces d'eau intercalaires en redonnant un écart réticulaire très voisin de la kaolinite ; cette déshydratation est à peu près irréversible.

I-4 La kaolinite

I-4-1 Formule (1/2 maille)



I-4-2 Structure

La kaolinite a une structure en feuillets de distance réticulaire voisine de 7,20Å. Elle est le constituant essentiel du groupe des argiles kaoliniques le plus important. La dickite et la nackrite sont des variétés rares, généralement mieux cristallisées. L'hallowysite est caractérisée par un feuillet d'une épaisseur de 10 Å, due vraisemblablement à l'interposition d'une couche de molécules d'eau orientée entre les feuillets kaoliniques successifs : une dessiccation modérée ramène l'épaisseur du feuillet au voisinage de 7 Å et la composition chimique est celle de la kaolinite (35).

I-4-3 Composition chimique de la kaolinite

	Composition théorique	a	b	c
SiO ₂	46,5	45,48	45,72	46,8
Al ₂ O ₃	39,5	38,84	39,82	37,3
Fe ₂ O ₃		0,19	0,10	-
MnO		-	traces	-
CaO		0,24	traces	-
MgO		0,17	traces	-
Na ₂ O		0,24	0,16	-
K ₂ O		0,42	0,36	-
TiO ₂		0,86	0,42	2,5
H ₂ O ±	14	13,66 0,71	13,67 0,55	13
	----- 100	----- 100,81	----- 100,80	----- 99,60

a : Kaolinite de Murfreesboro, Arkansas (U.S.A.)

b : Kaolinite, Lewistone, Montana (U.S.A.)

c : Kaolinite de Limoges (France)

Tableau 3 : Composition chimique (en %) de la kaolinite de différentes origines.(5)

La composition chimique des minéraux de cette famille semble remarquablement constante, bien que certains auteurs aient observé des substitutions de faible importance de l'aluminium par d'autres constituants, le fer en particulier.

II - ETUDE PHYSIQUE DE L'HALLOYSITE

II-1 Microscopie électronique

II-1-1 Etude bibliographique

KULBIKI (34) a étudié au microscope électronique des sédiments argileux sidérolithiques et lacustres du Nord Aquitaine. Il a distingué trois variétés de l'halloysite selon leurs textures microscopiques : massive, fluidale et fibreuse.

- cas de l'halloysite massive :

L'échantillon étudié révèle deux sortes de particules :

a) des tubes (de 0,05 à 0,1 μm de diamètre et de 0,2 à 0,5 μm de longueur) formés de pellicules enroulées les unes sur les autres,

b) de petites particules ne dépassant pas 0,04 μm de diamètre et des bâtonnets dont l'axe est parfois creux.

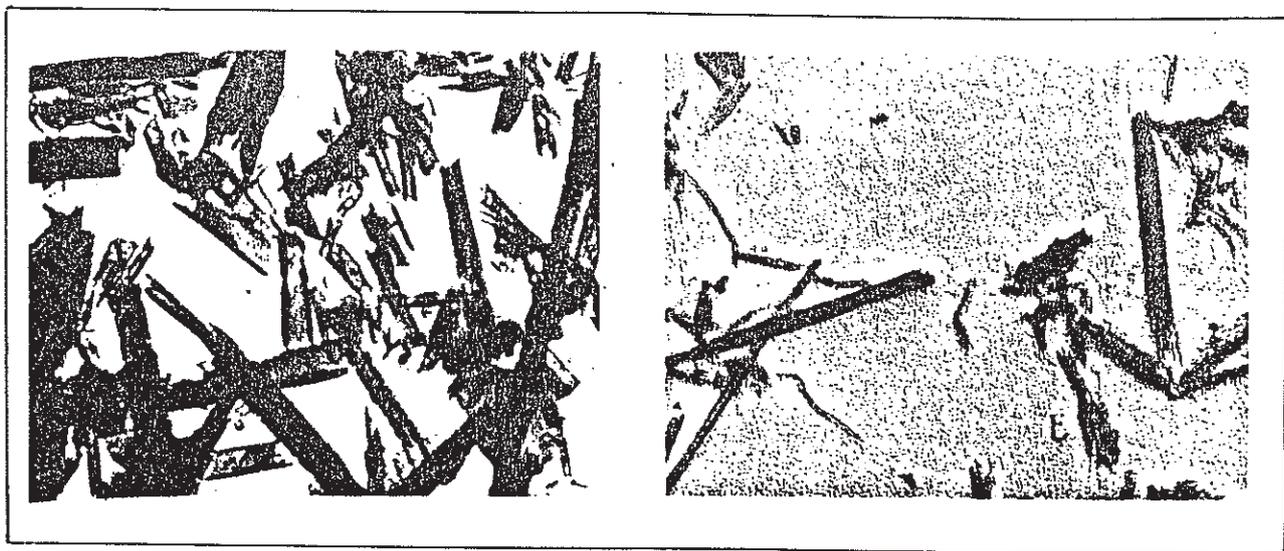


Figure 6 : Cliché de l'halloysite massive (34)

- *cas de l'halloysite fluidale* :

Les particules de l'échantillon se présentent sous la forme de pellicules très fines, aux bords plus ou moins enroulés, assez irréguliers, mais certaines se rapprochent des hexagones de la kaolinite.

- *cas de l'halloysite fibreuse* :

Un mélange d'hexagones très fins et très nets de kaolinite et de pellicules sensiblement rectangulaires dont les bordures longitudinales sont légèrement recroquevillées. On n'y trouve pas de "tubes" mais ce début d'enroulement semble en être l'amorce. Cette roche serait un kaolin détritique, en évolution vers l'halloysite.

BATES et ses collaborateurs (1) ont montré, lors de l'étude au microscope électronique de l'halloysite, seulement des tubes qui sont parfois plus ou moins déroulés ou desquamés.

D'après CAILLÈRE (5), l'halloysite se présente sous forme tubulaire avec des diamètres extérieurs ne dépassant guère 1000Å.

Les conditions d'observation sous vide ne permettent pas d'observer ce minéral à l'état hydraté car il perd facilement son eau pour passer à l'état de métahalloysite.

SUDO et TAKAHASHI (16) ont étudié des états de cristallinité des halloysites, sur des échantillons provenant de l'altération de tufs vitrifiés :

Les diffractogrammes et les courbes d'analyse thermique des échantillons sont classés dans un ordre de cristallinité décroissant, depuis les échantillons bien cristallisés jusqu'aux échantillons les plus mal cristallisés. La température de la réaction endothermique principale varie d'un échantillon à l'autre entre 570°C et 518°C. L'organisation cristalline diminue quand la hauteur et la surface du pic de la réaction endothermique principale diminuent.

SUDO et TAKAHASHI (16) estiment que l'empilement plus ou moins désordonné des feuillets peut être lié aux divers degrés de cristallinité.

L'empilement des feuillets pourrait se faire suivant les 3 axes, alors que la plupart des auteurs (2, 44) estiment que le désordre se fait suivant l'axe (b) seulement.

L'examen de la kaolinite au microscope électronique montre que les minéraux se présentent sous forme de plaquettes parfaitement hexagonales, dont le contour est extrêmement fin et net. Leurs dimensions varient en moyenne de 0,05 à 0,5 μm . Les cristaux peuvent manifester des altérations plus ou moins marquées (cliché figure 7).

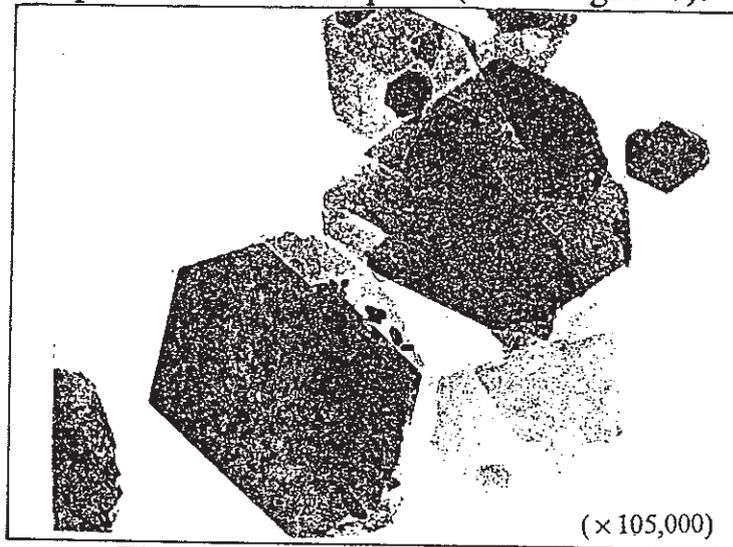


Figure 7 : Cliché de la kaolinite (16) .

L'analyse thermique différentielle (34) de l'halloysite et celle de la kaolinite (figure 8).

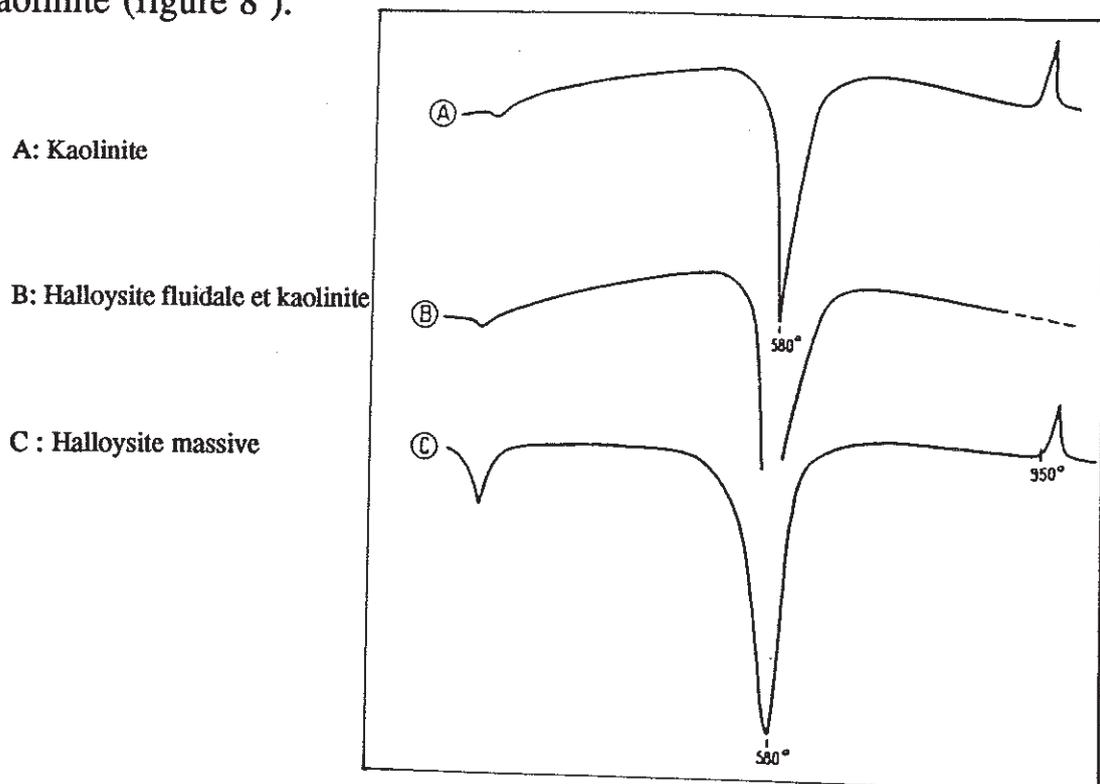


Figure 8 : Courbes thermiques différentielles de kaolinite et de l'halloysite(Les Eyzies , Dordogne) (34)

L'existence d'un petit crochet aigu (c) endothermique correspond au départ de l'eau adsorbée.

Cette étude montre que la différence entre l'halloysite et la kaolinite correspond à une déshydratation importante à 100 °C de l'halloysite par rapport à la kaolinite.

II-1-2 Etude expérimentale

L'appareil utilisé est un microscope électronique à transmission de type JEOL 100 C*. L'étude est faite directement sur l'échantillon sans aucun traitement préalable.

II-1-3 Résultats et discussions

Les clichés sont obtenus au grossissement 50000 (figure 9).
On distingue parfaitement trois formes de cristaux :

- des tubes plus ou moins longs
- des plaquettes hexagonales
- des débris (particules de petites tailles)

D'après le cliché n° 1, on observe une grande majorité de cristaux de formes tubulaires, de longueurs variables, de diamètres variables (0,15 μm environ) et de centre creux où les molécules d'eau seraient situées.

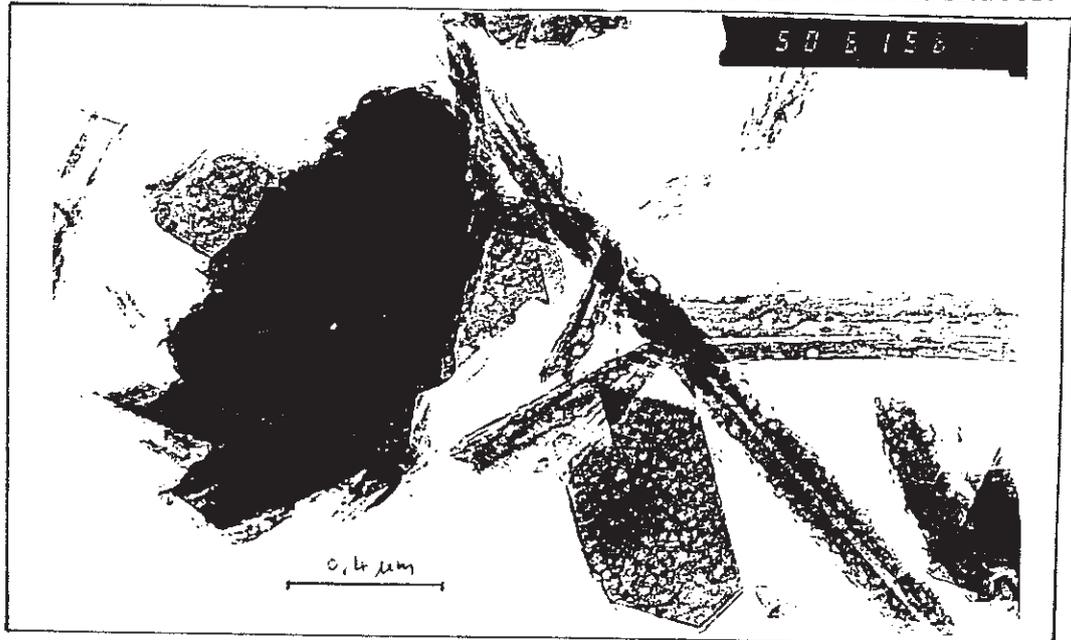


Figure 9 : Cliché n° 1 de l'halloysite étudiée (Gx 50000)

* Cette étude a été réalisée au Département de Physique, Faculté des Sciences de Limoges

BRINDLEY (2) explique ainsi ce phénomène : les feuillets seraient soumis à des tensions ; la couche octaédrique a un réseau légèrement inférieur à celui de la couche tétraédrique. Les feuillets sont écartés par la présence de molécules d'eau, l'interaction des feuillets est faible, donc ils s'enroulent en "tubes".

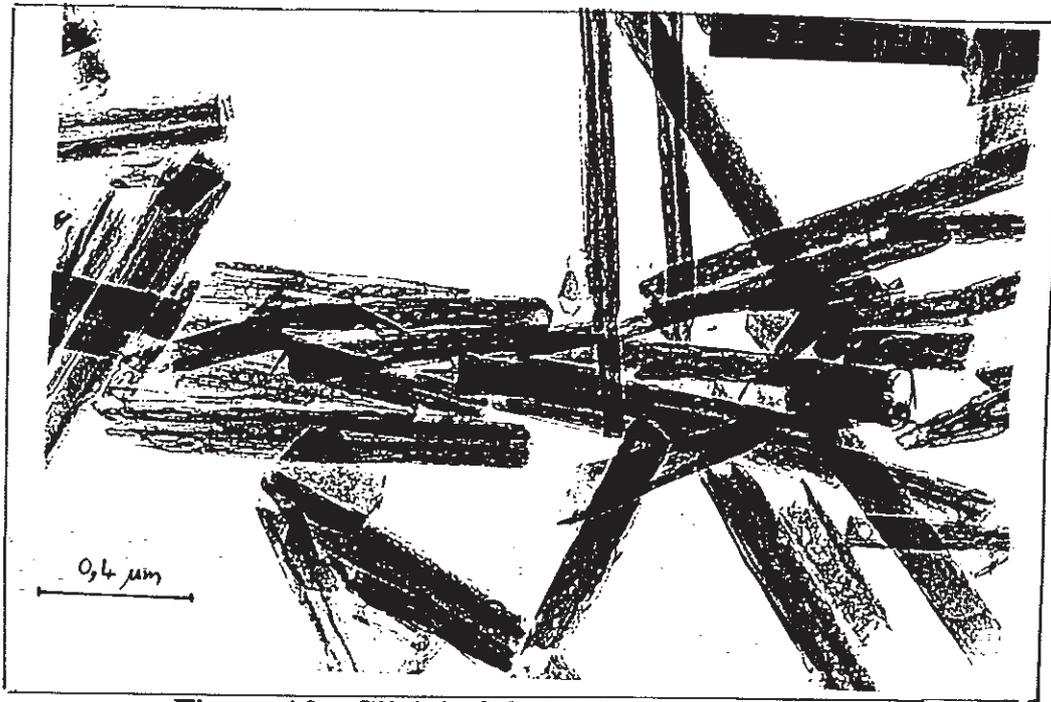


Figure 10 : Cliché n° 2 de l'halloysite étudiée

On observe sur le cliché n°2 la présence de tubes et de plaquettes hexagonales de contours nets et extrêmement fins ; les plus fines de ces plaquettes sont presque transparentes aux électrons et de dimensions variables. Ces plaquettes pourraient être de la kaolinite.

D'après KULBICKI (34), l'halloysite est toujours associée à la kaolinite; les différences observées dans la forme des particules seraient liées aux conditions dans lesquelles s'est effectuée la cristallisation du gel silico-alumineux. Deux cas pourraient expliquer ce phénomène.

1^{er} cas :

Le gel silico-alumineux a cristallisé sans germe. Dans ces conditions, les feuillets qui se sont formés se sont enroulés au fur et à mesure de leur croissance conformément à l'hypothèse de BATES (1), en donnant les classiques tubes de l'halloysite.

2^{ème} cas :

Les paillettes de kaolinite ou de mica ont souvent servi de support à la cristallisation ; l'accroissement des germes s'est fait soit en longueur, dans

le plan des feuillets primitifs, ce qui constitue l'halloysite fluidale (kaolin crayeux des Eyzies), soit en épaisseur par formation de nouveaux feuillets (cas de formation de la kaolinite).

Des débris ou des bâtonnets et des particules de petites tailles par rapport aux tubes sont enfin observés sur l'échantillon analysé (cliché n°3 figure 11).



Figure 11 : Cliché n° 3 de l'halloysite étudiée (Gx 33800)

Ceci peut s'expliquer par la désagrégation des tubes qui se termine par l'apparition de petites particules.

Cette désagrégation pourrait résulter, soit de la déshydratation des échantillons après leur extraction, soit de l'évolution de la roche dans son gisement.

On remarque aussi sur les clichés (annexe n°1) des masses opaques aux électrons, probablement des particules qui sont restées groupées en amas sur le porte-objet.

Pour compléter l'étude au microscope électronique, on fait appel à la diffraction des RX permettant de préciser les interprétations précédentes.

II-2 Diffraction des Rayons X

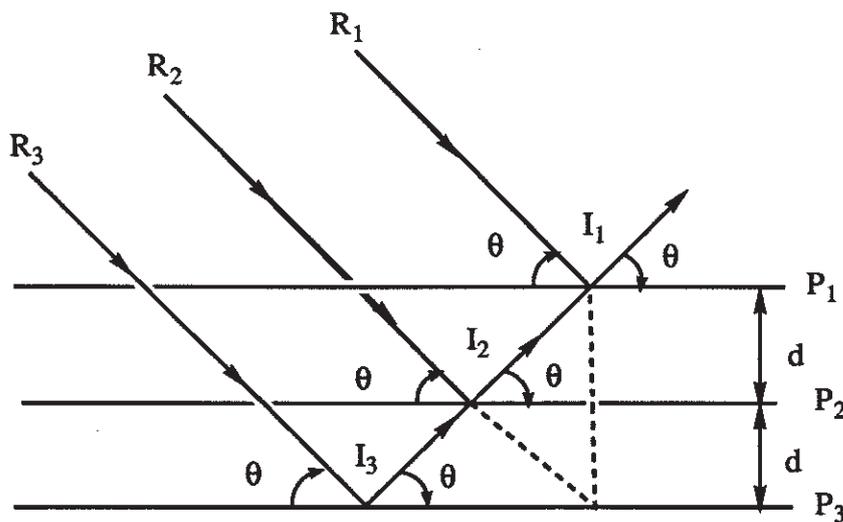
II-2-1 Etude bibliographique

Le principe repose sur la diffraction d'un faisceau de rayons X sur les plans réticulaires de la structure du minéral argileux analysé.

L'étude d'un cristal ou d'une poudre permet de déterminer les paramètres cristallins. Il est possible de faire des analyses qualitatives et quantitatives.

Quand un faisceau d'électrons animé d'une vitesse suffisante tombe sur une surface métallique, il se produit un rayonnement de courte longueur d'onde λ appartenant à la gamme des RX.

C'est à Bragg que l'on doit la formule simplifiée qui lie la longueur d'onde des rayons X, l'équidistance des plans du cristal et l'angle d'incidence θ .



$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Figure 12 : Schématisation de la loi de BRAGG

L'analyse diffractométrique s'établit à partir de diagrammes de diffraction des rayons X ou diagrammes de poudres.

La connaissance des équidistances principales (d) et des intensités des raies les plus intenses doit permettre l'identification du minéral en

comparant les données ainsi établies avec les diagrammes types publiés dans la littérature. Ainsi, chaque minéral argileux présente un diagramme de rayons X tout à fait caractéristique qui permet de le reconnaître facilement (3).

Mais dès qu'on a affaire à des mélanges ou à des cas anormaux, cette méthode ne suffit plus.

SOMA et CHURCHMAN (61) ont étudié la composition de surface de quelques halloysites par rayons X avant et après avoir enlevé le fer externe.

La morphologie des particules est influencée par le contenu en fer structural. L'halloysite tubulaire possède très peu de fer de surface.

Cette étude montre aussi que le fer remplace Al en positions octaèdres. On peut donc prédire une augmentation des vides octaèdres et de la capacité d'échange de cations.

Les couches de surfaces seraient soit enrichies, soit appauvries en fer, selon l'environnement chimique de formation du cristal.

WATANABE et SAWADA (67) montrent que l'altération de montmorillonite se manifeste par une formation de petites quantités de l'halloysite selon des réactions de désilicification. Des simulations de profils XRD (X Ray diffractometric) par ordinateur indiquent que l'arrangement interstratifié se fait au hasard avec une composition probable de 70 % de l'halloysite et 30% de smectite, composition qui est confirmée par 75 à 85 % et 15 à 25 % des phases respectivement calculées à partir des spectres IR.

DOUILLET et NICOLAS (16) ont distingué deux types de kaolin des bassins des Charentes :

- type A : cristaux plats et hexagonaux, empilement bien ordonné, raies basales fines et intenses,

- type B : cristaux plats, contours plus ou moins hexagonaux, empilement désordonné, avec un déplacement suivant l'axe (b) et un effet de bande dont l'intensité est inférieure à celle des raies basales.

Ils ont été amenés à considérer qu'il n'existe pas nécessairement de relation entre la morphologie d'un kaolin et le facteur d'ordre et de désordre dans l'empilement des feuillets.

L'analyse au microscope électronique et RX d'une kaolinite tubulaire (BRESIL) étudiée par BRINDLEY et SANTOS (16) montre que l'échantillon se présente en épais faisceaux de fibres qui adhèrent fortement les unes aux autres. Observées séparément, ces fibres ont une apparence de tubes roulés, parfois fendus dans le sens de la longueur ; parfois, elles ont des formes de rubans aplatis ou torsadés. Ces observations pourraient laisser penser qu'il s'agit d'une halloysite, alors que la diffractométrie X montre un spectre de bande diffus d'intensité égale à celle des raies basales entre 17 et 20°, raies intenses et fines caractéristiques d'une Kaolinite.

Cependant, la raie (001) se déplace de 7,17 Å à 10 Å lorsque l'échantillon est traité à l'éthylène glycol, ce qui est une caractéristique des halloysites hydratées.

II-2-2 Etude expérimentale

- Première méthode :

Nous avons utilisé un diffractomètre Philips PW 1730 utilisant la longueur d'onde ICuKa et composé de :

- un générateur à haute tension,
- un tube (ou lampe) producteur de rayon X. C'est un tube scellé sous vide qui contient un filament de tungstène constituant la cathode et une plaque métallique constituant l'anticathode,
- un filtre pour isoler la raie ka du cuivre,
- un porte échantillon (en verre ou en quartz).

La poudre est déposée sans traitement préalable sur le porte échantillon autour duquel tournent la source de RX et le détecteur.

Le bombardement des atomes de la plaque métallique (anticathode de cuivre) par les électrons (produits par la cathode et accélérés par le générateur) est à l'origine du départ des électrons de la couche K de la cible. Le retour à l'état stable de l'atome se fera par la descente d'un

électron situé sur la couche supérieure. Cette phase de repos se traduit par l'émission d'une radiation. C'est ainsi que sont produits les RX. Le faisceau diffracté de RX est analysé au niveau du détecteur (compteur RX) qui répond en émettant des pics caractéristiques de la maille cristalline.

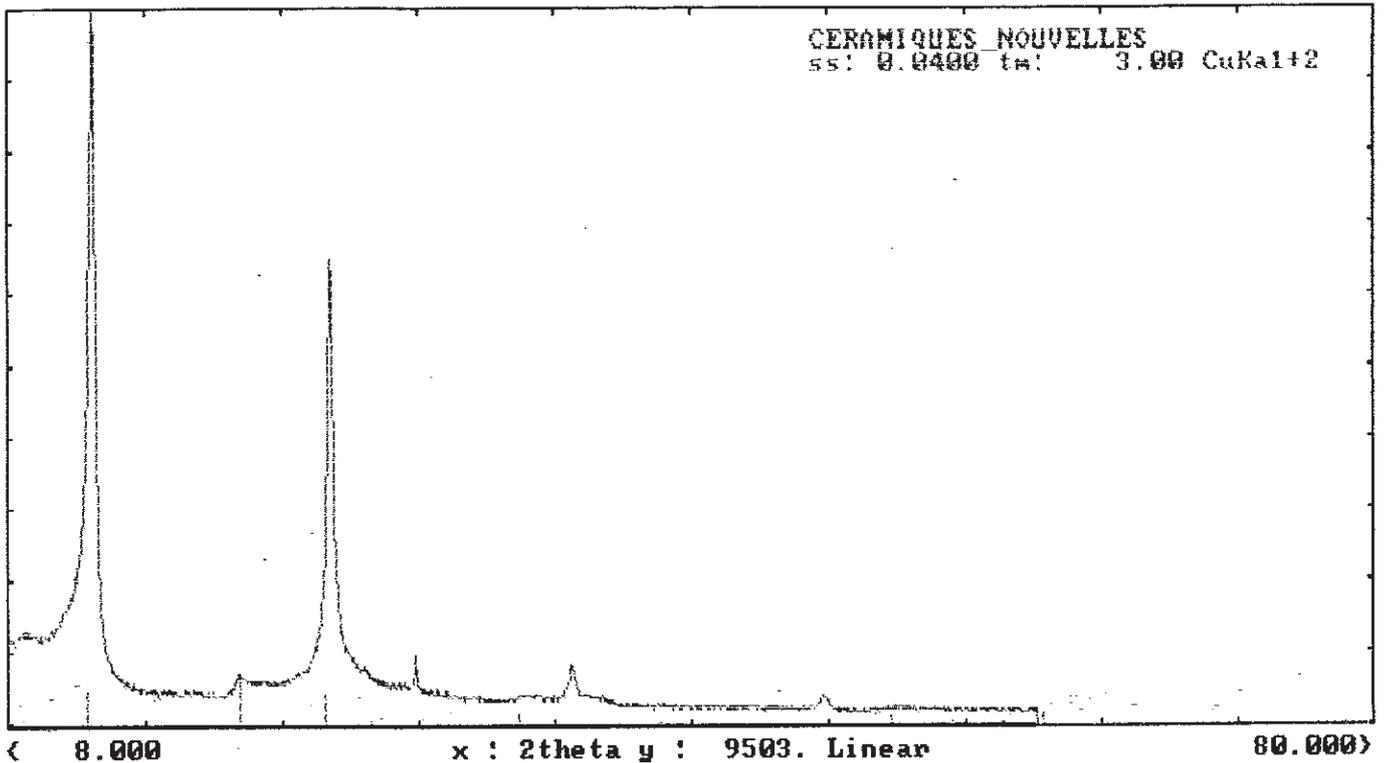
Le diffractomètre est relié à un ordinateur qui assure l'acquisition, et le stockage des données. Nous obtenons les résultats sous forme de spectre ou diffractogramme (figure 13). Les spectres ont été étudiés pour une valeur de 2θ entre 8° et 80° , puis traités par les programmes DIFFAC / AT et comparés avec les spectres de référence décrits dans J.C.P.D.S. (the Joint Committee on Powder Diffraction Standards)* (voir annexe n° 2).

