

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN GÉNIE PAPETIER

PAR
ALEXANDRE MALGAT

CARACTÉRISATION DES INTERACTIONS DE SURFACE
SUR DES PIGMENTS TiO_2

JANVIER 2004

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Je voudrais d'abord exprimer mes sincères remerciements à mon directeur, le Docteur Jean-Philippe Boisvert pour ses conseils judicieux, tant dans le domaine des pâtes et papiers que dans le domaine de la chimie colloïdale. Sa direction, sa patience et son soutien moral ont également été appréciés.

Je tiens aussi à remercier mon codirecteur, M^r Claude Daneault, M^{me} Agnès Lejeune, M^{lle} Isabelle Pochard, M^r Foissy Alain et M^r Percelot Jacques du L.C.I. de l'Université des Sciences et Techniques de Besançon, Clément, Danick, François, Fanette et Julien pour leur aide ainsi que leur participation dans cette étude.

Finalement je voudrais remercier mes amis et amies ainsi que le personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, pour toute l'aide apportée, le soutien et l'amitié qu'ils m'ont témoigné.

Décembre 2003

À Loulou,

RESUME

De nos jours, les papiers couchés au moyen de pigments sont les plus utilisés et les plus demandés. L'utilisation de ceux-ci est de plus en plus spécifique, il faut donc leur donner des propriétés bien définies suivant le type d'utilisation qu'on en fera. Le couchage devient donc l'étape déterminante dans les procédés de fabrication car c'est lui qui procurera les qualités voulues au produit fini. Maîtriser cette étape revient à contrôler les propriétés des saucés de couchage qui sont des suspensions minérales concentrées (*slurries*). Autrement dit, il faut contrôler la stabilité de ces particules en suspension.

De ce fait, l'objectif de ce travail était d'améliorer la compréhension des mécanismes géant les forces interparticulaires, afin de mieux moduler la dispersion des particules minérales. Pour résoudre cette problématique il a fallu considérer deux aspects principaux, un premier aspect plutôt fondamental, puis un autre plutôt appliqué. Pour traiter la partie fondamentale, de nouveaux concepts ont été utilisés afin d'identifier les paramètres clefs dont dépendent ces interactions interparticulaires. Ces nouveaux concepts étaient : la condensation ionique, l'hétérogénéité de surface et surtout l'influence de la nature du contre-ion utilisé. L'aspect appliqué a consisté à bien moduler les interactions des particules de pigment entre elles, à forte concentration en solide, afin de bien gérer leur dispersion dans le *slurry* (avec ou sans polyélectrolytes adsorbés) avant séchage mais aussi dans le film mince réalisé à partir de ce *slurry*.

Pour atteindre ces objectifs, il a fallu caractériser les propriétés électrostatiques du polyélectrolyte (compressions osmotiques), les différents pigments (M.E.T., E.S.C.A., granulométrie et titrages potentiométriques), les interactions pigment/polyélectrolyte (isothermes d'adsorption) et les interactions pigment/pigment avec ou sans polyélectrolyte adsorbé (sédimentométrie, granulométrie, rhéologie et colorimétrie). Toutes ces expériences ont été menées en faisant varier le pH, la force ionique et la nature du contre-ion monovalent (Na^+ , Li^+ et TMA^+) ou divalent (Ca^{2+} , Mg^{2+} et Ba^{2+}) utilisé, afin de déterminer les paramètres importants géant cette dispersion. Trois

différents pigments ont été utilisés : le Tronox de chez Bayer, qui est un pigment industriel recouvert d'une couche d' Al_2O_3 , le Ti_{Al} qui est une reproduction en laboratoire du précédent, et le Ti_{100} qui est du TiO_2 pur de forme rutil de chez Dupont.

Il a ainsi été possible de mettre en évidence que la bonne dispersion des pigments à l'intérieur des *slurries* ou en film mince, était contrôlée principalement par la nature du contre-ion associé à la particule et au polyélectrolyte. Le modèle D.L.V.O., traditionnellement utilisé pour expliquer la dispersion des colloïdes, est inadéquat et il faut y intégrer le modèle *structure making/structure breaking* (S.M.S.B.) pour pouvoir tenir compte des interactions à très courtes portées. Ainsi, ces interactions à très courtes portées sont souvent déterminantes, bien plus que l'électrostatique, pour expliquer la dispersion des particules minérales. Ce modèle S.M.S.B. semble aussi pouvoir s'appliquer aux polyélectrolytes afin d'expliquer l'adsorption de ceux-ci sur la surface des oxydes. De ce fait, pour une surface à caractère *structure maker*, plus le contre-ion associé au polymère possède un caractère *structure maker* prononcé, plus l'interaction spécifique entre ce dernier et les sites neutre de surface $\equiv \text{S-OH}$ est importante, augmentant de ce fait l'adsorption de celui-ci à la surface de la particule. L'hydratation des contre-ions du polymère a aussi une influence au niveau de la complexation et la précipitation de celui-ci. Cet effet est notable avec les ions divalents dans les solutions de polyélectrolytes, les ions monovalents ont, quant à eux, le même effet. L'utilisation des mêmes particules de base a permis de montrer que la chimie de surface comme l'hétérogénéité des plans cristallins avaient une influence prononcée sur les forces interparticulaires. Finalement, l'état de dispersion des particules a un impact majeur sur les propriétés d'application telles la processabilité des *slurries* et la blancheur des papiers. En effet, il existe une bonne corrélation entre les propriétés rhéologiques (τ_y) et la blancheur ISO des films : plus τ_y est faible, plus la blancheur est importante. Chose surprenante, il est apparu d'une part, qu'un dispersant ne dispersait pas forcément, et d'autre part, que moins le dispersant a d'affinité pour la surface et moins il y en a à la surface, plus il disperse.

TABLES DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	<i>i</i>
RESUME	<i>ii</i>
LISTE DES FIGURES	<i>viii</i>
LISTE DES TABLEAUX	<i>xiv</i>
LISTE DES ÉQUATIONS	<i>xv</i>
LISTE DES SYMBOLES	<i>xviii</i>
LISTE DES ABRÉVIATIONS	<i>xxi</i>
Chapitre 1 - Introduction	<i>1</i>
1.1 Généralités	<i>1</i>
1.2 Positionnement de la problématique	<i>3</i>
1.3 Déroulement de l'étude	<i>6</i>
1.3.1 Introduction.....	<i>6</i>
1.3.2 Caractérisation du polyélectrolyte, de la surface des pigments et des interactions pigment / polyélectrolyte.....	<i>7</i>
1.3.3 Caractérisation des interactions pigment/pigment dans le <i>slurry</i> et en film mince.....	<i>8</i>
Chapitre 2 - Caractérisation des pigments, des polyélectrolytes et des interactions pigment/polyélectrolyte (concepts théoriques)	<i>10</i>
2.1 Les oxydes minéraux – origine des charges de surface	<i>10</i>
2.2 Le modèle de la Triple-Couche	<i>12</i>
2.3 Modélisation de la surface d'un oxyde	<i>14</i>
2.3.1 Le modèle 2-pK	<i>14</i>
2.3.2 Le modèle MuSiC	<i>16</i>
2.4 Distribution des contre-charges à l'interface	<i>17</i>
2.5 Compression osmotique et détermination de la charge effective	<i>19</i>
2.5.1 Introduction.....	<i>19</i>
2.5.2 Pour un polyélectrolyte	<i>20</i>

2.6	Adsorption de polyélectrolyte à l'interface minérale/solution	22
2.6.1	Introduction.....	22
2.6.2	Conformation du polyélectrolyte adsorbé.....	23
Chapitre 3 - Caractérisation des interactions pigment/pigment (concepts théoriques) 28		
3.1	Introduction.....	28
3.2	Les forces colloïdales.....	28
3.2.1	Les forces de répulsions de Born	28
3.2.2	Les forces de Van der Waals.....	29
3.2.3	Les forces électrostatiques longues portées.....	30
3.2.4	Les forces dues aux polymères.....	31
3.2.4.1	Polymères adsorbés	31
3.2.4.2	Polymères solubles et forces de déplétion	33
3.2.5	Les forces stériques dues aux contre-ions adsorbés	33
3.2.5.1	Modèle de la couche d'hydratation.....	35
3.2.5.2	Modèle <i>structure making/structure breaking</i>	37
3.2.6	Les autres forces.....	40
3.3	Interaction totale, structure des suspensions et dispersion	41
3.3.1	Interaction totale	41
3.3.2	Structure des suspensions et dispersion.....	44
3.4	Mesure des interactions.....	46
3.4.1	Introduction.....	46
3.4.2	Suspension colloïdale diluée	48
3.4.3	Suspension colloïdale concentrée.....	48
3.4.4	Le seuil de contrainte τ_y	49
3.4.5	Module d'élasticité G' et module visqueux G''	50
3.4.6	Mesure de la blancheur	52
Chapitre 4 - méthodes expérimentales		
4.1	Caractérisation du X-PAA	55
4.1.1	Titration potentiométrique	55
4.1.2	Stress osmotique	56
4.2	Caractérisation des pigments.....	58
4.2.1	Préparation des pigments	58
4.2.2	Conditionnement de la surface des pigments.....	58
4.2.3	Dosages de contre-ions	59

4.3	Caractérisation des interactions pigment/X-PAA.....	61
4.3.1	Isothermes d'adsorption.....	61
4.4	Caractérisation des interactions pigment/pigment.....	62
4.4.1	Sédimentométrie.....	62
4.5	Granulométrie.....	63
4.6	Rhéologie.....	63
4.6.1	Méthode du <i>Vane</i>	63
4.6.2	Détermination de τ_y , G' , et G''	65
4.7	Colorimétrie.....	66
4.7.1	Préparation des films.....	66
4.7.2	Mesure de la blancheur.....	67
Chapitre 5 - Résultats.....		70
5.1	Caractérisation des propriétés électrostatiques du X-PAA.....	71
5.1.1	Introduction.....	71
5.1.2	Titrage du X-PAA.....	74
5.1.3	Vérification de la masse molaire (M_w) du Na-PAA.....	75
5.1.4	Influence des contre-ions monovalents et du pH sur Z^{eff}	77
5.1.5	Influence des contre-ions divalents sur Z^{eff}	80
5.1.5.1	Mesure de turbidité.....	80
5.1.5.2	Mesures de pression osmotique.....	82
5.1.6	Influence de la force ionique sur Z^{eff}	84
5.2	Caractérisation des différents pigments.....	85
5.2.1	Introduction.....	85
5.2.2	M.E.T., E.S.C.A. et granulométrie.....	86
5.2.2.1	M.E.T.....	86
5.2.2.2	E.S.C.A.....	88
5.2.2.3	Granulométrie.....	91
5.2.3	Dosages de contre-ions.....	92
5.2.3.1	Pour le Tronox.....	92
5.2.3.2	Pour le Ti_{Al}	96
5.2.3.3	Pour le Ti_{100}	100
5.2.3.4	Bilan sur le dosage des contre-ions de surface.....	104
5.3	Caractérisation des interactions Tronox/X-PAA.....	105
5.3.1	Introduction.....	105

5.3.2	Isothermes d'adsorption	105
5.4	Caractérisation des interactions pigment/pigment	110
5.4.1	Introduction.....	110
5.4.2	Sans X-PAA adsorbé.....	111
5.4.2.1	Granulométrie.....	111
5.4.2.2	Sédimentométrie.....	115
5.4.2.3	Rhéologie.....	121
5.4.2.4	Colorimétrie.....	132
5.4.3	Avec X-PAA adsorbé.....	134
5.4.3.1	Rhéologie.....	134
5.4.3.2	Colorimétrie.....	139
	Chapitre 6 - DISCUSSION.....	142
6.1	Caractérisation des propriétés électrostatiques du X-PAA	143
6.2	Caractérisation des différents pigments	147
6.2.1	M.E.T., E.S.C.A. et Granulométrie	147
6.2.2	Modélisation des sites de surface	148
6.3	Caractérisation des interactions Tronox/X-PAA.....	153
6.4	Caractérisation des interactions pigment/pigment par rapport aux propriétés de surface.....	158
6.4.1	Pour le Tronox (surface alumine).....	158
6.4.1.1	Effet du contre-ion à force ionique constante	158
6.4.1.2	Effet de la force ionique	164
6.4.2	Pour le Ti ₁₀₀	167
	Chapitre 7 - Conclusion	170
	Annexe 1- MINTEQ.....	179
	ANNEXE 2 - COMPARAISON G' et G''	183
	ANNEXE 3 – Analyses d'E.S.C.A. sur les trois pigments	189
	BIBLIOGRAPHIE.....	192

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 : Représentation schématique de l'interface oxyde/solution selon le modèle de Triple-Couche [57].	12
Figure 2-2 : Profil de densité ionique des contre-ions au voisinage d'une surface chargée dans des solutions de NaCl et de KCl [63].	18
Figure 2-3 : Représentation schématique de l'adsorption d'un polymère sur une surface [79].	24
Figure 2-4 : Représentation schématique du changement de conformation du Na-PAA adsorbé en fonction de l'augmentation de pH [91].	26
Figure 3-1 : Évolution de l'énergie d'interaction lorsqu'un polymère est adsorbé à la surface de la particule [39].	32
Figure 3-2 : Forces de courtes portées mesurées entre deux surfaces de mica dans une solution de KCl [36].	34
Figure 3-3 : Représentation schématique de la force d'hydratation en fonction de la distance [36].	36
Figure 3-4 : Représentation schématique de l'adsorption ($\text{pH} > 10$) des contre-ions sur une surface Al_2O_3 suivant le modèle <i>structure making/structure breaking</i> [35].	39
Figure 3-5 : Représentation schématique de l'énergie potentielle au voisinage d'une surface <i>structure maker</i> en fonction de la séparation suivant le type de contre-ion [27].	40
Figure 3-6 : Représentation de l'interaction mutuelle entre deux particules suivant la théorie D.L.V.O. [39].	43
Figure 3-7 : Représentation de la structure d'un colloïde monodisperse [39].	44
Figure 4-1 : Représentation schématique du <i>Vane</i> [43].	64
Figure 5-1 : Vérification de la linéarité entre Π (Pa) et c_p en échelle log-log pour des solutions de Na-PAA $35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ à différents pH. (\times) pH 6,5, (Δ) pH 7,5, (\blacklozenge) pH 8, (\square) pH 9.	74

- Figure 5-2 : Degré de neutralisation α (+/- 0,05) du X-PAA en fonction du pH, X :**
 (○) Na-PAA, (Δ) Li-PAA, (□) TMA-PAA..... 75
- Figure 5-3 : Détermination de la masse molaire (+/- 1 kg.mol⁻¹) du Na-PAA à partir des mesures de pression osmotique à diverses forces ioniques en NaCl :**
 (×) 0M, (◇) 5.10⁻³ M, (□) 1,1 . 10⁻² M, (○) 6.10⁻² M, (Δ) 1,2.10⁻¹ M. 76
- Figure 5-4 : $Z^{eff}=f(C_p)$ (+/- 5%) pour Li-PAA calculée d'après l'Eq. 21 pour différents pH :** (▲) pH 4,2, (◇) pH 5, (○) pH 6,2, (◆) pH 7, (Δ) pH 7,5, (●) pH 10,2, (×) Na-PAA à pH 9. 78
- Figure 5-5 : $Z^{eff}=f(C_p)$ (+/- 5%) pour Na-PAA calculée d'après l'Eq. 21 pour différents pH :** (▲) pH 4,5, (◇) pH 5,3, (○) pH 6,8, (◆) pH 7,5, (Δ) pH 8, (×) Na-PAA à pH 9. 78
- Figure 5-6 : $Z^{eff}=f(C_p)$ (+/- 5%) pour TMA-PAA calculée d'après l'Eq. 21 pour différents pH :** (▲) pH 4,2, (◇) pH 5, (○) pH 6, (◆) pH 6,8, (Δ) pH 7, (●) pH 10,5, (×) Na-PAA à pH 9. 79
- Figure 5-7 : $Z^{eff}=f(Z^{str})$ (+/- 5%) calculée d'après l'Eq. 21 suivant la neutralisation avec (■) LiOH, (◆) NaOH, (Δ) TMAOH et $c_p = 4.10^{-2}$ monomol dm⁻³. 80**
- Figure 5-8 : Influence de $r X^{2+}/c_p$ sur la turbidité (+/- 5 %) de solution de Na-PAA à pH 9 :** (◇) Mg²⁺, (□) Ca²⁺, (Δ) Ba²⁺. c_p initiale = 2,5 .10⁻² monomol.dm⁻³. 81
- Figure 5-9 : Influence de l'ion complexant Mg²⁺ sur $Z^{eff}=f(C_p)$ (+/- 5%) pour Na-PAA à pH 9 :** (×) $r Mg^{2+}/c_p = 0$, (◇) $r = 0,12$, (Δ) $r = 0,22$, et (■) $r = 0,33$ 82
- Figure 5-10 : Influence de l'ion complexant Ca²⁺ sur $Z^{eff}=f(C_p)$ (+/- 5%) pour Na-PAA à pH 9 :** (×) $r Ca^{2+}/c_p = 0$, (◇) $r = 0,12$, (Δ) $r = 0,22$, et (■) $r = 0,33$ 83
- Figure 5-11 : Influence de l'ion complexant Ba²⁺ sur $Z^{eff}=f(C_p)$ (+/- 5%) pour Na-PAA à pH 9 :** (×) $r Ba^{2+}/c_p = 0$, (◇) $r = 0,12$, (Δ) $r = 0,22$, et (■) $r = 0,33$ 83
- Figure 5-12 : Influence de I (NaCl) sur $Z^{eff}=f(C_p)$ (+/- 5%) du Na-PAA à pH 8 :** (◆) 0 M, (■) 5.10⁻³ M, (◇) 1,1.10⁻² M, (+) 6.10⁻² M, (□) 1,2.10⁻¹ M. 85
- Figure 5-13 : Photographie M.E.T. du Tronox (80 kV, 140000x)..... 86**
- Figure 5-14 : Photographie M.E.T. du Ti_{A1} (80 kV, 140000x)..... 87**
- Figure 5-15 : Photographie M.E.T. du Ti₁₀₀ (80 kV, 140000x)..... 87**
- Figure 5-16 : Narrow scan de l'oxygène 1s par E.S.C.A. pour le pigment Tronox.. 89**
- Figure 5-17 : Narrow scan de l'oxygène 1s par E.S.C.A. pour le pigment Ti_{A1}..... 89**

Figure 5-18 : Narrow scan de l'oxygène 1s par E.S.C.A. pour le pigment Ti ₁₀₀	90
Figure 5-19 : Distribution en taille (+/- 1%) des particules élémentaires de (□) Tronox, (◇) Ti _{Al} et (Δ) Ti ₁₀₀	91
Figure 5-20 : Distribution des C.I.S. Cl ⁻ et TMA ⁺ sur le Tronox (+/- 0,1 contre- ion.nm ⁻²) = f (pH), I=2.10 ⁻³ M (symboles vides) et I=1.10 ⁻² M (symboles pleins) en TMACl.	93
Figure 5-21 : Même chose que pour la Figure 5-20 mais avec Cl ⁻ et Na ⁺	94
Figure 5-22 : Même chose que pour la Figure 5-20 mais avec Cl ⁻ et Li ⁺	95
Figure 5-23 : Distribution des C.I.S. Cl ⁻ et TMA ⁺ sur le Ti _{Al} (+/- 0,1 contre-ion.nm ⁻²) =f (pH), I=1.10 ⁻³ M (symboles vides) et I=5.10 ⁻² M (symboles pleins) en TMACl.	98
Figure 5-24 : Même chose que pour la Figure 5-23 mais avec Cl ⁻ et Na ⁺	98
Figure 5-25 : Même chose que pour la Figure 5-23 mais avec Cl ⁻ et Li ⁺	99
Figure 5-26 : Distribution des C.I.S. Cl ⁻ et TMA ⁺ (+/- 0,1 contre-ion.nm ⁻²) sur le Ti ₁₀₀ = f (pH), I=5.10 ⁻⁴ M (symboles vides) et I=7.10 ⁻³ M (symboles pleins) en TMACl.	101
Figure 5-27 : Même chose que pour la Figure 5-26 mais avec Cl ⁻ et Na ⁺	102
Figure 5-28 : Même chose que pour la Figure 5-26 mais avec Cl ⁻ et Li ⁺	102
Figure 5-29 : Isothermes d'adsorption de TMA-PAA sur le Tronox, I=2.10 ⁻³ M TMACl, pH 5 (○), pH 7 (□), pH 9 (Δ) (+/- 0,15 mono.nm ⁻²).	106
Figure 5-30 : même chose que pour la Figure 5-29 mais avec Na-PAA et NaCl (+/- 0,15 mono.nm ⁻²).	106
Figure 5-31 : même chose que pour la Figure 5-29 mais avec Li-PAA et LiCl (+/- 0,15 mono.nm ⁻²).	107
Figure 5-32 : Isothermes d'adsorption de TMA-PAA sur le Tronox, I=1.10 ⁻² M TMACl, pH 5 (●), pH 7 (■), pH 9 (▲) (+/- 0,15 mono.nm ⁻²).	108
Figure 5-33 : même chose que pour la Figure 5-32 mais avec Na-PAA et NaCl (+/- 0,15 mono.nm ⁻²).	108
Figure 5-34 : même chose que pour la Figure 5-32 mais avec Li-PAA et LiCl (+/- 0,15 mono.nm ⁻²).	109

Figure 5-35 : Distribution en taille des particules de Tronox (+/- 1%), avec $I=2.10^{-3}$ M, (\diamond) pH 4, (Δ) pH 6,5 et (\circ) pH 10.	111
Figure 5-36 : Distribution en taille des particules de Tronox (+/- 1%), avec $I=2.10^{-3}$ M, (\blacktriangle) % > 1 μm , (Δ) % < 1 μm	112
Figure 5-37 : Distribution en taille des particules de Tronox (+/- 1%), avec $I=1.10^{-2}$ M, (\blacktriangle) % > 1 μm , (Δ) % < 1 μm	113
Figure 5-38 : Distribution en taille des particules de Ti_{100} (+/- 1%), avec $I=5.10^{-4}$ M, (\blacktriangle) % > 3,5 μm , (Δ) % < 3,5 μm	114
Figure 5-39 : Distribution en taille des particules de Ti_{100} (+/- 1%), avec $I=7.10^{-3}$ M, (\blacktriangle) % > 3,5 μm , (Δ) % < 3,5 μm	115
Figure 5-40 : Hauteur relative du front de sédimentation pour Tronox (+/- 5%), avec $I=2.10^{-3}$ M, (\square) TMA, (\circ) Na, (Δ) Li.	116
Figure 5-41 : Hauteur relative du front de sédimentation pour Ti_{Al} (+/- 5%), avec $I=1.10^{-3}$ M, (\square) TMA, (Δ) Li.	117
Figure 5-42 : Hauteur relative du front de sédimentation pour Ti_{Al} (+/- 5%), avec $I=5.10^{-2}$ M, (\blacksquare) TMA, (\blacktriangle) Li.	118
Figure 5-43 : Hauteur relative du front de sédimentation pour Ti_{100} (+/- 5%), avec $I=5.10^{-4}$ M, (\square) TMA, (Δ) Li.	119
Figure 5-44 : Hauteur relative du front de sédimentation pour Ti_{100} (+/- 5%), avec $I=7.10^{-3}$ M, (\blacksquare) TMA, (\blacktriangle) Li.	120
Figure 5-45 : Seuil de contrainte de suspensions (+/- 5 Pa) à 70 % m/m ($\phi = 0,38$) en pigment Tronox avec TMA^+ comme contre-ion, (\square) $I=2.10^{-3}$ M et (\blacksquare) $I=1.10^{-2}$ M TMACl	121
Figure 5-46 : Même chose que pour la Figure 5-45 mais avec Na^+ comme contre-ion, (\circ) $I=2.10^{-3}$ M et (\bullet) $I=1.10^{-2}$ M NaCl	122
Figure 5-47 : Même chose que pour la Figure 5-45 mais avec Li^+ comme contre-ion, (Δ) $I=2.10^{-3}$ M et (\blacktriangle) $I=1.10^{-2}$ M LiCl	122
Figure 5-48 : Module d'élasticité G' (+/- 10^3 Pa) de suspensions à 70 % m/m ($\phi = 0,38$) en pigment Tronox avec TMA^+ comme contre-ion, (\square) $I=2.10^{-3}$ M et (\blacksquare) $I=1.10^{-2}$ M TMACl	124

- Figure 5-49 : Même chose que pour la Figure 5-48 mais avec Na^+ comme contre-ion, (\circ) $I=2.10^{-3}$ M et (\bullet) $I=1.10^{-2}$ M NaCl.125
- Figure 5-50 : Même chose que pour la Figure 5-48 mais avec Li^+ comme contre-ion, (Δ) $I=2.10^{-3}$ M et (\blacktriangle) $I=1.10^{-2}$ M LiCl.125
- Figure 5-51 : Seuil de contrainte (± 5 Pa) de suspensions à 65 % m/m ($\phi = 0,32$) en pigment Ti_{100} avec TMA^+ comme contre-ion, (\square) $I=5.10^{-4}$ M et (\blacksquare) $I=7.10^{-3}$ M TMACl.127
- Figure 5-52 : Même chose que pour la Figure 5-51 mais avec Na^+ comme contre-ion, (\circ) $I=5.10^{-4}$ M et (\bullet) $I=7.10^{-3}$ M NaCl.128
- Figure 5-53 : Même chose que pour la Figure 5-51 mais avec Li^+ comme contre-ion, (Δ) $I=5.10^{-4}$ M et (\blacktriangle) $I=7.10^{-3}$ M LiCl.128
- Figure 5-54 : Module d'élasticité G' ($\pm 10^4$ Pa) de suspensions à 65 % m/m ($\phi = 0,32$) en pigment Ti_{100} avec TMA^+ comme contre-ion, (\square) $I=5.10^{-4}$ M et (\blacksquare) $I=7.10^{-3}$ M TMACl.130
- Figure 5-55 : Même chose que pour la Figure 5-54 mais avec Na^+ comme contre-ion, (\circ) $I=5.10^{-4}$ M et (\bullet) $I=7.10^{-3}$ M NaCl.131
- Figure 5-56 : Même chose que pour la Figure 5-54 mais avec Li^+ comme contre-ion, (Δ) $I=5.10^{-4}$ M et (\blacktriangle) $I=7.10^{-3}$ M LiCl.131
- Figure 5-57 : Pourcentage de blancheur ISO ($\pm 1\%$) sur des films 5 % m/m en pigment, 95 % m/m en PVA, pH~8,5. Les barres vides sont pour $I=2.10^{-3}$ M et les pleins pour $I=1.10^{-2}$ M.133
- Figure 5-58 : Seuil de contrainte de (± 5 Pa) suspensions à 70 % m/m ($\phi = 0,38$) en pigment Tronox avec 0,5 monomère/nm² de TMA-PAA adsorbé, (\square) $I=2.10^{-3}$ M et (\blacksquare) $I=1.10^{-2}$ M TMACl.135
- Figure 5-59 : Même chose que pour la Figure 5-58 Mais avec Na-PAA, (\circ) $I=2.10^{-3}$ M et (\bullet) $I=1.10^{-2}$ M NaCl.136
- Figure 5-60 : Même chose que pour la Figure 5-58 mais avec Li-PAA, (Δ) $I=2.10^{-3}$ M et (\blacktriangle) $I=1.10^{-2}$ M LiCl.136
- Figure 5-61 : Module d'élasticité G' ($\pm 10^4$ Pa) de suspensions à 70 % m/m ($\phi = 0,38$) en pigment Tronox avec 0,5 monomère/nm² de TMA-PAA adsorbé, (\square) $I=2.10^{-3}$ M et (\blacksquare) $I=1.10^{-2}$ M TMACl.137

- Figure 5-62 : Même chose que pour la Figure 5-61 mais avec Na-PAA, (○) $I=2.10^{-3}$ M et (●) $I=1.10^{-2}$ M NaCl.138
- Figure 5-63 : Même chose que pour la Figure 5-61 mais avec Li-PAA, (Δ) $I=2.10^{-3}$ M et (▲) $I=1.10^{-2}$ M LiCl.138
- Figure 5-64 : Pourcentage de blancheur ISO (+/- 1%) sur des films 5 % m/m en pigment, 95 % m/m en PVA avec 0,5 de monomère/nm² de X-PAA adsorbé, pH~8,5. X : Li⁺, Na⁺ et TMA⁺. Les barres vides sont pour $I=2.10^{-3}$ M et les pleins sont pour $I=1.10^{-2}$ M.140
- Figure 6-1 : $Z^{eff}=f(\kappa a)$ échelle semi-logarithmique. Avec κ l'inverse de la longueur de Debye (nm), a rayon du polymère et L_B la longueur de Bjerrum (0,70 nm à 298°K), $C_p = 2,5.10^{-4}$ mol.dm⁻³ et pH=8.146
- Figure 6-2 : Densités de surface, $\Gamma_{Cl^-} = \Gamma_- = \Gamma_{=S-OH_2^+ + Cl^-} + \Gamma_{=S-OH_2Cl}$,
 $\Gamma_{X^+} = \Gamma_+ = \Gamma_{=S-O^- + X^+} + \Gamma_{=S-OX}$ et $\Gamma_{=S-OH}$ en fonction du pH à $I=2.10^{-3}$ M calculées avec MINTEQ (modèle 2-pK) pour une surface alumine.149
- Figure 6-3 : Représentation schématique de l'effet du contre-ion X⁺ sur la distance minimum d'approche H_{0,X^+} de deux surfaces identiques à caractère *structure maker*.160
- Figure 6-3 : Représentation schématique de l'arrangement des particules de Tronox dans la suspension en fonction du pH pour $I=2.10^{-3}$ M.162
- Figure 6-4 : Corrélation entre τ (Pa) et la blancheur ISO (%) d'après les valeurs répertoriées dans les tableaux 5-5 et 5-6, toutes valeurs confondues.166

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Enthalpie d'hydratation et rayon ionique des contre-ions [27,120].....	38
Tableau 4-1 : Tableau synthèse des méthodes utilisées lors de cette étude.....	69
Tableau 5-1 : Valeurs prises par les constantes N_S et pK_n utilisées par le modèle 2-pK pour le Tronox.....	93
Tableau 5-2 : Valeurs prises par les constantes N_S et pK_n utilisées par le modèle 2-pK pour le Ti_{Al}	97
Tableau 5-3 : Valeurs prises par les constantes N_S et pK_n utilisées par le modèle 2-pK pour le Ti_{100}	100
Tableau 5-4 : Densité de surface à saturation (Γ_{max}) pour X-PAA adsorbé sur le Tronox pour différents I et pH (+/- 0,15 mono.nm ⁻²).....	109
Tableau 5-5 : Comparaison entre τ_y (cf. 5.4.2.3.1) et blancheur ISO pour des suspensions de Tronox ($\phi = 0,38$) pour différents I et pH~8,5.....	133
Tableau 5-6 : Comparaison entre τ_y (cf. 5.4.3.1) et blancheur ISO pour des suspensions de Tronox ($\phi = 0,38$) avec 0,5 monomère de X-PAA adsorbé par nm ² pour différents I et pH~8,5.....	141

LISTE DES ÉQUATIONS

$\equiv\text{S-OH} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \equiv\text{S-O}^- + \text{H}_2\text{O}$	(K _{OH} -) Eq. 1	10
$\equiv\text{S-OH} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \equiv\text{S-OH}_2^+$	(K _{H+}) Eq. 2	10
$\equiv\text{S-O}^- + \text{C}^+ \Leftrightarrow \equiv\text{S-OC}$	(K ₊) Eq. 3	11
$\equiv\text{S-OH}_2^+ + \text{A}^- \Leftrightarrow \equiv\text{S-OH}_2\text{A}$	(K ₋) Eq. 4	11
$\equiv\text{S-OH} + \text{H}_\text{s}^+ \Leftrightarrow \equiv\text{S-OH}_2^+$	(K ₂) Eq. 5	14
$\equiv\text{S-OH} \Leftrightarrow \equiv\text{S-O}^- + \text{H}_\text{s}^+$	(K ₁) Eq. 6	14
$\equiv\text{S-OH}_2^+ + \text{Cl}^- \Leftrightarrow \equiv\text{S-OH}_2\text{Cl}$	(K _A) Eq. 7	14
$\equiv\text{S-O}^- + \text{X}^+ \Leftrightarrow \equiv\text{S-OX}$	(K _C) Eq. 8	14
$\equiv\text{S-OH} + \text{X}^+ + \text{Cl}^- \Leftrightarrow \equiv\text{S-OH}(\text{X}^+\text{Cl}^-)$	(K _{Sp}) Eq. 9	14
$\Gamma_{\text{Cl}^-} = \Gamma_{\equiv\text{S-OH}_2^+\text{Cl}^-} + \Gamma_{\equiv\text{S-OH}_2\text{Cl}} + \Gamma_{\equiv\text{S-OH}(\text{XCl}^-)}$	Eq. 10	15
$\Gamma_{\text{X}^+} = \Gamma_{\equiv\text{S-O}^+\text{X}^+} + \Gamma_{\equiv\text{S-OX}} + \Gamma_{\equiv\text{S-OH}(\text{XCl}^-)}$	Eq. 11	15
$\equiv\text{Al-OH}^{1/2-} + \text{H}_\text{s}^+ \Leftrightarrow \equiv\text{Al-OH}_2^{1/2+}$	(K _{1,2}) Eq. 12	16
$\equiv\text{Al}_2\text{-O}^- + \text{H}_\text{s}^+ \Leftrightarrow \equiv\text{Al}_2\text{-OH}^0$	(K _{2,1}) Eq. 13	16
$\equiv\text{Al}_2\text{-OH}^0 + \text{H}_\text{s}^+ \Leftrightarrow \equiv\text{Al}_2\text{-OH}_2^+$	(K _{2,2}) (peu réactif) Eq. 14	16
$\left(\frac{d^2\Psi}{dx^2}\right) = -\left(\frac{e}{\varepsilon}\right) \sum_i z_i c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \Psi(x)}{k T}\right)$	Eq. 15	17
$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\varepsilon_r k T}{e^2 \sum_i c_i z_i^2}\right)^{1/2} = \sqrt{4\pi L_b \sum_i c_i z_i^2}$	Eq. 16	18
$\frac{\Pi}{kT} \cong \gamma_p \varphi_p + \varphi_+^i + \varphi_-^i - \varphi_+^e - \varphi_-^e$	Eq. 17	20
$\frac{\Pi}{kT} = \varphi_p (1 + B_2 \varphi_p + B_3 \varphi_p^2) + \varphi_+^i + \varphi_-^i - \varphi_+^e - \varphi_-^e$	Eq. 18	21
$\gamma_p \cong (1 + B_2 \varphi_p + B_3 \varphi_p^2 + \dots)$	Eq. 19	21
$\gamma_p \cong 1 + B_2 \varphi_p$	Eq. 20	21
$\frac{\Pi}{kT} \cong \varphi_p \left(1 + \frac{(1/2 - \chi) \overline{V}_p^2}{1000 \overline{V}_1 N_A} \varphi_p + \frac{\nu}{2} \varphi_p\right) + 2\varphi_+^e \left[\left(\frac{\varphi_p Z^{\text{eff}}}{2\varphi_+^e}\right)^2 + 1\right]^{1/2} - 1$	Eq. 21	21

$$\Phi_b = (\Omega / r)^n \quad \text{Eq. 22} \dots\dots\dots 28$$

$$\Phi_{VDW} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right) \right] \quad \text{Eq. 23} \dots\dots\dots 29$$

$$A = \left(\frac{\rho \pi N_A}{M} \right)^2 \beta \quad \text{Eq. 24} \dots\dots\dots 30$$

$$\Pi_{elec} = 4kT \varphi \sinh^2 \left(\frac{ze \Psi(R)}{2kT} \right) \quad \text{Eq. 25} \dots\dots\dots 30$$

$$\Pi(D) \approx -kT \rho_s(\infty) \cos \left(\frac{2\pi D}{d} \right) \exp \left(-\frac{D}{d} \right) \quad \text{Eq. 26} \dots\dots\dots 36$$

$$V(r)^{tot} = V(r)^{VDW} + V(r)^{el} + V(r)^{st} \quad \text{Eq. 27} \dots\dots\dots 41$$

$$Pe_c = \frac{\Phi_0}{kT} \quad \text{Eq. 28} \dots\dots\dots 50$$

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \theta \quad \text{et} \quad G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \theta \quad \text{Eq. 29} \dots\dots\dots 51$$

$$\Gamma_{Cl^-} = \Gamma_{\bullet S-OH_2^+} + \Gamma_{\bullet S-OH_2Cl} + \Gamma_{\bullet S-OH(XCl)} \quad \text{Eq. 30} \dots\dots\dots 59$$

$$\Gamma_{X^+} = \Gamma_{\bullet S-O^-} + \Gamma_{\bullet S-OX} + \Gamma_{\bullet S-OH(XCl)} \quad \text{Eq. 31} \dots\dots\dots 59$$

$$\chi = -(0,02167I^{-1/2}) + 0,5232 \quad \text{Eq. 32} \dots\dots\dots 71$$

$$R_g = 3,539 + 0,5273I^{-1/2} - 0,01279I^{-1} \quad \text{Eq. 33} \dots\dots\dots 71$$

$$\frac{\Pi}{kT} \cong \varphi_p \left(1 + \frac{(1/2 - \chi) \overline{V}_p^2}{1000 V_1 N_A} \varphi_p + \nu \varphi_p + \frac{(Z^{eff})^2 \varphi_p}{4 \rho_+^0} \right) \quad \text{Eq. 34} \dots\dots\dots 72$$

$$\Pi \cong \Pi^{ID} + \Pi^Z + \Pi^{exc} + \Pi^{Donnan} \quad \text{Eq. 35} \dots\dots\dots 72$$

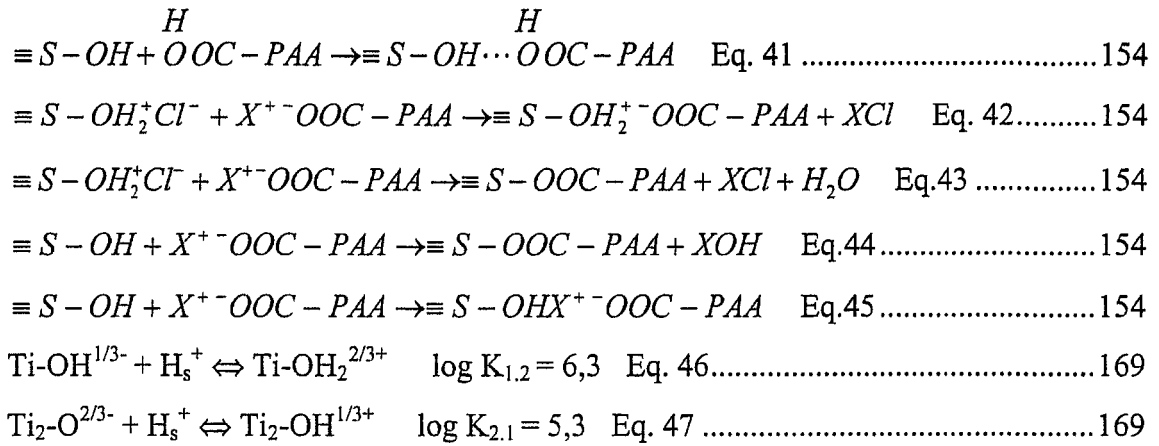
$$\frac{\Pi}{kT} = \rho_p - \frac{2\pi}{3kT} \rho_p^2 \int g(r) \frac{\partial v(r)}{\partial r} r^3 dr \quad \text{Eq. 36} \dots\dots\dots 72$$

$$\frac{v^{el}(r)}{kT} = \frac{(Z^{eff})^2 L_b}{r} \frac{\exp[-\kappa(r-2a)]}{(1+\kappa a)^2} \quad \text{Eq. 37} \dots\dots\dots 73$$

$$\frac{\Pi}{kT} = \rho_p + \rho_p^2 \left[\frac{16\pi a^3}{3} + \frac{(Z^{eff})^2}{4\rho_+^0} \right] \quad \text{Eq. 38} \dots\dots\dots 73$$

$$\Gamma_{Cl^-} = \Gamma_{=S-OH_2^+Cl^-} + \Gamma_{=S-OH_2Cl} \quad \text{Eq. 39} \dots\dots\dots 148$$

$$\Gamma_{X^+} = \Gamma_{=S-O^-X^+} + \Gamma_{=S-OX} \quad \text{Eq. 40} \dots\dots\dots 148$$



LISTE DES SYMBOLES

- χ : paramètre d'interaction polymère-solvant de Flory-Huggins
- χ_S : paramètre énergétique d'adsorption
- R : constante des gaz parfaits
- Π : pression osmotique, l'indice ou l'exposant donnant la nature de cette pression
- M_W : masse molaire
- T : température
- B_i : $i^{\text{ème}}$ coefficient du Viriel
- ϕ : fraction volumique
- m_p : concentration massique du polyélectrolyte
- V : volume (volume molaire si un trait au-dessus du symbole)
- c_i : concentration molaire de l'élément i
- R_g : rayon de giration du polymère
- η : viscosité
- A : constante d'Hamaker
- N_A : nombre d'Avogadro
- ρ : masse volumique
- Ψ : potentiel électrostatique
- Φ_b : potentiel d'interaction
- Φ_0 : énergie colloïdale
- e : charge électronique
- z (z_i) : charge ou nombre de valence
- k : constante de Boltzmann
- σ_0 : charge de surface
- C_n : capacitance
- ε : constante diélectrique
- κ^{-1} : longueur de Debye
- ξ : potentiel zêta

α : degré de neutralisation du polyélectrolyte
 N_S : nombre de sites par unité de surface
 A_S : aire de surface spécifique (site.nm⁻²)
 L_b : longueur de Bjerrum
 Å : Angström
 φ_i : concentration en nombre de l'élément i
 γ_p : coefficient d'activité
 a : rayon
 a^{eff} : rayon effectif
 v : volume exclu
 $v(r)$: énergie d'interaction totale
 $g(r)$: fonction de distribution radiale
 β : paramètre d'interaction
 Ω : diamètre
 τ : contrainte
 γ : déformation
 τ_y : seuil de contrainte
 $\tau_{y,max}$: seuil de contrainte maximum
 $\tau_{y,s}$: seuil de contrainte statique
 $\tau_{y,d}$: seuil de contrainte dynamique
 G' : module d'élasticité
 G'' : module visqueux
 G^* : module complexe
 θ : déphasage
 Γ_0 : densité de charge de surface
 Γ_- : densité de sites négatifs
 Γ_+ : densité de sites positifs
 C_p : concentration en chaîne de polyélectrolyte
 c_p : concentration en monomère de polyélectrolyte

Pe_c : nombre de Péclet colloïdal

r_c : rapport critique

I : force ionique

Z^{str} : charge structurale

Z^{eff} : charge effective

K_{ij} : constantes des équilibres de surface

LISTE DES ABRÉVIATIONS

- B.E.T. : Brunauer-Emmett-Teller
D.L.V.O. : Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
M.E.T. : Microscopie Électronique à Transmission
E.S.C.A. : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
I.C.P. : Induced Couple Plasma
MuSiC : Multisite Complexation Model
P.E.H. : Plan Externe d'Helmutz
P.I.H. : Plan Interne d'Helmutz
PAA : Acide Polyacrylique
TMA-PAA : polyacrylate de tetraméthyl ammonium
Na-PAA : polyacrylate de sodium
Li-PAA : polyacrylate de lithium
PVA : PolyVinyle Alcool
PEG : PolyÉthylène Glycol
C.O.T. : Carbone Organique Total
R.P.E. : Résonance Paramagnétique Électronique
p.i.e. : point isoélectrique
p.c.n. : point de charge nulle
S.M.S.B. : Structure Making/ Structure Breaking
monomol.dm⁻³ : concentration en monomère par dm⁻³
m/m : masse pour masse
C.I.S. : contre-ion de surface

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

1.1 Généralités

De nos jours, on fabrique toutes sortes de papiers couchés, appelés aussi « papiers à valeur ajoutée ». Les plus utilisés et les plus demandés sont les papiers destinés à l'impression, papiers qui sont couchés au moyen de pigments [1]. L'utilisation de ceux-ci est de plus en plus spécifique, il faut donc leur donner des propriétés bien définies suivant le type d'utilisation qu'on en fera. Le couchage devient donc l'étape déterminante dans les procédés de fabrication car c'est lui qui donnera les qualités voulues au produit fini bien que la qualité du papier de base ait un impact significatif sur le couchage [2].

En effet grâce au couchage, il est possible d'uniformiser la surface de la feuille. De plus, une bonne dispersion des particules et l'utilisation d'adjuvants dans la couche déposée permettent d'augmenter les propriétés optiques et l'imprimabilité du produit [3,4]. En effet, si la répartition des différents composants n'est pas uniforme, cela entraîne des discontinuités dans la structure de la couche et donc dans les propriétés finales du papier couché (zones moins opaques et moins blanches, différence d'adsorption de l'encre...) [4].

La qualité du couchage et la faisabilité du procédé sont donc deux concepts de très haute importance du point de vue économique et compétitif dans l'industrie du couchage [2,3,5]. Maîtriser ceux-ci revient à contrôler les propriétés des saucés de couchage qui sont des suspensions minérales concentrées (*slurries*). La difficulté majeure rencontrée lorsqu'on veut atteindre ce but réside dans le fait que ces *slurries* doivent répondre à deux objectifs contradictoires :

- d'un côté ils doivent être le plus fluide possible sur une large gamme de cisaillements,
- de l'autre, ils doivent avoir la plus haute concentration en solide (ou fraction volumique ϕ) possible.

En d'autres termes, ils doivent être le plus fluide possible pour augmenter la processabilité, et contenir le moins d'eau possible pour diminuer les coûts énergétiques lors du séchage. Par ailleurs, la structure des particules entre elles dans le film mince doit être contrôlée tout au long du séchage, lequel doit s'effectuer rapidement.

Il faut donc considérer deux aspects principaux pour résoudre cette problématique, un premier aspect plutôt fondamental, puis un autre plutôt appliqué. Pour traiter la partie fondamentale, on utilisera une nouvelle approche qui permettra d'identifier les paramètres clefs dont dépendent les interactions interparticulaires. Ceci afin de mieux moduler la dispersion de particules minérales tels les pigments utilisés pour le couchage du papier. Les paramètres classiques comme la charge de surface (σ_0), le potentiel de surface (ψ_0), le potentiel de la couche diffuse (ψ_d) ou bien encore les constantes d'équilibre de surface $K_{i,j}$, ne permettent pas d'expliquer et de prévoir convenablement le comportement des particules en milieu concentré (agrégation versus dispersion) [6]. Il est nécessaire d'identifier de nouveaux indicateurs de dispersion qui tiennent compte des nouveaux concepts théoriques de la chimie colloïdale (condensation ionique [7], hétérogénéité de surface due aux plans cristallins [8,9,10], nature du contre-ion utilisé [11,12]...). L'aspect appliqué consistera à bien moduler les interactions des particules de pigment entre elles, sur toute la gamme de fraction volumique, afin de bien gérer leur dispersion dans le *slurry* (avec ou sans additifs) avant séchage mais aussi dans le film mince à la surface du papier une fois séché (avec ou sans additifs).

Une formulation type de couchage comprend un ou plusieurs types de particules minérales qui servent de pigments et qui vont influencer l'opacité et la blancheur du produit fini. Il convient d'utiliser un agent dispersant pour éviter les problèmes d'agrégation [13,14], et aussi un agent liant afin d'augmenter les propriétés mécaniques du revêtement papetier et lier de façon cohésive les pigments sur la feuille [2,15]. Dans l'étude qui suit, le TiO_2 a été choisi comme pigment car il possède un fort indice de réfraction et lorsqu'il est utilisé sous forme de dispersion de particules élémentaires, il donne une grande blancheur et une grande opacité au papier couché [2,3,16]. On utilisera comme agent dispersant différents polyacrylates (X-PAA avec X : TMA, Na ou Li) de M_w 30000. Le polyacrylate de sodium (Na-PAA) est un dispersant fréquemment utilisé pour les dispersions de particules minérales. Finalement, de l'alcool

polyvinylique (PVA) de M_w 15000-30000 sera utilisé comme liant lors de la fabrication de films minces.

On utilisera plusieurs types de techniques pour étudier le système TiO_2 -adjuvant: pour caractériser les propriétés électrostatiques du polyélectrolyte, des expériences de compression osmotique seront réalisées; pour caractériser la surface des particules minérales, la granulométrie, B.E.T., M.E.T., E.S.C.A. et des dosages de contre-ions seront utilisés; les interactions entre la surface des particules et le polyélectrolyte seront étudiées grâce aux isothermes d'adsorption et finalement, les interactions pigment/pigment avec ou sans polyélectrolyte adsorbé seront caractérisées grâce à la granulométrie, la sédimentométrie, la rhéologie et la colorimétrie sur films minces.

1.2 Positionnement de la problématique

De nombreux travaux ont déjà été réalisés dans le domaine de la chimie colloïdale qui ont montré l'importance de certains paramètres sur la stabilité des suspensions aqueuses de type Polymères / Oxyde minéral / sels [17]. On peut citer le pH et la force ionique I de la suspension [18] qui ont un effet direct sur la charge structurale (Z^{str}) et la charge effective (Z^{eff}) de la particule minérale [7]. La charge structurale représente la charge de surface de la particule due aux différents types de groupements chargés présents à sa surface. La charge effective est la charge « réelle » que voient les particules voisines car elle tient compte de l'écrantage produit par les contre-ions [7,19-23]. On peut citer aussi comme autres paramètres déterminants, le point isoélectrique (p.i.e.) de la particule, qui est le pH pour lequel il y a autant de charges négatives que positives à sa surface (incluant l'adsorption d'ions spécifiques [24,25]), ainsi que le point de charge nulle (p.c.n.), qui lui est le pH auquel il y a autant de protons adsorbés à la surface que d'hydroxyles [11,26,27].

L'utilisation d'un polyélectrolyte, dans le but de modifier la stabilité des suspensions, va être nécessaire dans cette étude. En effet, dans les conditions industrielles de pH (entre 7 et 9), la particule minérale n'est pas assez chargée en surface pour éviter l'agrégation. L'adsorption d'un polyélectrolyte chargé dans cette zone de pH

devrait prévenir cette agrégation par stabilisation électrosterique [28-30]. Il apparaît alors que la conformation de celui-ci sur la surface de la particule, la quantité adsorbée, sa densité de charge, sa distribution en masse ainsi que la concentration en particules vont jouer un rôle sur la stabilité de la suspension [29,31,32].

De récentes études [26,22] ont montré également qu'à concentration élevée en électrolytes monovalents et/ou en particules [33] le type d'électrolyte, donc le type de contre-ion utilisé (pH, I), influençait de façon significative les propriétés électrostatiques de surface des particules [11,26] et les propriétés rhéologiques de ces suspensions [12,34]. Cette influence provenant apparemment plus des cations que des anions [27,35].

Cette étude a les objectifs suivants :

- Caractériser les propriétés électrostatiques (Z^{str} , Z^{eff}) de l'acide polyacrylique (PAA) en fonction du pH, de la force ionique, de la présence de cations monovalents et de cations divalents.
- Caractériser la surface de pigments avec ou sans polyélectrolytes adsorbés.
- Déterminer l'influence de la nature du contre-ion de surface sur la dispersion des particules en milieu concentré et en films minces.
- Corréler les paramètres de surface des pigments avec leur état de dispersion en milieu concentré et en film mince à partir de mesures de rhéologie, de granulométrie, de sédimentométrie et de mesures optiques.

Le TiO_2 utilisé est un TiO_2 industriel ayant subi un dépôt SiO_2 suivi d'un dépôt Al_2O_3 afin d'inhiber ses propriétés photochimiques à l'état pur [16]. Ce pigment est commercialisé pour des applications de couchage du papier. Son nom commercial est Tronox, il provient de la compagnie Bayer et sa structure cristallographique est de type rutile. Afin de le comparer, on utilisera dans cette étude deux autres types de TiO_2 :

- du TiO_2 pur appelé Ti_{100} , qui provient de chez Dupont.

- du TiO_2 recouvert d' Al_2O_3 appelé Ti_{Al} .

Le Ti_{Al} a été fabriqué à partir du Ti_{100} et il peut être considéré comme de l'alumine car son recouvrement est assez épais. De ce fait, les deux dernières catégories de TiO_2 sont importantes car se sont des particules de même taille, de même forme et de même distribution, seule leur surface est différente. Similarité qu'on n'obtiendrait pas en utilisant des particules de TiO_2 et d' Al_2O_3 pures. Ainsi on pourra observer la véritable influence de la surface des particules sur les propriétés de la suspension (on considère ici que l'épaisseur du recouvrement n'a pas changé de façon notable la taille des particules). Ainsi on limite le nombre de paramètres pouvant influencer la différence de comportement rhéologique, granulométrique, sédimentométrique et optique entre les deux types de particules. On a donc un pigment industriel, le Tronox, et deux pigments « propres » le Ti_{100} et le Ti_{Al} . Le pigment industriel correspond au produit de départ, le Ti_{Al} est en quelque sorte une reproduction de la surface du Tronox de façon plus propre car sa fabrication n'est pas industrielle, et le Ti_{100} sert à voir l'effet d'un changement du type de surface sur les propriétés étudiées.

Par ailleurs, l'effet de plusieurs types de contre-ion de surface sera étudié. Pour les divalents cationiques, Ca^{2+} , Mg^{2+} et Ba^{2+} seront testés alors que l'on prendra Na^+ , Li^+ , et du TMA^+ (tétraméthyl ammonium) comme cations monovalents. On pourra ainsi déterminer si c'est la charge de l'ion, sa taille, son enthalpie d'hydratation (capacité à ordonner les molécules d'eau autour de lui) ou bien une combinaison de ceux-ci qui influent sur les propriétés des *slurries*. Ceci permettra, entre autre, de voir quel modèle est représentatif de l'effet du contre-ion sur le comportement des suspensions (modèle D.L.V.O., d'hydratation ou « *structure making/structure breaking* ») [11,12,26,27,33-38].

Toutes ces expériences permettront ainsi de relier les paramètres fondamentaux comme la charge effective, la charge structurale ou bien encore la nature du contre-ion utilisé aux propriétés d'application comme la viscosité, le seuil de contrainte des *slurries*, la sédimentation ou la blancheur des films minces réalisés à partir de ces mêmes *slurries*.

1.3 Déroutement de l'étude

1.3.1 Introduction

Cette étude s'intéresse à la stabilité des colloïdes minéraux en suspension en milieu aqueux. Les colloïdes sont des systèmes dont au moins une longueur caractéristique est comprise entre 1 nm et 1 μm [6]. Le comportement des particules minérales en suspension, la compréhension des mécanismes d'adsorption d'ions ou de polymères résultent de propriétés relatives à la surface du solide et à l'interface solide/solution tels le potentiel de surface (ψ_0), le potentiel zêta (ζ), la longueur de Debye (κ^{-1}), le plan de cisaillement du colloïde, son p.i.e. et son p.c.n. [39]. Il faut aussi comprendre les interactions et les forces qui vont naître entre le polymère et la surface de la particule. Quelle sera leur nature ? Quelles interactions seront dominantes (électrostatiques, stériques, hydrophobes, liaisons hydrogènes) ? Il faut aussi connaître la densité de charge de surface du polymère adsorbé et comment elle évolue en fonction de différents paramètres (pH, I , type de contre-ion...), ainsi que sa conformation à la surface (boucles, trains, queues).

Pour répondre à toutes ces questions, on dispose non seulement de méthodes d'analyses mais aussi de modèles théoriques (modèle Triple-Couche, MuSiC, Poisson-Boltzmann, D.L.V.O., couche d'hydratation, *structure making/structure breaking*...). On s'aperçoit ainsi que le nombre de paramètres rend la tâche difficile et que ceci implique bon nombre de concepts qui seront plus détaillés dans le Chapitre 2 et le Chapitre 3. Il faudra donc émettre de bonnes hypothèses et bien analyser les expériences pour ne pas diverger de la réalité lors de l'interprétation des résultats expérimentaux.

Dans ce but, l'utilisation des deux pigments « propres », le Ti_{100} et le Ti_{Al} , est un point important de cette étude car cela va permettre de limiter les paramètres dont il faut tenir compte lors de l'analyse des résultats et ainsi en simplifier l'exploitation. Rappelons que ces deux pigments « propres » ont la même forme, la même masse volumique et la même distribution en taille que le produit industriel Tronox, sans en avoir les impuretés provenant de sa fabrication. Le Ti_{100} et le Ti_{Al} vont donc servir de

références par apport au TiO₂ Tronox vendu sur le marché pour des applications de couchage du papier.

1.3.2 Caractérisation du polyélectrolyte, de la surface des pigments et des interactions pigment / polyélectrolyte

Le premier objectif de cette étude sera de mesurer les propriétés électrostatiques du polyélectrolyte seul. Dans un deuxième temps, la surface des différents types de pigments sera étudiée. Finalement, les interactions qui existent entre la surface des pigments et ce polyélectrolyte seront caractérisées.

Des mesures de compression osmotique permettront d'élucider le premier point. En effet, la compression osmotique avec stresseur externe met en compétition la pression osmotique développée par un système colloïdal à l'intérieur d'un tube à dialyse avec celle pré-étalonnée d'un polymère stresseur dans un réservoir externe. La mesure de la fraction volumique (ϕ) du système colloïdal en fonction de la pression osmotique à l'équilibre permettra de mesurer [40] :

- Z^{eff} en fonction du pH et de I grâce aux équations thermodynamiques d'état.
- L'influence de différents cations (X) sur la charge effective (X : Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Na⁺, Li⁺, TMA⁺).

Cette partie est importante car elle permettra d'étudier l'impact de ces cations (charge, taille, enthalpie d'hydratation...), de I et du pH sur la charge effective du dispersant. Cette mesure de Z^{eff} va permettre de déterminer si le polyélectrolyte, une fois adsorbé à la surface des particules, sera capable d'augmenter les répulsions électrostatiques entre celles-ci et ainsi les maintenir dispersées, ou si la stabilité qu'il apporte est due à un autre phénomène. On utilisera la technique de compression osmotique dans le cas de solutions diluées de polyélectrolyte seul afin de pouvoir utiliser

la théorie de la condensation ionique qui ne s'applique que pour des polymères en régime dilué [7].

Le deuxième point sera étudié grâce à plusieurs types d'expériences. Dans un premier temps, une mesure B.E.T. par adsorption de N_2 permettra d'accéder à la surface spécifique des trois types de pigments. C'est elle qui représente l'aire de fixation accessible pour les ions et les adjuvants (en $m^2.g^{-1}$). L'utilisation du M.E.T., de l'E.S.C.A. et de la granulométrie donnera des informations sur l'état de base des pigments (distribution en taille, morphologie, taille moyenne, nature de la surface, etc.). Par la suite, le dosage des contre-ions de surface par I.C.P. et C.O.T. pour les cations, et par chromatographie ionique pour les anions, rendra possible la mesure de la distribution des sites de surface (positifs et négatifs) en fonction du pH, de I et de la nature des contre-ions utilisés; ceci par différence entre la quantité d'ions introduite et celle récupérée dans le surnageant après prise à l'équilibre. L'utilisation des dosages de contre-ions donnera aussi accès au p.c.n. des particules.

Les interactions pigment/polyélectrolyte seront étudiées via des isothermes d'adsorption de l'acide polyacrylique sur la surface des différents pigments. Ces isothermes permettront d'identifier les mécanismes qui régissent ces adsorptions, ceci en tenant compte des résultats des expériences précédentes. Il sera ainsi possible de révéler le détail de l'interaction pigment/polyélectrolyte en fonction du pH, de I et de la nature du contre-ion utilisé.

1.3.3 Caractérisation des interactions pigment/pigment dans le *slurry* et en film mince

En rhéologie, l'étude de l'écoulement et du seuil de contrainte permet d'obtenir des données macroscopiques qui renseignent sur la structure microscopique et les interactions entre particules. La valeur du seuil de contrainte reflète une propriété macroscopique et constitue une donnée d'un intérêt considérable puisque, malgré la complexité du milieu, elle permet de quantifier les interactions locales entre particules [41-50]. C'est pourquoi, dans cette partie expérimentale, on se servira essentiellement de cet outil pour caractériser les *slurries*. On utilisera la rhéologie à contrainte imposée

(méthode du *Vane*) afin de voir l'influence des propriétés de surface des pigments (distribution des contre-ions de surface, nature du contre-ion, présence ou non de polyélectrolyte adsorbé, granulométrie, morphologie de la surface des pigments...) sur le comportement rhéologique des suspensions. La détermination du seuil de contrainte dynamique, de la viscosité, du module d'élasticité et du module visqueux de systèmes pigments/pigments avec ou sans polyélectrolyte adsorbé (dispersant) devraient permettre de corrélérer les propriétés de surface de ces pigments et les interactions pigments/polyélectrolyte avec l'état de dispersion des *slurries* [11,12,37].

La sédimentométrie et la granulométrie laser donneront des renseignements sur l'agrégation des particules, la cohésion du réseau interparticulaire, la distribution en taille des particules et leur état de dispersion en fonction du pH, de I et du contre-ion utilisé. Finalement, des mesures de blancheur ISO (colorimétrie) sur films minces permettront de relier le tout aux propriétés optiques des systèmes pigment/polyélectrolyte et pigment/polyélectrolyte/liant.

CHAPITRE 2 - CARACTERISATION DES PIGMENTS, DES POLYELECTROLYTES ET DES INTERACTIONS PIGMENT/POLYELECTROLYTE (CONCEPTS THEORIQUES)

2.1 Les oxydes minéraux – origine des charges de surface

La surface d'un oxyde minéral de formule chimique générale S_xO_y est composée de groupements amphotères $\equiv S-OH$ qui s'ionisent positivement ou négativement suivant les conditions de pH [51-53]. Ces charges positives ou négatives sont à l'origine des interactions répulsives entre les particules (cf. 3.2.3). D'où la représentation schématique de l'ionisation de ces groupements de la façon suivante :

En milieu basique :



En milieu acide :



Cette représentation rend bien compte du caractère spécifique de l'adsorption des ions hydroxyles et des protons sur les sites de surface, mais elle est relativement simpliste car il peut y avoir plusieurs types de sites de valences et de charges formelles différentes.

Pour les oxydes minéraux, la présence des ions H^+ et OH^- sur la surface est responsable de la charge de surface (σ_0), et du potentiel de surface associé (Ψ_0) ; ce sont donc eux qui déterminent le potentiel.

Les sites chargés ainsi présents à la surface confèrent aux particules d'oxydes minéraux une certaine réactivité vis à vis des espèces ioniques présentes dans la solution :



Où C^+ et A^- sont respectivement les cations et les anions présents dans la solution.

C'est la nature de l'oxyde minéral (S) qui va déterminer la réactivité de surface, aussi bien pour les ions déterminant le potentiel que pour les autres espèces adsorbées, ce qui donne lieu à des constantes d'association sites/ions (acidité, basicité ou complexation) et un p.c.n. différent, propre à chaque oxyde.

Les équilibres (1) et (2) représentent l'influence du pH sur les groupements amphotères $\equiv\text{S-OH}$ de surface, et les équilibres (3) et (4) mettent en évidence l'effet de la force ionique sur les sites positifs et négatifs précédemment formés. Mais cette description de l'interface surface/solution ne permet pas de différencier la nature de la liaison entre le contre-ion et le site de surface, est-il fortement lié, complexé ou condensé? De plus elle ne tient pas compte de la présence du solvant ni de la distance d'approche des différents électrolytes à la surface.

On voit ainsi la nécessité d'utiliser un modèle représentatif de l'interface minéral/solution qui permette de déterminer au mieux la distribution des contre-ions fortement liés ou complexés, et la distribution de ceux localisés plus loin de l'interface, responsables de l'écrantage électrostatique. En général, on ne connaît pas avec exactitude le type de sites S_xO_y de surface ainsi que leur degré de protonation. Il est donc nécessaire de faire appel à des modèles de description de la double couche électrique minéral/solution (Stern, Triple-Couche, Couche diffuse, etc.) mais aussi à des modèles de description des groupements de surface (1-pK, 2-pK, MuSiC, etc.) complémentaires aux précédents (cf. Annexe 1).

Il existe donc un grand nombre de modèles pour décrire cette interface minérale/solution. Seuls les modèles de la Triple-Couche, 2-pK et MuSiC, qui sont les modèles les plus couramment cités dans la littérature [9,54-56], seront décrits par la suite.

2.2 Le modèle de la Triple-Couche

Tous les modèles de complexation existant pour décrire l'hydrolyse et l'adsorption à la surface des oxydes métalliques expriment les mêmes lois d'action de masse et sont issus du même modèle de Stern. Ils ne diffèrent que par les hypothèses qui décrivent l'arrangement des ions et la variation du potentiel dans l'interface.

Le modèle de Triple-Couche est le plus sophistiqué [57]. Tous les autres modèles (capacité constante, couche-diffuse, etc.) peuvent être considérés comme des simplifications dans des conditions particulières du modèle de Stern.

Pour décrire la distribution ionique à l'interface, le modèle de la Triple-Couche assigne les ions sur trois couches successives entre la surface et la solution. Cette distribution est schématisée par la figure 2-1 où l'on trouve une couche diffuse et une couche compacte divisée en deux couches capacitatives de constantes diélectriques différentes (C_1 et C_2) [54].

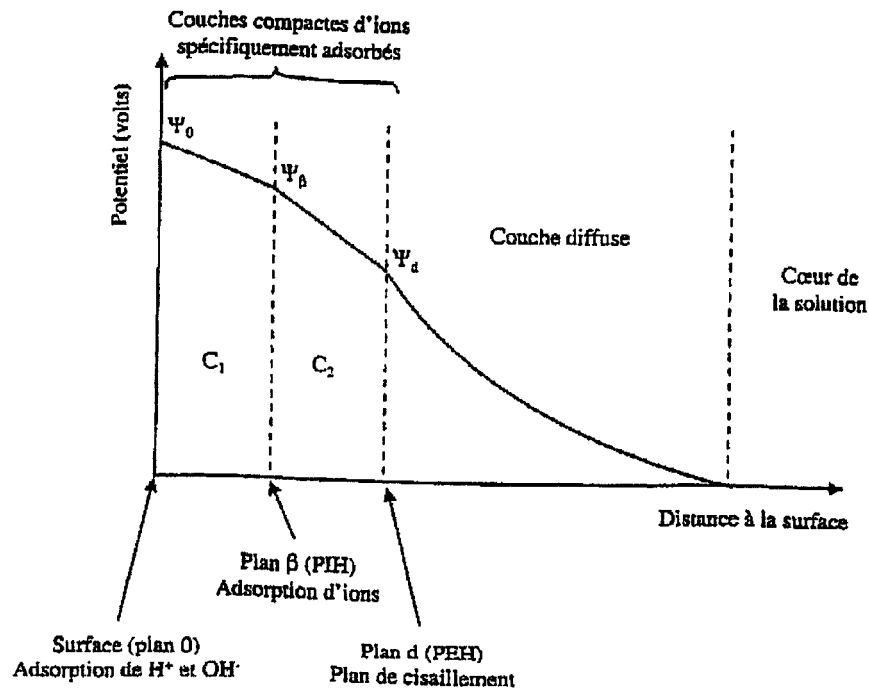


Figure 2-1 : Représentation schématique de l'interface oxyde/solution selon le modèle de Triple-Couche [57].

Les groupements fonctionnels de l'oxyde sont localisés à $x = 0$ où les ions H^+ et OH^- s'adsorbent et donnent lieu à la charge de surface σ_0 et au potentiel de surface Ψ_0 . Les autres ions spécifiquement adsorbés sont localisés sur le plan β ou plan interne d'Helmholtz (P.I.H.) et contribuent à la charge σ_β et au potentiel Ψ_β .

Pour neutraliser cette charge résultante $\sigma_0 + \sigma_\beta$, des ions sont localisés dans la couche diffuse donnant lieu à une charge σ_d et un potentiel Ψ_d associé au plan externe d'Helmholtz (P.E.H.), qui souvent est arbitrairement assimilé au plan de cisaillement entre la particule, entourée de son environnement ionique, et la solution. Ce potentiel Ψ_d associé au P.E.H. est donc arbitrairement assimilé au potentiel électrocinétique mesuré par mobilité électrophorétique [58].

A partir de cette représentation schématique on peut définir des capacitances C_1 et C_2 (en Farad.m⁻²). Le potentiel électrique décroît alors linéairement lorsqu'on s'éloigne de la surface vers le P.E.H., et dans la couche diffuse, celui-ci décroît exponentiellement jusqu'à être nul au cœur de la solution.

Ce modèle de Triple-Couche décrit donc, en principe, les variations de charge de surface et d'adsorption d'ions en fonction du pH et de la force ionique. Les paramètres qui caractérisent l'interface sont les constantes d'équilibres d'ionisation (K_{OH^-} , K_{H^+} , K_- et K_+), les capacités diélectriques (C_1 et C_2) et le nombre de sites par unité de surface (N_S) [54].

Dans la pratique, les constantes d'équilibres sont déterminées par ajustement du modèle aux variations expérimentales. C_1 et C_2 dérivent aussi de considérations plus ou moins empiriques, en prenant en compte des mesures de potentiel électrocinétique et des évaluations expérimentales ou théoriques de capacité d'interface. Par ailleurs N_S est déterminé, soit par cristallographie, soit par potentiométrie. Dans la majorité des cas les deux méthodes ne concordent pas. De plus le choix des plans cristallographiques pour déterminer N_S est souvent plus ou moins arbitraire.

2.3 Modélisation de la surface d'un oxyde

2.3.1 Le modèle 2-pK

Ce modèle classique considère un seul type de site de surface $\equiv S-OH$ neutre et amphotère. Sa protonation et sa déprotonation, qui conduisent à des groupements ionisés positivement et négativement, s'expriment de la façon suivante :



Les deux constantes d'équilibres K_1 et K_2 sont composées d'un terme chimique relié aux concentrations des différentes espèces impliquées dans la réaction et d'un terme électrique qui correspond au travail fourni pour amener un proton du cœur de la solution vers la surface électriquement chargée et à laquelle est associée le potentiel électrique ψ_0 .

En présence d'un électrolyte 1:1 tel que XCl , les sites de surface ionisés vont interagir avec les contre-ions selon les équations suivantes :



Si un des contre-ions a une affinité spécifique avec la surface de l'oxyde, il faut alors considérer une réaction supplémentaire qui est la suivante :



Dans l'Eq. 9, l'ion accompagnateur Cl^- peut former avec le cation X^+ une paire d'ion ou être localisé dans la couche diffuse. Comme il a été reporté ailleurs [27], l'anion Cl^- ne s'adsorbe pas spécifiquement sur des surfaces d'alumine comme celle du pigment Tronox. Cette Eq. 9 rend compte de l'inversion du signe de la charge de surface comme il a été expérimentalement observé lors de l'adsorption spécifique de Li^+ sur l'alumine [27].

Connaissant la valeur des constantes K_1 , K_2 , K_A , K_C et K_{Sp} , le nombre de sites (N_S) et l'aire spécifique des particules (A_S), on peut alors, par l'intermédiaire d'un logiciel de résolution d'équation multiple (comme MINTEQA2 cf. Annexe 1), avoir accès à la densité des sites de surface neutres $\Gamma_{=S-OH}$, positifs $\Gamma_{=S-OH_2^+ + Cl^-} + \Gamma_{=S-OH_2Cl}$ et négatifs $\Gamma_{=S-O^- + X^+} + \Gamma_{=S-OX}$ en fonction du pH et de la force ionique. La densité de surface des contre-ions négatifs Γ_{Cl^-} et positifs Γ_{X^+} correspondant aux sites de surface est obtenue de la manière suivante :

$$\Gamma_{Cl^-} = \Gamma_{=S-OH_2^+ + Cl^-} + \Gamma_{=S-OH_2Cl} + \Gamma_{=S-OH(XCl)} \quad \text{Eq. 10}$$

$$\Gamma_{X^+} = \Gamma_{=S-O^- + X^+} + \Gamma_{=S-OX} + \Gamma_{=S-OH(XCl)} \quad \text{Eq. 11}$$

Si les contre-ions n'ont pas d'affinité spécifique pour la surface alors $\Gamma_{=S-OH(XCl)} = 0$. Pour modéliser les expériences de dosage de contre-ions réalisée lors de cette étude (cf. 6.2), ce modèle 2-pK (cf. Annexe 1), qui donne des propriétés moyennes, est suffisant et n'introduit pas de paramètres qui ne peuvent être mesurés à partir de ces mêmes expériences, à la différence du modèle MuSiC. Ce dernier modèle, décrit dans le paragraphe suivant, permet de mettre en évidence la complexité qui survient lorsqu'on désire modéliser plus justement cette interface minéral/solution..

2.3.2 Le modèle MuSiC

Ce modèle est basé sur le concept de charge partielle [59,60]. Lorsque dans un réseau cristallin, un ion porte une charge z , il partage avec ses plus proches voisins une charge z/n , n étant le nombre de coordination. Globalement, l'ensemble du motif est électriquement neutre parce que l'arrangement cristallin est tel que les ions coordonnés partagent une charge partielle identique mais de signe inverse.

Si maintenant on considère les sites de surface, le défaut de coordination entraîne une altération de l'électroneutralité. Pour l'alumine de type Gibbsite, qui est un enchaînement de cristaux hexagonaux, le cation aluminium de charge +3 partage avec ses six voisins une charge +1/2. Sur ce minéral, deux types de face peuvent être distingués, les faces supérieures qui sont majoritaires ($\approx 80\%$) et celles de côté ($\approx 20\%$) [39]. Les premières ne présentent que des groupements doublement coordonnés avec une densité de charge $N_S = 13,8 \text{ sites.nm}^{-2}$. L'autre type de face présente des groupements de type simplement et doublement coordonnés qui ont respectivement une charge de surface $N_S = 9,6 \text{ sites.nm}^{-2}$ et $N_S = 4,8 \text{ sites.nm}^{-2}$. On a alors les réactions de surface suivantes :



Le nombre en indice des constantes $K_{i,j}$ indique respectivement le nombre de coordination de l'oxygène de surface et le nombre de protons associés à celui-ci.

La résolution de ce modèle s'appuie sur des connaissances cristallographiques et physico-chimiques, et la détermination théorique de ces constantes est possible en se basant sur des principes électrostatiques [57]. Malheureusement, bien qu'il soit en principe beaucoup plus riche et réaliste que les autres, sa mise en œuvre requiert des hypothèses majeures quant à la structure de la surface, d'où l'utilisation du modèle 2-pK pour modéliser les expériences de dosage de contre-ions (cf. 6.2).

2.4 Distribution des contre-charges à l'interface

Comme on l'a décrit au paragraphe précédent, l'ionisation de surface des oxydes minéraux en milieux aqueux donne lieu à la création de charges de surface. Le présent paragraphe s'attache à la description de la distribution des contre-charges au voisinage de la surface. Ces contre-charges sont responsables des forces électrostatiques répulsives à longues portées lorsque deux surfaces chargées arrivent au voisinage l'une de l'autre.

La distribution des contre-ions à l'interface solide/solution, comme celle que l'on peut voir dans la partie double-couche de la figure 2-1, s'exprime à partir de l'équation que l'on appelle équation de Poisson-Boltzmann (Eq. 15). Celle-ci combine la variation du potentiel électrostatique (ψ) selon la distance à l'interface (x), en fonction du potentiel électrostatique et de la concentration des contre-ions par unité de volume en solution (c_i^0) [61,62].

$$\left(\frac{d^2 \Psi}{dx^2} \right) = - \left(\frac{e}{\varepsilon} \right) \sum_i z_i c_i^0 \exp \left(- \frac{z_i e \Psi(x)}{k T} \right) \quad \text{Eq. 15}$$

Avec : e la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann, ε la constante diélectrique du milieu, z_i le nombre de valence de l'espèce qui peut être négatif ou positif et T la température.

La détermination de cette distribution ionique à l'interface se fait généralement de façon numérique par des méthodes qui considèrent les tailles finies des ions et des molécules de solvant [63]. Ceci représente un net progrès comparativement à ce qui se faisait dans le passé lorsque la résolution de cette équation s'effectuait par l'emploi de modèles analytiques qui utilisaient différentes approximations [51], mais surtout qui ne tenaient pas compte de la réalité de l'interface et qui n'étaient pas vérifiés aux très petites distances où ils ne décrivaient pas avec justesse les distributions ioniques et les forces entre deux surfaces. En effet, toutes ces méthodes de calcul analytique considéraient le solvant comme un milieu de continuum diélectrique et les ions comme des charges de taille infinitésimale [52,53].

Le profil de densité des contre-ions au voisinage d'une particule chargée, calculé par une méthode numérique est représenté sur la figure 2-2 :

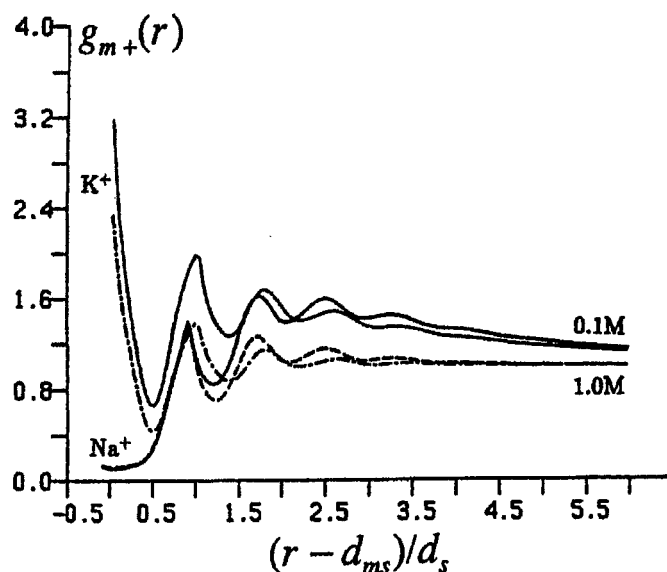


Figure 2-2 : Profil de densité ionique des contre-ions au voisinage d'une surface chargée dans des solutions de NaCl et de KCl [63].

Ce profil de densité de contre-ions montre qu'il existe une épaisseur, appelée double couche diffuse (κ^{-1}), à l'intérieur de laquelle la concentration en ion est différente de celle du cœur de la solution, épaisseur qui détermine la portée des forces répulsives électrostatiques. Cette épaisseur est exprimée en fonction de la force ionique par l'équation suivante :

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\epsilon_r k T}{e^2 \sum c_i z_i^2} \right)^{1/2} = \sqrt{4\pi L_b \sum c_i z_i^2} \quad \text{Eq. 16}$$

Avec : e la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann, ϵ_r la constante diélectrique du milieu, z_i le nombre de valence de l'espèce i , c_i sa concentration, T la température et L_b la longueur de Bjerrum (longueur minimum entre deux charges).

2.5 Compression osmotique et détermination de la charge effective

2.5.1 Introduction

Le concept de charge effective (Z^{eff}) a été introduit depuis plusieurs décennies d'abord pour des polyélectrolytes puis pour des colloïdes chargés. Pour des espèces chargées, Z^{eff} peut être prédit grâce à la théorie de la condensation ionique [20,21]. De récentes modélisations et travaux expérimentaux ont montré qu'une large fraction des contre-ions, situés près des sites chargés, sont « condensés ». L'excès de charge restant (« non condensée ») est appelé charge effective, en contraste avec la charge structurale qui ne tient pas compte de l'écrantage des ions présents dans la double-couche. Cette théorie prévoit que Z^{eff} augmente avec l'augmentation de Z^{str} , ceci jusqu'au point où l'énergie thermique des ions s'équilibre avec le travail réversible nécessaire pour enlever les ions condensés sur l'espèce chargée [7,23]. A partir de ce stade, Z^{eff} reste constante. Ainsi, on s'attend à un maximum pour la valeur de cette charge et toutes charges ajoutées à la particule au-dessus de cette valeur maximum se condenseront, donnant lieu à une valeur constante de Z^{eff} [7,23]. Cette théorie montre qu'il est plus juste de travailler avec Z^{eff} que Z^{str} car Z^{eff} représente la charge présente dans la double-couche, laquelle est responsable des interactions électrostatiques répulsives à longues portées.

L'osmométrie a été largement utilisée pour caractériser la charge effective des suspensions colloïdales que ce soit pour des polyélectrolytes, des particules minérales ou bien des polyélectrolytes adsorbés sur ces particules minérales [40,64-69]. Il est possible, grâce à cette méthode expérimentale très simple, d'accéder à la charge effective via les équations d'états reliant une pression osmotique mesurée à la fraction volumique (ou concentration) [70-75].

Lors de l'osmose, un équilibre de Donnan est établi grâce à la diffusion d'un électrolyte entre deux compartiments séparés par une membrane imperméable à un polyion (ou une particule chargée avec ou sans polyion adsorbé) présent dans un des compartiments. Ce compartiment sera nommé par la suite le compartiment interne, l'autre étant appelé le compartiment externe (réservoir). La charge du polyion crée une distribution inégale des petits ions à travers la membrane (effet Donnan) qui est à l'origine de cette pression osmotique Π éprouvée par le système [61,70-75]. Eventuellement, à cet effet de Donnan vient s'ajouter l'interpénétration des doubles des particules qui, de ce fait, contribue aussi à la pression osmotique (Π). Finalement, la perte d'entropie des particules contribuera aussi à Π [39].

A partir d'équations d'état simples, il est possible de calculer Z^{eff} comme une fonction de la concentration des espèces chargées, du pH et de la force ionique [64,70-75].

2.5.2 Pour un polyélectrolyte

Comme il a été démontré ailleurs [70,71], les petits ions présents dans un électrolyte 1:1, avec une concentration allant jusqu'à 0,1 M, en présence d'un polyélectrolyte avec une concentration en chaîne allant jusqu'à 0,001 M et une charge effective pouvant atteindre 30-40, se comportent comme une solution idéale. Dans ces conditions, on peut négliger les coefficients d'activité de ces petits ions et la pression osmotique nette est alors donnée par :

$$\frac{\Pi}{kT} \cong \gamma_p \varphi_p + \varphi_+^i + \varphi_-^i - \varphi_+^e - \varphi_-^e \quad \text{Eq. 17}$$

Avec φ la concentration en nombre (nb.m⁻³), i pour le compartiment interne et e pour celui externe, p se référant au polymère, (-) aux anions et (+) aux cations. Le coefficient d'activité γ_p prend en compte la non-idéalité du polymère par rapport au volume exclu et aux effets du solvant. Ce coefficient d'activité peut être écrit comme une fonction des coefficients du viriel [72,73] :

$$\frac{\Pi}{kT} = \varphi_p (1 + B_2 \varphi_p + B_3 \varphi_p^2) + \varphi_+^i + \varphi_-^i - \varphi_+^e - \varphi_-^e \quad \text{Eq. 18}$$

Ainsi

$$\gamma_p \cong (1 + B_2 \varphi_p + B_3 \varphi_p^2 + \dots) \quad \text{Eq. 19}$$

En considérant les concentrations faibles ($\varphi_p \rightarrow 0$), on peut négliger tous les termes de plus haut degré. De ce fait, l'Eq. 19 se réduit à

$$\gamma_p \cong 1 + B_2 \varphi_p \quad \text{Eq. 20}$$

Où B_2 est le second coefficient du viriel prenant en compte le volume exclu et les effets du solvant. Il a été montré ailleurs [67] que le développement de l'Eq. 17 pour de faibles φ_p conduit à

$$\frac{\Pi}{kT} \cong \varphi_p \left(1 + \frac{(1/2 - \chi) \overline{V}_p^2}{1000 \overline{V}_1 N_A} \varphi_p + \frac{\nu}{2} \varphi_p \right) + 2\varphi_+^o \left[\left\{ \left(\frac{\varphi_p Z^{eff}}{2\varphi_+^o} \right)^2 + 1 \right\}^{1/2} - 1 \right] \quad \text{Eq. 21}$$

Où χ est le paramètre d'interaction polymère/solvant appelé paramètre de Flory-Huggins, N_A est le nombre d'Avogadro, \overline{V}_p et \overline{V}_1 sont respectivement les volumes partiels du polymère et du solvant, et où $\nu = 4(4/3\pi (a^{eff})^3)$ est le volume exclu pour une molécule de polymère sphérique ayant un rayon effectif a^{eff} . Le rayon effectif est défini de la sorte $a^{eff} = a + \kappa^{-1}$ avec $\kappa = (8\pi L_B I)^{1/2}$ l'inverse de la longueur de Debye et L_B la longueur de Bjerrum. Il est à noter que dans l'équation $\nu = 4(4/3\pi (a^{eff})^3)$, le volume exclu considère de façon implicite le volume formé par les doubles-couches qui ne s'interpénètrent pas. Même si le concept de volume exclu est habituellement plus approprié pour des surfaces « dures » (protéines, latex, colloïdes minéraux, etc.) plutôt que des surfaces « diffuses » (polymères sous formes de « random coil »), on peut considérer en première approximation que la charge électrostatique portée par le polyélectrolyte induit une conformation du polymère plutôt rigide.

2.6 Adsorption de polyélectrolyte à l'interface minérale/solution

2.6.1 Introduction

Il y a adsorption de polyélectrolyte à la surface de l'oxyde si la perte d'entropie de la chaîne est au moins compensée par le gain d'énergie du complexe polyélectrolyte-particule [76,77] ou en d'autres termes, si l'énergie libre totale induite du système décroît. Cette énergie libre dépend, entre autre, de l'énergie d'adsorption du polymère par rapport au solvant pour une surface donnée [78]. Ce paramètre correspond à la différence d'énergie d'adsorption sur la surface entre un segment du polymère et une molécule de solvant (en unité kT). L'énergie libre dépend aussi du diamètre des particules [76] et de l'entropie de conformation d'une chaîne de polymère qui diminue suite à l'adsorption [79], chaque segment étant moins libre de s'orienter à la surface que dans la solution. Ce second terme tend à diminuer l'adsorption.

Lorsque des charges sont présentes dans une solution de macromolécules proches d'une surface, plusieurs caractéristiques importantes sont à prendre en compte, caractéristiques qui ne jouaient pas un rôle important dans des systèmes non chargés [80,81]. Si en plus de cela, la surface possède une charge, il apparaît une contribution électrostatique dans l'interaction surface-segment qui peut promouvoir ou contrebalancer l'adsorption, suivant le signe des charges. Étant donné que les forces électrostatiques sont écrantées par la présence d'électrolytes, la force ionique devient alors une variable importante. En effet, l'augmentation de I aura deux effets, cela va augmenter l'ionisation des groupes de surface ainsi que la concentration des contre-ions au voisinage de cette surface. Si les groupements de surface et le polyélectrolyte sont de signe opposé, l'augmentation du nombre de sites de surface aura tendance à favoriser l'adsorption de celui-ci à la surface de la particule alors que la présence de contre-ions plus nombreux, qui sont en compétition avec le polyion pour les mêmes sites, défavorisera cette adsorption. Si en plus le polyélectrolyte et/ou les groupements de surface sont des acides-bases faibles [82], ce qui est le cas pour le PAA et les oxydes utilisés dans cette étude, le pH devient alors un paramètre important comme la force ionique. Pour ce type de polyélectrolytes survient une complication supplémentaire car

le degré de neutralisation (α) de ceux-ci est fonction de la concentration locale, entre autres termes de la distance à la surface [80,81].

L'adsorption est donc affectée par une surface chargée, une des raisons expliquant cela étant le nombre changeant de sites de surfaces actifs qui dépendent du pH et de I (cf. 2.3). Toutefois il existe un effet plus général : la charge de surface doit être compensée par les contre-ions présents dans la double-couche, qui sont en compétition avec les segments du polyélectrolyte. Cette compétition est accentuée lorsque les contre-ions ont une affinité spécifique (non-électrostatique) pour la surface [81].

2.6.2 Conformation du polyélectrolyte adsorbé

En solution aqueuse, les chaînes de polyélectrolytes interagissent fortement et tendent à s'associer avec les particules chargées de signe opposé pour former des complexes. Les paramètres d'interaction gouvernant l'adsorption de polyélectrolytes sur une surface chargée sont les suivants [80,81,83] :

- Le paramètre énergétique d'adsorption χ_s .
- Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ .
- L'interaction électrostatique (coulombique) qui dépend de trois facteurs principaux : la densité de charge de surface (Γ_0), la charge du polyélectrolyte et I .

La charge du polyélectrolyte est dépendante du degré de neutralisation α des groupements fonctionnels et l'effet du pH est inclus dans Γ_0 et α . Si les petits ions ont une affinité spécifique pour la surface ou le polyélectrolyte, des effets additionnels joueront un rôle [81].

Lorsque l'adsorption est spécifique, c'est souvent le cas pour les oxydes, il est théoriquement possible de mettre en évidence, par une étude infrarouge, la liaison entre un site et un motif du polymère, ce qui n'est pas possible dans le cas de l'adsorption non spécifique [84,85]. En traçant des isothermes d'adsorption on a accès à l'affinité

adsorbat/adsorbant en analysant la pente de la courbe aux faibles concentrations, le plateau d'adsorption donnant la valeur maximale de polyélectrolyte adsorbé. Celui-ci s'adsorbe sur la surface selon des points aléatoires de sa chaîne et les différentes formes de ces segments sont représentées par la Figure 2-3.

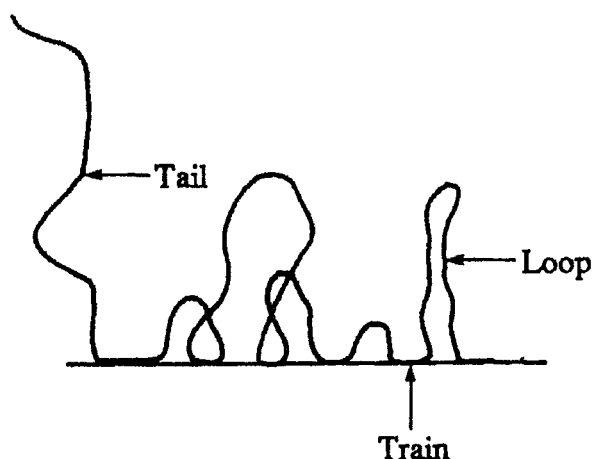


Figure 2-3 : Représentation schématique de l'adsorption d'un polymère sur une surface [79].

Parmi les chaînes adsorbées, on distingue trois types de segment (Figure 2-3) : ceux en contact avec le substrat (*trains*), ceux appartenant aux boucles (*loops*), c'est-à-dire les portions de chaîne entre deux *trains* et ceux qui font partie des queues (*tails*), c'est-à-dire les extrémités de la chaîne. La taille et la quantité de ces segments dépendent de χ_s , de χ , de l , de Γ_0 , de α , de la concentration en particules et de leur taille, ainsi que de la concentration en polymères et de la longueur de la chaîne [76,77,86,87]. Dans le cas d'un polymère isolé, on considère qu'il y a une large distribution en taille de *train* et de *loop* puisqu'il n'y a pas d'autres polymères à proximité pour restreindre l'extension de ces segments déjà adsorbés à la surface. Les faibles énergies d'adsorption favorisent les larges boucles et de petites longueurs de segments adsorbés alors que des fortes énergies engendrent l'inverse [87,88]. De plus, une plus grande flexibilité du polyélectrolyte avantage la formation de boucles et de segments plus petits [87,88]. D'un autre côté, lorsque la particule est plus petite que le R_g du polyion, le nombre de monomère pouvant

s'adsorber est limité par les répulsions monomère-monomère favorisant le polyélectrolyte à former de longues chaînes. À l'inverse pour des particules dont le diamètre est égal ou supérieur à R_g , le polyélectrolyte peut s'adsorber en conformation plate sur la surface, favorisant ainsi le nombre de *train* [76,83].

Il est à noter que la forme n'est pas fixe et qu'elle évolue avec le degré d'ionisation [82]. L'augmentation de l'ionisation aura pour conséquence d'étirer la chaîne du fait de l'augmentation de la répulsion entre les sites électriquement chargés. Mais cette expansion est limitée par des forces de resserrement structurales, et de cette opposition naît un équilibre qui impose une certaine condensation des contre-ions [81].

De très fortes interactions adsorbat/adsorbant conduisent à une proportion élevée de motifs directement en contact avec la surface et peuvent être mesurées par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) ou spectroscopie infrarouge. Les valeurs entre ces deux techniques peuvent différer car la spectroscopie infrarouge détecte seulement les segments liés chimiquement aux sites de surface, alors que la R.P.E. inclut tous les segments immobiles [28].

La littérature nous montre que dans le cas de l'adsorption de polymères neutres sur une surface chargée, la liaison qui se forme est généralement de type hydrogène, ou Van der Waals, ou alors, résulte d'une interaction hydrophobe [89,90]. Pour un polyélectrolyte, la contribution des forces électrostatiques à longues portées entre celui-ci et la surface ainsi que l'affinité chimique par complexation (échange d'ions) s'additionnent aux précédentes. Ces interactions sont principalement fonction de la densité de charge de surface, de la charge du polymère, de la force ionique et de la nature du contre-ion associé au polyélectrolyte [57,77,91,92].

Pour les polyélectrolytes faibles, on prédit théoriquement et expérimentalement une variation de l'adsorption avec le pH [32,91,93], ce qui va influencer l'épaisseur de la couche adsorbée [93]. À faible pH, la surface est souvent positive et le polymère peu chargé négativement. Dans ce cas, l'attraction à la surface est augmentée par l'effet électrostatique et par la faible répulsion qui existe entre les segments. Lorsque le pH est élevé, la surface et le polymère portent tous les deux une charge négative ce qui fait naître une force électrostatique répulsive entre les deux. De plus, les répulsions latérales entre les charges sur les chaînes augmentent, ce qui va favoriser l'étirement du polymère

et augmenter sa rigidité (cf. figure 2-4). Il en résulte que l'adsorption diminue jusqu'à ce que la charge sur le polymère atteigne sa valeur maximale. Certains modèles situent cette valeur maximale à une unité de pH plus bas que le pK de dissociation du polyélectrolyte.

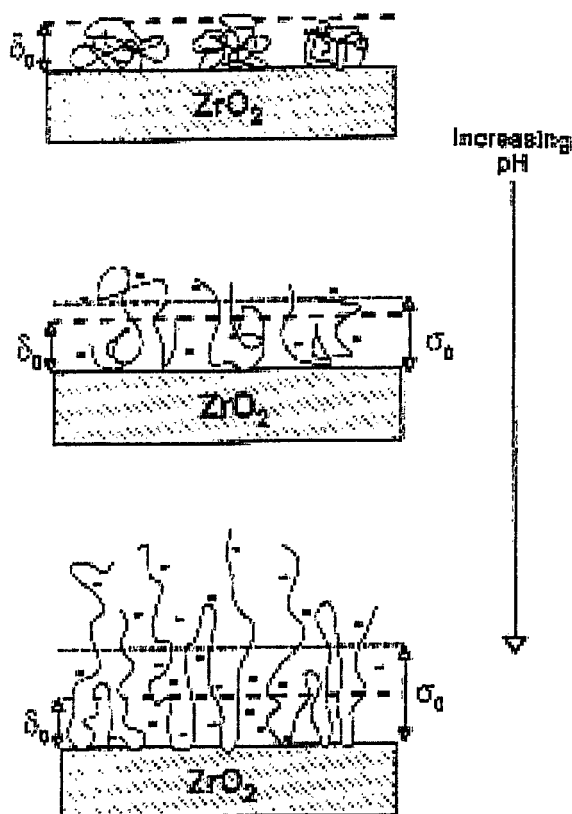


Figure 2-4 : Représentation schématique du changement de conformation du Na-PAA adsorbé en fonction de l'augmentation de pH [91].

À la différence des molécules neutres, les molécules chargées n'engendrent pas une adsorption préférentielle des fortes masses molaires en dessous d'une certaine force ionique [88,94]. Cette constatation peut être expliquée par le fait que les petites masses diffusant plus rapidement que les grosses, elles sont les premières à se fixer. De ce fait, la répulsion électrostatique qu'elles engendrent est plus importante que la perte

d'énergie libre du système qu'apporterait l'adsorption de plus grosses molécules tant que l'écrantage n'est pas suffisant pour contrebalancer cet effet [95].

Pour ce qui est de la force ionique, la théorie prévoit que son augmentation entraîne une hausse de l'adsorption [96]. A force ionique élevée, les ions présents en solution écrantent la charge des groupements ionisés. Les interactions électrostatiques entre le polyélectrolyte et la surface sont donc amoindries et le polyélectrolyte se comporte de plus en plus comme un polymère neutre. De plus, cet écrantage joue sur la conformation du polyélectrolyte qui est beaucoup plus libre du fait de l'amoindrissement des interactions entre ces segments de chaîne [77,91,92]. L'augmentation de I provoque donc une augmentation du niveau d'adsorption jusqu'à l'obtention d'un plateau correspondant à l'écrantage naturel. Ce phénomène est couplé à la hausse du paramètre χ due à celle de I . χ augmentant, le solvant va devenir de moins en moins bon pour le polyélectrolyte, ce qui va favoriser les interactions monomère/surface et donc favoriser l'adsorption du polyélectrolyte sur la particule.

Finalement, de récentes études ont montré que le type de contre-ion utilisé n'était pas sans effet sur l'adsorption de polyélectrolyte sur des surfaces chargées [94,97,98]. En effet, la concentration en contre-ion ainsi que leur caractère hydrophile/hydrophobe influence l'adsorption du polyélectrolyte. Dans leur étude sur des silices chargées négativement, S. Butler Velegol et Tilton [97] ont montré que l'utilisation du tosylate comme contre-ion, contre-ion à caractère hydrophobe, favorisait l'adsorption de polylysine sur la surface de la silice. Cette adsorption est favorisée par l'augmentation de la concentration en tosylate. La spécificité de ce contre-ion est expliquée par une « partielle éffondrement » de la chaîne du polyélectrolyte autour du contre-ion hydrophobe, augmentant ainsi l'adsorption [97]. D'un autre côté, Abraham *et al.* [98] ont trouvé que l'adsorption de Na-PAA en présence de cations divalents comme Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+} sur des surfaces de mica était fortement liée à la taille de l'ion et à sa concentration relative par rapport au polyélectrolyte. C'est la différence de taille, et donc de degré d'hydratation du contre-ion divalent qui explique le type d'interaction entre la surface et le polyélectrolyte. Moins le contre-ion est hydraté et plus forte sera l'adsorption, dans le cas de Ba^{2+} , qui est le plus pauvrement hydraté, ce type de contre-ion engendre même la précipitation du Na-PAA sur la surface de mica [98].

CHAPITRE 3 - CARACTERISATION DES INTERACTIONS PIGMENT/PIGMENT (CONCEPTS THEORIQUES)

3.1 Introduction

Ces interactions pigment/pigment dépendent de plusieurs facteurs dont les propriétés de surface des particules, l'uniformité ou non de la surface de celles-ci, Z^{eff} , Z^{sr} , le type de sites présents, le type de contre-ion, la présence de polyélectrolyte adsorbé et/ou libre. Les caractéristiques des surfaces donnent lieu à différentes forces, appelées forces colloïdales, qui contrôlent les interactions entre particules et donc qui ont un rôle important sur la stabilité des suspensions. Caractériser les interactions pigment/pigment revient donc à quantifier ces forces et déterminer quelles seront les conséquences de celles-ci sur l'état de la suspension (dispersion, agrégation, floculation...) en fonction de la variation de certains paramètres comme le pH, I , la nature du contre-ion, la fraction volumique des particules ou bien encore la présence de polymère adsorbé ou non.

3.2 Les forces colloïdales

3.2.1 Les forces de répulsions de Born

Elles sont de courtes portées et résultent de l'impossibilité de recouvrement des nuages électroniques. Le potentiel d'interaction (Φ_b) correspondant augmente très rapidement à partir d'une faible distance entre deux particules empêchant un contact trop étroit [99]. On appelle ce potentiel le potentiel de sphères dures, il est donné par la formule suivante :

$$\Phi_b = (\Omega / r)^n \quad \text{Eq. 22}$$

Où $n = \infty$, Ω est le diamètre de sphère dure d'un atome ou d'une molécule et r la distance par rapport à cette sphère dure. Tant que $r < \Omega$, le potentiel est nul alors que dès que $r > \Omega$, il est infini et représente bien l'impossibilité de recouvrement des nuages électroniques.

3.2.2 Les forces de Van der Waals

On regroupe sous ce terme les forces d'interaction dipôle/dipôle qui existent entre les molécules non chargées. Elles sont dues aux fluctuations thermodynamiques du champ électromagnétique à l'intérieur et autour des particules. On les divise en trois types [79] :

- Entre deux molécules polaires (dipôles permanents) : interaction de Keesom ou forces d'orientation.
- Entre une molécule polaire (dipôle permanent) et une molécule non-polaire (dipôle induit) : interaction de Debye ou forces de polarisation.
- Entre deux molécules non polaires (dipôles induits) : interaction de London ou forces de dispersion.

Les interactions de Keesom et de Debye sont dues aux interactions électrostatiques, alors que celles de London sont présentes entre tous les atomes et molécules qu'ils soient neutres ou non.

L'énergie d'attraction de Van der Waals entre deux corps macroscopiques est égale à la somme des énergies de paires des attractions intermoléculaires entre ces deux corps. Ces forces, généralement attractives, dépendent de la forme, de la structure des molécules et de leur environnement. Ainsi pour deux sphères de même rayon (a) et séparées d'une distance r , l'énergie totale par unité de surface sera égale à [39]:

$$\Phi_{VDW} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right) \right] \quad \text{Eq. 23}$$

Avec :

$$A = \left(\frac{\rho \pi N_A}{M} \right)^2 \beta \quad \text{Eq. 24}$$

Où A est la constante d'Hamaker, $(\rho N_A/M)$ est le nombre de molécules par unité de surface et β le paramètre d'interaction qui intègre les différentes constantes des équations de Debye, Keesom et London.

La portée des forces de Van der Waals est de l'ordre de 0.2 à 10 nm. L'interaction de Van der Waals pour deux surfaces identiques est négative, elle est responsable de l'attraction entre deux corps macroscopiques et de la possible agrégation de ceux-ci.

3.2.3 Les forces électrostatiques longues portées

C'est le profil ionique à l'interface surface/solution qui engendre ces forces. La présence d'une surface chargée dans un milieu aqueux contenant des électrolytes, engendre l'attraction de contre-ions au voisinage de l'interface surface/solution. La présence de contre-charges donne lieu à la formation d'une double-couche diffuse formée d'ions non condensés ainsi que d'une couche d'ions condensés (cf. 2.2). De ce fait, lorsque deux particules identiques se rapprochent, leurs couches diffuses, formées de contre-ions non condensés de même charge s'interpénètrent, ce qui crée des répulsions électrostatiques entre ces contre-ions et une augmentation de la pression osmotique entre ces deux particules. Cette pression est exprimée dans l'équation suivante à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann non-linéarisée (Eq. 15) [100].

$$\Pi_{elec} = 4k T \varphi \sinh^2 \left(\frac{ze \Psi(R)}{2kT} \right) \quad \text{Eq. 25}$$

Avec $\Psi(R)$ le potentiel dans la cellule de Wigner-Seitz de rayon R . A l'intérieur de celle-ci la fraction volumique est identique à celle de la solution.

La pression osmotique due à l'interpénétration de deux couches diffuses est une pression positive qui est responsable de la répulsion électrostatique entre des particules identiques entourées par des contre-ions de même charge.

3.2.4 Les forces dues aux polymères

3.2.4.1 Polymères adsorbés

L'adsorption de polymère à la surface d'une particule va engendrer plusieurs types de forces. Celles-ci dépendent de la quantité de polymère adsorbée sur chaque surface, si le polymère est simplement adsorbé à la surface (physisorption), ou s'il est greffé irréversiblement sur la surface (chimisorption) [81], et finalement elles dépendent de la qualité du solvant (χ), de la quantité de polymère en solution [36] et de sa masse moléculaire [32]. Ces forces seront soit attractives, soit répulsives et le polymère ajouté aura un effet stabilisant, ou déstabilisant sur la suspension [91,101,102]. Dans cette étude, on cherche à adsorber un polyélectrolyte à la surface des particules afin d'augmenter la dispersion de celles-ci par stabilisation électrostatique [82,102,103]. C'est donc un effet stabilisant que l'on cherche à obtenir et non l'inverse.

Ce principe de stabilisation consiste à rendre inopérante les forces attractives de Van der Waals, en empêchant artificiellement les surfaces d'entrer en contact [104]. Cet effet est obtenu grâce aux polymères adsorbés à la surface, mais il faut éviter de créer des forces de déplétion (3.2.4.2) ou un pontage entre particule [77] qui sont toutes deux attractives. Les polyélectrolytes ont possiblement deux effets stabilisateurs. Le premier est dû aux forces électrostatiques provenant des charges à la surface du complexe particule-polyélectrolyte. Le deuxième provient des forces stériques engendrées par le polyélectrolyte adsorbé à la surface. Lors de la collision de deux colloïdes protégés de manière stérique, la compression des couches adsorbées entraîne une diminution de l'entropie de configuration, ce qui est défavorable énergiquement, et induit une répulsion des colloïdes (cf. figure 3-1) [29,87,102].

Dans le cas de particules chargées, l'adsorption du polymère n'est pas sans effet sur la structure de la double-couche électrique. Pour un polymère, même non chargé, on observe en général un déplacement du plan de cisaillement loin de la surface des particules [105] et donc un effet stabilisant dû à l'augmentation des répulsions électrostatiques (augmentation de la longueur de Debye). Mais si l'adsorption de polyélectrolytes contribue à augmenter les forces répulsives électrostatiques, d'un autre côté cela engendre une dépendance du système par rapport à la force ionique. En effet, celle-ci va jouer sur la charge effective du complexe particule-polyélectrolyte et donc sur l'amplitude de cette répulsion [66].

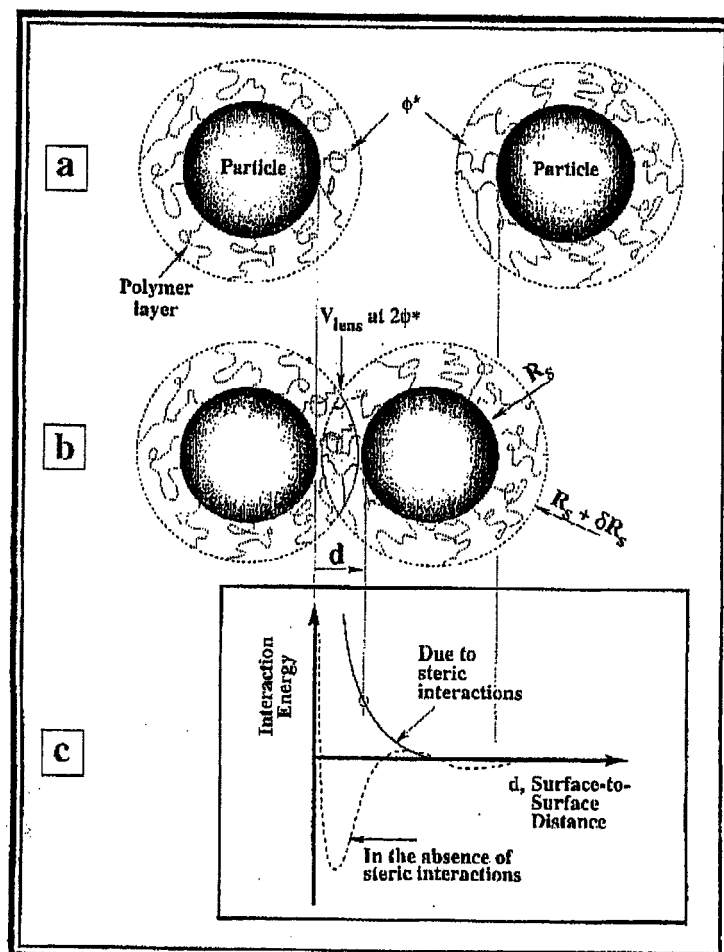


Figure 3-1 : Évolution de l'énergie d'interaction lorsqu'un polymère est adsorbé à la surface de la particule [39].

3.2.4.2 Polymères solubles et forces de déplétion

La présence de polymères en solution (non adsorbés) engendre de nouvelles forces qui influent sur les interactions entre deux surfaces. Ces forces, appelées forces de déplétion apparaissent soit en présence de polymères non adsorbés sur les surfaces considérées, soit dans le cas de polymères qui peuvent s'adsorber mais où les conditions font qu'ils en sont repoussés lorsqu'ils sont en excès et ont saturé la surface [83,106].

Si on considère deux larges colloïdes sphériques de rayon R en présence de plus petites particules (polymères) de rayon R_g , séparés par une distance d , les molécules de polymères dispersées en solution et qui n'interagissent pas avec les surfaces créent une pression osmotique de part et d'autre de ces colloïdes entre lesquels il n'y a pas d'interactions [107]. Si cette distance d est inférieure aux rayons de giration des polymères, ceux-ci seront exclus d'entre les deux surfaces, et la pression osmotique qui s'exerçait tout autour des particules ne s'exercera plus entre les surfaces qui seront ainsi soumises à des forces attractives, c'est la floculation par déplétion. Cette floculation par déplétion est fonction de la concentration en polymère libre et elle a lieu pour des concentrations intermédiaires. Par contre, si cette concentration est élevée, il y aura apparition d'effet de corrélation de structure qui engendrera un profil oscillatoire de densité de polymère proche de la surface, modifiant fortement le potentiel de déplétion présent [107]. La déplétion n'est plus entièrement attractive, elle possède maintenant un caractère répulsif. Ce dernier effet est fortement augmenté lorsque le rapport de taille entre les particules et le polymère devient important [107], il y a alors stabilisation par déplétion [39]. Le type de déplétion est donc fonction de la concentration du polymère mais aussi de sa conformation [106,108,109] et de sa masse molaire [110], quant à la structure des floes ainsi produits, elle dépend de la masse molaire du polymère [111] et aussi du type de contre-ion [112].

3.2.5 Les forces stériques dues aux contre-ions adsorbés

Lors du rapprochement à très courte distance (quelques nanomètres) de deux particules chargées à la surface desquelles des contre-ions sont adsorbés, les nuages

électroniques des molécules de solvant qui entourent ces contre-ions se chevauchent, augmentant ainsi leur concentration dans cet espace, ce qui donne lieu à une pression osmotique qui engendre une force stérique [35,113].

Cette force oscillatoire, représentée sur la figure 3-2 et la figure 2-2, qui pourra être soit répulsive, soit attractive, apparaîtra pour des distances de séparation proches de quelques nanomètres [36,114]. Elle résulte de la nature moléculaire discrète des molécules de solvant de tailles finies situées autour des contre-ions condensés sur les surfaces chargées. De plus, la densité ionique de ceux-ci au voisinage de la surface telle que calculée par des méthodes numériques, est aussi de nature oscillatoire (cf. figure 2-2).

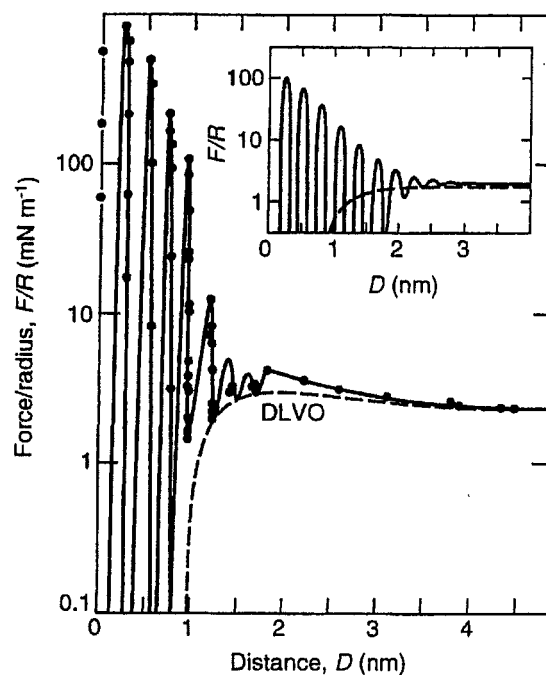


Figure 3-2 : Forces de courtes portées mesurées entre deux surfaces de mica dans une solution de KCl [36].

L'intensité de ces forces stériques peut être largement supérieure à celles des forces de Van der Waals ou à celles des forces électrostatiques répulsives, et elles sont responsables de la discontinuité de la théorie D.L.V.O. à ces faibles séparations entre

surfaces [11,12,26,27,33-35,113-116]. Par contre elles seront négligeables pour des distances de séparation supérieures à quelques diamètres moléculaires [36]. Ces forces dépendent non seulement des propriétés du milieu intervenant mais aussi des propriétés chimiques et physiques des surfaces selon qu'elles sont hydrophobes ou hydrophiles, amorphes ou cristallines, lisses ou rugueuses [116].

Ces forces stériques sont toutefois très difficiles à mesurer et l'emploi de simulations numériques est nécessaire. De plus, les systèmes réels sont très complexes et dépendent de la structure de la surface (rugosité), du caractère hydrophobe ou hydrophile de celle-ci, ainsi que de la géométrie des molécules de solvant [36,116].

Pour expliquer ces forces, deux modèles sont utilisables, le modèle de la couche d'hydratation [36] et le modèle *structure making/structure breaking* [100], modèles qui seront détaillés dans les paragraphes suivants. Le premier considère que l'effet stérique est proportionnel à l'hydratation du contre-ion [36] alors que le deuxième relie l'effet stérique à la capacité que possède la surface ou l'ion, à organiser (*structure making*) ou non (*structure breaking*) les molécules d'eau autour d'eux [34]. Ces deux modèles font références à la série d'Hofmeister [112] basée sur l'influence de l'ion sur les molécules d'eau adjacentes [26].

3.2.5.1 Modèle de la couche d'hydratation

Chaque particule, ion ou molécule présent dans un liquide possède une couche de solvation, c'est à dire un volume à l'intérieur duquel les molécules de solvant sont disposées de façon plus ou moins ordonnée. Les forces d'hydratation proviennent de la modification, de la rupture de l'arrangement de ces molécules de solvant lorsque deux surfaces se rapprochent à très courtes distances [36,117] et elles sont d'autant plus importantes que la surface possède une forte habilité à créer des liaisons hydrogènes [48] (cf. figure 3-3).

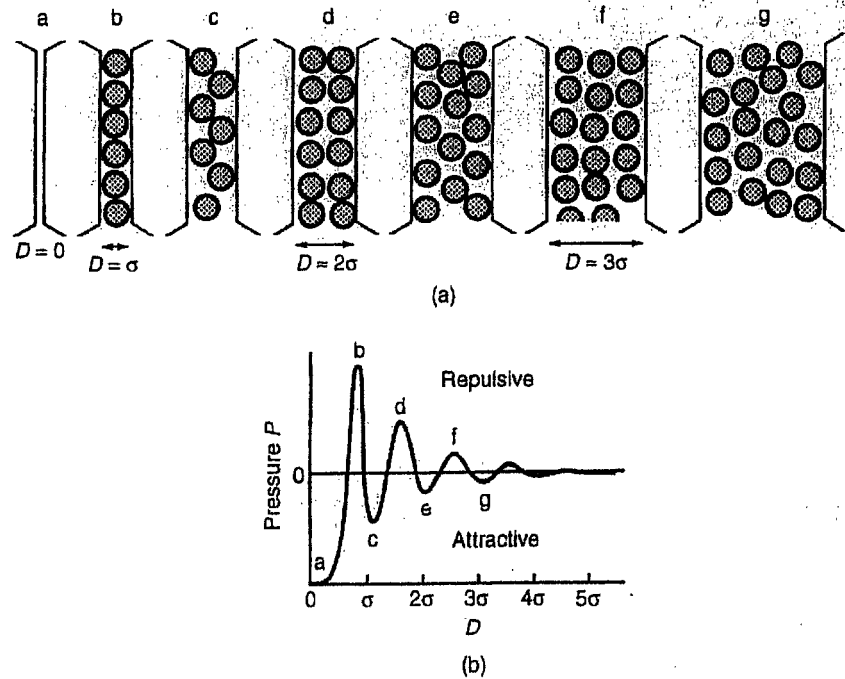


Figure 3-3 : Représentation schématique de la force d'hydratation en fonction de la distance [36].

Si on considère les molécules de solvant sphériques (cf. figure 3-3), la pression due aux forces d'hydratation, en l'absence d'interactions spécifiques avec la surface, peut être donnée par l'équation suivante [36] :

$$\Pi(D) \approx -kT\rho_s(\infty) \cos\left(\frac{2\pi D}{d}\right) \exp\left(-\frac{D}{d}\right) \quad \text{Eq. 26}$$

Où D est la distance entre deux surfaces, k la constante de Boltzmann, T la température, d le diamètre des molécules de solvant (eau) et ρ_s leur densité au sein de la solution. Cette équation n'est qu'approximative mais elle rend bien compte du caractère oscillatoire que peuvent avoir ces forces d'hydratation et leur portée.

L'intensité de cette pression va dépendre de la densité en molécule de solvant et de leur anisotropie, ce qui va influencer l'arrangement géométrique de celles-ci à la surface des particules. De façon simple, on peut dire que la force d'hydratation est répulsive si la densité d'eau entre les deux surfaces augmente lorsque l'on les rapproche

et inversement si elle est attractive. Autrement dit, si les surfaces sont purement hydrophiles, la force d'hydratation est de la forme exponentielle monotone répulsive et si les surfaces sont purement hydrophobes, elle est de la forme exponentielle monotone attractive [36]. Ces deux cas sont des cas extrêmes, si la surface n'est pas purement hydrophile ou purement hydrophobe, la force résultante est de type D.L.V.O.. Il est à noter que ces forces d'hydratation peuvent être modifiées ou régulées en échangeant le type d'ions hydratés présent à la surface, ce qui va ainsi jouer sur la couche d'hydratation qu'apportent avec eux ces ions [36].

Cet effet du contre-ion hydraté adsorbé sur une surface de mica est illustré à la figure 3-2. L'effet est encore plus important avec un divalent fortement hydraté comme le Ca^{2+} [36]. En conclusion, suivant ce modèle, plus l'ion et la particule sont hydratés, plus la pression créée lorsque deux particules se rapprochent augmente, et plus l'effet est répulsif. Le caractère stabilisant du contre-ion va donc, dans le cas du modèle de la couche d'hydratation, dans le sens inverse de la série d'Hofmeister [26], Li^+ serait donc plus stabilisant que Na^+ et que TMA^+ .

3.2.5.2 Modèle *structure making/structure breaking*

Dans ce modèle, proposé à l'origine par Gierst *et al.* [118] et Bérubé et de Bruyn [119], on appelle *structure making* tout ion ou toute surface chargée ayant la capacité d'organiser les molécules d'eau adjacentes, et inversement pour *structure breaking*. Le caractère *structure making/structure breaking* d'un contre-ion est directement lié à sa taille et à son enthalpie d'hydratation (ΔH_h). Plus l'enthalpie d'hydratation est importante (en valeur absolue), plus le contre-ion aura un caractère *structure making* [27]. Le tableau 3-1 regroupe les valeurs de ΔH_h des ions qui seront utilisées dans la présente étude.

Tableau 3-1 : Enthalpie d'hydratation et rayon ionique des contre-ions
[27,120].

Contre-ion	ΔH_h (kJ.mol ⁻¹)	Rayon ionique (Å)
Cl ⁻	-203	1,81
Li ⁺	-515	0,60
Na ⁺	-403	0,95
TMA ⁺	< -172	2,56-3,47

Pour les surfaces chargées (surfaces d'oxydes), le caractère *structure making/structure breaking* de celles-ci est relié à leur chaleur d'immersion. Plus celle-ci est importante et plus la surface aura un caractère *structure making*, ce que l'on peut assimiler au point isoélectrique de la particule ; à savoir qu'une particule minérale possédant un haut p.i.e (TiO₂, Al₂O₃) aura un caractère *structure making* alors que celles possédant un faible p.i.e (SiO₂, mica) auront un caractère *structure breaking* [121,122].

Basé sur cette définition, pour des raisons entropiques, un contre-ion de type *structure making (structure breaking)* s'adsorbera plus proche de la surface d'une particule de type *structure making (structure breaking)* (cf. figure 3-4), car leur affinité pour les molécules de solvant est la même [118,119,123]. L'adsorption de ceux-ci à la surface de l'oxyde, très proche du plan 0 de la figure 2-1, ne changera pas la distance minimale d'approche entre particules [35,123]. Ces contre-ions ainsi condensés à la surface auront pour effet d'écranter la charge structurale de l'oxyde sans créer de barrière stérique, donnant ainsi lieu à la présence d'un minimum primaire d'énergie dans les courbes de potentiel plus important qu'en absence de ces contre-ions [11,12,26,33,35,123] (cf. figure 3-5).

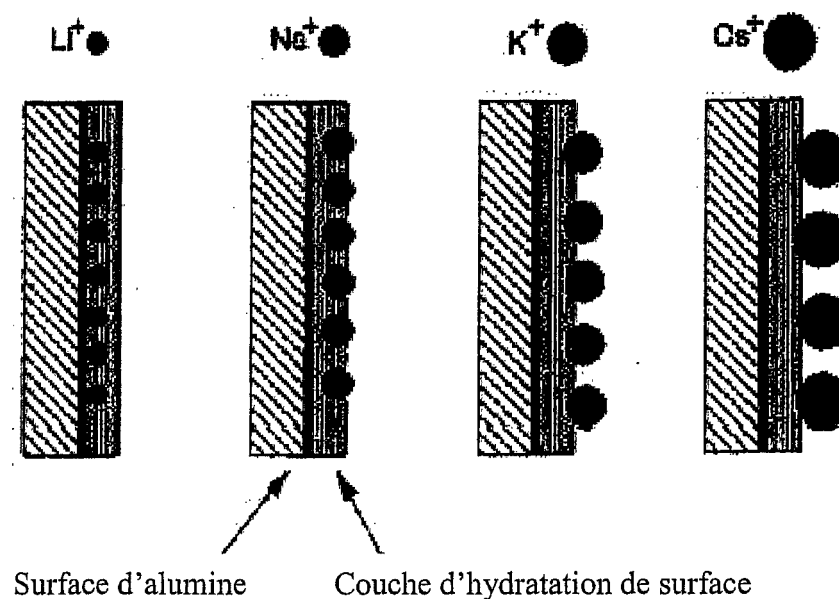


Figure 3-4 : Représentation schématique de l'adsorption (pH>10) des contre-ions sur une surface Al_2O_3 suivant le modèle *structure making/structure breaking* [35].

Dans le cas inverse, oxyde et contre-ion de caractère opposé, l'adsorption des contre-ions se fera plutôt vers le P.E.H. (cf. figure 2-1). Ces contre-ions ainsi condensés sur la particule déplaceront de ce fait le plan de cisaillement et augmenteront la distance minimale d'approche. L'écrantage de la charge structurale de la particule sera compensée par l'apparition d'une barrière stérique favorisant ainsi la stabilité de la suspension sur une plus large gamme de pH [11,12,26,33,35,123] (cf. figure 3-5).

Suivant ce modèle, pour un oxyde de type *structure making* (TiO_2 , Al_2O_3), TMA^+ aura un effet dispersant plus important que Na^+ et que Li^+ (cf. tableau 3-1), et inversement pour un oxyde de type silice (*structure breaking*) [12,26,35], ce qui est l'opposé du modèle précédent (3.2.5.1). Pour l'instant, il n'existe pas d'équations qui permettent de calculer adéquatement les forces d'interactions dues à ces effets.

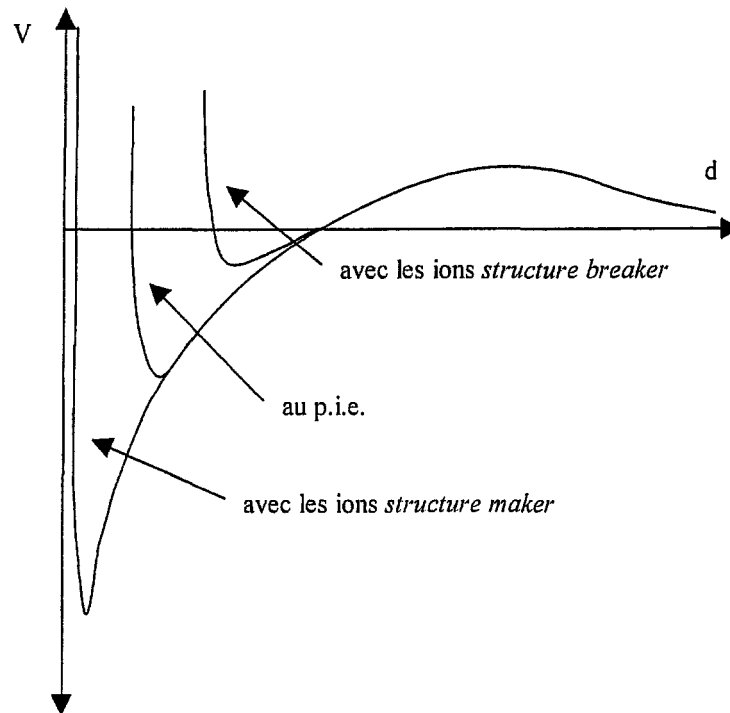


Figure 3-5 : Représentation schématique de l'énergie potentielle au voisinage d'une surface *structure maker* en fonction de la séparation suivant le type de contre-ion [27].

3.2.6 Les autres forces

On y inclue trois types de force :

- les forces hydrophobes :

Elles interviennent au niveau moléculaire et sont dues à la perturbation des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau lors de l'introduction d'une substance non-polaire à la solution [48]. Sous certaines conditions, les molécules d'eau adjacentes à l'espèce non-polaire doivent se réorienter afin d'augmenter leurs liaisons hydrogènes mais ce changement de structure est fortement défavorable du point de vue entropique.

- les forces images :

Elles proviennent de la théorie de Lifshitz, qui est basée sur le fait que dans un milieu polarisable, il existe des fluctuations spontanées des charges électriques et donc de la polarisation locale [36,116]. Ces fluctuations créent des champs électriques à l'échelle macroscopique qui vont établir une corrélation entre deux corps. Cette force attractive ou répulsive sera reliée à la permittivité électrique des deux corps [36].

- les forces de corrélation :

Les contre-ions mobiles présents dans la double-couche diffuse constituent une couche fortement polarisable à chaque interface. Ces deux couches conductrices sont par expérience des forces attractives de type van der Waals à très courtes distances et augmentent avec la densité de charge de surface, la force ionique et la valence des contre-ions [36,116].

Ces forces ne seront pas considérées dans ce travail puisque les conditions expérimentales ne sont pas propices à leur développement.

3.3 Interaction totale, structure des suspensions et dispersion

3.3.1 Interaction totale

L'interaction totale entre les particules est due à la sommation de toutes les forces décrites précédemment (cf. 3.2). Dans le cadre de ce travail, l'énergie potentielle d'interaction est donnée par :

$$V(r)^{tot} = V(r)^{vdW} + V(r)^{el} + V(r)^{st} \quad \text{Eq. 27}$$

Où $V(r)^{vdW}$ est l'énergie potentielle associée aux interactions de Van der Waals, $V(r)^{el}$ celle associée aux interactions électrostatiques et $V(r)^{st}$ celle associée aux interactions stériques.

Pendant un certain nombre d'années, seules les interactions de Van der Waals et les interactions électrostatiques ont été prises en compte, dans le cadre de la théorie D.L.V.O. développée par Derjaguin et Landau (1941) et Verwey et Overbeek (1948). Cette théorie permet dans les systèmes aqueux sans polymères dissous, d'exprimer le potentiel entre deux surfaces ou particules [116]. Les courbes des énergies d'interaction (cf. figure 3-6) selon cette théorie sont construites pour développer des mesures quantitatives de la stabilité cinétique des suspensions qui sont stables quand l'énergie résultante est positive. Cette théorie, en plus de ne pas tenir compte de la présence de polymères en solution, n'est pas vérifiée à très petites distances où les forces stériques dues aux contre-ions adsorbés interviennent (cf. 3.2.5) [116].

L'énergie résultante (cf. Eq. 27) peut être modifiée en faisant varier le terme électrostatique et/ou le terme stérique afin de stabiliser ou non la suspension. L'énergie d'interaction associée aux interactions de Van der Waals est quant à elle constante et fonction des caractéristiques du matériau. L'énergie d'interaction associée aux répulsions électrostatiques à longues portées peut être augmentée pour rendre la suspension plus stable en augmentant la charge de surface et donc le potentiel de surface. Cette approche n'est possible que près du p.z.c. de la particule. Au-delà, l'augmentation de la charge de surface donne lieu à la condensation ionique, ce qui a pour effet de niveler la charge effective à un niveau constant (cf. 2-1). D'autre part, augmenter la force ionique aura pour conséquence de diminuer la longueur de Debye (cf. Eq. 16), qui caractérise l'épaisseur de la double-couche autour des particules, et ainsi défavorisera la stabilisation de la suspension.

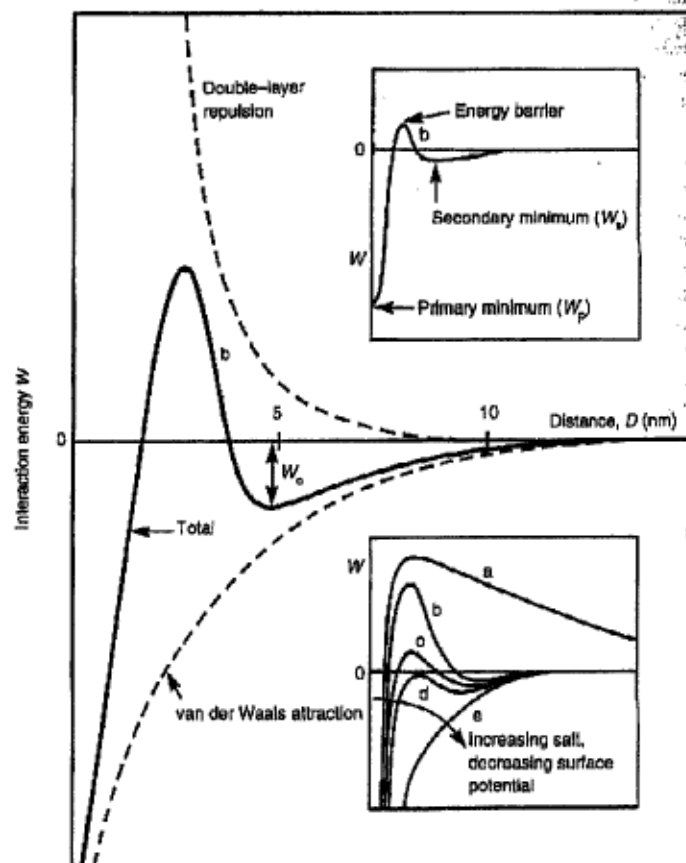


Figure 3-6 : Représentation de l'interaction mutuelle entre deux particules suivant la théorie D.L.V.O. [39].

Par contre pour des distances de séparation très petites, où cette théorie D.L.V.O. n'est plus vérifiée, la présence de ces contre-ions au voisinage de l'interface engendrera une répulsion dont l'étendue sera directement proportionnelle à la taille des contre-ions, leur degré d'hydratation ou leur densité de surface (cf. 3.2.5). En effet, des contre-ions de plus grandes tailles et présents plus loin de la surface produiront une barrière stérique plus grande que des contre-ions plus petits adsorbés très près de la surface, voir même directement sur celle-ci.

L'énergie potentielle d'interaction totale du système est donc ajustable, soit en faisant varier la pression électrostatique (en faisant varier Δ), soit en augmentant la charge de surface (ions condensés), soit en y ajoutant des polymères, soit en jouant sur la nature du contre-ion de surface.

3.3.2 Structure des suspensions et dispersion

La stabilité des suspensions est donc fonction de l'importance qu'on les diverses forces colloïdales les unes par rapport aux autres. On voit donc bien l'importance de maîtriser ces forces afin de contrôler cette stabilité. Mais quelle est la structure des suspensions ainsi obtenues et quelle est la relation entre cette microstructure et ces forces interparticulaires ? Quels sont les facteurs qui déterminent une telle relation ?

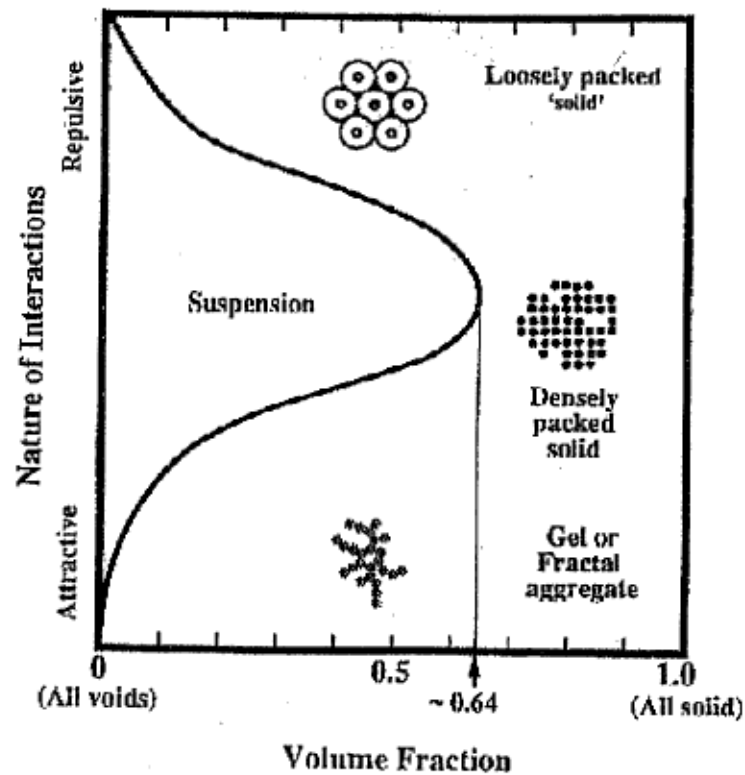


Figure 3-7 : Représentation de la structure d'un colloïde monodisperse [39].

La cinétique et la thermodynamique ont des rôles très importants. Dans certains cas c'est l'aspect thermodynamique qui va déterminer la formation et la structure des particules colloïdales (ex : les surfactants) et toutes les transformations possibles de ces particules en structures plus complexes (flocs plus ou moins denses, gel...) qui surviennent à des concentrations plus importantes en particules. Dans d'autres cas,

comme les suspensions de colloïdes lyophobes (ex : les dispersions de silices), elles sont thermodynamiquement instables mais cinétiquement stables si les charges de surface ou les potentiels de surface sont suffisamment grands. Ce sont ces considérations qui sont à la base de la théorie D.L.V.O., mais généralement, la microstructure ainsi que l'état macroscopique sont déterminés par les deux considérations. C'est la thermodynamique qui dicte ce que sera l'état d'équilibre, mais c'est souvent la cinétique qui détermine si cet état pourra être atteint et à quelle vitesse.

Comment les forces interparticulaires et la concentration des particules vont déterminer la structure des dispersions ? On peut se référer à la figure 3-7 qui est une représentation schématique de l'arrangement des particules. La structure est représentée en fonction de la concentration et de l'importance des forces répulsives et attractives. D'après cette figure, il est possible de mettre en relief trois régions différentes :

- Les forces répulsives dominant :

Ceci correspond à une dispersion stable thermodynamiquement. Du fait des grandes répulsions, les particules peuvent s'organiser en structures cristallines même à de faibles fractions volumiques de l'ordre de 0,001 et plus faible encore. Ceci dépend de l'amplitude de ces forces répulsives. Le type de structure cristalline dépend de la concentration des particules ainsi que de la valeur de la longueur de Debye. Pour de grandes longueurs de Debye, il peut se former des structures de type cubique centré, alors que pour des κ^{-1} plus faibles on aura une structure de type cubique à faces centrées [124,125].

- Les forces attractives dominant :

La dispersion devient thermodynamiquement et cinétiquement instable. Ceci entraîne la formation d'agrégats et au fur et à mesure que la concentration augmente, un réseau interconnecté, que l'on appelle gel colloïdal, apparaît. Généralement les agrégats ont une structure fractale ouverte. L'augmentation de la concentration en particules n'aura pas d'influence sur la porosité présente dans la structure des agrégats. Ceci est dû

à la forte valeur des forces attractives de Van der Waals qui conduisent à des « liaisons » interparticulaires fortes et difficiles à casser.

- Situation intermédiaire :

Cette situation est beaucoup plus compliquée mais bien plus importante en pratique. Quand les forces répulsives et attractives sont de même ordre, la microstructure résultante est beaucoup plus sensible à la particularité des forces d'interaction ainsi qu'à la taille et répartition en taille des particules, aux variations de charges de surface, à la concentration en particules... Cette structure peut être manipulée en ajustant l'amplitude relative de ces forces. C'est dans ces conditions qu'apparaît, suivant la particularité des profils d'énergie, les cas d'agrégation dans les minimums primaires ou secondaires et à la différence des deux autres cas, cette situation permet l'agrégation de structures denses.

Il apparaît donc deux points importants, la structure des dispersions est une fonction compliquée des forces d'interaction et c'est l'équilibre thermodynamique qui dicte ce qui est possible ou non, sauf pour les colloïdes lyophobes où c'est la cinétique qui dicte si la structure déterminée par l'aspect thermodynamique sera réalisable en pratique ou non. Ce domaine est un domaine de recherches intenses et les techniques de diffusion de neutrons, de diffusion de lumière, l'étude du comportement rhéologique, la mécanique statistique ou bien encore les simulations numériques ont un intérêt considérable pour déterminer les facteurs importants et leur influence.

3.4 Mesure des interactions

3.4.1 Introduction

Le comportement de la suspension vis-à-vis d'une contrainte imposée dépend de plusieurs facteurs et surtout de leur importance les uns par rapport aux autres. On note principalement :

- les interactions hydrodynamiques
- le mouvement brownien
- les forces colloïdales

L'effet des interactions hydrodynamiques est fondamental puisqu'il provient de la simple présence des particules dans le fluide. Cette présence induit des perturbations du champ des vitesses par rapport à celui que l'on aurait sans elles. Ces perturbations sont d'autant plus importantes lorsque l'on se rapproche des particules, car le fluide est plus ou moins obligé de les contourner. Elles dépendent bien sûr de la concentration ϕ en particules mais aussi de leurs formes, de leurs distributions granulométriques ainsi que de leurs orientations [41].

Le mouvement brownien caractérise l'ensemble des mouvements aléatoires qui tendent à éloigner de leur position initiale les particules solides en suspension dans un fluide quel que soit l'écoulement macroscopique imposé à la suspension. Ce phénomène est dû à l'agitation thermique des molécules du fluide qui entrent ainsi en collision avec les particules [41]. Au repos, l'agitation brownienne permet aux particules de rejoindre, après un temps suffisamment long, une position moyenne ou une configuration d'équilibre, c'est ce qui explique le fait que la viscosité de certaines suspensions évolue au cours du temps. Si cette viscosité décroît, on parle alors de thixotropie et à l'inverse de rhéopexie (anti-thixotropie) si elle croît [41].

Deux autres catégories existent, les interactions de contact et les interactions inertielles, la première se rapporte aux suspensions granulaires et la deuxième à l'état turbulent, mais ce ne sera pas le cas dans cette étude. La conséquence générale de ces interactions est l'accroissement des dissipations d'énergie au sein de la suspension en écoulement, par rapport au fluide interstitiel seul, parce que le cisaillement nécessite d'imposer des efforts supplémentaires pour entraîner des particules en mouvement relatif. Ce qui se ressent sur la viscosité η de la suspension. C'est donc par sa mesure qu'on se rend compte des forces interparticulaires présentes [41]. On peut donc déterminer les domaines de prédominances de ces interactions en caractérisant l'écoulement de la suspension en fonction de deux paramètres : sa fraction volumique ϕ et l'intensité du cisaillement $\gamma (=d\gamma/dt)$, les autres caractéristiques (taille des particules, I ,

pH, type de contre-ion, température...) étant fixées. On voit ici apparaître l'importance de la rhéologie pour mesurer les interactions interparticulaires.

3.4.2 Suspension colloïdale diluée

Dans ce cas, la distance entre particules est grande et les interactions colloïdales ont une influence négligeable vis à vis du type de comportement : les mouvements browniens sont prédominants aux faibles vitesses de cisaillement, les dissipations hydrodynamiques aux fortes vitesses. Toutefois ce potentiel peut devenir significatif lorsque deux particules se rapprochent suffisamment l'une de l'autre au cours de l'écoulement, rendant ainsi les interactions colloïdales non négligeables. Cela va se ressentir sur la viscosité de la solution qui, d'une manière grossière peut être assimilée à celle des particules de formes identiques mais dont le volume est augmenté de l'épaisseur κ^{-1} [41].

3.4.3 Suspension colloïdale concentrée

Lorsque la concentration des particules augmente, le potentiel d'interaction entre deux particules voisines dans la suspension au repos devient significatif et ceci pour toutes les particules. Il y a donc existence d'un réseau d'interactions fortes à travers l'ensemble de la suspension (réseau interconnecté). Pour provoquer l'écoulement il faut alors briser le réseau, c'est-à-dire rapprocher ou éloigner les particules les unes des autres malgré les forces colloïdales qu'elles exercent mutuellement. Cela signifie donc que chaque particule doit franchir une barrière de potentiel et finalement, au niveau macroscopique, il faut fournir un effort suffisant pour provoquer l'écoulement, c'est ce qu'on appelle le seuil de contrainte (τ_y), concept que l'on va développer dans le paragraphe suivant et qui est un paramètre important dans plusieurs domaines d'application (alimentation, cosmétique, biochimie...) [49].