D'après les diffractogrammes obtenus, on constate la présence de deux types de l'halloysite référencés dans la littérature sous les numéros suivants :

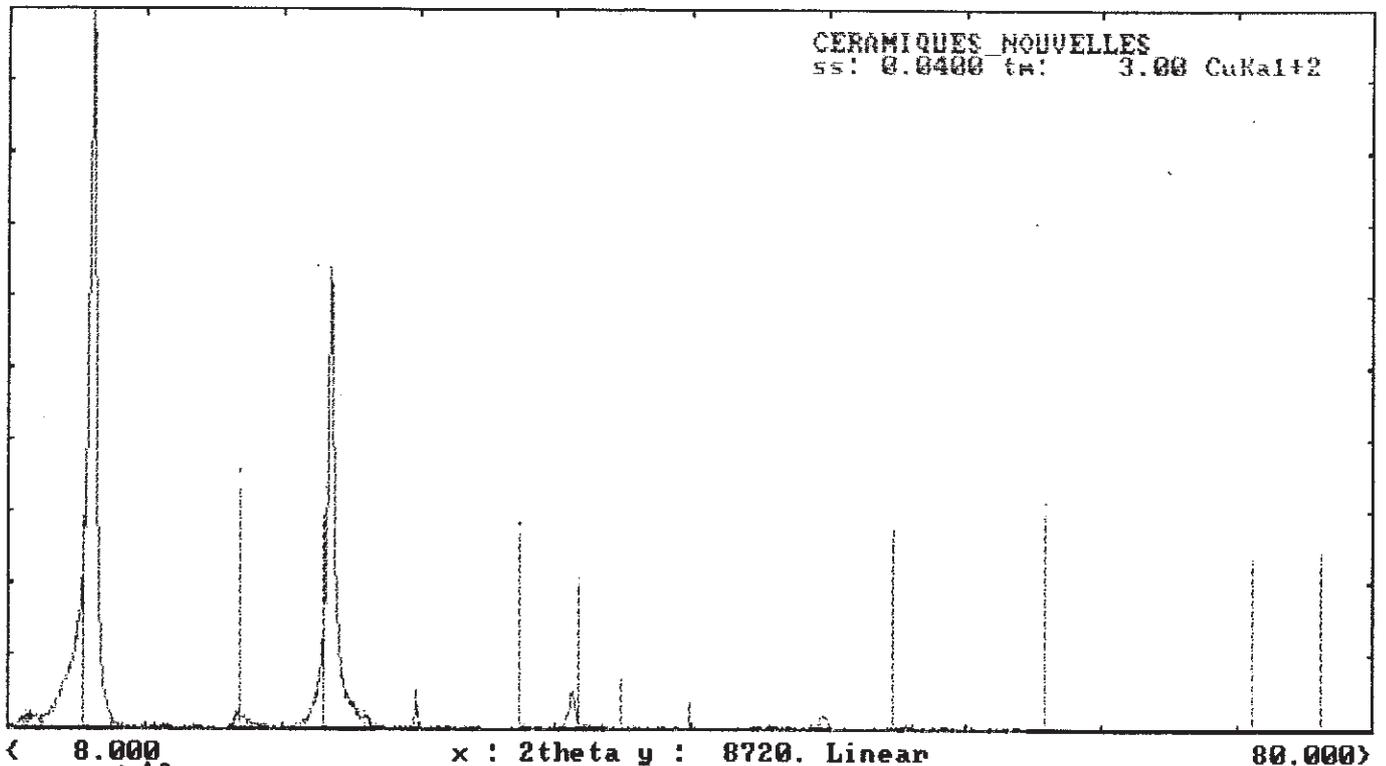
- 9-0451 et 29-1489 pour l'halloysite hydratée
- 9-0453 et 29-1487 pour l'halloysite déshydratée

Ces résultats confirment les observations au microscope électronique (figures 9,10 et 11).

* Les études cristallographiques ont été effectuées à la Faculté des Sciences de Limoges , Laboratoire de Cristallographie.



29-1487 Al2Si2O5(OH)4 Halloysite A



$d = 1.20 \text{ \AA}$
 $d = 0.451$
 27-1487 Al₂Si₂O₅(OH)₄ Halloysite A
 29-1487 Al₂Si₂O₅(OH)₄ Halloysite A

1,20 Å°

Figure 13 : Diffractogramme de l'halloysite étudiée

Pour compléter ces résultats, nous avons fait appel à une autre méthode qui consiste à éliminer les impuretés et orienter les cristaux afin d'améliorer l'identification des diffractogrammes d'une part, mais surtout à voir si le pic à 7Å ne correspond pas à la présence de la kaolinite.

- *Deuxième méthode* :

Elle consiste en une préparation particulière de l'échantillon qui a pour but d'orienter les cristaux selon une direction privilégiée. Elle repose sur le fait que la plupart des minéraux argileux se présentent en particules de forme aplatie. Cette méthode, est plus spécialement appropriée aux kaolinites qui sont des cristaux qui sédimentent à plat (annexe n°2), aurait pour but de confirmer nos observations au microscope électronique (figure 10).

- Conditions opératoires :

- Préparation de l'échantillon* (annexe n° 2).

On dépose sur une lame une mince pellicule d'argile constituée de particules orientées selon leur plan de clivage. Ensuite la lame est exposée aux rayons X perpendiculairement aux faisceaux.

- Appareil utilisé ** : INEL, détecteur CPS 120

Détecteur courbe à localisation type DEBYE-SCHERRER avec échantillon plan .

On travaille dans une zone fixe : 10 à 1,5 d (Å)

Longueur d'onde : $\lambda = 1,54$

Temps de pose : 1200 secondes

II-2-3 Résultats et discussions

Le diffractogramme correspondant est représenté sur la figure 14. Pour notre interprétation, nous n'avons tenu compte que des raies dont les intensités sont importantes. Les distances réticulaires (d) sont les suivantes:

d(Å) : 7,22 3,60 2,37 1,29

*Préparation de l'échantillon d'après J.P DUTREUIL, Faculté des Sciences Limoges, Dép. de Géologie

** L'étude diffractométrique a été réalisée à L'E.N.S.C.I., (Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle) Limoges.

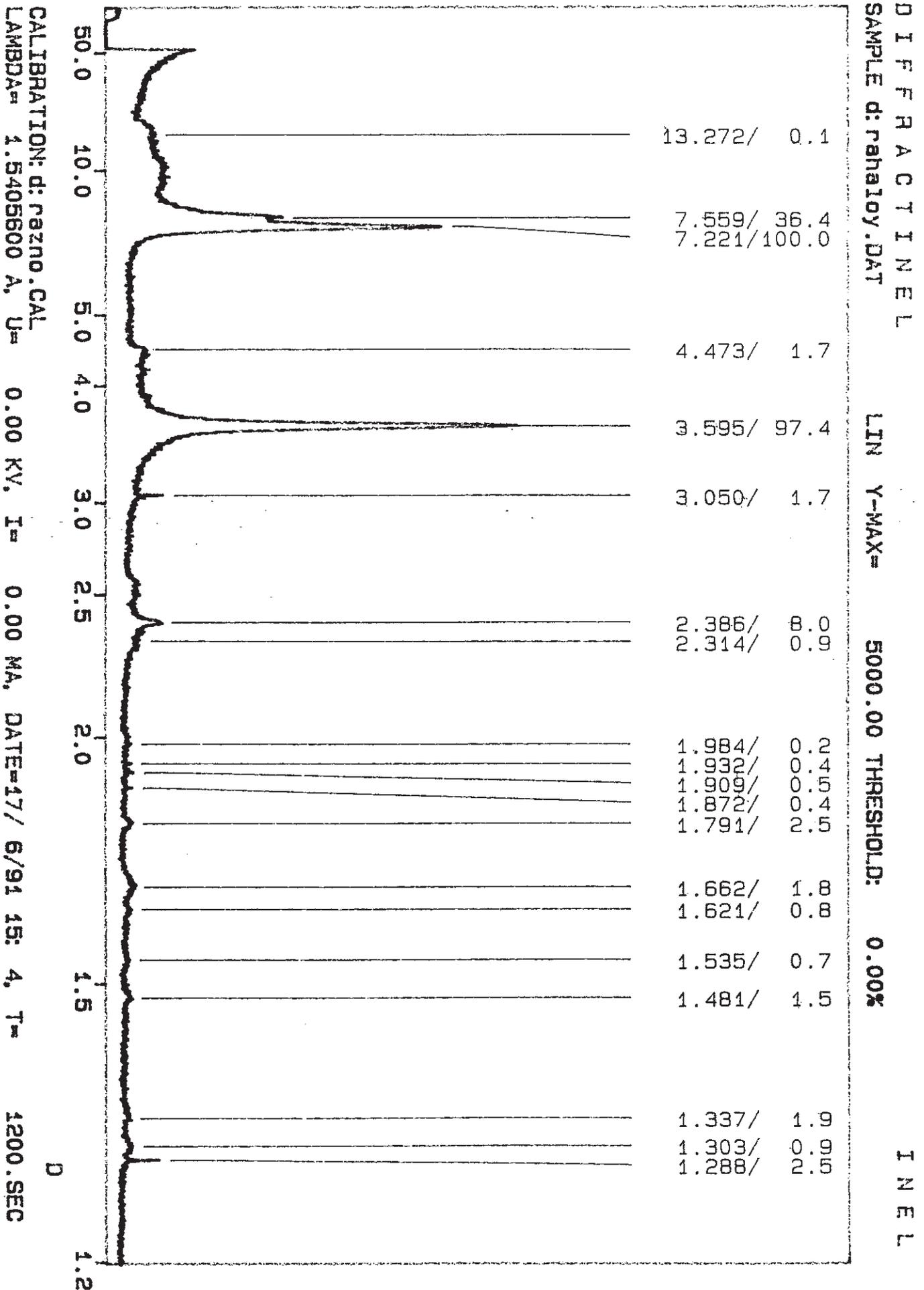


Figure 14 : Diafractogramme de l'halloysite étudiée

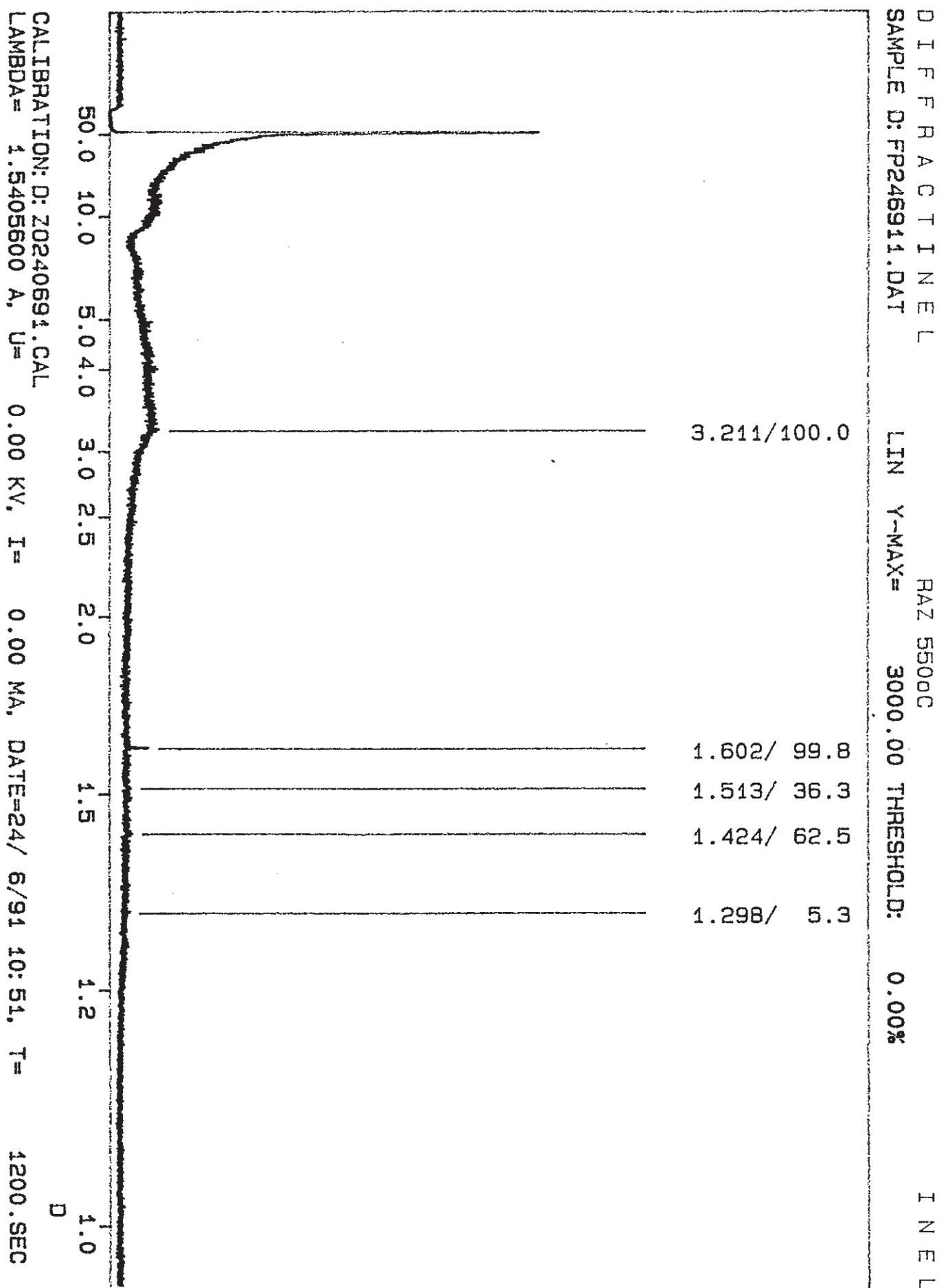


Figure 15 : Diafractogramme de l'halloysite étudiée à 550 °C

Kaolinite								
<i>d</i> (obs.)	<i>I</i>	<i>d</i> (calc.)	<i>hkl</i>	<i>d</i> (obs.)	<i>I</i>	<i>d</i> (calc.)	<i>hkl</i>	
7.16	10 +	7.14	001	1,489	8	1,490	060	
4.46	4	4.47	020				1,488	331
4.36	5	4.36	110				1,485	331
4.18	5	4.172	111	1,452	4	1,455	332	
4.13	3	4.120	111				1,453	153
3.845	4	3.842	021				1,452	330
3.573	10 +	3.571	002	1,429	4	1,428	005	
3.372	4	3.372	111	$a = 5,146, b = 8,946, c = 7,388 \text{ \AA}$ $\alpha = 91,7^\circ, \beta = 104,7^\circ, \gamma = 89,8^\circ$				
3.144	3	3.147	112					
3.097	3	3.096	112					
2.753	3	2.750	022	Halloysite 7 Å				
2.558	6	2.562	130					
2.526	4	2.561	201					
2.491	8	2.531	131	001	<i>d</i> (obs.)	<i>I</i>	<i>d</i> (calc.)	
2.379	6	2.497	131	001	7.41	6	7.21	
2.338	9	2.488	200	02, 11	4.43	10	4.460	
2.288	8	2.381	003	002	3.603	4	3.607	
2.186	3	2.340	202	13, 20	2.562	4	2.575	
2.131	3	2.335	131	003	2.405	1	2.405	
1.989	6	2.292	131	15, 24, 31	1.680	2	1.685	
1.939	4	2.183	201	06, 33	1.484	5	1.487	
1.896	3	2.128	023	Halloysite 10 Å				
1.839	4	1.992	203					
1.781	4	1.985	132					
1.662	7	1.938	132	<i>d</i> (obs.)	<i>I</i>	<i>hkl</i>		
1.619	6	1.895	133	10,1	10	001		
1.584	4	1.843	133	4,46	8	20, 11		
1.542	5	1.834	202	3,40	5	003		
		1.785	004	2,56	5	20, 13		
		1.665	204	2,37	3	04, 22		
		1.662	133	2,23	3			
		1.662	151	1,67	3	24, 15, 31		
		1.620	151	1,48	5			
		1.619	133					
		1.587	134					
		1.548	224					
		1.543	134					
		1.541	313					
		1.536	203					

Tableau 4 : Diagrammes de diffraction des rayons X (2)

En comparant les valeurs expérimentales avec les données théoriques citées dans la littérature (2) et rapportées dans le tableau 4, il est possible de proposer les conclusions suivantes :

L'absence de la raie à 10 Å, correspond à la déshydratation de l'halloysite au cours du protocole opératoire (l'échantillon est chauffé à 60°C pendant 12 h), bien qu'on constate un petit épaulement autour de 10Å (figure 14),signale que la destruction n'est peut être pas totale.

Par contre, la présence de la raie 7Å pourrait correspondre, soit à l'halloysite déshydratée, soit à la kaolinite.

Pour compléter ces résultats, nous avons étudié l'influence de la température (550°C) sur notre échantillon. Le résultat obtenu correspond au diffractogramme (figure 15). On constate qu'il y a disparition de la raie à 7Å et 3,34Å, ce qui confirme la présence de la kaolinite.

La raie à 3,34 d(Å) caractéristique du quartz, nous permet de dire que notre échantillon de l'halloysite est dépourvu de quartz qui persiste à 550°C.

Il est nécessaire de compléter les déterminations faites sur les diffractogrammes de poudres par les observations au microscope électronique.

Les résultats obtenus au microscope électronique montrent :

- d'une part, la présence de particules de formes tubulaires de longueurs différentes, empilement désordonné qui correspond à de l'halloysite,
- d'autre part, des particules plates à contours plus ou moins hexagonaux correspondent à la présence de kaolinite dans l'échantillon. Une étude quantitative serait souhaitable pour compléter les résultats obtenus.

II-3 Analyse granulométrique

II-3-1 Etude bibliographique

L'analyse granulométrique représente l'étude statistique de la répartition des particules composant une poudre en fonction de leurs dimensions (68).

La taille d'une particule peut être exprimée au moyen d'un diamètre équivalent. Mais ce diamètre ne suffit pas à lui seul à caractériser une particule lorsque la forme de celle-ci s'éloigne de la sphéricité.

- Méthodes d'analyse granulométrique

Il peut être fait appel à des méthodes d'évaluation directe, mais aussi à plusieurs méthodes (tableau 5) basées sur des phénomènes physiques très variés, notamment la vitesse de décantation, la conductivité électrique, le passage à travers les mailles d'un tamis...

Chaque méthode a sa signification propre, d'autant plus éloignée de la réalité que la morphologie des particules s'éloigne de la sphère. La distribution dimensionnelle vraie ne peut être qu'approchée (43).

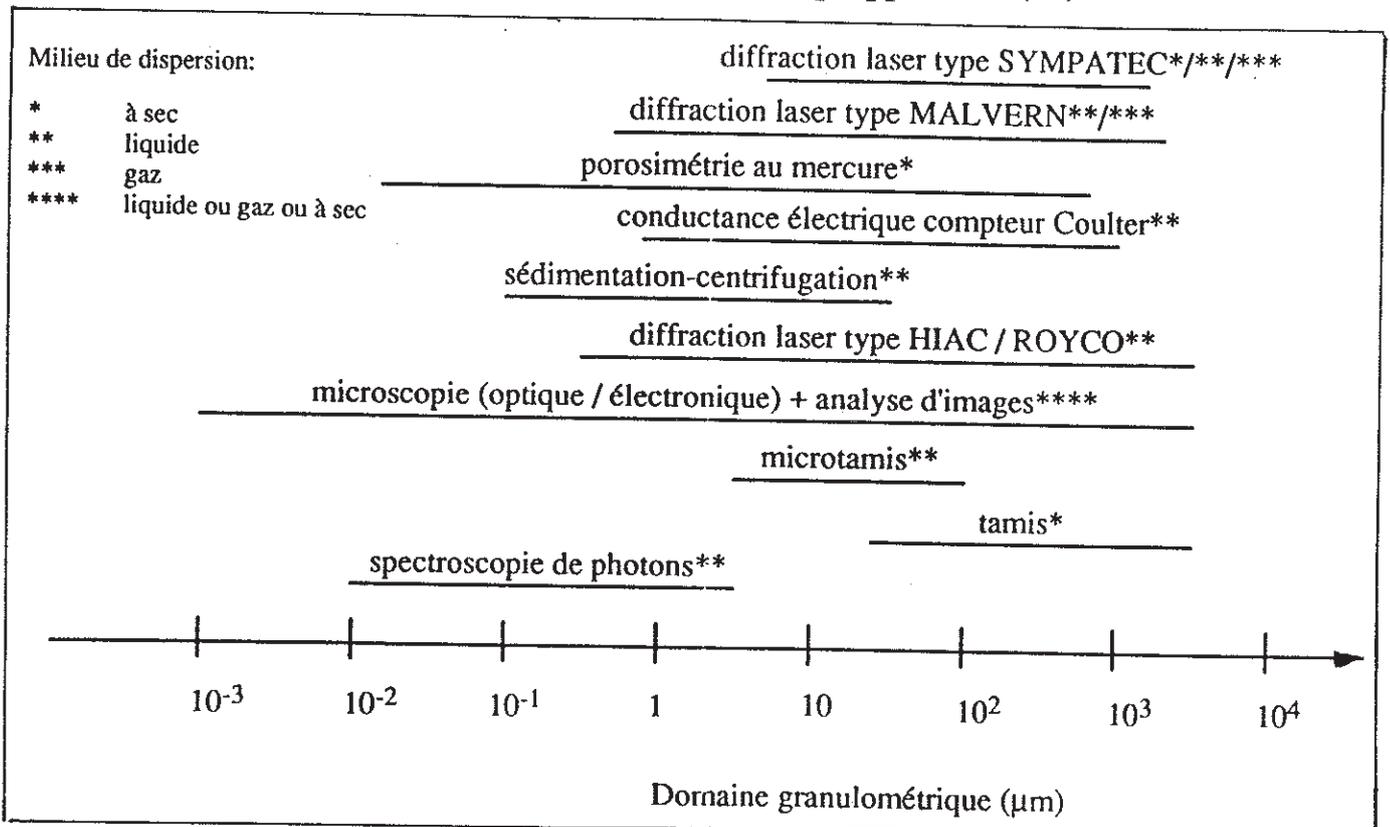


Tableau 5 : Méthodes d'analyse granulométrique et domaines d'application (43)

Les fonctions de distribution et les grandeurs mesurées ne sont pas les mêmes selon le principe mis en oeuvre ; les diamètres équivalents sont alors définis.

- Représentation des résultats

Les résultats expérimentaux sont exprimés par l'histogramme de fréquence ou courbe cumulée qui permet de déduire la moyenne, la médiane, le mode, les taux de passant, à une taille donnée.

La distribution normale est la représentation la plus générale (droite de Henry), avec la taille en abscisse et la fréquence en ordonnée. La poudre peut être représentée par d_{50} et σ (écart-type). Le diamètre moyen (d_{50}), le diamètre maximum (d_{95} pris à 95 %) sont des indices commodes pour comparer les produits.

Le coefficient de HAZEN ou coefficient d'uniformité (CH), d_{60}/d_{10} permet d'exprimer la dispersion de la distribution.

II-3-2 Etude expérimentale

- Appareil

L'étude granulométrique a été réalisée par tamisage. Cette étude est effectuée par la technique des tamis vibrants superposés sur un appareil de type Tamisor.

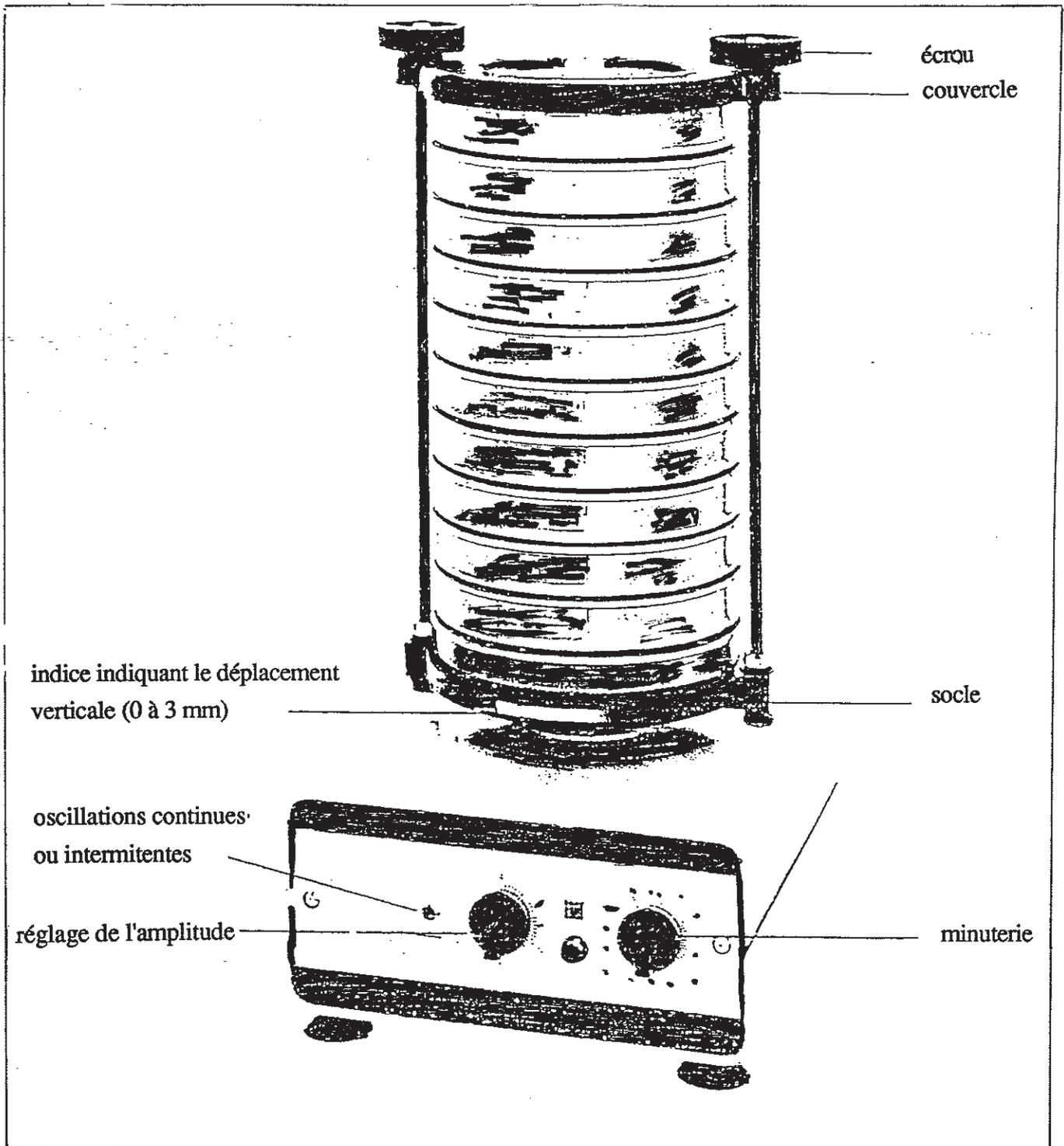


Figure 16 : Schéma de l'appareil de tamisage

- Conditions opératoires :

Tamiseur	: marque tamisor
Tamis	: 315, 250, 160, 125, 80, 63, 40
Amplitude des vibrations	: 70
Durée de l'analyse	: 10 minutes
Taille de l'échantillon	: 100 g
Répétition de l'essai	: 3 mesures

II-3-3 Résultats et discussions

Le refus de chacun des tamis est pesé au terme de l'analyse. Les résultats sont exprimés par l'histogramme différentiel et par la courbe de pourcentage de refus cumulé en fonction de l'ouverture des mailles. En échelle logarithmique $\% \text{ refus} = f(\log d(\mu\text{m}))$. A partir de cette courbe cumulée (figure 17), le diamètre moyen (d_{50}) ou diamètre théorique de la maille qui refuserait 50 % en masse de l'échantillon étudié est déterminé, ainsi que les diamètres homologues (μm) (d_{10} et d_{60}).