3.4.4 Le seuil de contrainte τ_y

Ce concept de seuil de contrainte a été, et est toujours une source de discussion entre rhéologues quant à sa véritable existence [49,50,126]. On le définit comme étant la force de cisaillement à appliquer au matériau pour que celui-ci s'écoule. τ_y marque la limite entre un comportement « solide » et un comportement « liquide » [48]. La valeur de τ_y déterminée lors d'expériences de rhéologie dépend de plusieurs facteurs qui sont : le type de rhéomètre utilisé (rhéomètre de Haake, Rhéogoniomètre de Weissenberg, etc.), le type d'outils (cône/plan, plan/plan, cylindre concentrique, Vane, etc.) [42,43] mais aussi le mode opératoire. En effet, l'intervalle de temps fixé pour déterminer si l'écoulement a commencé (ou cessé), le temps d'équilibre avant le début de la mesure ainsi que le taux de cisaillement de départ influencent la valeur du seuil de contrainte. Ces trois derniers facteurs étant dépendants du temps, il en est donc de même pour le τ_y [45]. Il est donc important de choisir des caractéristiques temporelles représentatives du phénomène qui nous intéresse et qui soit fonction de l'utilisation que l'on veut faire de la suspension [45].

Deux seuils de contrainte peuvent être définis pour chaque matériau [44,45]. Le premier correspond à la transition entre un comportement complètement élastique et un comportement entièrement viscoélastique, c'est le seuil de contrainte statique ($\tau_{y,s}$) que l'on associe à la cassure des liens (faibles) existant entre les agrégats. Le deuxième correspond à la transition entre un comportement viscoélastique et un comportement entièrement visqueux, c'est ce qu'on appelle le seuil de contrainte dynamique ($\tau_{y,d}$) que l'on associe à la cassure de la structure même existante entre les particules, liens qui sont plus forts que les précédents [44,47,127]. En général, on trouve que $\tau_{y,s}$ obtenue après un temps d'équilibre prolongé, est plus important que $\tau_{y,d}$. Ceci est attribué à la complexité des structures existantes à l'intérieur de la suspension [45,127]. Dans cette étude, seul $\tau_{y,d}$ sera mesuré. Pour ne pas les confondre, chaque échantillon à analyser subira un pré-cisaillement de même durée et de même ampleur avant de débiter l'analyse. On évite ainsi de mesurer la contribution de $\tau_{y,s}$ au seuil de contrainte total [127].

La valeur du seuil de contrainte reflète donc une propriété macroscopique et constitue une donnée d'intérêt considérable puisque, malgré la complexité du milieu, elle permet de quantifier les interactions locales entre particules [41]. Ceci n'est valable que si les effets de l'agitation thermique sont négligeables. Dans le cas contraire, les mouvements browniens des particules vont permettre de briser sans cesse et reconstituer différemment le réseau de particules. On peut quantifier ce phénomène à l'aide de ce qu'on peut appeler le nombre de Péclet colloïdal [41] :

$$Pe_c = \frac{\Phi_0}{kT} \quad \text{Eq. 28}$$

Où Φ_0 est l'énergie nécessaire pour extraire une particule de son environnement.

Lorsque $Pe_c \gg 1$, les interactions colloïdales sont prédominantes et la suspension possède un seuil de contrainte. Et inversement si $Pe_c \ll 1$.

3.4.5 Module d'élasticité G' et module visqueux G''

La réponse du matériau à la sollicitation imposée peut révéler deux comportements extrêmes [128] :

- Celui d'un solide hookéen. C'est le comportement d'un solide élastique idéal, il est décrit par la loi de Hooke : $\tau = G' \times \gamma$. Cette équation relie linéairement la contrainte τ et la déformation γ . G' est appelé le module élastique, il est constant pour un solide hookéen.
- Celui d'un liquide newtonien. Il est décrit par la loi de Newton et correspond à un fluide visqueux idéal. Cette loi relie de façon indépendante et par une relation linéaire la contrainte τ et la vitesse de déformation $d\gamma/dt$: $\tau = \eta \times d\gamma/dt$. η étant la viscosité du fluide.

Un matériau viscoélastique se situe entre ces deux extrêmes puisqu'il présente à la fois les caractéristiques d'un solide hookéen et d'un liquide newtonien, ce qui est le cas des suspensions étudiées dans cette étude.

Il existe une relation linéaire entre la contrainte τ et la déformation γ : $\tau = G^* \times \gamma$, à condition de rester dans un domaine de déformations très faibles. G^* est appelé module complexe, et dans cette zone il est indépendant de γ . Ce module est défini par $G^* = \tau/\gamma$ et il devient en notation complexe : $G^* = G' + iG''$ [128], où G' est la partie réelle du module complexe et s'appelle le module élastique. Il correspond au caractère solide de la suspension, autrement dit la partie de l'énergie emmagasinée dans le matériau qui pourra être restituée. G'' est la partie imaginaire du module complexe et s'appelle le module visqueux. Il est représentatif de l'énergie perdue par effets visqueux dans le matériau [128].

Une manière commode de quantifier les interactions interparticulaires est d'appliquer à la suspension un cisaillement oscillant de la forme $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$, où γ_0 et ω sont respectivement l'amplitude de la déformation et la fréquence imposée. En régime établi, la contrainte enregistrée s'exprime alors sous la forme $\tau = \tau_0 \sin (\omega t + \theta)$ où τ_0 est l'amplitude de la contrainte résultante et θ le déphasage entre la contrainte et la déformation [41]. On peut alors obtenir le module élastique et le module visqueux, G' et G'' , du matériau lors d'une telle expérience :

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \theta \quad \text{et} \quad G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \theta \quad \text{Eq. 29}$$

Pour un matériau purement élastique et linéaire G' est constant et G'' est nul. Pour un fluide newtonien G' est nul et G''/ω est en fait la viscosité du fluide. Pour un fluide viscoélastique G' est grand et G'' est faible pour de faibles valeurs de γ_0 , et inversement pour de grandes valeurs de γ_0 . Si la viscosité du matériau augmente avec l'augmentation du gradient de vitesse on parle alors de fluide rhéoépaississant et de fluide rhéofluidifiant si elle diminue.

Lors de mesures rhéologiques par balayage de fréquence d'oscillation, on soumet le matériau à une déformation sinusoïdale d'amplitude constante mais de fréquence

croissante, en faisant attention d'imposer une contrainte suffisante mais inférieure au seuil de contrainte. Si G' et G'' demeurent distincts ($G' > G''$) et indépendants de ω , alors le matériau présente les caractéristiques d'un solide élastique. Si, au contraire, G' et G'' varient avec ω , avec $G' < G''$, c'est que le caractère visqueux du matériau prédomine. La variation des modules traduit donc le fait qu'une partie de l'énergie emmagasinée dans le matériau lors de sa déformation dans un sens, n'est pas restituée lorsque la déformation s'inverse. Cette perte peut être d'autant plus importante que la fréquence est faible (que les déformations sont imposées plus lentement). Si le caractère visqueux est très marqué, G'' s'écarte d'autant plus de G' que la fréquence est faible. Toutes ces caractéristiques sont le reflet des interactions interparticulaires qui règnent dans la suspension [41,127,128]. En calculant G'/G'' , il est ainsi possible de déterminer si la suspension possède un caractère plutôt visqueux ou plutôt élastique. Si $G'/G'' \cong 1$, le caractère de la suspension est mixte ; si $G'/G'' \gg 1$, la suspension a un caractère élastique et celui-ci est visqueux si $G'/G'' \ll 1$.

3.4.6 Mesure de la blancheur

La rhéologie est donc un bon moyen de caractériser les interactions interparticulaires existantes à l'intérieur des *slurries*. Mais rien ne dit que la dispersion des particules est conservée lorsque celles-ci vont passer de l'état de *slurry* à l'état de film mince. Il faut donc déterminer l'état de dispersion des particules, caractéristique de l'amplitude des forces interparticulaires, à l'intérieur de films réalisés avec ces *slurries*. Pour cela la mesure de la blancheur de films minces est une bonne méthode car cette blancheur est reliée aux caractéristiques propres du pigment (taille, morphologie, nature de la surface, indice de réfraction) et à leur état de dispersion.

Le TiO_2 et les autres pigments blancs opacifient le milieu dans lequel ils sont dispersés en réfléchissant la lumière de façon diffuse. Cette réflexion de la lumière se produit car les pigments blancs dispersent ou courbent fortement les rayons lumineux. De cette façon, s'il y a suffisamment de pigments blancs dans un *slurry*, quasiment toute la lumière qui le frappe (exceptée une petite partie adsorbée par le milieu environnant)

sera réfléchi et le film réalisé à partir de ce *slurry* apparaîtra opaque, blanc et lumineux. C'est pourquoi le TiO_2 est un pigment très utilisé car il disperse efficacement la lumière visible procurant ainsi blancheur, brillance et opacité lorsqu'il est incorporé dans une sauce de couchage [2,3,16]. Le principal contrôle de l'opacité et de la blancheur de films minces utilisant des pigments blancs comme le TiO_2 dépend donc de la diffusion de la lumière, autrement dits, de la force avec laquelle le pigment courbe celle-ci lorsqu'elle passe à proximité de sa surface.

Pour expliquer ces caractéristiques optiques propres au TiO_2 , trois phénomènes sont mis en jeu : la réflexion, la réfraction et la diffraction de la lumière [16]. La réflexion de la lumière est fonction de la différence d'indice de réfraction entre les différents milieux que traverse cette lumière. Plus cette différence est grande, plus la lumière est réfléchi. C'est ce qui se produit avec ce type de pigment qui possède un indice de réfraction très élevé (2,7) par rapport à celui de l'eau (1,5) ou celui de l'air (1) [2,3,16]. La réfraction est elle aussi fonction de cet indice. Plus celui-ci est élevé, moins la lumière pénètre à l'intérieur du pigment, donc plus elle est réfractée. De ce fait, plus la différence d'indice entre les milieux est grande plus la lumière est réfractée, ce qui est encore le cas avec du TiO_2 dispersé dans de l'eau ou une fois à l'intérieur du film. La lumière frappant ainsi un film mince contenant des particules d'oxyde de titane bien dispersées, aura un court chemin de pénétration à l'intérieur de ce film avant de ressortir. Ainsi, les rayons lumineux perdent très peu de leur intensité [2,3,16]. Le phénomène de diffraction (le plus important) est fonction du rapport de taille existant entre la particule et la longueur d'onde du faisceau lumineux. Avec des particules dont la taille est largement supérieure à la longueur d'onde de la lumière incidente, la diffraction des rayons lumineux est quasiment imperceptible par l'œil. Il n'en est pas de même lorsque la taille du pigment est proche de la longueur d'onde de cette lumière incidente. A ce moment, la diffraction devient perceptible par l'œil humain. Dans le cas du TiO_2 , lorsque sa taille se rapproche de la moitié de la valeur de la longueur d'onde de la lumière incidente, les particules peuvent diffracter quatre à cinq fois plus de lumière qu'il y en a qui traverse celles-ci [2,3,16], d'où la nécessité d'avoir une bonne dispersion du pigment pour diffracter la lumière. De plus, d'après la théorie de Mie [16], les grosses particules diffusent des grandes longueurs d'ondes et inversement pour les petites. De ce fait, le TiO_2 diffuse un

maximum dans le visible, et aussi dans l'ultraviolet, pour un diamètre de particule de l'ordre de $0,3 \mu\text{m}$. Des objets plus gros comme les agrégats diffusent à des longueurs d'ondes plus grandes, les infrarouges.

En conclusion, plus la blancheur des films réalisés à partir de *slurries* contenant du TiO_2 est importante, plus ces pigments devraient être bien dispersés. Autrement dit, plus les forces interparticulaires devraient être répulsives, empêchant ainsi l'agrégation des particules.

CHAPITRE 4 - METHODES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, les méthodes expérimentales de caractérisation du dispersant (acide polyacrylique), des pigments (TiO_2 avec et sans alumine), ainsi que les méthodes de mesure des interactions polyélectrolyte/pigment et pigment/pigment sont décrites dans l'ordre énuméré.

4.1 Caractérisation du X-PAA

4.1.1 Titrage potentiométrique

Cette méthode consiste à doser l'acide polyacrylique (PAA) par une base forte afin de déterminer la concentration totale des groupements fonctionnels acrylates, autrement dit le degré de neutralisation (α) du polyélectrolyte en fonction du pH. Connaissant le nombre total de motif par chaîne (N), il est possible de déterminer la charge structurale de ce polyion en fonction du pH, ($Z^{str} = N \cdot \alpha$).

Différentes solutions de PAA de concentration connue sont ainsi préparées et mises à $\text{pH} < 3$. A ce pH acide, le polyélectrolyte est sous sa forme acide (PAA). Un volume connu précisément de cette solution mère est alors prélevé et dosé par ajout successif de petits volumes de base (LiOH, NaOH, TMAOH). Le pH de la solution est relevé à l'équilibre après chaque ajout de base. Connaissant le nombre de motifs acrylates présents en solution ainsi que le nombre de contre-ions ajoutés (via la base), il est ainsi possible de déterminer le degré de neutralisation et la charge structurale du polyacrylate en fonction du pH et de la base forte utilisée.

Tous les électrolytes (LiOH, NaOH, TMAOH) sont des réactifs de qualité analytique et ont été utilisés sans purification supplémentaire. De l'eau distillée et désionisée a été utilisée pour toutes les expériences. Le polyacrylate de sodium (Na-PAA) de M_w 30 $\text{Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ a été purifié par dissolution/précipitation en utilisant successivement de l'eau et des ajouts de méthanol. À la fin de ce procédé, le précipité récupéré a été séché afin

d'évaporer l'eau et le méthanol. Le Na-PAA ainsi obtenu a été redissout dans l'eau et mis à pH<3 en utilisant une résine cationique (Amberlite IRN-77). La concentration totale des groupements fonctionnels acrylate a été déterminée grâce à un pH-mètre Orion 720A.

4.1.2 Stress osmotique

Tous les électrolytes (LiOH, NaOH, TMAOH, NaCl, MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂) sont des réactifs de qualité analytique et ont été utilisés sans purification supplémentaire. De l'eau distillée et désionisée a été utilisée pour toutes les expériences et du polyéthylène glycol (PEG) de M_w 35 kg.mol⁻¹ a été utilisé comme stresser pour ces expériences de compression osmotique. Le polyacrylate de sodium a été préparé de la même façon qu'a la section 4.1.1. Les tubes à dialyse en cellulose régénérée viennent de chez Roth. Le blocage minimum de la membrane est de 12-14 kg.mol⁻¹, en d'autres termes ni le X-PAA, ni le PEG ne peuvent passer à travers. Les seules espèces perméables à cette membrane sont les différents ions et les molécules de solvant. Le conditionnement des membranes a été réalisé de la façon décrite par le fabricant. Les mesures de turbidité ont été réalisées à l'aide d'un turbidimètre Hach précédemment calibré avec des solutions de turbidité connues et le pH des solutions a été déterminé grâce à un pH-mètre Orion 720A.

La méthode de compression par stress osmotique a été utilisée par d'autres chercheurs pour d'autres systèmes [129,130] et a été adaptée pour cette étude. Dans cette méthode, la pression osmotique de solutions de PEG ayant différentes concentrations en poids est mesurée dans un premier temps par osmométrie, comme il a été expliqué ailleurs [129,131]. Une relation empirique entre la pression osmotique Π et la concentration en masse du PEG est ainsi trouvée. De ce fait, la pression osmotique pour chaque concentration en PEG est connue avec précision. Par la suite, différents tubes à dialyse ont été remplis avec des solutions de X-PAA (X : TMA⁺, Na⁺, Li⁺) de concentrations identiques et connues (concentration de polymère $c_p > 3.10^{-3}$ monomol.dm⁻³), le pH, la force ionique et la présence d'autres ions étant connus. Ces tubes à dialyse ont ensuite été plongés dans différents réservoirs contenant des solutions

de PEG de concentration croissante. Le PEG joue alors le rôle de polymère stresser. À l'équilibre, la pression osmotique est la même de chaque côté de la membrane à dialyse. Ainsi, en connaissant la concentration en PEG, on peut déterminer la pression osmotique des solutions de X-PAA. De cette façon, il est possible d'établir une relation entre la pression osmotique et la concentration des solutions de X-PAA pour chacun des types de contre-ions X.

Ainsi, des solutions de Na-PAA, Li-PAA et TMA-PAA à différents pH ont été préparées à partir d'une solution mère de PAA (pH = 3) par addition de NaOH, LiOH et TMAOH. A l'équilibre, les pH étudiés étaient pH 4 ; 6,5 ; 7,5 ; 8 et 9.

Le pH des solutions de Na-PAA pour les expériences à force ionique ajustée a été fixé à 9. Cette même force ionique a été ajustée avec NaCl aussi bien dans le réservoir du Na-PAA que dans celui du PEG. À l'équilibre, les forces ioniques dans le compartiment du Na-PAA étaient de $1,5 \cdot 10^{-3}$ M sans sel ajouté, $6,10^{-3}$ M, $1,1 \cdot 10^{-2}$ M, $5,5 \cdot 10^{-2}$ M et $1,1 \cdot 10^{-1}$ M.

Pour les expériences de compression par stress osmotique en présence de cations divalents, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ ont été ajoutés aux solutions de Na-PAA (pH 9) pour des ratios molaires $r = X^{2+} / c_p$ de 0,12, 0,22 et 0,33, avec X^{2+} la concentration molaire en Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+} . Aucun ion divalent n'a été détecté dans le réservoir du PEG à l'équilibre, confirmant ainsi la forte affinité de ces divalents pour les groupements acrylates à pH 9 pour $r = X^{2+} / c_p < 0,33$.

Les mesures de turbidité sur les solutions de Na-PAA + XCl_2 à pH 9 ont été réalisées en fonction de $r = X^{2+} / c_p$ dans le but de déterminer r_c , le ratio critique au-dessus duquel la précipitation de Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+} sur le polyacrylate devient apparente. La concentration en polymère c_p initiale était de $2 \cdot 10^{-3}$ monomol.dm⁻³ et les volumes ajoutés de solutions de XCl_2 représentaient moins de 10 % du volume initial.

Pour toutes ces expériences, les tubes ont été fermés hermétiquement et laissés pendant trois semaines afin d'atteindre l'équilibre. Puis les solutions ont été récupérées avec précaution et pesées précisément. Le pH des solutions de X-PAA et de PEG aussi bien que le volume restant dans chaque sac ont été mesurés à l'équilibre. Dans tous les cas, le transfert de masse du solvant vers le réservoir du PEG a été pris en compte lors de la détermination de la pression osmotique à l'équilibre. La concentration en cation et en

anion a été déterminée par I.C.P. pour Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+} et par chromatographie ionique pour Cl^- . Les concentrations en LiOH et TMAOH ont été déterminées par conductimétrie en utilisant des courbes étalons.

4.2 Caractérisation des pigments

4.2.1 Préparation des pigments

Le pigment Bayer et le pigment Ti_{100} sont des pigments industriels qui ont juste été lavés (cf. 4.2.2). Le Ti_{Al} quand à lui, a été « fabriqué » à partir de ce même Ti_{100} nettoyé. Le dépôt d'alumine sur ce Ti_{100} a été réalisé en laboratoire suivant un procédé industriel couramment utilisé. Afin de vérifier la qualité du dépôt d'alumine, que ce soit pour le pigment Bayer ou le Ti_{Al} , ou bien encore l'aspect de la surface de titane du Ti_{100} , ces trois pigments ont été observés au M.E.T. suivant le mode opératoire et la préparation d'échantillon donnés par le fabricant du microscope. La densité de ces trois pigments à l'état de poudre sèche est donnée égale à $3,85 \text{ g.cm}^{-3}$. Des analyses standard de B.E.T. par adsorption de N_2 ont permis de déterminer l'aire spécifique (A_s) des différents pigments utilisés. Ces analyses ont donné les résultats suivants:

- Pour le Tronox, $A_s = 15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.
- Pour le Ti_{100} , $A_s = 9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.
- Pour le Ti_{Al} , $A_s = 22 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

4.2.2 Conditionnement de la surface des pigments

Les trois pigments (Tronox, Ti_{100} et Ti_{Al}) ont été lavés à l'acide chlorhydrique (pH 3 pour le Ti_{100} , pH 4,5-5 pour les deux autres) dans le but d'éliminer toutes traces d'impuretés sans pour autant détériorer la surface [18,132]. Une fois ce lavage accompli, les différents pigments ont été lavés à l'eau distillée puis centrifugés jusqu'à ce que la

conductivité de l'eau de rinçage soit la même que celle de l'eau désionisée. Ainsi, les seuls contre-ions présents à la surface sont supposés être des chlorures. Les pigments ont ensuite été séchés à l'air libre afin d'éviter toute modification de leur surface [18,132].

Afin de vérifier la nature chimique de la surface de chaque pigment, des analyses d'E.S.C.A. ont été réalisées sur chacun d'eux en suivant la méthodologie et la préparation d'échantillons donnés par le fabricant de l'appareil. L'analyse élémentaire des trois pigments révèle des traces de ZrO_2 , P_2O_5 et SiO_2 , moins de 1 % au total pour chacun. Le Tronox et le Ti_{Al} contiennent 95 % de TiO_2 et 4 % d' Al_2O_3 . Le Ti_{100} quant à lui contient plus de 98 % de TiO_2 et moins de 1 % d' Al_2O_3 .

4.2.3 Dosages de contre-ions

Cette méthode consiste à doser les contre-ions de surface, par chromatographie ionique, I.C.P. et T.O.C. à divers pH et force ionique afin de déterminer la densité de surface des sites négatifs (Γ_{Cl^-}) et positifs (Γ_{X^+}) en fonction des conditions expérimentales. Connaissant la masse de pigment utilisée, l'aire spécifique de ces pigments, la quantité d'ions introduite et la quantité d'ions restant à l'équilibre après centrifugation, on peut calculer, par différence entre ce qui a été ajouté et ce qu'il reste, la quantité d'ions adsorbés sur ces sites de surface et donc implicitement la densité de surface de ces mêmes sites. Cette méthode en plus d'être simple possède un avantage, elle permet de déterminer séparément la contribution des sites négatifs et positifs sur la charge de surface en mesurant Γ_{Cl^-} et Γ_{X^+} . Elle ne peut toutefois pas faire la différence entre $\equiv S-OH_2^+$ et $\equiv S-OH_2Cl$, et entre $\equiv S-O^-$ et $\equiv S-OX$.

Γ_{Cl^-} et Γ_{X^+} sont décrit par :

$$\Gamma_{Cl^-} = \Gamma_{\equiv S-OH_2^+} + \Gamma_{\equiv S-OH_2Cl} + \Gamma_{\equiv S-OH(XCl)} \quad \text{Eq. 30}$$

$$\Gamma_{X^+} = \Gamma_{\equiv S-O^-} + \Gamma_{\equiv S-OX} + \Gamma_{\equiv S-OH(XCl)} \quad \text{Eq. 31}$$

Lorsqu'il n'y a pas d'adsorption spécifique, $\Gamma_{\equiv S-OH(XCl)} = 0$, sinon $\Gamma_{\equiv S-OH(XCl)} > 0$.

Les expériences ont été menées à deux forces ioniques différentes pour chaque pigment, $I= 2.10^{-3}$ M et $I= 1.10^{-2}$ M pour le Tronox, $I= 1.10^{-3}$ M et $I= 5.10^{-2}$ M pour le Ti_{Al} et $I= 3.10^{-4}$ M et $I= 7.10^{-3}$ M pour le Ti_{100} , ajustée avec XCl (X : Li, Na ou TMA). Ainsi, différentes suspensions (30 % m/m, fraction volumique $\phi = 0,12$) ont été préparées à différents pH et sont restées à température de la pièce pendant deux semaines après passage à la canne à ultrason pendant une minute. Ce temps d'attente (deux semaines) est suffisant pour éviter les problèmes de cinétique d'adsorption des protons et des hydroxyles sur la surface ainsi que pour éviter toutes dissolutions du revêtement d'alumine du pigment Tronox et du Ti_{Al} [18,132,133]. Après cette période, les suspensions sont considérées être à l'équilibre. De ce fait, le pH a été mesuré et la concentration des ions dans le surnageant a été analysée par I.C.P. pour Li^+ et Na^+ , par C.O.T. pour TMA^+ ou par chromatographie ionique pour Cl^- en utilisant des standards externes. La différence entre XOH (ou HCl) ajouté et les X^+ (ou Cl^-) restant dans le surnageant à l'équilibre est convertie en concentration de surface (ions/nm²). Des mesures analytiques aux forces ioniques les plus élevées pour chaque pigment ont montré que tous les Cl^- sont désorbés à pH 10 pour le Tronox et Ti_{Al} (pH 11 pour Ti_{100}) et que tous les cations (autres que Al^{3+}) sont désorbés à pH 4 pour le Tronox et Ti_{Al} (pH 3 pour Ti_{100}). Il est ainsi possible de trouver, par différence, la concentration des contre-ions de surface (densité de surface en ions /nm² ou en sites/nm²) en fonction du pH. Pour le Tronox et Ti_{Al} , les mesures ont été faites pour des pH compris entre 4 et 10. Ce domaine de pH permet d'éviter toutes dissolutions de la surface d'alumine qui pourrait interférer avec les échanges d'ions à la surface [18,132,133], ce qui a été vérifié par dosage des ions Al^{3+} par I.C.P.. Aucune dissolution n'est apparue dans le domaine de pH testé. Pour le Ti_{100} , celui-ci n'ayant pas ce problème, les expériences ont été réalisées entre pH 3 et 11. La contribution additionnelle de XCl dans la balance ionique a aussi été prise en compte aux faibles I . Toutes les précautions ont été prises pour éviter toute pollution en ion pouvant provenir de la vaisselle, du matériel, des manipulations, etc. Tout le matériel et la vaisselle en plastique utilisés ont été soigneusement nettoyés avec HNO_3 ou KOH et rincés suffisamment avec de l'eau distillée. Les titrages potentiométriques présentés dans cette étude ont été effectués deux fois afin de vérifier

leur reproductibilité. La déviation standard de ces expériences a été estimée à moins de 5 %.

Des solutions de HCl et de XOH de qualité analytique et de concentrations appropriées, ont été utilisées pour ajuster le pH des suspensions, suspensions complétées avec de l'eau désionisée afin d'atteindre la concentration en particule désirée. Le C.O.T. utilisé était un Shimadzu analyser model TOC-5050 et la chromatographie ionique était un Dionex model CHB. Le pH des suspensions a été déterminé grâce à un pH-mètre Orion 720A et l'utilisation d'une électrode spéciale adaptée aux mesures de pH de suspensions concentrées.

4.3 Caractérisation des interactions pigment/X-PAA

4.3.1 Isothermes d'adsorption

Cette méthode consiste à déterminer la quantité de polymère adsorbé à la surface des particules en fonction de la concentration de celui-ci sous forme libre en solution. On réalise ainsi des isothermes de Langmuir qui donnent accès à l'affinité du polyélectrolyte pour la surface ainsi que la quantité maximum de celui-ci qui peut s'adsorber sur celle-ci. Tout ceci en fonction du pH, de la force ionique ou bien encore de la nature du contre-ion associé à ce polymère. Le polyélectrolyte utilisé pour ces isothermes d'adsorption est le même que pour les compressions osmotiques, et il a été préparé de la même façon que dans la section 4.1.2.

Des suspensions ont été préparées à pH 5, 7 et 9 ajustés avec XOH (X : Li, Na ou TMA), à 30 % m/m en Tronox (soit $\phi = 0,12$). Ces suspensions contenaient des quantités croissantes de X-PAA provenant de solutions mères à pH désiré. La force ionique totale a été ajustée à $I=2.10^{-3}M$ et $I=1.10^{-2}M$ en utilisant le sel XCl correspondant. Les préparations ainsi réalisées sont restées sous légère agitation pendant cinq jours afin d'atteindre l'équilibre [69]. Puis elles ont été centrifugées et le surnageant a été analysé par C.O.T. (Shimadzu analyser model TOC-5050). Seuls les résultats expérimentaux avec $[(C.O.T. \text{ initial} - C.O.T. \text{ équilibre}) / C.O.T. \text{ initial}] > 0,2$ ont été considérés comme

significatifs. Des courbes de calibration ont été faites grâce à des solutions de Na-PAA 35 kg.mol^{-1} de concentration connue. Les isothermes présentés dans cette étude ont été effectuées au moins deux fois afin de vérifier leur reproductibilité. La déviation standard de trois mesures consécutives du C.O.T. était inférieure à 5 %.

4.4 Caractérisation des interactions pigment/pigment

4.4.1 Sédimentométrie

Cette méthode consiste à laisser sédimenter des suspensions colloïdales de pH et de force ionique connus afin de pouvoir comparer qualitativement l'amplitude des forces interparticulaires par rapport à l'effet de la gravité sur ces particules. En couplant cette méthode avec la granulométrie, il est ainsi possible d'obtenir des informations sur l'état de dispersion des particules et sur le réseau interconnecté qu'elles peuvent former.

De la sédimentométrie a ainsi été réalisée sur les suspensions préparées pour les dosages de contre-ions. Une fois ces suspensions à l'équilibre, elles ont été passées à la canne à ultrason pendant une période d'une minute avant d'être versées dans des éprouvettes graduées de 100 cm^3 . Ces éprouvettes ont alors été fermées hermétiquement de façon à éviter l'évaporation du solvant ou toute contamination extérieure. Elles sont restées au repos pendant deux jours afin d'atteindre l'équilibre de sédimentation. Par la suite, la hauteur du surnageant, le front de sédimentation et la hauteur du culot ont été notées et normalisées en considérant la hauteur maximale de chaque éprouvette égale à 100. On peut ainsi comparer les différentes éprouvettes de chaque série, chacune représentant un pH différent identique au dosage de contre-ions, sans se soucier de la hauteur maximale de chaque éprouvette. Par la suite, ces éprouvettes sont redispersées puis centrifugées pour effectuer le dosage des contre-ions (cf. 4.2.2).

4.5 Granulométrie

Cette méthode consiste à mesurer la distribution en taille des particules de TiO_2 contenues dans les *slurries* en fonction du pH et de la force ionique.

Les suspensions préparées pour les dosages de contre-ions ont ainsi été analysées par granulométrie laser (expériences réalisées à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer E Malvern), afin de déterminer la distribution en taille des agrégats présents. Les mesures granulométriques ont été effectuées à différents pH (de 4 à 10) ajustés avec XOH, pour des forces ioniques de $2 \cdot 10^{-3}$ M et $1 \cdot 10^{-2}$ M pour le Tronox, $3 \cdot 10^{-4}$ M et $7 \cdot 10^{-3}$ M pour le Ti_{100} , forces ioniques ajustées avec NaCl.

4.6 Rhéologie

Toutes les expériences de rhéologie ont été réalisées grâce à un rhéomètre dynamique StessTech de la compagnie Rheologica en utilisant la méthode du *Vane* décrite dans le paragraphe suivant.

4.6.1 Méthode du *Vane*

Cette méthode permet une mesure directe du seuil de contrainte de suspensions concentrées sous des conditions statiques virtuelles [42]. Un tel outil est typiquement constitué de quatre lames fines arrangées à angle égal autour d'un cylindre (cf. figure 4-1). Le *Vane* opère normalement à vitesse contrôlée, on applique donc une vitesse de rotation constante au *Vane* ainsi immergé dans la suspension, et la tension résultante est mesurée en fonction du temps. Le seuil de contrainte est déterminé théoriquement comme le maximum de tension dans la courbe tension = f (*t*). On peut également opérer en tension contrôlée, on applique alors une tension constante au *Vane* et l'angle de déformation est mesuré en fonction du temps. Le seuil de contrainte est défini alors comme l'angle de déformation minimum en fonction du temps [44].

La géométrie du *Vane* offre des avantages important par rapport aux autres outils conventionnels (Couette, cône/plan, plan/plan...) utilisés pour déterminer $\tau_{y,d}$. L'écoulement se produit quasiment le long de la surface du cylindre entouré par le *Vane*. Cela signifie que le matériau coule sur lui-même, de telle sorte que tous les problèmes et les erreurs associées aux glissements sur les parois sont évitées. Un avantage supplémentaire de cette technique réside dans le fait que la géométrie du *Vane*, lors de l'introduction de celui-ci dans le matériau, n'engendre aucune perturbation signifiante de l'échantillon avant la mesure, ce qui est très important dans le cas de suspensions thixotropiques qui sont sensibles à l'historique du cisaillement [42]. De plus, l'emploi du *Vane* rend possible l'étude du recouvrement de structure de ces suspensions thixotropiques préalablement cisailées.

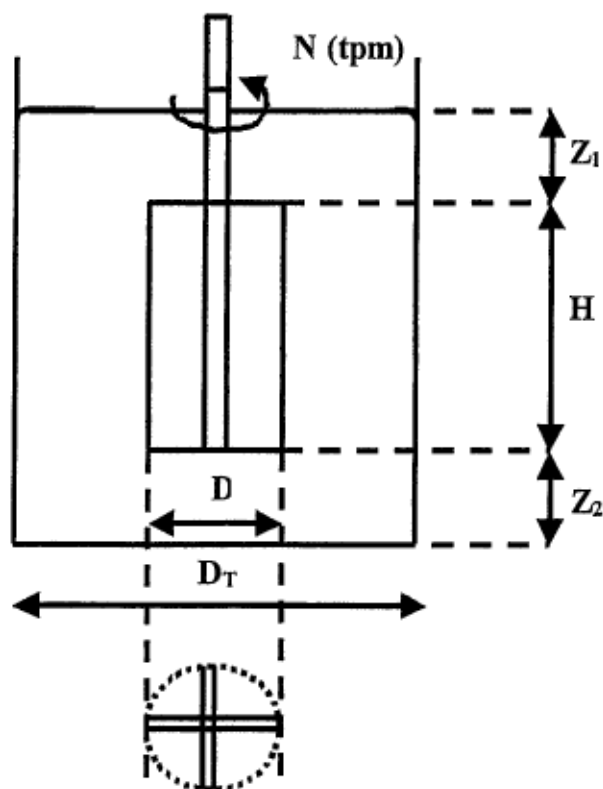


Figure 4-1 : Représentation schématique du *Vane* [43].

Il a été établi que les propriétés mesurées par cette méthode sont des propriétés réelles du matériau, elles sont indépendantes de la vitesse de rotation [42] et des dimensions du *Vane* si le rapport longueur/diamètre de celui-ci est compris entre 1 et 3,5 [44]. Pour minimiser tous les effets dus aux limites de rigidité, le diamètre et la profondeur du contenant dans lequel plonge le *Vane* devraient être au moins deux fois plus grandes que le diamètre et la profondeur de celui-ci [44]. Si on se réfère à la figure 4-1 cela donne les conditions suivantes :

- $1 < H/D < 3,5$
- $D_T > 2$
- $Z_1/D > 1$
- $Z_2/D > 0,5$

Ce qui est le cas de l'outil utilisé dans cette étude. Cet outil peut être utilisé pour toutes les gammes de concentration en particule, mais il est particulièrement adapté aux suspensions à fortes concentrations en solide [42].

4.6.2 Détermination de τ_y , G' , et G''

Les suspensions utilisées pour ces expériences, sans polyélectrolyte adsorbé, ont été préparées de la même façon que dans la section 4.2.3, la seule différence réside dans la concentration en particule. Pour le pigment Tronox, les suspensions étaient de 70 % m/m ($\phi = 0,38$) alors que dans le cas du Ti_{100} la concentration était de 65 % m/m ($\phi = 0,32$). Dans le cas de la rhéologie du pigment Tronox avec X-PAA (X : Li, Na ou TMA), la concentration en particule est restée la même (70 % m/m soit $\phi = 0,38$), la seule différence vient de la présence du polyélectrolyte adsorbé à la surface.

Les résultats obtenus avec les isothermes d'adsorption ont permis de fixer le taux de recouvrement des particules afin qu'il n'y ait pas de polyélectrolyte libre dans la suspension. Ce taux a donc été choisi égal à $\Gamma = 0,5$ monomère/nm². Pour ces expériences, on a préparé dans un premier temps le mélange polyélectrolyte + eau +

XOH (ou HCl) + XCl (pour I ajustée). La quantité de base ou d'acide à ajoutée pour atteindre le pH désiré a été calculée d'après les résultats des dosages de contre-ions. Puis, la quantité de pigment nécessaire a été ajoutée. Chaque échantillon, avec ou sans polyélectrolyte, a été passé pendant une minute à la canne à ultrason et laissé au repos pendant 24 heures. Le seuil de contrainte $\tau_{y,d}$ des échantillons a ensuite été mesuré par la méthode du *Vane* [42-44,48] décrite au paragraphe précédent. Toutes ces expériences ont été menées à température ambiante, et chaque échantillon a subi un pré-cisaillement de 30 secondes avant l'analyse afin d'éviter de mesurer le seuil de contrainte statique (cf. 3.4.4). $\tau_{y,d}$ a été déterminé comme étant la valeur de la contrainte au point d'inflexion de la courbe $\log \eta = f(\log \tau)$. Par la suite, G' et G'' ont été étudiés en mode oscillatoire, en imposant une fréquence croissante mais en appliquant une contrainte largement inférieure à $\tau_{y,d}$ pour ne pas provoquer l'écoulement du matériau.

4.7 Colorimétrie

4.7.1 Préparation des films

Pour pouvoir caractériser l'état de dispersion des pigments une fois couchés sur le papier, il est nécessaire de réaliser ce qu'on appelle des films minces, films qui sont similaires à ce que devient la sauce de couchage en séchant sur la surface du papier. Pour réaliser ces films il est nécessaire d'ajouter à la suspension colloïdale précédemment caractérisée un liant, dans notre cas le polyvinylalcool (PVA), qui sert à lier les particules entre elles (et sur la feuille de papier une fois couchée) et qui est généralement utilisé dans l'industrie. Ainsi, pour pouvoir effectuer de la colorimétrie sur le pigment Tronox, des films TiO_2 -PVA-(avec ou sans) X-PAA ont été fabriqués. Ces films contenaient 95 % m/m de PVA et 5 % m/m de TiO_2 , pourcentages représentatifs de la réalité. Ces pourcentages en liant et en particules ont été déterminés afin que les films réalisés soient homogènes sur toute leur surface et que leur état solide permette les mesures de colorimétrie. En effet, il faut éviter que les films soient cassants ou trop

mous ou qu'il y ait trop de particules à l'intérieur du film, ce qui empêcherait de mettre en évidence l'influence du pH, de la force ionique, de la présence ou non de polyélectrolyte ou bien encore de la nature du contre-ion utilisé sur le niveau de blancheur obtenu.

Pour les préparer, on s'est servi des suspensions réalisées pour la rhéologie dont la concentration en particules, le pH et la force ionique étaient parfaitement connus. Une fois les solutions de PVA (concentration et pH ajusté) réalisées, on prépare le mélange TiO_2/PVA dans les proportions désirées, puis on réajuste le pH. Par la suite, 7 mL de cette préparation sont versés dans des moules en téflon rectangulaire. Trois échantillons sont réalisés pour chaque mélange (pH, I, contre-ion connus) et ces échantillons sont laissés à l'air libre 24 heures, sur une surface parfaitement plane, pour sécher. Une fois parfaitement secs, les films sont délicatement décollés et placés entre deux surfaces lourdes et planes afin de conserver leur planéarité jusqu'à l'analyse colorimétrique. Avant de lancer l'analyse, l'épaisseur de ces films est vérifiée pour s'assurer qu'elle est uniforme sur toute la surface et ainsi éviter de fausser les résultats.

4.7.2 Mesure de la blancheur

Cette mesure de la blancheur permet, comme il a été décrit dans la section 3.4.6, d'obtenir des informations sur l'état de dispersion des pigments à l'intérieur du film mince en fonction du pH, de la force ionique et de la présence ou non de X-PAA. Dans l'industrie des pâtes et papiers, la mesure de la blancheur correspond à la mesure de la réflexion de la lumière bleue par l'échantillon testé. C'est d'après ce principe que les mesures de blancheur se font à une longueur d'onde de 457 nm [2,3].

Avant de commencer les mesures sur les films, l'appareil est dans un premier temps calibré. Deux standards, un noir pour l'absorption complète de la lumière (0 % de réflexion) et un blanc (oxyde de magnésium) pour la réflexion totale (100 %), sont utilisés. On peut ensuite déterminer le niveau de blancheur des films pour chaque condition expérimentale. Les films étant peu épais et trois échantillons ayant été réalisés pour chaque condition expérimentale, les mesures sont effectuées en empilant les trois films les uns sur les autres, et en prenant soin de passer chaque film l'un après l'autre.

Cette précaution a été prise étant donné la faible épaisseur de chaque film ($\sim 15 \mu\text{m}$), épaisseur représentative du couchage en industrie. Cela évite de mesurer la réflexion de la lumière provenant du support inférieur. Il suffit ensuite de faire la moyenne des mesures obtenues dans chaque cas. Une attention particulière a été portée vis-à-vis de la surface du film à analyser. En effet, lors du séchage, une seule des deux surfaces était en contact avec le récipient en téflon, l'autre étant exposée à l'air. Pour des raisons d'uniformité de surface, c'est la surface en contact avec le récipient qui a été analysée.

Toutes ces analyses ont été menées sur un colorimètre Technibrite ISO. Elles permettent de voir l'évolution de la blancheur en fonction du pH, de I , du contre-ion utilisé et de la présence ou non de polyélectrolyte adsorbé. Il est ainsi possible de relier cette blancheur à l'état de dispersion des pigments et à l'amplitude des forces interparticulaires présentes à l'intérieur de ces films minces.

Le tableau 4.1 suivant fait une synthèse de toutes les expériences ainsi que les conditions expérimentales dans lesquelles elles ont été réalisées.

Tableau 4-1 : Tableau synthèse des méthodes utilisées lors de cette étude.

Méthodes expérimentales	PAA	Tronox	Ti ₁₀₀	Ti _{Al}
Titration potentiométrique f (XOH)	X			
Compression osmotique				
f (XOH), Δ pH	X			
f (XCl), Na-PAA, pH 9, Δ I	X			
f (XCl ₂), Na-PAA, pH 9, $\Delta(r = X^{2+} / c_p)$	X			
B.E.T., M.E.T., E.S.C.A.		X	X	X
Dosage contre-ions				
f (XOH), Δ pH		X	X	X
f (XOH,XCl), Δ I		X	X	X
Isothermes d'adsorptions de X-PAA				
f (XOH), Δ pH		X		
f (XOH,XCl), Δ I		X		
Granulométrie				
f (XOH), Δ pH		X	X	
f (XOH,NaCl), Δ I		X	X	
Rhéologie				
f (XOH), Δ pH		X	X	
f (XOH,XCl), Δ I		X	X	
f (XOH,XCl,X-PAA), $\Gamma=0,5$ mono/nm ²		X		
Sédimentométrie				
f (XOH), Δ pH		X	X	X
f (XOH,XCl), Δ I			X	X
Blancheur				
f (XOH), pH 8,5		X		
f (XOH,XCl), Δ I, pH 8,5		X		
f (XOH,XCl,X-PAA), $\Gamma=0,5$ mono/nm ²		X		

CHAPITRE 5 - RESULTATS

Dans le but d'atteindre les objectifs fixés (cf. 1.2), l'étude s'est déroulée de la façon suivante :

- Mesures de compression osmotique sur le PAA en fonction du pH, de I , de la nature du contre-ion utilisé (monovalent ou divalent).
- Mesures B.E.T., M.E.T., E.S.C.A., granulométrie et dosages de contre-ions sur les différents pigments.
- Mesures d'isothermes d'adsorption de X-PAA sur le Tronox (X : Li, Na ou TMA).
- Mesures de granulométrie, sédimentométrie, rhéologie et colorimétrie sans X-PAA adsorbé, puis mesures de rhéologie, colorimétrie avec X-PAA adsorbé.

Trois différents pigments ont été utilisés: le Tronox de chez Bayer, qui est un pigment industriel recouvert d'une couche d' Al_2O_3 , le Ti_{Al} qui est une reproduction en laboratoire du précédent, et le Ti_{100} qui est du TiO_2 pur de forme rutil de chez Dupont, pigment identique au précédent mais dont la nature de la surface est différente des deux premiers. Rappelons que le Ti_{Al} a été fabriqué à partir du Ti_{100} et que ces deux pigments sont considérés comme « propre » par rapport au pigment Tronox car ils ne contiennent pas les impuretés provenant de la fabrication industrielle. Tous ont la même forme de particule et la même distribution en taille, seule leur surface diffère.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les paragraphes qui suivent avec dans une première partie la caractérisation électrostatique du polyélectrolyte (5.1), suivit de la caractérisation des différents pigments (5.2). La troisième partie est consacrée à la caractérisation des interactions pigment/X-PAA (5.3) et la dernière partie à la caractérisation des interactions pigment/pigment avec ou sans X-PAA adsorbé (5.4).

5.1 Caractérisation des propriétés électrostatiques du X-PAA

5.1.1 Introduction

La compression osmotique a été utilisée dans un premier temps pour vérifier la masse molaire M_W du Na-PAA (35 kg.mol^{-1}) après purification par le méthanol, mais la principale utilisation de cette technique ne réside pas dans ce type d'expérience. Elle a été utilisée pour voir comment évolue la charge effective du polyélectrolyte en fonction du pH, de la force ionique, et aussi pour essayer de comprendre l'influence de la nature du contre-ion sur cette charge. Dans ce but, différentes expériences ont été réalisées, avec comme contre-ion monovalent Cl^- , Li^+ , Na^+ et TMA^+ , et comme contre-ion divalent Mg^{2+} , Ba^{2+} et Ca^{2+} .

Comme il a été montré ailleurs [74], la valeur exacte de χ et ν pour le PAA, paramètres exprimés dans l'équation 21, dépend de la force ionique I . Ici, la force ionique (mol.dm^{-3}) est définie comme $I = (1000N_A)^{-1}[\phi_s^i + \frac{1}{2}\phi_p Z^{eff}]$ où ϕ_s^i est la concentration en sel (nb.m^{-3}) à l'intérieur du compartiment du polymère. Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins pour le PAA, qui exprime les interactions moléculaires entre le solvant et le polymère, est connu comme étant une fonction linéaire de $I^{-1/2}$. La relation empirique entre χ et $I^{-1/2}$ est [74]

$$\chi = -(0,02167I^{-1/2}) + 0,5232 \quad \text{Eq. 32}$$

Le rayon effectif de giration pour le PAA de M_W 15000, qui décrit la taille du polymère, est [74] :

$$R_g = 3,539 + 0,5273I^{-1/2} - 0,01279I^{-1} \quad \text{Eq. 33}$$

Si on assume une géométrie sphérique de celui-ci, on peut calculer son rayon effectif grâce à l'Eq. 33, ce qui donne $a^{eff} = R_g (5/3)^{1/2}$, on peut ainsi accéder au volume exclu ν . Tous les termes de l'Eq. 21 (cf. 2.5.2) étant connu sauf Z^{eff} , on peut le prendre comme

paramètre ajustable et ainsi trouver par itération la valeur de Z^{eff} nécessaire qui correspond à la pression osmotique expérimentale.

Il est intéressant de noter que lorsque $\varphi_+^o > \varphi_p$ le dernier terme de l'Eq. 21 se simplifie [75] et cette équation devient :

$$\frac{\Pi}{kT} \cong \varphi_p \left(1 + \frac{(1/2 - \chi) \overline{V}_p^2}{1000 \overline{V}_1 N_A} \varphi_p + \nu \varphi_p + \frac{(Z^{eff})^2 \varphi_p}{4 \varphi_+^o} \right) \quad \text{Eq. 34}$$

D'après cette Eq. 34, on voit que le dernier terme de l'Eq. 21 peut être associé au second coefficient du Viriel en relation avec la charge du polymère. Ainsi, l'Eq. 21 peut être transcrite sous la forme :

$$\Pi \cong \Pi^{ID} + \Pi^\chi + \Pi^{exc} + \Pi^{Donnan} \quad \text{Eq. 35}$$

Où Π^{ID} est la pression osmotique limitante (loi des gaz parfait), Π^χ est la pression provenant des effets du solvant, Π^{exc} est la contribution du volume exclu à la pression osmotique et Π^{Donnan} est la contribution du polymère via les équilibres de Donnan.

De plus, il doit être mentionné que la pression osmotique pour des polyions peut aussi être calculée en utilisant la « voie du Viriel », qui prend en compte l'interaction répulsive entre deux sphères chargées possédant des charges réparties de façon homogène sur leur surface. Cette approche utilise comme point de départ l'équation du Viriel suivante [72] :

$$\frac{\Pi}{kT} = \rho_p - \frac{2\pi}{3kT} \rho_p^2 \int g(r) \frac{\partial v(r)}{\partial r} r^3 dr \quad \text{Eq. 36}$$

Où $v(r)$ est l'énergie d'interaction totale, $g(r)$ est la fonction de distribution radiale, r étant la distance moyenne de centre à centre entre deux particules sphériques monodisperses. Malheureusement, $g(r)$ et $v(r)$ sont des fonctions inconnues pour beaucoup de cas et pour utiliser l'Eq. 36, de nombreuses approximations doivent être faites. Une approximation très utile consiste à ne considérer que les interactions de

paires. Pour des particules sphériques et monodisperses, le potentiel de paire pour les contributions électrostatiques peut être donné par [72] :

$$\frac{v^{el}(r)}{kT} = \frac{(Z^{eff})^2 L_b}{r} \frac{\exp[-\kappa(r-2a)]}{(1+\kappa a)^2} \quad \text{Eq. 37}$$

En introduisant l'Eq. 37 dans l'Eq. 36 et dans la limite de la linéarisation de la théorie de Debye-Hückel, l'Eq. 36 se réduit à [72] :

$$\frac{\Pi}{kT} = \rho_p + \rho_p^2 \left[\frac{16\pi a^3}{3} + \frac{(Z^{eff})^2}{4\rho_+^0} \right] \quad \text{Eq. 38}$$

Qui est très proche de l'Eq. 34. Actuellement, la seule différence entre l'Eq. 38 et l'Eq. 34 est l'absence de l'effet du solvant. Finalement, certaines améliorations du potentiel d'interaction peuvent inclure des interactions attractives [70].

Comme il a été reporté ailleurs [7], la théorie de la condensation ionique n'étant valable que pour des polymères en régime dilué, il est important de s'assurer que ces expériences se déroulent bien dans ce domaine. Des études théoriques [134,135] ont montré qu'il existait une relation linéaire, sur une échelle log-log, entre la pression osmotique (Π) des solutions de polyélectrolytes et leur concentration (C_p ou c_p). Cette relation linéaire change suivant si on est en régime dilué ou semi-dilué. En régime dilué, la pente de la droite devrait se situer entre 1,05 et 1,13 pour augmenter jusqu'à 2,25 en régime semi-dilué [134,135].

Les pentes expérimentales des courbes $\log(\Pi)=f(\log(c_p))$ sont représentées sur la figure 5-1. Elles sont toujours comprises à l'intérieur ou proches des valeurs souhaitées (1,05-1,13), pour des valeurs de c_p inférieures à 0,2 monomol.dm⁻³. Il est donc justifié d'utiliser la théorie de la condensation ionique pour interpréter les résultats.

Rq : C_p (mol.dm⁻³) est la concentration en mole de chaîne du polyélectrolyte qu'il ne faut pas la confondre avec c_p (monomol. dm⁻³) qui est la concentration en monomère.

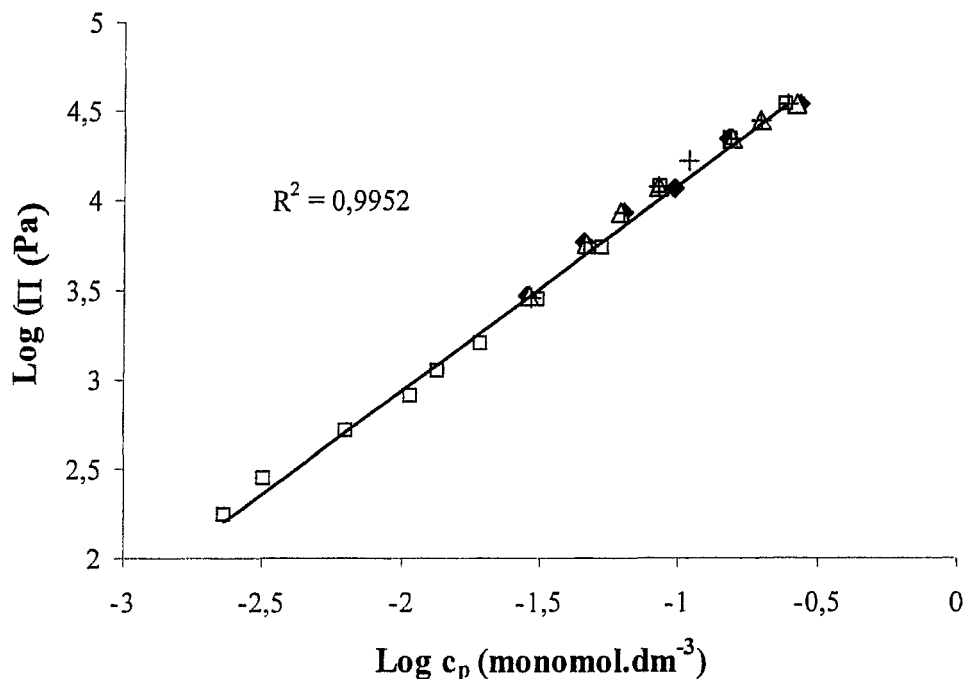


Figure 5-1 : Vérification de la linéarité entre Π (Pa) et c_p en échelle log-log pour des solutions de Na-PAA 35 kg.mol⁻¹ à différents pH. (×) pH 6,5, (Δ) pH 7,5, (◆) pH 8, (□) pH 9.

5.1.2 Titrage du X-PAA

Le degré de neutralisation α du Na-PAA, Li-PAA et TMA-PAA a été mesuré en fonction du pH par titrage potentiométrique. Les résultats sont représentés à la figure 5-2. Ce degré de neutralisation représente le nombre de groupements carboxyliques neutralisés par rapport au nombre total de groupements fonctionnels. Ce titrage a été réalisé en utilisant des solutions alcalines de XOH (X : Na, Li, ou TMA). La charge structurale du polyélectrolyte peut être déterminée à partir de ce degré de neutralisation ; $Z^{str} = N \cdot \alpha$ où α est le nombre total de monomères que possède une chaîne

D'après la figure 5-2, jusqu'à un pH de 6,5 ($\alpha = 0,5$), il n'y a pas de différence entre les trois contre-ions. Le pH devenant plus basique, on s'aperçoit que Li a un peu plus d'affinité pour le PAA que Na et beaucoup plus que TMA. En effet, pour un même pH, le degré de neutralisation est croissant dans le sens $\alpha_{TMA} < \alpha_{Na} < \alpha_{Li}$. À un même pH

basique ($\text{pH} > 6,5$), Li confère une plus grande charge structurale au polyélectrolyte que Na et encore plus que TMA.

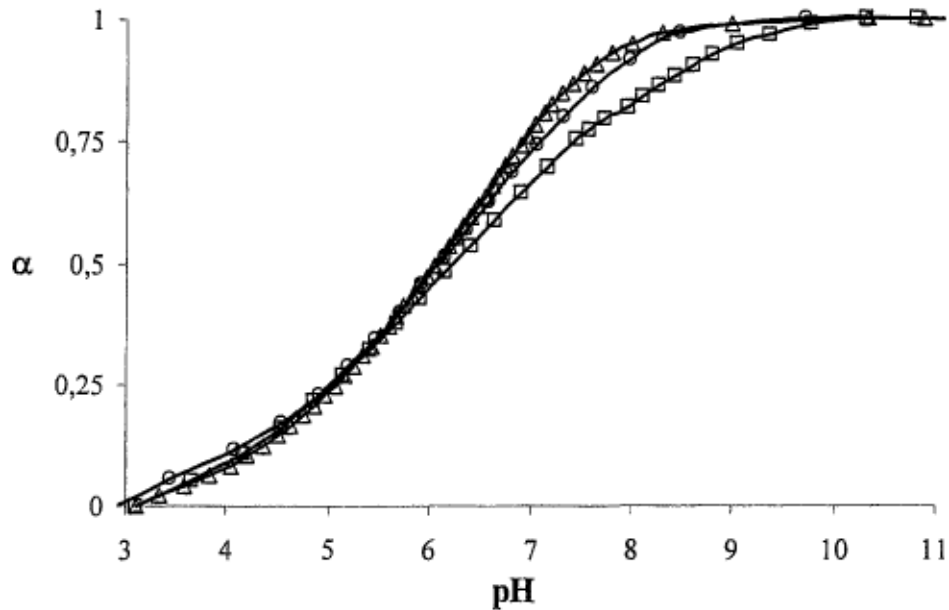


Figure 5-2 : Degré de neutralisation α ($\pm 0,05$) du X-PAA en fonction du pH, X : (○) Na-PAA, (Δ) Li-PAA, (\square) TMA-PAA.

5.1.3 Vérification de la masse molaire (M_w) du Na-PAA

La méthode de compression osmotique permet de déterminer la masse molaire d'un polyélectrolyte tel l'acide polyacrylique à partir des équations d'état thermodynamiques présentées dans la section 2.5.2.

En effet, en négligeant les effets du volume exclu et du solvant, et en se positionnant à faibles ou à fortes forces ioniques, l'Eq. 21 peut se simplifier de la sorte [39]:

- Pour les faibles forces ioniques, $\phi^j \ll Z^{\text{eff}} \phi_p$ et $I \cong (1000N_A)^{-1} (0,5 \phi_p Z^{\text{eff}})$ ce qui entraîne $\phi^j \cong Z^{\text{eff}} \phi_p$ d'où $\Pi / (1000 m_p RT) \cong (1 + Z^{\text{eff}}) / M_w$ (après transformations

dans les bonnes unités). Dans ce cas $\Pi/(1000m_pRT)$ est indépendant de m_p et ne dépend que de Z^{eff} . Si Z^{eff} est indépendant de m_p alors $\Pi/(1000m_pRT) = f(m_p)$ donne une droite horizontale ayant une ordonnée à l'origine la valeur de $(1 + Z^{eff})/M_w$.

- Pour les forces ioniques élevées, on obtient alors l'équation $\Pi/(1000m_pRT) \cong 1/M_w + ((Z^{eff})^2 m_p N_A)/(4\phi_+^0 M_w^2)$. Dans ce cas, $\Pi/(1000m_pRT)$ est l'équation d'une droite d'après laquelle il est possible de calculer Z^{eff} et M_w .

Les courbes de pression osmotique réduite sont présentées à la figure 5-3 pour toute la gamme de force ionique.

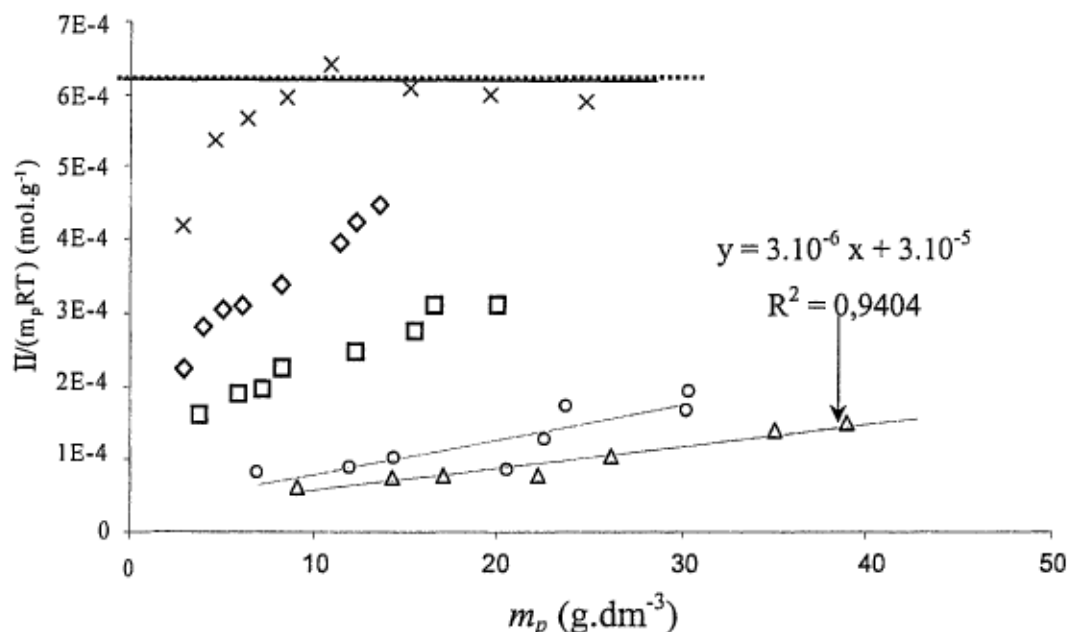


Figure 5-3 : Détermination de la masse molaire (+/- 1 kg.mol⁻¹) du Na-PAA à partir des mesures de pression osmotique à diverses forces ioniques en NaCl : (x) 0M, (o) 5.10⁻³ M, (□) 1,1 . 10⁻² M, (○) 6.10⁻² M, (Δ) 1,2.10⁻¹ M.

On retrouve bien le comportement linéaire aux forces ioniques les plus élevées ($I=6.10^{-2}$ M et $1,2.10^{-1}$ M). Grâce aux paramètres provenant de la régression linéaire, il est possible de calculer la masse molaire du Na-PAA, ce qui donne $M_w = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$

pour ces deux forces ioniques. Cette parfaite corrélation entre les deux valeurs de M_w calculées à ces deux I renforce la fiabilité de ces résultats. De plus, une valeur constante de $\Pi/(1000m_pRT)$ est obtenue à faible I tel qu'attendu. Toutefois cette constance ne se développe qu'à partir de $m_p=10 \text{ g.dm}^{-3}$. Une valeur non constante de $\Pi/(1000m_pRT)$ à faibles m_p indique que Z^{eff} est fonction de m_p à faible concentration. Cette dépendance est mise en relief au paragraphe suivant.

5.1.4 Influence des contre-ions monovalents et du pH sur Z^{eff}

En utilisant l'Eq. 21, la charge effective (Z^{eff}) du polymère peut être représentée en fonction de la concentration en chaîne de polymère (C_p) pour différents pH. Les résultats expérimentaux sont représentés dans les figures 5-4 à 5-6 respectivement pour Li-PAA, Na-PAA et TMA-PAA. Les mesures de Π à très faible C_p ont été réalisées seulement pour Na-PAA à pH 9 et les résultats sont reportés dans les trois figures citées précédemment à titre de comparaison. Ces trois graphiques permettent de mettre en évidence trois points importants.

Premièrement, pour des pH compris entre 7 et 9, la valeur de Z^{eff} est indépendante de celui-ci mais elle y est sensible pour des pH inférieurs à 7. La valeur maximum de Z^{eff} est déjà atteinte à pH 6,5-7 et reste constante au-dessus de pH 7, pour les trois contre-ions. Le ratio Z^{eff}/Z^{str} sature aux alentours de 0,1 pour des pH supérieurs à 7 et il augmente jusqu'à 0,2 pour des pH inférieurs, ceci indépendamment du contre-ion. Ce rapport est en accord avec ceux reportés ailleurs [136-139] mais il est plus faible que celui d'autres études [140,141]. De plus, la saturation de Z^{eff} prédite par la théorie de la condensation ionique [7,23,142] est observée pour les trois X-PAA. La relation entre Z^{eff} et Z^{str} est représentée sur la figure 5-7, et celle-ci montre clairement la saturation de Z^{eff} lorsque Z^{str} augmente.

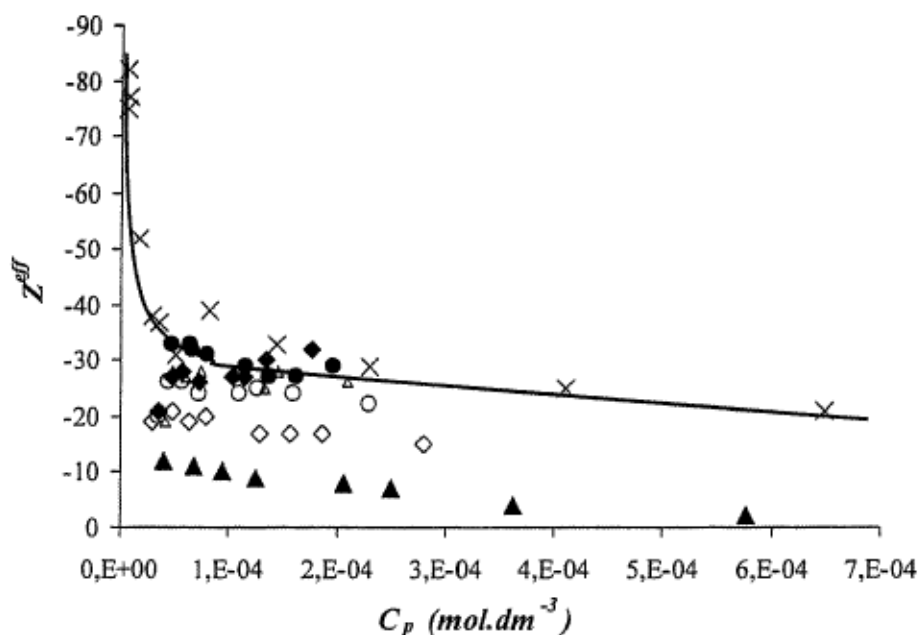


Figure 5-4 : $Z^{eff}=f(C_p)$ (+/- 5%) pour Li-PAA calculée d'après l'Eq. 21 pour différents pH : (▲) pH 4,2, (◊) pH 5, (○) pH 6,2, (◆) pH 7, (△) pH 7,5, (●) pH 10,2, (×) Na-PAA à pH 9.

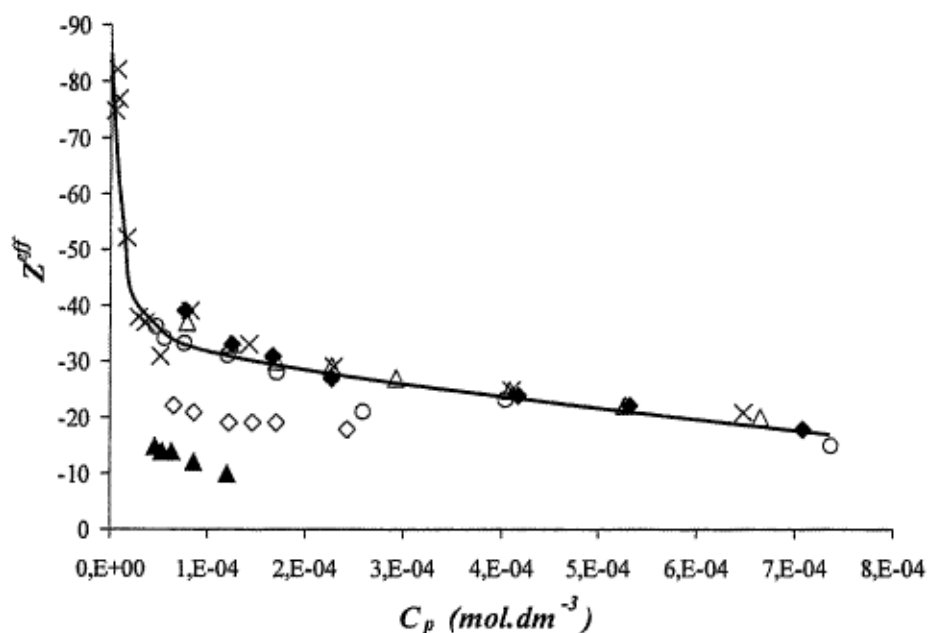


Figure 5-5 : $Z^{eff}=f(C_p)$ (+/- 5%) pour Na-PAA calculée d'après l'Eq. 21 pour différents pH : (▲) pH 4,5, (◊) pH 5,3, (○) pH 6,8, (◆) pH 7,5, (△) pH 8, (×) Na-PAA à pH 9.

Deuxièmement, Z^{eff} varie très peu en fonction de C_p (ou de la fraction volumique ϕ), sauf pour de très faible C_p . Ces deux premiers points sont parfaitement en accord avec la théorie de la condensation ionique qui prédit l'augmentation rapide de Z^{eff} lorsque C_p (ou ϕ) tend vers zéro [142], atteignant ainsi la valeur de Z^{str} dans la limite de la dilution infinie [7]. Dans cette limite, la solution de polyélectrolyte est idéale et le concept de condensation ionique devient obsolète [22,143]. La saturation de Z^{eff} lorsque C_p augmente est aussi en accord avec cette même théorie.

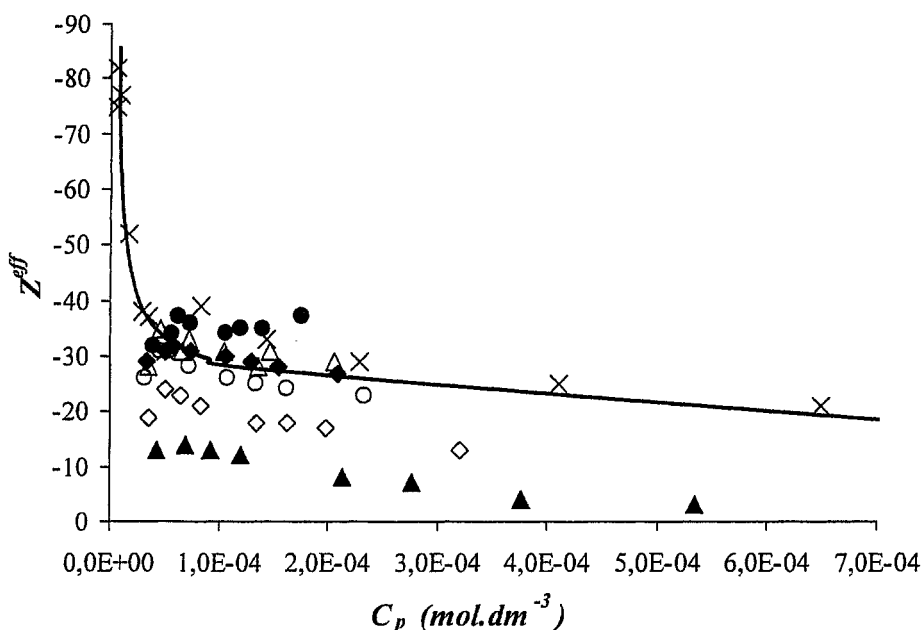


Figure 5-6 : $Z^{eff}=f(C_p)$ (+/- 5%) pour TMA-PAA calculée d'après l'Eq. 21 pour différents pH : (▲) pH 4,2, (◊) pH 5, (○) pH 6, (◆) pH 6,8, (△) pH 7, (●) pH 10,5, (×) Na-PAA à pH 9.

Troisièmement, peu importe la nature du contre-ion utilisé (Li^+ , Na^+ ou TMA^+), les résultats obtenus sont similaires. Cette dernière constatation est illustrée dans la figure 5-7. On peut voir très clairement que peu importe le contre-ion utilisé, pour une même charge structurale, la valeur de la charge effective est la même. Autrement dit, la condensation ionique est la même quel que soit le contre-ion monovalent considéré.

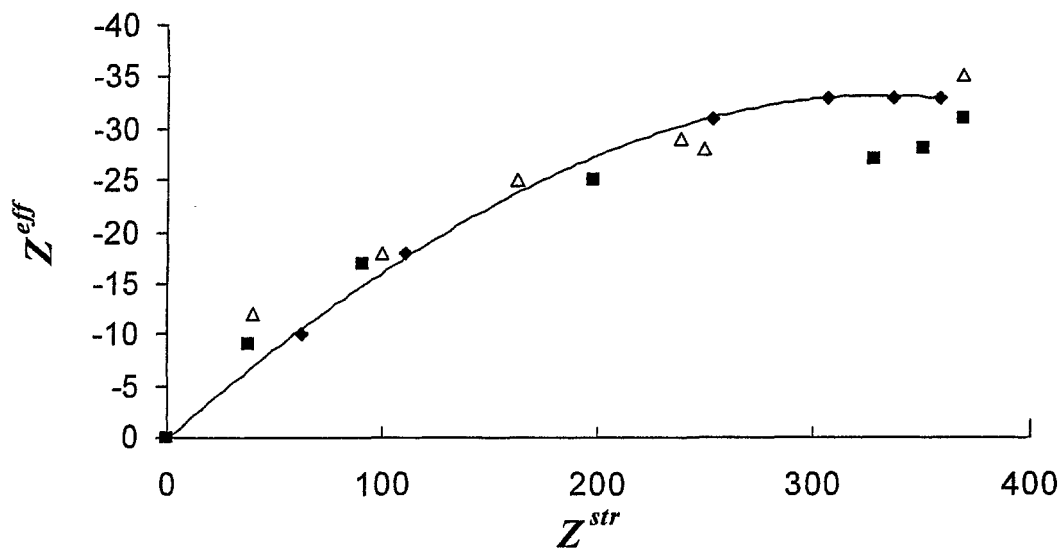


Figure 5-7 : $Z^{eff}=f(Z^{str})$ (+/- 5%) calculée d'après l'Eq. 21 suivant la neutralisation avec (■) LiOH, (◆) NaOH, (△) TMAOH et $c_p = 4 \cdot 10^{-2}$ monomol dm^{-3} .

5.1.5 Influence des contre-ions divalents sur Z^{eff}

5.1.5.1 Mesure de turbidité

Il est maintenant bien connu que les cations multivalents engendrent la complexation du groupement fonctionnel acrylate pour des raisons entropiques [144-146], ce qui a pour conséquence de précipiter le polyélectrolyte faible et donc d'inhiber ces propriétés dispersantes. Ceci survient lorsque le rapport $r = X^{2+}/c_p$ est supérieur à une valeur critique que l'on note r_c , valeur qui est fonction de la nature du divalent (X) [147,148]. De ce fait, avant de procéder à des mesures de pression osmotique sur des solutions Na-PAA / XCl_2 , des mesures de turbidité de ces solutions, pour différentes valeurs de r , ont été effectuées afin de déterminer le rapport critique r_c propre à chaque divalent utilisé. La figure 5-8 illustre ces mesures de turbidité et confirme bien que la

valeur de r_c est propre à chaque type de divalent, indiquant une interaction spécifique avec le polymère. Les valeurs de r_c trouvées sont : $r_c \text{ Mg}^{2+}/c_p = 0,55$, $r_c \text{ Ca}^{2+}/c_p = 0,44$ et, $r_c \text{ Ba}^{2+}/c_p = 0,42$. Ces résultats sont en accord avec d'autres études qui ont montré que Ba^{2+} avait une plus grande affinité que Ca^{2+} pour le Na-PAA de même que pour d'autres polyélectrolytes similaires [57,149].

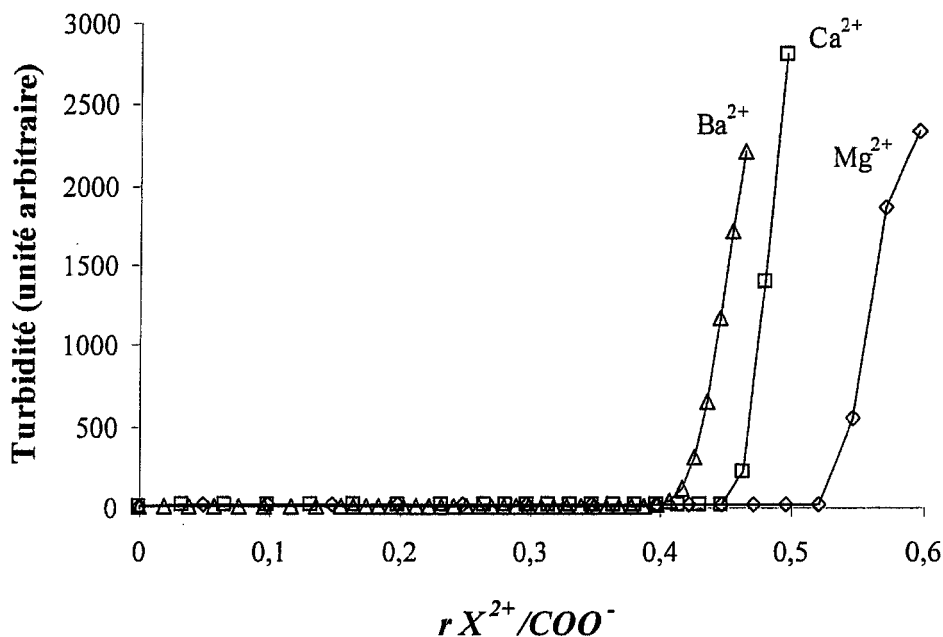


Figure 5-8 : Influence de $r X^{2+}/c_p$ sur la turbidité (+/- 5 %) de solution de Na-PAA à pH 9 : (\diamond) Mg^{2+} , (\square) Ca^{2+} , (Δ) Ba^{2+} . c_p initiale = $2,5 \cdot 10^{-2}$ monomol.dm⁻³.

D'après les résultats présentés à la figure 5-8, la précipitation avec Ca^{2+} et Ba^{2+} survient avant que tous les groupements fonctionnels soient complexés, c'est à dire pour $r < 0,5$. Ceci indique qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une neutralisation complète des groupements pour précipiter le polyélectrolyte. Ces résultats sont en accord avec ceux répertoriés dans la littérature [57,149]. D'un autre coté, la précipitation avec Mg^{2+} ne commence que lorsque les groupements fonctionnels du polymère sont sursaturés en Mg^{2+} ($r_c > 0,5$).

5.1.5.2 Mesures de pression osmotique

La valeur de r_c pour chacun des trois cations divalents ainsi déterminée, des mesures de pression osmotique de solutions de Na-PAA ont été effectuées pour des $r = X^{2+}/c_p = 0,12, 0,22$ et $0,33$. Ces expériences vont permettre de voir l'influence de $r = X^{2+}/c_p$ sur la charge effective du Na-PAA à pH 9. Ces résultats sont reportés dans les figures 5-9 à 5-11, respectivement pour Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+} . Dans la figure 5-11, les losanges vides réfèrent aux solutions de polymère dans lesquels un précipité a été observé à l'équilibre mais pas à la concentration initiale.

Comme le montre ces différentes figures, la présence de cations divalents influence la charge effective du Na-PAA. La tendance générale est la suivante, plus grand est r , plus petite est la valeur de Z^{eff} . L'importance exacte de cette influence semble être liée à la nature du cation divalent mais il n'y a pas de relation simple entre leur classement dans la table périodique et leur efficacité à réduire Z^{eff} .

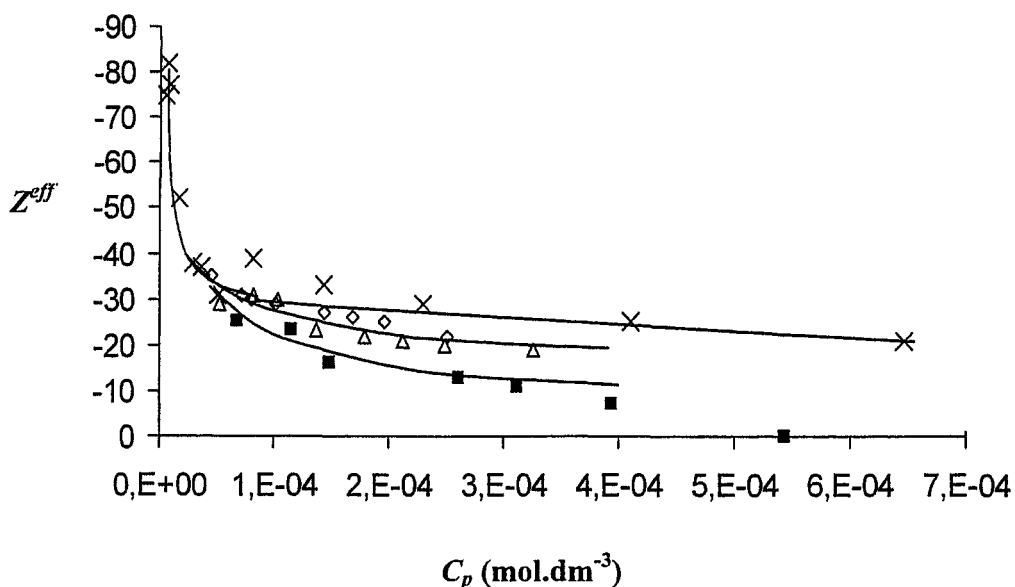


Figure 5-9 : Influence de l'ion complexant Mg^{2+} sur $Z^{eff}=f(C_p)$ (+/- 5%) pour Na-PAA à pH 9 : (X) $r = Mg^{2+}/c_p = 0$, (◊) $r = 0,12$, (△) $r = 0,22$, et (■) $r = 0,33$.

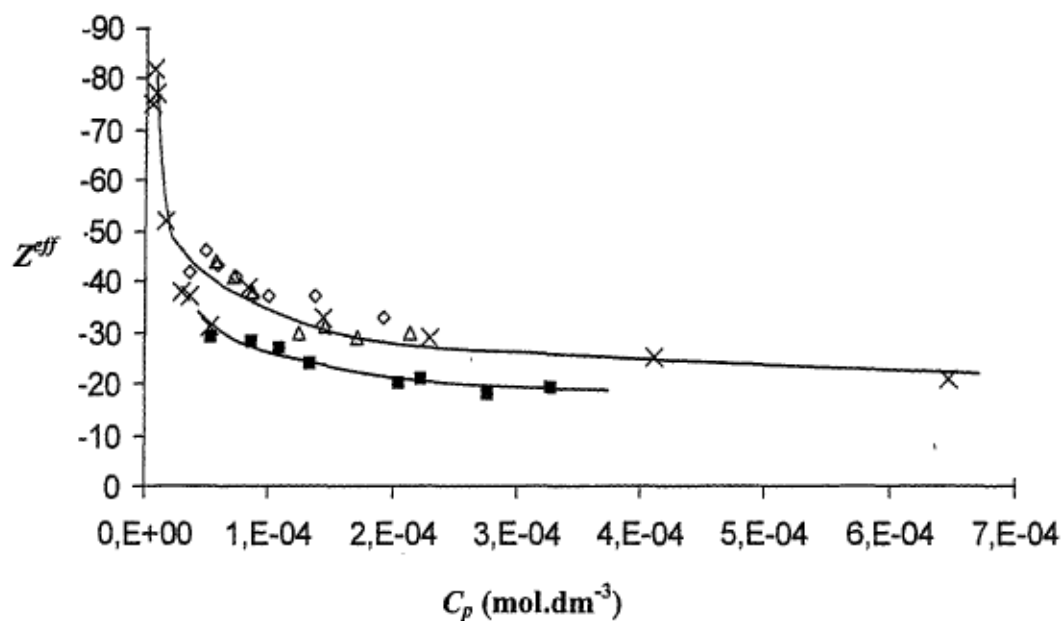


Figure 5-10 : Influence de l'ion complexant Ca^{2+} sur $Z^{\text{eff}}=f(C_p)$ ($\pm 5\%$) pour Na-PAA à pH 9 : (x) $r \text{Ca}^{2+}/c_p = 0$, (◊) $r = 0,12$, (△) $r = 0,22$, et (■) $r = 0,33$.

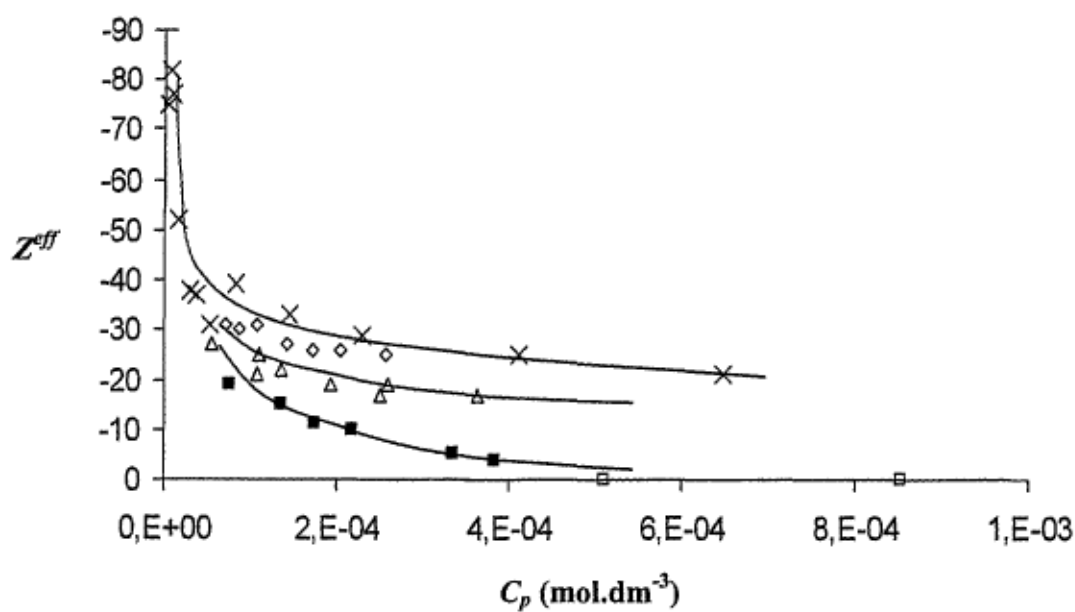


Figure 5-11 : Influence de l'ion complexant Ba^{2+} sur $Z^{\text{eff}}=f(C_p)$ ($\pm 5\%$) pour Na-PAA à pH 9 : (x) $r \text{Ba}^{2+}/c_p = 0$, (◊) $r = 0,12$, (△) $r = 0,22$, et (■) $r = 0,33$.

Ba^{2+} est le cation le plus perturbateur. La présence de précipité à forte C_p pour $r = Ba^{2+}/c_p = 0,33$ (représenté par les losanges vides dans la figure 5-11) confirme que l'interaction entre le groupement fonctionnel du Na-PAA et Ba^{2+} est forte. Par ailleurs, le rapport critique r_c auquel apparaît le précipité dépend de la concentration en polymère ; pour $c_p = 0,025$, $r_c = 0,42$, pour $c_p = 0,2$, $r_c = 0,33$. Cette observation montre l'existence d'un comportement complexe du cation vis à vis du groupement carboxylate avec lequel il réagit. D'une façon générale, quelque soit l'ion divalent utilisé, son effet sur Z^{eff} est néfaste comparativement aux ions monovalents à pH 9.

5.1.6 Influence de la force ionique sur Z^{eff}

L'influence de la force ionique sur la valeur de Z^{eff} est représentée sur la figure 5-12. On voit clairement que Z^{eff} augmente avec I , ce qui est en accord avec la théorie et qui a déjà été reporté ailleurs [150]. Augmenter la force ionique serait donc un bon moyen d'augmenter les répulsions électrostatiques apportées par le polyélectrolyte, mais d'un autre coté, augmenter I revient à diminuer la portée de ces interactions électrostatiques car cela diminue la longueur de Debye (cf. Eq. 16).

On remarque aussi que lorsque C_p tend vers 0, en présence de sel, Z^{eff} augmente, comme cela était le cas pour les figures 5-4 à 5-6 où il n'y avait pas d'ajout de sel, seul le pH et la nature du contre-ion variaient. Le caractère idéal de la solution de polyélectrolyte observé à faible concentration ne semble donc pas être très affecté par la force ionique, du moins quand celle-ci est inférieure à 10^{-1} M.

Il faudrait donc travailler à faible C_p et $I < 10^{-1}$ M pour obtenir le meilleur effet dispersant du polyélectrolyte, d'un point de vue électrostatique, si l'effet de I sur κ^{-1} ne l'emporte pas sur l'augmentation de Z^{eff} .

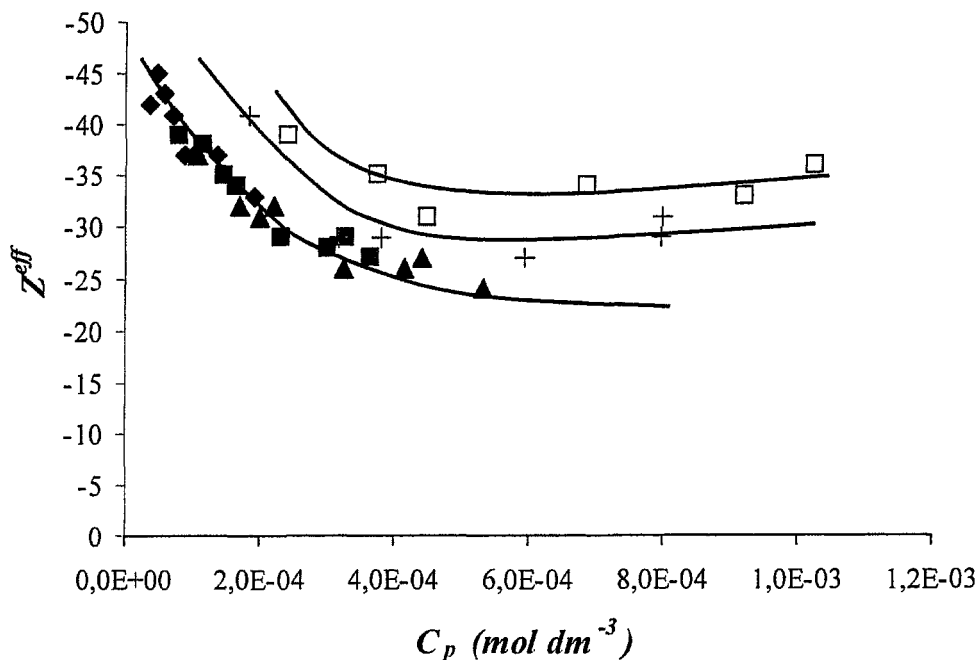


Figure 5-12 : Influence de I (NaCl) sur $Z^{eff} = f(C_p)$ (+/- 5%) du Na-PAA à pH 8 : (◆) 0 M, (■) $5 \cdot 10^{-3}$ M, (▲) $1 \cdot 10^{-2}$ M, (+) $6 \cdot 10^{-2}$ M, (□) $1.2 \cdot 10^{-1}$ M.

5.2 Caractérisation des différents pigments

5.2.1 Introduction

Dans les paragraphes suivants sont présentés plusieurs points importants. Dans un premier temps, l'état de base des pigments est déterminé en utilisant le M.E.T., l'E.S.C.A. et la granulométrie laser. Grâce aux analyses M.E.T., des photographies des pigments et de leur surface ont été obtenues. L'analyse chimique de ces surfaces a été rendue possible grâce à l'utilisation de l'E.S.C.A.. Finalement, la granulométrie donne accès à la répartition en taille des particules élémentaires de ces pigments.

L'état de base de ces particules ainsi déterminé, des dosages de contre-ions ont été réalisés sur celles-ci afin de caractériser leurs propriétés électrostatiques. Il a été ainsi

possible de connaître l'influence du pH, de la force ionique et du contre-ion utilisé sur la distribution des différents sites chargés de surface de ces pigments. Finalement, toutes ces expériences devraient permettre de déterminer les facteurs importants qui influencent ces propriétés électrostatiques (nature de la surface, morphologie des pigments, pH, I , nature du contre-ion).

5.2.2 M.E.T., E.S.C.A. et granulométrie

5.2.2.1 M.E.T.

Les résultats des analyses M.E.T. réalisées sur les trois pigments sont présentés dans les figures 5-13 à 5-15 respectivement pour le Tronox, le Ti_{Al} et le Ti_{100} . Les analyses ont été réalisées à 80 kV et le grossissement des photographies est de 140000x.

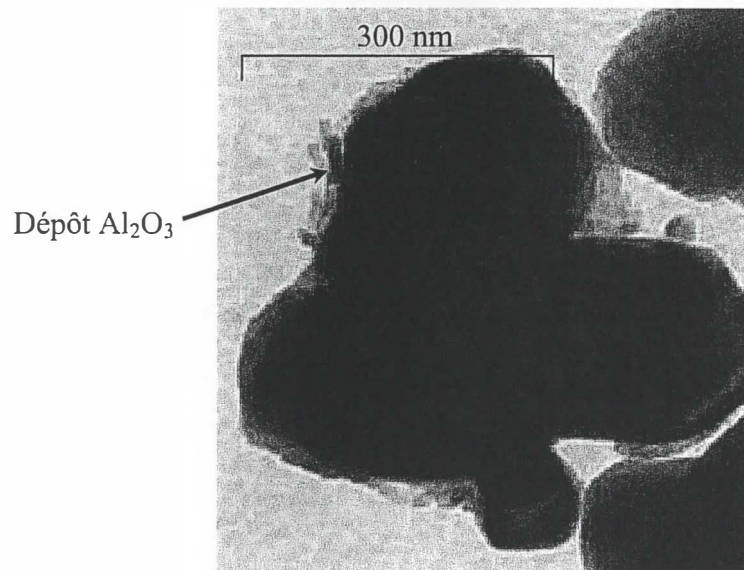


Figure 5-13 : Photographie M.E.T. du Tronox (80 kV, 140000x).

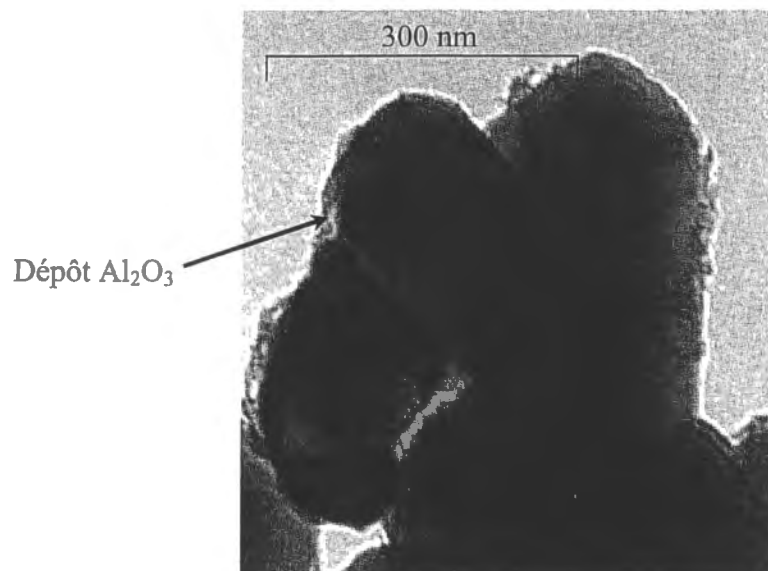


Figure 5-14 : Photographie M.E.T. du Ti_{Al} (80 kV, 140000x).

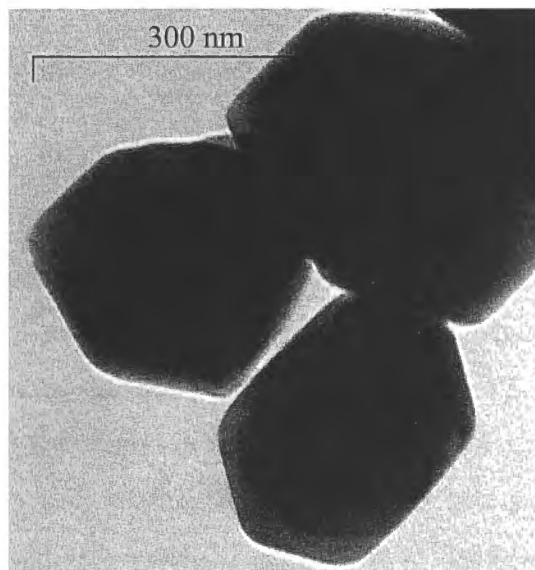


Figure 5-15 : Photographie M.E.T. du Ti₁₀₀ (80 kV, 140000x).

En observant ces trois photographies, plusieurs points importants apparaissent. Premièrement, les trois types de pigments sont polydisperses en taille et leur forme de base est la même, c'est celle d'un polygone aux arêtes et aux faces bien définies (cf. figure 5-15), polygone propre au TiO_2 de forme cristallographique rutile [16].

Deuxièmement, pour le Tronox et le Ti_{Al} , la présence du dépôt d'alumine est évidente (cf. figures 5-13 et 5-14), ce qui prouve :

- que l'alumine déposée sur le Ti_{Al} a bel et bien été déposée sur la surface du TiO_2 ,
- que le Ti_{Al} est bien représentatif du Tronox,
- qu'on est en présence de surfaces différentes entre ces deux pigments et le Ti_{100} .

Bien que les surfaces spécifiques entre le Tronox et le Ti_{Al} soient légèrement différentes, respectivement $15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $22 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, les dépôts d'alumine semblent très similaires et possèdent une épaisseur assez fine qui se situe entre 3 et 5 nm.

5.2.2.2 E.S.C.A.

Les résultats des analyses d'E.S.C.A. pour l'oxygène venant de la liaison métal-OH sont présentés dans les figures 5-16 à 5-18 respectivement pour le Tronox, le Ti_{Al} et le Ti_{100} . D'autres résultats d'analyses d'E.S.C.A. confirmant la présence d'Al et de Ti à la surface des mêmes échantillons sont présentés en annexe (cf. Annexe 3).

L'E.S.C.A. (ou X.P.S.) est une méthode d'analyse spectroscopique qui permet l'analyse chimique de la surface des échantillons. En analysant l'énergie des électrons réémis par la surface, après l'excitation de celle-ci par rayons X, il est possible de déterminer de façon qualitative et quantitative la nature des groupements présents sur cette même surface ; chaque type de liaison chimique réémet à une longueur d'onde qui lui est propre après avoir été excitée par un rayon d'électrons incidents. On peut ainsi, dans notre cas, détecter la présence ou non de dépôt d'alumine sur le Tronox et le Ti_{Al} ou de toutes autres impuretés, dans la limite de détection de l'appareil.

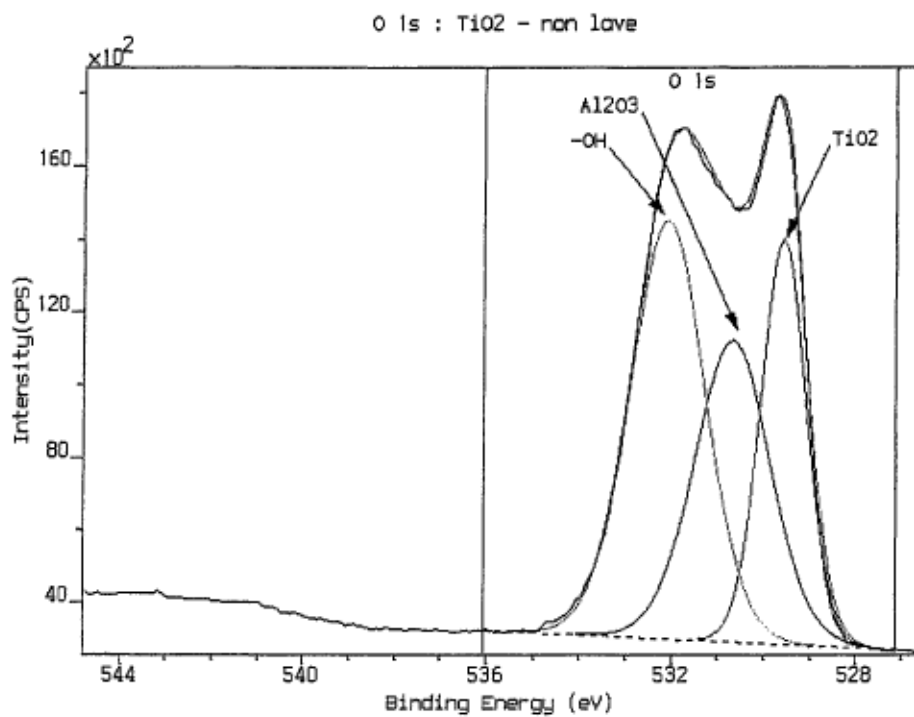


Figure 5-16 : Narrow scan de l'oxygène 1s par E.S.C.A. pour le pigment Tronox.

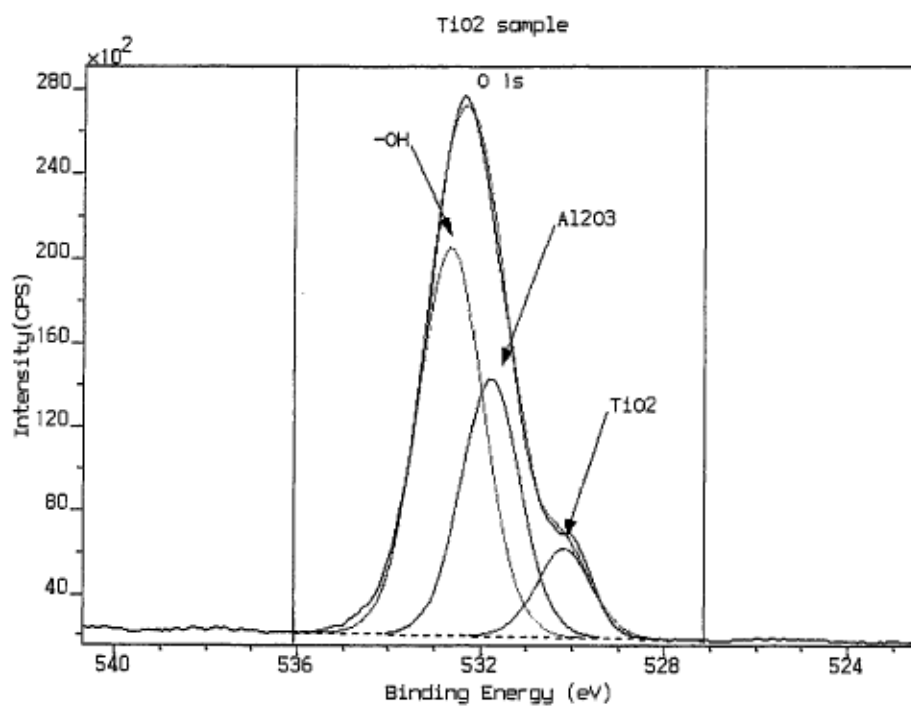


Figure 5-17 : Narrow scan de l'oxygène 1s par E.S.C.A. pour le pigment Ti_{Al} .

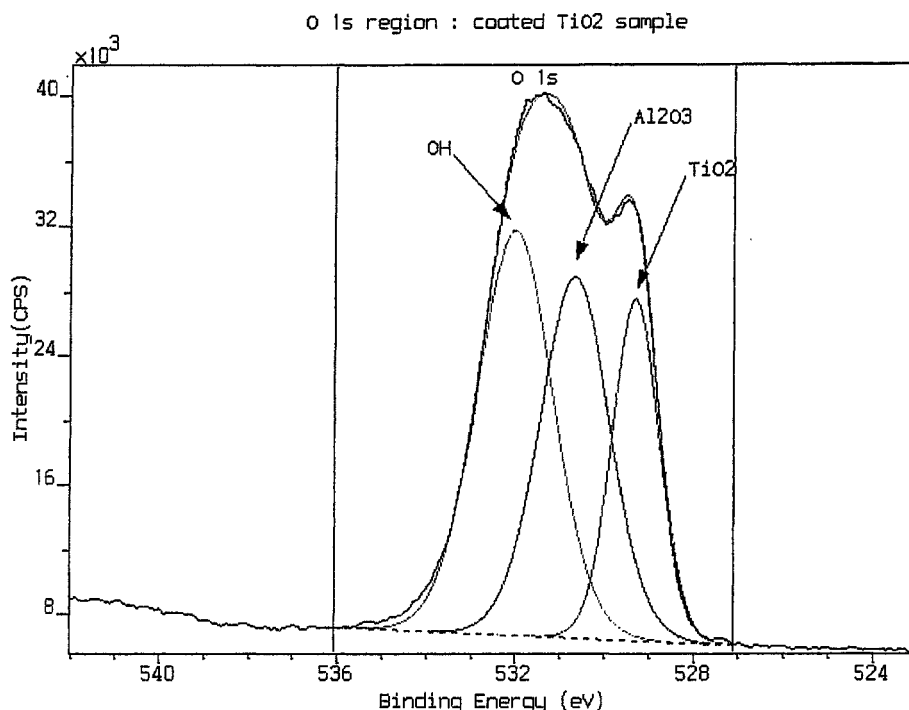


Figure 5-18 : Narrow scan de l'oxygène 1s par E.S.C.A. pour le pigment Ti_{100} .

Suivant ces figures, on remarque que le Tronox comme le Ti_{Al} montre un pic plus ou moins important propre à TiO_2 . Il faut rappeler que pour ce type d'analyse, la profondeur de détection du faisceau d'électrons est de l'ordre de 7-10 nm. Il n'est donc pas anormal de trouver ce pic étant donné l'épaisseur du dépôt d'alumine déterminé précédemment, à savoir 3-5 nm. Le Ti_{Al} semble avoir cependant un dépôt plus important d'alumine que le Tronox, le pic pour Al_2O_3 est plus important.

Par contre ce qui est plus surprenant, c'est que malgré l'attaque à l'acide chlorhydrique sur le Ti_{100} (cf. 4.2.1) on lui trouve un pic propre à Al_2O_3 . Cette fine couche d'alumine restante sur la surface provient de sa fabrication. En effet, lors de celle-ci, une première couche d'alumine est déposée pour éviter l'aggrégation irréversible des particules avant que le procédé ne soit terminé, procédé dont la dernière étape est le dépôt d'une seconde couche d' Al_2O_3 plus importante servant de barrière photochimique [3,16].

Finalement, on remarque quand même que l'intensité de ce pic d' Al_2O_3 est largement moindre que pour le Tronox et le Ti_{Al} . On peut donc bien assimiler la surface de ces deux derniers comme étant de l'alumine hydratée [151,152] et celle du Ti_{100} comme une surface d'oxyde de titane contaminée par de l'alumine.

5.2.2.3 Granulométrie

Les résultats de granulométrie des trois pigments sont présentés à la figure 5-19.

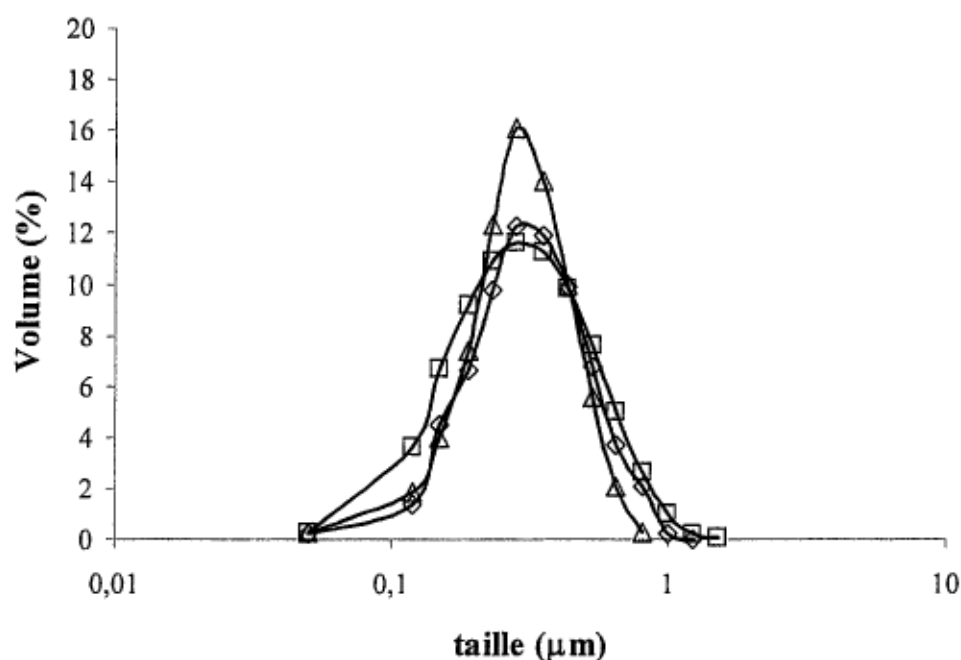


Figure 5-19 : Distribution en taille (+/- 1%) des particules élémentaires de (□) Tronox, (◇) Ti_{Al} et (Δ) Ti_{100} .

D'après cette figure 5-19, la taille moyenne des pigments est la même et se situe autour de 0,3 μm. Cette taille est de l'ordre de celle généralement trouvée pour ce genre de particules [16,153,154]. La seule différence apparente entre les trois pigments réside dans la largeur du pic ; la distribution en taille semble plus polydispense dans le sens croissant $\text{Ti}_{100} < \text{Ti}_{\text{Al}} < \text{Tronox}$, mais cette polydispersité reste quand même assez faible.

5.2.3 Dosages de contre-ions

Dans ce paragraphe sont présentés les résultats des dosages de contre-ions, dans un premier temps sur le Tronox, puis le Ti_{Al} et finalement le Ti_{100} . Cette méthode permet de déterminer séparément la contribution des sites négatifs et positifs sur la charge de surface, mais elle ne peut pas faire la différence entre $\equiv S-OH_2^+$ et $\equiv S-OH_2Cl$, et entre $\equiv S-O^-$ et $\equiv S-OX$. Il est ainsi possible de mettre en évidence l'influence du pH, de I et de la nature du contre-ion sur cette contribution.

5.2.3.1 Pour le Tronox

Les résultats de dosage de contre-ions en fonction du pH sont présentés aux figures 5-20 à 5-22 respectivement pour TMA^+ , Na^+ et Li^+ . Les résultats ont par ailleurs été modélisés en utilisant un programme de résolution des équilibres multiples (MINTEQ). Le modèle utilisé est le modèle 2-pK DLM (cf. 2.3.1 et Annexe 1). Rappelons que celui-ci a été choisi pour modéliser tous les dosages de contre-ions car il donne les propriétés moyennes, ce qui dans notre cas, est suffisant et n'introduit pas de paramètres qui ne peuvent être mesurés à partir des manipulations effectuées à la différence des autres modèles d'adsorption. Les paramètres utilisés sont ceux recensés dans la littérature [56] pour l'alumine. Ces paramètres sont valables lorsque l'électrolyte est indifférent vis-à-vis de la surface, autrement dit, s'il n'a pas d'interaction spécifique avec celle-ci. Dans le cas où il y a interaction spécifique de la surface avec les contre-ions, les valeurs des constantes sont ajustées afin de modéliser au mieux les résultats expérimentaux. A titre de comparaison, toutes les valeurs de constantes utilisées pour ces expériences sont répertoriées dans le tableau 5-1.

En comparant les résultats expérimentaux, on remarque qu'à un même pH l'augmentation de I augmente la densité en contre-ion présent à la surface. Ceci est conforme à la théorie [39], mais il est clair que cette augmentation dépend de la nature du contre-ion utilisé.

Tableau 5-1 : Valeurs prises par les constantes N_s et pK_n utilisées par le modèle 2-pK pour le Tronox. .

	Réf	TMA		Na		Li	
		2.10^{-3} M	1.10^{-2} M	2.10^{-3} M	1.10^{-2} M	2.10^{-3} M	1.10^{-2} M
N_s	8	8	8	8	8	8	8
pK_1	-11,1	-11	-11	-8,4	-7,7	-7,9	-7
pK_2	5,1	5	5	5,6	5	5,1	5
pK_A	1,9	1,9	5,3	5,6	6,3	5,1	6,2
pK_C	2,3	2,3	5,5	8,4	9	9	8
pK_{SP}	/	/	/	/	2,7	0,5	3,1

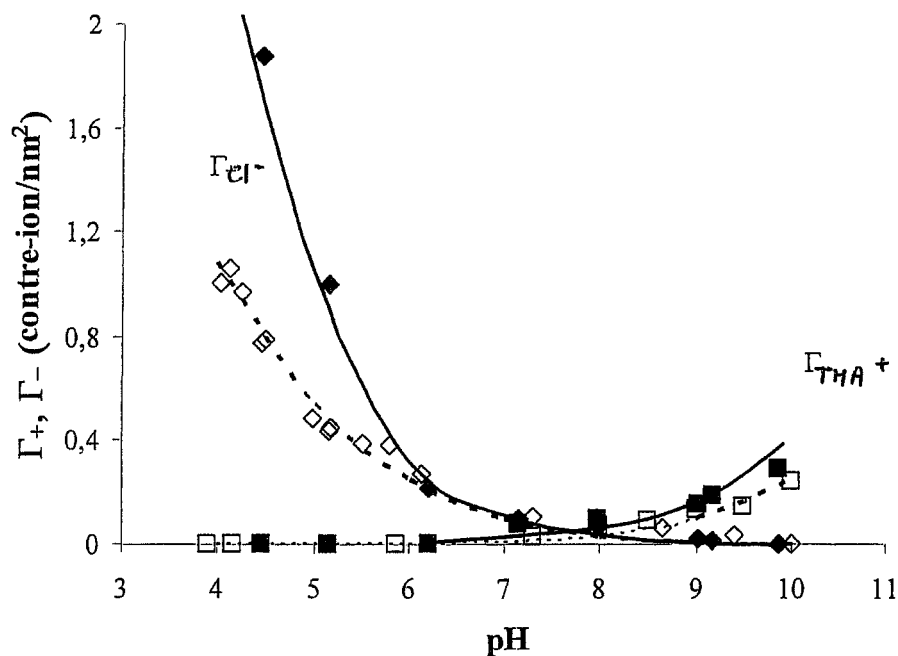


Figure 5-20 : Distribution des C.I.S. Cl^- et TMA^+ sur le Tronox ($\pm 0,1$ contre-ion. nm^{-2}) = $f(pH)$, $I=2.10^{-3}$ M (symboles vides) et $I=1.10^{-2}$ M (symboles pleins) en TMACl.

Les résultats présentés dans la figure 5-20 montrent clairement que TMACI est un électrolyte indifférent pour la surface d'alumine ; les courbes pour TMACI se croisent à un même pH quel que soit I .

Le pH à cette intersection, $\text{pH}=8,0$, correspond au p.c.n. de la surface. À titre de comparaison, un p.c.n. entre 8,1 et 9,1 est généralement attendu pour l'alumine [51,56,155], celui-ci dépend de la structure cristallographique de cette oxyde ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-AlOOH}$), même si ce p.c.n. peut descendre en dessous de pH 5 pour $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ [51]. La coexistence de sites positifs et négatifs est peu probable avec TMACI, au moins pour des forces ioniques inférieures à 1.10^{-2} M. Tel qu'attendu pour des électrolytes indifférents, la charge de surface (ou la densité de surface) à un même pH augmente avec I , mais ce p.c.n. reste le même [51].

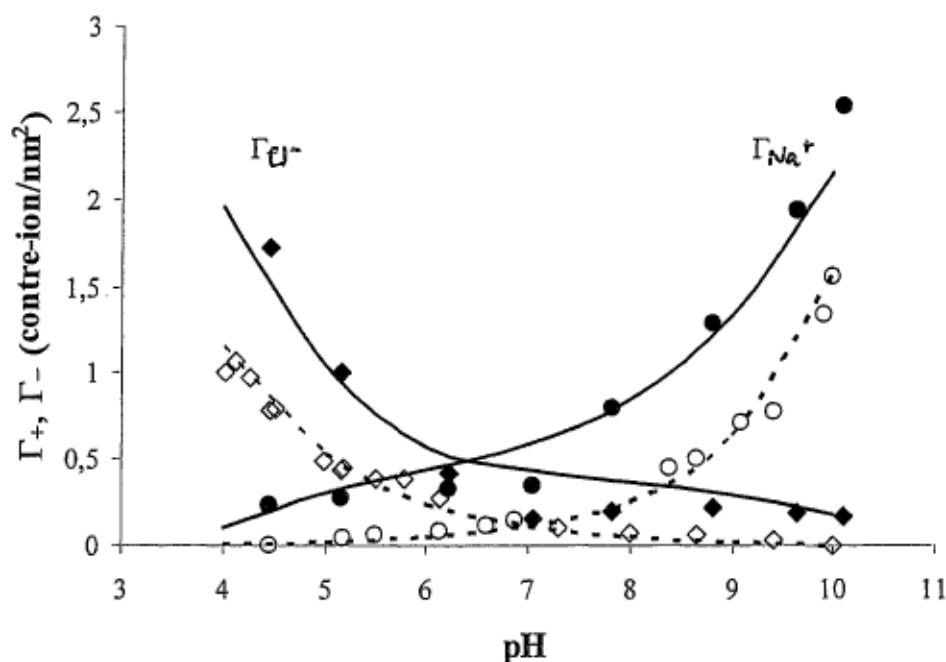


Figure 5-21 : Même chose que pour la Figure 5-20 mais avec Cl^- et Na^+ .

La concordance entre les points expérimentaux et les courbes modélisées par le programme MINTEQ est satisfaisante. Rappelons qu'aucun paramètre ajustable n'a été nécessaire lors de la modélisation présentée à la figure 5-20. D'après les résultats

présentés à la figure 5-21, l'ion Na^+ s'adsorbe spécifiquement à la surface. En effet, le p.c.n. avec Na^+ ($I=2.10^{-3}$ M) diminue de façon significative (une unité de pH) par rapport à celui de TMA^+ .

Comme cela est attendu lorsqu'il y a une interaction spécifique de cations avec la surface, le p.c.n. subit une translation vers des pH plus faibles lorsque I augmente [51]. Cette interaction spécifique avec une surface alumine est inhabituelle ; beaucoup d'études ont montré que Na^+ était un électrolyte indifférent pour des surfaces d'alumine bien cristallisée [35,51,56,156-160]. Certains chercheurs ont cependant trouvé qu'il existait une adsorption spécifique de Na^+ sur l'alumine mais seulement pour $I > 0,5$ M [24,161]. Les résultats présentés à la figure 5-22 montrent une adsorption spécifique de Li^+ sur la surface d'alumine.

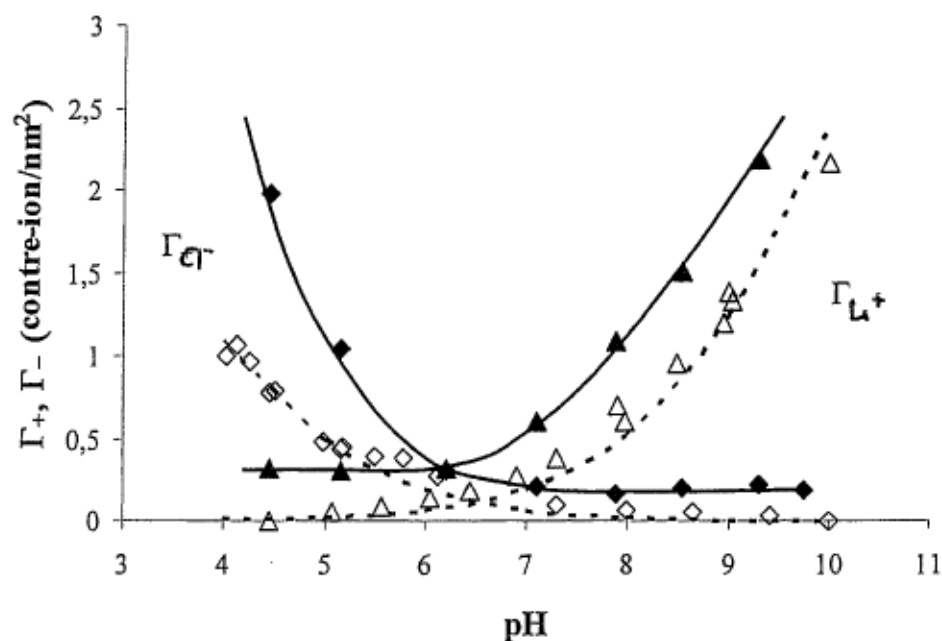


Figure 5-22 : Même chose que pour la Figure 5-20 mais avec Cl^- et Li^+ .

Cette adsorption spécifique de Li^+ a été reportée dans de nombreuses autres études pour des surfaces telles l'alumine- α , l'alumine- γ , le TiO_2 et l'hématite [11,153,162]. Elle

est d'ailleurs responsable de l'inversion du signe de la charge de surface comme il a été expérimentalement observé dans d'autres études sur le même type de surface [27].

À la différence des autres études, le titrage des contre-ions de surface donne des informations supplémentaires sur la distribution aussi bien des cations que des anions en fonction du pH. Cette forte affinité spécifique de Li^+ pour la surface d'alumine a pour effet de rendre la densité de surface de ce cation beaucoup plus importante que celle de Na^+ peu importe le pH. Ceci est vrai même aux faibles pH, il n'y a qu'à comparer la figure 5-21 et la figure 5-22 pour s'en apercevoir. Effectivement, si on compare le plateau d'adsorption des différents contre-ions à $I=1.10^{-2}$ M, on voit que l'ordre est croissant dans le sens : $0,35 \text{ Li}^+/\text{nm}^2 > 0,27 \text{ Na}^+/\text{nm}^2 > 0 \text{ TMA}^+/\text{nm}^2$. Le p.c.n. quant à lui suit la séquence inverse : $\text{Li}^+ \leq \text{Na}^+ < \text{TMA}^+$ pour les deux forces ioniques avec une plus grande différence pour I élevée, excepté pour TMA qui conserve le même p.c.n. peu importe I . Finalement, à $I=1.10^{-2}$ M, on remarque que Γ_{X^+} et Γ_{Cl^-} présentent un plateau pour Na^+ comme pour Li^+ , respectivement à haut pH et bas pH, mais pas pour TMA^+ .

5.2.3.2 Pour le Ti_{Al}

Comme pour le pigment Tronox, la distribution des sites de surface décrite par les Eq. 5 à 8 (cf. 2.3.1) a été modélisée avec le programme MINTEQ (cf. Annexe 1), toujours dans le cas d'une surface alumine et d'un électrolyte indifférent. La seule différence réside dans le choix des constantes provenant de la réf. [56]. La distribution des sites positifs ($\equiv\text{S-OH}_2^+$ et $\equiv\text{S-OH}_2\text{Cl}$), et négatifs ($\equiv\text{S-O}^-$ et $\equiv\text{S-OX}$) a été calculée grâce au modèle 2-pK DLM. La figure 5-23 représente cette distribution pour TMA, avec ces valeurs de constantes. Pour la figure 5-24 et 5-25, qui représente la distribution de ces mêmes sites de surface respectivement pour Na et Li, ces constantes ont été prises comme paramètres ajustables afin de modéliser au mieux l'adsorption spécifique de ces contre-ions à la surface de la particule. Comme pour le Tronox, il est ainsi possible de faire une comparaison semi-qualitative entre cette modélisation et la distribution de sites

de surface obtenue par dosage de contre-ions. A titre de comparaison, toutes les valeurs de constantes utilisées pour ces expériences sont répertoriées dans le tableau 5-2.

Tableau 5-2 : Valeurs prises par les constantes N_S et pK_n utilisées par le modèle 2-pK pour le Ti_{Al} .

	Réf	TMA		Na		Li	
		1.10^{-3} M	5.10^{-2} M	1.10^{-3} M	5.10^{-2} M	1.10^{-3} M	5.10^{-2} M
N_S	8	8	8	8	8	8	8
pK_1	-11,1	-11	-9,4	-8,2	-7	-7,9	-7,2
pK_2	5,1	5	6,6	6,2	6	6,1	5,4
pK_A	1,9	4	2	6,6	7,3	5,7	5,2
pK_C	2,3	11	10	7,4	8	8,6	9
pK_{SP}	/	/	/	/	2,9	0,7	3,8

Comme précédemment, l'augmentation de I à un même pH, augmente la densité en contre-ion présent à la surface. Cette augmentation est attendue [39] et elle dépend encore de la nature du contre-ion utilisé.

Les résultats de la figure 5-23 montrent, sans aucun doute, que TMACl est encore un électrolyte indifférent ; quel que soit I , les courbes se coupent à un même pH [51], pH voisin de 7,9. Ce pH correspond au p.c.n. de la particule et il est dans le domaine de p.c.n. généralement attendu pour ce type de surface [51,56,155].

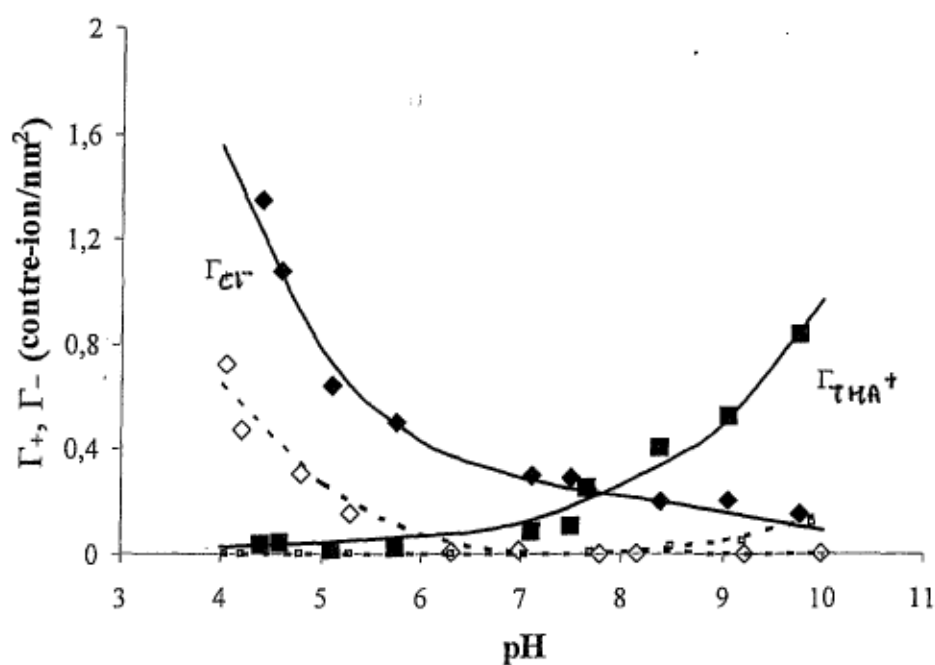


Figure 5-23 : Distribution des C.I.S. Cl^- et TMA^+ sur le TiAl ($\pm 0,1$ contre-ion. nm^{-2}) = $f(\text{pH})$, $I=1.10^{-3}$ M (symboles vides) et $I=5.10^{-2}$ M (symboles pleins) en TMACl .

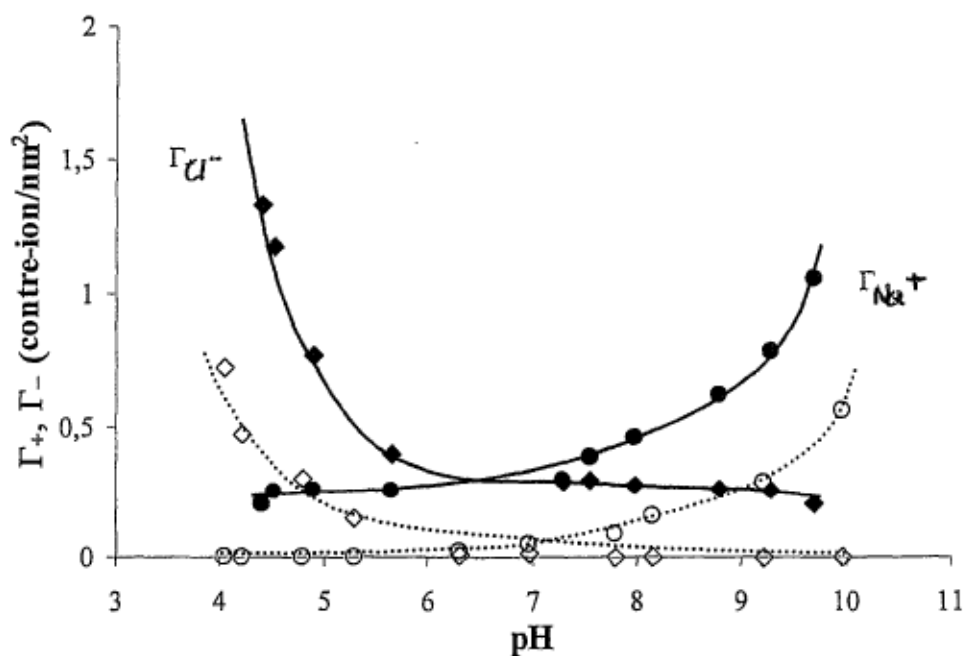


Figure 5-24 : Même chose que pour la Figure 5-23 mais avec Cl^- et Na^+ .

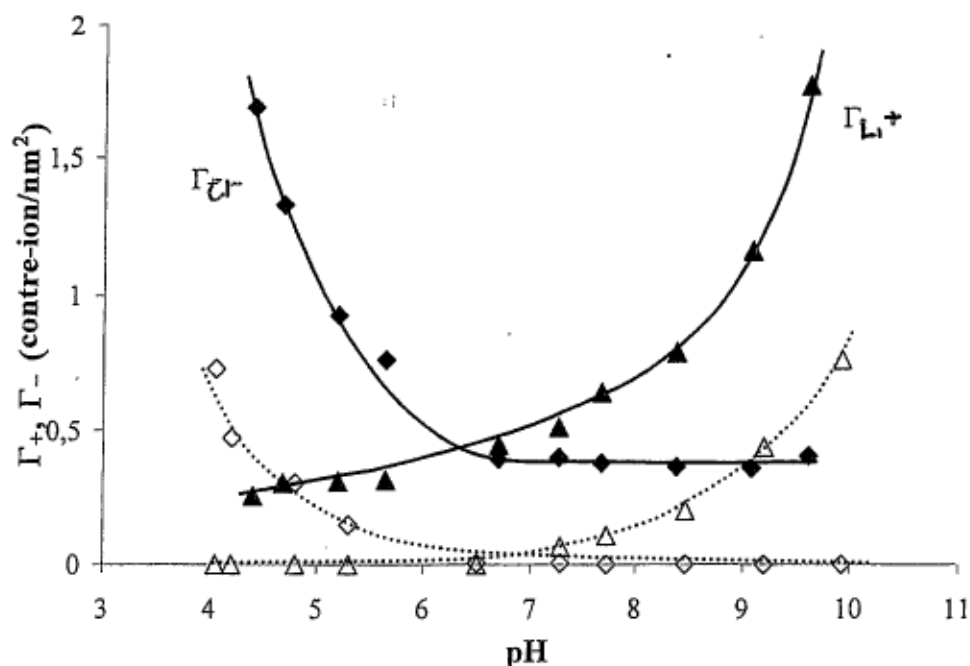


Figure 5-25 : Même chose que pour la Figure 5-23 mais avec Cl^- et Li^+ .

La figure 5-24 (Na^+) et la figure 5-25 (Li^+) montrent une adsorption spécifique non négligeable du contre-ion. En effet, le p.c.n. diminue de façon significative à $I=5.10^{-2}$ M comparativement à TMA^+ (1,4 unités de pH pour Na^+ et 1,7 unités de pH pour Li^+). De plus, pour un même contre-ion, l'augmentation de I entraîne toujours une translation du p.c.n. vers des pH plus faibles, ce qui est attendu lorsqu'il y a adsorption spécifique [51]. Cette interaction spécifique de Na^+ reste inhabituelle pour ce type de surface [24,35,51 56,156-160] mais celle de Li^+ a déjà été rapportée dans d'autres études pour des surfaces similaires [11,153,162].

Grâce aux informations apportées par ces dosages de contre-ions sur cette distribution de sites de surface, il est possible de faire les mêmes observations qu'au paragraphe 5.2.3.1 : plus l'affinité du cation est importante pour la surface, en d'autres termes plus le p.c.n. diminue à I élevée (par rapport à celui de TMA^+), plus la densité du cation à la surface est importante, peu importe le pH. Le plateau d'adsorption pour $I=5.10^{-2}$ M est toujours croissant dans le même sens : $0,30 Li^+/\text{nm}^2 > 0,20 Na^+/\text{nm}^2 > 0 TMA^+/\text{nm}^2$. Le p.c.n. quant à lui suit toujours la séquence inverse : $Li^+ \leq Na^+ < TMA^+$

pour les deux forces ioniques avec une plus grande différence pour I élevée, excepté encore pour TMA qui conserve le même p.c.n. peu importe I . Finalement, comme dans le cas du Tronox, Γ_{X^+} et Γ_{Cl^-} présentent encore un plateau pour Na^+ et Li^+ , respectivement à haut pH et bas pH pour la force ionique la plus élevée.

5.2.3.3 Pour le Ti_{100}

La même modélisation a été effectuée dans le cas d'un électrolyte indifférent avec le programme informatique MINTEQ (cf. Annexe 1) pour le Ti_{100} mais cette fois pour une surface TiO_2 . A la différence des deux autres pigments, les constantes des Eq. 5 à 8 ont été prises comme paramètres ajustables. En effet, la présence d' Al_2O_3 à la surface du Ti_{100} ne permet pas de prendre les valeurs recensées dans la littérature [56] pour une surface de dioxyde de titane. Par contre, il n'a pas été nécessaire de faire intervenir l'Eq. 9, indiquant ainsi que TMA^+ se comportait encore comme un électrolyte indifférent pour cette surface. La distribution des différents sites chargés a été calculée grâce au modèle 2-pK DLM et les résultats sont reportés dans les figures 5-26 à 5-28 respectivement pour TMA^+ , Na^+ et Li^+ . A titre de comparaison, toutes les valeurs de constantes utilisées pour ces expériences sont répertoriées dans le tableau 5-3.

Tableau 5-3 : Valeurs prises par les constantes N_S et pK_n utilisées par le modèle 2-pK pour le Ti_{100} .

	Réf	TMA		Na		Li	
		$5 \cdot 10^{-4}$ M	$7 \cdot 10^{-3}$ M	$5 \cdot 10^{-4}$ M	$7 \cdot 10^{-3}$ M	$5 \cdot 10^{-4}$ M	$7 \cdot 10^{-3}$ M
N_S	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
pK_1	-9,1	-10,7	-7,8	-8,6	-7,4	-7,5	-6,9
pK_2	2,7	2,3	5,2	4,8	4,8	5,5	4,9
pK_A	1,9	5	5	5	5	5,8	7,2
pK_C	2,5	6,7	11	6,7	5	8,5	7
pK_{SP}	/	/	/	0,6	4	1,5	5,1

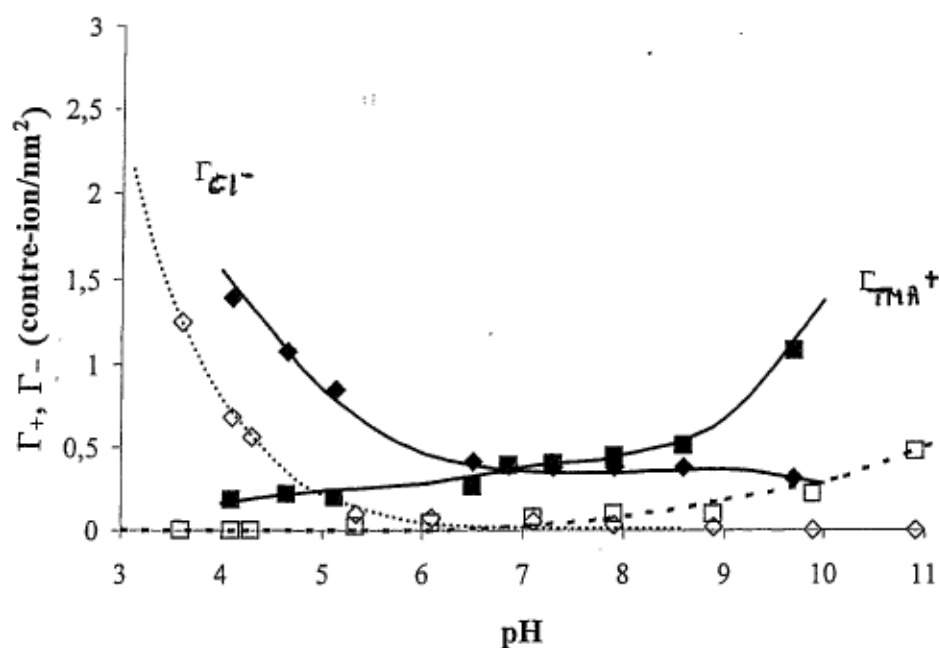


Figure 5-26 : Distribution des C.I.S. Cl^- et TMA^+ ($\pm 0,1$ contre-ion. nm^{-2}) sur le $Ti_{100} = f(pH)$, $I=5.10^{-4} M$ (symboles vides) et $I=7.10^{-3} M$ (symboles pleins) en TMACl.

Encore ici, dans le cas de Na^+ (figure 5-27) et Li^+ (figure 5-28), ces constantes ont été prises comme paramètres ajustables afin de modéliser au mieux l'adsorption spécifique de ce contre-ion à la surface du Ti_{100} . Toutefois, à la différence des deux autres pigments, l'adsorption spécifique de Na^+ est moins flagrante. Elle est quand même confirmée par le besoin d'ajustement des constantes pour modéliser au mieux les courbes expérimentales de dosages de contre-ions et le déplacement du p.c.n. à $I=7.10^{-3} M$ vers des pH plus faibles.

Ici encore, pour les trois figures, à un même pH l'augmentation de I entraîne l'augmentation de la densité en contre-ion, et on remarque toujours que l'amplitude de cet effet dépend de la nature du sel utilisé.

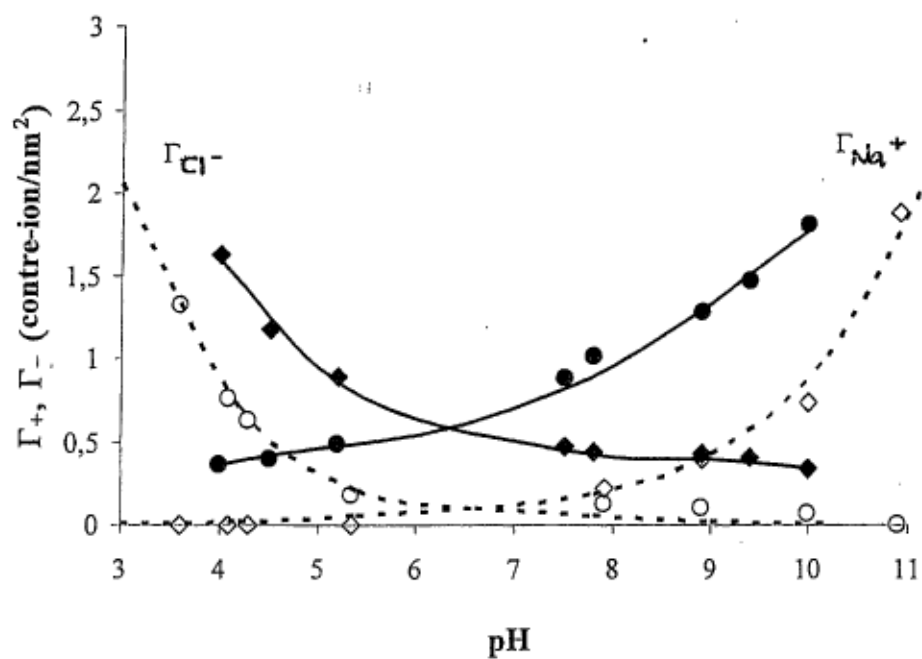


Figure 5-27 : Même chose que pour la Figure 5-26 mais avec Cl^- et Na^+ .

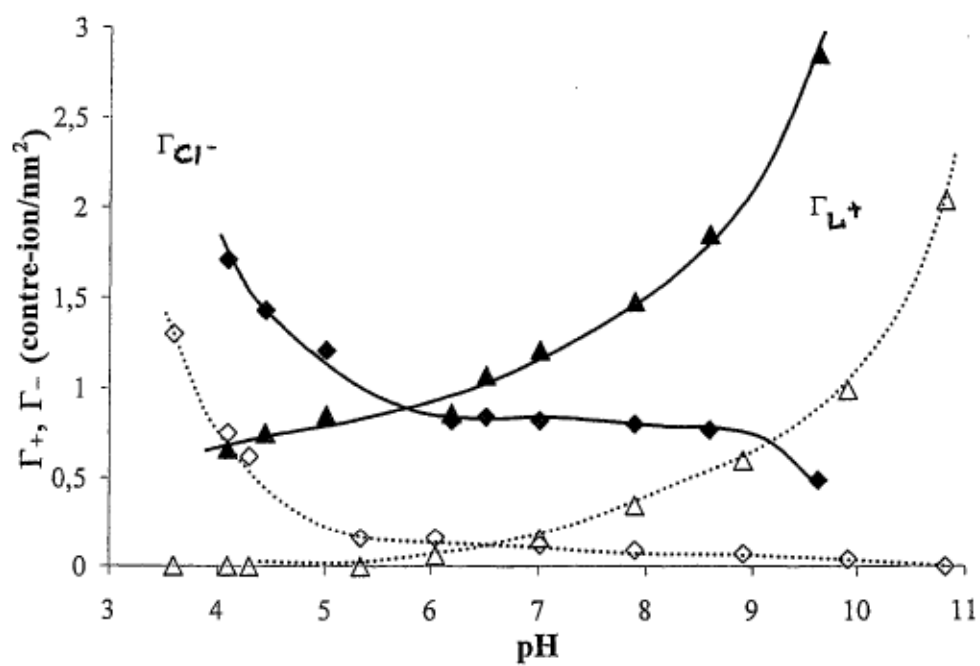


Figure 5-28 : Même chose que pour la Figure 5-26 mais avec Cl^- et Li^+ .