Le coefficient de Hazen d_{60} / d_{10} qui est calculé exprime l'étendue du spectre des tailles.

Ouverture des tamis en (μm)	masse en (g) de poudre retenue			moyenne des essais	% cumulé
	1 ^{er} essai	2 ^{ème} essai	3 ^{ème} essai		
315	0,20	0,40	0,50	0,37	0,37
250	0,28	0,96	0,69	0,64	1,01
160	2,57	1,72	2,51	2,26	3,27
125	9,00	14,84	13,17	12,34	15,61
80	27,37	32,66	31,80	30,61	46,22
63	33,98	28,57	33,85	32,13	78,35
40	19,71	19,68	15,85	18,41	96,76
fond	6,10	0,27	1,43	2,60	99,36

Tableau 6 : valeurs expérimentales obtenues

Histogramme de fréquences

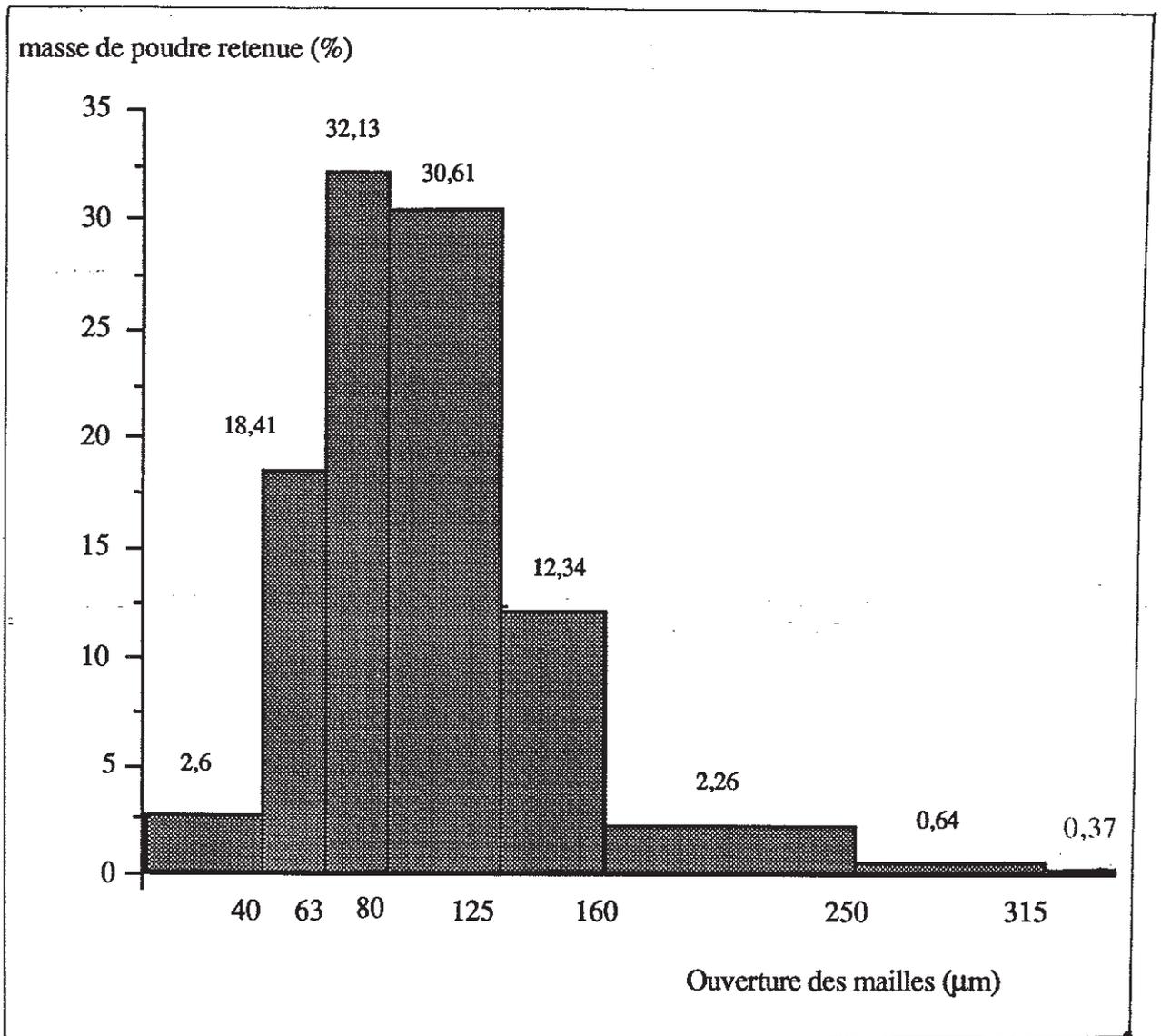


Figure 17 : Histogramme différentiel

La distribution granulométrique suit la loi normale $N(90 ; 41,70)$ de moyenne 90 et d'écart-type 41,70. Ce résultat est confirmé par le test statistique de khi-deux (annexe n°3).

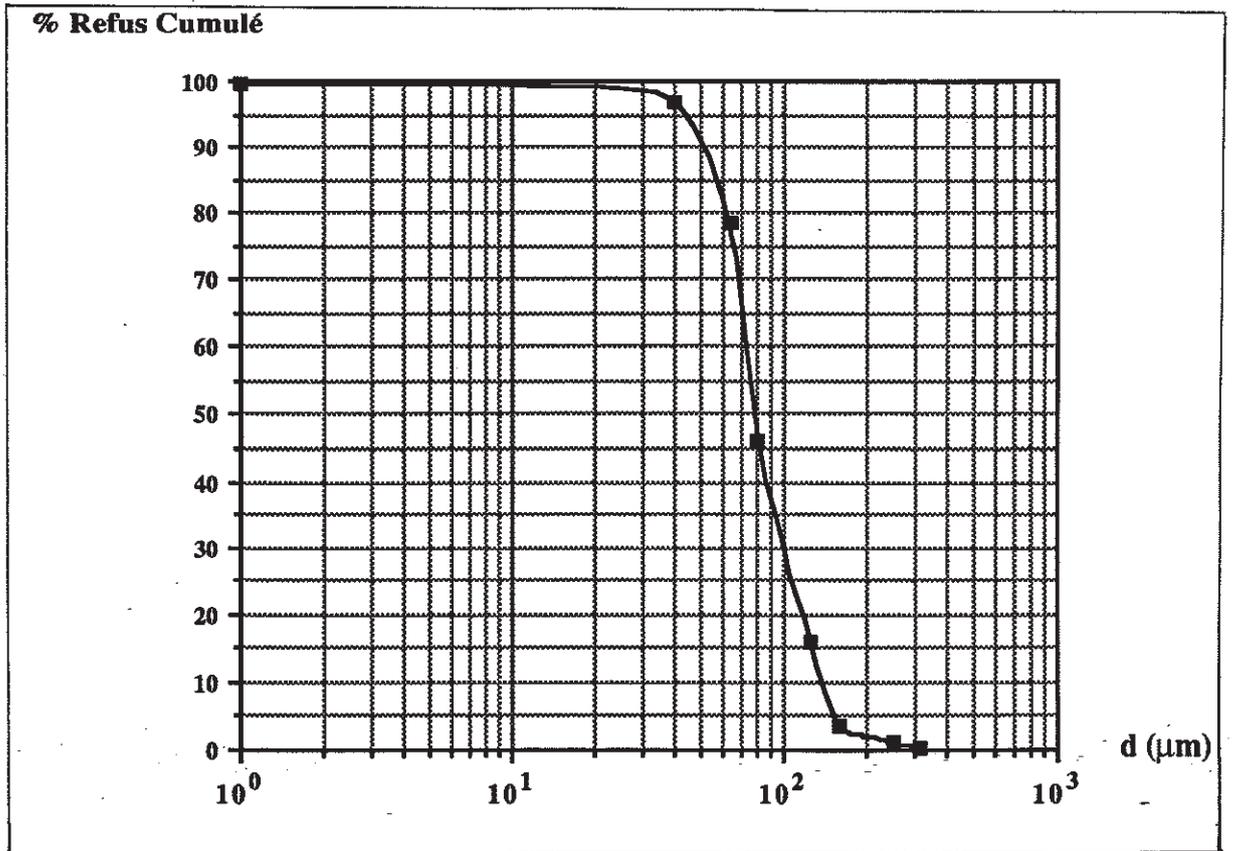


Figure 18 : Courbe cumulée

-Interprétation :

Les diamètres moyens déterminés graphiquement et le coefficient de Hazen obtenus à partir de la courbe précédente sont les suivants :

d₁₀ : 150 µm

d₅₀ : 80 µm

d₆₀ : 70 µm

CH : coefficient de Hazen : 0,47

Le coefficient de Hazen est éloigné de l'unité. Il exprime une dispersion autour de la valeur moyenne, compatible avec les exigences de la formulation et de la fabrication puisque sa valeur est comparable à celle d'un lactose utilisé comme excipient de compression directe, le pharmatose DCL11 (43).

Remarque : le tamisage surestime la taille des particules par rapport aux résultats obtenus au microscope électronique, dû à la formation d'agrégats et à la finesse du produit d'où l'inaptitude de cette méthode à rendre compte de la taille des particules.



III- ETUDE RHEOLOGIQUE ET MECANIQUE

Les poudres sont des systèmes polyphasiques hautement hétérogènes. Elles sont constituées tout à la fois de particules solides, de gaz et de phases liquides présentées sous forme adsorbée ou capillaire (30). On ne peut les classer dans aucun des états solides, liquides ou gazeux classiquement admis, ni se contenter d'utiliser les concepts de la mécanique des fluides ou de la physique du solide pour comprendre les phénomènes mis en jeu ou résoudre les problèmes de leur mise en oeuvre (14).

Le comportement rhéologique des poudres peut être étudié à travers leur réarrangement ou leur déformation sous l'effet d'une contrainte.

III-1 Facteurs influençant la rhéologie des poudres

- Densité vraie

Elle caractérise l'espèce moléculaire, garantit l'identité chimique globale à l'intérieur d'une même famille. Sa mesure se fait grâce au pycnomètre à hélium. L'échantillon de l'halloysite étudié a une densité vraie répondant à celle citée dans la littérature (entre 2,40 et 2,63). Elle est de 2,435 (g/cm³). Sa mesure est faite au multipycnomètre Quantachrome* (annexe n° 4).

- Densité apparente

Elle renseigne sur l'aptitude des poudres au réarrangement, sous l'effet de vibrations ou de tassements. En effet, la mesure du volume apparent d'une poudre peu tassée est révélatrice des difficultés des particules à s'organiser sous le seul effet de la pesanteur. Si l'arrangement spontané est compact, c'est que les particules ont la mobilité suffisante pour bien s'empiler (43).

Ce phénomène est à la base de la volumétrie (voir partie cinétique de tassement).

* Cette mesure a été réalisée au laboratoire de mesures physiques (RHONE POULENC RORER).

- Structure atomique et composition chimique

Ces deux facteurs interviennent dans le comportement rhéologique de la poudre. Ils sont inhérents à la substance et contrôlent (21) :

- la déformation du matériau dans les phénomènes de compression
- les propriétés électriques des particules élémentaires. Elles ont une influence sur les forces d'attraction entre particules et, de ce fait, sur l'écoulement ainsi qu'il sera vu plus loin.

- Porosité

La porosité est définie comme le rapport du volume des vides ou des pores V_p au volume total V_t ou volume apparent du matériau. Elle s'exprime en pourcentage (37).

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_t}$$

On distingue la porosité *intraparticulaire* (volume des pores internes aux particules) de la porosité *interparticulaire* (espaces vides entre les particules).

Une poudre présentant une grande porosité interparticulaire est généralement très compressible (10).

- Surface spécifique

La surface spécifique S_p ou aire massique correspond à la surface totale développée par les particules d'une poudre, par unité de masse (20).

$$S_p = \frac{\text{Surface totale}}{\text{masse}} \quad (\text{m}^2/\text{g})$$

Sa détermination est réalisée par la méthode de B.E.T basée sur l'adsorption physique des gaz (krypton, azote...) en une monocouche. La valeur de la surface spécifique est liée à la forme, à la taille et à la porosité des particules.

L'analyse de la surface spécifique au cours de la compression permet d'apprécier d'une part la fragmentation, d'autre part la pression à laquelle se fait l'adhésion particulaire (43).

- Forme des particules

La forme des particules affecte au premier chef les propriétés rhéologiques des poudres, les aiguilles ou particules anguleuses s'écoulant plus difficilement que les particules sphériques ou ovales.

Ce phénomène réside dans le fait que pour une même valence, la sphère développe la plus petite surface, donc la possibilité d'un seul point de contact entre deux sphères. D'autres formes (par exemple un parallélépipède rectangle de même volume) présentent une surface plus importante, donc des surfaces de contact plus étendues.

- Taille et granulométrie

La taille des particules influence le comportement global des matériaux pulvérulents.

En règle générale, les particules de taille importante présentent une vitesse d'écoulement supérieure à celle de taille inférieure puisque l'attraction de la pesanteur varie avec le cube du diamètre de la particule. Cette affirmation n'est valable que pour des particules équidimensionnelles.

De nombreux travaux ont mis en évidence l'existence d'une taille "optimale" des produits pour laquelle la vitesse d'écoulement est maximale. En dessous de cette taille critique, les particules ont tendance à se coller entre elles ou à adhérer à la surface qui les supporte.

Toutefois, si ce concept de dimension "critique" est valable pour les produits purs, les mélanges de poudres utilisés en fabrication sont beaucoup plus complexes. La granulométrie joue alors un rôle primordial, l'introduction de petites particules sphériques dans un amas de grosses particules anisométriques améliore l'écoulement de celles-ci.

- Humidité

L'humidité est un des facteurs essentiels de l'irrégularité d'écoulement des poudres gênant leur transport et leur stockage. Elle peut favoriser l'écoulement par effet lubrifiant mais peut aussi s'y opposer au delà d'une certaine valeur limite.

Le problème d'adsorption d'eau sur les poudres est un problème de quantité de surface et de propriétés physico-chimiques des surfaces.

- *Electricité statique*

En technologie des poudres, des phénomènes d'électricité statique peuvent apparaître à chaque fois que les particules sont mises en mouvement et entrent en contact, soit avec d'autres particules voisines, soit avec la paroi du récipient qui les contient.

En effet, l'électricité statique accumulée sur les particules peut être responsable de l'encrassement des broyeurs, de l'obturation des mailles des tamis, de l'irrégularité d'écoulement et de l'inhomogénéité d'un mélange de poudres. Ces manifestations indésirables de l'électricité statique sont la résultante de forces d'interactions entre les particules elles-mêmes ou entre les particules et la paroi de leur support d'écoulement.

- *Structure cristalline*

Dans le cas des solides, l'organisation stérique des molécules peut se reproduire de façon périodique sous la forme d'une maille cristalline, (organisation ordonnée de l'état cristallisé) ; ou de façon anarchique (état amorphe) .

Les types fondamentaux de maille correspondent au système cubique, hexagonal, trigonal, tétragonal, orthorhombique, monoclique et triclinique et la capacité d'un corps à cristalliser dans plusieurs de ces systèmes correspond au polymorphisme.

Certaines propriétés physiques et technologiques des matériaux pulvérulents sont liées à la structure cristalline. Une part importante du comportement global est liée à la nature de l'élément unitaire (43).

- *Texture*

La texture du matériau est l'agencement des particules les unes par rapport aux autres, sous l'effet de diverses contraintes.

Dans le cas de la compression, les propriétés physiques interviennent à différents niveaux et influencent la comprimabilité (coulabilité et compressibilité) de la poudre (15).

III-2 Méthodes d'évaluation de la rhéologie des poudres

Ces méthodes consistent à évaluer les propriétés rhéologiques du matériau sous l'effet d'une contrainte.

- si la valeur de la contrainte est la seule gravité exercée par les particules du lit de poudre, la propriété appréhendée est la coulabilité.
- si la valeur de la contrainte augmente, la rhéologie s'exprime en termes de tassement puis de cohésion.

III-2-1 Aptitude à l'écoulement

La première qualité requise par un mélange de poudres destiné à la compression, au-delà de l'homogénéité, est une parfaite aptitude à s'écouler dans les trémies d'alimentation. Elle garantit un remplissage régulier des matrices. Elle est seule capable d'assurer cadence et constance de la dose thérapeutique en même temps que le respect des bonnes pratiques de fabrication.

L'écoulement dans une situation donnée est toujours la résultante de la coulabilité propre du matériau mais aussi des conditions d'écoulement (type d'appareil, géométrie et nature de la paroi, conditions extrinsèques). Ceci est vrai dans toutes les situations d'écoulement, qu'il s'agisse de fabrication (vidange d'un silo ou d'une trémie, alimentation gravitaire d'un mélangeur, division en gélules) ou de distribution dans les chambres de compression d'une machine à comprimer... (43) ou de contrôle (tamisage. . .).

III-2-1-1 Ecoulement à travers un orifice

L'essai consiste à mesurer la variation de débit instantané en fonction du temps. Les paramètres influençant l'écoulement des poudres sont directement impliqués dans l'essai. Il s'agit notamment de la géométrie du dispositif, la nature des parois, l'ouverture de l'orifice, la granularité du matériau, l'humidité, la porosité, la densité, la forme et l'état de surface des particules.

Ce type d'essai traduit globalement les facteurs influençant l'écoulement des poudres ; il présente l'inconvénient d'être affecté par les conditions de mise en oeuvre de l'essai et, pour ces raisons, il est

discriminatoire entre les bons et mauvais écoulements mais permet mal une analyse plus nuancée.

Il convient donc de lui attribuer une valeur indicative et comparative, moyennant une maîtrise rigoureuse des conditions opératoires.

III-2-1-2 Détermination angulaire

Les méthodes angulaires permettent de calculer l'angle formé par un tas de poudre après un écoulement à travers un entonnoir par exemple. Un très grand nombre de tests simples peuvent être mis en oeuvre ; selon les dispositifs (figure 19), ils permettent de déterminer les angles de repos, de glissement, de talus, de spatule, de chute, de friction, de roulement (43).

La méthode de l'entonnoir fixe est la plus utilisée. Dans ce cas, l'angle de repos est déterminé à partir de la hauteur du tas de poudre (h) et son rayon (r) par la relation :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{h}{r}$$

Il est d'usage d'admettre que l'écoulement de la poudre est difficile voire impossible lorsque son angle de repos est $> 30^\circ$ (6).

Les indications fournies sont insuffisantes pour prévoir globalement la coulabilité des poudres. Cette méthode représente une analyse partielle et impropre du comportement rhéologique des matériaux pulvérulents et ne doit son développement qu'à sa facilité de mise en oeuvre.

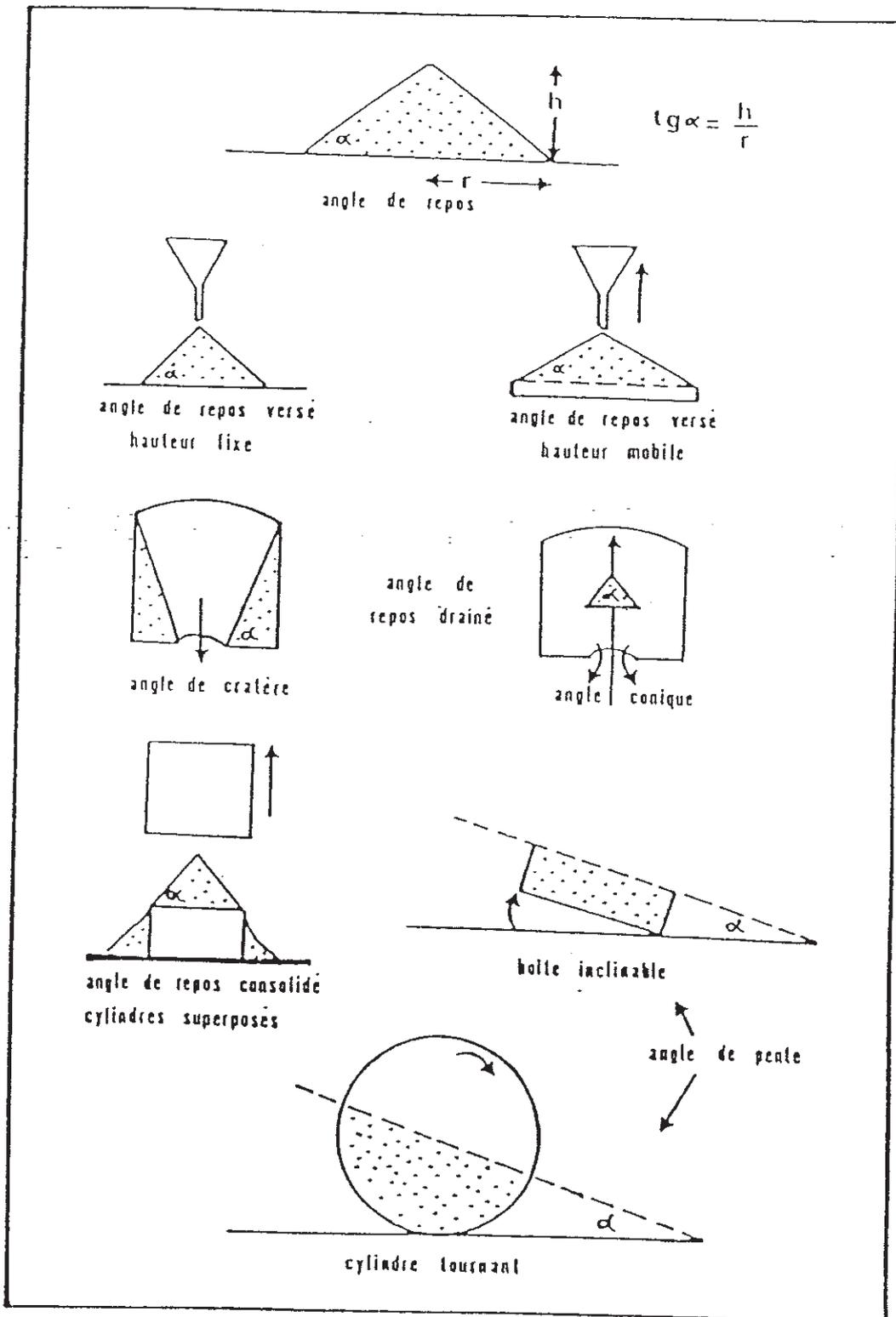


Figure 19 : Principales techniques angulaires (65)

III-2-1-3 Cinétique de tassement de la poudre

III-2-1-3-1 Etude bibliographique

Cette méthode étudie l'évolution de la densité apparente de la poudre, son tassement et la vitesse de réarrangement des particules.

Ce réarrangement est l'image de l'écoulement d'une poudre; plus il est atteint rapidement, meilleur est l'écoulement. Par contre, un réarrangement étalé dans le temps suggèrera des frictions interparticulaires élevées, donc un comportement plutôt cohésif.

La vitesse de réarrangement des particules dépend des frictions interparticulaires et de la porosité du lit de poudre.

Le tassement se fait par chocs verticaux, principe du voluménoètre d'ENGELSMAN, le plus couramment utilisé, qui impose des contraintes à l'édifice pulvérulent. La mesure se fait dans des conditions normalisées (NF T 51 062 et Pharmacopée Française) (45).

Une masse connue de poudre est placée dans une éprouvette graduée, fixée sur un support qui est placé sur un arbre à came. Chaque tour provoque des vibrations ou chocs successifs d'amplitude et de fréquence déterminées, entraînant ainsi le tassement de la poudre.

Le tassement est poursuivi jusqu'à ce que deux mesures successives indiquent le même volume. Connaissant le volume et la masse de l'échantillon, on peut calculer la compressibilité.

- Différence $V_{10}-V_{500}$

La différence $V_{10}-V_{500}$ est une grandeur empirique retenue pour exprimer la réduction de volume subi par le matériau et apprécier la qualité de l'écoulement.

- $V_{10}-V_{500} \leq 20$ ml l'écoulement est considéré comme acceptable.

- $V_{10}-V_{500} > 20$ ml traduit la présence d'air entre les particules et une compressibilité importante, ce qui peut compromettre la qualité d'écoulement de la poudre.

Le volume de tassement (V_t) s'exprime par la différence ($V_0 - V$) avec :

V_0 : volume de l'échantillon avant le tassement .

V : volume de l'échantillon après un certain nombre de chocs.

On peut déduire le taux de tassement ($TT = \frac{V_t}{V_0}$) (21).

Lorsque TT est important, cela signifie comme précédemment que la poudre contient beaucoup d'air, donc risque de poser des problèmes lors du compactage (clivage, décalottage).

Autres indices ont été proposés pour caractériser l'écoulement de la poudre à partir de son aptitude au tassement.

- *Indice d'Hausner*

L'indice d'HAUSNER dépend de la taille des particules. Il témoigne de la friction interparticulaire. L'écoulement de la poudre sera d'autant meilleur que cet indice est proche de 1.

$$\text{Indice d' Hausner} = \frac{\text{densité après tassement}}{\text{densité vrac}}$$

densité après tassement : DT
densité vrac : densité non tassée : D.N.T

- *Compressibilité ou indice de Carr (Ic)*

Carr exprime la compressibilité du matériau par la relation :

$$Ic = \frac{\text{densité après tassement} - \text{densité vrac}}{\text{densité après tassement}} \times 100$$

avec :

$$\text{- densité vrac} = \frac{\text{masse (g)}}{\text{volume (ml)}}$$

$$\text{- densité après tassement} = \frac{\text{masse (g)}}{\text{volume après n coups (ml)}}$$

La compressibilité indique la facilité avec laquelle se fait le réarrangement particulaire. C'est une façon indirecte de caractériser l'écoulement.