Les résultats de la figure 5-26 indique clairement que TMA^+ et Cl^- sont des électrolytes indifférents pour cette surface de TiO_2 , ce qui a déjà été reporté dans d'autres études utilisant Cs^+ au lieu de TMA^+ [119,154,163-165]. En effet, les courbes se coupent au même p.c.n. quel que soit I [51], p.c.n. que l'on trouve voisin de 6,5-7. On remarque ici que pour ces deux contre-ions, à $I=7.10^{-3}$ M élevée, il y a une légère coexistence de sites négatifs et positifs malgré une force ionique plus faible que celle du Tronox ($I=1.10^{-2}$ M), la différence doit provenir du type de surface (N_s , A_s , morphologie et type de sites sont différents).

Le p.c.n. trouvé, environ 6,5-7, est dans le domaine de p.c.n. déterminé généralement pour ce type de surface [153,161,166], mais il est quand même à la limite maximum. La présence d'alumine résiduelle révélée par E.S.C.A. à la surface de ce pigment (cf. 5.2.2.2) peut possiblement influencer cette valeur de p.c.n..

Comme pour le Tronox et le TiAl , Na^+ et Li^+ montrent une adsorption spécifique sur la surface de TiO_2 (cf. figures 5-27 et 5-28). Le p.c.n. subit une translation vers les pH plus acides lorsque I augmente, et à même I , ce p.c.n. est plus faible que celui de TMA^+ ; environ 0,6 unité de pH pour Na^+ et 1 unité de pH pour Li^+ à $I=7.10^{-3}$ M. Cette adsorption spécifique sur des surfaces d'oxyde de titane a déjà été reportée dans d'autres études [11,153,164], mais la distribution des différents sites de surface en fonction du pH n'avait pas été élucidée. Cette forte affinité de Li^+ , et un peu moins forte affinité de Na^+ pour la surface a pour conséquence d'augmenter leur densité de surface par rapport à TMA^+ , et cela quel que soit le pH comme pour les deux pigments précédents.

Si on regarde attentivement ces trois figures, à $I=7.10^{-3}$ M, on peut voir que les courbes tendent vers zéro pour TMA^+ aux pH extrêmes, mais pas pour Na^+ et Li^+ . Pour ces deux derniers, les courbes plafonnent aux alentours de $0,4 \text{ Na}^+/\text{nm}^2$ et $0,65 \text{ Li}^+/\text{nm}^2$. Comme pour les deux autres pigments, la densité de contre-ion est croissante dans le sens $\text{Li}^+ \gg \text{Na}^+ > \text{TMA}^+$, séquence similaire à d'autres études utilisant Cs^+ au lieu de TMA^+ [119,153,163-165]. Le p.c.n. quant à lui suit la séquence inverse : $\text{Li}^+ \ll \text{Na}^+ < \text{TMA}^+$ pour les deux forces ioniques avec une plus grande différence à I élevée pour Na^+ et Li^+ mais pas pour TMA^+ où le p.c.n. reste le même peu importe I . Finalement, à $I=7.10^{-3}$ M, Γ_{X^+} et Γ_{Cl^-} présentent un plateau pour Na^+ et Li^+ aux pH extrêmes comme c'était le cas avec les deux derniers pigments.

5.2.3.4 Bilan sur le dosage des contre-ions de surface

D'après les résultats présentés dans les trois paragraphes précédents, peu importe le type de surface, il a été possible de modéliser ces expériences de dosage de contre-ions. L'utilisation du programme de résolution des équilibres multiples MINTEQA, dans le cas d'un électrolyte indifférent comme TMACl et en prenant les paramètres N_S , et pK_i recensés dans la littérature pour chaque type de surface [56], a permis cette modélisation. Dans le cas d'une interaction spécifique du contre-ion avec la surface (Na^+ et Li^+), les valeurs des pK_i ont été ajustées afin de modéliser au mieux les résultats expérimentaux. Cette adsorption spécifique a été mise en relief par le déplacement du p.c.n. de Na^+ et Li^+ vers des pH plus acides (à même I), comparativement à celui pour TMA^+ qui reste le même peu importe I .

Quel que soit la surface, à un même pH l'augmentation de I augmente la densité en contre-ion présent à la surface. Cette augmentation dépend de la nature du contre-ion, et la densité de surface est toujours croissante dans le sens $\text{TMA}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$. Le p.c.n. quant à lui suit la séquence inverse : $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{TMA}^+$ pour chaque I avec une plus grande différence pour I élevée, excepté pour TMA^+ qui conserve le même p.c.n. peu importe I . Finalement, à I la plus élevée et quel que soit la surface, on remarque que Γ_{X^+} et Γ_{Cl^-} présentent un plateau, respectivement à haut pH et bas pH, lorsqu'il y a adsorption spécifique du contre-ion (pour Na^+ et Li^+). On remarque aussi, dans le cas du Ti_{100} , que malgré des forces ioniques plus faibles que pour les deux autres, celui-ci semble présenter des densités de contre-ions de surface équivalentes voir même plus importantes.

Suivant ces expériences, Li^+ procure la plus grande charge de surface et TMA^+ la plus faible, Na^+ étant intermédiaire. On peut donc s'attendre à ce que, toute chose par ailleurs étant égale, du côté basique du p.c.n., une suspension ayant comme contre-ion Li^+ , contienne des particules mieux dispersées, du fait d'une plus grande charge de surface, qu'une même suspension ayant Na^+ ou TMA^+ comme contre-ion. De plus, l'étude sur Ti_{Al} donnant les mêmes résultats que pour le Tronox, on peut assimiler de façon générale la surface de ce dernier à une surface d'alumine « propre » comme celle

du Ti_{Al} . Cette dernière constatation va nous permettre de simplifier l'exploitation des autres résultats obtenus sur le Tronox.

5.3 Caractérisation des interactions Tronox/X-PAA

5.3.1 Introduction

Le polyélectrolyte et le pigment Tronox ainsi caractérisés (cf. 5.1 et 5.2), cette section présente les interactions entre ces deux derniers, interactions déterminées par le biais d'isothermes d'adsorption. Celles-ci vont permettre de déterminer qu'elle est l'affinité du polyélectrolyte pour la surface du pigment en fonction du pH, de I et du contre-ion utilisé.

5.3.2 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption à pH=5, 7 et 9 pour $I=2.10^{-3}$ M et $I=1.10^{-2}$ M sont reportés dans les figures 5-29 à 5-34. En observant ces différentes figures, il est possible de mettre en avant quelques tendances générales.

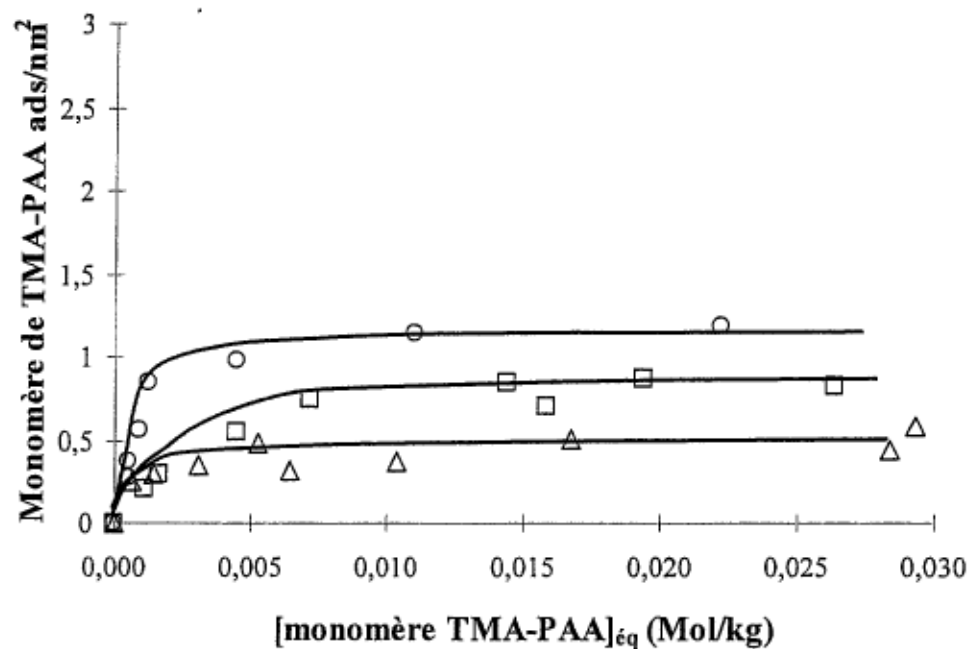


Figure 5-29 : Isothermes d'adsorption de TMA-PAA sur le Tronox,
 $I=2.10^{-3}$ M TMACl, pH 5 (\circ), pH 7 (\square), pH 9 (Δ)
 (+/- 0,15 mono.nm⁻²).

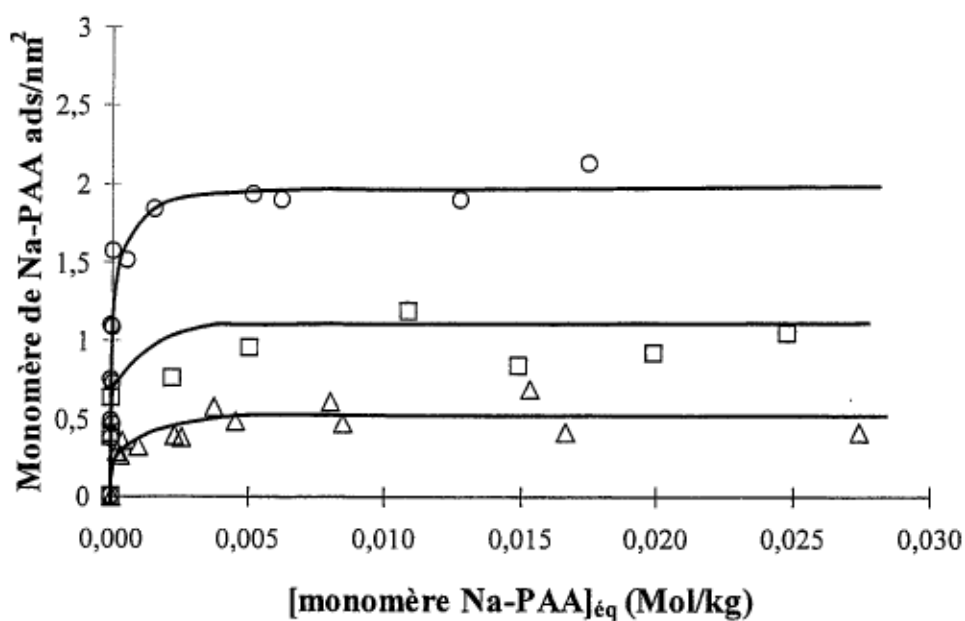


Figure 5-30 : même chose que pour la Figure 5-29 mais avec Na-PAA
 et NaCl (+/- 0,15 mono.nm⁻²).

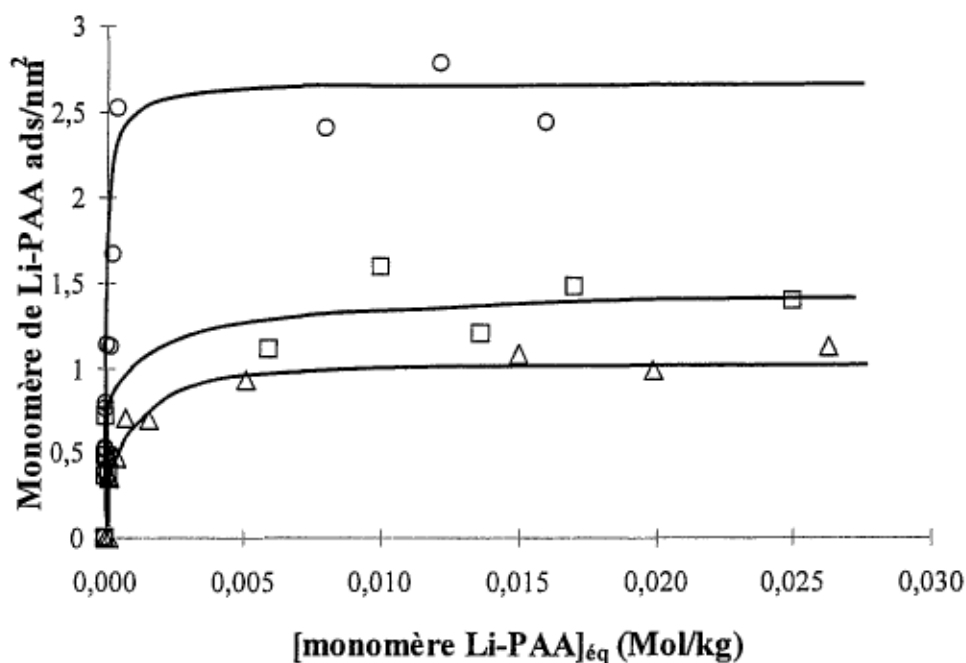


Figure 5-31 : même chose que pour la Figure 5-29 mais avec Li-PAA et LiCl (+/- 0,15 mono.nm⁻²).

Manifestement, la nature du contre-ion associé au polyélectrolyte joue un rôle majeur lors de l'adsorption du X-PAA à la surface de l'oxyde. Comme le montre les figures 5-29 à 5-31, la densité de surface du polyélectrolyte à saturation (Γ_{max}), autrement dit sur le plateau d'adsorption, et son affinité pour la surface (valeur de la pente au début de l'isotherme) à un pH donné, dépendent fortement de la nature du contre-ion associé au PAA. Rappelons que d'après l'équation de Langmuir utilisée pour les adsorptions réversibles de polymères, la pente des isothermes au début de l'adsorption est une fonction de l'énergie d'adsorption [39]. Cette tendance est la même à $I=1.10^{-2}$ M, comme le montre les figures 5-32 à 5-34.

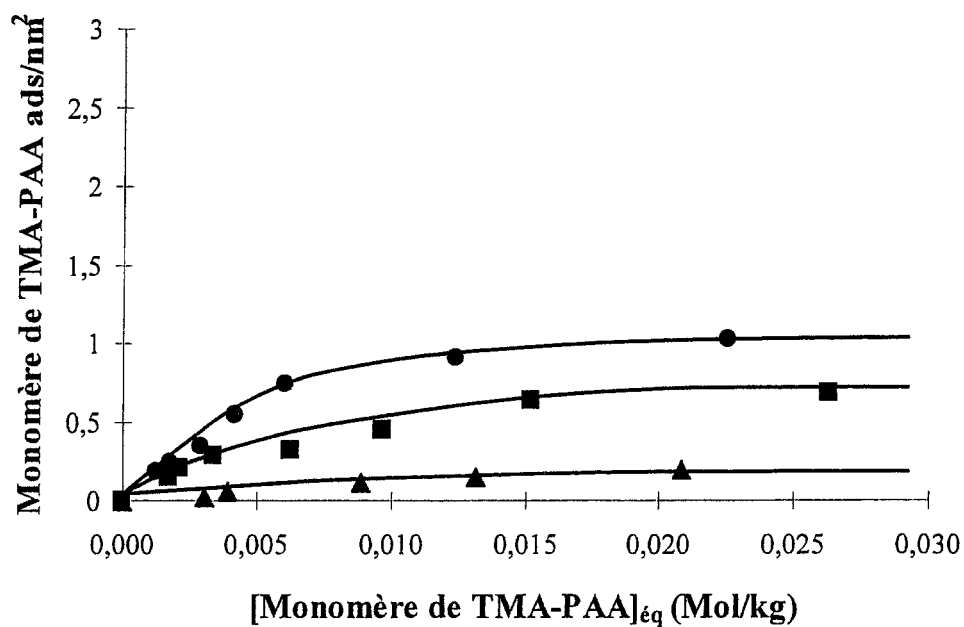


Figure 5-32 : Isothermes d'adsorption de TMA-PAA sur le Tronox, $I=1.10^{-2}$ M TMACl, pH 5 (●), pH 7 (■), pH 9 (▲) ($\pm 0,15$ mono.nm⁻²).

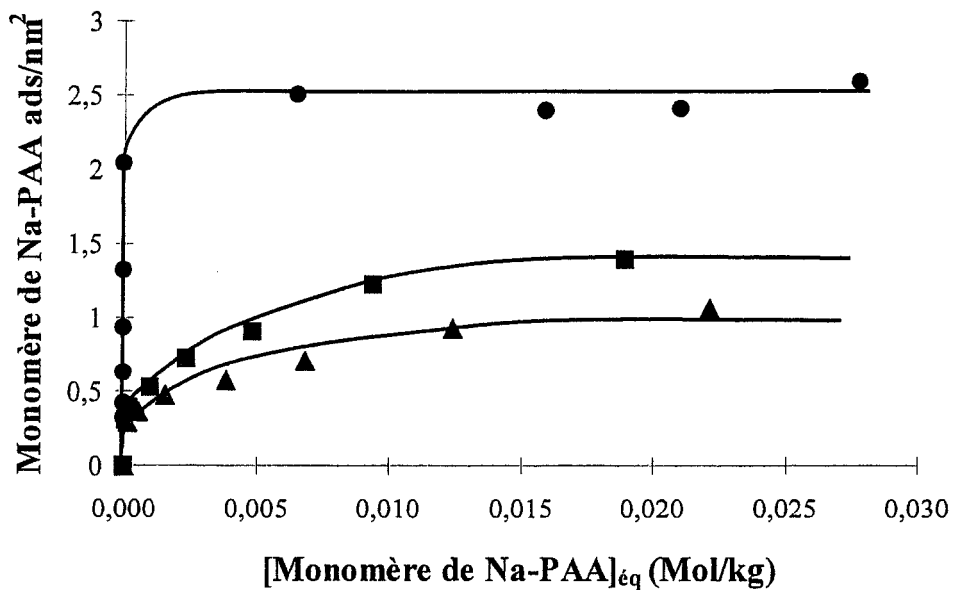


Figure 5-33 : même chose que pour la Figure 5-32 mais avec Na-PAA et NaCl ($\pm 0,15$ mono.nm⁻²).

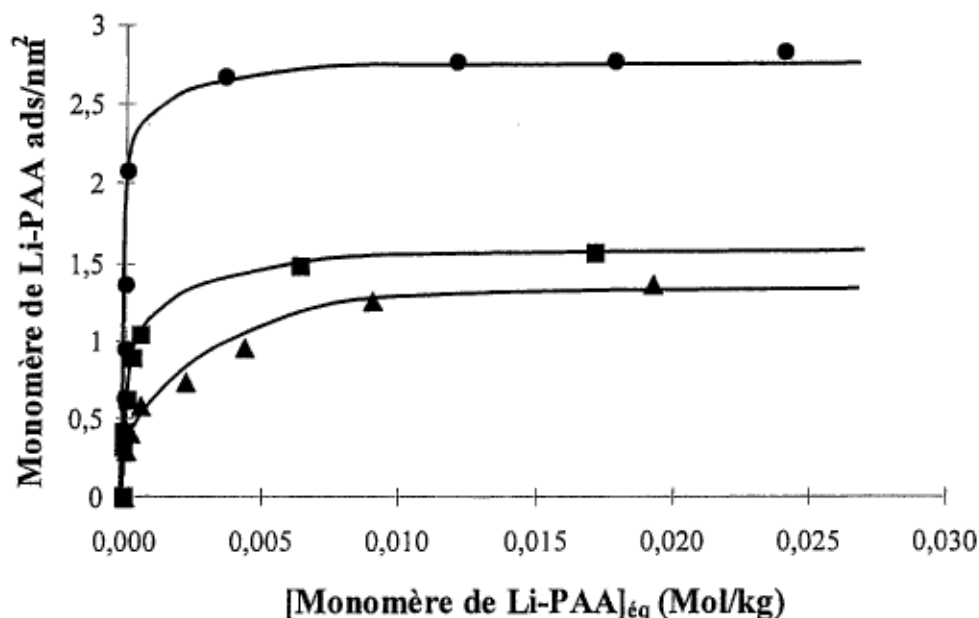


Figure 5-34 : même chose que pour la Figure 5-32 mais avec Li-PAA et LiCl (+/- 0,15 mono.nm⁻²).

Dans tous les cas, l'affinité pour la surface (pente au début de la courbe) diminue lorsque le pH augmente, pour X-PAA et I donnés. Le Γ_{max} aussi suit cette tendance, et dans le but de faciliter les comparaisons, les différents Γ_{max} sont reportés dans le tableau 5-4.

Tableau 5-4 : Densité de surface à saturation (Γ_{max}) pour X-PAA adsorbé sur le Tronox pour différents I et pH (+/- 0,15 mono.nm⁻²).

	Γ_{max} Li-PAA (mono/nm ²)			Γ_{max} Na-PAA (mono/nm ²)			Γ_{max} TMA-PAA (mono/nm ²)		
	pH 5	pH 7	pH 9	pH 5	pH 7	pH 9	pH 5	pH 7	pH 9
$I = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$	2,5	1,5	1,0	2,0	1,0	0,6	1,0	0,7	0,5
$I = 1.10^{-2} \text{ M}$	2,7	1,5	1,2	2,5	1,3	1,0	1,0	0,5	0,2

L'influence de I sur l'adsorption n'est pas évidente comme le montre les valeurs reportées dans le tableau 5-4. Ce comportement apparemment indépendant de I doit être dû à la relativement faible différence entre les deux forces ioniques utilisées. L'adsorption semble augmenter légèrement avec I pour Li-PAA et Na-PAA à tous les pH, alors qu'elle reste quasiment constante pour TMA-PAA (à l'intérieur de l'incertitude expérimentale).

De façon générale, on peut dire que quel que soit I , à un même pH, l'affinité du polyélectrolyte comme le Γ_{max} associé à son adsorption sont croissant dans le sens Li-PAA>Na-PAA>>TMA-PAA.

5.4 Caractérisation des interactions pigment/pigment

5.4.1 Introduction

Le polyélectrolyte, les différents pigments et les interactions existant entre eux ainsi caractérisés, cette dernière section présente des résultats propres aux interactions présentes entre les pigments en fonction du pH, de I , de la présence ou non de X-PAA adsorbé et de la nature du contre-ion de surface comme celle du polyélectrolyte utilisé.

Dans un premier temps sont présentés les résultats sans X-PAA adsorbé, obtenus grâce à des mesures de granulométrie, de sédimentométrie, de rhéologie des *slurries* et de colorimétrie des films minces et, dans un deuxième temps avec adsorption de polyélectrolyte, toujours en utilisant la rhéologie et la colorimétrie. Il est ainsi possible de révéler l'effet des différents paramètres (pH, I , présence de polyélectrolyte adsorbé, nature du contre-ion) sur l'état de dispersion des particules dans le *slurry* comme dans le film mince.

5.4.2 Sans X-PAA adsorbé

5.4.2.1 Granulométrie

5.4.2.1.1 Pour le Tronox

L'effet du pH sur la distribution en taille des particules de Tronox à $I=2.10^{-3}$ M est représenté sur la figure 5-35. D'après celle-ci, on remarque que l'on peut séparer les particules en deux catégories : une première catégorie dont la distribution en taille des agrégats est inférieure à $1 \mu\text{m}$, et une deuxième dont la distribution en taille est supérieure à $1 \mu\text{m}$. C'est à partir de ces résultats qu'il est possible de produire les figures 5-36 et 5-37 qui montre l'effet du pH et de I sur la répartition en taille des particules de Tronox. Rappelons que le pH a été ajusté avec HCl du côté acide du p.c.n. et avec NaOH du côté basique, le sel utilisé pour ajuster I étant NaCl.

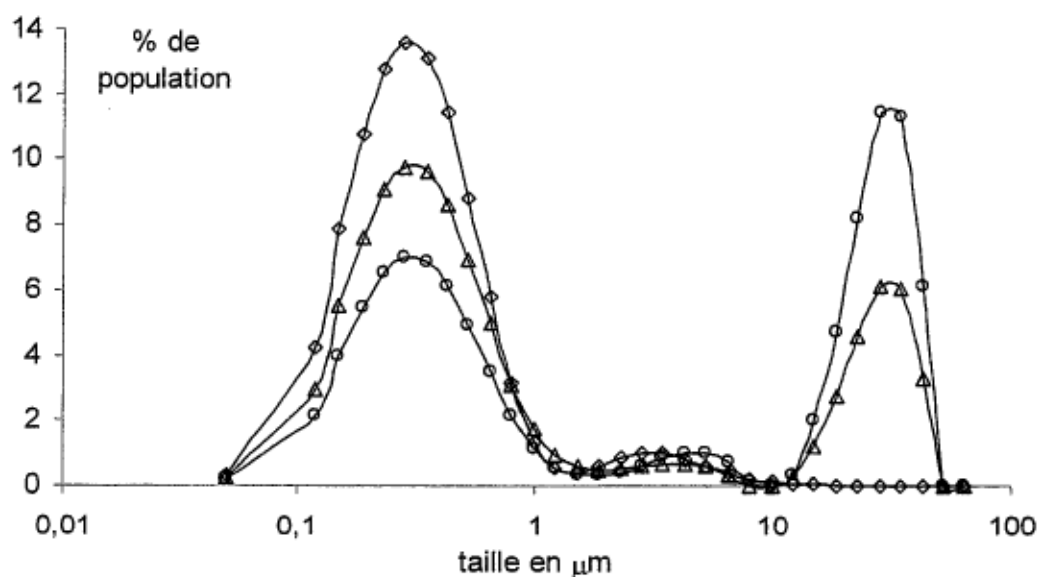


Figure 5-35 : Distribution en taille des particules de Tronox ($\pm 1\%$), avec $I=2.10^{-3}$ M, (\diamond) pH 4, (Δ) pH 6,5 et (\circ) pH 10.

D'après ces trois figures, à un même pH, l'augmentation de I engendre l'augmentation de l'agrégation des particules (la proportion de particules $> 1\mu\text{m}$ augmente). Cette constatation est en accord avec la théorie [17,99] et a été reportée dans d'autres études [167,168]. En effet, l'augmentation de la force ionique a pour effet de diminuer la longueur de Debye (cf. Eq. 16), ce qui diminue la portée des interactions électrostatiques et donc augmente la proportion relative des forces attractives (forces de Van der Waals) entre les particules.

Il semblerait, d'après la figure 5-36, que la distribution en taille des particules supérieures à $1\mu\text{m}$ suivent deux régimes distincts de part et d'autre du p.c.n., pH 7 ; les courbes représentatives de cette distribution en taille sont deux droites de pente différente dont l'intersection coïncide avec le p.c.n. de la particule. Il apparaît aussi que dépassé ce p.c.n., la distribution en taille des deux catégories de population plafonne.

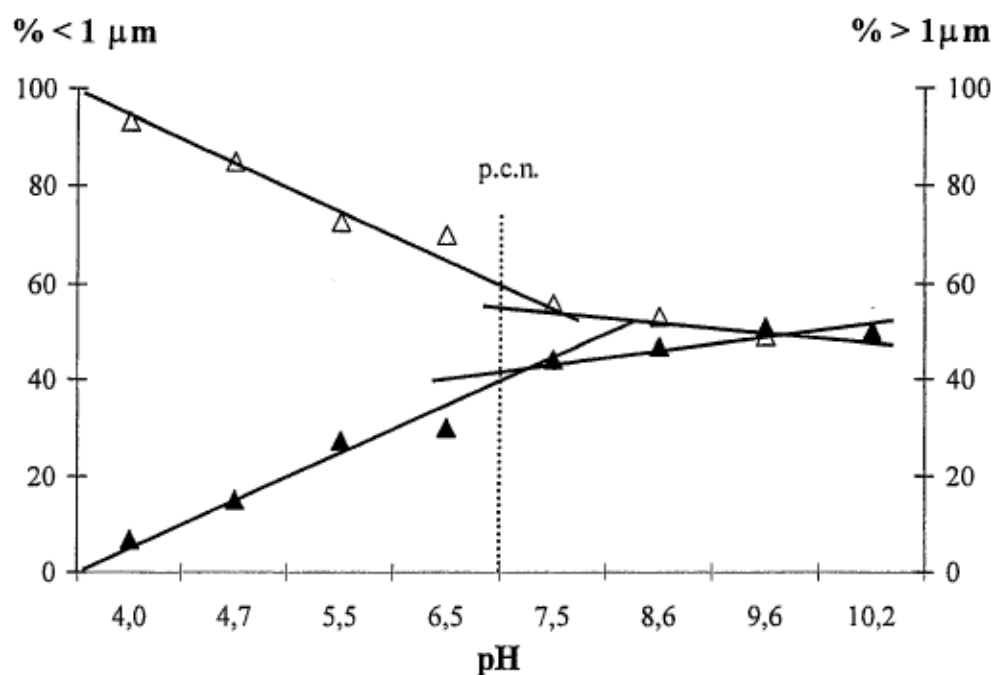


Figure 5-36 : Distribution en taille des particules de Tronox (+/- 1%), avec $I=2.10^{-3}$ M, (▲) % > $1\mu\text{m}$, (Δ) % < $1\mu\text{m}$.

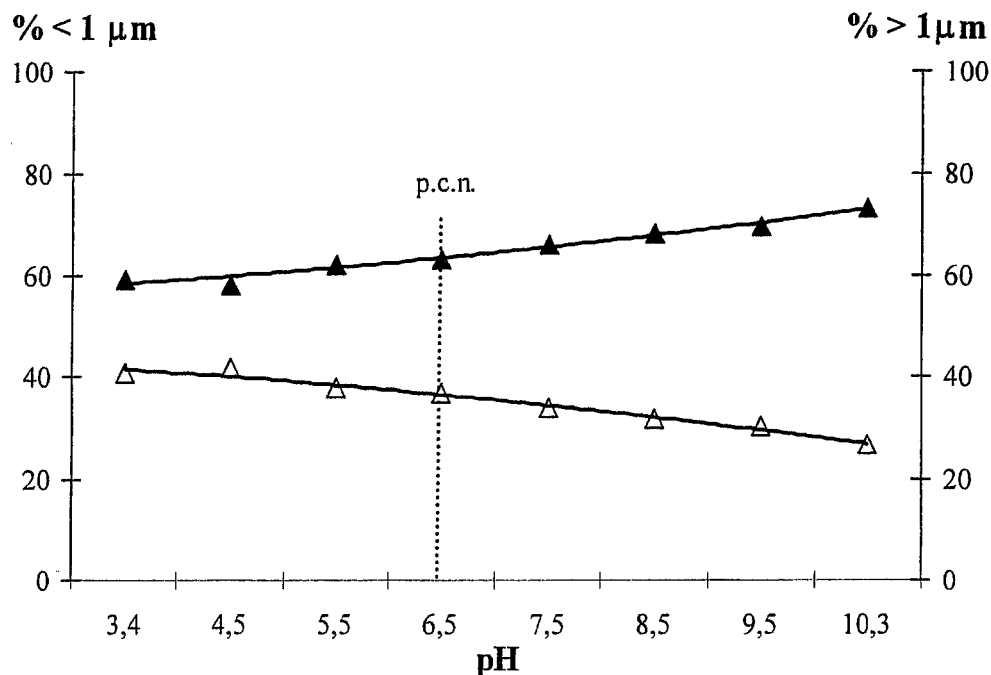


Figure 5-37 : Distribution en taille des particules de Tronox (+/- 1%), avec $I=1.10^{-2}$ M, (▲) % > 1 μm, (Δ) % < 1 μm.

D'après la théorie [17,99], au p.c.n. (pH 7), la particule ne possède pas de charge de surface, les forces de Van der Waals sont prédominantes et les particules en se rapprochant tombent dans un puits de potentiel et restent agrégées. Il est donc normal d'avoir une plus grande quantité de gros agrégats à ce p.c.n., ce qui est le cas à $I=2.10^{-3}$ M (cf. figure 5-36), ce qui est plus surprenant, c'est le plafonnement des courbes dépassé ce p.c.n., indiquant ainsi que les particules ne se redispersent pas.

Quel que soit I , Na^+ ne semble pas pouvoir défloculer les particules de la même manière que Cl^- , même quand le pH est plus de deux unités supérieur au p.c.n.. De ce fait les particules ne se redispersent pas et l'agrégation semble continuer à $I=2.10^{-3}$ M malgré la réapparition de charge à la surface lorsque le pH devient plus basique. Cette dernière constatation est encore plus flagrante avec la figure 5-37 pour $I=1.10^{-2}$ M qu'elle ne l'était précédemment. La distribution en taille est quasi constante avec Cl^- comme contre-ion jusqu'au p.c.n. (pH=6,5), et l'utilisation de Na^+ semble augmenter de façon significative le pourcentage d'agrégats. Le caractère flocculant de ce contre-ion est

donc favorisé en augmentant I . Il apparaît donc déjà là un effet de la nature du contre-ion sur la dispersion des particules et donc sur les interactions pigment/pigment.

5.4.2.1.2 Pour le Ti_{100}

L'effet du pH et de I sur la répartition en taille des particules du Ti_{100} est représenté dans les figures 5-38 et 5-39. Comme pour le Tronox, le pH a été ajusté avec HCl du coté acide du p.c.n. et avec NaOH du coté basique, le sel utilisé pour ajuster I étant toujours NaCl.

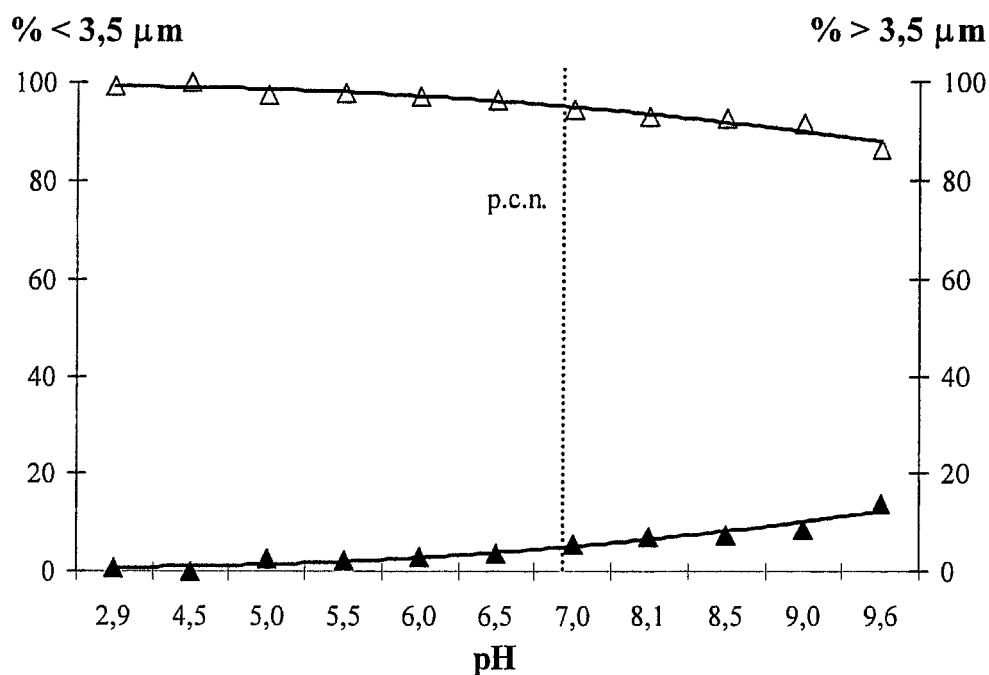


Figure 5-38 : Distribution en taille des particules de Ti_{100} (+/- 1%), avec $I=5.10^{-4}$ M, (\blacktriangle) % > 3,5 μm , (Δ) % < 3,5 μm .

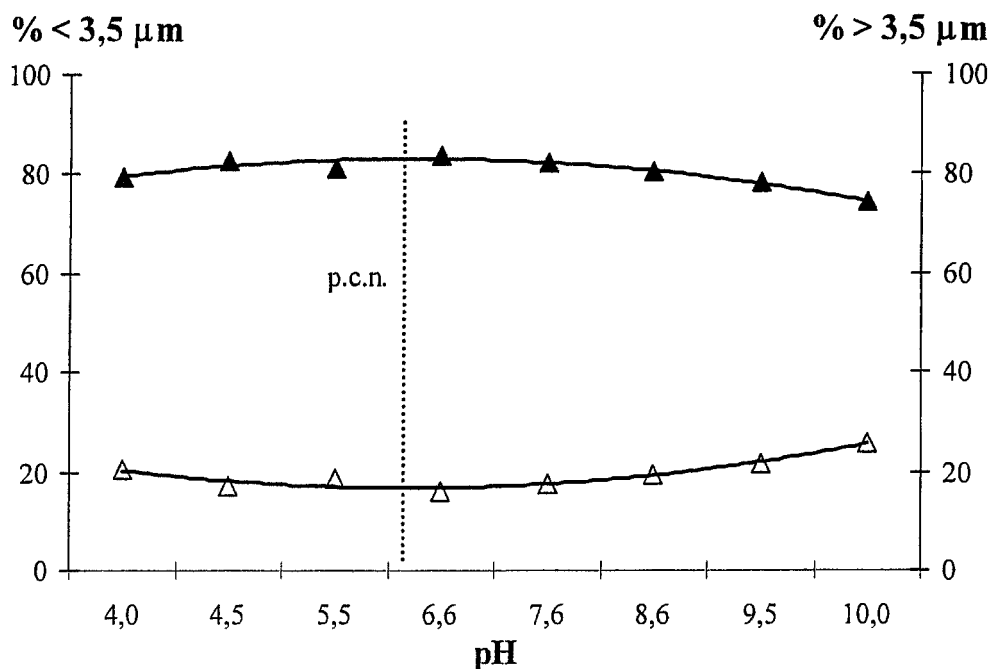


Figure 5-39 : Distribution en taille des particules de Ti_{100} (+/- 1%), avec $I=7.10^{-3}$ M, (\blacktriangle) % > 3,5 μm , (\triangle) % < 3,5 μm .

Ici encore on remarque la différence d'effet entre Cl^- et Na^+ . À $I=5.10^{-4}$ M, l'anion est capable de garder les particules dispersées alors que le cation semble limiter la désagrégation et cela malgré une augmentation de plus de 3.5 unités de pH par rapport au p.c.n. de la particule (pH=6,5-7). Il semblerait tout de même qu'à $I=7.10^{-3}$ M, la redispersion des particules commence avec Na^+ lorsque l'on atteint pH 9,25 (trois unités de plus que le p.c.n.), ce qui n'était pas le cas avec le Tronox à force ionique plus élevée ($I=1.10^{-2}$ M). Ici encore on peut voir que la nature du contre-ion de surface influe sur la bonne dispersion des pigments.

5.4.2.2 Sédimentométrie

Dans les trois paragraphes suivants sont présentés les résultats d'expériences de sédimentométrie effectuées sur les trois pigments. Les hauteurs de front de sédimentation ayant été pris à l'œil nu sans l'utilisation d'aucun appareil, on ne peut

faire que des remarques qualitatives. Mais cela n'empêche pas d'obtenir de bonnes informations sur l'effet du pH, de I et de la nature du contre-ion de surface.

5.4.2.2.1 Pour le Tronox

Les résultats pour le Tronox sont présentés dans la figure 5-40 pour $I=2.10^{-3}$ M ajustée avec TMACl, NaCl ou LiCl.

D'après cette figure, le front de sédimentation est à son minimum entre pH 7 et 9, c'est à dire autour du p.c.n., ce qui est attendue et rapporté dans d'autres études [17,31,99]. En effet, plus on se rapproche du p.c.n. de la particule, plus les forces attractives l'emportent sur les forces de répulsion, et donc plus les particules s'agrègent et sédimentent sous l'effet de la gravité. On remarque aussi qu'il faut atteindre pH 9,5, soit 1,5 unités de pH de plus que le p.c.n., pour voir ce front de sédimentation remonter, signe d'une meilleure dispersion des particules du fait d'une plus grande répulsion électrostatique entre elles (plus de charges de surface).

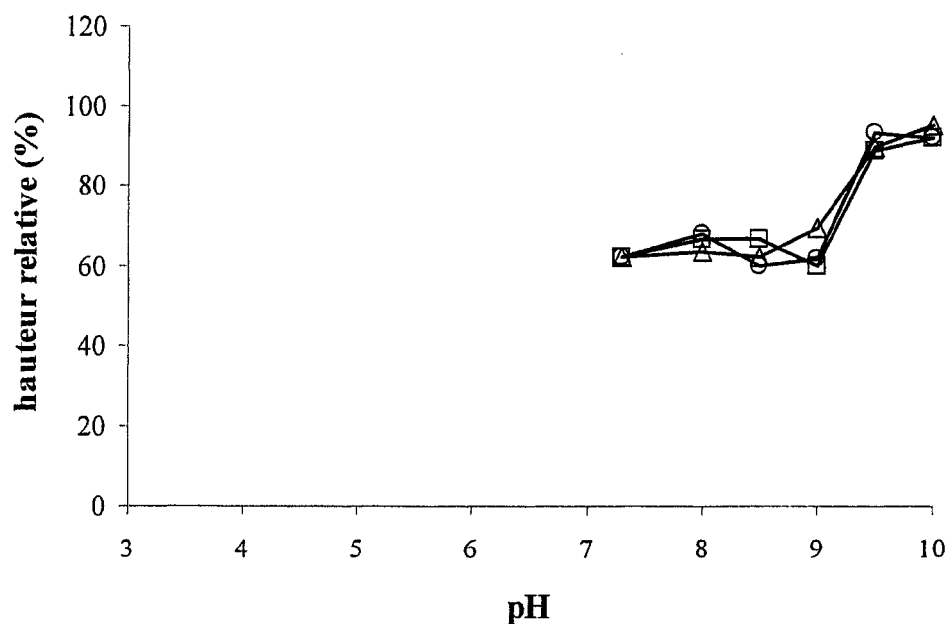


Figure 5-40 : Hauteur relative du front de sédimentation pour Tronox (+/- 5%), avec $I=2.10^{-3}$ M, (□) TMA, (○) Na, (△) Li.

Ce qui est notable dans cette figure, c'est qu'à la différence de toutes les expériences présentées précédemment, il n'apparaît aucune différence due au contre-ion utilisé. Ceci implique que le *packing*, autrement dit le nombre de voisins au contact est le même peu importe le contre-ion.

5.4.2.2.2 Pour le Ti_{Al}

Les résultats pour le Ti_{Al} sont présentés dans la figure 5-41 et 5-42 respectivement pour $I=1.10^{-3}$ M et $I=5.10^{-2}$ M ajustée avec TMACl ou LiCl.

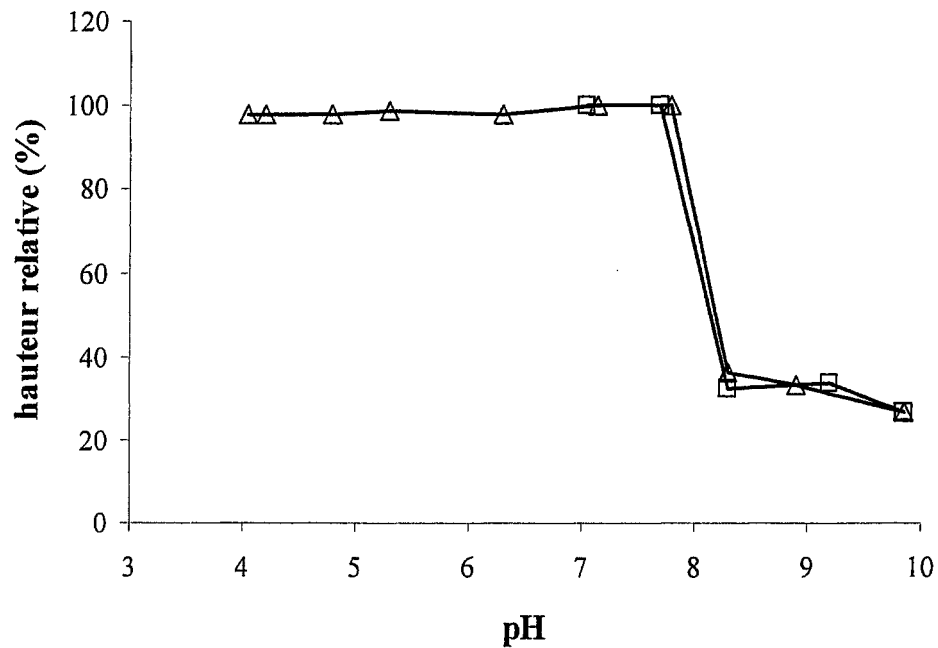


Figure 5-41 : Hauteur relative du front de sédimentation pour Ti_{Al} (+/- 5%), avec $I=1.10^{-3}$ M, (□) TMA, (Δ) Li.

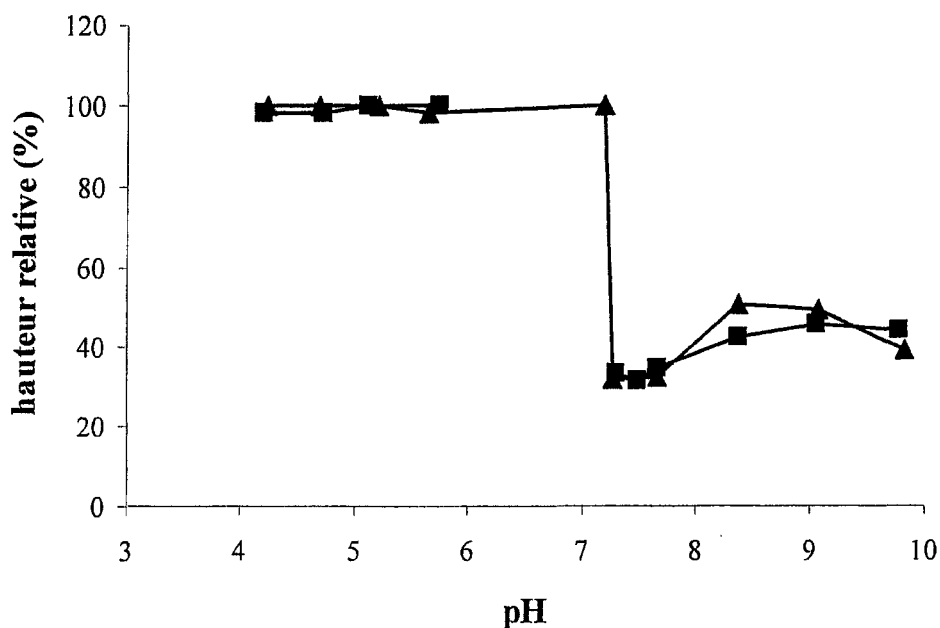


Figure 5-42 : Hauteur relative du front de sédimentation pour Ti_{Al} (+/- 5%), avec $I=5.10^{-2}$ M, (■) TMA, (▲) Li.

Suivant ces deux figures, quel que soit I , l'effondrement du front de sédimentation a lieu autour du p.c.n. de la particule. Plus on augmente I , plus l'agrégation survient à bas pH, ce qui s'explique facilement par l'électrostatique. En effet, plus la concentration en électrolyte augmente, plus les charges de surface sont écrantées, ce qui diminue la portée des interactions électrostatiques (diminution de la longueur de Debye, cf. Eq. 16), et donc augmente la proportion relative des forces attractives (forces de Van der Waals) entre les particules. De ce fait, la taille des agrégats augmente et sous l'effet de la gravité, les particules sédimentent.

Comme dans le cas du Tronox, les cations sont incapables de désagréger les particules, le front de sédimentation étant au plus bas. Il n'en est pas de même avec Cl^- , le front de sédimentation est au plus haut et reste constant entre pH 4 et 7. De plus, l'incapacité du cation à redisperser les particules se maintient malgré des pH augmentant de plus de deux unités par rapport au p.c.n.. Comme dans le paragraphe

précédent, on ne note aucune différence entre les contre-ions utilisés indiquant le même *packing*.

5.4.2.2.3 Pour le Ti_{100}

Les résultats pour le Ti_{100} sont présentés dans la figure 5-43 et 5-44 respectivement pour $I=5.10^{-4}$ M et $I=7.10^{-3}$ M, ajustée avec TMACl ou LiCl.

Comme pour les deux autres pigments, le front de sédimentation s'effondre lorsque le pH est près du p.c.n. de la particule (6,5-7) et cela quel que soit I . De plus, à I élevée le domaine de pH où le front de sédimentation est au plus bas est plus important, ceci est dû à l'écrantage des contre-ions [17,31,99]. La figure 5-43 montre un effondrement autour de pH 7, mais il est à noter que la détermination de ce front de sédimentation se fait à l'œil nu. Cela peut entraîner une légère erreur dans sa détermination vu le peu de particules qu'il faut pour opacifier une suspension.

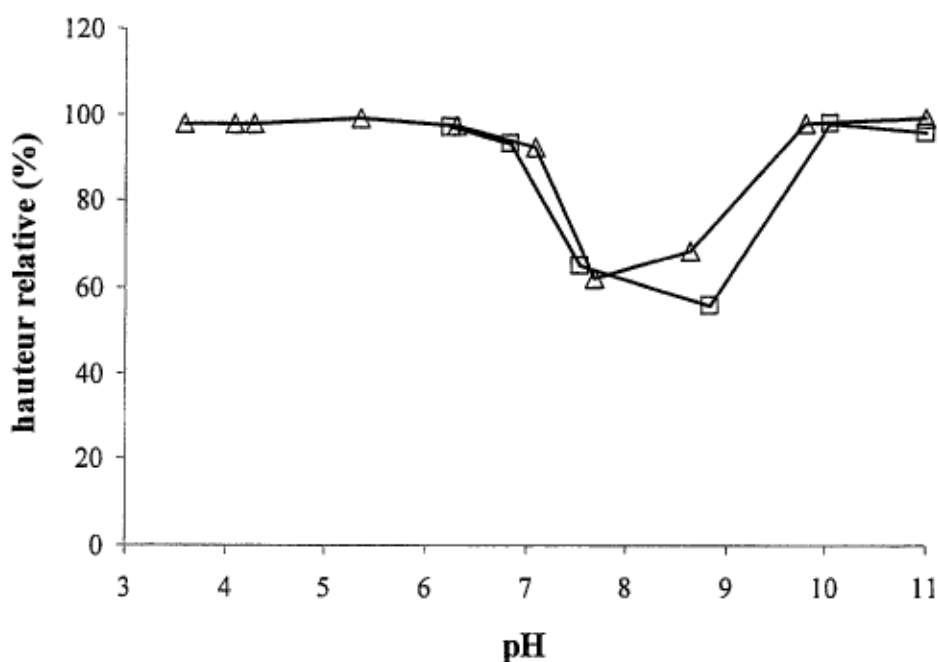


Figure 5-43 : Hauteur relative du front de sédimentation pour Ti_{100} (+/- 5%), avec $I= 5.10^{-4}$ M, (□) TMA, (Δ) Li.

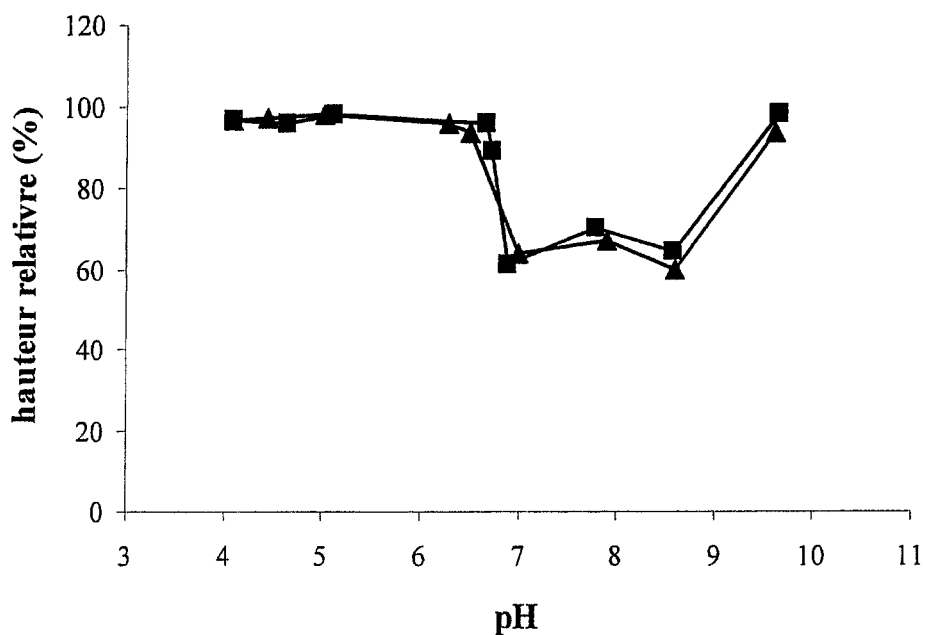


Figure 5-44 : Hauteur relative du front de sédimentation pour Ti_{100} (+/- 5%), avec $I=7.10^{-3}$ M, (■) TMA, (▲) Li.

Comme précédemment, il existe une différence flagrante due à la nature du contre-ion utilisé dans sa capacité à disperser le pigment. Cl^- maintient les particules dispersées, le front de sédimentation est au plus haut et constant entre pH 3,5 et 6,5, alors que Li^+ ou TMA^+ ne sont pas capable de redisperser les particules avant pH 10, soit plus 3,5 unités de pH au-dessus du p.c.n.. Finalement à un pH donné, il n'y a toujours aucune différence entre TMA^+ et Li^+ comme pour les deux pigments précédents, ce qui implique un packing similaire peu importe le contre-ion. De plus, le packing du Tronox et du Ti_{100} , à une force ionique similaire et un pH donné semble identique (cf. figure 5-40 et 5-44).

5.4.2.3 Rhéologie

Les résultats de rhéologie obtenus pour le Tronox et le Ti_{100} sont présentés dans les paragraphes suivants. L'effet du pH, de I et de la nature du contre-ion ont été étudiés par le biais de mesures du seuil de contrainte (τ_y), du module d'élasticité (G'), du module visqueux (G'') et de la viscosité de suspensions à 70 % m/m ($\phi = 0,38$) et 65 % m/m ($\phi = 0,32$) en particules respectivement pour le Tronox et le Ti_{100} . Seuls les résultats pour le seuil de contrainte et le module d'élasticité sont présentés.

5.4.2.3.1 Pour le Tronox

L'effet du pH, de I et de la nature du contre-ion sur le seuil de contrainte est reporté dans les figures 5-45 à 5-47, respectivement pour TMA^+ , Na^+ et Li^+ .

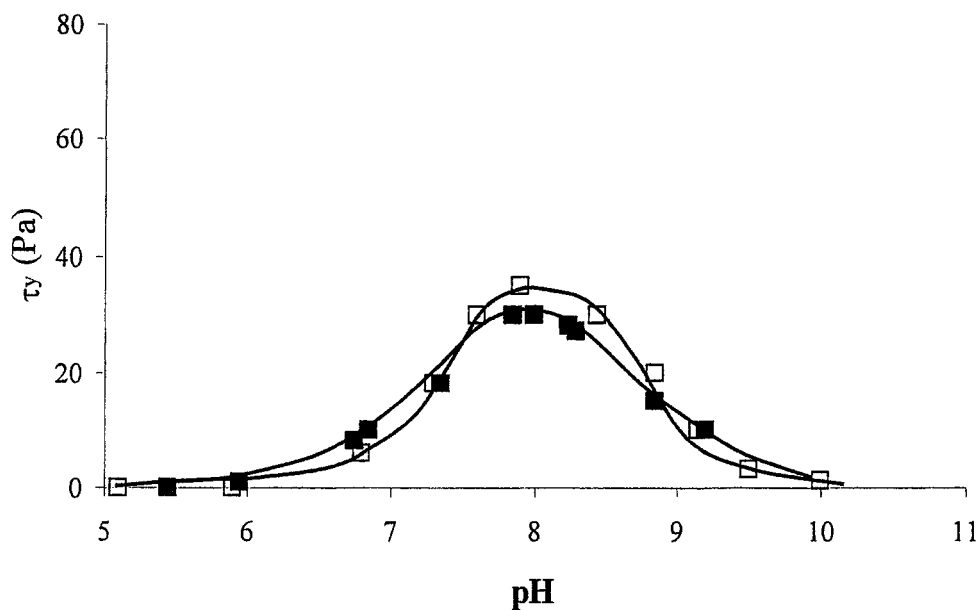


Figure 5-45 : Seuil de contrainte de suspensions (± 5 Pa) à 70 % m/m ($\phi = 0,38$) en pigment Tronox avec TMA^+ comme contre-ion, (□) $I = 2 \cdot 10^{-3} M$ et (■) $I = 1 \cdot 10^{-2} M$ TMACl.

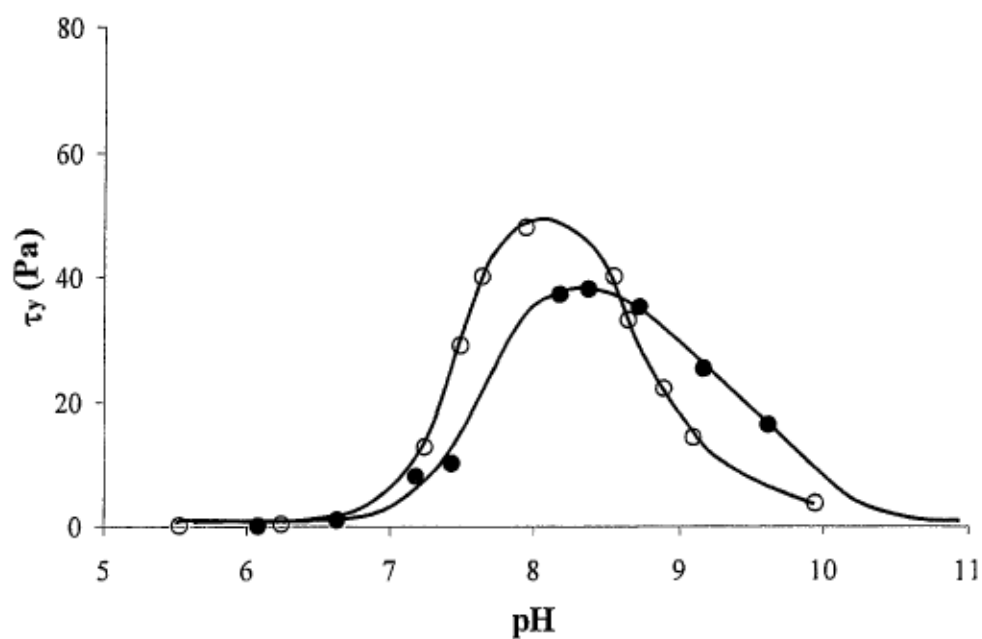


Figure 5-46 : Même chose que pour la Figure 5-45 mais avec Na^+ comme contre-ion, (○) $I=2.10^{-3}$ M et (●) $I=1.10^{-2}$ M NaCl.

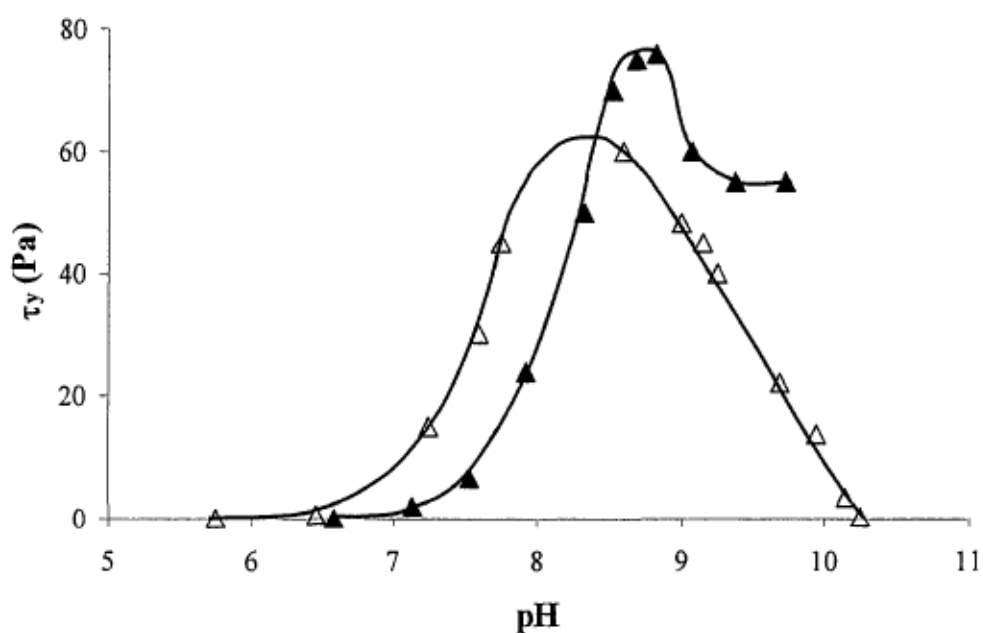


Figure 5-47 : Même chose que pour la Figure 5-45 mais avec Li^+ comme contre-ion, (Δ) $I=2.10^{-3}$ M et (▲) $I=1.10^{-2}$ M LiCl.

De façon générale, peu importe I et le contre-ion utilisé, chaque courbe possède un seuil de contrainte maximum ($\tau_{y,max}$) et à I fixée, la variation du pH de part et d'autre de ce $\tau_{y,max}$ entraîne la diminution du seuil de contrainte. De plus, à un même pH pour Na^+ et TMA^+ , l'augmentation de I diminue la valeur de $\tau_{y,max}$ et élargit les courbes pour leur donner une forme de « cloche ». Toutes ces constatations se retrouvent dans d'autres études effectuées sur des pigments similaires [12,27,35].

Il n'en est pas de même avec Li^+ à I élevée (cf. figure 5-47). Dans ce cas, l'augmentation de I entraîne l'augmentation de $\tau_{y,max}$ d'une part, et d'autre part, malgré l'augmentation du pH du côté basique de $\tau_{y,max}$, la courbe semble s'ouvrir et le seuil de contrainte plafonner. Cette tendance à s'ouvrir et à plafonner du côté basique de $\tau_{y,max}$ se retrouve déjà à faible force ionique pour Li^+ et aussi à I élevée pour Na^+ mais de façon moins prononcée. En effet, les courbes ne sont pas symétriques par rapport à $\tau_{y,max}$, elles s'élargissent et s'ouvrent plus du côté basique que du côté acide. Ces tendances marquées pour Li^+ sont en contraste directe avec la diminution du $\tau_{y,max}$ lorsque I augmente observée pour les deux autres électrolytes. Ces phénomènes ont déjà été reportés dans d'autres études [12,26] et diffèrent des prédictions théoriques [46,48].

En regardant attentivement ces trois figures, on remarque que le pH associé à $\tau_{y,max}$ varie en fonction du contre-ion et de I . Pour Na^+ et Li^+ , l'augmentation de I augmente le pH de $\tau_{y,max}$, alors qu'il reste le même pour TMA^+ (pH 8). En augmentant I , pour Na^+ ce pH passe de pH=7,9 à pH=8,3, et pour Li^+ il passe de pH=8,2 à pH=8,9. Ces variations de pH pour $\tau_{y,max}$, suivant le contre-ion utilisé et I ont déjà été reportés dans d'autres études [12,26] et cela confirme les résultats obtenus avec les dosages de contre-ions ; TMA^+ et Cl^- sont des électrolytes indifférents pour cette surface à la différence de Na^+ et Li^+ qui montre une affinité spécifique pour celle-ci.

Finalement, à I fixée, $\tau_{y,max}$ est toujours croissant dans le sens $\text{TMA}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$, l'augmentation de I ne faisant qu'élargir l'écart entre TMA^+ et les deux autres contre-ions. Cette séquence a déjà été reportée dans d'autres études pour ce type de surface [12,27,35] avec Cs^+ comme contre-ion à la place de TMA^+ , et c'est l'inverse de celle trouvée pour les densités de surface des contre-ions (cf. 5.2.3.1).

Des mesures de G' ont aussi été effectuées sur ces mêmes suspensions. Les résultats sont présentés dans les figures 5-48 à 5-50 respectivement pour TMA^+ , Na^+ et Li^+ . D'une façon générale, quel que soit le contre-ion, à $I=2.10^{-3}$ M, les courbes ont la même allure que celles pour le seuil de contrainte. Si on fait abstraction de la courbe pour Li^+ à $I=1.10^{-2}$ M (cf. figure 5-50), les pH correspondant aux G'_{max} sont les mêmes que ceux obtenus pour $\tau_{y,max}$ peu importe I . On note cependant que pour Na^+ et Li^+ , du côté basique de ces pH, les courbes ont tendance à plus s'ouvrir que précédemment. On remarque aussi qu'à cette force ionique TMA^+ possède la courbe la plus large sur un même domaine de pH par rapport aux deux autres contre-ions.

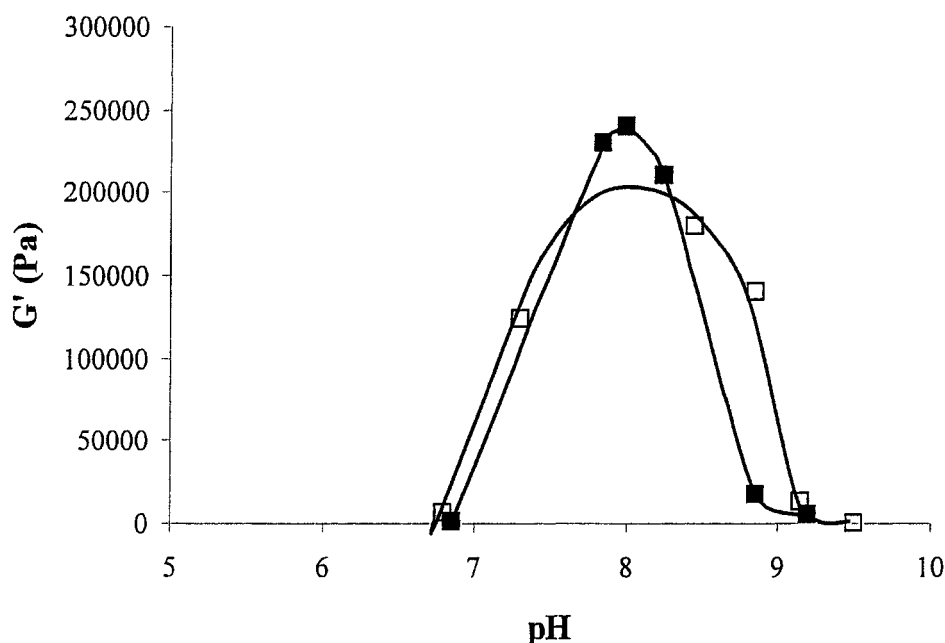


Figure 5-48 : Module d'élasticité G' ($\pm 10^3$ Pa) de suspensions à 70 % m/m ($\phi = 0,38$) en pigment Tronox avec TMA^+ comme contre-ion, (\square) $I=2.10^{-3}$ M et (\blacksquare) $I=1.10^{-2}$ M TMACl.

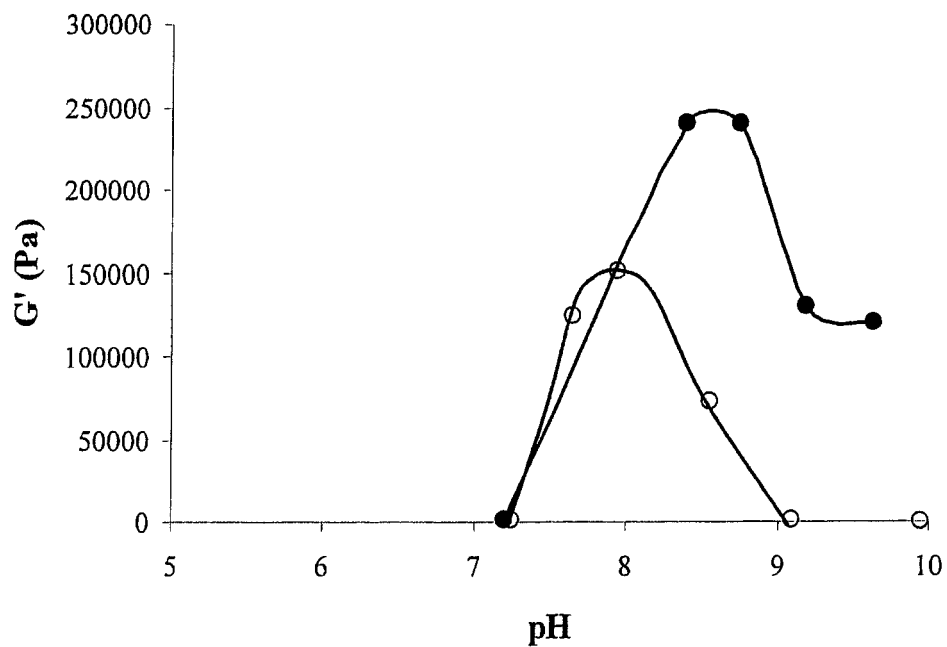


Figure 5-49 : Même chose que pour la Figure 5-48 mais avec Na^+ comme contre-ion, (\circ) $I=2.10^{-3}$ M et (\bullet) $I=1.10^{-2}$ M NaCl.

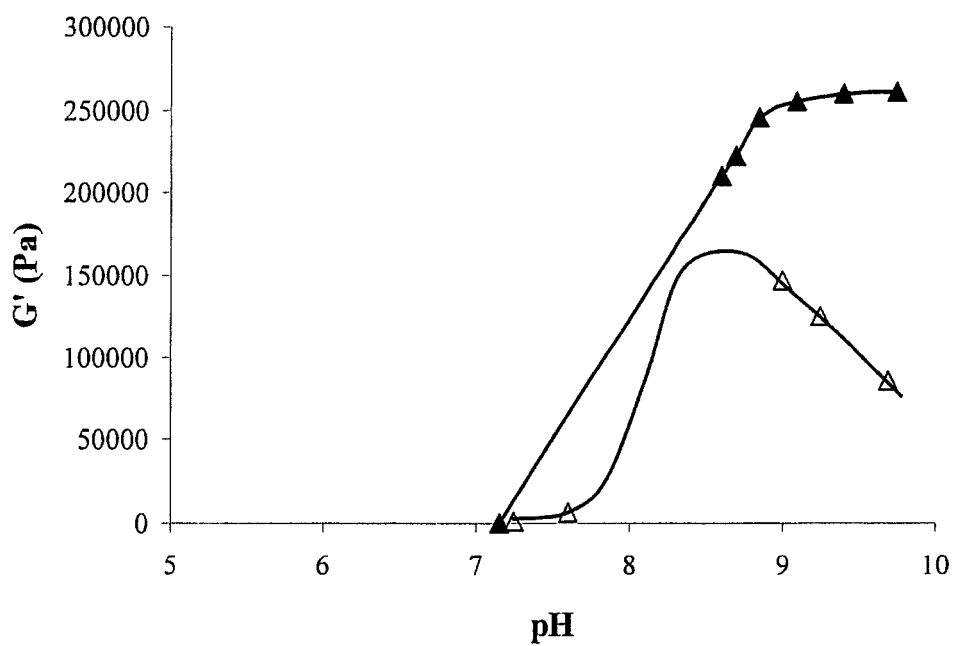


Figure 5-50 : Même chose que pour la Figure 5-48 mais avec Li^+ comme contre-ion, (Δ) $I=2.10^{-3}$ M et (\blacktriangle) $I=1.10^{-2}$ M LiCl.

Plusieurs différences sont à noter entre ces trois dernières figures et celles représentant le seuil de contrainte. Tout d'abord, à $I=1.10^{-2}$ M les valeurs de G'_{max} sont quasiment les mêmes quel que soit le contre-ion. L'augmentation de I , augmente la valeur de G'_{max} , ce qui a déjà été constaté pour ce type de surface [156] et G'_{max} semble suivre la même séquence que $\tau_{y,max}$, à savoir $TMA^+ \leq Na^+ \leq Li^+$, mais la différence entre chaque contre-ion est nettement moindre. Seul TMA^+ présente des courbes symétriques de part et d'autre de la valeur de G'_{max} aux deux forces ioniques. A $I=1.10^{-2}$ M, la courbe de G' pour Na^+ est similaire à celle de Li^+ pour τ_y à même I (cf. figure 5-47). Quant à Li^+ à $I=1.10^{-2}$ M, une fois dépassé le pH correspondant à $\tau_{y,max}$ (pH 8,9), G' plafonne et ne semble pas vouloir diminuer malgré l'augmentation de pH. De façon générale, l'augmentation de I augmente G'_{max} et ce quel que soit le contre-ion, ce qui n'était vrai que pour Li^+ dans le cas du $\tau_{y,max}$. Finalement, en calculant le rapport G'/G'' (cf. Annexe 2), on trouve que celui-ci est quasiment le même et nettement supérieur à 1 quel que soit le contre-ion. La suspension possède donc un caractère élastique indépendant du contre-ion (cf. 3.4.5).

On voit donc bien, que ce soit pour le seuil de contrainte ou pour le module d'élasticité, à un même pH et une même force ionique, que la nature du contre-ion associé à la particule est le facteur responsable des propriétés rhéologiques de ces suspensions.

5.4.2.3.2 Pour le Ti_{100}

L'effet du pH, de I et de la nature du contre-ion sur le seuil de contrainte sont reportés dans les figures 5-51 à 5-53, respectivement pour TMA^+ , Na^+ et Li^+ .

D'une façon générale les tendances sont les mêmes que dans le cas du Tronox, et cela malgré la différence de surface, de concentration en particule et de force ionique testée. Il faut noter toutefois, que les valeurs des $\tau_{y,max}$ dans le cas du Ti_{100} , sont beaucoup plus importantes.

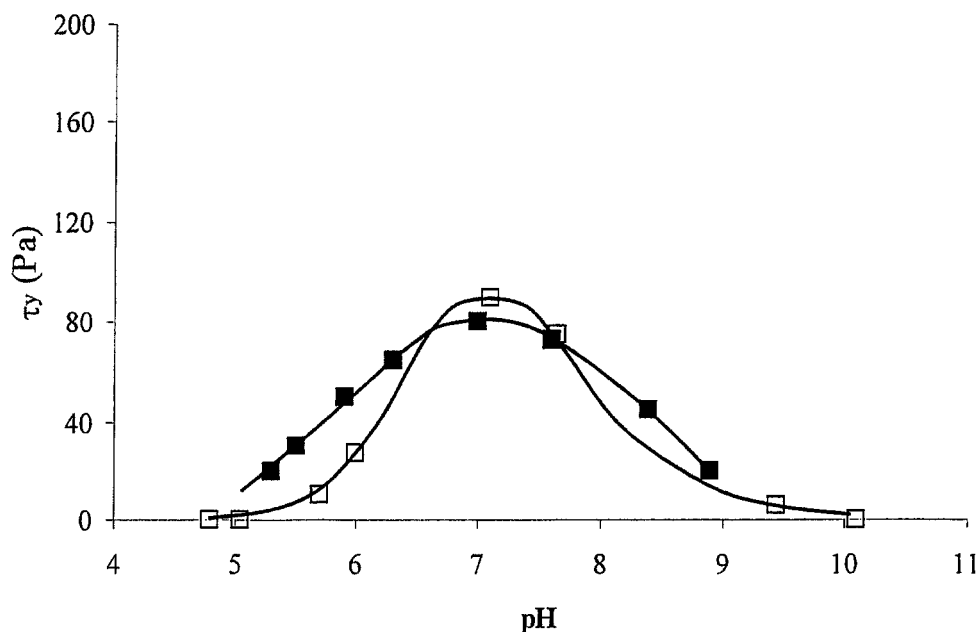


Figure 5-51 : Seuil de contrainte (+/- 5 Pa) de suspensions à 65 % m/m ($\phi = 0,32$) en pigment Ti_{100} avec TMA^+ comme contre-ion, (□) $I=5.10^{-4}$ M et (■) $I=7.10^{-3}$ M $TMACl$.

Premièrement, peu importe I et le contre-ion utilisé, chaque courbe possède encore un $\tau_{y,max}$ et à I fixée, la variation de pH de part et d'autre de ce $\tau_{y,max}$ entraîne la diminution du seuil de contrainte

Deuxièmement, l'augmentation de I entraîne toujours la diminution de $\tau_{y,max}$ pour TMA^+ et Na^+ mais pas pour Li^+ où celui-ci subit encore une augmentation. De plus, cette élévation de la force ionique confère toujours aux courbes cette forme en cloche et cette tendance à s'ouvrir du côté basique de $\tau_{y,max}$, que l'on retrouve ici avec Na^+ et Li^+ . Toutefois, la courbe avec Li^+ à I élevée ne plafonne pas comme c'était le cas avec le Tronox. On notera aussi que les courbes pour Na^+ et Li^+ à faible I , ont déjà tendance à s'ouvrir du côté basique de $\tau_{y,max}$, comme c'était seulement le cas pour Li^+ avec le pigment précédent.

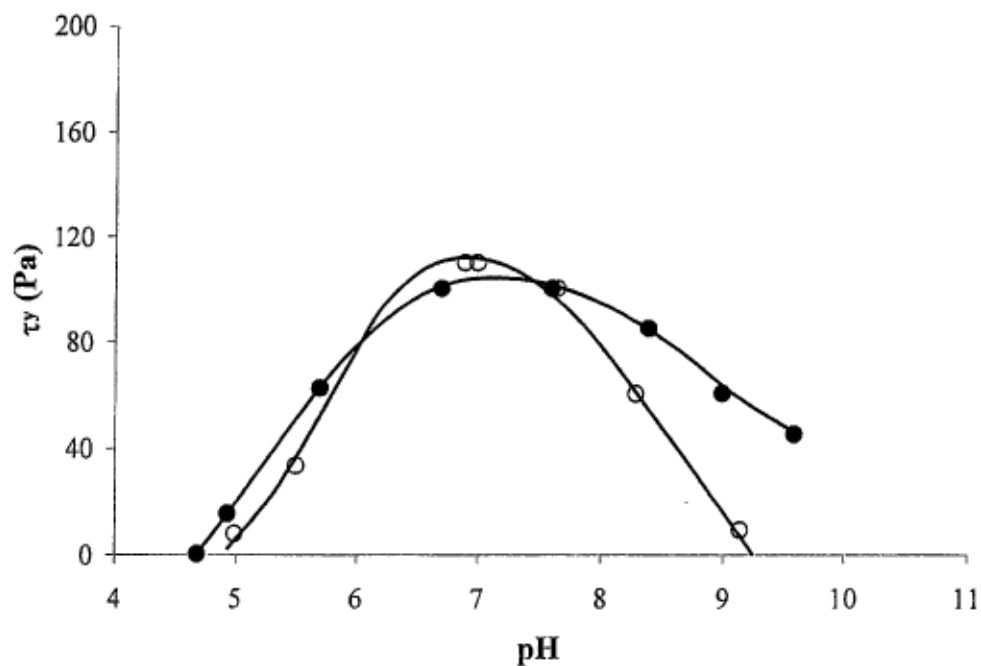


Figure 5-52 : Même chose que pour la Figure 5-51 mais avec Na^+ comme contre-ion, (\circ) $I=5 \cdot 10^{-4}$ M et (\bullet) $I=7 \cdot 10^{-3}$ M NaCl.

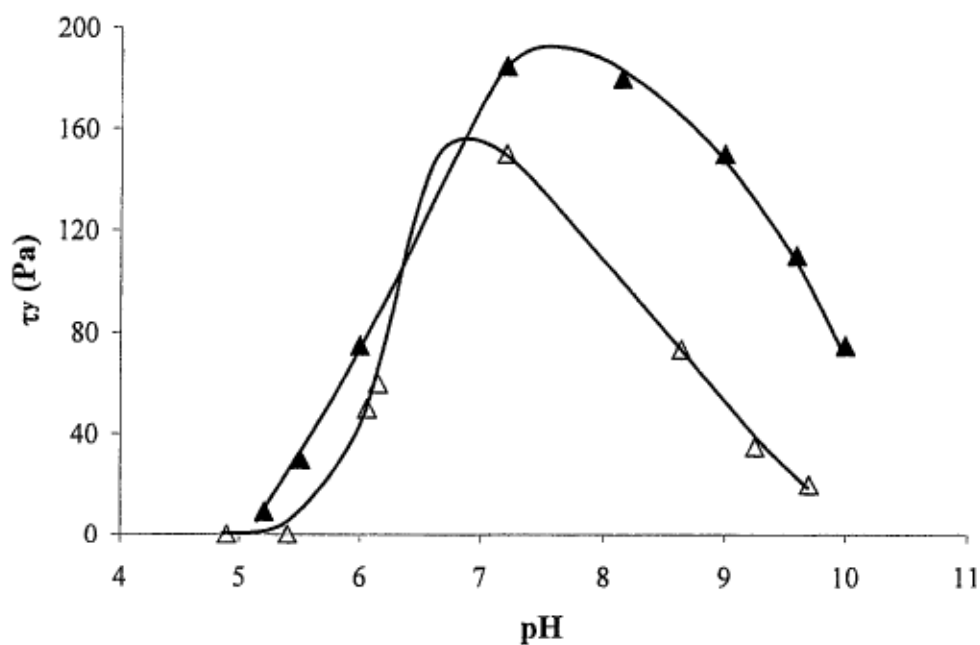


Figure 5-53 : Même chose que pour la Figure 5-51 mais avec Li^+ comme contre-ion, (Δ) $I=5 \cdot 10^{-4}$ M et (\blacktriangle) $I=7 \cdot 10^{-3}$ M LiCl.

Finalement, à I fixée, $\tau_{y,max}$ est toujours croissant dans le sens $TMA^+ < Na^+ < Li^+$, l'augmentation de I ne faisant encore qu'élargir l'écart entre TMA^+ et les deux autres contre-ions. Cette séquence a déjà été reportée dans d'autres études pour ce type de surface [164] et c'est encore l'inverse de celle trouvée pour la densité de surface en contre-ions (cf. 5.2.3.3). De plus, le pH correspondant à chaque $\tau_{y,max}$, est bien corrélé aux résultats obtenus avec les dosages de contre-ions moyennant une légère augmentation de celui-ci d'environ 0,5 unité du côté basique pour TMA^+ . Cette erreur peut provenir de l'électrode du fait de la forte viscosité de la suspension. Les deux pH correspondant au $\tau_{y,max}$ sont les mêmes pour TMA^+ , et l'augmentation de I avec Na^+ et Li^+ augmente le pH du $\tau_{y,max}$ vers des pH plus basiques comme dans le cas du pigment Tronox. Ceci confirme bien que TMA^+ et Cl^- sont des électrolytes indifférents alors que Na^+ et Li^+ montrent toujours une affinité spécifique pour la surface (cf. 5.2.3.3). Ces tendances ont déjà été reportées pour ce type de surface avec ce genre de contre-ions [119,153,163-165].

Tout comme pour le Tronox, des mesures de G' ont aussi été effectuées sur ces mêmes suspensions. Les résultats sont présentés dans les figures 5-54 à 5-55 respectivement pour TMA^+ , Na^+ et Li^+ . À la différence du Tronox, l'exploitation des résultats est beaucoup moins évidente mais il est quand même possible de dégager quelques tendances.

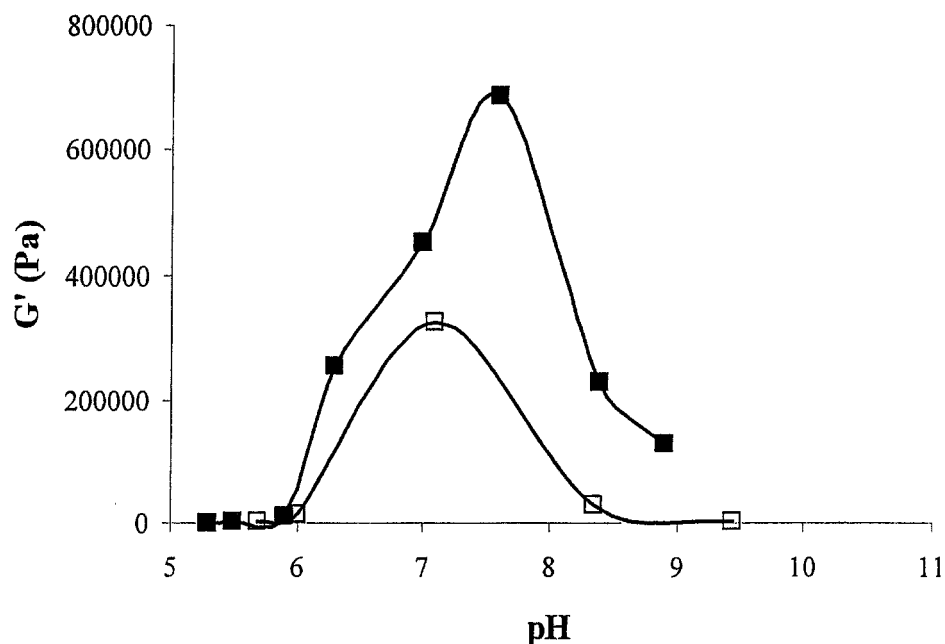


Figure 5-54 : Module d'élasticité G' ($\pm 10^4$ Pa) de suspensions à 65 % m/m ($\phi = 0,32$) en pigment Ti_{100} avec TMA^+ comme contre-ion, (□) $I=5.10^{-4}$ M et (■) $I=7.10^{-3}$ M TMACl.

Quels que soient I et le contre-ion, les courbes pour TMA^+ et Na^+ ont un G'_{max} . Pour Li^+ à $I=7.10^{-3}$ M, sur tout le domaine de pH étudié il n'y en a apparemment aucun ; même à $I=5.10^{-4}$ M la présence d'un G'_{max} n'est pas aussi évidente que dans le cas de Na^+ et TMA^+ . L'augmentation de I augmente G'_{max} pour TMA^+ et Na^+ , et quelle que soit la force ionique, G'_{max} est toujours croissant dans l'ordre $TMA^+ > Na^+ > Li^+$.

Seules les courbes pour TMA^+ aux deux forces ioniques et Na^+ à $I=5.10^{-4}$ M présentent le même pH pour G'_{max} et pour $\tau_{y,max}$. Les autres courbes ont des allures très différentes de celles obtenues avec le Tronox, surtout avec Li^+ où à $I=7.10^{-3}$ M il faut atteindre pH 9 pour voir apparaître un G' différent de zéro.

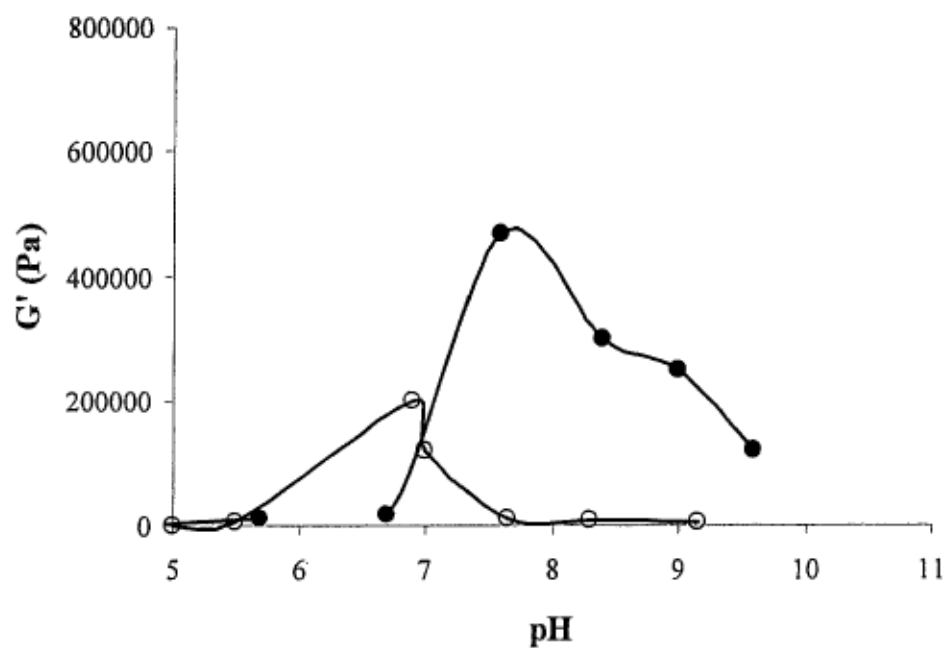


Figure 5-55 : Même chose que pour la Figure 5-54 mais avec Na^+ comme contre-ion, (○) $I=5 \cdot 10^{-4}$ M et (●) $I=7 \cdot 10^{-3}$ M NaCl.

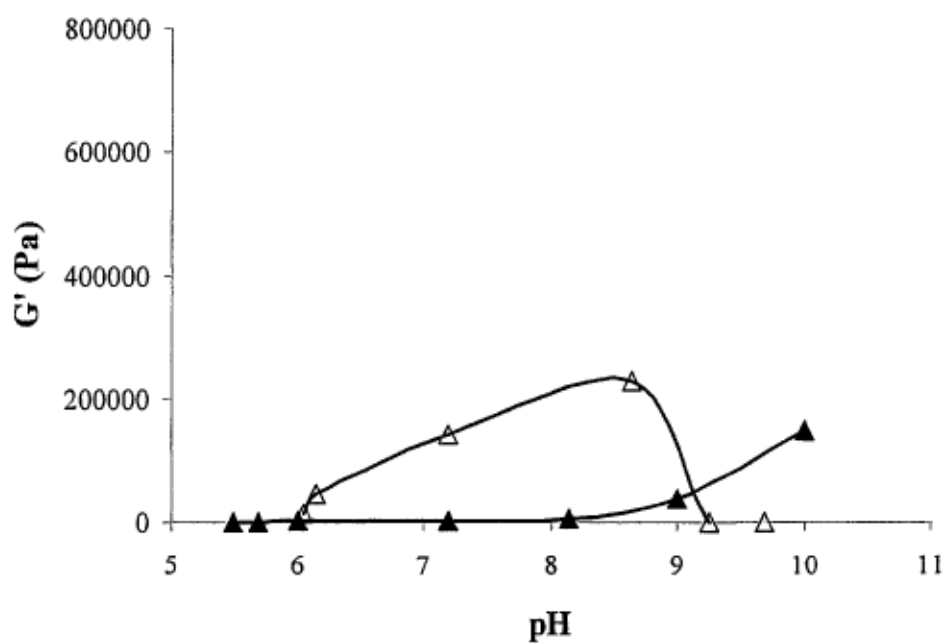


Figure 5-56 : Même chose que pour la Figure 5-54 mais avec Li^+ comme contre-ion, (Δ) $I=5 \cdot 10^{-4}$ M et (▲) $I=7 \cdot 10^{-3}$ M LiCl.

On voit donc bien par ces mesures de G' que le Ti_{100} ne se comporte pas comme le Tronox, ce qui n'était pas flagrant en comparant seulement les mesures de seuil de contrainte. Ici aussi, en calculant le rapport G'/G'' (cf. Annexe 2), on trouve que le caractère de la suspension est élastique, peu importe le contre-ion. Toutefois, ce caractère élastique semble plus prononcé pour TMA^+ et Na^+ que pour Li^+ . Finalement, quel que soit le contre-ion, G'/G'' est beaucoup plus élevé dans le cas du Tronox que pour le Ti_{100} surtout avec Li^+ .

Finalement, que ce soit pour le seuil de contrainte ou pour le module d'élasticité, c'est encore la nature du contre-ion associé à la particule qui est le facteur responsable des propriétés rhéologiques de ces suspensions.

5.4.2.4 Colorimétrie

Les résultats de colorimétrie effectuée sur des films 5 % m/m en pigment Bayer et 95 % m/m en polyvinylalcool (PVA) sont présentés dans la figure 5-57. Deux forces ioniques ont été étudiées, $I=2.10^{-3}$ M et $I=1.10^{-2}$ M, et Li^+ , Na^+ et TMA^+ ont été utilisés comme contre-ion à un pH moyen de 8,5. A titre de comparaison, les valeurs de seuil de contrainte obtenues dans les mêmes conditions sont reportées dans le tableau 5-5.

De façon générale, à même force ionique, pour des pH très similaires, la blancheur est croissante dans le sens $Li^+ < Na^+ < TMA^+$. Cette séquence est la même que celle trouvée pour les seuils de contrainte à ces pH (cf. tableau 5-5) et c'est l'inverse de celle trouvée pour la densité de charge de surface (cf. 5.2.3.1).

D'autre part, pour un même contre-ion, l'augmentation de I diminue cette blancheur. Si on observe les courbes de rhéologie aux pH de réalisation de ces films (cf. 5.4.2.3.1), on s'aperçoit que l'augmentation de I augmente le seuil de contrainte, indiquant ainsi une moins bonne dispersion des pigments à l'intérieur de la suspension.

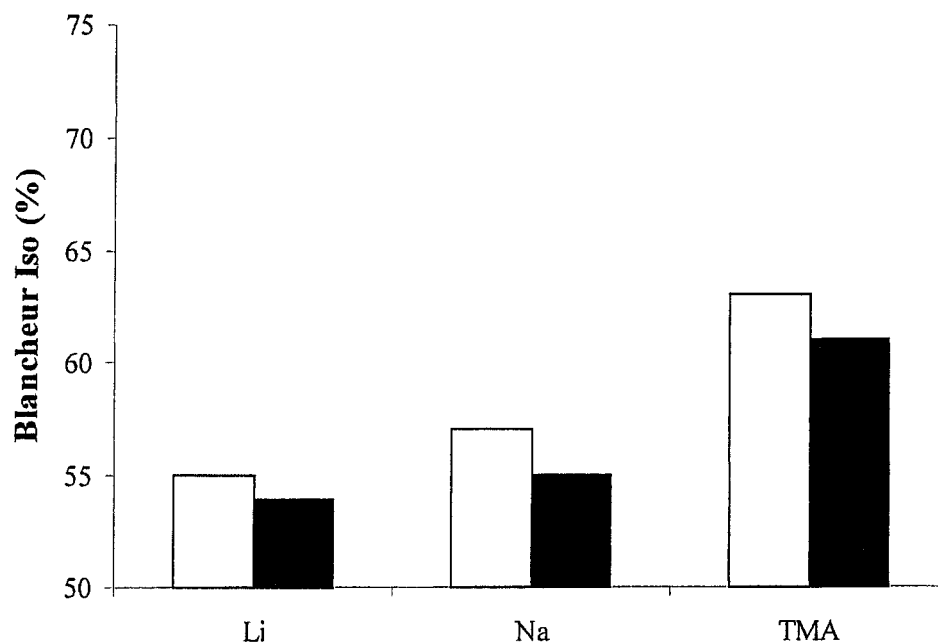


Figure 5-57 : Pourcentage de blancheur ISO (+/- 1%) sur des films 5 % m/m en pigment, 95 % m/m en PVA, pH~8,5. Les barres vides sont pour $I=2.10^{-3}$ M et les pleins pour $I=1.10^{-2}$ M.

Tableau 5-5 : Comparaison entre τ_y (cf. 5.4.2.3.1) et blancheur ISO pour des suspensions de Tronox ($\phi = 0,38$) pour différents I et pH~8,5.

	$I=2.10^{-3}$ M		$I=1.10^{-2}$ M	
	τ_y (+/- 5 Pa)	Blancheur ISO (+/-1 %)	τ_y (+/- 5 Pa)	Blancheur ISO (+/- 1%)
TMA	15	63	20	61
Na	40	57	50	55
Li	60	55	70	54

D'après le tableau 5-5, il semble y avoir une apparente corrélation entre blancheur et seuil de contrainte ; plus le seuil de contrainte est élevé, moins la blancheur est élevée. À ces pH et I , le seuil de contrainte suit la même séquence que la blancheur, ce qui n'est pas le cas pour les dosages de contre-ions. En effet, ils ont montré que l'augmentation de I augmentait la densité de surface en contre-ion (cf. 5.2.3.1), donnant toujours la séquence inverse de celle trouvée pour la blancheur. Il semblerait donc qu'une mauvaise dispersion des pigments à l'intérieur du *slurry* entraîne une mauvaise dispersion de ceux-ci à l'intérieur des films minces et que cela soit relié au τ_y et non à la densité de surface de contre-ions (I).

5.4.3 Avec X-PAA adsorbé

5.4.3.1 Rhéologie

Les études rhéologiques ont aussi été menées en présence de X-PAA à un $\Gamma = 0,5 \text{ mono.nm}^{-2}$, dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe précédent. Seuls les résultats de seuil de contrainte et de module d'élasticité sont présentés (les autres donnant le même type d'information). Les résultats obtenus pour le seuil de contrainte sont présentés dans les figures 5-58 à 5-60 respectivement pour TMA^+ , Na^+ et Li^+ .

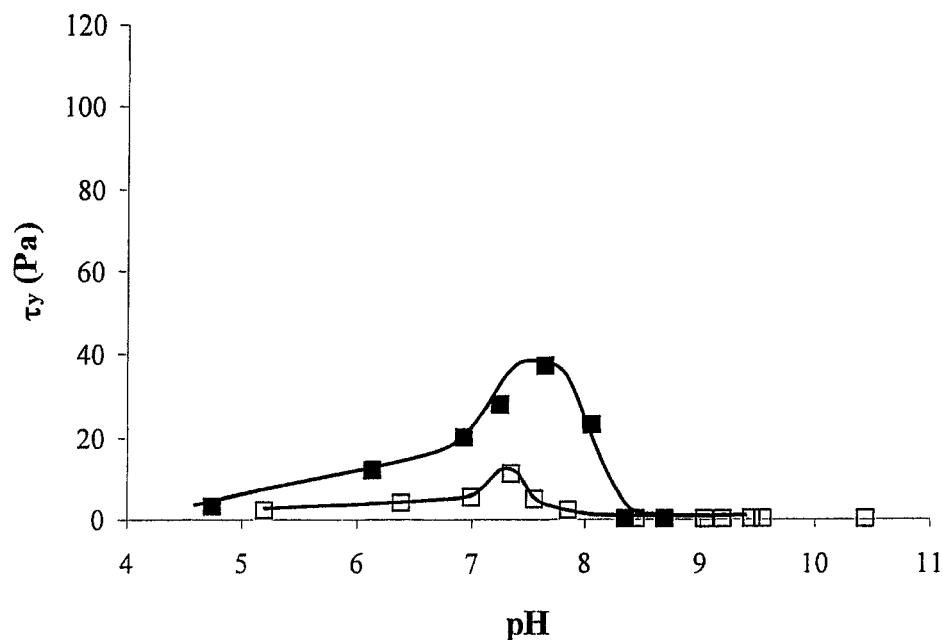


Figure 5-58 : Seuil de contrainte de (+/- 5 Pa) suspensions à 70 % m/m ($\phi = 0,38$) en pigment Tronox avec 0,5 monomère/nm² de TMA-PAA adsorbé, (□) $I=2.10^{-3}$ M et (■) $I=1.10^{-2}$ M TMACl.

De façon générale, quel que soit le contre-ion et quelle que soit I , les courbes ont la même forme parabolique et toutes possèdent un $\tau_{y,max}$, ce qui se retrouve aussi dans d'autres études [32,103]. On note aussi que ce $\tau_{y,max}$ est toujours croissant dans l'ordre $TMA^+ \ll Na^+ < Li^+$, comme c'était déjà le cas sans X-PAA adsorbé, et qu'il augmente avec I quel que soit le contre-ion utilisé. Pour TMA^+ , l'augmentation de I décale légèrement le pH correspondant à $\tau_{y,max}$ vers des pH plus basiques, il passe de pH=7,2 à pH=7,5. Pour Na^+ et Li^+ l'augmentation de I décale ce pH vers des pH plus acides ; pour Na^+ il passe de pH=8 à pH=7,6, et pour Li^+ il passe de pH=8,5 à pH=7,4.

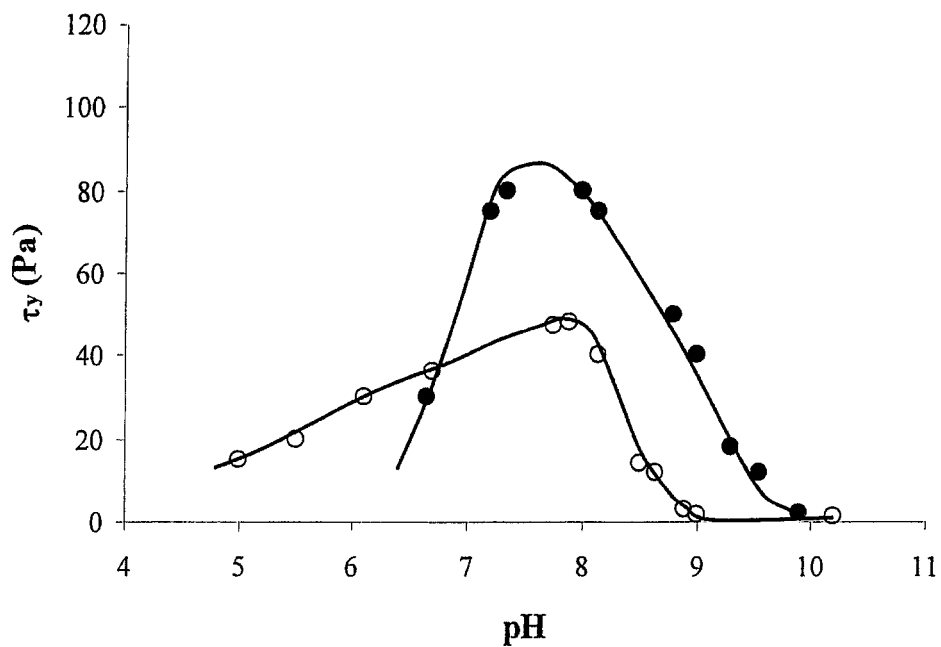


Figure 5-59 : Même chose que pour la Figure 5-58 Mais avec Na-PAA, (○) $I=2.10^{-3}$ M et (●) $I=1.10^{-2}$ M NaCl.

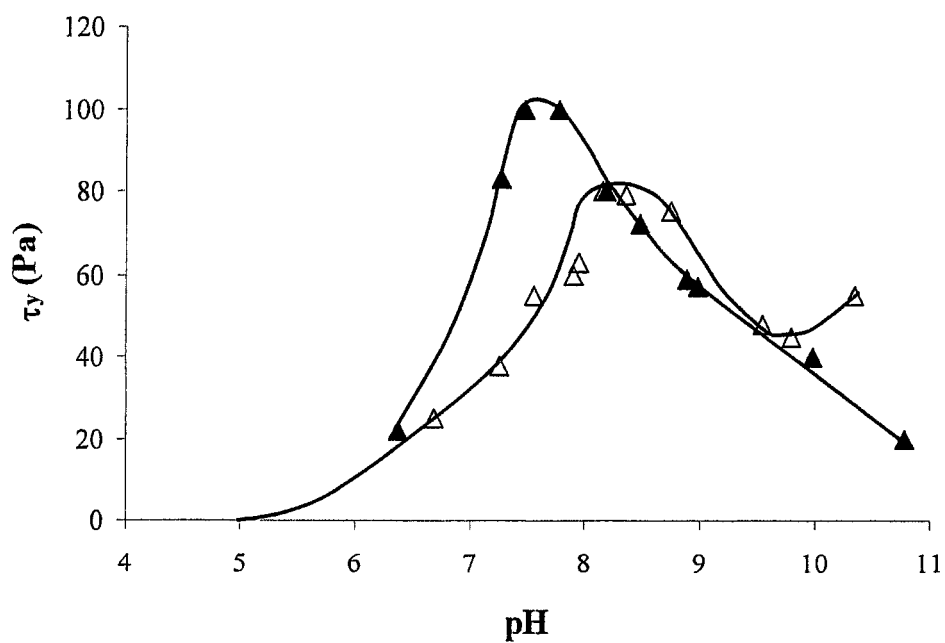


Figure 5-60 : Même chose que pour la Figure 5-58 mais avec Li-PAA, (Δ) $I=2.10^{-3}$ M et (▲) $I=1.10^{-2}$ M LiCl.

Il apparaît donc ici encore que la nature du contre-ion associé au polyélectrolyte influence le seuil de contrainte de ces suspensions, et cette fois encore l'augmentation de la force ionique creuse la différence entre TMA^+ et les deux autres contre-ions. En comparant pour un contre-ion donné et une force ionique identique, l'adsorption de X-PAA décale le seuil de contrainte maximum vers des pH plus acides. Ce comportement est observé aussi ailleurs [32,103] lorsque des polyanions sont adsorbés sur des surfaces minérales.

Les résultats obtenus pour les modules d'élasticité sont présentés dans les figures 5-61 à 5-63 respectivement pour TMA^+ , Na^+ et Li^+ . Quelques différences apparaissent par rapport aux courbes précédentes, mais dans l'ensemble l'allure de celles-ci est la même. De façon générale, quel que soit le contre-ion et quelle que soit I , chaque courbe présente un G'_{max} , et celui-ci est toujours croissant dans l'ordre $\text{TMA}^+ \ll \text{Na}^+ < \text{Li}^+$, comme c'était déjà le cas pour $\tau_{y,max}$.

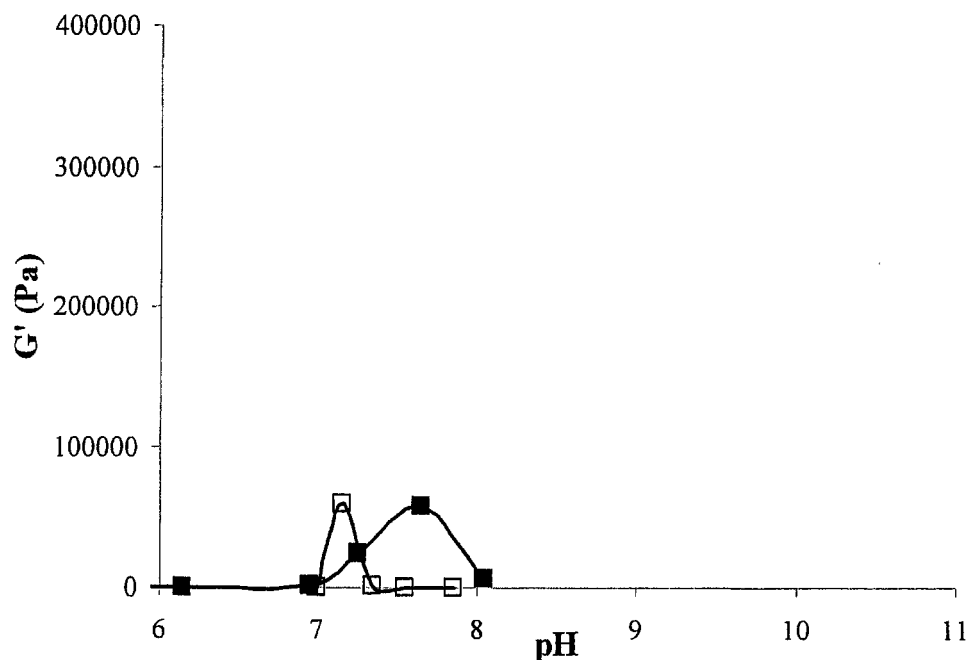


Figure 5-61 : Module d'élasticité G' ($\pm 10^4$ Pa) de suspensions à 70 % m/m ($\phi = 0,38$) en pigment Tronox avec 0,5 monomère/nm² de TMA-PAA adsorbé, (\square) $I=2.10^{-3}$ M et (\blacksquare) $I=1.10^{-2}$ M TMACl.

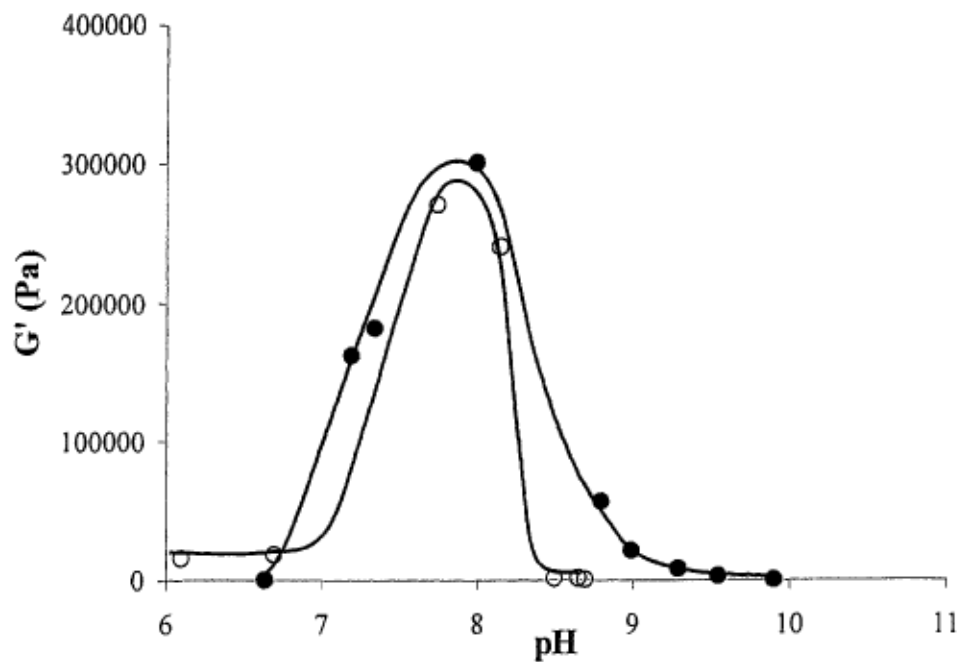


Figure 5-62 : Même chose que pour la Figure 5-61 mais avec Na-PAA, (\circ) $I=2.10^{-3}$ M et (\bullet) $I=1.10^{-2}$ M NaCl.

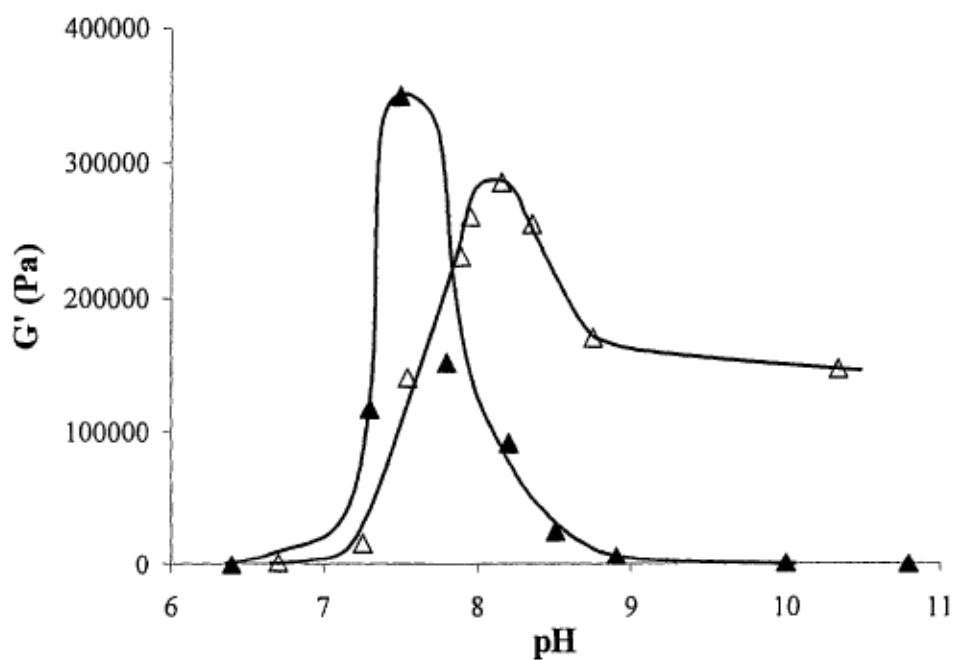


Figure 5-63 : Même chose que pour la Figure 5-61 mais avec Li-PAA, (Δ) $I=2.10^{-3}$ M et (\blacktriangle) $I=1.10^{-2}$ M LiCl.

L'augmentation de I pour Na^+ et Li^+ augmente la valeur de ce G'_{max} , cette augmentation étant beaucoup plus importante pour Li^+ . Pour Na^+ , l'augmentation de I a plutôt tendance à élargir la courbe sans pour autant déplacer le pH du G'_{max} comme c'était le cas avec le seuil de contrainte. Pour TMA^+ , il n'y a pas de différence de G'_{max} entre les deux forces ioniques, l'élévation de I ne fait qu'élargir la courbe et la déplace vers des pH plus basiques. Il n'y a que pour Li^+ où la translation de pH est la même que pour le seuil de contrainte, et c'est seulement avec ce contre-ion à I élevée que la courbe présente un plateau entre pH 8,5 et 10. Bien que l'exploitation de ces G' soit moins évidente, il ressort encore de ces expériences que la nature du contre-ion est un paramètre influant grandement sur cette propriété.

Comme dans le cas des expériences rhéologiques sans X-PAA adsorbé, le rapport G'/G'' est supérieur à 1, indiquant que la suspension possède encore un caractère élastique. Ce caractère élastique est toutefois augmenté avec Na^+ et Li^+ mais pas avec TMA^+ comparativement aux expériences sans X-PAA adsorbé.

Finalement, comme c'était le cas sans X-PAA adsorbé, on voit que dans les conditions expérimentales de cette étude, la nature du contre-ion associé au polyélectrolyte adsorbé est un facteur important, voir même le plus influent, pour les propriétés rhéologiques de ces suspensions.

5.4.3.2 Colorimétrie

Les résultats de colorimétrie effectuée sur des films 5% m/m en pigment Bayer, 95 % m/m en PVA avec 0,5 de monomère de X-PAA adsorbé par nm^2 sont présentés dans la figure 5-64. Deux forces ioniques ont été étudiées, $I=2.10^{-3}$ M et $I=1.10^{-2}$ M, et Li^+ , Na^+ et TMA^+ ont été utilisés comme contre-ion pour un pH moyen de 8,5.

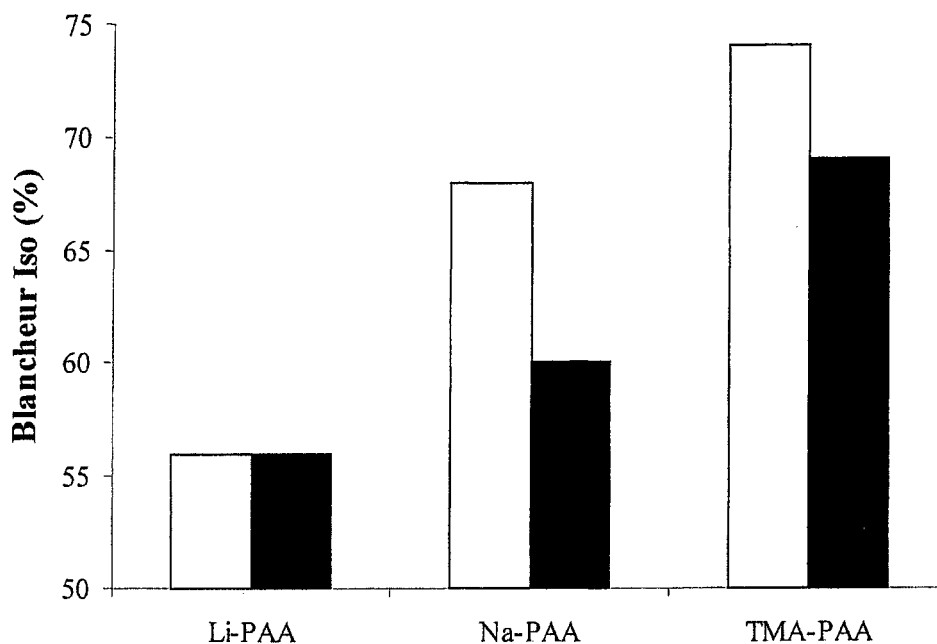


Figure 5-64 : Pourcentage de blancheur ISO (+/- 1%) sur des films 5 % m/m en pigment, 95 % m/m en PVA avec 0,5 de monomère/nm² de X-PAA adsorbé, pH~8,5. X : Li⁺, Na⁺ et TMA⁺. Les barres vides sont pour $I=2.10^{-3}$ M et les pleins sont pour $I=1.10^{-2}$ M.

Comme pour la colorimétrie sans polymère adsorbé (cf. 5.4.2.4), la blancheur suit la même séquence : peu importe I , celle-ci est croissante dans le sens $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ \ll \text{TMA}^+$. D'autre part, pour un même contre-ion, augmenter I revient à diminuer la blancheur, sauf pour Li-PAA. Les pigments sont donc présumément mieux dispersés à l'intérieur du film avec TMA-PAA qu'avec les deux autres dispersants. De plus, si on compare ces valeurs de blancheur aux valeurs de seuil de contraintes obtenues aux même pH (cf. tableau 5-6), on s'aperçoit, comme pour la colorimétrie sans polyélectrolyte, que la séquence suit le même ordre que ces seuils de contrainte, à savoir: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{TMA}^+$.

Tableau 5-6 : Comparaison entre τ_y (cf. 5.4.3.1) et blancheur ISO pour des suspensions de Tronox ($\phi = 0,38$) avec 0,5 monomère de X-PAA adsorbé par nm^2 pour différents I et $\text{pH} \sim 8,5$.

	$I=2.10^{-3} \text{ M}$		$I=1.10^{-2} \text{ M}$	
	τ_y (+/- 5 Pa)	Blancheur ISO (+/- 1 %)	τ_y (+/- 5 Pa)	Blancheur ISO (+/- 1 %)
TMA-PAA	>5	74	10-15	69
Na-PAA	15-20	68	45	60
Li-PAA	60	56	60	56

Finalement, peu importe I et le contre-ion, on remarque que cette blancheur semble être plus importante en présence de dispersant pour un même contre-ion. Cela semble normal étant donné que cet adjuvant est employé dans ce but. De plus, c'est toujours avec TMA que cette blancheur est la plus importante. Une fois de plus, il apparaît que l'état de dispersion des pigments, que cela soit à l'intérieur du *slurry* ou dans un film mince, est dépendant de la nature du contre-ion et qu'il existe une corrélation entre seuil de contrainte et blancheur ISO.

CHAPITRE 6 - DISCUSSION

L'originalité de cette étude résidait dans les objectifs qu'elle visait à atteindre et la façon d'y parvenir. Cette approche visait les objectifs suivants :

- Caractériser les propriétés électrostatiques (Z^{str} , Z^{eff}) de l'acide polyacrylique (PAA) en fonction du pH, de la force ionique, de la présence de cations monovalents et de cations divalents.
- Caractériser les surfaces de pigments avec ou sans polyélectrolytes adsorbés.
- Déterminer l'influence de la nature du contre-ion de surface sur la dispersion des particules en milieu concentré et en films minces.
- Corréler les paramètres de surface des pigments avec leur état de dispersion en milieu concentré et en film mince à partir de mesures de rhéologie, de granulométrie, de sédimentométrie et de mesures optiques.

La caractérisation du polyélectrolyte a été réalisée afin de voir si celui-ci allait réellement apporter une stabilisation électrostatique (répulsion électrostatique et barrière stérique). En effet, ce type d'adjuvant est utilisé en industrie afin d'éviter l'agrégation des particules qui survient aux pH imposés par les procédés de fabrication (pH 7-9). La caractérisation des différents pigments a été menée dans le but de déterminer quels étaient les paramètres importants influençant les propriétés de surface de ces particules (nature de la surface, pH, I , nature du contre-ion) à partir de particules ayant une taille et une morphologie moyennes identiques. Ces propriétés de surface sont importantes car ce sont elles qui gèrent les interactions entre particules mais aussi celles avec le polyélectrolyte. Ces interactions pigment/polyélectrolyte ont aussi été caractérisées par la suite avec les isothermes d'adsorption. Finalement, la caractérisation des interactions pigment/pigment avec ou sans X-PAA adsorbé permet de mettre en évidence les paramètres qui sont réellement responsables de la bonne dispersion des pigments aussi bien dans le *slurry* que dans le film mince. On est ainsi capable de relier toutes ces

différentes propriétés de surface aux propriétés d'application obtenues (sédimentométrie, processabilité, blancheur). Ce dernier chapitre est donc consacré à la synthèse de tous les résultats présentés précédemment afin de mettre en avant les points importants et nouveaux que cette étude peut apporter.

6.1 Caractérisation des propriétés électrostatiques du X-PAA

Grâce à l'utilisation de la compression osmotique, il a été possible d'élucider plusieurs points importants comme l'influence du pH, de I , des contre-ions monovalents et des divalents sur la charge effective, et donc sur les propriétés électrostatiques du PAA.

L'utilisation de Li^+ , Na^+ et TMA^+ comme contre-ions monovalents a permis de mettre en évidence trois points importants :

1 – La saturation de Z^{eff} , prédite par la théorie de la condensation ionique [7,23,142], a été observée quel que soit le contre-ion, la figure 5-7 illustrant bien cette constatation.

2 – L'augmentation de Z^{eff} quand C_p tend vers 0 ainsi que sa saturation quand C_p augmente ont aussi été observées. Comme l'a montré la figure 5-7, les résultats pour Na-PAA à pH 9 coïncident qualitativement avec les prévisions de la théorie de la condensation ionique et ceci pour une large concentration en chaîne de polymère. Un tel comportement est prédit [7,23,142] et observé avec les colloïdes [124,125]. Il semble même que ce comportement soit commun pour toutes espèces chargées peu importe que ce soit un polymère, un colloïde minéral, une micelle, un latex, etc.

3 – Cette même figure 5-7 montre aussi que Z^{eff} est insensible à la nature du contre-ion monovalent. Grâce à ces mesures de pression osmotique, on peut dire que l'interaction présente entre le contre-ion monovalent et le groupement fonctionnel acrylate est purement électrostatique. D'autres études de conductimétrie, de calorimétrie, de dilatométrie et d'osmométrie réalisées sur le X-PAA avec $X^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{TMA}^+$ sont aussi arrivées aux mêmes conclusions. Elles n'ont montré aucune preuve d'interaction spécifique avec le polymère ionisé alors que Ca^{2+} et Ba^{2+} donne lieu à une forte interaction spécifique [67,140,141,169-171], interaction spécifique discutée par la

suite. Il est aussi apparu que les contre-ions monovalents restaient hydratés, même ceux formant des paires d'ions avec le groupement fonctionnel alors que Ca^{2+} et Ba^{2+} se déshydrataient lors de leur interaction avec le PAA [170,172]. Finalement, ces études en arrivent à la même conclusion que nous ; pour un pH donné, peu importe la nature du contre-ion monovalent, la charge effective du X-PAA est la même. Cette constatation confirme l'hypothèse de départ de la théorie de la condensation ionique qui considère les contre-ions comme des charges ponctuelles sans aucune distinction particulière. De ce fait, les propriétés électrostatiques du X-PAA devraient rester les mêmes peu importe le contre-ion utilisé. Par conséquent, si ces conclusions sont encore valables lorsque le X-PAA est adsorbé à la surface de la particule et si Li-PAA, Na-PAA et TMA-PAA montrent des propriétés de dispersion différentes, on peut présumer que celles-ci ne seront pas dues aux propriétés électrostatiques de ces mêmes polyélectrolytes.

Pour ce qui est des divalents utilisés comme contre-ion (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), leur effet n'est pas le même. Déjà les mesures de turbidité, reportées dans la figure 5-8, ont montré qu'il existait une interaction spécifique entre r_c et le contre-ion divalent utilisé, et que cette relation pouvait être corrélée à l'énergie d'hydratation du divalent. En effet, l'amplitude de cette énergie d'hydratation est croissante dans le sens $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ [172,173]. De ce fait, des trois cations, Ba^{2+} devrait être le cation le plus facile à déshydrater et donc le plus facile à complexer sur la fonction acrylate, précipitant ainsi le polymère. La même tendance s'applique aux deux autres cations, ce qui permet d'expliquer les valeurs de r_c trouvées pour les trois cations ($r_c \text{Mg}^{2+} > r_c \text{Ca}^{2+} > r_c \text{Ba}^{2+}$). La différence de r_c pour Ca^{2+} trouvée dans cette étude par rapport à d'autres [95] peut être expliquée par la différence de M_w du Na-PAA utilisé. En effet, plus grande est la masse moléculaire du Na-PAA, plus petit devrait être le r_c [174].

Un autre point intéressant de cette étude de turbidité est le fait qu'avec Ca^{2+} et Ba^{2+} , une neutralisation complète ($r < 0,5$) des groupements fonctionnels n'est pas nécessaire pour que la précipitation du polyélectrolyte débute. D'un autre côté, Mg^{2+} semble tellement hydraté que la précipitation ne commence que lorsque les groupements fonctionnels du polymère sont sursaturés en Mg^{2+} ($r_c > 0,5$). En effet, une forte énergie d'hydratation devrait diminuer la tendance pour cet ion à former un précipité Mg-polyacrylate, une plus forte pression « ionique » (concentration) est ainsi nécessaire pour

induire une désolvatation et forcer la précipitation. Toutefois, il est clairement montré ailleurs [57] que même si les ions divalents comme Mg^{2+} ne sont pas déshydratés par la fonction carboxylate à faible $r X^{2+}/c_p$, ils restent proches de ce groupement fonctionnel comme contre-ions hydratés. Ils ne sont pas considérés comme libres en solution, même pour des $r X^{2+}/c_p$ inférieur à 0,3.

La nature de l'ion divalent semble affecter la valeur de Z^{eff} , mais il ne semble pas exister de relation aussi simple que pour la turbidité. On ne peut pas relier directement le classement de ces divalents dans la table périodique, autrement dit leur énergie d'hydratation avec leur capacité à réduire Z^{eff} . Même si Ba^{2+} , qui possède la plus faible énergie d'hydratation, est quand même le cation le plus perturbateur, on ne peut trouver de relation simple entre Z^{eff} et l'apparition d'un précipité. Ce qui semble s'appliquer pour Ba^{2+} ne fonctionne pas pour les deux autres. En effet, avec lui, l'apparition d'un précipité semble liée à la chute de Z^{eff} , mais avec Mg^{2+} , lorsque Z^{eff} tend vers 0, aucun précipité n'est détectable (cf. figure 5-9). La relation entre Z^{eff} et la complexation du polyélectrolyte, autrement dit sa précipitation, n'est donc pas seulement due à l'énergie d'hydratation du contre-ion. Quel que soit l'ion divalent utilisé, son effet sur Z^{eff} est néfaste comparativement aux ions monovalents à pH 9. Il n'y a qu'avec Ca^{2+} ou il faut atteindre $r = X^{2+}/c_p = 0,33$ pour que son effet se fasse ressentir sur la charge effective et ainsi la diminue de façon significative. Chose intéressante, pour $r = 0,33$ et $Z^{eff} = 0$ avec Mg^{2+} , la pression osmotique expérimentale peut être parfaitement déterminée grâce aux termes entre parenthèse dans l'Eq. 21, c'est à dire sans l'aide d'aucun paramètre ajustable. Si ce résultat n'est pas fortuit, cela voudrait dire que Mg^{2+} ne perturbe pas la conformation du polymère (au moins pour cette valeur de r) et de ce fait, Mg^{2+} serait condensé mais pas complexé avec le groupement fonctionnel acrylate, donnant ainsi lieu à un composé Mg-PAA fortement hydraté et neutre. Une telle explication est compatible avec la forte énergie d'hydratation de Mg^{2+} . En utilisant les mêmes arguments avec Ba^{2+} , l'interaction de celui-ci avec les groupements fonctionnels du polymère semble très néfaste pour ce dernier car il n'y a pas moyen de corrélérer la pression osmotique expérimentale avec l'Eq. 21 lorsque $Z^{eff} = 0$; dans ces conditions, la pression osmotique expérimentale est toujours plus faible que celle calculée avec l'Eq. 21. Ceci voudrait dire que le paramètre de Flory-Huggins (χ) et/ou le volume exclu v dépendent de la valeur de

r avec Ba^{2+} . Une telle dépendance est beaucoup moins prononcée avec Mg^{2+} , et la situation est intermédiaire avec Ca^{2+} .

Comme l'a montré la figure 5-12, la force ionique augmente la valeur de Z^{eff} . Ceci peut être expliqué par l'augmentation de l'écrantage au fur et à mesure que I augmente. De ce fait, la portée des interactions électrostatiques répulsives entre deux charges voisines diminue et plus de contre-ions peuvent ainsi se « décondenser ». D'après les résultats, cette « décondensation » devient détectable pour des longueurs de Debye $\kappa^{-1} < 3$ nm. Bien entendu, cette décondensation va engendrer une augmentation de Z^{eff} , mais d'un autre côté, κ^{-1} va diminuer quand I augmente ; un effet compense donc l'autre et Z^{eff} devient alors proportionnelle à κ^{-1} pour $\kappa a \gg 1$ [7]. Cette relation entre Z^{eff} et κ pour $\kappa a \gg 1$ est représentée dans la figure 6-1.

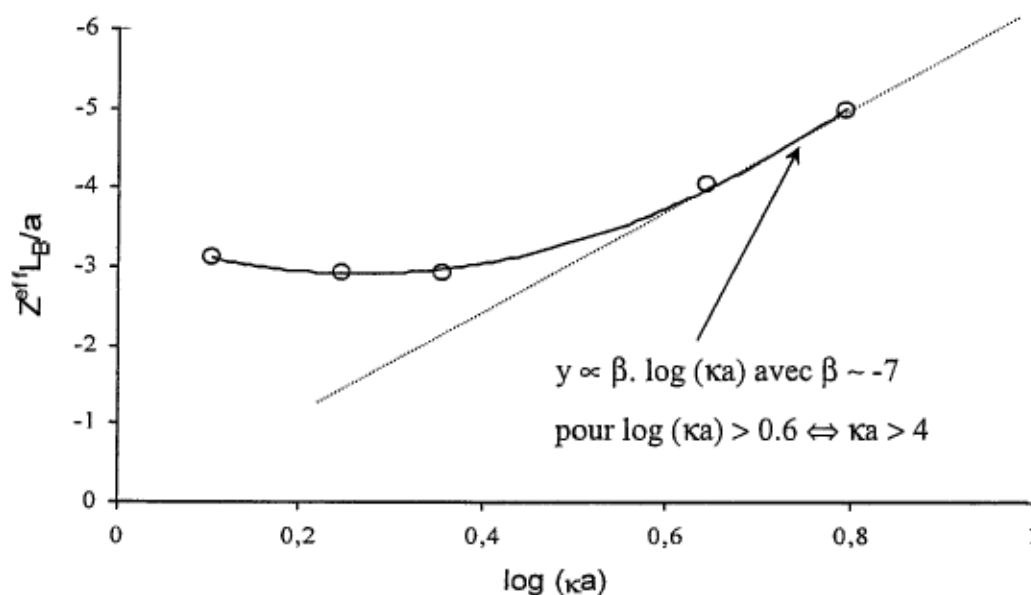


Figure 6-1 : $Z^{eff}=f(\kappa a)$ échelle semi-logarithmique. Avec κ l'inverse de la longueur de Debye (nm), a rayon du polymère et L_B la longueur de Bjerrum (0,70 nm à 298°K), $C_p = 2,5 \cdot 10^{-4}$ M et pH=8.

Cette figure est très similaire à celle prédite par « l'hypernetted chain model » (cf. Fig. 11 de la réf. [7]). Le sens physique et pratique de cette relation entre κ et Z^{eff} serait

que toute augmentation de la charge du polymère provenant de l'addition de sel, dans l'intention d'augmenter les interactions électrostatiques entre un polymère chargé et une surface chargée, par exemple, est compensée par l'écrantage du polymère, sauf si $\kappa a > 4$ (cf. figure 6-1). En d'autres termes, l'addition de sel augmente la charge mais opère de la sorte raccourcit la portée des interactions électrostatiques (sauf si κa est > 4).

Finalement, si toutes ces constatations sont encore valable une fois le polyélectrolyte adsorbé à la surface de la particule, la stabilisation que celui-ci peut apporter au complexe polyélectrolyte-particule devrait être due plus à un phénomène stérique qu'électrostatique.

6.2 Caractérisation des différents pigments

6.2.1 M.E.T., E.S.C.A. et Granulométrie

Les résultats du M.E.T. (cf. 5.2.2.1) réalisés sur les trois pigments ont montré qu'ils étaient polydisperses en taille et que leur forme de base était celle du TiO_2 rutile (polygone). Ces photographies ont aussi montré que le Tronox et le Ti_{Al} possédaient un dépôt similaire d'une épaisseur de l'ordre de 3 à 5 nm, que le Ti_{Al} était représentatif du Tronox et qu'on était en présence de surfaces différentes entre ces deux derniers pigments et le Ti_{100} .

Les résultats d'E.S.C.A. (cf. 5.2.2.2) ont confirmé la présence d' Al_2O_3 à la surface du Tronox et du Ti_{Al} , dépôt qui a été assimilé à de l'alumine hydratée [151,152]. Malgré le léger pic d'alumine présent pour le Ti_{100} , la surface de celui-ci est bien considérée comme une surface d'oxyde de titane.

Finalement, la granulométrie (cf. 5.2.2.3) a confirmé une légère polydispersité des pigments ($\text{Tronox} > \text{Ti}_{\text{Al}} > \text{Ti}_{100}$) et a permis de montrer que leur taille moyenne était la même et se situait autour de 0,3 μm . Tous ces résultats permettent de dire que si des différences apparaissent dans les propriétés électrostatiques, rhéologiques et sédimentométriques de ces pigments cela ne pourra provenir que de la nature de leur

surface (alumine hydratée, TiO_2 , A_S , N_S , groupements de surface) [25,175,176] car tous ont la même forme, la même masse volumique et la même distribution en taille. De plus, cela confirme bien l'importance du Ti_{Al} et du Ti_{100} pour simplifier l'exploitation des résultats.

6.2.2 Modélisation des sites de surface

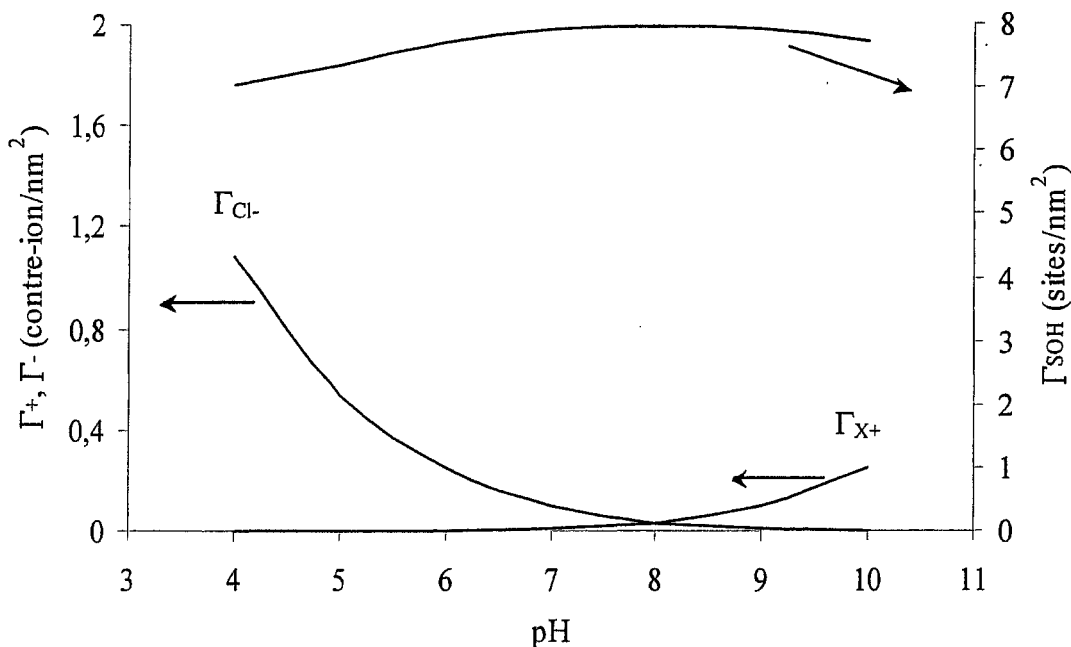
En se basant sur le modèle 2-pK (cf. 2.3.1) et grâce aux Eq. 5 à 8, les densités de surface des sites neutres $\Gamma_{\text{=S-OH}}$, des sites positifs $\Gamma_{\text{=S-OH}_2^+ + \text{Cl}^-} + \Gamma_{\text{=S-OH}_2\text{Cl}}$, et négatifs $\Gamma_{\text{=S-O}^- + \text{X}^+} + \Gamma_{\text{=S-OX}}$ ont été calculées avec le programme de résolution des équilibres multiples MINTEQ (cf. Annexe 1), en présence d'un électrolyte indifférent comme TMACl, aussi bien pour une surface d'alumine (Tronox et Ti_{Al}) qu'une surface TiO_2 (Ti_{100}). La valeur des pK pour chaque équation ainsi que le nombre de site.nm⁻² (N_S) ont été pris d'après la référence [56], respectivement pour chaque type de surface. La densité de surface des contre-ions négatifs Γ_{Cl^-} et positifs Γ_{X^+} correspondant à ces sites de surface est ainsi représentée dans la figure 6-2 dans le cas du Tronox, les courbes pour le Ti_{Al} et le Ti_{100} sont similaires. X^+ (TMA^+) et Cl^- étant des électrolytes indifférents, $\Gamma_{\text{=S-OH(XCl)}} = 0$ et les Eq. 10 et 11 deviennent alors :

$$\Gamma_{\text{Cl}^-} = \Gamma_{\text{=S-OH}_2^+ + \text{Cl}^-} + \Gamma_{\text{=S-OH}_2\text{Cl}} \quad \text{Eq. 39}$$

$$\Gamma_{\text{X}^+} = \Gamma_{\text{=S-O}^- + \text{X}^+} + \Gamma_{\text{=S-OX}} \quad \text{Eq. 40}$$

Comme il a été mentionné au paragraphe 4.2.3, cette méthode de titration peut mesurer séparément la contribution des sites négatifs et positifs, mais elle ne peut pas faire la différence entre =S-OH_2^+ et $\text{=S-OH}_2\text{Cl}$, et entre =S-O^- et =S-OX . Les courbes ainsi réalisées (cf figure 5-20, 5-23 et 5-26), dans le cas d'un électrolyte indifférent

comme TMACl, montrent une très bonne corrélation entre la modélisation et les résultats expérimentaux, ceci pour les trois pigments.



**Figure 6-2 : Densités de surface, $\Gamma_{Cl^-} = \Gamma_- = \Gamma_{=S-OH_2^+Cl^-} + \Gamma_{=S-OH_2Cl}$,
 $\Gamma_{X^+} = \Gamma_+ = \Gamma_{=S-O^-X^+} + \Gamma_{=S-OX}$ et $\Gamma_{=S-OH}$ en fonction du pH
à $I=2.10^{-3}$ M calculées avec MINTEQA (modèle 2-pK)
pour une surface alumine.**

Pour calculer cette densité de surface en contre-ions négatifs Γ_{Cl^-} et positifs Γ_{X^+} , il faut utiliser les Eq. 39 et 40 dans le cas d'un électrolyte indifférent. Si par contre il existe une interaction spécifique des ions avec la surface, il faut utiliser les Eq. 10 et 11. Dans ce dernier cas, $\Gamma_{=S-OH(XCl)}$ devient alors supérieur à zéro. D'après cette figure 6-2, $\Gamma_{=S-OH}$ est quasiment indépendante du pH sur la quasi-totalité du domaine de pH testé. Ainsi, s'il y a adsorption spécifique, $\Gamma_{=S-OH(XCl)}$ devrait être pratiquement constant sur le domaine de pH expérimental. La valeur correspondante peut être calculée

expérimentalement aux pH extrêmes : à faible pH, $\Gamma_{\equiv S-O^-X^+}$ et $\Gamma_{\equiv S-OX}$ deviennent nulles et par conséquent Γ_{X^+} tend vers $\Gamma_{\equiv S-OH(XCl)}$. À fort pH, $\Gamma_{\equiv S-OH_2Cl}$ et $\Gamma_{\equiv S-OH\ddagger Cl^-}$ valent zéro ce qui implique que Γ_{Cl^-} tend vers $\Gamma_{\equiv S-OH(XCl)}$ (cf. Eq. 10 et 11). En d'autres termes, la densité de surface des cations à faible pH devrait avoir la même valeur non nulle que celle prise par la densité de surface des anions à fort pH lorsqu'il y a adsorption spécifique. Cette tendance est observée expérimentalement pour les trois pigments, et elle montre clairement la présence de sites de surface $\equiv S-OH(X^+Cl^-)$ avec X^+ : Na^+ et Li^+ . Par conséquent l'adsorption spécifique de Li^+ et Na^+ avec les sites de surface $\equiv S-OH$ donne lieu à une densité $\Gamma_{\equiv S-OH(XCl)}$ différente de zéro sur tout le domaine de pH étudié.

Du fait de l'adsorption spécifique de Na^+ et Li^+ sur la surface de ces trois pigments, les « constantes » d'équilibres pour les Eq. 5 à 8 ne sont dès lors plus des constantes. Celles-ci dépendent de la nature du contre-ion et de I . Lors de ces modélisations, les quatre pK ont été ajustés de façon à modéliser au mieux les résultats expérimentaux. De ce fait, la corrélation entre modélisation et expérience n'est point surprenante. De plus, l'Eq. 9 a dû être ajoutée au système d'équation afin de tenir compte de cette adsorption spécifique de Li^+ et Na^+ . Ici encore le pK de cet équilibre a été choisi arbitrairement pour que la corrélation soit la meilleure possible entre résultats et théorie.