Indice de Carr (Ic) en %	Écoulement
5 à 15	Excellent
12 à 16	Bon
18 à 21	Moyen
23 à 28	Passable
28 à 35	Mauvais
33 à 38	Très mauvais
> 40	Très, très mauvais

Tableau 7 : Compressibilité et aptitude à l'écoulement (6)

L'indice de Carr est corrélé avec l'écoulement (tableau 7). Une valeur élevée préjuge, d'après son auteur, de la difficulté de la poudre à se décharger des trémies. Les grains denses, arrondis et peu rugueux présentent une excellente coulabilité et donc un indice de Carr (I_c) petit.

- Cinétique de tassement

La cinétique de tassement est représentée sous la forme des courbes $\log \left(\frac{V_0}{V} \right)$ en fonction du nombre de coups.

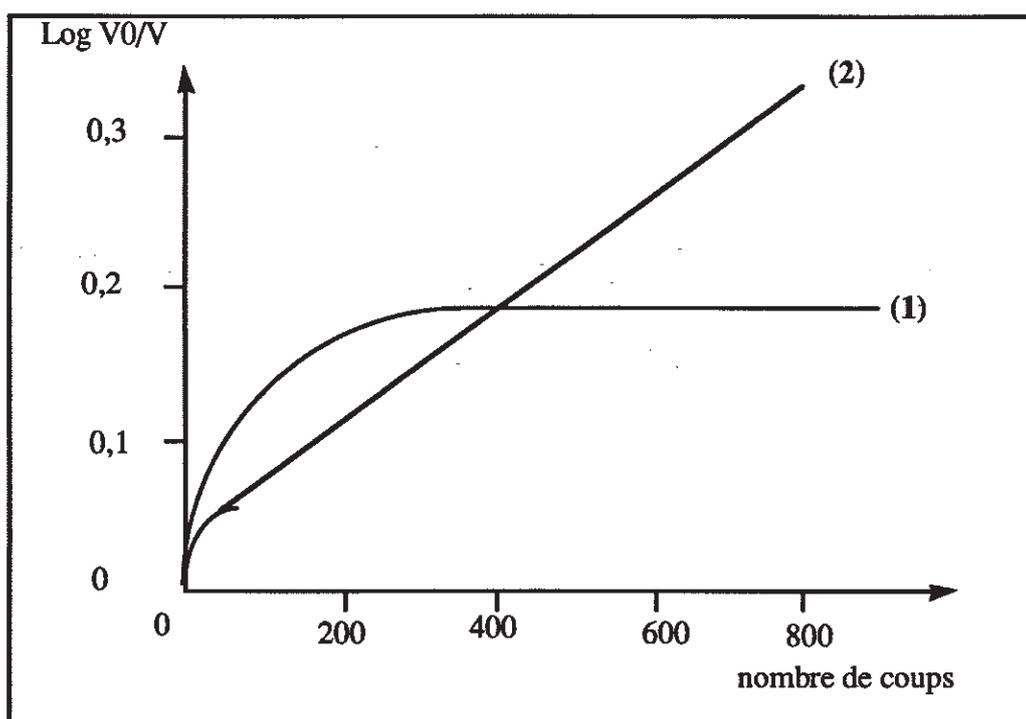


Figure 20 : Courbe théorique de tassement

Le réarrangement des particules du lit de poudre peut être qualifié par :

- sa vitesse, représentée par la pente de la courbe à l'origine.
- son intensité, représentée par la hauteur du plateau.

Une poudre est dotée d'une bonne aptitude à l'écoulement si, au cours d'une cinétique de tassement, son tassement est rapide c'est à dire :

- le nombre de coups nécessaire pour obtenir un volume constant est peu important.
- le plateau est bas (cas de la courbe n°1 figure 20) et la pente élevée.

Par contre un plateau élevé et une pente faible signifient un réarrangement long, par conséquent un écoulement médiocre.

Lorsque le plateau n'est jamais atteint, c'est la caractéristique d'une poudre à très mauvais écoulement (cas de la courbe n°2 figure 20).

Si le nombre de coups est important, cela signifie que la poudre étudiée est dans un état instable. L'empilement de ces particules se modifie presque indéfiniment. Cette poudre sera difficile à compacter.

Les mesures de tassement, malgré leur simplicité, permettent une évaluation plus satisfaisante de l'aptitude à l'écoulement d'une poudre. De façon générale, les méthodes basées sur la mesure de la densité apparente constituent des moyens de contrôle rapide permettant une orientation grossière, mais fiable, lors du choix d'une matière première ou de la comparaison de matériaux (43).

III-2-1-3-2 Etude expérimentale

Nous avons utilisé un volumétre de tassement équipé d'une éprouvette de 250 ml. Les conditions opératoires sont précisées ci-après :

- Appareil

L'appareillage utilisé est un volumétre *d'ENGELSMANN*

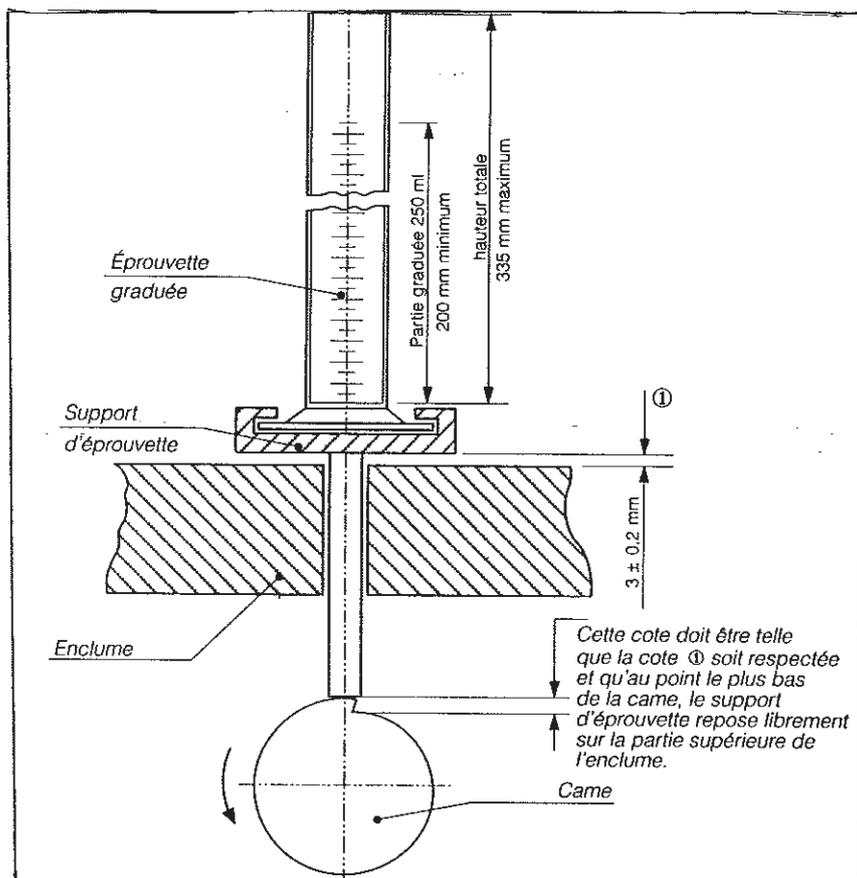


Figure 21 : Schéma du volumétre de tassement
(Pharmacopé Française X^{ème} édition) (47)

- Protocole

On opère dans une éprouvette de 250 ml, laquelle est remplie par 100 g de poudre. On applique un certain nombre de coups pour lequel on relève chaque fois le volume occupé par la poudre dans l'éprouvette.

L'essai est réalisé trois fois pour chaque échantillon qui doit être tamisé au préalable.

La séquence adoptée est la suivante : 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 100, 300, 400, 500.

Les volumes V_0 (volume V_{rac}), V_{10} (après 10 coups) qui réduisent la dispersion des résultats liée au placement initial, V_{500} (après 500 coups) sont notés. Les densités non tassées (DNT) et tassées (DT) sont calculées.

III-2-1-3-3 Résultats et discussions

Les résultats expérimentaux obtenus pendant les trois essais, sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Nombre de coups	Volume (ml)			moyenne des essais	$\frac{V_0}{V}$	$\ln \frac{V_0}{V}$
	1 ^{er} essai	2 ^{ème} essai	3 ^{ème} essai			
0	146	148	148	147,3	1,00	0,00
3	144	146	144	144,6	1,02	0,02
7	140	142	142	141,3	1,04	0,04
13	137	138	138	137,6	1,07	0,07
24	134	134	134	134,0	1,10	0,10
35	130	130	130	130,0	1,13	0,12
56	126	128	126	126,6	1,16	0,15
107	120	121	120	120,3	1,22	0,20
308	110	110	110	110,0	1,34	0,29
509	110	110	110	110,0	1,34	0,29

Tableau 8 : Résultats des essais de tassement

Différents indices, décrits précédemment, sont proposés pour caractériser l'écoulement de la poudre "halloysite" à partir de son aptitude au tassement (tableau 9).

	DNT (g/cm ³)	DT (g/cm ³)	Ic (%)	IH	V10-V500 (ml)
1 ^{er} essai	0,684	0,909	24,750	1,328	27,0
2 ^{ème} essai	0,675	0,909	25,740	1,346	28,0
3 ^{ème} essai	0,675	0,909	25,740	1,346	28,0
moyenne	0,675	0,909	24,500	1,340	27,6

Tableau 9 : Différents indices technologiques calculés

La cinétique de tassement est représentée sous la forme de courbe $\log(V_0/V) = f(\text{nombre de coups})$.

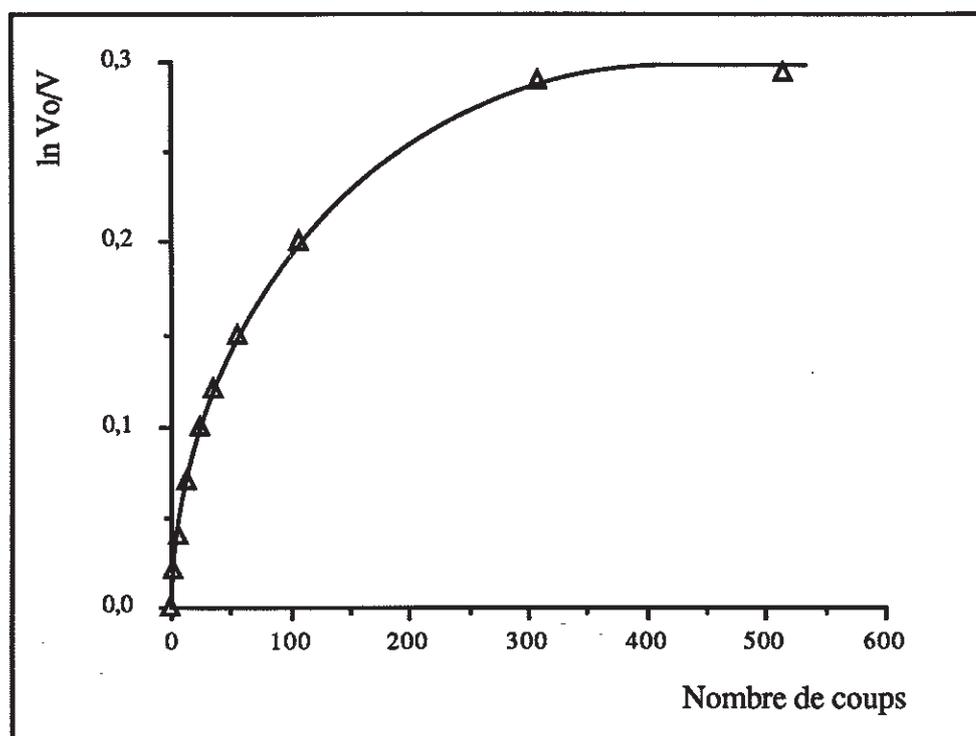


Figure 22 : cinétique de tassement de l'halloysite étudiée

- *Interprétation*

La densité non tassée DNT de l'halloysite ($0,675 \text{ g/cm}^3$) est comparable à celle des lactoses (DCL11 : $0,65 \text{ g/cm}^3$, DCL21 : $0,66 \text{ g/cm}^3$ et FF : $0,59 \text{ g/cm}^3$).

Il n'existe pas de relation univoque entre la taille des particules et la densité apparente. Par contre, la forme et la rugosité des particules sont déterminantes dans leur empilement et donc peuvent influencer la densité apparente.

La cinétique de tassement obtenue pour l'halloysite peut être comparée à celles de certains lactoses notamment la poudre fine PF et la poudre impalpable PI qui ont des comportements très proches de celui de l'halloysite : la hauteur du plateau est comparable (plateau atteint après 300 coups environ) ; malgré des différences importantes au niveau des valeurs de V_{10} - V_{500} , l'indice de Carr et l'indice d'hausner (tableau 10)

	DNT (g/cm ³)	DT (g/cm ³)	V ₁₀ -V ₅₀₀ (ml)	I carr	IH
Tab	0,57	0,72	20	20,83	1,27
<i>Halloysite</i>	0,68	0,92	27	24,75	1,34
PF	0,59	0,91	46	35,16	1,54
PI	0,50	0,83	61	39,76	1,67

Tableau 10 : Résultats de l'analyse rhéologique de l'halloysite et des lactoses étudiés (43)

Malgré une densité tassée proche de la valeur de PF, l'analyse des résultats de l'étude rhéologique permet de rapprocher l'écoulement de l'halloysite à celui du Tabletose qui a un écoulement acceptable, comme excipient de compression directe.

L'halloysite a un indice de Carr compris entre 23 et 28 %. L'indice d'Hausner 1,34 est un peu élevé. Nous pouvons conclure que l'halloysite ne s'écoule pas librement, mais qu'elle a un écoulement passable dû probablement à des frottements ou des interactions particulières et à la forme tubulaire des particules. Signalons que l'écoulement libre n'est pas forcément l'optimum à rechercher et, à ce stade de l'investigation, nous pouvons affirmer que l'halloysite peut parfaitement convenir comme diluant à condition que les produits auxquels elle sera associée ne présentent pas eux-mêmes de grandes difficultés d'écoulement ; une étude de la résistance au cisaillement permettra d'affiner cette évaluation.

III-2-1-4 Etude de la résistance au cisaillement des poudres

III-2-1-4-1 Etude bibliographique

Pour étudier la coulabilité des poudres, nous avons fait appel à la théorie et la méthode de mesure initialement mises au point par JENIKE (31) pour le dimensionnement des silos, capables d'étudier le matériau sous différents états de consolidation et de caractériser le comportement rhéologique sous faibles contraintes (de 1 à 15 kPa), soit le même ordre de grandeur que celles qui règnent dans une trémie.

La mesure, bien que longue et délicate, permet le dimensionnement des silos, la détermination des conditions limites nécessaires pour obtenir l'écoulement d'une poudre dans une trémie (32).

- Différents types d'écoulement dans un silo

Classiquement deux types d'écoulement de poudre peuvent être distingués (24) :

- écoulement en entonnoir

La masse pulvérulente en mouvement s'écoule à l'intérieur d'une conduite fermée par le solide lui-même, la poudre à la périphérie restant stationnaire.

- écoulement en masse

Toute la masse pulvérulente est en mouvement. Dans ce cas, la nature de la paroi de la trémie ainsi que son état de surface sont déterminants pour l'écoulement.

Lorsqu'il y a absence d'écoulement, c'est qu'il y a formation d'une voûte stable et que la poudre a acquis suffisamment de cohésion pour "s'autosupporter". JENIKE a conduit son étude afin d'éviter ce phénomène de voûte provoqué par la cohésion interparticulaire au niveau de l'orifice de sortie de la conduite (23).

- Critère d'écoulement de JENIKE

Une poudre ne s'écoule que lorsque les forces de gravité sont supérieures aux forces de cohésion.

Cette condition est assurée si l'orifice de sortie est supérieur à un diamètre critique pour lequel il y a égalité entre les forces motrices et les forces de rétention : cet équilibre correspond au critère de coulabilité de Jenike (31).

- Fonction d'écoulement

La fonction d'écoulement caractérise complètement le matériau et notamment son aptitude à développer de la cohésion sous l'effet de la contrainte de consolidation (43, 51).

Elle est définie comme la relation qui unit la force de cohésion à la pression de consolidation.

La fonction d'écoulement est déterminée expérimentalement grâce à l'étude de la résistance au cisaillement.

Soit un volume élémentaire de poudre qui descend dans une trémie en écoulement permanent : il est d'abord déposé au sommet du lit de poudre et n'est pas consolidé. Mais, au fur et à mesure qu'il est recouvert de nouvelles couches de poudre et sous l'effet du poids qu'il supporte il se consolide (24). Pour rompre l'équilibre de cet élément, il faut provoquer son cisaillement.

La courbe de rupture qui relie la contrainte de cisaillement τ , (nécessaire à la rupture) à la contrainte normale σ , agissant sur l'élément, est caractéristique de l'état considéré (31). Cette courbe est désignée sous le nom de courbe intrinsèque de rupture dans le plan de Mohr.

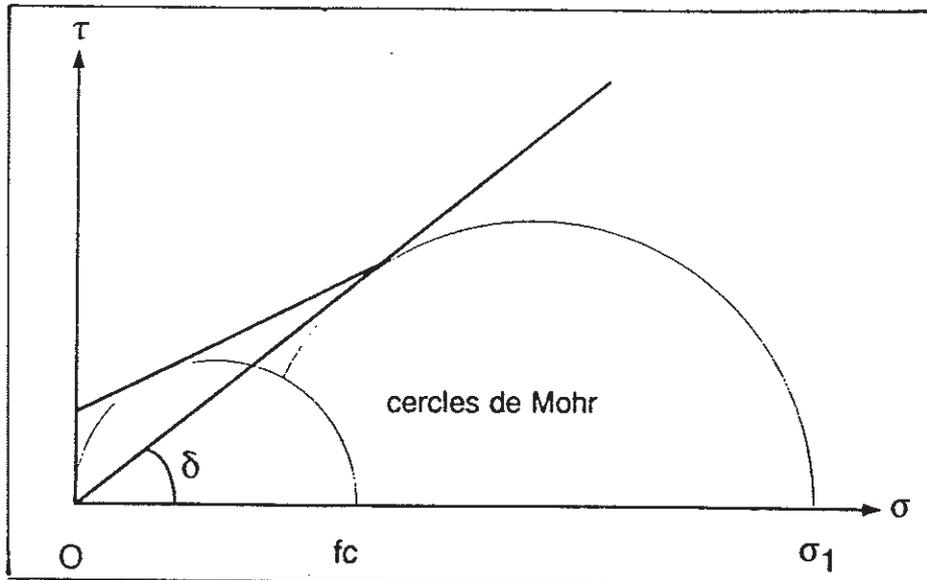


Figure 23 : Courbe intrinsèque de rupture (12)

Dans le plan de Mohr, la courbe intrinsèque de rupture représente la projection dans ce plan de la surface de plasticité de la poudre : pour un état de contrainte représenté par un point situé au dessus de cette courbe, la poudre est stable et ne se déforme pas de façon irréversible (domaine

élastique). Par contre, si les contraintes sont telles que l'on atteigne la surface de plasticité, la poudre s'écoule.

Pour les corps de Coulomb, la courbe intrinsèque peut être assimilée à une droite d'équation :

$$\tau = c + \sigma \operatorname{tg} \varphi$$

avec :

τ : contrainte tangentielle de rupture

c : cohésion

σ : contrainte normale

φ : angle de frottement interne

$\tau = \frac{T}{S}$ avec T : force tangentielle correspondant à la rupture de l'échantillon sous l'effet du déplacement qui lui est imposé, avec S surface de la cellule de cisaillement.

$\sigma = \frac{N}{S}$ avec N : force verticale appliquée pendant le cisaillement

Dans ce plan de Mohr (figure 23), on peut tracer deux demi-cercles de Mohr particuliers :

- un cercle passant par l'origine et tangent à la courbe : son diamètre détermine f_c la contrainte effective de rupture.
- un cercle passant par le dernier point et tangent à la courbe de rupture : il représente la contrainte principale majeure de consolidation σ_1 .
- chaque courbe intrinsèque définit un couple de point (f_c, σ_1) .
- trois couples de points permettent de tracer la fonction d'écoulement $f_c = f(\sigma_1)$.

Plus la fonction d'écoulement d'un produit est haute en ordonnée, plus la valeur correspondant au point $(f_c = \bar{\sigma}_1)$ est grande et plus le diamètre critique requis pour l'écoulement est important. ($\bar{\sigma}_1$ contrainte principale majeure de consolidation agissant à la sortie du convergent).

A l'inverse, pour une fonction d'écoulement proche de l'horizontale, la poudre développe peu de cohésion avec la consolidation, sa coulabilité est excellente.

- Classification des poudres

L'extrapolation des propositions faites par JENIKE permet d'affecter aux produits un indice de coulabilité $IC = \frac{\sigma_1}{f_c}$ (inverse de la pente de la fonction d'écoulement), qui selon sa valeur, permet de classer les produits pulvérulents en 4 familles (6) :

Indice de coulabilité (IC)	Ecoulement
$IC > 10$	libre
$4 < IC \leq 10$	aisé
$1,6 < IC \leq 4$	difficile ou médiocre
$IC < 1,6$	impossible

Tableau 11 : Classement des poudres en fonction de l'indice de coulabilité

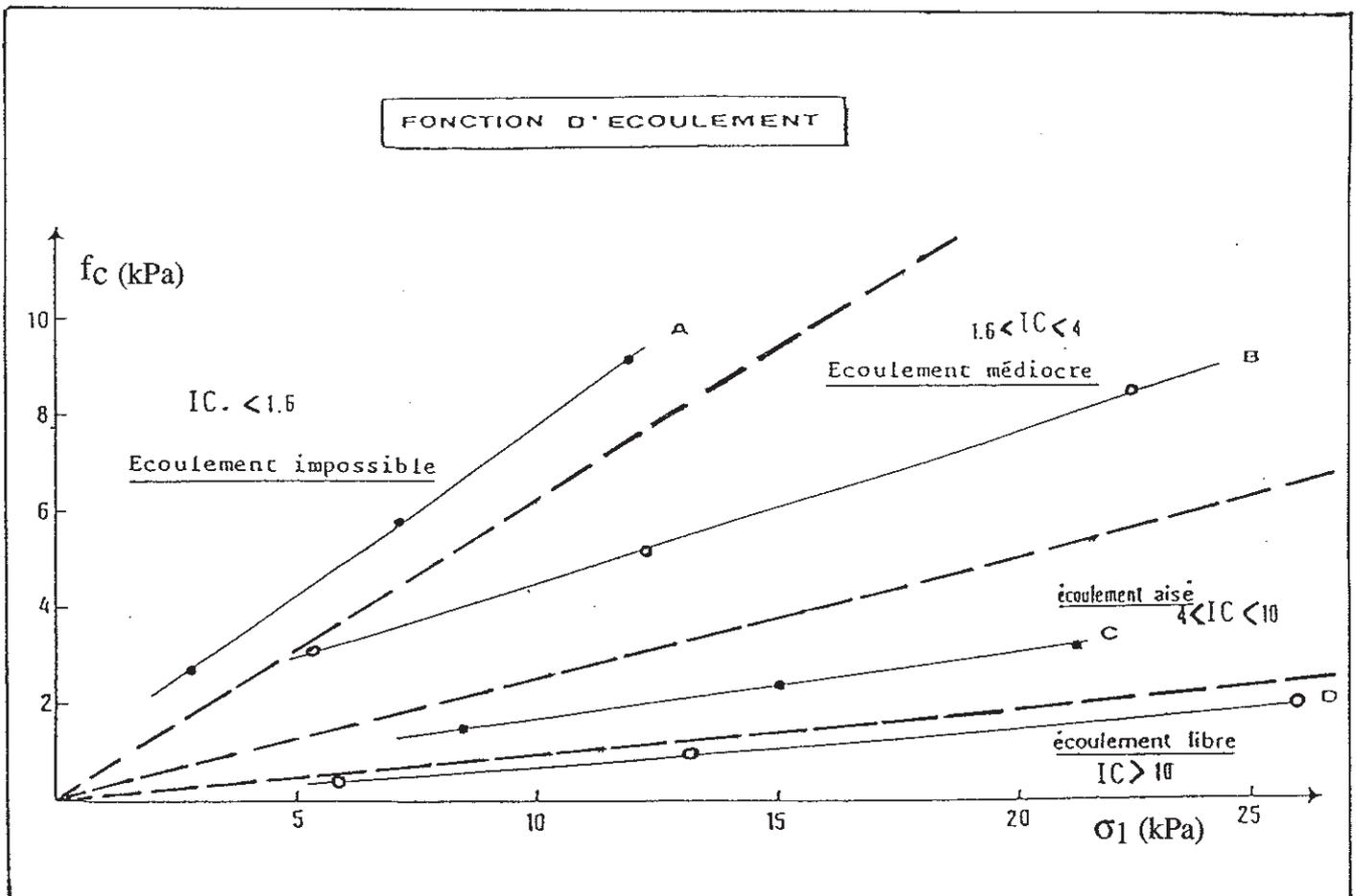


Figure 24: Représentation de la fonction d'écoulement (12)

III-2-1-4-2 Etude expérimentale

Nous avons mesuré à l'aide d'une cellule de Jenike la résistance au cisaillement de l'halloysite.

- Principe

Le dispositif et le protocole préconisés par Jenike, mesurent la résistance au cisaillement selon un plan horizontal imposé.

L'essai consiste à déterminer la contrainte tangentielle τ qui correspond à la rupture de l'échantillon provoquée par un déplacement de la demi-boîte supérieure mobile le long de la demi-boîte inférieure immobile.

- Appareil

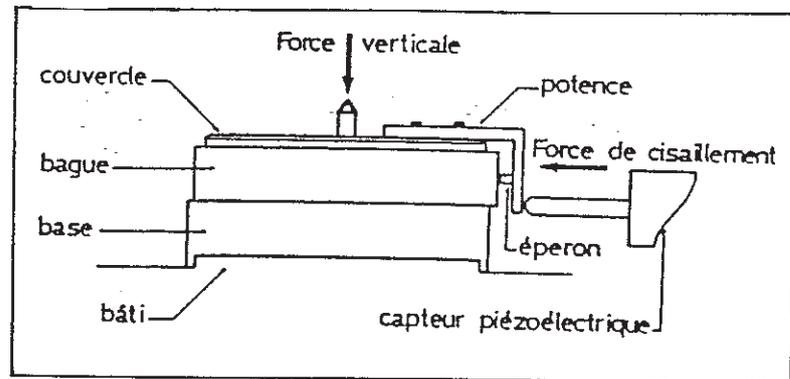


Figure 25 : Cellule de Jenike (configuration pour cisaillement)

La cellule de Jenike est constituée d'une chambre cylindrique divisée en deux sections horizontales, munie d'un couvercle qui coiffe l'ensemble.

- la demi-boîte inférieure repose sur le socle de l'appareil dont le fond est strié afin d'améliorer l'adhésion avec la poudre.

- la demi-boîte supérieure est mobile le long de la demi-boîte inférieure.

- une réhausse permet le remplissage et la préparation initiale de l'échantillon.

- deux couvercles sont utilisés : un couvercle de surface lisse, pendant la préparation de l'échantillon et un couvercle de surface striée, pendant la phase de cisaillement de l'échantillon.