Cette adsorption spécifique, observée expérimentalement, indique que les modèles classiques d'équilibres de surface ne peuvent être utilisés comme modèles universels pour décrire l'interaction d'une espèce chargée avec une surface chargée à partir de constantes d'équilibres thermodynamiques. En effet, ils ne peuvent tenir compte adéquatement de cette adsorption spécifique. D'autres modèles, qualitatifs cette fois, peuvent être utilisés pour expliquer les résultats. Les deux modèles principaux sont : le modèle de la couche d'hydratation et le modèle *structure making/structure breaking* qui ont été décrit respectivement dans les paragraphes 3.2.5.1 et 3.2.5.2. Ces deux modèles sont souvent mis en opposition dans la littérature [11,12,26,27,33-35] mais ils semblent être relativement voisins en ce sens que le modèle de la couche d'hydratation est un cas particulier du modèle *structure making/structure breaking* (S.M.S.B.).

En effet, d'après le modèle S.M.S.B., pour des raisons entropiques, un ion à caractère *structure maker* en présence d'une surface de même caractère engendre l'adsorption

spécifique de celui-ci sur cette surface. Rappelons que le caractère de chaque ion est déterminé par son enthalpie d'hydratation (cf. 3.2.5.2). D'après le tableau 3-1, les enthalpies d'hydratation des contre-ions utilisés sont croissantes dans l'ordre $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- \geq \text{TMA}^+$. De ce fait, Li^+ et Na^+ sont considérés comme *structure maker* alors que TMA^+ et Cl^- sont des *structure breaker*. Le caractère *structure maker* d'une surface quant à lui est relié à sa chaleur d'immersion. L'alumine, le titane, les oxydes de fer possèdent de fortes chaleurs d'immersion ($>400 \text{ J/m}^2$) [177,178]. À titre de comparaison, le Téflon possède une chaleur d'immersion de 6 J/m^2 [178]. Ainsi, les trois pigments utilisés dans cette étude sont considérés comme des surfaces à caractère *structure maker*. L'ordre dans lequel s'adsorbent les cations monovalents pour les trois pigments, à savoir $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{TMA}^+$, trouvé à l'aide de la méthode des dosages de contre-ions, s'accorde bien avec le modèle S.M.S.B.. La même séquence a été trouvée lors d'expériences de mesures électroacoustiques menées sur des surfaces d'alumine, mais avec Cs^+ au lieu de TMA^+ [11,12].

Maintenant, si le contre-ion à caractère *structure maker* est en présence d'une surface de caractère *structure breaker* (caractères opposés), suivant le modèle S.M.S.B. l'adsorption spécifique se fera dans l'ordre inverse, à savoir : $\text{TMA}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. On retrouve alors la même séquence d'adsorption de contre-ions que nous aurait donné le modèle de la couche d'hydratation pour cette étude (cf. 3.2.5.1). Ces constatations ont d'ailleurs été reportées dans d'autres études [54] utilisant le microscope à force atomique pour étudier le profil de la force d'interaction entre deux surfaces de mica (*structure breaker*) en fonction de la distance de séparation, quand ces surfaces sont plongées dans une solution de nitrate de lithium. Cela a permis de montrer que pour de très courtes distances de séparation, la force résultante possédait un caractère oscillatoire, indiquant ainsi une déviation par rapport aux prédictions de la théorie D.L.V.O. comme le stipulait Israelachvili [36].

Ainsi, d'après ce modèle S.M.S.B., pour des raisons entropiques, quand l'organisation des molécules d'eau au voisinage d'une surface à caractère *structure maker* (Al_2O_3 et TiO_2) est similaire à celle d'un ion hydraté (Na^+ et Li^+), l'ion pénètre à l'intérieur de la couche d'hydratation de la surface (cf. figure 3-4) et se déshydrate lors de cette adsorption [27]. Ce procédé entropique a été confirmé par des mesures de

microcalorimétrie et il explique ainsi l'interaction spécifique de Na^+ sur l'anatase, par exemple [179], autrement dit l'adsorption de X^+ (accompagné par Cl^-) sur les sites de surface $\equiv\text{S-OH}$ non ionisés, comme il est décrit dans l'Eq. 9. Ce dernier point confirme d'une part l'importance de ces sites neutres $\equiv\text{S-OH}$ vis-à-vis de l'adsorption spécifique de Na^+ et Li^+ , et d'autre part, cela confirme la présence des sites $\equiv\text{S-OH}(\text{X}^+\text{Cl}^-)$ à bas et fort pH responsables du plafonnement des courbes pour ces mêmes contre-ions à I élevée.

Toutefois, même si les trois pigments se comportent de façon identique, il apparaît des particularités propres à chaque pigment. Premièrement, même si la surface du Tronox et du Ti_{Al} sont toutes les deux assimilées à des surfaces d'alumine hydratée [151,152], leur pK_A (Eq. 6) et leur pK_C (Eq. 7) diffèrent légèrement dans le cas d'électrolytes indifférents comme TMA^+ et Cl^- . Ainsi pour un même pH, une force ionique similaire et un même p.c.n. (pH 8), leur Γ_{Cl^-} et Γ_{X^+} sont légèrement différents, ils semblent être légèrement plus important dans le cas du Tronox. Toutefois, ces différences entre le Tronox et le Ti_{Al} étant minimales, la surface de ce dernier peut toujours être assimilée à une surface d'alumine « propre » comme celle du Ti_{Al} (cf. 5.2.3.4). Deuxièmement, dans les mêmes conditions que précédemment mais cette fois pour le Ti_{100} , les valeurs prises pour N_S et les pK des Eq. 5 à 8 étaient très différentes des deux autres pigments. De ce fait, le p.c.n. trouvé pour ce pigment (6,5-7) se rapproche de celui attendu pour une surface de TiO_2 [153,161,166] d'une part, et d'autre part pour un même pH et une force ionique similaire, celui-ci possède des densités de surface en contre-ions supérieures aux deux autres. Ainsi, on voit ici apparaître l'importance de la nature de la surface sur les propriétés électrostatiques de ces pigments (cf. 6.2.1). Finalement, l'interaction spécifique de Na^+ pour cette surface de TiO_2 , à ces faibles forces ioniques, peut sûrement s'expliquer par la présence d'alumine résiduelle à la surface mise en évidence par les analyses d'E.S.C.A. (cf. 5.2.2.2).

D'une façon générale, quel que soit le type de surface, Li^+ procure la plus grande charge de surface et TMA^+ la plus faible, Na^+ étant intermédiaire, et cette séquence peut s'expliquer avec le modèle S.M.S.B.. On peut donc s'attendre à ce que toute chose par ailleurs étant égale, du côté basique du p.c.n., une suspension ayant comme contre-ion Li^+ , contienne des particules mieux dispersées, du fait d'une plus grande charge de

surface, qu'une même suspension ayant Na^+ ou TMA^+ comme contre-ion et que cette constatation soit plus prononcée pour le Ti_{100} que pour les deux autres pigments.

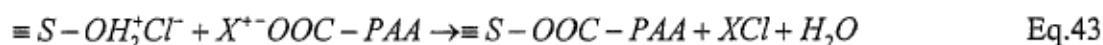
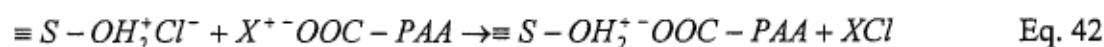
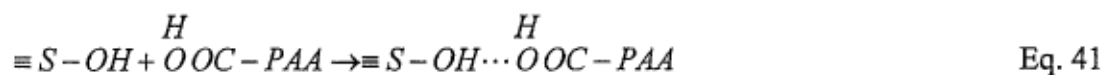
6.3 Caractérisation des interactions Tronox/X-PAA

Il a été mis en évidence à la section 6.1 que, pour un pH donné, peu importe la nature du contre-ion monovalent, le X-PAA possédait la même charge effective. Ainsi, d'un point de vue purement électrostatique et pour une charge de surface donnée, les interactions électrostatiques à longues portées (de type D.L.V.O.) entre une chaîne du X-PAA et une surface chargée devrait être les mêmes peu importe le contre-ion. De ce fait, toutes différences dans les isothermes d'adsorptions réalisées avec X-PAA (cf. 5.3.2) ne devraient pas être attribuées à un phénomène de nature électrostatique.

Comme l'ont montré les résultats présentés dans la section 5.3.2, pour un X-PAA et I donnés, la pente au début des isothermes d'adsorption ainsi que le Γ_{max} diminuent lorsque le pH augmente (cf. tableau 5-4). Le comportement apparemment indépendant de I doit être dû à la relativement faible différence entre les deux forces ioniques testées. Toutefois, l'adsorption de Li-PAA et Na-PAA semble augmenter avec I à tous les pH, alors qu'elle reste quasiment constante pour TMA-PAA (à l'intérieur de l'incertitude expérimentale). D'un autre côté, les plus fortes affinités de Li-PAA et Na-PAA sont significatives et peuvent certainement être expliquées par l'augmentation du degré de neutralisation du polymère à un même pH lorsque I augmente. Le plus grand nombre de contre-ions présents autour du polymère, devraient augmenter l'effet spécifique observé lors de l'adsorption de Na-PAA et Li-PAA à la surface du Tronox.

D'après ces mêmes résultats, l'adsorption du polyélectrolyte X-PAA est influencée par la nature du contre-ion qui lui est associé. Cette constatation indique nettement que plus d'un type de mode d'adsorption sont impliqués par le biais des sites de surfaces chargés positivement et de ceux électriquement neutres [81] (liaison H [81,158], complexation [180-183], interaction électrostatique [81], interaction spécifique [81,184,185]), et que la proportion relative de ces modes est dépendante du pH. Etant donné les différents sites de surface présents sur le Tronox, sites de surface décrit dans

les Eq. 5 à 9 (cf. 2.3.1) et dénombrés par dosage de contre-ions (cf. 5.2.3 et 6.2.2), les groupements fonctionnels du X-PAA, sous forme carboxylate ou carboxyle, peuvent s'attacher avec les sites positifs ou les sites neutres et cela de plusieurs façons possibles. Les interactions possibles sont décrites dans les Eq. 41 à 45. Celles qui ne mènent pas à un attachement avec la surface ne sont pas indiquées. Les modes d'adsorption possibles sont donc les suivants :



Bien entendu, tous les groupements ne sont pas impliqués dans une interaction directe avec la surface. Ainsi, ceux qui ne le sont pas sont responsables de l'existence des « *loops* » et des « *tails* » qui pointent vers le cœur de la solution [81]. Même si la quantité relative de ces groupements n'est pas connue, une quantité significative des groupements carboxylates est neutralisée par leur contre-ion (condensation ionique) à l'intérieure de la couche d'adsorption du polyélectrolyte. Cette condensation des contre-ions sur les groupements carboxylates (cf. 5.1 et 6.1), et possiblement sur les sites de surfaces chargées du Tronox, engendre une diminution non-négligeable de la densité de charge du polymère à l'intérieur de la couche d'adsorption comparativement à celle des chaînes libres dans la solution [81]. D'autres modifications des propriétés du PAA surviennent lors de son adsorption sur une surface minérale chargée. Par exemple, il a récemment été reporté que la constante d'ionisation du PAA augmentait avec l'adsorption [186]. L'apparition d'une barrière électrostatique lors de l'adsorption de la première chaîne sur la surface a pour conséquence de considérablement diminuer la

cinétique d'adsorption [81]. De ce fait, les propriétés électrostatiques de la couche de polymère adsorbé ont une grande importance sur l'adsorption.

L'adsorption de polymère par liaison hydrogène (liaison H) sur des surfaces solides a été beaucoup étudiée pour des polymères neutres [81,187]. Ce mode d'adsorption décrit par l'Eq. 41, permet d'expliquer l'adsorption du PAA à faible pH qui n'est pas ionisé (cf figure 5-2) à la surface des groupements hydroxyles [88,183,188]. Un tel mode d'adsorption est prédominant pour des pH inférieurs à pH 3.5.

En plus de ces liaisons H , de récentes études spectroscopiques [183,189] ont mis en évidence que le Na-PAA s'adsorbait à la surface de l'alumine par complexation, comme il est décrit dans les Eq. 43 et 44, plutôt que par interaction électrostatique comme le décrit l'Eq. 42. Ce fait est dans notre cas expérimentalement supporté par le relargage des ions OH^- et X^+ lors de l'adsorption, relargage prévu d'ailleurs par la théorie [190]. Le pH des suspensions utilisées pour ces isothermes d'adsorption a subi une augmentation d'environ 0.5 unité de pH, ceci pour tous les pH étudiés peu importe I et le contre-ion. L'amplitude de cette augmentation de pH est directement proportionnelle à la densité de surface du polyélectrolyte. Ceci met en évidence que la complexation de l'Eq. 44 est déterminée par l'interaction spécifique du groupement carboxylate avec la surface d'alumine. Le relargage des cations X^+ a aussi été expérimentalement observé lors des mesures par I.C.P. du surnageant à l'équilibre.

Étant donné qu'aucune des Eq. 41 à 44 ne tient compte de la nature spécifique du contre-ion associé au polymère, le X-PAA devrait avoir la même affinité (pente au début de l'isotherme) et le même Γ_{max} peu importe le contre-ion, ceci pour un pH et une force ionique donnés, si ces modes d'adsorption étaient les seuls modes impliqués. Manifestement, ce n'est pas le cas. Par conséquent, une interaction spécifique supplémentaire doit avoir lieu et doit dépendre de la nature du contre-ion [184,185,191]. L'Eq. 45 décrit cette interaction supplémentaire entre le polymère et la surface. Celle-ci est similaire à l'Eq. 9 et décrit l'interaction spécifique du contre-ion avec la surface de l'oxyde mais cette fois l'ion « accompagnateur » est PAA^- au lieu de Cl^- . L'amplitude de cette interaction spécifique doit dépendre de la similitude entre l'énergie d'hydratation du cation et celle de la surface dans le sens croissant $\text{Li-PAA} > \text{Na-PAA} > \text{TMA-PAA}$, de la même façon qu'il a été mentionné pour XCl (cf.6.2).

Le titrage des contre-ions reportés dans la figure 5-20 a montré que TMA^+ n'avait aucune interaction spécifique avec la surface d'alumine. Par conséquent, la contribution de l'Eq. 45 à l'adsorption totale de TMA-PAA peut être considérée comme négligeable ; les Γ_{max} expérimentaux avec TMA-PAA sont donc seulement le résultat des Eq. 41 à 44, la contribution de chaque équation au Γ_{max} dépendant du pH. Autrement dit, plus d'un mode d'adsorption est impliqué et la proportion relative de ces modes est dépendante du pH. En effet, d'après les figures 5-2 et 5-22, aucun des modes d'adsorption décrit par les Eq. 41 à 43 ne peuvent expliquer l'adsorption du TMA-PAA à pH 9 ; Cette adsorption ne doit seulement avoir lieu que par le biais de l'Eq. 44. Cette constatation est expérimentalement supportée par l'augmentation du pH lors de l'adsorption, comme il a déjà été mentionné. Comme il a été reporté dans la figure 6-2, les sites neutres de surfaces $\equiv S-OH$ sont présents en grande quantité, même aux forts pH.

Les plus haut Γ_{max} avec Na-PAA et Li-PAA, à pH et force ionique donnés, sont dues à une interaction spécifique additionnelle du contre-ion pour la surface, comme le décrit l'Eq. 45. Cette contribution supplémentaire donne lieu à une pente plus grande au début de l'isotherme d'adsorption (plus grande affinité) et à une plus grande saturation de la surface dans le sens $\text{Li-PAA} > \text{Na-PAA} \gg \text{TMA-PAA}$. Le modèle *structure making/structure breaking* (cf. 3.2.5.2) semble aussi pouvoir s'appliquer aux polyélectrolytes et peut expliquer, au moins en partie, le comportement du X-PAA lors de son adsorption. Ce genre d'effet provenant des contre-ions a déjà été suggéré lors de mesures microcalorimétriques pour expliquer la plus grande affinité de Na-PAA ou Ca-PAA pour la surface TiO_2 comparativement à Cs-PAA [179]. Lors de l'adsorption, le fort gain d'entropie provenant de la désolvatation d'un contre-ion du polymère fortement hydraté comme Na^+ explique la plus grande affinité de surface de Na-PAA comparativement à Cs-PAA. Les résultats présentés dans cette réf. [179] montrent clairement l'importance de l'hydratation de l'ion sur l'adsorption de Na-PAA dans le cas d'une surface *structure making* (comme l'anatase) pour des pH bien au-dessus du p.c.n., où l'adsorption spécifique de Na^+ sur la surface facilite celle du PAA. Nos résultats sont en accord et complètent ceux trouvés dans la réf. [179] en utilisant d'autres méthodes expérimentales.

La proportion relative des différents modes d'adsorption peut être estimée grâce aux valeurs reportées dans le tableau 5-4. En prenant le Γ_{max} de TMA-PAA comme référence comparative, la contribution de l'Eq. 45 vis à vis de l'adsorption globale est 2.5 fois plus importante pour Li-PAA et quasiment autant pour Na-PAA (excepté à pH 5, où on est proche de 2 fois), que l'est la somme des contributions des Eq. 41 à 44, ceci peut importe le pH et pour $I = 2.10^{-3}$ M.

Finalement, on remarquera que l'Eq. 44 et l'Eq. 45 peuvent compter pour l'adsorption d'un polyélectrolyte chargé négativement sur une surface de même signe, comme on peut l'observer pour tous les X-PAA à pH 9. Encore une fois, la proportion relative des Eq. 44 et 45 à l'adsorption totale à pH 9 dépend de la nature du contre-ion associé au PAA. Apparemment, le contre-ion de surface présent avant l'adsorption n'interfère pas avec le polymère lors de l'adsorption de celui-ci ; en effet, bien que la densité de surface de Li^+ soit déjà forte à pH 9 avant l'adsorption (cf. 5.2.3.1), Li-PAA est celui qui atteint encore le plus fort Γ_{max} . Encore une fois, ceci doit juste refléter le fait que la quantité de sites $\Gamma_{=S-OH}$ reste toujours plus importante que celle des sites $\Gamma_{=S-O^-+Li^+}$ et $\Gamma_{=S-O^-Li^+}$, il n'y a qu'à comparer les figures 6-2 et 5-22 pour s'en apercevoir.

Comme dans le cas de la caractérisation des pigments (cf. 6.2), on voit ici aussi que la nature du contre-ion de surface ainsi que celle du contre-ion associé au polyélectrolyte, ont un effet prédominant sur les interactions pigment/polyélectrolyte, alors que ces contre-ions monovalents ne montraient pas de différence d'effet sur la charge effective de ce même polyélectrolyte (cf. 6.1). De plus, il semble que le modèle de Gierst *et al.* [118] et Bérubé et de Bruyn [119] (S.M.S.B.) est encore capable d'expliquer en partie ces constatations.

6.4 Caractérisation des interactions pigment/pigment par rapport aux propriétés de surface

6.4.1 Pour le Tronox (surface alumine)

6.4.1.1 Effet du contre-ion à force ionique constante

En se plaçant à force ionique constante, les observations suivantes peuvent être faites:

- 1 – Le dosage des contre-ions a montré que $\Gamma_{Li^+} > \Gamma_{Na^+} > \Gamma_{TMA^+}$.
- 2 - La rhéologie, en utilisant la méthode du *Vane* a révélé que $\tau_{max, Li^+} > \tau_{max, Na^+} > \tau_{max, TMA^+}$ et que $G'_{max, Li^+} \approx G'_{max, Na^+} \approx G'_{max, TMA^+}$.
- 3 - Avec la sédimentométrie, il n'est apparu aucune différence d'effet dû à la nature du contre-ion.
- 4 - Les mesures de blancheur sur les films minces ont montré que celle-ci était croissante dans le sens $Li^+ < Na^+ < TMA^+$.

En comparant le premier point au deuxième, il est clair que la densité de charge de surface ne peut expliquer la séquence de seuil de contrainte maximum trouvée, ni celle de blancheur. Par contre, en comparant le deuxième point avec le quatrième, il apparaît que la blancheur des films est corrélée au seuil de contrainte, cette blancheur est inversement proportionnelle à τ_y .

Que ce soit pour le Tronox ou le Ti_{Al} , le front de sédimentation est en accord avec les résultats de potentiométrie, il est au plus bas autour du p.c.n.. De plus, ces résultats sont bien corrélés avec la granulométrie ; Cl^- est capable de maintenir les particules dispersées (le front de sédimentation est au plus haut), mais pas Na^+ (le front de sédimentation ne remonte pas ou quasiment pas). À la différence de toutes les autres expériences, ce paramètre n'est pas affecté par la nature du contre-ion utilisé. Ce phénomène n'est pas sans conséquence, il permet d'obtenir une information très

importante sur la structure du réseau interconnecté formé par les particules : pour la même force ionique et quel que soit le contre-ion, le *packing* est le même. En d'autres termes, le nombre de plus proches voisins au contact est le même peu importe le contre-ion. Les différences de comportement des suspensions mises en relief par la rhéologie (différence de seuil de contrainte maximum, ouverture des courbes du côté basique avec Na^+ et Li^+ pour τ_y et G') s'expliquent donc par des différences au niveau de la force d'attraction entre particules. Le type d'interaction, visqueux par rapport à élastique, est le même, et la rhéologie nous a montré que G' était supérieur à G'' , on peut donc conclure que le type d'interaction possède un caractère plus élastique que visqueux. De plus, $G'_{\max, \text{Li}^+} \approx G'_{\max, \text{Na}^+} \approx G'_{\max, \text{TMA}^+}$, l'élasticité des interactions particule/particule est la même: ce sont des interactions de même nature, Van der Waals.

Dans la littérature [27], on suggère que la différence de $\tau_{y, \max}$ observée suivant le contre-ion utilisé, autrement dit $\tau_{\max, \text{Li}^+} > \tau_{\max, \text{Na}^+} > \tau_{\max, \text{TMA}^+}$, est due en outre à la distance de moindre approche (H_0) qui va dans le sens $H_{0, \text{Li}} < H_{0, \text{Na}} < H_{0, \text{TMA}}$ pour une surface à caractère *structure maker*. Cette distance minimum d'approche est représentée sur la figure 6-3 pour ce type de surface et ces trois contre-ions. Ceci est en accord avec le modèle *structure making/structure breaking* (S.M.S.B.) développé au paragraphe 3.2.5.2. Suivant ce modèle, la pénétration des ions hydratés à l'intérieur de la couche d'hydratation, pour des raisons entropiques, dépend du caractère *structure maker/structure breaker* de ces deux entités. Ainsi, quand l'organisation des molécules d'eau au voisinage d'une surface à caractère *structure maker* (Al_2O_3 et TiO_2) est similaire à celle d'un ion hydraté (Na^+ et Li^+), l'ion pénètre à l'intérieur de la couche d'hydratation de la surface et se déshydrate lors de cette adsorption [27]. Ce phénomène est très bien représenté dans la figure 3-4, dans le cas d'une surface alumine (Tronox) et pour le même type de contre-ion que ceux utilisés dans notre étude, TMA^+ étant remplacé par Cs^+ . Dans cette figure, on voit bien la pénétration de Li^+ (déshydraté) à l'intérieur de la couche d'hydratation de l'alumine, allant même quasiment s'adsorber à la surface de la particule alors que Cs^+ reste à la limite de cette couche d'hydratation en conservant la sienne. D'où la séquence obtenue pour H_{0, X^+} représentée sur la figure 6-3 : $H_{0, \text{Li}} < H_{0, \text{Na}} < H_{0, \text{TMA}}$. De plus, les ions *structure maker* sont connus pour donner lieu à

un phénomène appelé « électrostriction » [27]. On remarque ce phénomène lorsqu'on ajoute un sel de magnésium, par exemple, à un volume d'eau connu et jaugé. Bien qu'on ajoute quelque chose à ce volume d'eau, le ménisque est maintenant sous le trait de jauge, indiquant ainsi que celui-ci a diminué. C'est ce même type de phénomène que l'on remarque avec Na^+ et surtout avec Li^+ . Ces ions donnent lieu à une électrostriction de leur environnement, autrement dit la couche hydratée à la surface de l'alumine. Ce faisant, la distance de moindre approche H_{0,X^+} [12,27] diminue dans l'ordre $\text{TMA}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Au final, toutes autres choses étant égales, le puit de potentiel attractif est plus profond dans le sens $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{TMA}^+$ (cf. figure 6-3), ce qui expliquerait les résultats obtenus en rhéologie : $\tau_{\max, \text{Li}^+} > \tau_{\max, \text{Na}^+} > \tau_{\max, \text{TMA}^+}$, un plus grand seuil de contrainte pour Li^+ lorsqu'on augmente I pour les $\text{pH} \geq \text{p.i.e.}$, ainsi que l'ouverture des courbes aux pH basiques que ce soit pour les seuils de contrainte ou bien encore les modules d'élasticité G' .

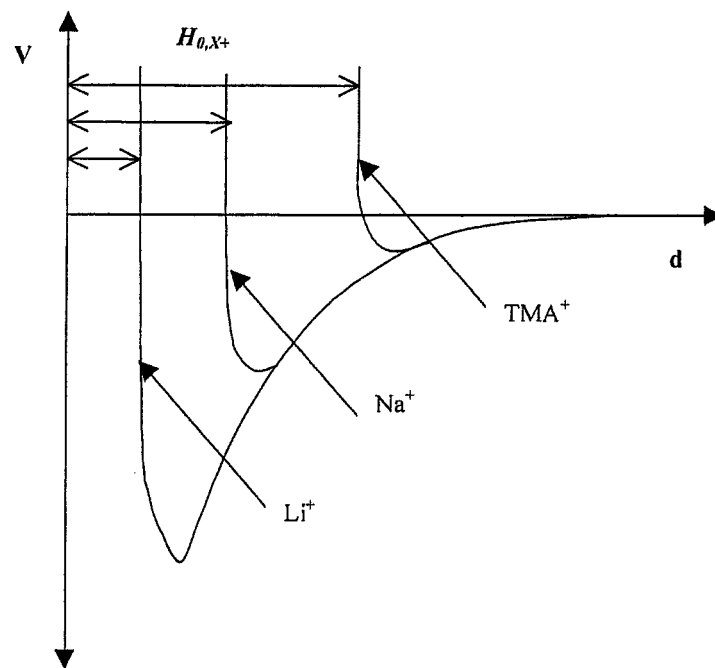


Figure 6-3 : Représentation schématique de l'effet du contre-ion X^+ sur la distance minimum d'approche H_{0,X^+} de deux surfaces identiques à caractère *structure maker*.

Toutefois, il existe aussi plusieurs autres hypothèses qui expliqueraient pourquoi le seuil de contrainte maximum est fonction de la nature du contre-ion, tels que la présence de forces de corrélation ionique, les *patches* de surface [9,10,192], la formation de $\text{LiAl}(\text{OH})_4$, le bridging, etc. [27]. Dans le cas de notre étude, la densité de surface de contre-ion (Γ_{χ^+}) est trop faible pour que les forces de corrélation ionique [36,116] et les *patches* de surface soient l'explication. Le bridging d'un monovalent est difficile à expliquer, il est donc de ce fait écarté. Il ne reste que la possible présence de $\text{LiAl}(\text{OH})_4$ qui modifie la constante d'Hamaker (Eq. 24) donc l'amplitude des forces de Van der Waals et l'électrostriction. Les mêmes phénomènes ayant été observés pour le Ti_{100} et celui-ci ne possédant qu'une légère couche résiduelle d'alumine, l'électrostriction apparaît comme la meilleure hypothèse possible pour expliquer ces phénomènes.

D'un point de vue D.L.V.O., le seuil de contrainte de suspensions minérales devrait être maximal lorsque les forces de Van der Waals le sont, autrement dit, lorsque les interactions électrostatiques à longues portées sont minimums (cf. figure 3-6). Ceci se produit lorsque le pH de la suspension est tel que la densité de charges positives équivaut celle des charges négatives présentes à la surface de la particule. Ce pH n'est autre que le p.i.e. de la particule [11,12,39]. Dans le cas de contre-ions n'ayant aucune interaction spécifique avec la surface, le p.i.e. correspond au p.c.n. de la particule ; c'est ce qu'on obtient avec TMA^+ lors de nos expériences, le pH correspondant au seuil de contrainte maximum (cf. figure 5-45) est le même que le p.c.n. déterminé à l'aide du dosage des contre-ions (cf. figure 5-20). Si par contre il y a adsorption spécifique de contre-ions à la surface, alors le pH correspondant au seuil de contrainte maximum (p.i.e.) se situe à des pH plus basiques si ces ions sont des cations (Na^+ , Li^+), et plus acides si ce sont des anions (cf. Eq. 5 à 9) ; on retrouve cette tendance avec Na^+ et Li^+ lors de cette étude (cf. figures 5-21 et 5-22 respectivement par rapport aux figures 5-46 et 5-47). Ce genre d'observations a d'ailleurs été reportées dans d'autres études similaires [12,26,27]. Dans notre cas, nous n'avons pas mesuré le p.i.e. des particules, mais nous avons observés un déplacement inversement proportionnel au p.c.n. du pH correspondant à $\tau_{y,max}$ dans le cas de Na^+ et Li^+ lorsque I augmente, confirmant ainsi l'adsorption spécifique de ces ions sur la surface du Tronox [12,26,27].

La combinaison de la sédimentométrie, de la rhéologie et de la granulométrie nous donne des informations sur la structure de la suspension en fonction du pH. A $I=2.10^{-3}$ M, d'après la rhéologie avec Na^+ , le p.i.e. se situe à $\text{pH}\sim 8$. A ce pH, la sédimentométrie nous montre que le front de sédimentation est au plus bas, le $\tau_{y,max}$ est variable selon le contre-ion et la granulométrie avec Na^+ montre la présence d'agrégats. De ce fait, la structure des agrégats devrait être continue, c'est le cas (a) représentée dans la figure 6-3 suivante:

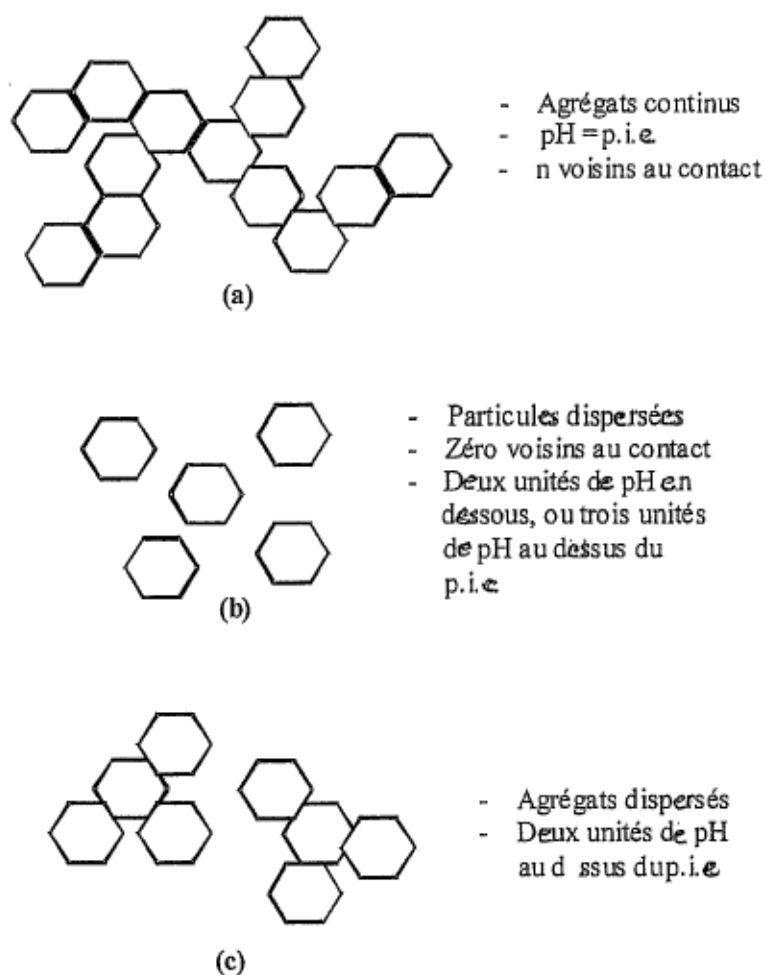


Figure 6-3 : Représentation schématique de l'arrangement des particules de Tronox dans la suspension en fonction du pH pour $I=2.10^{-3}$ M.

Deux unités de pH en dessous du p.i.e., il n'y a pas de front de sédimentation, pas de seuil de contrainte et la granulométrie avec Na^+ présente très peu d'agrégats. Les particules n'ont donc pas de voisins au contact, elles devraient donc être dispersées (cf. (b) dans la figure 6-3). Deux unités de pH au-dessus du p.i.e., le front de sédimentation est haut, le seuil de contrainte est à nouveau variable selon le contre-ion et la granulométrie avec Na^+ confirme la présence d'agrégats sans savoir s'ils sont identiques à ceux présents au p.i.e.. On devrait donc être en présence d'agrégats dispersés (cf. (c) dans la figure 6-3). Finalement, trois unités de pH au-dessus du p.i.e., il n'y a pas de front de sédimentation et pas de seuil de contrainte. Les particules ne devraient donc plus avoir de voisins au contact et de ce fait elles devraient être dispersées (cf. (b) dans la figure 6-3).

En comparant la sédimentométrie réalisée sur ces suspensions avec la blancheur obtenue sur les films minces réalisés à partir de ces mêmes suspensions (sans X-PAA adsorbé), il apparaît une contradiction. Dans un cas les suspensions sédimentent dans un tube et il n'y a pas d'effet du contre-ion (sédimentométrie), dans l'autre cas elles sédimentent dans un moule et il apparaît un effet propre à la nature du contre-ion (colorimétrie). Ceci est sûrement dû à la sonification (utilisation d'ultrason) lors de la préparation des échantillons pour la blancheur. En effet, cette sonification a dû briser les agrégats avec TMA^+ puisque le puit de potentiel attractif est faible, alors que ce n'est pas le cas avec Li^+ , Na^+ étant intermédiaire. Lorsque les agrégats sont brisés, les surfaces qui étaient cachées sont maintenant exposées au PVA qui peut ainsi s'adsorber et créer une protection stérique empêchant la réagglomération. Au final, on aurait une distribution plus homogène des particules avec $\text{TMA}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, donnant une blancheur croissante dans le sens $\text{TMA}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.

En présence de X-PAA adsorbé, les phénomènes expliqués plus haut sont amplifiés dans un sens ou dans l'autre puisque le polymère adsorbé, en fait, augmente la concentration en contre-ion à la surface. L'effet d'électrostriction avec Li-PAA est plus grand, l'effet de protection stérique avec TMA-PAA aussi. Cet effet de protection stérique influence G'_{max} ($G' \sim \delta^2 V(r) / \delta^2 r$, où $V(r)$ est le potentiel d'interaction) suffisamment avec TMA-PAA pour que $G'_{max, \text{TMA-PAA}}$ soit largement inférieur à G'_{max}

pour Na-PAA et Li-PAA. Ainsi $G'_{max,TMA-PAA}$ est largement inférieur à $G'_{max,TMA}$, et G'_{max} avec Li-PAA et Na-PAA sont supérieurs respectivement à $G'_{max,Li}$ et $G'_{max,Na}$.

6.4.1.2 Effet de la force ionique

L'augmentation de la force ionique engendre d'une part, la diminution de la longueur de Debye κ^{-1} (cf. Eq. 16) et d'autre part, l'augmentation de Γ_{X^+} (cf 5.2.3.1). Puisque la diminution de κ^{-1} est la même pour tout le monde, on devrait avoir un comportement identique peu importe le contre-ion, s'il n'y avait que κ^{-1} qui ait une influence (cf. Eq. 37). Or, ce n'est pas le cas ; il doit donc y avoir un autre phénomène mis en jeu.

D'une façon générale, on observe que l'augmentation de I donne lieu à un déplacement de $\tau_{y,max}$ lorsqu'il y a adsorption spécifique (Na^+ et Li^+). Ceci est déjà observé dans la littérature et est expliqué par un déplacement proportionnel du p.i.e. [12,26,27]. Dans notre cas, nous avons observé un déplacement inversement proportionnel du p.c.n., ce qui est attendu lors d'une adsorption spécifique. D'autre part, on observe une « ouverture » de la courbe en forme de cloche pour des pH basiques avec Na et Li. Ce comportement est observé ailleurs [12,26,35] et il est relié à la présence d'ions spécifiquement adsorbés [12,26,27]. La corrélation entre Γ_{X^+} et τ_y (ou G') à des pH basiques, Γ_{X^+} est inversement proportionnelle à τ_y (ou à G'), permet de croire que le modèle S.M.S.B. est adéquat pour expliquer les résultats, tel que rapporté ailleurs [12,26,27] pour des systèmes similaires. Par ailleurs, lorsque I augmente, $\tau_{y,max}$ (ou G'_{max}) se déplacent vers des pH d'autant plus basiques que l'interaction spécifique est grande, tel qu'attendu.

Finalement, l'augmentation de I en présence de 0,5 mono.nm⁻² de X-PAA a une influence peu marquée sur la valeur de G'_{max} pour un contre-ion donné. Ceci suggère que la nature du potentiel d'interaction reste la même pour la force ionique la plus élevée. Ceci peut possiblement s'expliquer par la présence déjà en grand nombre de contre-ions en surface due au fait du polymère adsorbé. L'augmentation de $\tau_{y,max}$ lorsque I augmente, bien que notable, n'est pas facile à expliquer. I augmentant, κ^{-1} diminue (cf.

Eq. 16) de la même façon peu importe le contre-ion, l'écrantage des charges portées par le polyélectrolyte le rend plus « souple » et la surface du Tronox possède plus de charges. Etant donné la forte affinité de Na^+ et surtout Li^+ pour cette surface comparativement à TMA^+ , I augmentant, il est possible que cela accentue le taux de fixation du X-PAA à la surface dans le sens $\text{TMA}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$, diminuant ainsi l'épaisseur de la couche de X-PAA adsorbé dans le même sens. Ainsi, la distance minimum d'approche est croissante dans le sens $H_{0,\text{Li}} < H_{0,\text{Na}} < H_{0,\text{TMA}}$, séquence identique à celle trouvée au 6.4.1.1, et de ce fait, le seuil de contrainte maximum augmente. TMA^+ n'ayant pas d'affinité spécifique pour la surface, l'augmentation de $\tau_{y,\text{max}}$ dans son cas ne serait due qu'à la diminution de la longueur de Debye, servant ainsi de référence. Il serait alors possible de quantifier l'effet spécifique de Na^+ et Li^+ sur $\tau_{y,\text{max}}$. Cette explication reste hypothétique, toutefois, on remarque bien que l'augmentation de I entraîne le déplacement de $\tau_{y,\text{max}}$ vers des pH plus acides pour Na-PAA et Li-PAA. Ceci indique que le PAA s'adsorbe de façon encore plus spécifique sur la surface du Tronox. Bien que le taux de couverture reste le même ($0,5 \text{ mono.nm}^{-2}$), il semble que le taux de fixation à la surface augmente. Cette déduction est indirectement en accord avec les mesures d'isothermes d'adsorption : Γ_{max} augmente (de façon générale) avec I .

Peu importe I , le contre-ion et le X-PAA utilisés, à même concentration en particules, on trouve une bonne corrélation entre le seuil de contrainte des suspensions et la blancheur des films minces réalisés à partir de ces mêmes suspensions (cf. figure 6-4). Si ce résultat n'est pas fortuit, cela signifierait que la blancheur est directement proportionnelle au seuil de contrainte. Le type de contre-ion ou de X-PAA utilisés n'aurait qu'un effet indirect par le biais de ce seuil de contrainte. Il serait ainsi possible d'avoir une idée de la blancheur des films minces, simplement en déterminant le τ_y des suspensions servant à fabriquer ceux-ci. D'après cette figure 6-4, il apparaît nettement que plus le seuil de contrainte est faible, plus la blancheur est importante. On peut ainsi supposer que, les particules étant plus dispersées dans le *slurry*, ce qui a été mesuré par la rhéologie, elles le seront aussi dans le film mince, et que cela ne dépend que de la valeur de τ_y .

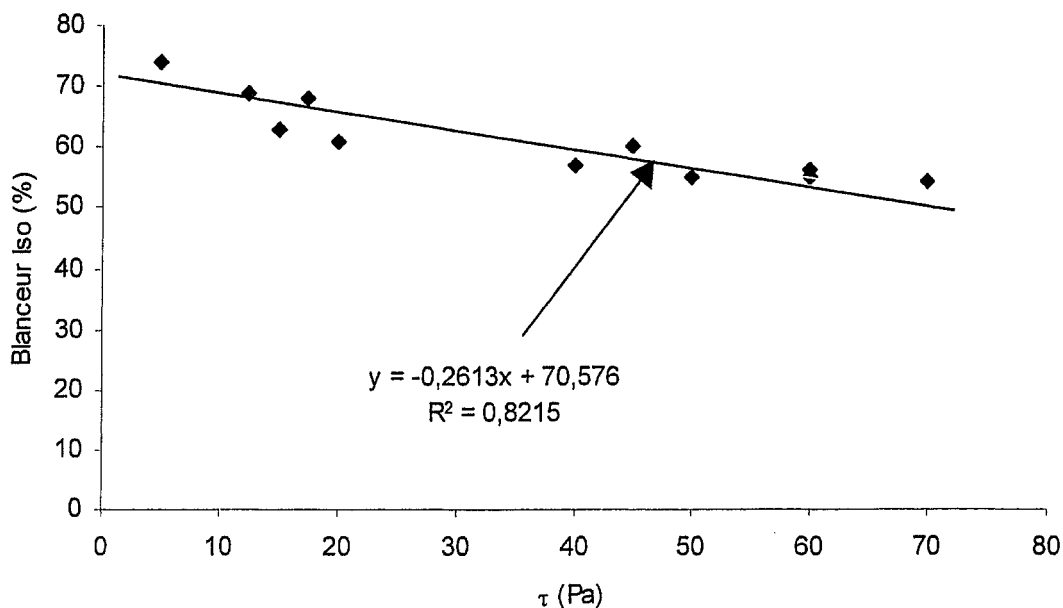


Figure 6-4 : Corrélation entre τ (Pa) et la blancheur ISO (%) d'après les valeurs répertoriées dans les tableaux 5-5 et 5-6, toutes valeurs confondues.

Il faut cependant faire attention, la mesure de la blancheur n'est qu'une mesure indirecte de l'état de dispersion des pigments à l'intérieur du film (cf. 3.4.6). En effet, d'après la théorie de Mie sur la diffusion de la lumière par les particules [79], les grosses particules diffusent les grandes longueurs d'ondes et inversement. Ainsi, des particules de diamètre de l'ordre de $0,3 \mu\text{m}$ comme celles utilisées dans cette étude, diffusent un maximum dans le visible et l'U.V., ce qui donne lieu à une forte blancheur ayant même des reflets bleutés. Des objets plus gros comme les agrégats, vont diffuser à des longueurs d'ondes plus grandes (infrarouge) perdant ainsi de leur blancheur. De ce fait, plus la blancheur est importante, plus l'on peut supposer que les particules sont bien dispersées. Par ailleurs, il n'existe pas de techniques qui permettent d'accéder directement à l'état de dispersion de particules polydisperses et concentrées dans un matériau solide. La mesure de blancheur ISO est encore ce qu'il y a de moins indirect.

Etant donné la gamme de τ_y parcouru, il semble n'y avoir aucune saturation de la blancheur aussi bien à faible qu'à fort τ_y . Il faudrait cependant effectuer d'autres

expériences pour s'en assurer. Toutefois, il semble correct de dire que dans les conditions expérimentales testées, on ne devrait pas pouvoir obtenir plus de 80 % de blancheur ISO. On remarque aussi que l'augmentation de τ_y de 65 Pa n'engendre que la perte de 20 % de blancheur. Ces constatations nécessitent d'autres travaux afin de les valider, mais elles permettent quand même de corrélérer les paramètres de surface de ces pigments avec leur état de dispersion aussi bien en milieu concentré qu'en film mince et ceci simplement par des mesures de τ_y .

6.4.2 Pour le Ti₁₀₀

Les résultats de sédimentométrie sur le Ti₁₀₀ ont montré que le *packing* de ce pigment, autrement dit, le nombre de voisins au contact, était le même que celui du Tronox. On peut ainsi dire que toutes les différences de comportement rhéologiques observées entre ces deux pigments sont dues à la différence des forces d'interactions interparticulaires. Ces différences se retrouvent surtout au niveau des courbes représentant l'évolution du module d'élasticité G' . En ce qui concerne le seuil de contrainte, l'allure des courbes est quasiment identique à celles du Tronox, seule l'amplitude de l'effet du contre-ion change. En effet, en comparant celles-ci, on remarque que, malgré des concentrations inférieures en particules et en électrolytes pour le Ti₁₀₀, le seuil de contrainte maximum obtenu avec ce pigment est égale au double du Tronox pour un même contre-ion. La surface de ce pigment ayant un caractère *structure maker* comme celle du Tronox, cette différence ne peut provenir que de la nature de la surface (cf. 6.2.1). Il est donc possible de tirer les mêmes conclusions que précédemment sur l'effet du contre-ion et de la force ionique sur le seuil de contrainte (cf. 6.4.1.1 et 6.4.1.2). Ces observations ont été reportées ailleurs [164] et c'est grâce au modèle S.M.S.B. que l'on peut expliquer la différence de force d'attraction entre particules suivant le contre-ion utilisé. Ainsi la différence de seuil de contrainte observé, $\tau_{\max, Li^+} > \tau_{\max, Na^+} > \tau_{\max, TMA^+}$ serait encore due à la distance de moindre approche (H_0), qui va dans le sens $H_{0, Li} < H_{0, Na} < H_{0, TMA}$ pour une surface à caractère *structure maker*. Comme pour le Tronox, l'effet d'électrostriction dû à ces ions viendrait s'ajouter au

précédent [12,27], ce qui amplifierait la différence entre les H_0 de la séquence précédente. De ce fait, le puit de potentiel attractif est plus important dans le sens $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{TMA}^+$ (cf. figure 6-3), ce qui expliquerait la séquence de seuil de contrainte maximum trouvée, l'augmentation de ce $\tau_{y,max}$ au p.i.e. pour Li^+ lorsqu'on augmente I et l'ouverture de ces mêmes courbes aux pH basiques pour Na^+ et Li^+ .

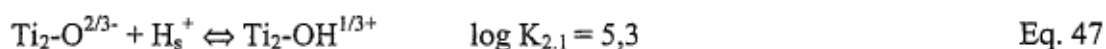
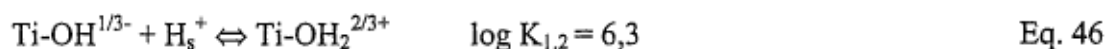
Le fait que l'effet du contre-ion soit plus prononcé dans le cas de ce pigment met en valeur l'importance de la nature de la surface sur son influence au niveau de la force d'attraction entre particules. Par rapport au Tronox ou peu importe le contre-ion, les interactions étaient seulement de type Van der Waals, il semble qu'il y ait une composante supplémentaire à prendre en compte dans le détail de la force interparticulaire qui existe avec le Ti_{100} . Ceci semble être confirmé lorsqu'on compare l'évolution des G' de ce pigment par rapport au Tronox, évolution qui est d'ailleurs très différente. A force ionique identique, $(G'/G'')_{max}$ pour le Tronox est supérieur à $(G'/G'')_{max}$ du Ti_{100} indiquant ainsi un caractère plus visqueux pour ce pigment. L'interaction pigment/pigment pourrait s'expliquer par un phénomène de *patch* de surface [9,10,193] lié à une différence de plans cristallins présents sur la surface du pigment [8-10] (hétérogénéité de surface). Ainsi, le plan cristallin « A » aurait tendance, pour des raisons entropiques, à s'aligner sur le plan cristallin « B », ce qui donne lieu à une attraction électrostatique en plus de celle de Van der Waals.

Pour expliquer cette hypothèse, il faut appliquer le modèle MuSiC (cf. 2.3.2) à une surface de TiO_2 (rutile). Pour ce type de surface, les cations titane de charge +4 ont six voisins oxygène. Ils partagent avec chacun une charge +2/3. Cela implique qu'il faut trois ions métalliques pour neutraliser la charge négative de l'oxygène. On fait l'hypothèse, pour simplifier le problème, que la surface présente les plans de clivage de plus basse énergie. Dans le cas de TiO_2 ce sont les plans (110), (101) et (100) avec respectivement un rapport 3:1:1 [59,60]. Trois types de groupements de surface (simple, double ou triplement coordonnés) peuvent déterminer le comportement de titration de TiO_2 . L'adsorption d'un proton sur le groupement Ti_3O^0 (triple coordonné) ne survient pas dans le domaine de pH normal car la constante de protonation de cette réaction est extrêmement faible ($\log K_{3,1} = -7,5$). La présence de ce groupe à la surface du rutile ne fera qu'influencer le nombre des groupements réactifs. La charge réelle du

TiO₂ à l'interface solide/solution est due à la protonation des deux autres types de groupement, les simplement et doublement coordonnés.

Le plan principal (110) présente des rangées alternatives de groupes de surface simplement et doublement coordonnés. Sur ce plan, la densité de charge de surface N_S de ces deux types de groupement vaut $N_S = 4,8 \text{ sites.nm}^{-2}$, alors que pour les deux autres plans $N_S = 3,9 \text{ sites.nm}^{-2}$, pour ces deux mêmes types de groupement.

On a donc les réactions suivantes à la surface des plans de clivage :



Ainsi à un même pH, il existe à la surface de ce pigment des faces cristallines de charges différentes qui devraient induire une attraction électrostatique supplémentaire dans le détail de la force interparticulaire. C'est ce qui expliquerait les $\tau_{y,max}$ plus élevés ainsi que le caractère plus visqueux du Ti₁₀₀. Avec le Tronox, l'interaction attractive ne proviendrait que d'une interaction de type Van der Waals, puisque les plans cristallins du TiO₂ ont été recouverts d'Al₂O₃ hydratée de façon homogène. Les hétérogénéités au niveau des plans cristallins seraient ainsi « gommées » ; on perdrait donc cette attraction électrostatique et il ne resterait plus que l'interaction de Van der Waals. Par ailleurs, Ti₁₀₀ possède certainement un caractère mixte dû à la présence résiduel d'Al₂O₃. On peut présumer que si on avait du TiO₂ pur, la suspension aurait un caractère encore plus visqueux et les $\tau_{y,max}$ seraient encore plus grands. Les contre-ions semblent donc jouer le même rôle que pour le Tronox puisque autant TiO₂ que Al₂O₃ sont des surfaces à caractère *structure maker*. Les explications données pour le Tronox concernant la relation entre $\Gamma_{\chi+}$ et la rhéologie restent les mêmes.

CHAPITRE 7 - CONCLUSION

L'objectif de ce travail était d'améliorer la compréhension des mécanismes gérant les forces interparticulaires afin de mieux moduler la dispersion des particules minérales tels les pigments utilisés pour le couchage du papier. Pour résoudre la problématique il a fallu considérer deux aspects principaux, un premier aspect plutôt fondamental, puis un autre plutôt appliqué. Pour traiter la partie fondamentale, de nouveaux concepts ont été utilisés afin d'identifier les paramètres clefs dont dépendent ces interactions interparticulaires en milieu concentré. Ces nouveaux concepts étaient : la condensation ionique, l'hétérogénéité de surface (présence de différents plans cristallins et distribution des sites de surface sur ces plans), le modèle *structure making/structure breaking* (S.M.S.B.) et surtout l'influence de la nature du contre-ion utilisé. L'aspect appliqué a consisté à bien moduler les interactions des particules de pigment entre elles, à forte concentration en solide, afin de bien gérer leur dispersion dans le *slurry* (avec ou sans polyélectrolytes adsorbés) avant séchage mais aussi dans le film mince réalisé à partir de ce *slurry*.

Pour atteindre ces objectifs, l'étude a été scindée en quatre parties visant à :

- Caractériser les propriétés électrostatiques du PAA grâce à des mesures de compressions osmotiques en fonction du pH, de I , de la nature du contre-ion monovalent (Na^+ , Li^+ et TMA^+) ou divalent (Ca^{2+} , Mg^{2+} et Ba^{2+}) utilisé.
- Caractériser les différents pigments en déterminant leur état de base (M.E.T., E.S.C.A., granulométrie) et leurs propriétés électrostatiques (dosages de contre-ions).
- Caractériser les interactions pigments/X-PAA (X : Li^+ , Na^+ ou TMA^+) grâce aux isothermes d'adsorption.

- Caractériser les interactions pigment/pigment, dans un premier temps sans X-PAA adsorbé (granulométrie, sédimentométrie, rhéologie et colorimétrie), puis avec X-PAA adsorbé (rhéologie, colorimétrie) ; avec X : Li^+ , Na^+ ou TMA^+ .

Toutes ces expériences s'appliquant à trois différents pigments : le Tronox de chez Bayer, qui est un pigment industriel recouvert d'une couche d' Al_2O_3 , le Ti_{Al} qui est une reproduction en laboratoire du précédent, et le Ti_{100} qui est du TiO_2 pur de forme rutile de chez Dupont. Rappelons que le Ti_{Al} a été fabriqué à partir du Ti_{100} et que ces deux pigments sont considérés comme « propres » par rapport au pigment Bayer car ils ne contiennent pas les impuretés provenant de la fabrication industrielle. Les dispersants utilisés étaient des polyacrylates de sodium, de lithium et de tétraméthyl ammonium. Ce genre de dispersant est adsorbé à la surface de la particule pour apporter théoriquement une stabilisation de la suspension par répulsion électrostatique.

Il est ainsi possible de mettre en relief plusieurs points intéressants qui se répartissent sous deux aspects :

- Un aspect scientifique.
- Un aspect pratique.

D'un point de vue scientifique, les mesures de pressions osmotiques en utilisant les équations d'état ont permis de calculer la charge effective du PAA en régime dilué, en fonction du pH, de I et de la présence de différents contre-ions, qu'ils soient monovalents (Li^+ , Na^+ , TMA^+) ou divalents (Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+}). En présence de cations monovalents, les résultats s'accordent bien avec les hypothèses et les prévisions faites par la théorie de la condensation ionique concernant les polyélectrolytes linéaires. Ils montrent clairement que peu importe la base choisie pour neutraliser le PAA (LiOH , NaOH , TMAOH), sa charge effective augmente de la même façon. Au-dessus d'un degré de neutralisation de l'ordre de 0,6 correspondant à un pH de 7, la charge effective plafonne à la même valeur peu importe le contre-ion. Ces deux observations nous

permettent de dire que l'interaction entre le contre-ion monovalent et le polyélectrolyte n'est pas spécifique, en d'autres termes, elle reste la même peu importe le contre-ion.

Concernant l'interaction du polyélectrolyte avec les cations divalents, les résultats montrent l'existence d'une interaction spécifique du contre-ion avec la fonction acrylate. L'amplitude de cette interaction semble être corrélée avec l'énergie d'hydratation de ces cations ; plus faible est cette énergie, plus forte est l'interaction et plus facile est la complexation du contre-ion avec le polymère donnant lieu à la formation d'un complexe polyacryle-divalent insoluble. Le contre-ion divalent Mg^{2+} montre une plus grande tendance à se condenser avec la fonction acrylate que Ba^{2+} ou Ca^{2+} . En dessous d'un certain ratio Mg^{2+}/c_p , le complexe Mg-polyacrylate reste complètement soluble et se comporte comme un polymère neutre mais hydraté. Au-dessus de ce rapport, ce complexe commence à précipiter.

Finalement, la charge effective du polymère augmente lorsque sa concentration diminue. De ce fait, l'importance de l'interaction électrostatique sur l'interaction totale entre le X-PAA et une autre espèce chargée, ne devrait pas être la même lorsque la concentration change. De plus, toute augmentation de la charge du polymère favorisée par l'addition de sel, dans le but d'augmenter la portée des interactions électrostatiques, et ainsi favoriser la stabilisation des suspensions, est compensée par un plus fort écrantage du polymère.

La caractérisation de base des trois pigments a montré qu'ils avaient la même forme, la même masse volumique et la même distribution en taille, seule la nature de leur surface est différente. Ainsi toutes les différences observées dans les propriétés électrostatiques, granulométriques, sédimentométriques et rhéologiques de ces pigments ne sont dues qu'à la différence de surface. De plus, le dosage de contre-ions a montré que la surface du Tronox pouvait être assimilée à une surface d'alumine « propre » comme celle du Ti_{Al} .

Les dosages des contre-ions de surface effectués pour ces trois types de particules ont révélé des comportements quasi-identiques, peu importe la nature de la surface. Ils ont aussi montré que les contre-ions monovalents s'attachaient à la surface suivant la séquence $TMA^+ < Na^+ < Li^+$, procurant ainsi une plus grande densité de surface en

contre-ion dans le même sens : $\Gamma_{Li^+} > \Gamma_{Na^+} > \Gamma_{TMA^+}$. Le modèle *structure making/structure breaking* peut expliquer de façon satisfaisante cette séquence. D'après nos résultats, Li^+ et Na^+ s'adsorbent spécifiquement sur la surface de ces trois pigments. Le modèle 2-pK peut prendre en compte de façon adéquate cette adsorption spécifique en utilisant un équilibre de surface supplémentaire entre XCl et les sites neutres de surface $\equiv S-OH$ (cf. Eq. 9). Une telle interaction est appuyée par nos résultats. De plus, ces dosages de contre-ions de surface ont montré la présence simultanée de sites négatifs et positifs de part et d'autre du p.c.n.. Quelle que soit la surface, le domaine de pH où ces sites coexistent augmente suivant la séquence $TMA^+ < Na^+ < Li^+$.

Toutefois, même si les trois pigments se comportent de façon quasi-identique, l'utilisation du Ti_{100} a permis de montrer l'influence de la nature de la surface sur la densité de contre-ions. En effet, malgré des forces ioniques inférieures aux deux autres, le Ti_{100} montre des densités de surface en contre-ion équivalentes voir supérieures pour des pH identiques.

La caractérisation des interactions pigment/X-PAA, par le biais d'isothermes d'adsorption, a montré que la nature du contre-ion de surface influençait de façon significative l'adsorption du polyélectrolyte à la surface de la particule. Avec le TMA-PAA, l'adsorption a lieu par liaisons hydrogènes, neutralisation de charge et complexation de surface impliquant des échanges de surface. La contribution de chaque mode dépend du pH. Par exemple, seule la complexation de surface peut expliquer l'adsorption de TMA-PAA à fort pH, alors qu'à faible pH, les autres modes d'adsorption sont impliqués. Les plus forts taux d'adsorption trouvés avec Na-PAA et Li-PAA, pour un pH et I donnés, sont attribués à une interaction spécifique supplémentaire du contre-ion associé au polymère sur les sites neutres de surface $\equiv S-OH$. Cette interaction spécifique avec les sites de surfaces $\equiv S-OH$ est décrite de la même façon que dans le cas d'électrolytes comme LiCl et NaCl, mais cette fois l'ion accompagnateur et le PAA⁻. Cette contribution supplémentaire donne lieu à une plus grande affinité pour la surface et un plus haut plateau d'adsorption suivant la séquence $Li-PAA > Na-PAA > TMA-PAA$. Le modèle *structure making/structure breaking* semble donc pouvoir s'appliquer aux

polyélectrolytes et peut expliquer, du moins en partie, le comportement du PAA lors de son adsorption sur la surface du Tronox.

La caractérisation des interactions pigment/pigment avec ou sans polyélectrolyte adsorbé, a permis de mettre en relief plusieurs points importants. La granulométrie et la sédimentométrie ont permis de montrer que l'influence du cation sur la dispersion des particules n'était pas la même que celle de l'anion. En effet, Cl^- semble capable de maintenir les particules dispersées pour des $\text{pH} < \text{p.c.n.}$ alors que Li^+ , Na^+ et TMA^+ ne semblent pas capables de redisperser les particules après le p.c.n. , peu importe la force ionique étudiée. De plus, pour une même surface, la sédimentométrie a montré que le parking, autrement dit le nombre de voisins au contact, était le même peu importe le contre-ion utilisé, et que ce parking était identique entre le Tronox et le Ti_{100} . Cela indique que les différences de comportements rhéologiques entre ces deux pigments ne sont dues qu'à des différences au niveau de la force d'attraction entre particules, d'où l'importance de la nature de la surface sur ces forces interparticulaires.

La rhéologie sur le Tronox sans X-PAA adsorbé a permis de montrer que l'interaction entre particules a un caractère plus élastique que visqueux et que l'élasticité des interactions particule/particule est la même : ces interactions sont donc de type Van der Waals. La séquence trouvée pour les $\tau_{y,max}$, à savoir $\tau_{max,Li^+} > \tau_{max,Na^+} > \tau_{max,TMA^+}$, semble être due à la distance de moindre approche (H_0) qui va dans le sens $H_{0,Li} < H_{0,Na} < H_{0,TMA}$ pour une surface à caractère *structure maker* (Al_2O_3 et TiO_2). Ceci est en accord avec le modèle S.M.S.B.. De plus, l'électrostriction apportée par ces ions *structure maker* (Na^+ , Li^+) diminue encore plus H_0 . Au final, toutes autres choses étant égales, le puit de potentiel attractif est plus profond dans le sens $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{TMA}^+$, ce qui expliquerait les résultats obtenus en rhéologie : Na^+ et surtout Li^+ (*structure maker*) apportent un effet d'électrostriction, alors que TMA^+ (*structure breaker*) procure une protection stérique, d'où la meilleure dispersion des particules en milieu concentré dans le sens $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{TMA}^+$.

La présence de X-PAA adsorbé ne fait qu'amplifier ces phénomènes dans un sens ou dans l'autre ; la concentration en contre-ion à la surface est augmentée par la

présence du polyélectrolyte. De ce fait, l'effet d'électrostriction de Li-PAA et Na-PAA est plus grand, l'effet de protection stérique avec TMA-PAA aussi.

L'augmentation de I en présence de polymère adsorbé a peu d'influence sur G'_{max} , il semblerait donc que la nature du potentiel d'interaction reste la même (élastique). Par contre, cette augmentation de la force ionique augmente le $\tau_{y,max}$ et déplace le pH de celui-ci vers des pH plus acides pour Na-PAA et Li-PAA, mais pas pour TMA-PAA. Cela semblerait s'expliquer par une augmentation du taux de fixation à la surface, malgré un recouvrement constant ($0,5 \text{ mono.nm}^{-2}$), qui serait due et dépendrait de l'affinité spécifique des ions pour cette surface. Ce qui est indirectement en accord avec l'augmentation du Γ_{max} lorsque I augmente. Sans polymère adsorbé, lorsqu'il y a adsorption spécifique (Na^+ , Li^+), l'augmentation de I engendre une ouverture des courbes du côté basique et un déplacement du $\tau_{y,max}$ vers des pH basiques. Ce déplacement est d'autant plus grand que l'interaction spécifique est grande. De plus, la corrélation entre Γ_{X^+} et τ_y (ou G') à ces pH basiques permet de croire que le modèle S.M.S.B. est encore adéquat pour expliquer les résultats.

Finalement, la rhéologie sur le Ti_{100} a permis de montrer l'importance de la nature de la surface sur l'amplitude des forces interparticulaires. A la différence du Tronox, ce pigment semble avoir une attraction électrostatique supplémentaire à prendre en compte. Ceci pourrait s'expliquer par un phénomène de *patch* de surface dû à une différence de charge portée par ses différents plans cristallins (hétérogénéité) ; la présence de plans de signes opposés (MuSiC) induirait cette attraction électrostatique supplémentaire. Ceci expliquerait le caractère plus visqueux de ce pigment ainsi que les $\tau_{y,max}$ plus importants que ceux du Tronox malgré des concentrations en particules et en électrolytes inférieures. Le dépôt d'alumine à la surface du Tronox « gomme » ces hétérogénéités de surface et de ce fait, cette attraction supplémentaire disparaît. Par ailleurs, le comportement mixte du Ti_{100} peut s'expliquer par la présence d'alumine résiduelle. On peut supposer que sans celle-ci, les effets discutés précédemment seraient amplifiés.

Suivant tous ces points, il apparaît que le modèle D.L.V.O., traditionnellement utilisé pour expliquer la dispersion des colloïdes, est inadéquat pour expliquer les phénomènes observés. En effet, les résultats montrent qu'à un pH basique, là où se fait

sentir la différence entre les contre-ions, pour un pH et I donnés, plus la charge de surface est grande, moins les particules sont dispersées, contrairement à ce qu'il est prédit par ce modèle D.L.V.O.. Pour corriger la déviation de ce dernier, le modèle S.M.S.B. doit y être intégré afin de tenir compte des interactions à très courtes portées. Il est ainsi possible d'expliquer que pour une surface *structure maker*, malgré une densité de surface en contre-ions croissante dans le sens $\Gamma_{Li^+} > \Gamma_{Na^+} > \Gamma_{TMA^+}$, le puit de potentiel attractif est plus important dans le sens $TMA^+ < Na^+ < Li^+$, impliquant une meilleure dispersion des particules dans le sens inverse $Li^+ < Na^+ < TMA^+$. Toutefois, ce modèle S.M.S.B. n'est encore qu'à l'état très descriptif. Il n'y a pas d'équation (numérique ou analytique) qui puisse décrire ces interactions à très courtes portées, lesquelles diffèrent selon le *caractère structure maker/breaker* de la surface et des ions.

Ce modèle S.M.S.B. semble aussi pouvoir s'appliquer aux polyélectrolytes afin d'expliquer l'adsorption de ceux-ci sur la surface des oxydes. En effet, la présence en grand nombre de sites neutre de surface $\equiv S-OH$, sites sur lesquels se produit déjà l'adsorption spécifique de Na^+ et Li^+ accompagnés par Cl^- , semblent être responsables des différences d'adsorption observées suivant la nature du contre-ion associé au polyélectrolyte. Ainsi, pour une surface à caractère *structure maker*, plus le contre-ion associé au polymère possède un caractère *structure maker* prononcé, plus l'interaction spécifique entre ce dernier et les sites neutre de surface $\equiv S-OH$ est importante, augmentant de ce fait l'adsorption de celui-ci à la surface de la particule.

Ce qui est surprenant, c'est que la nature des cations monovalents, autrement dit leur hydratation, ne présente aucune influence sur la charge effective du polymère. Seul l'effet des cations divalents est notable sur la complexation et la précipitation du polyélectrolyte. Cela doit provenir de la différence de « sites de surface ». En effet, les groupements carboxyles et carboxylates ne doivent pas être « vu » par ces contre-ions monovalents de la même façon que les sites neutres de surface $\equiv S-OH$. Ainsi, seuls les cations divalents, de part leur défaut de deux électrons, ont la possibilité d'avoir une interaction spécifique avec les groupements du polymère. L'amplitude de cette interaction spécifique dépend alors de l'hydratation de ces ions ; plus elle est faible, plus forte est l'interaction et plus facile est la complexation du divalent avec le PAA.

Finalement, la présence de plans cristallins de nature différente, créant ainsi une hétérogénéité de surface (sites de surface différents et donc charge différente), peut aussi jouer un rôle important dans la structure du *slurry* et au niveau des interactions particule/particule (*patch* de surface). Le fait d'avoir utilisé les mêmes particules de base (même distribution en taille, même morphologie) permet de mettre en relief l'importance de la chimie de surface et de l'hétérogénéité de ces plans cristallins avec le Ti_{100} et qui n'existe pas avec le Tronox. En effet, l'interaction spécifique des ions mise en relief par ces expériences, est liée à la présence des sites neutres de surface $\equiv S-OH$. De ce fait, l'hétérogénéité de surface entraîne une proportion différente de ces sites neutres $\equiv S-OH$ (chimie de surface) pour chaque plan de clivage. Ainsi, la densité de surface de ces contre-ions diffère d'un plan à l'autre et crée une attraction électrostatique entre plans de charge différente. Cette attraction électrostatique supplémentaire disparaît lorsque cette hétérogénéité est « gommée » par un dépôt d'alumine (par exemple), il ne reste alors que des interactions particule/particule de type Van der Waals.

D'un point de vue pratique, toutes ces expériences permettent de mettre en relief plusieurs points importants. Tout d'abord, il apparaît que dans le cas de suspensions minérales concentrées, les interactions à très courtes portées sont souvent déterminantes, bien plus que l'électrostatique, pour expliquer la dispersion des particules minérales. De plus, cet état de dispersion des particules a un impact majeur sur les propriétés d'application telles la « processabilité » des *slurries* et la blancheur des papiers. En effet, plus les interactions à très courtes portées sont attractives, plus le seuil de contrainte est important (processabilité) et de ce fait, plus la blancheur est faible.

Par ailleurs, il y a une bonne corrélation entre les propriétés rhéologiques du *slurry* (τ_y) et la blancheur ISO des films minces réalisés à partir de ce *slurry*. Il est apparu, lors de cette étude, que cette blancheur semblait être une fonction linéaire du seuil de contrainte. Ainsi, il serait possible par une simple mesure du seuil de contrainte de la suspension, d'avoir accès à la blancheur que donnerait cette suspension une fois couchée à la surface du papier. L'intervenant n'aurait alors qu'à optimiser le τ_y de sa sauce de couchage pour obtenir les propriétés optiques désirées.

Chose surprenante, il apparaît d'après ces expériences, qu'un dispersant ne disperse pas toujours. En effet, suivant le contre-ion associé au polyélectrolyte (dispersant), l'effet obtenu peut être l'inverse de celui désiré. Avec les cations divalents, le PAA perd son efficacité car ceux-ci se complexent avec ces groupements carboxylates et, dépassé un certain ratio X^{2+}/c_p , ils vont même jusqu'à le précipiter inhibant ainsi son pouvoir dispersant. Pour ce qui est des contre-ions monovalents, même s'ils n'ont aucune influence différente sur les propriétés électrostatiques (Z^{str} , Z^{eff}) du PAA, leur présence comme contre-ion associé au polyélectrolyte peut considérablement augmenter le τ_y des *slurries* et ainsi diminuer la processabilité. Ceci dépend de leur affinité pour la surface du pigment. Cet effet peut être tel que le τ_y devienne plus important en présence de dispersant que sans. Pour ces mêmes raisons d'affinité du contre-ion monovalent pour la surface du pigment, il n'est pas moins surprenant de constater que moins le dispersant a d'affinité pour la surface et moins il y en a en surface, plus il disperse. En effet, TMA-PAA, qui est celui qui s'adsorbe le moins, donne des seuils de contrainte inférieurs aux deux autres, et procure de ce fait une meilleure blancheur. De plus, il est le seul à montrer un réel effet dispersant puisqu'il est le seul à diminuer τ_y et à augmenter la blancheur ISO comparativement aux valeurs obtenues avec TMA seulement. En utilisant Na-PAA et surtout Li-PAA comme « dispersant », leur effet sur la processabilité et la blancheur est encore plus néfaste qu'en utilisant Na et Li seuls.