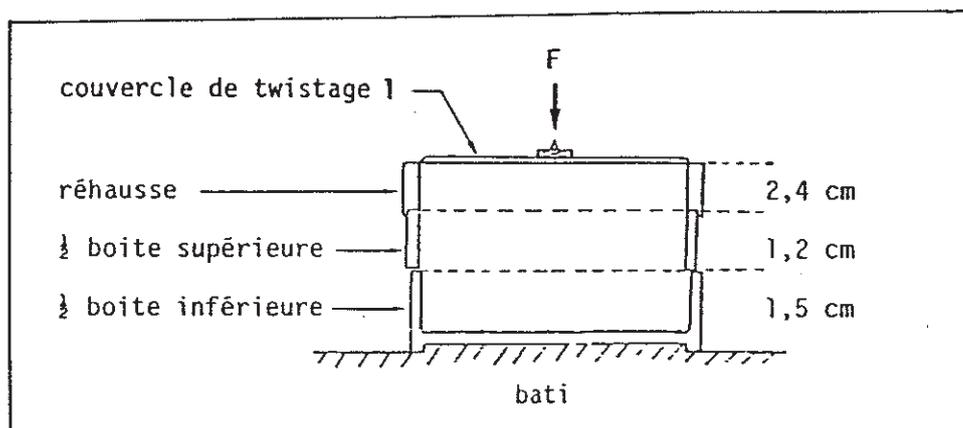


Figure 26 : Cellule de Jenike
(configuration pour twistage et préconsolidation)

Nous travaillons avec des contraintes inférieures à 15 kPa de l'ordre de grandeur des contraintes mises en jeu dans un silo.

Les essais de cisaillement entrepris sont de type poudre / poudre pour une caractérisation rhéologique du matériau à tester.

- Conditions opératoires

Appareil utilisé : cellule de Jenike

Dimensions de la cellule :

diamètre : 8 cm
 hauteur : 2,7 cm
 surface : 50,26 cm²
 volume : 135,70 cm³

Type d'essai : poudre / poudre

Contraintes de préconsolidation : 10, 7, 5 kPa

Préparation de l'échantillon :

simple consolidation, recherche du nombre de twists.

Séquence d'un essai :

étalonnage
 préconsolidation
 précisaillement
 cisaillement

- Réalisation d'un essai de cisaillement

- Etalonnage

Pour chaque contrainte de préconsolidation, on établit un étalonnage du capteur qui permet de calculer à partir des enregistrements expérimentaux les contraintes tangentielles (τ) correspondant aux essais de cisaillement (50).

- Préconsolidation

Cette étape permet le réarrangement des particules par l'action d'une contrainte σ_c appliquée sur l'échantillon et normale au plan de cisaillement : c'est la contrainte de préconsolidation. La poudre est préalablement tamisée afin de l'amener à un état de densification nulle, avant d'être versée dans la cellule.

- A ce stade, la cellule de Jenike est composée de la demi-boîte inférieure, de la demi-boîte supérieure au dessus de laquelle on installe la réhausse de sorte que, la poudre, tassée sous l'effet de la contrainte normale, reste en excès par rapport au volume de la cellule.

- Le niveau de la poudre est arasé soigneusement avec une spatule sans bouger la cellule.

- On place le couvercle de surface lisse sur la réhausse, puis les masses correspondant à la préconsolidation σ_c sont appliquées sur le couvercle par l'intermédiaire d'un étrier.

On applique alors un certain nombre d'oscillations ou twists sur le couvercle pour assurer une répartition homogène des densités dans tout l'échantillon et l'amener dans son état critique pour lequel il se déformera ultérieurement sans variation de volume. Le nombre de twists diffère d'un produit à un autre, et varie pour chaque contrainte de préconsolidation (σ_c). Plus celle-ci est grande, plus le nombre de twists est petit. Il est fixé d'après le profil de la courbe de cisaillement

$$\tau = f(\Delta L).$$

- Précisaillement

La réhausse est retirée et la poudre qu'elle contient est arasée au niveau de la demi-boîte supérieure sur laquelle on pose le couvercle de surface striée.

On applique la contrainte σ_c puis on impose le déplacement de la demi-boîte supérieure le long de la demi-boîte inférieure par l'avancement du capteur piézoélectrique. La contrainte tangentielle τ augmente et l'enregistreur décrit la courbe de résistance au cisaillement $\tau = f(\Delta L)$.

Dès qu'elle décrit un plateau, on arrête l'avancement du capteur puis on retire la masse appliquée sur l'étrier. Cela signifie que l'organisation du matériau due à l'effet combiné de la contrainte et des twists est convenable, l'état critique est atteint, il garantit le cisaillement sans variation volumique de l'échantillon (courbe 2) (41).

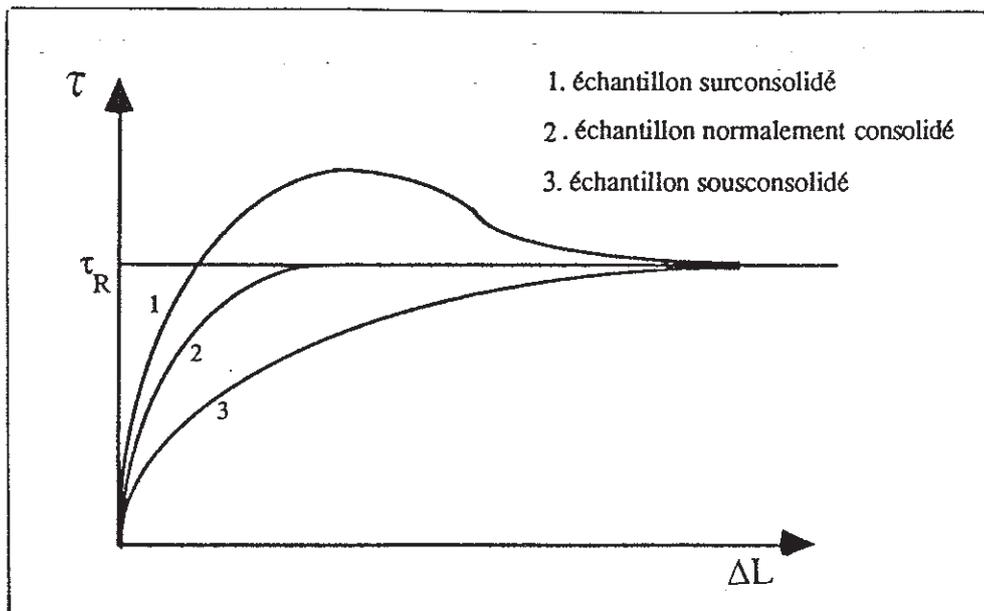


Figure 27 : courbe $\tau = f(\Delta L)$ (43)

- Cisaillement

La contrainte verticale σ_c est ramenée à une valeur σ_n telle que : $\sigma_n < \sigma_c$. Le capteur de déplacement est remis en route, τ augmente jusqu'à la rupture de l'échantillon. τ_R correspond à la résistance maximale du matériau.

L'essai est entièrement répété pour d'autres contraintes normales σ_{n1} , $\sigma_{n2}, \dots, \sigma_{ni}$.

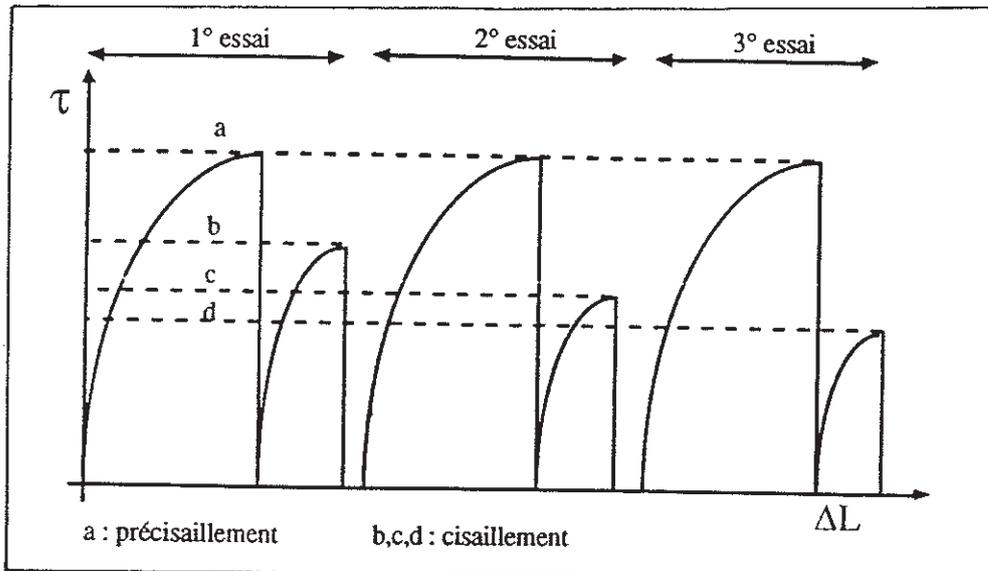


Figure 28 : Courbe contrainte de cisaillement en fonction du déplacement
courbe $\tau = f(\Delta L)$ (43)

III-2-1-4-3 Résultats expérimentaux

Les valeurs expérimentales obtenues selon le protocole opératoire précédent sont insérées dans l'annexe 5.

Pour les contraintes de préconsolidation σ_c étudiées (10, 7 et 5), nous avons réalisé pour chaque contrainte 5 essais de cisaillement pour 5 contraintes normales σ_n ($\sigma_n < \sigma_c$) dont les valeurs sont citées dans le tableau 12.

Contrainte de préconsolidation (précisaillement σ_c (kPa))	Contrainte de consolidation (cisaillement σ_n (kPa))
10	10 7 6 5 4 3
7	7 6 5 3 2
5	5 4 3 2,5 1

Tableau 12 : valeurs étudiées de σ_n et σ_c (KPa)

A partir des valeurs des couples (f_c, σ_1) voir tableau 12, nous avons tracé la fonction d'écoulement ($f_c = f(\sigma_1)$) de l'halloysite.

10 kPa		7 kPa		5 kPa	
f_c	σ_1	f_c	σ_1	f_c	σ_1
4,59	22,40	3,51	13,63	1,55	10,52
4,88	22,10	3,58	13,58	1,52	8,98
4,07	17,79	-	-	1,47	9,12

Tableau 13 : valeurs expérimentales de f_c et σ_1 (KPa)

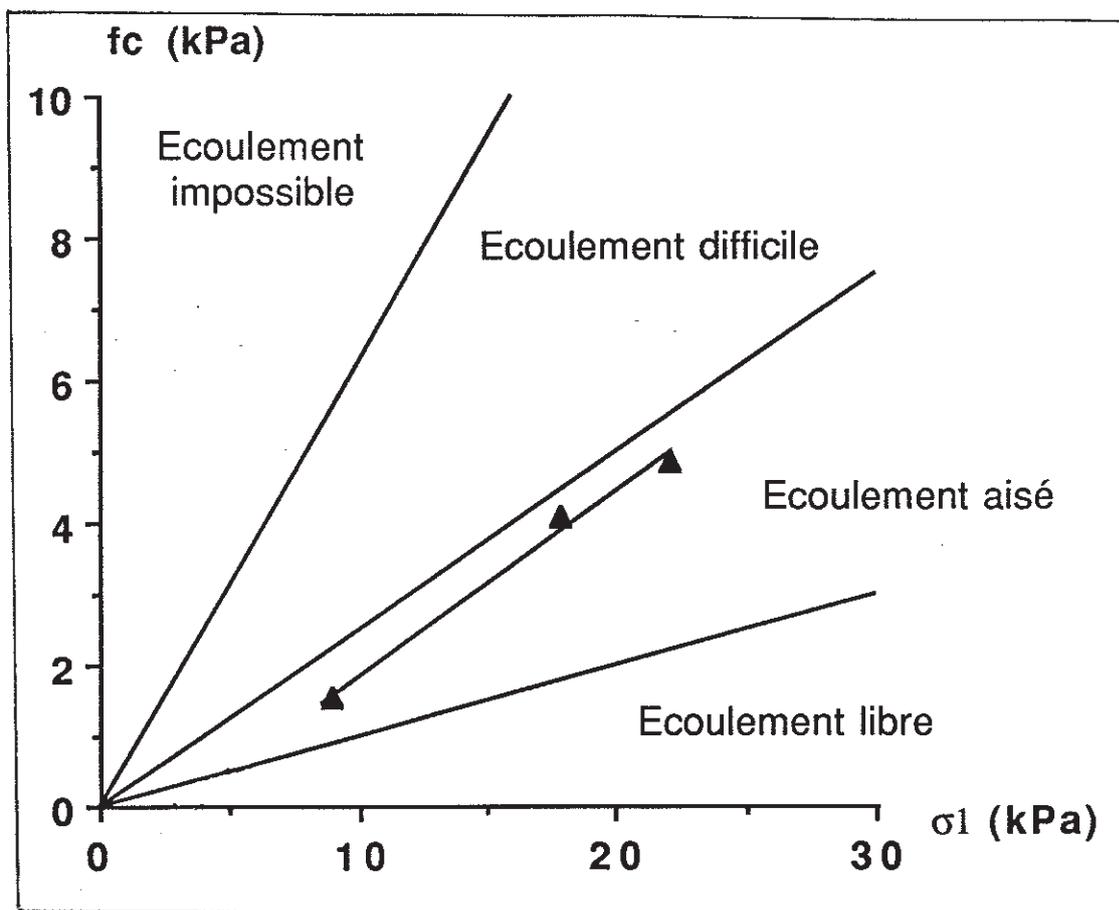


Figure 29 : Représentation de la fonction d'écoulement de l'halloysite

La fonction d'écoulement exprime l'évolution de la cohésion avec la contrainte, ce qui permet de donner une image plus juste de la coulabilité.

- *Interprétation*

La représentation de la fonction d'écoulement de l'halloysite se situe dans la zone d'écoulement aisé. L'indice de coulabilité IC est déterminé à partir de la pente de la courbe ($f_c = f(\sigma_1)$) (figure 29). Sa valeur est de 4.

L'indice de coulabilité de l'halloysite peut être comparé à celui des lactoses (Tab : 18,45 ; EFC : 4,21 ; PF : 3,52). Elle confirme ses performances intermédiaires ; elle s'écoule mieux que les poudres fines telles que PF mais moins bien que les produits granulés ou atomisés. La valeur de IC rapproche l'halloysite de EFC, lactose "extra-fin crystal" d'écoulement aisé.

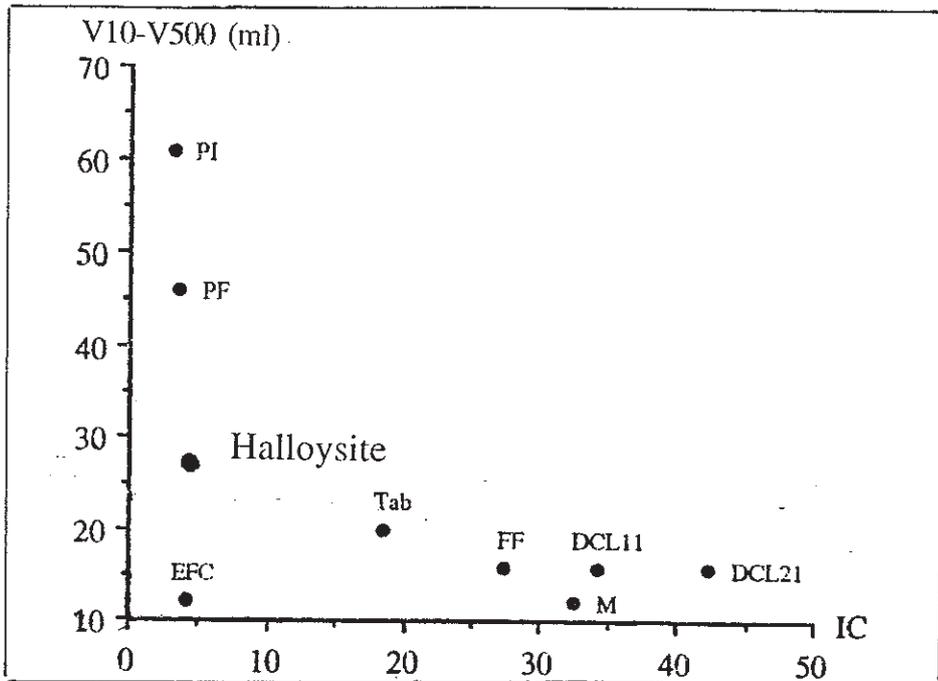


Figure 30 : Comparaison de l'halloysite avec des lactoses (43)

D'après M'BALI-PEMBA le volumétre de tassement est bien indiqué pour une première investigation. Cette méthode permet la distinction entre les produits qui ont un écoulement mauvais ou bon.

Pour les produits dont $V_{10-V500}$ est inférieure à 20 ml, la cellule de Jenike, comme le montre la figure 30, apporte une information discriminante sur l'aptitude à l'écoulement. Dans le cas de l'halloysite, la fonction d'écoulement confirme que le matériau développe avec la contrainte une cohésion compatible avec un écoulement aisé et précise les conclusions tirées de la valeur limite obtenue au volumétre.

A ce stade de l'exploration au plan technologique, il apparaît que l'halloysite peut être utilisable dans la fabrication des formes solides. Elle pourrait valablement être utilisée comme diluant, à condition toutefois que le reste de la formule ne pose pas de problèmes majeurs d'écoulement, et à condition de vérifier le comportement global de l'ensemble des constituants en présence.

III-2-2 Etude de la comprimabilité

III-2-2-1 Densification sous contrainte : compressibilité

III-2-2-1-1 Etude bibliographique

La comprimabilité peut être définie globalement comme la somme des aptitudes de la poudre à l'écoulement, à la densification et à la cohésion. Elle permet de caractériser le matériau, d'évaluer ses performances sous pression et de mettre en évidence ses propriétés fondamentales impliquées dans l'aptitude à la densification et la cohésion.

La densification désigne la sensibilité du volume occupé par la poudre aux variations de contraintes, déterminantes sur l'alimentation volumique de la matrice et l'aptitude de la poudre à se réarranger sous l'effet de la pression.

La cohésion désigne l'aptitude des particules à se lier de façon irréversible sous la contrainte.

III-2-2-1-1-1 Cycle pression / enfoncement

Le cycle de compression représente l'évolution de la contrainte en fonction de l'enfoncement. Il comprend 3 parties :

- une phase de tassement (a) qui doit être la plus courte possible.
- une phase de compression (b) (branche ascendante) ; il s'agit de l'enfoncement du poinçon supérieur dans la matrice pendant la phase de compression proprement dite.
- une phase de décompression (c) (branche descendante) correspondant à la remontée du poinçon supérieur. Elle doit être la plus verticale possible.

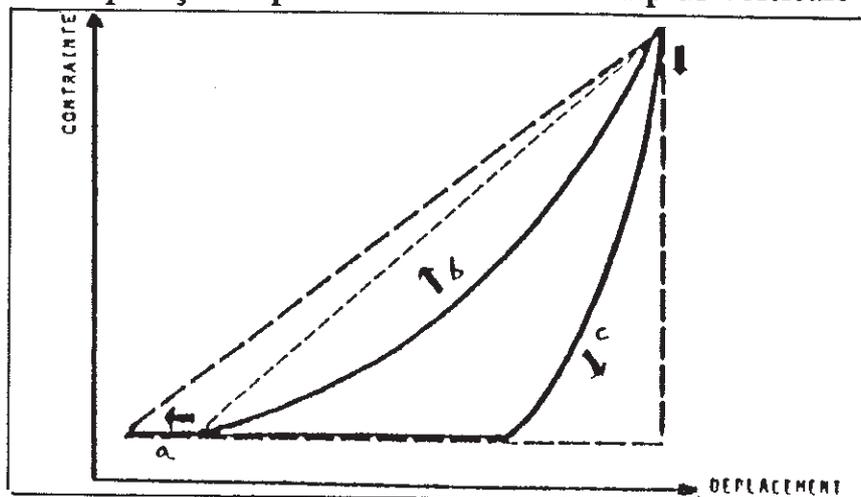


Figure 31 : Cycle de pression / enfoncement (43)

Les cycles de compression sont fréquemment retenus pour estimer l'énergie utile de densification et comparer les formulations entre elles (26).

III-2-2-1-1-2 *Modèle de HECKEL*

La densification peut être assimilée à une réaction qui consiste à faire disparaître la porosité en fonction de la pression appliquée. Les pores contenus dans la poudre représentent le réactant.

Selon HECKEL, l'évolution de la porosité du compact avec la pression de consolidation est de la forme suivante aux fortes pressions ($P=10^8$ Pa) (67).

$$-\ln n = K + BP \quad \text{d'où} \quad n = Ke^{-BP}$$

avec :

- n : porosité
- P : pression
- B : constante de pression

$$n = \frac{1}{(1-Dr)} \quad \text{avec} \quad Dr = \frac{D_{app}}{D_v}$$

$$D_{app} : \text{densité apparente (g/cm}^3\text{)} = \frac{m \text{ échantillon}}{\text{volume app.}}$$

$$D_v : \text{densité vraie du produit (g/cm}^3\text{)}$$

La pente B est liée à l'aptitude à combler la porosité.

L'ordonnée à l'origine K correspond à un degré de densification critique à partir duquel l'énergie crée la déformation. Cette déformation est supposée unique quant à son mécanisme. Le modèle de HECKEL ne tient compte que de la plasticité.

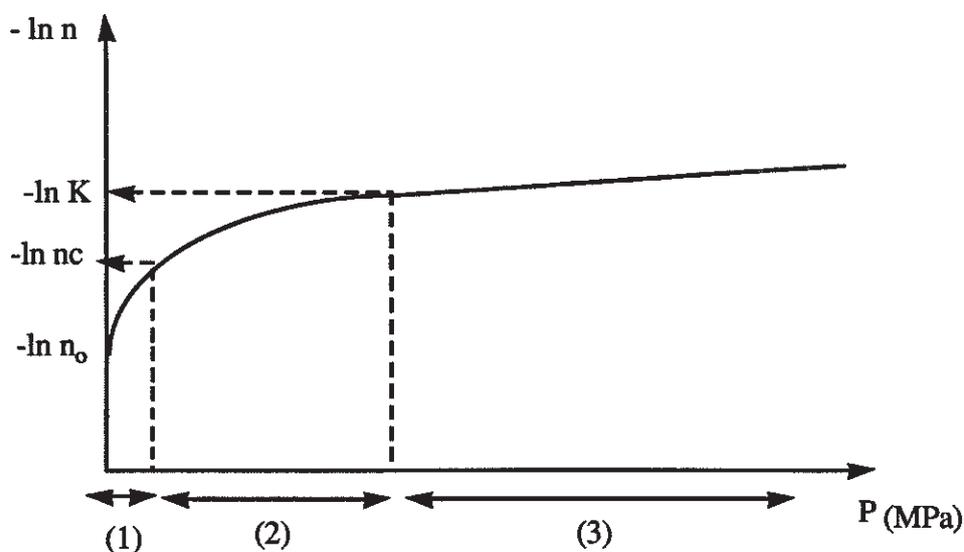


Figure 32 : Profil de HECKEL (27) : $-\ln n=f(P)$

Afin de tenir compte du processus de fragmentation ayant lieu à des pressions relativement faibles ($5 \text{ MPa} < P < 20 \text{ MPa}$), GONTHIER (24) rajoute un second terme à l'équation de HECKEL (27).

Les courbes porosité / pression peuvent alors être ajustées par le modèle suivant :

$$n = K e^{(-BP)} + \alpha e^{(-\beta P)}$$

$K e^{(-BP)}$: traduit l'aptitude à la déformation plastique du matériau et correspond à la partie linéaire du profil vue précédemment et modélisée par HECKEL (27) (*partie 3 de la courbe*).

$\alpha e^{(-\beta P)}$: rend compte de la fragmentation des grains de la poudre qui échappe au modèle de Heckel, est ajusté par la contribution de GONTHIER (24) (*partie 2 de la courbe*) (60).

Les points non ajustés par le modèle ci-dessus correspondent aux faibles contraintes pour lesquelles le tassement se fait par simple rapprochement des particules (*partie 1*).

- Signification des termes du modèle

M'BALI-PEMBA précise dans son travail la signification des termes du modèle.

K : représente la porosité initiale qu'aurait le lit de poudre si le matériau ne se déformait que plastiquement. Elle correspond à la valeur de $-\ln K$ repérée sur l'axe des ordonnées du profil porosité / pression.

B : la constante de plasticité B correspond à la pente de la partie linéaire du profil. Elle augmente avec l'aptitude du matériau à se déformer plastiquement.

A pression nulle, la porosité n_c est égale à n_0 (n_c représente la porosité à faible pression (figure 32)), si le modèle complété par la contribution de GONTHIER (24) rend compte totalement des phénomènes mis en jeu.

La constante B est reliée à la pression d'écoulement plastique P_y par la relation suivante (7, 8) :

$$B = \frac{1}{P_y}$$

HUMBERT-DROZ (29) propose la classification suivante en fonction de la valeur B de HECKEL :

Valeur de B (MPa ⁻¹)	Densification par plasticité
$B > 2.10^{-2}$	Produit plastique
$10^{-2} < B < 2.10^{-2}$	Déformabilité intermédiaire
$B < 10^{-2}$	Produit peu déformable

Tableau 14 : Classification des produits en fonction de la valeur B de Heckel (29)

α : Il s'agit de la constante de GONTHIER (24) fournie par le modèle. Elle correspond à la porosité perdue pendant la phase de densification modélisée par le deuxième terme du modèle. Pour arriver à la valeur de K, la porosité passe de n_c ou n_0 à K, par comblement d'un volume qui correspond à α par simple rapprochement et / ou fragmentation concomitante.

β : représente, d'après GONTHIER (24), l'aptitude à la fragmentation particulaire.

La partie non linéaire observée aux faibles pressions montre que les particules se réarrangent par glissement les unes par rapport aux autres, suivi d'une fragmentation plus ou moins importante exprimée par cette valeur de β , (car β contient les conditions de réarrangement non plastique induit par un faible travail).

La valeur de β élevée traduit à la fois l'augmentation de la surface spécifique dans le lit de poudre et la multiplication du nombre de points de contacts dans l'édifice particulaire, ce qui réduit le mouvement des grains (43).

Lorsque la pression augmente au delà du réarrangement optimal des particules résultant de la fragmentation, et au delà de leur résistance propre au tassement, elles ne peuvent plus se déformer que plastiquement.

III-2-2-1-1-3 Mécanismes de densification

RIME et DOELKER (52) rappellent que fragmentation, écoulement, plasticité, élasticité et viscoélasticité peuvent coexister. Bien que certains de ces phénomènes puissent être partiellement concomitants, ils seront décrits ici de façon séparée.

- *Elasticité*

Un solide élastique se déforme sous la pression puis retrouve sa forme initiale après disparition de la contrainte. En compression uniaxiale, l'élasticité est caractérisée par le module de Young (18) :

$$E = \frac{\sigma}{d}$$

avec : E : Module de Young
 σ : Contrainte
 d : Déformation = $-\Delta L/L$

En général, les solides possèdent une zone de déformation élastique qui met en cause les distances entre les molécules dans le solide pour équilibrer la pression (52).

- *Plasticité*

La déformation plastique est irréversible. Elle s'accompagne de transfert de matière solide par écoulement interne. La détermination de la pression nécessaire pour dépasser le seuil d'élasticité ou seuil d'écoulement permet de classer les produits. Ce comportement est une qualité nécessaire pour les matériaux destinés à la compression (17).

- *Fragmentation*

Les particules se broient sous l'effet de la contrainte en particulier lorsque leur structure comporte un plan de clivage. Cette fragmentation contribue fortement à la densification ; elle génère de nouvelles particules qui créent une augmentation transitoire de la surface particulaire (11).

- *Viscoélasticité*

La déformation par viscoélasticité est fonction de la durée d'application de la force. Un solide de ce type se comporte comme un liquide visqueux et un corps élastique (48).

III-2-2-1-1-4 Facteurs influençant la densification

- Lubrification

L'emploi d'un lubrifiant qui forme autour des grains de poudre une couche monoparticulaire, permet de réduire les frictions poudre / paroi et d'avoir une répartition plus homogène des pressions sur l'échantillon pendant la compression.

- Taille des particules

A partir du modèle de HECKEL, pour une poudre de différentes fractions granulométriques, on distingue trois comportements :

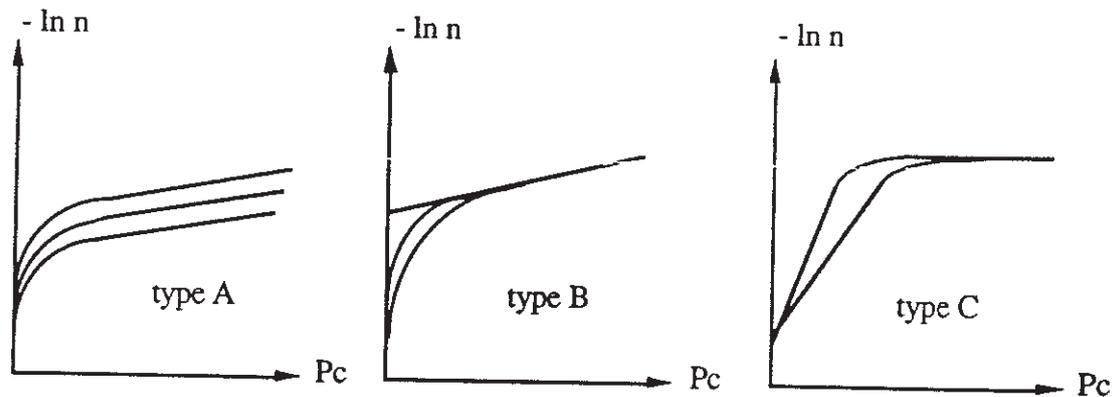


Figure 33 : Les types de profils (7)

Type A : les trois profils de HECKEL sont parallèles depuis les faibles pressions. Le matériau se déforme plastiquement et les différences initiales se répercutent sur l'état de densification final.

Type B : à faible pression, les courbes sont différenciées et se rejoignent en une seule courbe, quelle que soit la taille particulaire de départ, pour une certaine pression élevée, indépendante de la densité initiale du lit. Ce comportement est typique des matériaux fragmentaires.

Type C : comportement des matériaux cireux qui se densifient de façon plastique dès les basses pressions.

- Vitesse de compaction

La vitesse de densification à laquelle les matériaux sont sollicités peut affecter leurs caractéristiques (22).

- Diamètre de la matrice

Le rapport hauteur / diamètre du moule de compaction est à considérer (7, 8, 24). Il influence la distribution des contraintes.

- Propriétés cohésives

La qualité des liaisons interparticulaires et la compressibilité sont liées et une classification des produits a été proposée par LEUENBERGER (39).

III-2-2-1-1-5 Effets de la densification

Dans la partie suivante, nous abordons les propriétés de la poudre modifiées par la densification.

- Granularité

L'application de la contrainte provoque des variations granulométriques déjà signalées, réduction dans le cas des produits fragmentaires et agglomération, à forte contrainte, pour tous les produits (29).

- Surface spécifique

Lorsque le matériau se déforme par fragmentation, la surface spécifique (S_p) augmente transitoirement au cours de la compression ; dans le cas d'une déformation plastique, elle reste pratiquement inchangée (49).

- Porosité

La porosité totale diminue avec l'augmentation de la contrainte quel que soit le mode de consolidation du matériau. A partir des basses pressions, le volume poreux ainsi que le diamètre poreux moyen décroissent par réarrangement particulaire.

En fonction de la pression de consolidation et de la nature du matériau, certaines familles de pores disparaissent, d'autres s'enrichissent et d'autres encore apparaissent (42).

III-2-2-1-2 Etude expérimentale

Une consolidation oedométrique suivie d'une mesure de la résistance à la compression simple sont réalisées sur l'halloysite qui fait l'objet de cette étude. Le compact formé sous l'effet de la pression est démoulé et rompu par écrasement axial.

- Protocole opératoire

- *Appareil utilisé* : une presse uniaxiale équipée d'un capteur de 30 KN et reliée à un micro-ordinateur. Un logiciel R.CONTROL acquiert, enregistre et traite les données des essais.

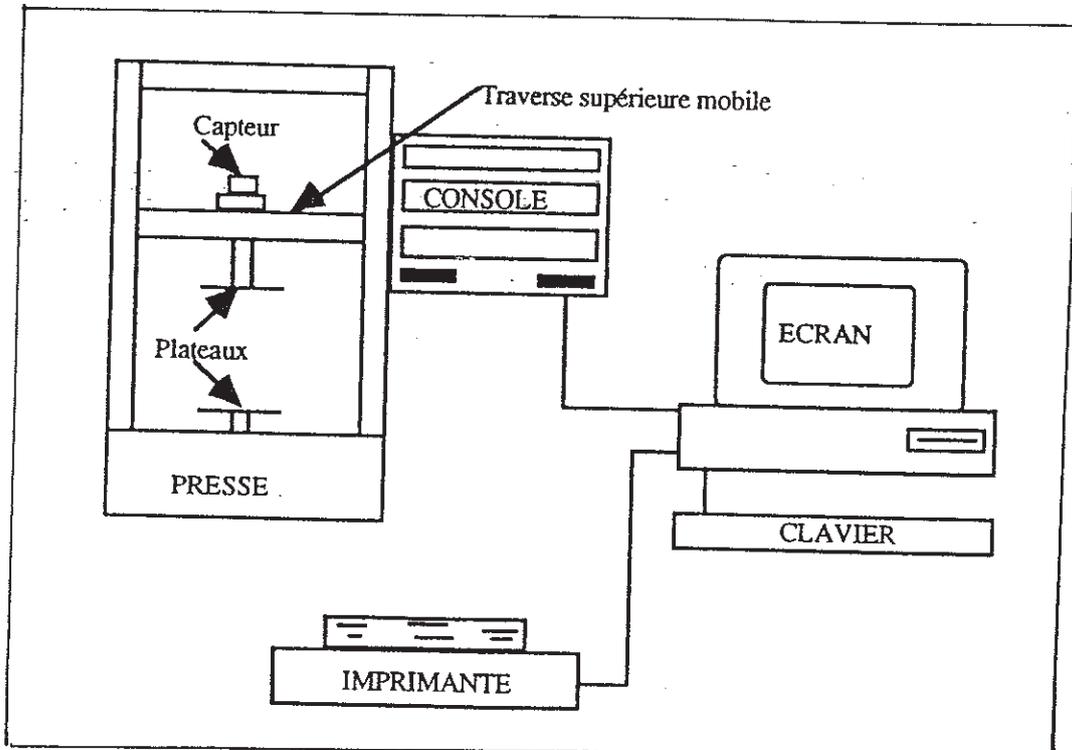


Figure 34 : Schéma de la presse utilisée (43)

- Cellule de consolidation

Elle est constituée de deux parties symétriques hémicylindriques réunies par six vis, d'une tête, d'un guide de tête et d'un pied. Une fois les six vis serrées, la cellule prend la forme d'un cylindre.

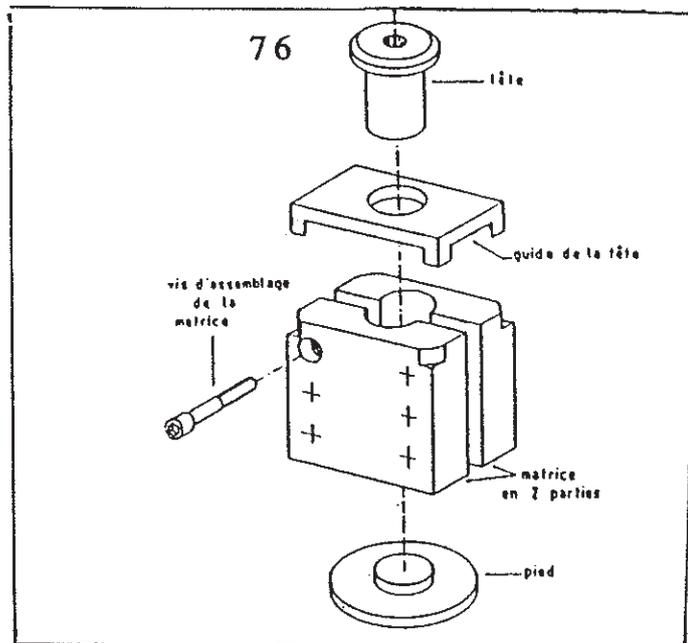


Figure 35 : Schéma de la cellule de consolidation (24)

- Conditions opératoires

Presse uniaxiale, LLYOD instrument 30KN.

Acquisition des données : automatique

Masse de l'échantillon : 4,70 g

Pressions (MPa) : 2,5,10,30,50,100,160

Vitesse de consolidation : 1,14 mm / min

Vitesse de rupture : 0,38 mm / min

Lubrifiant : stéarate de magnésium

Dimensions de la cellule de consolidation :

diamètre : 1,5 cm

hauteur : 4,5 cm

surface : 1,77 cm²

volume : 7,95 cm³

- Déroulement de l'essai de consolidation

La cellule de mesure, préalablement lubrifiée à l'aide de stéarate de magnésium, est remplie à l'arasage d'une masse (m) de poudre tamisée. Le guide de tête est installé. La cellule est placée sur le plateau de la presse. Après ajustement du zéro, de la contrainte et de l'enfoncement, la presse est mise en marche automatique. La pression est augmentée jusqu'à la valeur souhaitée.

A la fin du cycle de compression, le pied et la tête de la cellule sont retirés, les vis desserrées. La porosité (n) est calculée à partir de la hauteur du compact sous contrainte.

III-2-2-1-3 Résultats expérimentaux

Nous avons évalué la compressibilité de l'halloysite pour des pressions comprises entre 2 et 160 MPa. Pour chaque pression étudiée, nous avons obtenu un cycle pression / enfoncement (figure 36).

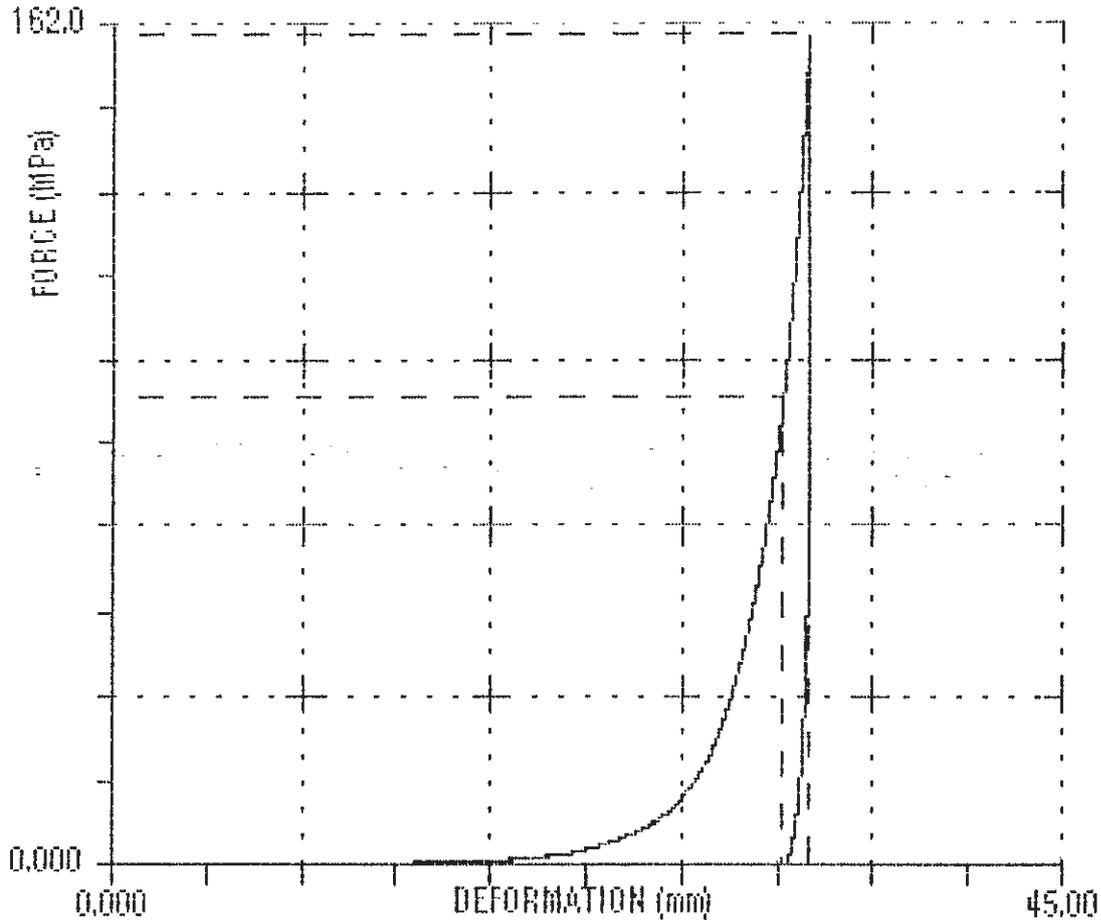


Figure 36: Exemple de cycle pression / enfoncement de l'halloysite étudiée pour une pression maximale de 160 MPa.

Dans un premier temps, le tassement évolue très rapidement pour une pression négligeable ; puis cette tendance s'inverse puisqu'au delà d'une certaine valeur, une forte augmentation de pression ne produit plus qu'une faible variation de volume. La courbe tend vers une asymptote verticale pour atteindre la pression maximale $P=160$ MPa (phase de compression).

Le tracé redescend à pression nulle (phase de relachement de la contrainte : phase de décompression). Cette phase descendante est pratiquement linéaire sur une grande partie et s'incurve légèrement lorsque la pression revient à zéro à cause de l'élasticité du compact.

Nous avons tenté de comparer le cycle pression / enfoncement de l'halloysite à celui de certains lactoses. Nous avons constaté que le cycle se rapproche de celui de Tab et PF.(figure 37). La différence de tassement vient essentiellement de la phase initiale qui exprime une compressibilité initiale plus importante.

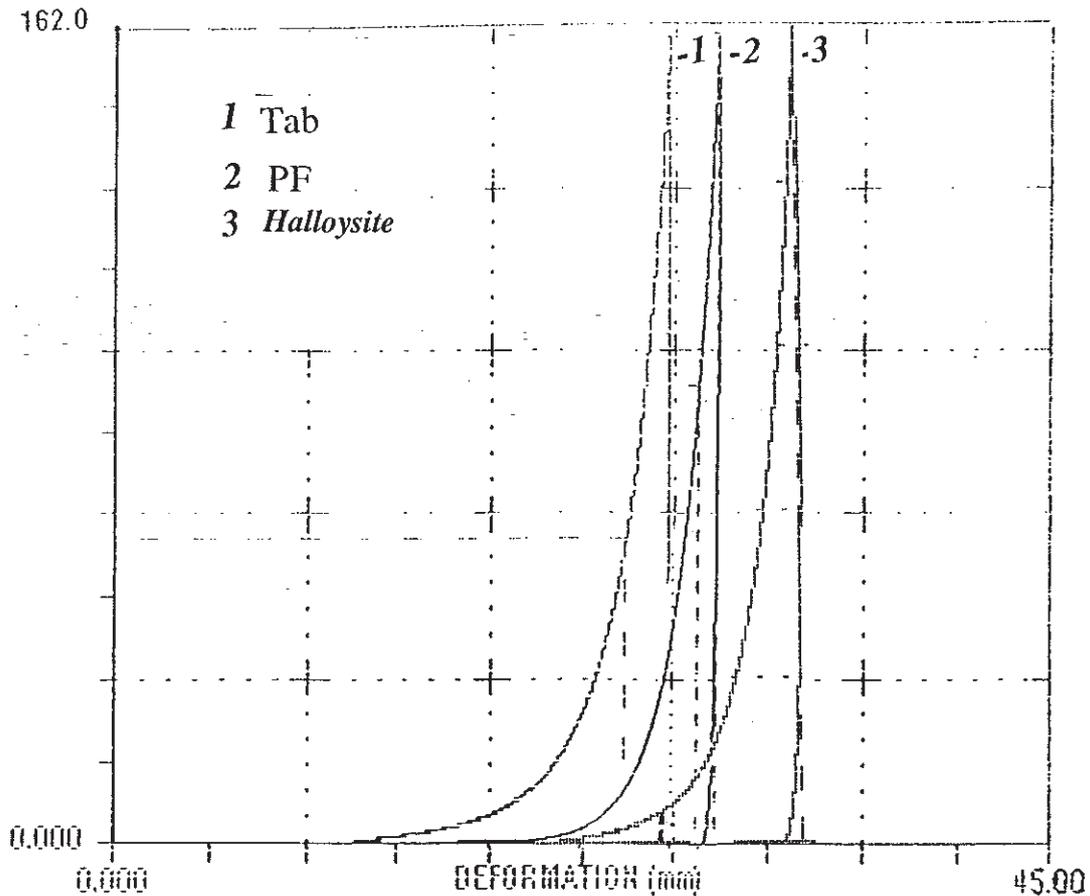


Figure 37 : Comparaison des cycles de pression /enfoncement de l'halloysite et des lactoses (Tab et PF)

A partir de la relation de HECKEL-GONTHIER, les courbes de tassements sont modélisées pour quantifier le mode de consolidation du produit étudié.

Le logiciel EXPO transforme les données brutes de déformation en valeur de porosité et une régression multi-exponentielle permet d'obtenir la courbe théorique.

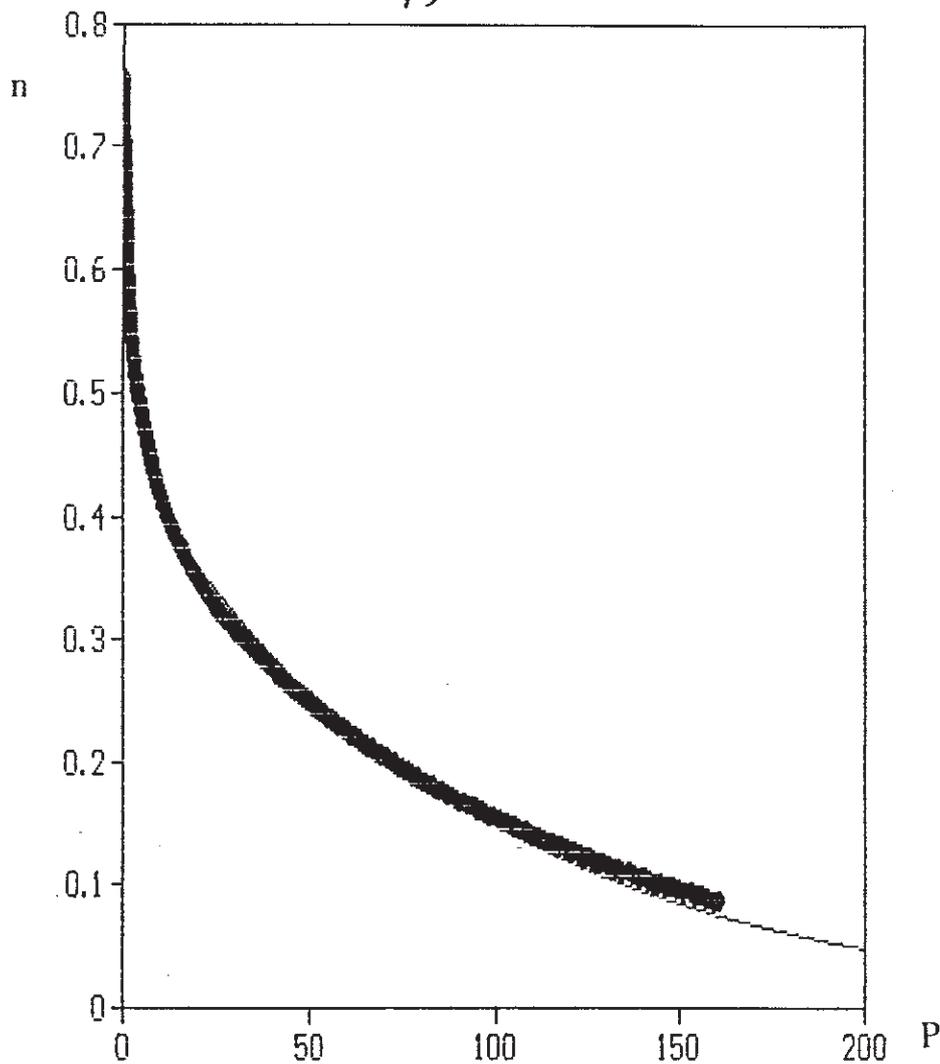


Figure 38 : Superposition d'une courbe expérimentale à la courbe modèle correspondante $n = f(P)$

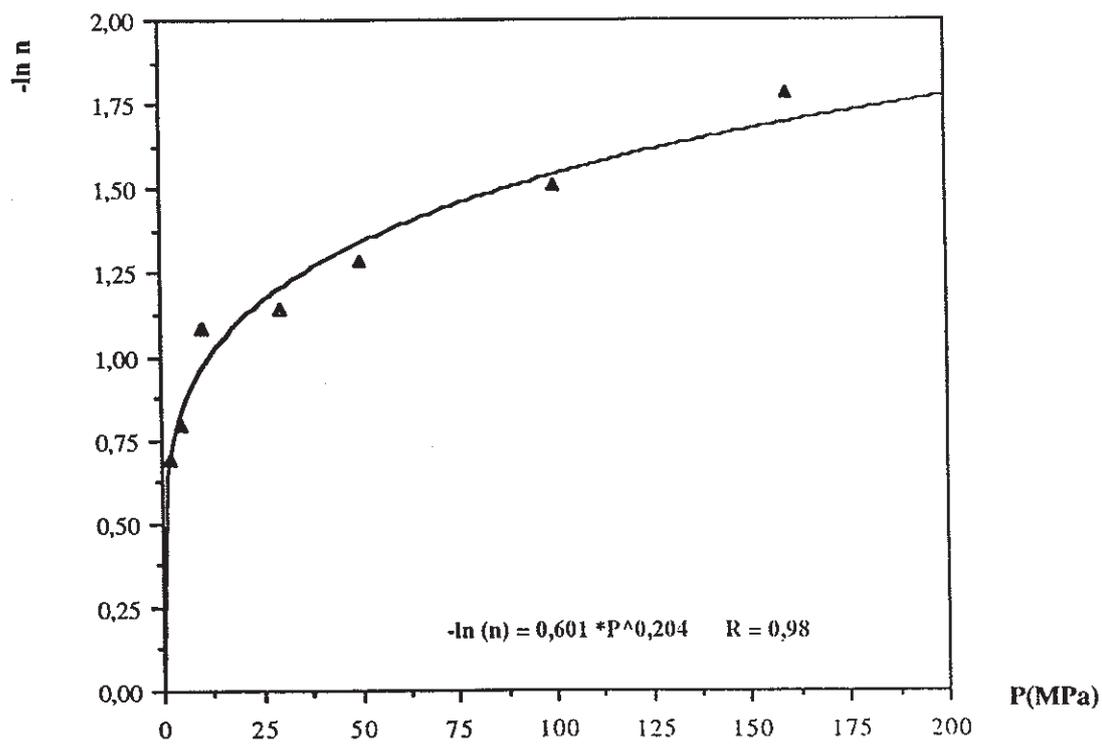


Figure 39 : Profil de Heckel de l'halloysite étudiée et points expérimentaux.

Ce modèle permet de calculer les paramètres de l'équation de HECKEL-GONTHIER à partir de la courbe expérimentale de l'halloysite. Les valeurs de ces paramètres sont citées dans le tableau (15) et sont comparées à celles de quelques lactoses.

	n_0	K	B	α	β
Tab	0,629	0,347	0,010	0,228	0,248
<i>Halloysite</i>	<i>0,730</i>	<i>0,270</i>	<i>0,380</i>	<i>0,449</i>	<i>0,011</i>
PF	0,656	0,286	0,016	0,339	0,833
PI	0,719	0,325	0,021	0,364	1,714

Tableau 15 : Comparaison des valeurs des paramètres de Heckel-Gonthier de l'halloysite étudiée et des lactoses (43)

L'halloysite a une valeur B très élevée par rapport aux lactoses, ce qui montre que le matériau se déforme plastiquement et son comportement, à ce titre, est plus proche de celui des celluloses.

Les valeurs de n_0 et de α expriment respectivement l'organisation lâche de l'échantillon au terme du placement initial et la compressibilité importante sous faibles contraintes. La faible valeur de β confirme que la fragmentation est négligeable par rapport aux déformations plastiques et K indique un effondrement important de l'édifice pulvérulent dans la première phase, qui se poursuit sans fragmentation intermédiaire, par plasticité comme l'indique B.

III-2-2-2 Etude de la résistance à la compression : cohésion

III-2-2-2-1 Rappel bibliographique

Au cours de la densification, la cohésion de l'édifice résulte de l'adhésion des particules entre elles. Selon RUMPF (55) le rapprochement, la fragmentation et la déformation des particules mettent en contact des surfaces qui, selon les cas, sont plus ou moins favorables aux liaisons et convertissent inégalement l'énergie transmise en cohésion.

Les mécanismes par lesquels se créent les agglomérations et les compacts sont détaillés par M'BALI-PEMBA (43).

- * les ponts solides.
- * les forces d'adhésion et de cohésion à l'intérieur de liants de faible mobilité.
- * les forces de liaisons interfaciales et pression capillaire sur des surfaces liquides mobiles.
- * les forces d'attraction en particules solides.
- * l'enchevêtrement mécanique.

- Relations cohésion-porosité

RYSHKEWITCH (56) a proposé une relation porosité / dureté du même type que celle de HECKEL

$$R = R'_{\infty} e^{-\gamma \epsilon}$$

- R'_{∞} : résistance à la compression du comprimé non poreux
- γ : constante empirique
- ϵ : porosité après relâchement de la contrainte

Ce modèle est le plus utilisé. Il relie la porosité du compact (ϵ) à sa résistance à la compression R .

GONTHIER (24) retient le modèle suivant qui ajuste mieux les résultats expérimentaux dans le domaine des pressions faibles et rejoint le précédent aux faibles valeurs de porosité c'est à dire à fortes pressions.

$$R = R_{\infty}(1-\varepsilon)\gamma$$

R : résistance mécanique du compact

R_{∞} : résistance mécanique en l'absence de porosité

ε : taux de porosité après relaxation

γ : susceptibilité de la poudre à acquérir de la cohésion

Ces modèles permettent de proposer avec R_{∞} et γ des indices technologiques capables de rendre compte des performances mécaniques des matériaux (43).

Pour rendre compte de l'évolution de la résistance avec la porosité, M'BALI-PEMBA a étudié le modèle proposé par GONTHIER (24) $R = R_{\infty}(1-\varepsilon)\gamma$ et celui proposé par RYSHKEWITCH (56) ($R = R'_{\infty}e^{-\gamma\varepsilon}$).

Elle en déduit les deux paramètres importants :

R_{∞} ou R'_{∞} : résistance des compacts à porosité nulle : elle permet d'évaluer la résistance propre ou intrinsèque du produit.

γ ou γ' : constante de porosité : elle exprime la difficulté à créer des liaisons efficaces à porosité égale. Elle contient l'énergie utilisée par le compact et transformée en cohésion. Plus sa valeur est grande, moins l'énergie transformée est importante, et plus il faut en apporter au matériau pour lier ses particules.

Deux cas se présentent (43) :

- à porosité faible : $\gamma \ln(1-\varepsilon)$ (Gonthier) = $-\gamma\varepsilon$ (Ryshkewitch)

Les deux expressions donnent la même résistance R.

- à porosité élevée (aux faibles pressions) : $(1-\varepsilon)\gamma \neq e^{-\gamma\varepsilon}$ et cela d'autant plus que γ est grand. A cette deuxième condition, l'expression de Gonthier est mieux corrélée aux points expérimentaux.

Lorsque les valeurs de γ sont faibles, c'est un signe d'une bonne aptitude à développer des liaisons solides.

Les valeurs de R_{∞} correspondent à la potentialité cohésive des matériaux et l'analyse de γ doit prendre en compte la valeur de R_{∞} .

M'BALI-PEMBA conclut que les produits les plus performants ont à l'évidence un γ faible. Pour ces produits, un R_{∞} grand n'est pas souhaitable. Cela entraînerait des cohésions trop importantes aux pressions usuelles et une maniabilité difficile.

III-2-2-2-2 Etude expérimentale

L'essai est réalisé sur les compacts démoulés. Il consiste à déterminer la force nécessaire à la rupture du compact. La force est appliquée axialement dans la même direction que la force de consolidation.

Le compact est placé verticalement entre les 2 plateaux de la presse, les faces latérales restent libres.

La résistance R du compact est donnée par l'expression : $R = \frac{\sigma}{2}$

III- 2-2-2-3 Résultats expérimentaux

L'évolution de la résistance du compact en fonction de la pression de consolidation est traduite par la courbe $R = f(P_c)$.

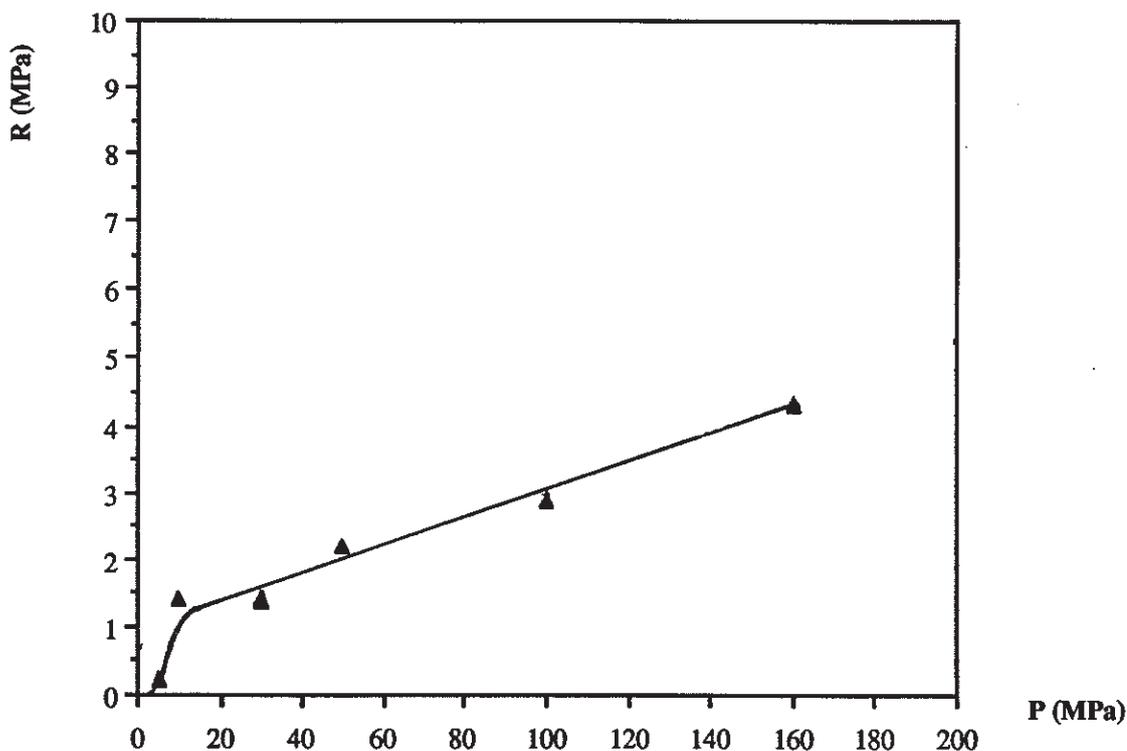


Figure 40 : Evolution de la résistance des compacts avec la pression (Presse LLOYD)

Dès les contraintes faibles (5MPa), les particules se lient en un compact de résistance mesurable. A partir de 10 MPa, la cohésion augmente de façon sensiblement linéaire avec la contrainte dans le domaine exploré. La cohésion, jusqu'à 100 MPa est de l'ordre de grandeur de celle des lactoses

β anhydres DCL21 et DT qui sont les lactoses les plus résistants. Au delà, c'est à dire pour des contraintes situées approximativement entre 100 et 160 MPa, l'halloysite a un comportement proche de α monohydrate Tablettose (Tab) et Fast-Flo (FF), deux lactoses modifiés respectivement par granulation et atomisation en excipients de compression directe. Dans le cas de l'halloysite, les points expérimentaux sont correctement ajustés par le modèle de Gonthier (figure 41) qui est donc seul retenu pour la caractérisation mécanique du produit par γ et R_{∞} .

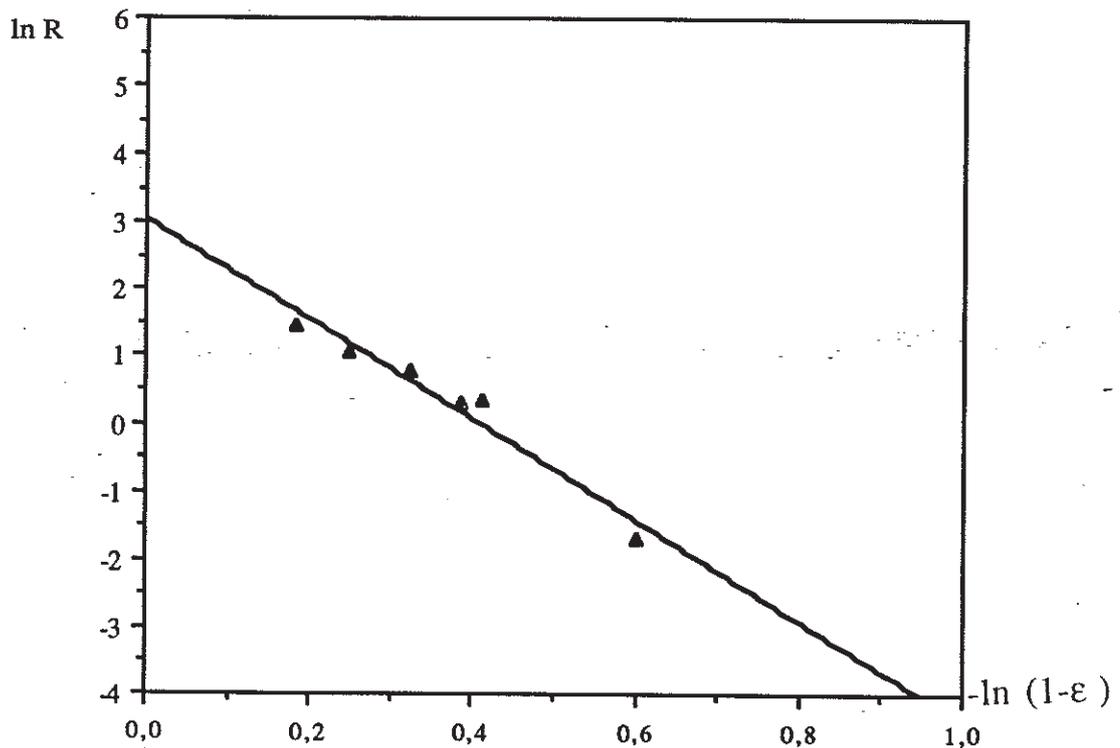


Figure 41 : Profil de Gonthier - $\ln R = f (-\ln (1-\varepsilon))$ de l'halloysite

Les paramètres du modèle de Gonthier pour la presse LLOYD (0-160 MPa). Comparaison avec les lactoses :

	R_{∞}	γ
Halloysite	21,12	7,46
FF	13,90	9,42
DCL11	23,22	11,72
Tab	15,14	11,57
DCL21	25,79	11,57

Tableau 16 : Paramètres calculés de Gonthier (0-160 MPa)

La faible valeur de γ exprime une performance particulièrement intéressante de l'halloysite en termes d'aptitude à transformer l'énergie en cohésion. De plus, la valeur relativement élevée de R_{∞} (proche d'excipients de compression directe tels que les pharantosés DCL11 ou DCL21) exprime la possibilité d'atteindre des résistances importantes.

Les deux éléments permettent de conclure à un comportement mécanique intéressant dès les premières contraintes, et dans tous les cas, dans le domaine des contraintes usuelles en compression pharmaceutique. Pour un tel produit, il est inutile de mettre en oeuvre des pressions très importantes, ce qui indépendamment de l'intérêt au plan du procédé, permet d'éviter une réduction de porosité excessive qui pourrait être préjudiciable au délitement ultérieur.

CONCLUSION GENERALE

A partir des résultats obtenus, nous proposons un bilan global sur le matériau, son comportement par rapport aux lactoses déjà étudiés par M'BALI-PEMBA (43) et pris comme référence. Les résultats des méthodes physiques ont permis de caractériser le matériau et ont aidé à expliquer ou à comprendre le comportement de l'halloysite, notamment son écoulement, sa compressibilité et sa comprimabilité.

Le microscope électronique montre la taille des particules de 0,5 à 2 μm environ, de forme tubulaire ; la diffractométrie aux rayons X confirme la déshydratation de l'halloysite dès 40°C à 60°C.

L'étude granulométrique nous a fourni les renseignements suivants : le diamètre moyen d'environ 90 μm et une distribution normale centrée autour de cette valeur moyenne. Rappelons ici l'inaptitude du tamisage à rendre compte de la taille des particules élémentaires.

L'aptitude au tassement de l'halloysite est acceptable (V_{10} - V_{500} compris entre 20 et 30 ml, indice de Carr : 24 et indice d'Hausner : 1,34). Ces résultats sont confirmés par la cellule de Jenike qui attribue à l'halloysite un écoulement aisé. Cette méthode est capable de rendre compte de l'influence de la pression sur la coulabilité des poudres et précise les valeurs limites des tests précédents. Le produit, s'il a un écoulement aisé indiscutable, ne serait cependant pas le meilleur candidat pour améliorer, par mélange à sec, l'écoulement d'un principe actif ou d'une formule "à problèmes".

A l'inverse, face à un produit d'écoulement libre, l'halloysite pourrait contribuer au maintien de l'homogénéité et limiter les risques de démélange liés à une ségrégation particulière.

L'étude expérimentale de la comprimabilité montre, pour l'halloysite, une compressibilité importante. Elle se caractérise par une déformation plastique à forte pression (B est élevé) favorable à la cohésion (R_{∞} grand et γ petit), comparable sur ce dernier point aux lactoses utilisés comme liants en compression directe notamment DCL11 et DCL21.

Nous pouvons donc conclure que l'utilisation de l'halloysite comme liant en compression directe ou comme diluant, serait tout à fait justifiée par son comportement mécanique, et à un degré moindre par son comportement rhéologique, à condition que ce produit ne présente pas de problème de toxicité et que le reste des éléments de la formule principe actif et excipients le permettent. L'étude de la toxicité de l'halloysite, les essais en granulation humide suggérés par le comportement plastique du produit, et en granulation sèche, permettraient de confirmer ses performances technologiques.

De même, une étude sur machine à comprimer et un approfondissement de l'aptitude au délitement des compacts produits seraient nécessaires pour apporter une conclusion définitive.

Cependant, ce travail a permis de proposer une méthodologie de mise en évidence des propriétés liantes d'un excipient, et de préciser l'intérêt d'un matériau original, l'halloysite, en formulation et technologie pharmaceutique.

BIBLIOGRAPHIE**1. BATES T.F.**

"Structure and genesis in the kaolinite group" problems of clay and laterite genesis
Amer. Inst. Min. and Met. Eng., New York, pp 144-153, (1952).

2. BRINDLEY G.W.

X-ray identification and crystal structures of clay minerals
1st édition, Mineralogical Society (Ed), London, (1951).

3. BROWN G.

The X-ray identification and crystal structures of clays minerales
Mineralogical Society (Clay Mineral Group), London, pp 51-88, (1961).

4. BRUNET F.

Les argiles et leur pouvoir d'adsorption
Thèse de Doctorat d'état en Pharmacie, Paris XI, (1986).

5. CAILLERE S. et HENIN S.

Minéralogie des argiles
Masson (Ed), Paris, (1982).

6. CARR R.L.

Particle behaviour storage and flow
Brit.Chem.Eng., 15, 1541-1549, (1975).

7. CELIK M.

Overview of compaction data analysis techniques
Drug Dev. Ind. Pharm., 18, (6 & 7), 767-810, (1992).

8. CELIK M. and DRISCOLL C.E.

An overview of the effects of some physico-chemical and mechanical characteristics of particulates on the compaction and post-compaction properties of compacts
Drug Dev. Ind. Pharm., 19, (17 & 18), 2119-2141, (1993).

9.CHULIA D.

Rhéologie des poudres et préformulation. Un modèle d'étude : Acide acétyl salicylique
Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Pharmaceutiques, Grenoble I, (1981).

10.CHULIA D.

Application aux poudres pharmaceutiques de méthodes d'investigation rhéologique empruntées à la mécanique des sols. A propos de l'aptitude à l'écoulement
S.T.P. Pharm. Pr., 1, (5), 473-476, (1991).

11.CHULIA D., DELEUIL M.A. et M'BALI-PEMBA C.

Qualité et procédé : fonctionnalisation des matériaux
S.T.P. Pharm. Pr., 4, (3), 164-169, (1994).

12.COHARD C.

L'étude du comportement mécanique des matériaux granulaires : intérêt pour le développement pharmaceutique
Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Pharmaceutiques, Grenoble I, n° 35, (1985).

13.CUT T., FELL J.T., RUE P.J. and SPRING M.S.

Granulation and compaction of a model system. I : granule properties
Int. J. Pharm., 33, (1-3), 81-87, (1986).

14.DELEUIL M.

Qu'est ce qu'une poudre ?
Stage solides fins et pulvérulents, ICPI, Lyon, (1990).

15.DELEUIL M., CHULIA D. and POURCELOT Y.

Particle and powder dynamics
 in Powder Technology and Pharmaceutical Processes- Handbook of Powder Technology, vol. 9, pp 115-163, D. Chulia, M. Deleuil, Y. Pourcelot (Eds), Elsevier, Amsterdam, (1994).

16.DOUILLET P. et NICOLAS J.

Les minéraux du kaolin, historique, réflexions concernant les diverses classifications et nomenclatures
Bull. Soc. Fr. Ceram., 83, 88-101, (1969).

17.DUNCAN-HEWIIH W.C.

Uniaxial compaction modelled using the properties of single crystals
Drug Dev. Ind. Pharm., 19, (17&18), 2197-2240, (1993).

18.DWIVEDI S.K., OATES R.J. and MITCHELL A.G.

Estimation of elastic recovery, work of decompression and Young's modulus using a rotary tablet press
J. Pharm. Pharmacol., 44, 459-466, (1992).

19.FARKHANI B.

Influence de la structure physico-chimique de matériaux solides sur l'adsorption de molécules organiques
Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, (1993).

20.FONNER D.E., ANDERSON N.R. and BANKER G.S.

Granulation and tablet characteristics
in *Pharmaceutical Dosage Forms : Tablets*, vol 2, pp 185-267, Lieberman H.A. and Lachman L. (Eds), Marcel Dekker, New York, (1981).

21.GALENICA 6

Formes orales solides
Lavoisier (Ed), Paris, (1984).

22.GARR J.S.M. and RUBINSTEIN M.H.

Direct compression characteristics of vitamin A-acetate
Drug Dev. Ind. Pharm., 18, (10), 1111-1116, (1992).

23.GONTHIER Y. et CHULIA-CLEMENT D.

La théorie et la méthodologie de Jenike face à la prévision de l'écoulement des poudres
3rd Int.Conf.Pharm.Technol., Vol. I , pp 37-46, Paris, (1983).

24.GONTHIER Y.

Contribution à l'étude du comportement mécanique des poudres pharmaceutiques sous pression
Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Pharmaceutiques, Grenoble I, (1984).

25.GORDON M.S., CHATTERJEE B., and CHOWHAN Z.T.

Effect of the mode of croscarmellose sodium incorporation on tablet dissolution and friability

J. Pharm. Sci., **79**, (1), 43 - 47, (1990).

26.GUYOT J.C., DELACOURTE A., BLEUSE P. et LETERME P.

Instrumentation des machines à comprimer . Applications en mise au point et suivi de fabrication

Sci. Tech. Pharm., **11**, 427-432, (1982).

27.HECKEL R. W.

Density-pressure relationships in powder compaction

Trans. Metall. Soc. AIME, **221**, 671-675, (1961).

28.HERVIEU P., DEHONT F., JEROME E., DELACOURTE A. and GUYOT J.C.

Granulation of pharmaceutical powders by compaction an experimental study

Drug Dev. Ind. Pharm., **20**, (1), 65-74, (1994).

29.HUMBERT-DROZ P., MORDIER D. and DOELKER E.

Densification behaviour of powder mixtures

Acta. Pharm. Technol., **29**, (2), 69-73, (1983).

30.JAEGER H.M. et NAGEL S.R.

La physique de l'état granulaire

La recherche, **249**, 1380-1387, (1990).

31.JENIKE A.W.

Storage and flow of solids

Utah Eng.Exp. Stn. Bull., **123**, 1-194, (1964).

32.JIMENEZ B., CHULIA D., JEANNIN C., LEMAITRE P. et VERAIN A.

Comportement mécanique des poudres. A propos d'une étude technologique préalable à la réalisation d'un mélangeur-réservoir de poudres

Pharm. Acta Helv., **60**, (5&6), 149 - 156, (1985).

33. JOUENNE C.A.

Traité de céramiques et matériaux minéraux
Septima (Ed), Paris, (1980).

34. KULBICKI G.V.

Contribution et genèse des sédiments argileux sidérolithiques et lacustres du Nord de l'Aquitaine
Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Toulouse , n°107, (1953).

35. LAFUMA H.

Chimie appliquée aux matériaux de construction, céramique et verrerie
Masson & Cie (Ed), Paris, pp 104-126 , (1982).

36. LANGMUR I.

The constitution and fundamental properties of solids and liquids
J.Am.Chem. Soc., 38, 22, (1961).

37. LE HIR A.

Abrégé de pharmacie galénique
6^{ème} Edition, MASSON (Ed), Paris, (1992).

38. LE THIESSE J.C.

Caractéristiques morphologiques et surfaciques des matières premières pulvérulentes.
Evaluation et application
S.T.P. Pharma. Sci., 6, (3), 169-180, (1990).

39. LEUENBERGER H. and ROHERA B.D.

Fundamentals of powder compression II. The compression of binary powder mixtures
Pharm. Res., 3, 65-74, (1986).

40. LIETARD O.

Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des kaolins
Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Nancy, (1977).

41. MAZEAU S.

Application de tests rhéologiques aux poudres cosmétiques
Thèse de Pharmacie, Limoges, (1991).

42.M'BALI-PEMBA C. and CHULIA D.

Analysis of the comprimability of particulate materials, physical and mechanical characterization of different grades of lactose

6th Int. Conf. Pharm.Technol., Vol. I , pp 410-420, Paris, (1992).

43.M'BALI-PEMBA C.

Fonctionnalité des matériaux particuliers : Application à la comprimabilité des lactoses

Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, mention Pharmacie, (1994).

44.NICOLAS J.

Contribution à l'étude géologique et minéralogique de quelques gisements de kaolin bretons

Suppl. Bull. Soc. Fr. Ceram., 34, pp 16-23, (1957).

45.NORMES FRANCAISES, NF T 51042**46.ONONOKPOND O.E. and SPRING M.S.**

The influence of binder film thickness on the mechanical properties

J. Pharm. Pharmacol., 40, (2), 126-128, (1988).

47.PHARMACOPEE FRANCAISE

X^e édition, Maisonneuve (Ed), Paris.

48.PILPEL N., MALAMATARIS S., BANGUDU A.B., ESEZOBO S. and ITIOLA O.A.

Plastoelasticity and tableting of single and multicomponent powders

Powder Technol., 69, 195-201, (1992).

49.PONCHEL G.

La densification des poudres pharmaceutiques, fragmentation particulaire et compressibilité intrinsèque

Thèse de Pharmacie, Paris XI, (1987).

50.PROVENT B.

Etude technologique d'une poudre posant des problèmes de mottage lors de son stockage en silo

Thèse de Pharmacie, n° 7053, Grenoble I, (1990).

- 51. REYSS-BRION F., REYSS-BRION J.F., CHULIA D. et VERAÏN A.**
Cisaillement des poudres selon la méthodologie de Jenike : proposition d'un modèle adapté à l'exploitation informatisée des résultats
S.T.P. Pharma., 1, (1), 20 - 24, (1985).
- 52. RIME A.F. and DOELKER E.**
Tabletting properties of pharmaceutical polymers : properties of some PVC powders
11th Pharm. Technol. Conf., Vol. I, pp 549-557, Manchester, (1992).
- 53. ROWE R.C.**
Binder-substrate interactions in tablets
Acta. Pharm. Technol., 34, (3), 144-146, (1988).
- 54. ROSIER J.**
Les comportements des arènes granitiques du béton d'Egleton
Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, (1992).
- 55. RUMPF H.**
Zur Theorie der Zugfestigkeit Agglomeraten bei Kraftübertragung an Kontaktpunkten
Chem. Ing. Techn., 8, 538-540, (1970).
- 56. RYSHKEWITCH E.**
Compression strength of porous sintered alumina and zirconia
J. Am. Chem. Soc., 36, 65-68, (1953).
- 57. SAINT-POL J.**
Standardisation du procédé de granulation humide en vue de la comparaison de quelques liants
Thèse de Pharmacie, Lille II, n° 156, (1988).
- 58. SALHI A., DELACOURTE A. et GUYOT J.C.**
Comment évaluer les qualités d'un liant en granulation humide ?
S.T.P. Pharma., 3, (1), 41-47, (1987).
- 59. SAMAMA E.**
Les argiles à usage thérapeutique
Thèse de Pharmacie, n° 155, Paris XI, (1984).

60.SAUTEL M.

Evaluation de l'aptitude à la compression de principes actifs pulvérulents
D.E.A., Génie pharmaceutique et technologie industrielle, Grenoble, (1991).

61.SOMA M., CHURCHMAN G.J. and THENG B.K.

X-Ray photoelectron spectroscopic analysis of halloysites with different composition and particule morphology
Clay Minerals, 27, 431-421, (1992).

62.SUVIKROM P.

Activité liante d'adjuvants utilisés dans la fabrication des comprimés
Thèse de Pharmacie, Montpellier, n° 477, (1975).

63.TIXIER P.

Etude des propriétés adsorbantes du talc vis à vis de molécules organiques
D.E.A., Chimie et microbiologie de l'eau, Limoges, (1993).

64.TOURE P.

Les liants
11ème Colloque de Pharmacie Industrielle, Lille, 27-49, (1979).

65.TRAIN D.

Some aspects of the properties of angle of repose of powders
J. Pharm. Pharmacol., 10, 127-135, (1958).

66.VOGEL P.J. and SCHMIDT P.C.

Force-time curve of a modern rotary tablet machine II. Influence of compression force and tableting speed on the deformation mechanisms of pharmaceutical substances
Drug Dev. Ind. Pharm., 19, (15), 1917-1930, (1993).

67.WATANABE T., SAWADA Y., RUSSELL J.P., Mc HARDY W.J. and WILSON M.J.

The conversion of montmorillonite to interstratified halloysite-smectite by weathering in the omi acid clay deposit, Japan
Clay minerals, 27, 159-173, (1992).

68.WOJTASIEWSKI M.

Granulométrie des poudres: application au granulomètre laser GALAI-CIS-I
Thèse de Pharmacie, Montpellier, (1989).

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
QUELQUES RAPPELS SUR LES LIANTS	3
I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE GENERALE DES ARGILES	6
I.1 Préliminaires	6
I.1.1 Généralités	6
I.1.2 Définition	6
I.1.3 Origines	7
I.1.4 Gisements	7
I.1.5 Extraction	7
I.1.6 Classement structural des argiles	7
I.2 Propriétés physico-chimiques	10
I.2.1 Plasticité	11
I.2.2 Echanges d'ions	11
I.2.3 Propriétés colloïdales	11
I.2.4 Propriétés absorbantes et adsorbantes	11
I.3 Halloysite	16
I.3.1 Formule générale	16
I.3.2 Structure chimique	16
I.3.3 Propriétés physico-chimiques	17
I.3.4 Composition chimique	18
I.3.5 Action de la chaleur	18
I.4 Kaolinite	19
I.4.1 Formule	19
I.4.2 Structure	19
I.4.3 Composition chimique	19

II ETUDE PHYSIQUE DE L'HALLOYSITE	20
II.1 Microscopie électronique	20
II.1.1 Etude bibliographique	20
II.1.2 Etude expérimentale	23
II.1.3 Résultats et discussions	23
II.2 Diffraction des rayons X	26
II.2.1 Etude bibliographique	26
II.2.2 Etude expérimentale	28
II.2.3 Résultats et discussions	31
II.3 Analyse granulométrique	36
II.3.1 Etude bibliographique	36
II.3.2 Etude expérimentale	38
II.3.3 Résultats et discussions	39
III ETUDE RHEOLOGIQUE ET MECANIQUE	42
III.1 Facteurs influençant la rhéologie des poudres	42
III.2 Méthodes d'évaluation de la rhéologie des poudres	46
III.2.1 Aptitude à l'écoulement	46
III.2.1.1 Ecoulement à travers un orifice	46
III.2.1.2 Détermination angulaire	47
III.2.1.3 Cinétique de tassement de la poudre	49
III.2.1.3.1 Etude bibliographique	49
III.2.1.3.2 Etude expérimentale	53
III.2.1.3.3 Résultats et discussions	54
III.2.1.4 Etude de la résistance au cisaillement de la poudre	57
III.2.1.4.1 Etude bibliographique	57
III.2.1.4.2 Etude expérimentale	61
III.2.1.4.3 Résultats et discussions	65

III.2.2 Etude de la comprimabilité	68
III.2.2.1 Densification sous contrainte : Compressibilité	68
III.2.2.1.1 Etude bibliographique	68
III.2.2.1.1.1 Cycle pression / enfoncement	68
III.2.2.1.1.2 Modèle de HECKEL	69
III.2.2.1.1.3 Mécanismes de densification	71
III.2.2.1.1.4 Facteurs influençant la densification	73
III.2.2.1.1.5 Effets de la densification	74
III.2.2.1.2 Etude expérimentale	75
III.2.2.1.3 Résultats et discussions	77
III.2.2.2 Etude de résistance à la compression : cohésion	81
III.2.2.2 1 Rappel bibliographique	81
III.2.2.2 2 Etude expérimentale	83
III.2.2.2.3 Résultats et discussions	83
 CONCLUSION GENERALE	 86
 BIBLIOGRAPHIE	 88
 LISTE DES TABLEAUX	
 LISTE DES FIGURES	
 ANNEXES	

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Pages
1- Classification chimique des argiles (59)	8
2- Composition chimique de l'halloysite d'origines différentes (5)	18
3- Composition chimique de la kaolinite de différentes origines (5)	19
4- Diagrammes de diffraction des Rayons X (2)	34
5- Méthodes d'analyse granulométrique et domaines d'application	36
6- Valeurs expérimentales obtenues	39
7- Compressibilité et aptitude à l'écoulement (6)	50
8- Résultats des essais de tassement	54
9- Différents indices technologiques calculés	54
10- Résultats de l'analyse rhéologique de l'halloysite et les lactoses étudiés par M'BALI-PEMBA (43)	56
11- Classement des poudres en fonction de l'indice de coulabilité (6)	60
12- Valeurs étudiées de σ_c et σ_n (kPa)	65
13- Valeurs expérimentales de f_c et σ_1 (kPa)	66
14- Classification des produits en fonction de la valeur B de Heckel (29)	71
15- Comparaison des valeurs des paramètres de Heckel-Gonthier de l'halloysite étudiée et des lactoses (43)	80
16- Paramètres calculés de Gonthier (0-160 MPa)	84

LISTE DE FIGURES

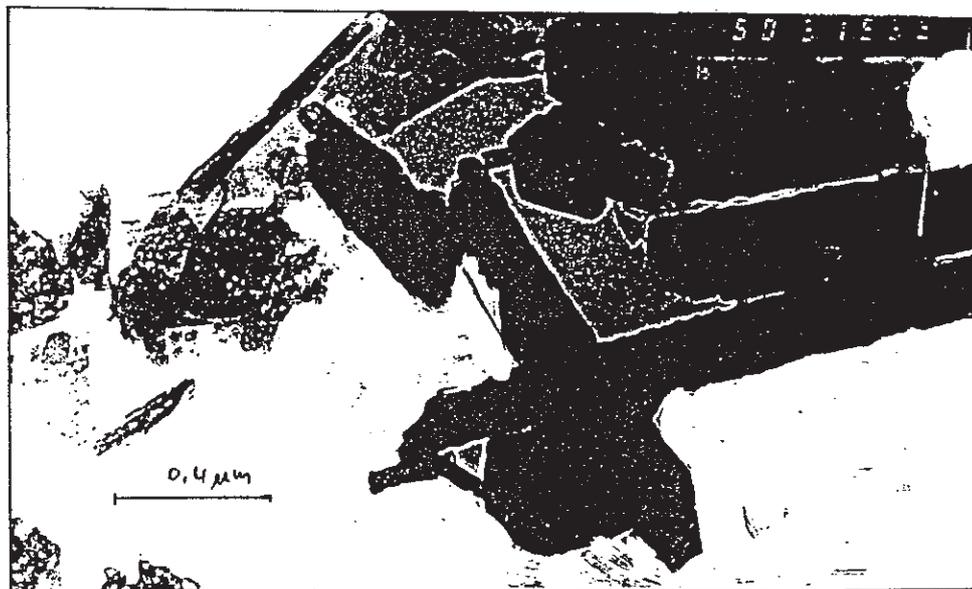
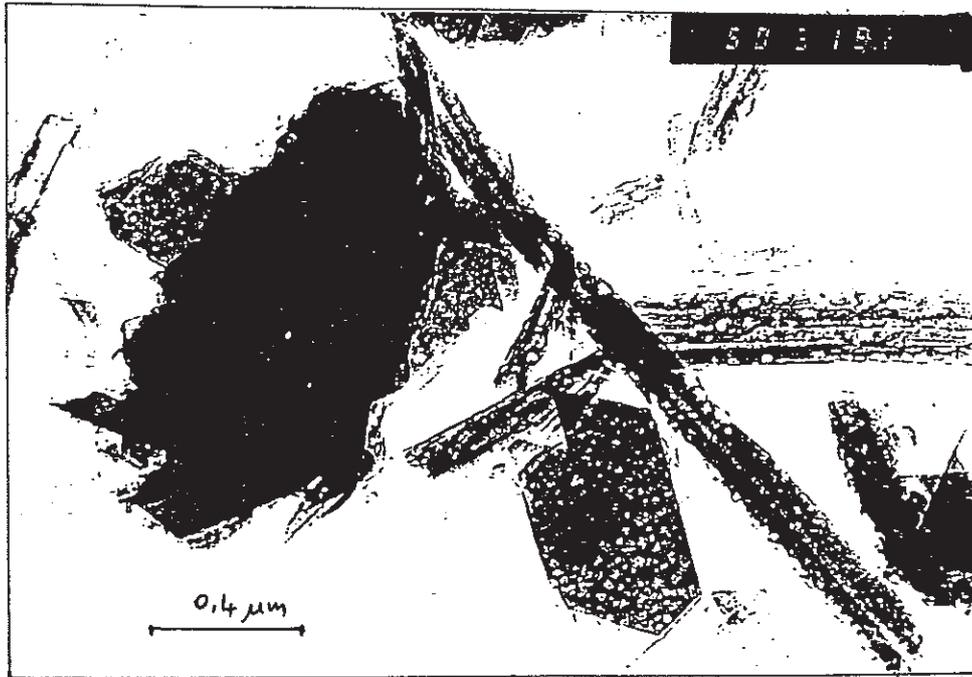
<i>Figures</i>	<i>Pages</i>
1- Schéma de la structure à deux couches ; cas de l'halloysite et de la kaolinite	9
2- Schéma de la structure à trois couches ; cas de la montmorillonite	9
3- Isothermes d'adsorption d'alcaloïdes à 24 °C (4)	14
4- Isothermes d'adsorption à 24 °C de la strychnine à différents pH (4)	15
5- Structure de l'halloysite (33)	16
6- Cliché de l'halloysite massive (34)	20
7- Cliché de la kaolinite (16)	22
8- Courbes thermiques différentielles de la kaolinite et de l'halloysite (34)	22
9- Cliché n°1 de l'halloysite étudiée (Gx 50000)	23
10- Cliché n°2 de l'halloysite étudiée	24
11- Cliché n°3 de l'halloysite étudiée (Gx 33800)	25
12- Schématisation de la loi de BRAGG	26
13- Diffractogrammes de l'halloysite étudiée (première méthode)	30
14- Diffractogrammes de l'halloysite étudiée (deuxième méthode)	32
15- Diffractogrammes de l'halloysite étudiée à 550 °C	33
16- Schéma de l'appareil de tamisage	38
17- Histogramme différentiel	40
18- Courbe cumulée	41
19- Principales techniques angulaires (64)	48
20- Courbe théorique de tassement	51
21- Schéma du volumétre de tassement (47)	53
22- Cinétique de tassement de l'halloysite étudiée	55
23- Courbe intrinsèque de rupture (12)	58
24- Représentation de la fonction d'écoulement (12)	60
25- Cellule de Jenike (Configuration pour cisaillement)	61

26- Cellule de Jenike (Configuration pour twistage et préconsolidation)	62
27- Courbe $\tau = f(\Delta L)$ (43)	64
28- Courbe contrainte de cisaillement en fonction du déplacement	
Courbe $\tau = f(\Delta L)$ (43)	65
29- Représentation de la fonction de l'écoulement de l'halloysite étudiée	66
30- Comparaison de l'halloysite avec des lactoses (43)	67
31- Cycle de pression / enfoncement (43)	68
32- Profil de Heckel (27)	69
33- Les types de profils (7)	73
34- Schéma de la presse utilisée (43)	75
35- Schéma de la cellule de consolidation (43)	76
36- Exemple de cycle de pression / enfoncement de l'halloysite étudiée pour une pression maximale de 160 MPa	77
37- Comparaison des cycles de pression / enfoncement de l'halloysite et des lactoses (Tab et PF)	78
38- Superposition d'une courbe expérimentale à la courbe modèle correspondante $n = f(P)$	79
39- Profil de Heckel : de l'halloysite étudiée et points expérimentaux	79
40- Evolution de la résistance des compacts avec la pression (Presse LLOYD)	83
41- Profil de Gonthier ($-\ln R = f(-\ln(1-\epsilon))$) de l'halloysite étudiée	84

ANNEXES

Annexe n° 1

Les clichés de l'halloysite étudiée (Gx50000)





Annexe n° 2

*- Spectres de référence décrits dans J.C.P.D.S.
(the Joint Committee on Powder Diffraction Standards)*

- Préparation de l'échantillon de l'halloysite

9 451

JCPDS ICDD Copyright (c) 1993 PDF 2 Sets 1 43 database

Quality: i

Al Si O (OH) 12H O 2 2 5 4 2		d Å	Int.	h k l
Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate		10.1	90	0 0 1
Halloysite-10A		4.42	100	1 0 0
		3.34	90	0 0 3
		2.56	80	1 1 0
		2.36	60	
Rad:	Lambda:	Filter:	d sp:	
Cutoff:	Int: Visual	I/Icor:		
Ref: MacEwan, Amoros, Anales Edafol. Fisol. Vegetal (Madrid), 9 363 (1950)		2.23	20	2 0 0
		2.06	10	
		1.678	80	2 1 0
		1.481	90	3 0 0
		1.293	70	2 2 0
Sys: Hexagonal S.G.: P				
a: 5.122(4)	b:	c: 10.03(11)	A:	C: 1.9582
A:	B:	C:	Z: 1	mp:
Ref: Bayliss, P., Powder Diffraction, 4 19 (1999)		1.232	70	3 1 0
Dx: 2.14	Dm: 2.14	SS/FOH: F14=1(.112,116)	1.105	40
			1.021	20
			0.963	20
			0.855	40
ea:	nwB: 1.490	cy:	Sign:	2V:
Ref: Alexander, L. et al., Am. Mineral., 28 1 (1943)		0.838	20	4 2 0
Color: Colorless				
Kaolinite-serpentine group, dioctahedral subgroup. Also called: endellite.				
PSC: hP23. Mwt: 294.19. Volume[CO]: 227.88.				

Strong lines: 4.42/X 10.1/9 3.34/9 1.48/9 2.56/8 1.68/8 1.28/7 1.23/7

9 453

JCPDS ICDD Copyright (c) 1993 PDF 2 Sets 1 43 database

Quality:

Al Si O (OH) 2 2 5 4		d Å	Int.	h k l
Aluminum Silicate Hydroxide		7.5	90	0 0 1
Halloysite 7A		4.42	100	1 0 0
		3.63	90	0 0 2
		2.56	80	1 1 0
		2.36	60	
Rad:	Lambda:	Filter:	d sp:	
Cutoff:	Int: Visual	I/Icor:		
Ref: MacEwan, Amoros, Anales Edafol. Fisol. Vegetal (Madrid), 9 363 (1950)		2.23	20	2 0 0
		2.06	10	
		1.678	80	2 1 0
		1.481	90	3 0 0
		1.293	70	2 2 0
Sys: Hexagonal S.G.: P				
a: 5.125(3)	b:	c: 7.30(6)	A:	C: 1.4244
A:	B:	C:	Z: 1	mp:
Ref: Bayliss, P., Powder Diffraction, 4 19 (1999)		1.232	70	3 1 0
Dx: 2.58	Dm: 2.64	SS/FOH: F14=1(.135,87)	1.105	40
			1.021	20
			0.963	20
			0.855	40
ea: 1.559(6),	nwB: 1.564(5),	cy: 1.565(5),	Sign: ,	2V: 37(13) deg.
Ref: Deer, W., Howie, R., Zussman, J., Rock Forming Minerals, 3 194 (1962)		0.838	20	4 2 0
Color: White				
Specimen from Hungary. Formed from halloysite 10A by loss of 2H2O on heating to 100 deg.. Kaolinite serpentine group, dioctahedral subgroup. Also called: dehydrated halloysite. PSC: hP17. To replace 13 375. Mwt: 258.16.				
Volume[CO]: 166.05.				

Strong lines: 4.42/X 7.50/9 3.63/9 1.48/9 2.56/8 1.68/8 1.28/7 1.23/7

29 1498

JCPDS ICDD Copyright (c) 1993 PDF 2 Sets 1 43 database

Quality:

Al Si O (OH) 2 2 5 4		d Å	Int.	h k l
Aluminum Silicate Hydroxide		7.1	100	0 0 1
Kaolinite 1Md		4.41	60b	1 1 0
		3.56	100	0 0 2
		2.551	25	1 3 0
		2.491	30	2 0 0
Rad: CuKα	Lambda: 1.5418	Filter: Ni	d sp:	
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:		
Ref: Brindley, C., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant in Aid, (1977)		2.430	5	
		2.375	20	0 0 3
		2.327	40	1 1 3
		2.200	5	2 0 1
		1.980	10	2 2 1
Sys: Monoclinic	S.G.: C*/*			
a: 5.16	b: 8.93	c: 7.39	A:	C:
A:	B: 104.5	C:	Z: 2	mp:
Ref: Robertson, R. et al., Am. Mineral., 39 118 (1954)		1.888	6	0 4 2
		1.787	6	0 0 4
		1.679	12	1 5 0
		1.665	16	2 0 4
		1.540	3	1 1 4
Dx: 2.60	Dm:	SS/FOM: F20=2(.112,87)		
ca:	nb:	cy:	Sign:	ZV:
Ref:		1.488	30	0 6 0
		1.455	5	3 3 0
		1.430	3	0 0 5
		1.378	3	0 6 2
		1.309	3	2 0 4
Specimen from Pugu, Tanganyika. Q=impurity, probably quartz.		1.284	6	4 0 2
Kaolinite serpentine group, dioctahedral subgroup. C.D. Cell: a=7.390,				
b=8.930, c=5.160, beta=104.50, a/b=0.8275, c/b=0.5778, S.G.=A*/*. PSC: mC34.				
See original PDF Card for Graphical diffractometer trace. To replace 6 221.				
Hwt: 258.16. Volume[CD]: 329.68.				

Strong lines: 7.10/X 3.56/X 4.41/6 2.33/4 2.49/3 1.49/3 2.55/3 2.38/2

- *Préparation de l'échantillon de l'halloysite*

Etude qualitative

a) Elimination du Ca (si le % de la calcite est $\geq 1\%$)

On met 20 g de l'halloysite dans un becher de 500 ml . On ajoute 50 ml HCl (0,5 N) à froid et on laisse agir pendant 12 h environ . La suspension est filtrée, puis lavée à l'eau distillée . On récupère la masse de la poudre.

b) Elimination des matières organiques

On traite la masse récupérée par H₂O₂ à 110 volumes (50 ml). On laisse agir pendant 12 h environ à froid, puis on chauffe le mélange à 60 °C pendant une journée .

Après lavage à l'eau distillée (3fois), on filtre la suspension et on récupère la masse de poudre.

On met la masse récupérée dans une allonge en verre puis on ajoute 100 ml d'eau distillée et 17,5 ml d'ammoniaque (1 N).

On agite pendant quelques minutes, puis on complète à un litre avec de l'eau distillée, on agite la suspension à nouveau pendant 5 minutes.

On laisse reposer pendant 16 h à une température de 20 °C.

On siphonne le surnageant qui contient une grosse partie des argiles .

Sur le dépôt restant au fond de l'allonge, on rajoute 17,5 ml de NH₄OH, on agite pendant quelques minutes puis on complète à un litre par de l'eau distillée. On laisse reposer pendant 16 h. On récupère le surnageant, on le rajoute à celui recueilli précédemment.

c) Précipitation des argiles (opération de floculation)

On traite le surnageant recueilli par CaCl₂ (300 ml pour 1 litre de surnageant).

On obtient un dépôt d'argile sous forme d'une couche blanche au fond du récipient . Le surnageant reste incolore.

On élimine le surnageant puis on filtre et on lave le précipité plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer CaCl₂ .

Pour vérifier l'élimination du CaCl₂, on ajoute quelques gouttes d'AgNO₃ au surnageant, si on obtient un précipité blanc alors on continue à laver à l'eau distillée jusqu'à ce que le percolat soit incolore.

Enfin, on racle la pâte argileuse "récupérée sur le filtre" puis on l'étale sur des lames de verre, on laisse sécher à température ambiante avant l'analyse aux RX .

Annexe n° 3

Test du χ^2

On montre par un test du χ^2 que la distribution granulométrique (voir tableau 6) suit une loi normale de moyenne $m = 90$ et d'écart type $= 41,70$.

Le paramètre m est estimé par la moyenne observée $x = \sum n_i x_i = 90$ et l'écart-type par l'écart-type de la série observée $\sum f_i(x_i - x)^2 = 41,70$.

Dans le tableau suivant, on effectue le calcul des fréquences théoriques (f'_i) sous l'hypothèse d'une loi normale $N(90 ; 41,70)$.

Classes	f_i (%)	Centre x_i	$f_i x_i$	$f_i x_i^2$	t_i (*)	$\pi(t_i)$	$\pi(t_i) - \pi(t_{i-1})$	f'_i (%)
< 40	2,6	20	0,52	10,40	--	--	0,1151	11,51
40-63	18,41	51,5	9,48	488,28	-1,20	0,1151	0,1427	14,27
63-80	32,13	71,5	22,97	1642,56	-0,65	0,2578	0,337	33,70
80-125	30,61	102,5	31,37	3215,96	0,24	0,5948	0,2047	24,47
125-160	12,34	142,5	17,58	2505,79	0,84	0,7995	0,155	15,50
160-250	2,26	205	4,63	949,76	1,69	0,9545	0,0454	4,54
250-315	0,64	282,5	1,80	510,76	3,83	0,9999	0,00006	0,006
> 315	0,37	347,5	1,28	446,80	5,40	0,9999	0,00001	0,001
Total	100%		89,63	9770,31				

$$(*) t_i = \frac{(\text{extrémité} - x)}{\sigma}$$

La quantité $Q = \sum \frac{(f_i - f'_i)^2}{f'_i}$ a pour valeur expérimentale 13,31 au risque de 5% (suit une loi du χ^2_5 (Khi-deux à 5 degrés de liberté)). Au risque de 1%, sa valeur théorique est égale à 15,1.

On peut donc conclure qu'au risque de 1% (niveau de confiance 99%) la distribution granulométrique suit une loi normale $N(90; 41,70)$.

Annexe n° 4

Détermination de la densité vraie de l'halloysite

SERVICES ANALYTIQUES

Nom du produit: PRODUITS DIVERS

Demandeur :

Reçu le : 20 novembre 1992

N° d'analyse : 928487

N° de compte : 54303

Rendu le : 9 décembre 1992

Analyse : ETUDE GRANULO

Analyste : COLLE MC

Submission id: 100037964 (PHYS)

OBJET:

Détermination de la masse volumique sur un échantillon d'Halloysite ,
référence FMX 248.

CONDITIONS D'EXAMEN:

Masse volumique :

La mesure est faite au multipycnomètre Quantachrome.
cellule utilisée moyenne

N° D'ESSAIS:

Référence

HALLOYSITE LOT FMX 248

Mesures

essai "m. volum." n° 182
masse volumique

2.435 g/cm³

écart type : 0.012

Résultats/Commentaires:

Cette détermination a été réalisée après vérification de l'étalonnage du
multipycnomètre avec du cuivre (masse volumique théorique = 8.93) :

----> essai "m volum" n° 181 : masse volumique = 8.944 ; écart type = 0.026

Bibliographie : Nous vous joignons en annexe 2 articles concernant les
----- halloysites.

CONCLUSION:

Cet échantillon d'halloysite a une masse volumique répondant aux valeurs
citées dans la littérature (entre 2.4 et 2.63).



Annexe n° 5

- Tableau des valeurs expérimentales de cisaillement de l'halloysite

- Tracé contrainte tangentielle / déformation (5kPa) de l'halloysite





Résultats expérimentaux

Ice de Pharmacie Galénique
généraliste pharmaceutique

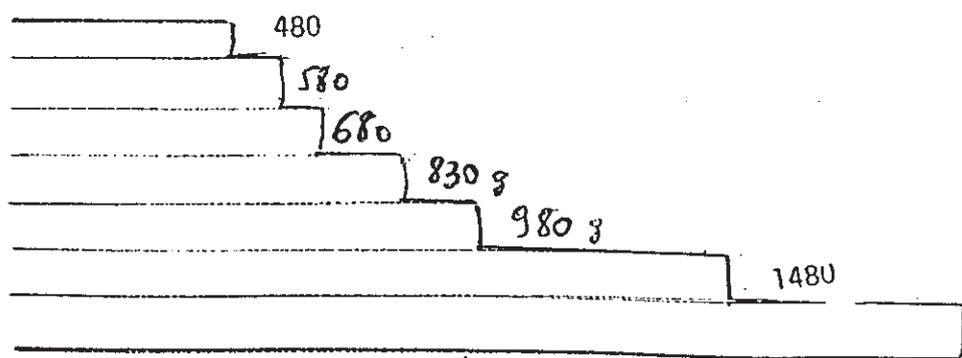
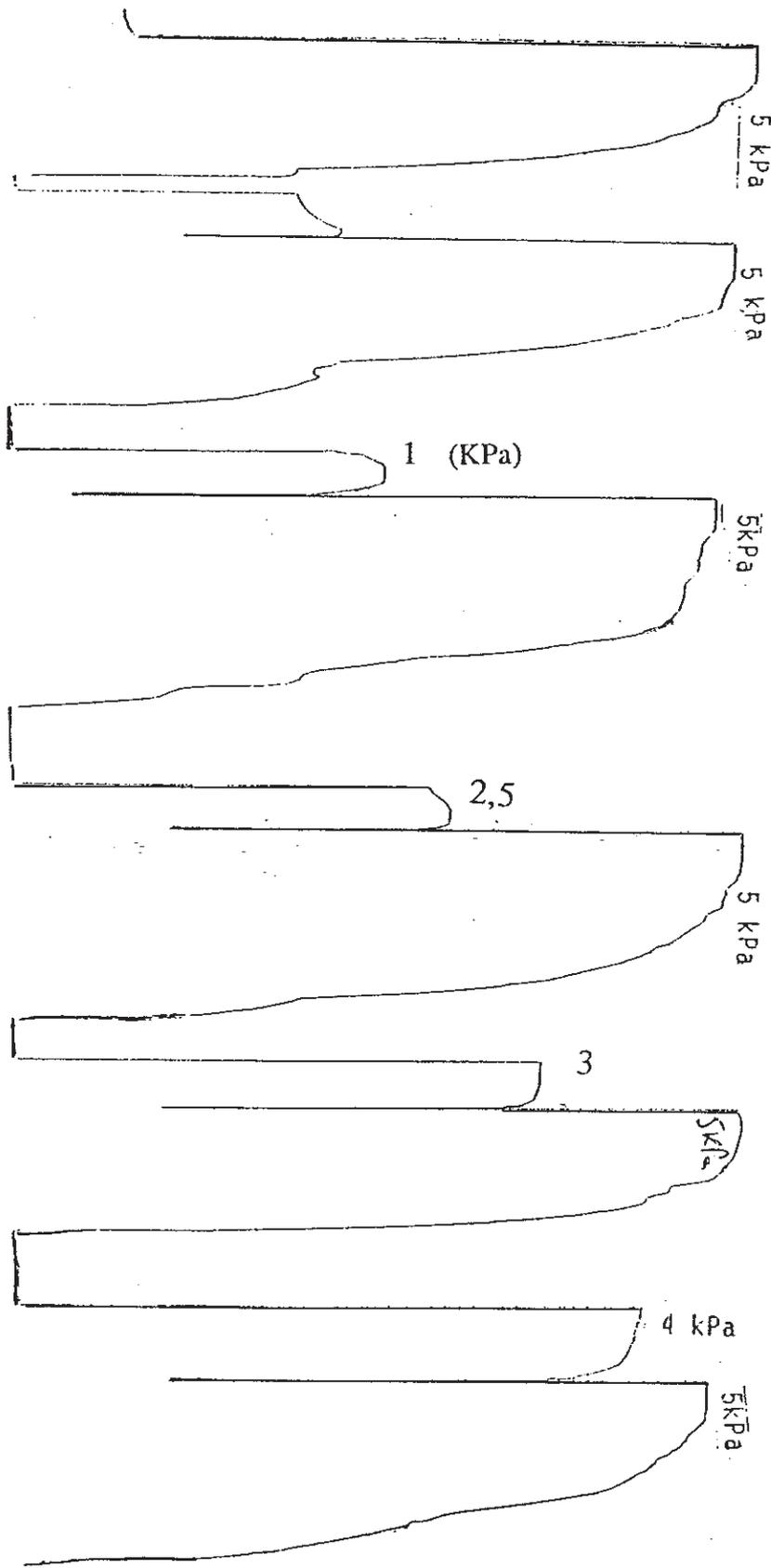
ETUDE RHEOLOGIQUE
Cellule à Cisaillement de : Jenike
Produit : Halloysite

ETALONNAGE :		PRECONSOLIDATION : 10 kPa			TWISTS : 5 TWIST		
(g)	(mm)	C. Normale	Précons.	Rupture	Poids (g)		
			(mm)	(mm)	1	2	Poudre
5 130	16,20	4 500	11,55	11,55			57,14
4 980	16,00	2 515	11,80	8,30	447,36	224,62	57,74
4 480	14,30	2 000	11,70	7,10	446,17	224,45	56,72
2 480	7,80	1 490	11,50	6,40	446,25	224,70	56,55
480	1,70	975	10,80	5,50	447,10	224,50	57,60
0	0	465	11,70	4,90	446,93	224,20	57,73
		210	11,80	3,80	446,39	224,90	56,49

ETALONNAGE :		PRECONSOLIDATION : 7 kPa			TWISTS : 10 TWIST		
(g)	(mm)	C. Normale	Précons.	Rupture	Poids (g)		
			(mm)	(mm)	1	2	Poudre
3 480	16,10	2 960	12,19	12,19			57,10
2 980	13,80	2 000	11,80	10,00	445,21	223,64	56,57
2 480	11,50	1 490	12,50	9,00	444,35	223,12	56,23
1 980	9,10	975	11,90	7,40	445,40	223,78	56,62
1 480	6,70	465	12,00	5,70	446,28	223,44	57,84
980	4,60	430	12,40	5,95	446,76	223,40	58,36
Etrier	1,90	210	12,00	4,50	445,47	222,75	57,72
		0	12,70	4,60	445,10	223,70	56,40

ETALONNAGE :		PRECONSOLIDATION : 5 kPa			TWISTS : 16 TWIST		
(g)	(mm)	C. Normale	Précons.	Rupture	Poids (g)		
			(mm)	(mm)	1	2	Poudre
2 480	16,00	1 935	10,20	10,20			56,02
1 980	12,60	1 490	9,70	8,60	443,81	222,98	55,83
1 480	9,50	975	10,30	7,40	444,18	222,30	56,88
980	6,20	465	10,30	6,10	442,64	222,51	55,13
830	5,30	210	9,90	5,20	441,97	221,24	55,73
680	4,20	0	10,10	4,60	443,09	221,85	56,24
580	3,70	- Etrier	10,40	1,50	443,02	221,68	56,34
480	3,10						

Poids 1 - Poids de l'unité (Poudre + Base + Bague + Couvercle)
Poids 2 - Poids Poudre + Base
Poids poudre d'étude = Poids 1 - Poids 2 - 165 g



Etude physique et technologique d'une kaolinite hydratée : l'halloysite

Thèse pour le diplôme d'état de Docteur en Pharmacie

RESUME :

Ce travail a été consacré à l'étude d'une kaolinite hydratée, l'halloysite, dans le but de caractériser le matériau, préciser ses performances en tant qu'excipient (liant ou diluant) dans la fabrication de formes solides.

Les méthodes d'investigations choisies concernent la structure cristalline (diffraction des rayons X), la morphologie (microscopie électronique à transmission), l'analyse granulométrique (tamisage), les propriétés rhéologiques et mécaniques, l'aptitude à l'écoulement (volumétrie de tassement, résistance au cisaillement en cellule de Jenike) et l'aptitude à la densification et à la cohésion (presse uniaxiale LLOYD).

Selon les indices technologiques déterminés, nous avons, en comparaison avec un liant classique, le lactose, conclu à des performances intéressantes et à une aptitude rhéologique acceptable pour une utilisation de l'halloysite en tant que liant ou diluant.

MOTS-CLES :

Argiles, halloysite, diffraction des rayons X, rhéologie, comprimabilité, liant.