ANNEXE 1- MINTEQ

Utilisation du logiciel MINTEQ

I Introduction

MINTEQ est un programme de calcul qui permet de déterminer la composition chimique d'un système complexe (plusieurs phases, plusieurs composés). Il permet de calculer la distribution de la quantité totale des composés d'un système entre toutes les phases et formes possibles (phase minérale, organique, gazeuse, complexes, espèces adsorbées, etc.).

MINTEQ est basé sur l'utilisation de différents types de variables qui formeront le système global :

- Les composés (les entités de base formant les espèces dissoutes, les gaz et les liquides organiques et minéraux).
- Les particules solides.
- L'environnement (force ionique, température, volume de gaz).

Dans le cas particulier de l'adsorption d'espèces sur une surface solide, des modèles d'adsorption sont préenregistrés et directement applicables (modèle de Stern, de capacité constante, Triple-Couche, etc.).

II Principe

Définition des paramètres

Toutes les variables doivent être introduites afin de définir le système dans sa totalité. Les différentes variables qu'il est nécessaire de connaître pour effectuer le calcul sont répertoriées ci-dessous :

1 - les composés

Ce sont les espèces de base, dissoutes qui sont susceptibles de réagir entre elles ou avec les composés de surface, qui seront définis plus tard. On introduit ici les ions présents en solution (H^+ , OH^- , Na^+ , TMA^+ , Li^+ , Cl^- , etc.). On peut définir la quantité totale dans le système, la concentration ou l'activité à l'équilibre de chaque espèce.

2 – Les espèces

Cette catégorie comprend les composés définis ci-dessus ainsi que toutes les autres espèces présentes et qui sont issues de réactions des composés entre eux. Ce sont par exemple les ions OH^- (issus du produit ionique de l'eau). Chaque espèce est définie à partir d'une équation et d'une constante d'équilibre entre les composés de base. Leur concentration à l'équilibre est directement déterminée à partir des concentrations des composés.

3 – L'environnement

Il s'agit de la force ionique et de la température. La force ionique peut être fixée à une valeur constante ou être variable. Elle permet de calculer les activités des ions avec la formule de Davis. Elle est généralement nécessaire pour le calcul du potentiel de surface à partir de la charge de surface correspondante.

4 – Le système d'adsorption

Pour décrire l'adsorption, on a besoin de définir la concentration de la suspension (kg.L^{-1}), un modèle d'adsorption (2-pK) avec ses paramètres et de connaître les composés et les espèces de surface.

- Les composés de surface : ils ont la même signification que les composés dissous sauf qu'ils sont à la surface des particules. Ce sont les différents types de sites de surface. On doit définir leur charge électrique et leur densité (quantité de sites par unité de surface).
- Les espèces de surface : elles sont le produit de réactions entre les composés de surface et les espèces dissoutes. Elles sont définies grâce à une constante d'équilibre ($\log K$), l'équation bilan de la réaction et la charge de surface engendrée.
- Le modèle d'adsorption : il faut définir un modèle d'adsorption, un modèle de charge et une géométrie d'interface. Suivant le modèle choisi, plusieurs paramètres doivent être définis : surface spécifique des particules, capacités de double-couche, etc.

Les principaux modèles d'adsorption et de géométrie disponibles dans MINTEQ sont répertoriés ci-dessous :

- modèles d'adsorption :
 - 2-pK : CCM, DLM, TLM, BSM ou TPM.
 - 1-pK : BSM ou TPM.
 - Site à charge fixe.

- Géométries :
 - Plane.
 - Cylindrique.
 - Sphérique.

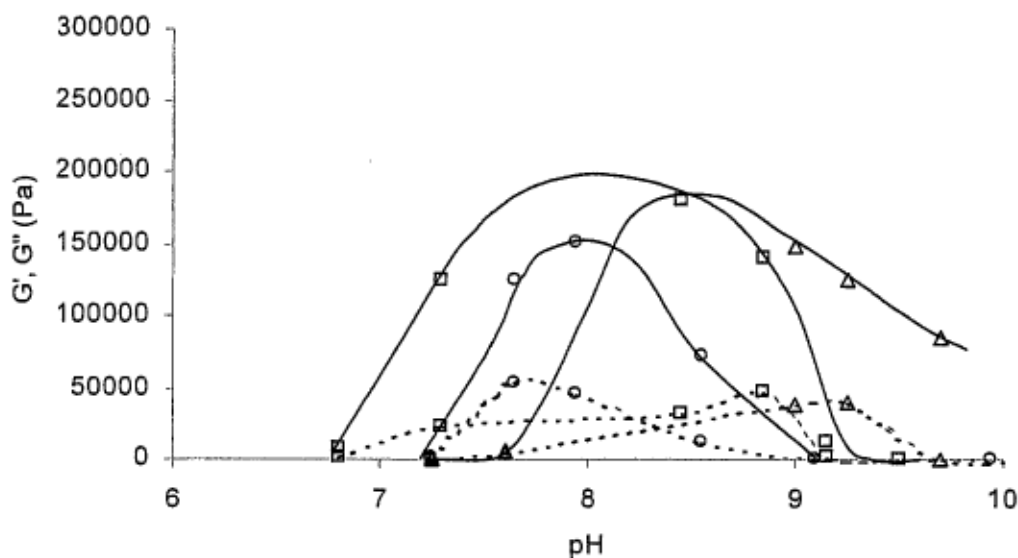
Ainsi, pour modéliser la distribution des différents sites de surface des trois pigments étudiés, à savoir le Tronox, le Ti_{Al} et le Ti_{100} en fonction du pH et de la force ionique, le modèle 2-pK DLM préenregistré a été choisi. Rappelons que ce choix a été pris car ce modèle 2-pK DLM donne les propriétés moyennes, ce qui dans notre cas, est suffisant et n'introduit pas de paramètres qui ne peuvent être mesurés à partir des manipulations effectuées, à la différence des autres modèles d'adsorption.

Tous les paramètres nécessaires (concentration en solide, A_S , N_S et pK_i) sont entrés dans les tables d'éditions à partir desquelles les calculs de concentrations, de potentiels et de charges vont pouvoir être réalisés. Une fonction intéressante de ce programme réside dans le fait qu'il est capable d'effectuer des calculs en « boucle ». Il suffit de lui donner le pH de début et de fin d'expérience ainsi que l'incrément désiré. Une fois exécuté, on récupère les données recherchées et on les traite dans *Excel*, ce qui permet d'obtenir les courbes des figures des dosages de contre-ions des sections 5.2.3 et 6.2.2.

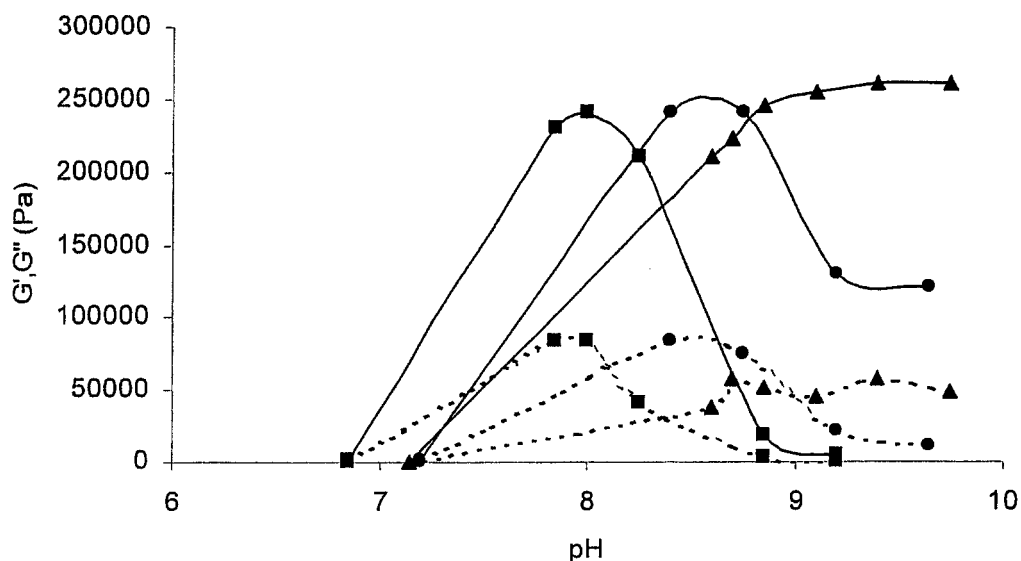
ANNEXE 2 - COMPARAISON G' ET G''

I Pour le Tronox sans X-PAA adsorbé

Les résultats de module d'élasticité et de module visqueux pour le Tronox sans X-PAA adsorbé sont présentés dans les deux figures qui suivent respectivement pour $I=2.10^{-3}$ M et $I=1.10^{-2}$ M. Peu importe la force ionique et le contre-ion utilisé, ces figures montrent que G' est toujours supérieurs à G'' . L'augmentation de la force ionique ne fait qu'augmenter G' et G'' ainsi que l'écart existant entre les deux, surtout pour Na^+ et Li^+ où les courbes plafonnent du côté basique. De plus, peu importe le contre-ion et I , le G'_{max} est sensiblement le même.



Comparaison entre G' et G'' ($\pm 10^4$ Pa), $I=2.10^{-3}$ M, (\square) TMA, (\circ) Na, (Δ) Li, (—) G' et (---) G'' pour Tronox sans X-PAA.



Comparaison entre G' et G'' ($\pm 10^4$ Pa), $I=1.10^{-2}$ M, (■) TMA, (●) Na, (▲) Li, (—) G' et (---) G'' pour Tronox sans X-PAA.

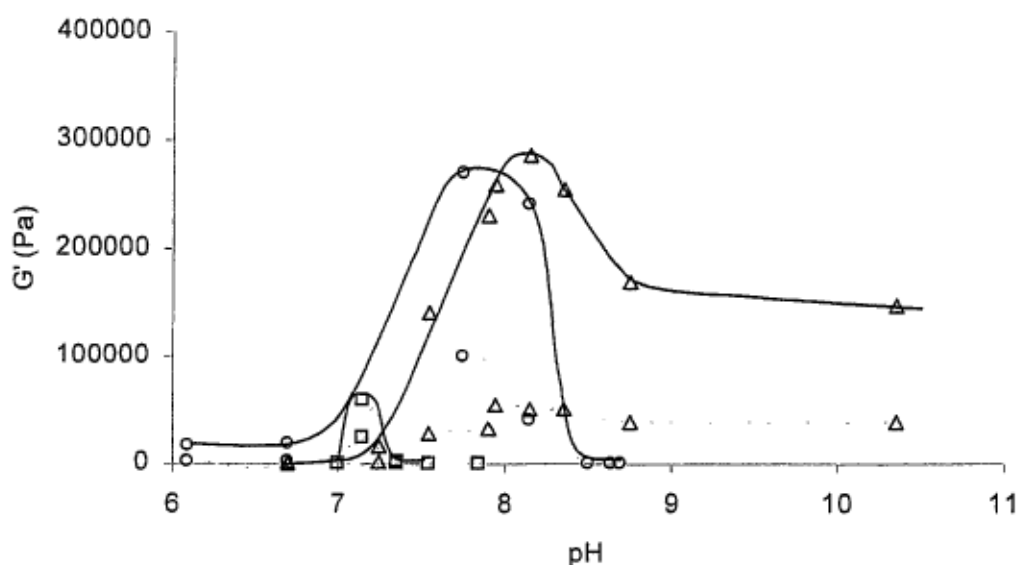
	$(G'/G'')_{\max}$	
	$I = 2.10^{-3}$ M	$I = 1.10^{-2}$ M
TMA	5,5	2,75
Na	2,8	2,9
Li	4,85	4,35

Comparaison des $(G'/G'')_{\max}$ suivant le contre-ion et la force ionique

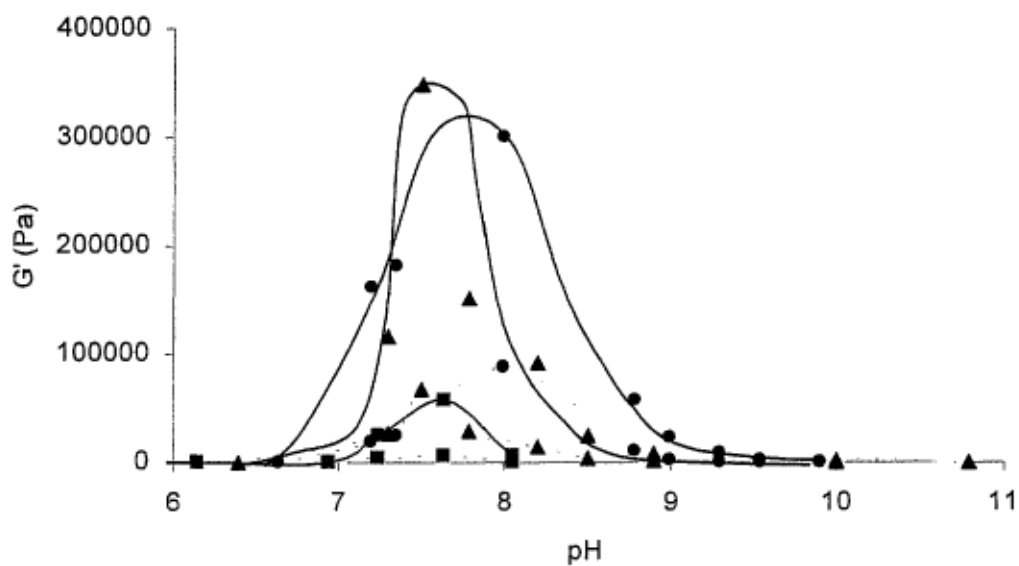
II Pour le Tronox avec X-PAA adsorbé

Les résultats de module d'élasticité et de module visqueux pour le Tronox avec $0,5 \text{ mono.nm}^{-2}$ de X-PAA adsorbé sont présentés dans les deux figures qui suivent respectivement pour $I= 2.10^{-3}$ M et $I=1.10^{-2}$ M. Peu importe la force

ionique et le contre-ion utilisé, ces figures montrent que G' est toujours supérieurs à G'' , la suspension possède donc un caractère élastique comme précédemment. L'augmentation de la force ionique ne fait qu'augmenter légèrement G' ainsi que l'écart existant entre G' et G'' pour Na^+ et Li^+ , l'effet sur TMA^+ est quasi-inexistant. Même si les tendances sont les mêmes que sans X-PAA adsorbé, les valeurs prises par G' et G'' ne sont pas dans la même échelle, elles sont plus importantes. L'influence de I est plus prononcée sur G' que G'' pour Na-PAA et Li-PAA, TMA-PAA ne bouge quasiment pas. Ceci indique qu'avec Na et Li comme contre-ions, le caractère élastique est augmenté.



Comparaison entre G' et G'' ($\pm 10^4$ Pa), $I=2 \cdot 10^{-3}$ M, (\square) TMA-PAA, (\circ) Na-PAA, (Δ) Li-PAA, (—) G' et (---) G'' pour Tronox avec X-PAA.



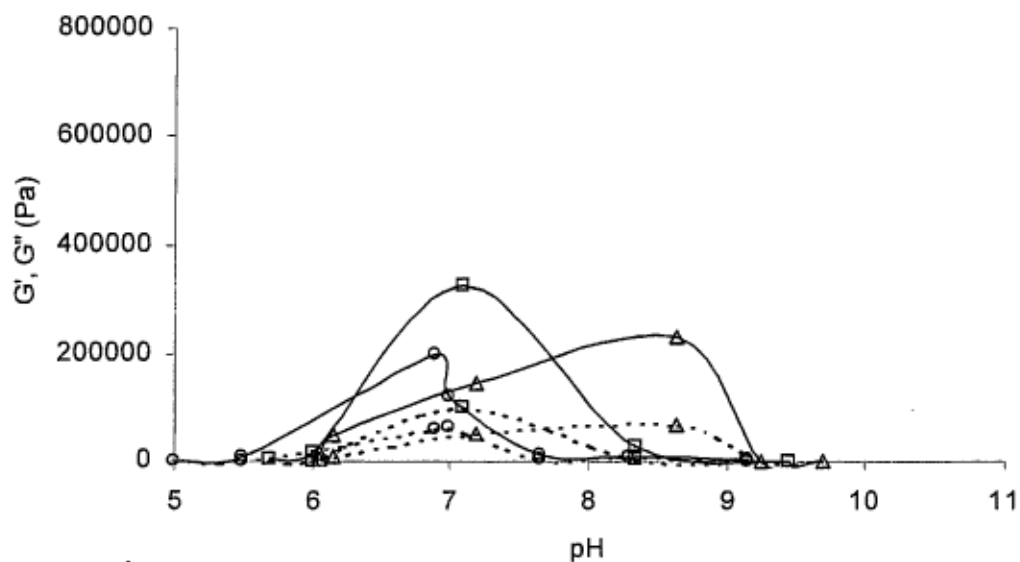
Comparaison entre G' et G'' ($\pm 10^4$ Pa), $I=1.10^{-2}$ M, (■) TMA-PAA, (●) Na-PAA, (▲) Li-PAA (—) G' et (---) G'' pour Tronox avec X-PAA.

	$(G'/G'')_{\max}$	
	$I = 2.10^{-3}$ M	$I = 1.10^{-2}$ M
TMA	3	8
Na	2,7	3,7
Li	5,7	5,3

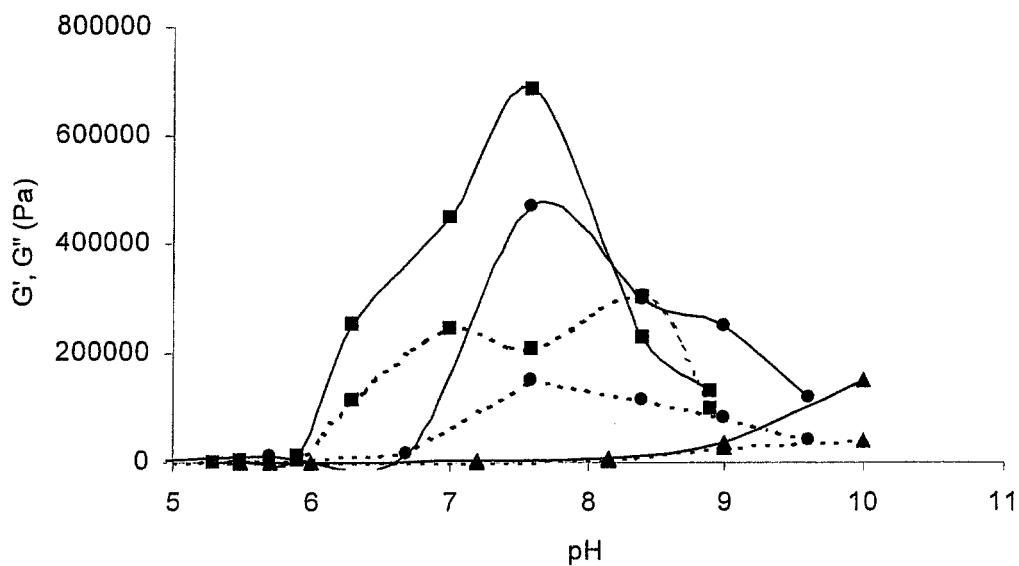
Comparaison des $(G'/G'')_{\max}$ suivant le contre-ion et la force ionique

III Pour le Ti_{100}

Les résultats de module d'élasticité et de module visqueux pour le Ti_{100} sont présentés dans les deux figures qui suivent respectivement pour $I=5.10^{-4}$ M et $I=7.10^{-3}$ M. Ce pigment semble présenter des courbes similaires au Tronox mais le rapport $(G'/G'')_{max}$ du Ti_{100} est nettement inférieur à celui pour le Tronox, indiquant ainsi que celui-ci possède un caractère plus visqueux que le Tronox.



Comparaison entre G' et G'' ($\pm 10^4$ Pa), $I=5.10^{-4}$ M, (\square) TMA, (\circ) Na, (Δ) Li, (—) G' et (---) G'' pour Ti_{100} .

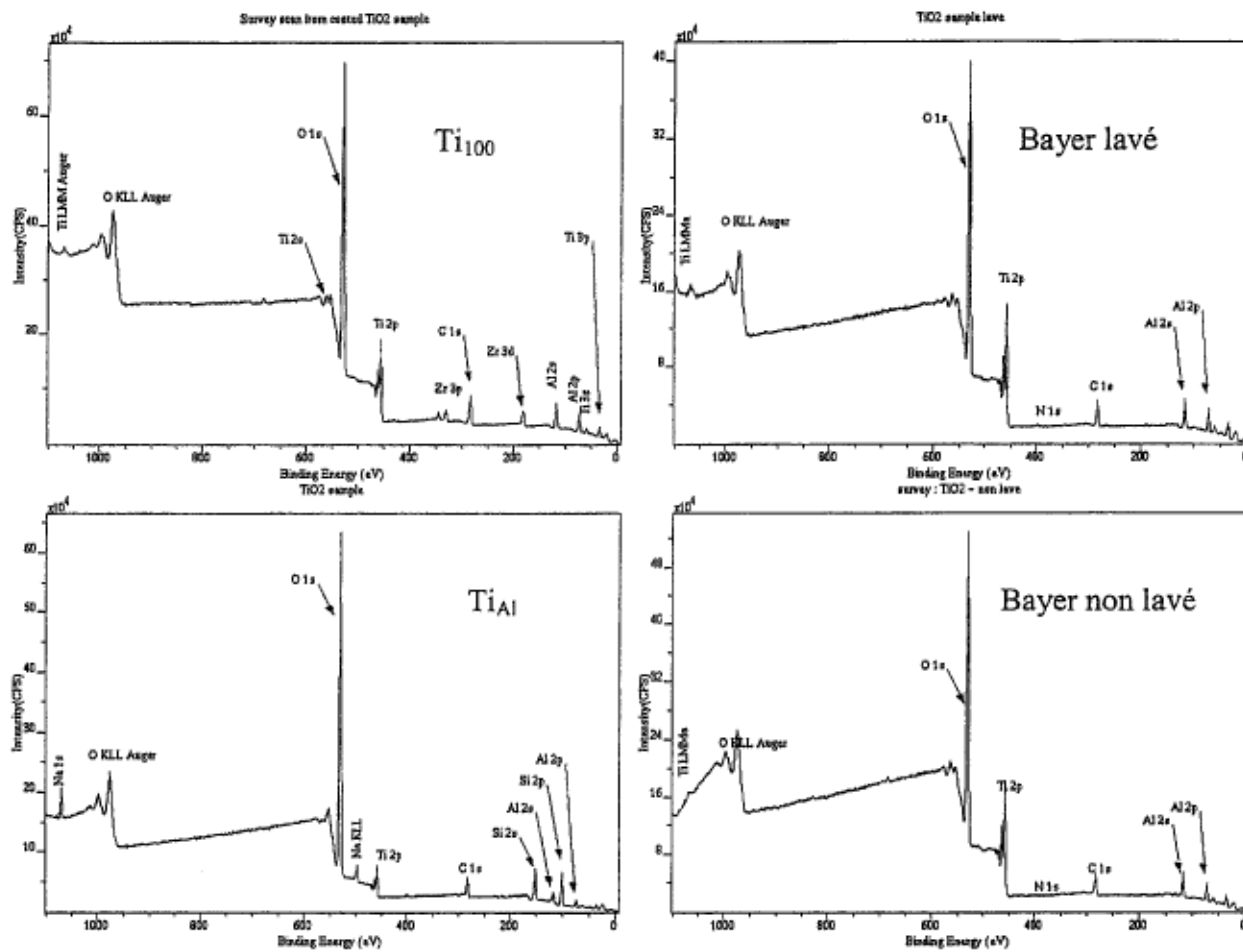


Comparaison entre G' et G'' ($\pm 10^4$ Pa), $I=7.10^{-3}$ M, (■) TMA, (●) Na, (▲) Li, (—) G' et (---) G'' pour Ti_{100} .

	$(G'/G'')_{\max}$	
	$I = 2.10^{-3}$ M	$I = 1.10^{-2}$ M
TMA	3,1	2,3
Na	3,5	3,3
Li	3,2	2,5

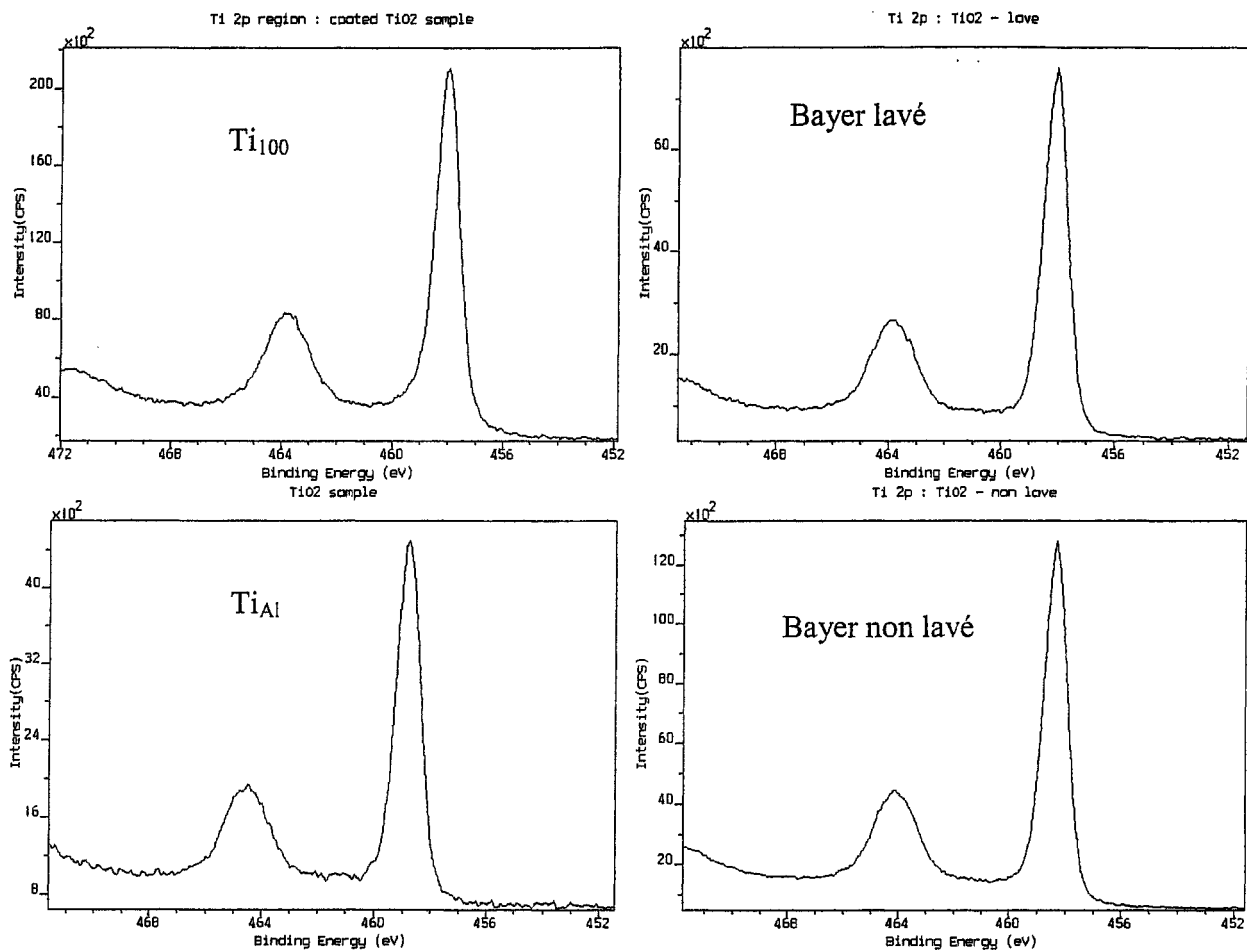
Comparaison des $(G'/G'')_{\max}$ suivant le contre-ion et la force ionique

ANNEXE 3 – ANALYSES D'E.S.C.A. SUR LES TROIS PIGMENTS



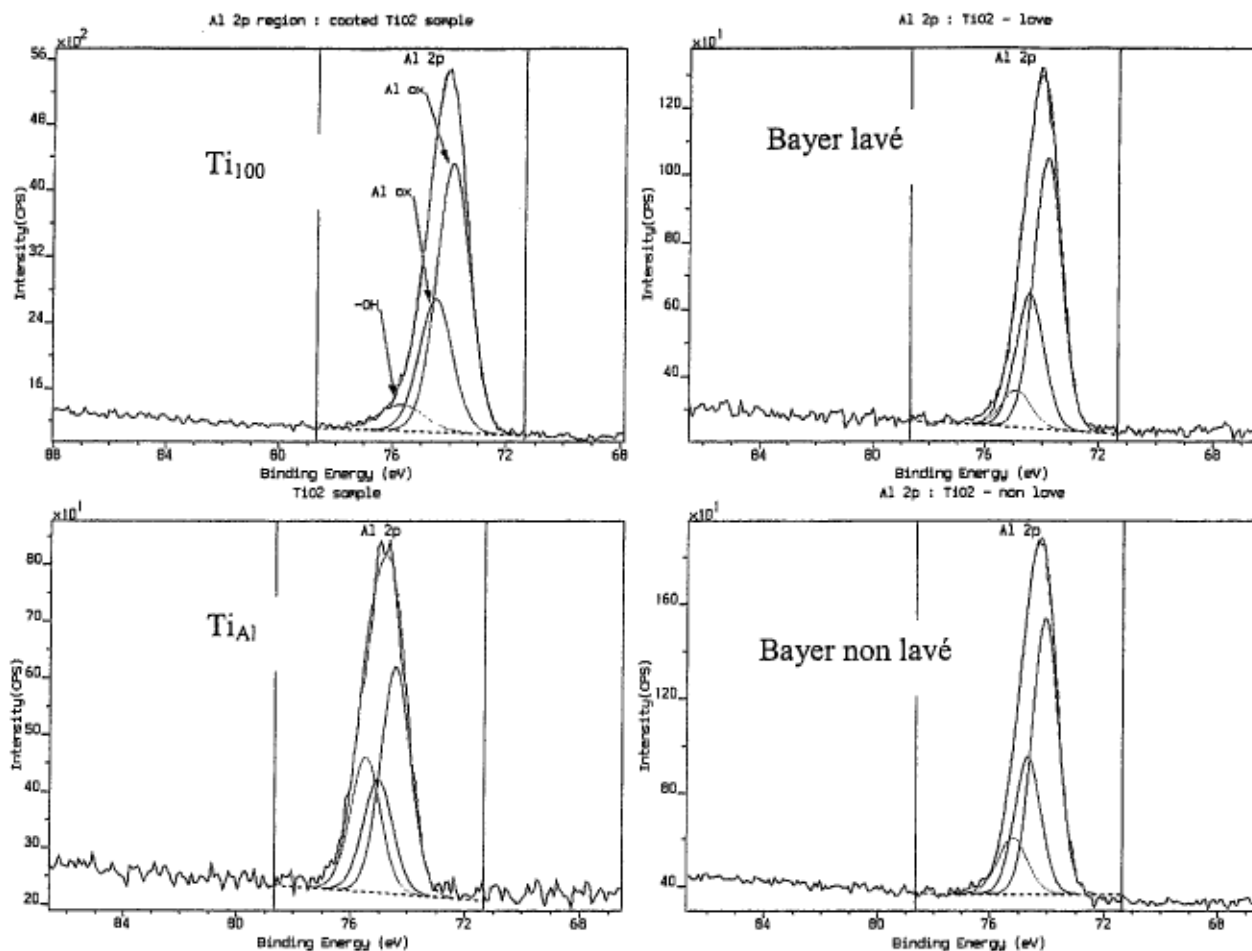
Survey Scans pour les trois pigments

Quelque soit le pigment, ces graphiques montrent la présence d'impuretés, d'alumine, de titane et d'oxygène. Le lavage du Bayer à l'eau distillé n'a aucun effet.



Ti 2p narrow region scans pour les trios pigments

Ces quatre graphiques confirment bien la présence de titane à la surface des particules. Le lavage du Bayer à l'eau distillé n'a aucun effet.



Al 2p narrow region scan from four TiO₂ samples

Ces quatre graphiques confirment bien la présence d'alumine à la surface des particules. Le lavage du Bayer à l'eau distillé n'a encore aucun effet.

BIBLIOGRAPHIE

1. Bergh, N-O, "Medium-sized does not have to mean average", Mill Report, , 18-21 (1997).
2. Papermaking Science and Technology, Book 10, "Papermaking Part 3 Finishing", 1^{ère} éd., Tappi Press (1999).
3. Papermaking science and Technology, Book 11, "Pigment coating and surface sizing of paper", Tappi Press (2000).
4. Holman, R.K., Uhland, S.A., Cima, M.J., Sachs, E., "Surface Adsorption Effects in the Inkjet Printing of an Aqueous Polymer Solution on a Porous Oxide Ceramic Substrate", Journal of Colloid and Interface Science, 247, 266-274 (2002).
5. Kane R.J., Task Group Chairman, Tappi Press, "Paper Coating Additives", A Project of the Coating Additives Committee of the Coating and Graphic Arts Division Committee Assignment: 880101.01 (1995).
6. Everett, D.H., "Basic Principles of Colloid Science", 3^{ème} éd., Royal Society of Chemistry, Londres, Angleterre (1999).
7. Belloni, L., "Ionic Condensation and Charge Renormalization in Colloidal Suspension", Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 140, 227-243 (1998).
8. Bhattacharjee, S., Ko, C-H., Elimelech, M., , "DLVO Interaction between Rough Surface", Langmuir, 14, 3365-3375 (1998).
9. Contescu, C., Jagiello, J., Swarcz, J.A., "Heterogeneity of Proton Binding Sites at the Oxide/Solution Interface", Langmuir, 9, 1754-1765 (1993).
10. Miklavic, S.J., Chan, D.Y.C., White, L.R., Healy, T.W., "Double Layer Forces between Heterogeneous Charged Surfaces", The Journal of Physical Chemistry, 98, 9022-9032 (1994).

11. Johnson, S.B., Scales, P.J., Healy, T.W., "The Binding of Monovalent Electrolyte Ions on α -Alumina. I. Electroacoustic Studies at High Electrolyte Concentrations", *Langmuir*, 15, 2836-2843 (1999).
12. Johnson, S.B., Franks, G.V., Scales, P.J., Healy, T.W., "The Binding of Monovalent Electrolyte Ions on α -Alumina. II. The Shear Yield Stress of Concentrated Suspensions", *Langmuir*, 15, 2844-2853 (1999).
13. Hashiba, M., Sakurada, O., Itho, M., Takagi, T., Hiramatsu, K., "Effectiveness of a Dispersant for the Thickening of Alumina Slurries whilst Retaining the Fluidity", *Journal of Materials Science*, 28, 4456-4460 (1993).
14. Holmberg, M., Berg, J., Stemme, V., Ödberg, V., Rasmusson, J., Claesson, P., "Surface Force Studies of Langmuir-Blodgett Cellulose Films", *Journal of Colloid and Interface Science*, 186, 369-381 (1997).
15. Kobayashi, M., Rharbi, Y., Winnik, M.A., "Effect of Inorganic Pigments on Polymer in a low- T_g Latex Film", *Macromolecules*, 34, 1855-1863 (2001).
16. Dupont Titanium Technologies, "Titanium Dioxide for Coatings", Uniform Ressource Locator
<http://www.titanium.dupont.com/NASApp/TTPORTAL/Mediator?action=3335&libCat=LIBCAT35&segment=SEG4>.
17. Hunter, R. J., "Introduction to Modern Colloid Science", 2^{ème} éd., Oxford University Press, Oxford, Angleterre (1996).
18. Tombácz, E., Szekeres, M., "Interfacial Acid-Base Reactions of Aluminum Oxide Dispersed in Aqueous Electrolyte Solutions. 1. Potentiometric Study on the Effect of Impurity and Dissolution of Solid Phase", *Langmuir*, 17, 1411-1419 (2001).
19. Stevens, M.J., Falk, M.L., Robbins, M.O., "Interactions between Charged Spherical Macroions", *Journal of Chemical Physics*, 104 (13), 5209-5218 (1996).

20. Groot, R.D., "Ion Condensation on Solid Particles: Theory and Simulations", *Journal of Chemical Physics*, 95 (12), 9191-9202 (1991).
21. Gisler, T., Schultz, S.F., Borkovec, M., Sticher, H., Schurtenberger, P., D'Aguanno, B., Klein, R., "Understanding Colloidal Charge Renormalization from Surface Chemistry : Experiment and Theory", *Journal of Chemical Physics*, 101 (11), 9924-9238 (1994).
22. Alexander, S., Chaikin, P.M., Grant, P., Morales, G.J., Pincus, P., Hone, D., "Charge Renormalization, Osmotic Pressure, and Bulk Modulus of Colloidal Crystals: Theory", *Journal of Chemical Physics*, 80 (11), 5776-5782 (1984).
23. von Grünberg, H. H., "Chemical Charge Regulation and Charge Renormalization in Concentrated Colloidal Suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 219, 339-344 (1999).
24. Kosmulski, M., Rosenholm, J.B., "The Specific Adsorption of Sodium Cations on Less Common Metal Oxides at High Ionic Strengths", *Journal of Colloid and Interface Science*, 248, 30-32 (2002).
25. Leong, Y-K., Scales, P.J., Healy, T.W., Boger, D.V., "Effect of Particle Size on Colloidal Zirconia Rheology at the Isoelectric Point", *Journal of the American Ceramic Society*, 78(8), 2209-2212 (1995).
26. Franks, G.V., "Zeta Potentials and Yield Stresses of Silica Suspensions in Concentrated Monovalent Electrolytes: Isoelectric Point Shift and Additional Attraction", *Journal of Colloid and Interface Science*, 249, 44-51 (2002).
27. Franks, G.V., Johnson, S.B., Scales, P.J., Boger, D.V., Healy, T.W., "Ion-Specific Strength of Attractive Particle Networks", *Langmuir*, 15, 4411-4420 (1999).
28. Robb, I.D., Smith, R., "Adsorption of Polymers at the Solid-Liquid Interface: a Comparison of the E.P.R. and I.R. Techniques", *European Polymer Journal*, 18, 500 (1977).

29. Nommensen, P.A., van den Ende, D., Duits, M.H.G., Mellema, J., "Rheological Behavior of Polymerically Stabilized Suspensions: Two Different Polymer layers Compared", *Langmuir*, 17, 5757-5767 (2001).
30. Desset, S., Spalla, O., Lixon, P., Cabane, B., "From Powders to Dispersions in Water: Effect of Adsorbed Molecules on the Redispersions of Alumina Particles", *Langmuir*, 17, 6408-6418 (2001).
31. Balastre, M., "Adsorption de polyélectrolytes dispersants: stabilisation des fluides de forage", Ph. D. Thesis, Université de Franche-Comté, Besançon, France (1999).
32. Leong, Y.K., Scales, P.J., Healy, T.W., Boger, D.V., "Interparticle Forces Arising from Adsorbed Polyelectrolytes in Colloidal Suspensions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 95, 43-52 (1995).
33. Franks, G.V., Colic, M., Fisher, M.L., Lange, F.F., "Plastic-to-Brittle Transition of Consolidated Bodies: Effect of Counterion Size", *Journal of Colloid and Interface Science*, 193, 96-103 (1997).
34. Colic, M., Fisher, M.L., Franks, G.V., "Influence of Ion Size on Short-Range Repulsive Forces between Silica Surfaces", *Langmuir*, 14, 6107-6112 (1998).
35. Colic, M., Franks, G.V., Fisher, M.L., Lange, F.F., "Effect of Counterion Size on Short Range Repulsive Forces at High Ionic Strengths", *Langmuir*, 13, 3129-3135 (1997).
36. Israelachvili, J., "Basic Principles of Colloid Science Intermolecular and Surface Forces", 1^{ère} éd., Academic Press Limited, Londres, Angleterre (1992).
37. Nyström, R., Lindén, M., Rosenholm, J.B., "The Influence of Na⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, and La³⁺ on the ζ Potential and the Yield Stress of Calcite Dispersions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 242, 259-263 (2001).

38. Manciu, M., Ruckenstein, E., "Role of the Hydration Force in the Stability of Colloids at High Ionic Strengths", *Langmuir*, 17, 7061-7070 (2001).
39. Hiemenz, P. C., Rajagopalan, R., "Principles of Colloid and Surface Chemistry", 1^{ère} éd., M Dekker, New York, USA (1999).
40. Spalla, O., Nabavi, M., Minter, J., Cabane, B., "Osmotic Compression of Mixtures of Polymers and Particles", *Colloid and Polymer Science*, 274, 555-567 (1996).
41. Coussot, P., Ancey, C., "Rhéophysique des pâtes et des suspensions", 1^{ère} éd., Les Ulis : EDP sciences, France (1999).
42. Dzuy, N.Q., Boger, D.V., "Yield Stress Measurement for Concentrated Suspensions", *Journal of Rheology*, 27(4), 321-349 (1983).
43. Dzuy, N.Q., Borger, D.V., "Direct Yield Stress Measurement with the Vane Method", *Journal of Rheology*, 29(3), 335-347 (1985).
44. Liddell, P.V., Boger, D.V., "Yield Stress Measurements with the Vane", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 63, 235-261 (1996).
45. Cheng, D.C-H., "Yield Stress: A Time-Dependent Property and How to Measure it", *Rheologica Acta*, 25, 542-554 (1986).
46. Scales, P.J., Johnson, S.B., Healy, T.W., "Shear Yield Stress of Partially Flocculated Colloidal Suspensions", *AIChE Journal*, vol. 44, No. 3, 538-544 (1998).
47. Zhou, Z., Solomon, M.J., Scales, P.J., Boger, D.V., "The Yield Stress of Concentrated Flocculated Suspensions of Size Distributed Particles", *Journal of Rheology*, 43(3), 651-671 (1999).
48. Johnson, S.B., Franks, G.V., Scales, P.J., Boger, D.V., Healy, T.W., "Surface Chemistry-Rheology Relationships in Concentrated Mineral Suspensions", *International Journal of Mineral Processing*, 58, 267-304 (2000).

49. Barnes, H.A., "The Yield Stress – a Review or “*ποῦτα πει*” – Everything Flows?", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 81, 133-178 (1999).
50. De Kee, D., Chan Man Fong, C.F., "Letter to the Editor: A true Yield Stress? ", *Journal of Rheology*, 37(4), 775-776 (1993).
51. Stumm, W., "Chemistry of the solid-water interface, Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems", 1^{ère} éd., (1998).
52. Abbas, Z., Gunnarsson, M., Ahlberg, E., Nordholm, S., "Corrected Debye-Hückel Analysis of Surface Complexation I. Bulk Salt Limit", *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, 11-30 (2001).
53. Abbas, Z., Gunnarsson, M., Ahlberg, E., Nordholm, S., "Corrected Debye-Hückel Analysis of Surface Complexation II. Theory of Surface Charging", *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, 11-30 (2001).
54. Shubin, V.E., Kékicheff, P., "Electrical Double Layer Structure Revisited via a Surface Force Apparatus: Mica Interfaces in Lithium Nitrate Solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 155, 108-123 (1993).
55. Bohinc, K., Kralj-Iglic, V., Iglic, A., "Thickness of Electrical Double Layer. Effect of Ion Size", *Electrochimica Acta*, 46, 3033-3040 (2001).
56. Sahai, N., Sverjensky, D.A., "Evaluation of Internally Consistent Parameters for the Triple-Layer Model by the Systematic Analysis of Oxyde Surface Titration Data", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 14, 2801-2826 (1997).
57. Pochard, I., "Etude des équilibres dans le système acide polyacrylique/ions alcalins, alcalino-terreux en présence d'hématite", Ph. D. Thesis, Univervité de Franche-Comté, Besançon, France (1999).
58. Carrique, F., Arroyo, F.J., Delgado, A.V., "Electrokinetics of Concentrated Suspensions of Spherical Particles: Effect of a Dynamic Stern Layer on

- Electrophoresis and DC Conductivity", *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, 351-361 (2001).
59. Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W. H., Bolt, G. H., "Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (Hydr)Oxides: A New Approach (I Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants) ", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 133, No. 1, 91-104 (1989).
60. Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W. H., Bolt, G. H., " Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (Hydr)Oxides: A New Approach (II Application to Various Important (Hydr)Oxides) ", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 133, No. 1, 105-116 (1989).
61. Zholkovskij, E.K., Czarniecki, J., Masliyah, J.H., "Electrostatic Repulsion in Concentrated Disperse Systems I. Contribution to Electrostatic Interaction to Osmotic Pressure", *Journal of Colloid and Interface Science*, 234, 293-315 (2001).
62. Derjaguin, B.V., "Theory of Stability of Colloids and Thin Films", Consultants Bureau, (1989).
63. Torrie, G.M., Kusalik, P.G., Patey, G.N., "Theory of the electrical double layer: Ion size effects in a molecular solvent", *Journal of Chemical Physics*, vol.91, n°10, pp 6367-6375 (1989).
64. Bonnet-Gonnet, C., Belloni, L., Cabane, B., "Osmotic Pressure of Latex Dispersions", *Langmuir*, 10, 4012-4021 (1994).
65. Peyre, V., Spalla, O., Belloni, L., Nabavi, M., "Stability of a Nanometric Zirconia Colloidal Dispersion under Compression: Effect of Surface Complexation by Acetylacetone", *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, 184-200 (1997).
66. Costello, B.A. de L., Luckham, P.F., "Investigation of the Interaction of Polymer-Coated Surfaces Using Force Balance, Rheology, and Osmotic Pressure Results", *Langmuir*, 8, 464-468 (1992).

67. Pochard, I., Boisvert, J-P., Malgat, A., Daneault, C., "Donnan Equilibrium and the Effective Charge of Sodium Polyacrylate", *Colloid and Polymer Science*, 279, 850-857 (2001).
68. Boisvert, J-P., Malgat, A., Pochard, I., Daneault, C., "Influence of the Counter-ion on the Effective Charge of Polyacrylic Acid in Dilute Conditions", *Polymer*, 43, 141-148 (2002).
69. Boisvert, J-P., Persello, J., Castaing, J-C., Cabane, B., "Dispersion of Alumina-Coated TiO₂ by Adsorption of Sodium Polyacrylate", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 178, 187-198 (2001).
70. Vlachy, V., Prausnitz, J.M., "Donnan Equilibrium. Hypernetted-Chain Study of One-Component and Multicomponent Models for Aqueous Polyelectrolyte Solutions", *The Journal of Physical Chemistry*, 96, 6465-6469 (1992).
71. Stell, G., Joslin, C., "A Theoretical Study of the Effects of Interionic Forces", *Biophysic Journal*, 50, 855-859 (1986).
72. Hill, T., "An Introduction to Statistical Thermo-Dynamics", 1^{ère} éd., New York, Dover Publications (1986).
73. Flory, P., "Principles of Polymer Chemistry", 1^{ère} éd., New York, Cornell University Press (1953).
74. Rogan, K., "The Variations of the Configurational and Solvency Properties of Low Molecular Weight Sodium Polyacrylate with Ionic Strength", *Colloid and Polymer Science*, 273, 364-369 (1995).
75. Scatchard, G., "Equilibrium in Solutions, Surface and Colloid Chemistry", 1^{ère} éd., London, Harvard University Press (1976).
76. Chodanowski, P., Stoll, S., "Polyelectrolyte Adsorption on Charged Particles: Ionic Concentration and Particle Size Effects – A Monte Carlo Approach", *Journal of Chemical Physics*, 115, 10, 4951-4960 (2001).

77. Chodanowski, P., Stoll, S., "Polyelectrolyte Adsorption on Charged Particles in the Debye-Hückel Approximation" A Monte Carlo Approach", *Macromolecules*, 34, 2320-2328 (2001).
78. Silberberg, A., "Adsorption of Flexible Macromolecules", *Journal of Chemical Physics*, 48, 2835-2852 (1968).
79. Russel, W. B., Saville, D. A., Schowalter, W. R., "Colloidal Dispersions", 3^{ème} éd., Cambridge University Press, Cambridge, Angleterre (1999).
80. Young, R.J., Lovell, P.A., "Introductions to polymers", 2nd éd., Chapman & Hall, (1991).
81. Fler, G.J., Cohen Stuart, M.A., Scheutjens, J.M.H.M., Cosgrove, T., Vincent, D., "Polymers at Interface", 1^{ère} éd., Chapman et Hall (1993), reprinted 1998.
82. Pettersson, A., Marino, G., Pursiheimo, A., Rosenholm, J.B., "Electrosteric Stabilization of Al₂O₃, ZrO₂, and 3Y-ZrO₂ Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte", *Journal of Colloid and Interface Science*, 228, 73-81 (2000).
83. Netz, R.R., Joanny, J-F., "Complexation between a Semiflexible Polyelectrolyte and an Oppositely Charged Sphere", *Macromolecules*, 32, 9026-9040 (1999).
84. Ponomarev, A.L., Sewell, T.D., Durning, C.J., "Adsorption of Isolated, Flexible Polymers onto a Strongly Attracting Surface", *Macromolecules*, 33, 2662-2669 (2000).
85. Li, B., Fujii, M., Fukada, K., Kato, T., Seimiya, T., "Time Dependent Anchoring of Adsorbed Cationic Surfactant Molecules at Mica/Solution Interface", *Journal of Colloid and Interface Science*, 209, 25-30 (1999).
86. de Joannis, J., Park, C-W., Thomatos, J., Bitsanis, I.A., "Homopolymer Physisorption : A Monte Carlo Study", *Langmuir*, 17, 69-77 (2001).

87. de Joannis, J., Jimenez, J., Rajagopalan, R., Bitsanis, I., "Compression of an Adsorbed Polymer Layer of Fixed Mass : A Monte Carlo Study", *Macromolecules*, 34, 4597-4605 (2001).
88. Boufi, S., Baklouti, S., Pagnoux, C., Baumard, J-F., "Interaction of Cationic and Anionic Polyelectrolyte with SiO₂ and Al₂O₃ Powders", *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 1493-1500 (2002).
89. Everett, D.H., "Specialist Periodical Report", *Colloid Science Vol.1*, The chemical Society, pp 103-122 (1973).
90. Mirsa, D.N., "Adsorption of Polyacrylic Acids on Hydroxyapatite: Effect of Relative Molar Mass", *Journal of Colloid and Interface Science*, 181, 289-296 (1996).
91. Vermeer, A.W.P., Leermakers, F.A.M., Koopal, L.K., "Adsorption of Weak Polyelectrolytes on Surfaces with a Variable Charge. Self-Consistent-Field Calculations", *Langmuir*, 13, 4413-4421 (1997).
92. Dobrynin, A.V., Deshkovski, A., Rubinstein, M., "Adsorption of Polyelectrolytes at Oppositely Charged Surfaces", *Macromolecules*, 34, 3421-3436 (2001).
93. Shiratori, S.S., Rubner, M.F., "pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes", *Macromolecules*, 33, 4213-4219 (2000).
94. Vermölhen, K., Lewandowski, H., Narres, H-D., Schwuger, M.J., "Adsorption of Polyelectrolytes onto Oxydes – the Influence of Ionic Strength, Molar Mass, and Ca²⁺ ions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 163, 45-53 (2000).
95. Geffroy, C., Persello, J., Foissy, A., Lixon, P., Tournilhac, F., Cabane, B., "Molar Mass Selectivity in the Adsorption of Polyacrylates on Calcite", *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 162, 107-121 (2000).

96. Hoogendam, C.W., De Keizer, A., Cohen Stuart, M.A., Bijsterbosch, B.H., "Adsorption Mechanisms of Carboxymethyl Cellulose on Mineral Surfaces", *Langmuir*, 14, 3825-3839 (1998).
97. Velegol, S.B., Tilton, R.D., "Specific Counterion Effects on the Competitive Co-adsorption of Polyelectrolytes and Ionic Surfactants", *Journal of Colloid and Interface Science*, 249, 382-289 (2002).
98. Abraham, T., Kumpulainen, A., Xu, Z., Rutland, M., Claesson, P.M., Masliyah, J., "Polyelectrolyte-Mediated Interaction between Similarily Charged Surfaces: Role of Divalent Counter Ions in Tuning Surface Forces", *Langmuir*, 17, 8321-8327 (2001).
99. Ross, S., Morrison, I. D., "Colloidal Systems and Interfaces", 1^{ère} éd., Wiley-Interscience Pub., New York (1988).
100. Bowen W.R., Williams P.M., "The Osmotic Pressure of Electrostatically Stabilized Colloidal Dispersions", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.184, pp 241-250 (1996).
101. Tadmor, R., Klein, J., "Additional Attraction between Surfactant-Coated Surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, 247, 321-326 (2002).
102. Biggs, S., Healy, T.W., "Electrosteric Stabilisation of Colloidal Zirconia with Low-Molecular-Weight Polyacrylic Acid", *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions*, 90(22), 3415-3421 (1994).
103. Costa, A.L., Galassi, C., Greenwood, R., " α -Alumina-H₂O Interface Analysis by Electroacoustic Measurements", *Journal of Colloid and Interface Science*, 212, 350-356 (1999).
104. Romero-Cano, M.S., Martin-Rodriguez, A., de las Nieves, F.J., "Electrosteric Stabilization of Polymer Colloids with Different Functionality", *Langmuir*, 17, 3505-3511 (2001).

105. Vincent, B., "Effect of Adsorbed Polymers on Dispersion Stability", *Advances in Colloid and Interface Science*, 4, 193-277 (1974).
106. Milling, A.J., Kendall, K., "Depletion, Adsorption, and Structuring of Sodium Poly(acrylate) at the Water-Silica Interface. 1. An Atomic Force Microscopy Force Study", *Langmuir*, 16, 5106-5115 (2000).
107. Rudhardt, D., Bechinger, C., Leiderer, P., "Repulsive Depletion Interactions in Colloid-Polymer Mixtures", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11, 10073-10078 (1999).
108. Verma, R., Crocker, J.C., Lubensky, T.C., Yodh, A.G., "Attractions between Hard Colloidal Spheres in Semiflexible Polymer Solutions", *Macromolecules*, 33, 177-186 (2000).
109. Piech, M., Walz, J.Y., "Depletion Interactions Produced by Nonadsorbing Charged and Uncharged Spheroids", *Journal of Colloid and Interface Science*, 232, 86-101 (2000).
110. Biggs, S., Burns, J.L., Yan, Y., Jameson, G.J., Jenkins, P., "Molecular Weight Dependence of the Depletion Interaction between Silica Surfaces in Solutions of Sodium Poly(styrene sulfonate)", *Langmuir*, 16, 9242-9248 (2000).
111. Burns, J.L., Yan, Y., Jameson, G.J., Biggs, S., "The Effect of Molecular Weight of Nonadsorbing Polymer on the Structure of Depletion-Induced Floccs", *Journal of Colloid and Interface Science*, 247, 24-32 (2002).
112. Ninham, B.W., Yaminsky, V., "Ion Binding and ion Specificity: The Hofmeister Effect and Onsager and Lifshitz Theories", *Langmuir*, 2097-2108 (1997).
113. Colic, M., Fisher, M.L., "Effect of the Size and Affinity for Water of Excluded Ions on Interparticle Forces", *Chemical Physics Letters*, 291, 24-30 (1998).
114. Maarten Biesheuvel, P., "Implications of the Charge Regulation Interaction of Hydrophilic Surfaces in Water", *Langmuir*, 17, 3553-3556 (2001).

115. Boström, M., Williams, D.R.M., Ninham, B.W., "Surface Tension of Electrolytes: Specific Ion Effects Explained by Dispersion Forces", *Langmuir*, 17, 4474-4478 (2001).
116. Grasso, D., Subramaniam, K., Butkus, M., Strevett, K., Bergendahl, J., "A Review of Non-DLVO Interactions in Environmental Colloidal Systems", *Review in Environmental Science and Bio/Technology*, 77 (1), 17-38 (2002).
117. Adler, J.J., Rabinovich, Y.I., Moudgil, B.M., "Origins of the Non-DLVO Force between Glass Surfaces in Aqueous Solution", *Journal of Colloid and Interface Science*, 237, 249-258 (2001).
118. Gierst, L., Vandenberghe, L., Nicolas, L., Fraboni, E., "Ion Pairing Mechanisms in Electrode Processes", *Journal of the Electrochemical Society*, 113, 1025-1035 (1966).
119. Bérubé, Y.G., de Bruyn, P.L., "Adsorption at the Rutile-Solution Interface. II. Model of the Electrochemical Double Layer", *Journal of Colloid and Interface Science*, 28, 92-105 (1968).
120. Marcus, Y., "Ion Solvation", 1^{ère} éd., John Wiley Ed., New York, pp.13-27 (1985).
121. Dumont, F., Dang Van Tang, Watillon, A., "Study of Ferric Oxide Hydrosols from Electrophoresis, Coagulation, and Peptization Measurements", *Journal of Colloid and Interface Science*, 55 678-687 (1976).
122. Dumont, F., Warlus, J., Watillon, A., v, *Journal of Colloid and Interface Science*, 138, 543-554 (1990).
123. Vakarelski, I.U., Higashitani, K., "Dynamic Features of Short-Range Interaction Force and Adhesion in Solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 242, 110-120 (2001).

124. Reus, V., Belloni, L., Zemb, T., Lutterbach, N., Versmold, H., "Equation of State and Structure of Electrostatic Colloidal Crystals: Osmotic Pressure and Scattering Study", *Journal de Physique II France*, 7, 603-626 (1997).
125. Reus, V., Belloni, L., Zemb, T., Lutterbach, N., Versmold, H., "Spectres de Diffusion et Pression Osmotique de Suspensions Colloïdales de Particules de Latex Chargées", *Journal de Chimie Physique*, 92, 1233-1256 (1995).
126. Barnes, H.A., Walters, K., "The Yield Stress Myth?", *Rheologica Acta*, 323-326 (1985).
127. Gustafsson, J., Nordenswan, E., Rosenholm, J.B., "Shear-Induced Aggregation of Anatase Dispersions Investigated by Oscillation and Low Shear Rate Viscometry", *Journal of Colloid and Interface Science*, 242, 82-89 (2001).
128. Domenech, M., "Chimio-mécanique de l'hydratation du plâtre. Conséquences de l'adjuvantation", Ph. D. Thesis, Université de Bourgogne, Dijon, France (2002).
129. Parsegnian, V., Rand, R., Fuller, N., Rau, D., "Macromolecules and Water: Probing with Osmotic Stress", *Journal of Methods in Enzymology*, 264, 812-820 (1986).
130. Véré tout, F., Delaye, M., Tardieu, A., "Molecular Basis of Eye Lens Transparency. Osmotic Pressure and X-Ray Analysis of Alpha-Crystallin Solutions", *Journal of Molecular Biology*, 205, 713-722 (1989).
131. Rohrsetzer, S., Kovacs, P., Nagy, M., "A New Experimental Method for Determination of the Repulsive Force-Distance Relationship Between Disperse Particles", *Colloid and Polymer Science*, 264, 812-816 (1986).
132. Tombácz, E., Szekeres, M., Klumpp, E., "Interfacial Acid-Base Reactions of Aluminum Oxide Dispersed in Aqueous Electrolyte Solutions. 2. Calorimetric Study on Ionization of Surface Sites", *Langmuir*, 17, 14201-1425 (2001).

133. Cornell, R.M., Posner, A.M., Quirk, J.P., (a,b,c), "A Titration Study on Alumina-Coated Rutile Pigments. Part 1. Proton and Hydroxyl Uptake, 143-149, Part II. Dissolution Processes, 150-158, Part III. The Kinetics of Proton Uptake", *Colloid and Polymer Science*, 261, 137-142, (1983).
134. Odijk, T., "Possible Scaling Relations for Semidilute Polyelectrolyte Solutions", *Macromolecules*, 12, 688-697 (1979).
135. Stevens, M., Kremer, K., "Structure of Salt-Free Linear Polyelectrolytes", *Physical Review Letters*, 71, 2228-2231 (1993).
136. Essafi, W., "Structure des polyélectrolytes fortement chargés", Ph. D. Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, France (1996).
137. Kern, W. Z., *Physical Chemistry A*, 184, 197 (1937).
138. Ander, P., Kardan, M. "Interactions of Sodium Ions with Polyelectrolytes of Constant Charge Density", *Macromolecules*, 17, 2436-2441 (1984).
139. Poirier, J., "Current status of the statistical mechanical theory of ionic solutions", New York, Wiley, p. 9 (1966).
140. Pochard, I., Couchot, P., Foissy, A., "Potentiometric and Conductometric Analysis of the Binding of Baryum Ions with Alkali Polyacrylate", *Colloid and Polymer Science*, 276, 1088-1097 (1998).
141. de Jong, H., Lyklema, J., Leeuwen, H.V., "Conductometric Analysis of the Competition between Monovalent and Divalent Counterions in their Interaction with Polyelectrolytes", *Biophysical Chemistry*, 27, 173-182 (1987).
142. Nyquist, R., Ha, B., Liu, A., "Counterion Condensation in Solutions of Rigid Polyelectrolytes", *Macromolecules*, 32, 3481-3487 (1999).
143. Oosawa, F., "Polyelectrolytes", New York, Dekker (1971).

144. Strauss, U.P., Leung, Y.P., "Volume Changes as a Criterion for Site Binding of Counterions by Polyelectrolytes", *Journal of the American Chemical Society*, 87 (7), 1476-1480 (1965).
145. Böhmer, M., El Attar Sofi, Y., Foissy, A., "Calorimetry of Poly-(Acrylic Acid) Adsorption on TiO₂", *Journal of Colloid Interface Science*, 164, 126-135 (1994).
146. Wu, C.F., Chen, W.Y., Lee, J.F., "Microcalorimetric Studies of the Interactions of Imidazole with Immobilized Cu(II): Effects of pH Value and Salt Concentration", *Journal of Colloid Interface Science*, 183, 236-142 (1996).
147. François, J., Truong, N., Medjahdi, G., Mestdagh, M., "Aqueous Solutions of Acrylamide-Acrylic Acid Copolymers: Stability in the Presence of Alkaline earth Cations", *Polymer*, 38 (25), 6115-6127 (1997).
148. Axelos, M., Mestdagh, M., François, J., "Phase Diagrams of Aqueous Solutions of Polycarboxylates in the Presence of Divalent Cations", *Macromolecules*, 27 (22), 6594-6602 (1994).
149. Ogawara, K., Kawazoe, S., Tamura, T., Kawauchi, S., Satoh, M., Komiyana, J., "Divalent Counterion Binding of Na Poly (-hydroxy Acrylate)", *Polymer*, 39 (2), 437-440 (1998).
150. Tamashiro, M., Levin, Y., Barbosa, M., "Donnan Equilibrium and the Osmotic Pressure of Charged Colloidal Lattices", *The European Physical Journal*, 1, 337-343 (1998).
151. Lietta, E., Persello, J., "Rapport Technique", Rhône-Poulenc (1996).
152. Boisvert, J.P., Persello, J., "Rapport Technique", Rhône-Poulenc (1996).
153. Tschapek, M., Wasowski, C., Torres-Sanchez, R.M., "The p.z.c. and i.e.p. of γ -Al₂O₃ and TiO₂", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 74, 167-176 (1976).

154. Wiese, G.R., Healy, T.W., "Coagulation and Electrokinetic Behavior of TiO_2 and Al_2O_3 Colloidal Dispersions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 51, 427-433 (1975).
155. Kummert, M., Stumm, W., "The Surface Complexation of Organic Acids on Hydrated $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *Journal of Colloid and Interface Science*, 75, 373-385 (1980).
156. Sprycha, R., "Ionic components of charge on oxides", *Journal of Colloid and Interface Science*, 127(1), 88-95 (1989).
157. Yanez, J.A., Shikata, T., Lange, F.F., Pearson, D.S., "Shear Modulus and Yield Stress Measurements of Attractive Alumina Particle Networks in Aqueous Slurries", *Journal of the American Society*, 79, 2917-2924 (1996).
158. Yoshimura, A.S., Prud'homme, R.K., "A Comparison of Techniques for Measuring Yield Stress", *Rheologica Acta*, 26, 428-435 (1987).
159. Tewari, P.H., McLean, A.W., "Temperature Dependence of Point of Zero Charge of Alumina and Magnetite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 40, 267-272 (1972).
160. Hayes, K.F., Redden, G., Ela, W., Leckie, J.O., "Surface Complexation Models: An Evaluation of Model Parameter Estimation Using FITEQL and Oxide Mineral Titration Data", *Journal of Colloid and Interface Science*, 142, 448-469 (1991).
161. Gustafsson, J., Mikkola, P., Jokinen, M., Rosenholm, J.B., "The Influence of pH and NaCl on the Zeta Potential and Rheology of Anatase Dispersions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 175, 349-359 (2000).
162. Sprycha, R., "Surface Charge and Adsorption of Background Electrolyte Ions at Anatase/Electrolyte Interface", *Journal of Colloid and Interface Science*, 102, 173-185 (1984).

163. Yates, D.E., Healy, T.W., "Titanium Dioxide-Electrolyte Interface. Part 2. Surface Charge (Titration) Studies", *Journal of the Chemical Society, Faraday Trans. 1*, 76, 9-18 (1980).
164. Larson, I., Drummond, C.J., Chan, D.Y.C., Grieser, F., "Direct Force Measurements Between TiO₂ Surfaces", *Journal of the American Society*, 115, 11885-11890 (1993).
165. Kallay, N., Colic, M., Fuerstenau, D.W., Jang, H.M., Matijevic, E., "Lyotropic Effect in Surface Charge, Electrokinetics, and Coagulation of a Rutile Suspension", *Colloid and Polymer Science*, 272, 554-561 (1994).
166. Kosmulski, M., Gustafsson, J., Rosenholm, J.B., "Ion Specificity and Viscosity of Rutile Dispersions", *Colloid and Polymer Science*, 277, 550-556 (1999).
167. Lin, M.Y., Lindsay, H.M., Weitz, D.A., Ball, R.C., Klein, R., Meakin, P., "Universality of Fractal Aggregates as Probed by Light Scattering", *Physical Review A*, 41, 4, 2005-2020 (1990).
168. Weitz, D.A., Huang, J.S., Lin, M.Y., Sung, J., "Dynamics of Diffusion-Limited Kinetic Aggregation", *Physical Review Letters*, 53, 17, 1657-1660 (1984).
169. Ludwig, H., Loebel, K-H., "Interaction of Polyelectrolytes with Mono- and Divalent Cations", *Physical Chemistry*, 100 (6), 863-868 (1996).
170. Pochard, I., Couchot, P., Foissy, A., "Conductometric and Microcalorimetric Analysis of the Alkaline-Earth/Alkali-Metal Ion Exchange onto Polyacrylic Acid", *Colloid and Polymer Science*, 277, 818-826 (1999).
171. Satoh, M., Kawashima, T., Komiyama, J., "Competitive Counter-Ion Binding and Dehydration of Polyelectrolytes in Aqueous Solutions", *Polymer*, 32, 892-896 (1991).
172. Marcus, Y., "Ion solvation", New York, Wiley, p. 13 (1985).

173. Satoh, M., Hayashi, M., Komiyana, J., Lijima, T., *Polymer*, 31, 501 (1990).
174. Boisvert, J-P., Domenech, M., Persello, J., Foissy, A., Mutin, J.C., "Hydration of Calcium Sulfate Hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) into Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). The Influence of the Sodium Poly(acrylate)/Surface Interaction and Molecular Weight", *Journal of Crystal Growth*, 220 (4), 579-591 (2000).
175. Nakamura, Y., Okabe, S., Yoshimoto, N., Iida, T., "Effect of Particle Shape on the Mechanical Properties of Particle-Filled PVC", *Polymers & Polymer Composites*, 6, 407-414 (1998).
176. Kokkoli, E., Zukoski, C.F., "Surface Pattern Recognition by a Colloidal Particle", *Langmuir*, 17, 369-376 (2001).
177. Giffiths, D.A., Fuerstenau, D.W., "The Effect of pH and Temperature on the Heat of Immersion of Alumina", *Journal of Colloid and Interface Science*, 80, 271-283 (1981).
178. Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", 5^{ème} éd., John-Wiley and Sons, Inc., New York, p 382 (1990).
179. Böhmer, M.R., Attar Sofi, Y.E., Foissy, A., "Calorimetry of Poly-(Acrylic Acid) Adsorption on TiO_2 ", *Journal of Colloid and Interface Science*, 164, 126-135 (1994).
180. Zaman, A.A., Tsuchiya, R., Moudgil, B.M., "Adsorption of a Low-Molecular-Weight Polyacrylic Acid on Silica, Alumina and Kaolin", *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, 73-78 (2002).
181. Chibowski, S., Wisniewska, M., "Study of Electrokinetic Properties and Structure of Adsorbed Layers of Polyacrylic Acid and Polyacrylamide at Fe_2O_3 -Polymer Solution Interface", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 208, 131-145 (2002).

182. Pan, Z., Campbell, A., Somasundaran, P., "Polyacrylic Acid Adsorption and Conformation in Concentrated Alumina Suspensions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 191, 71-78 (2001).
183. Ravishankar, S.A., Pradip, A., Khosla, N.K., "Selective Flocculation of Iron Oxide from its Synthetic Mixtures with Clays: a Comparison of Polyacrylic Acid and Starch Polymers", *International Journal of Mineral Processing*, 43, 235-247 (1995).
184. Buleva, M., Peikov, V., Pefferkorn, E., Petkanchin, I., "Adsorption of Polyacrylic Acid on α -Al₂O₃ Colloid Particles as Studied by Electro-Optics", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 186, 155-161 (2001).
185. Guldberg-Pedersen, H., Bergström, L., "Stabilizing Ceramic Suspensions Using Anionic Polyelectrolytes: Adsorption Kinetics and Interparticle Forces", *Acta material*, 48, 4563-4570 (2000).
186. Burke, S.E., Barret, C.J., "Acid-Base Equilibria of Weak Polyelectrolytes in Multilayer Thin Films", *Langmuir*, 19, 3297-3303 (2003).
187. Pattanaeyk, S.K., Juvekar, V.A., "Prediction of Adsorption of Nonionic Polymers from Aqueous Solutions to Solid Surfaces", *Macromolecules*, 35, 9574-9585 (2002).
188. Santhiya, D., Subramanian, S., Natarajan, K.A., Malghan, S.G., "Surface Chemical Studies on the Competitive Adsorption of Poly(acrylic acid) and Poly(vinyl alcohol) onto Alumina", *Journal of Colloid and Interface Science*, 216, 143-153 (1999).
189. Vermöhlen, K., Lewandowski, H., Narres, H.D., Koglin, E., "Adsorption of Polyacrylic Acid on Aluminium Oxide: DRIFT Spectroscopy and ab Initio Calculations", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 170, 181-189 (2000).
190. Schmitz, K.S., "Adsorption Layer of Charged Surfaces: An Exact Nearest-Neighbor Model for the Linear Lattice", *Langmuir*, 15, 2854-2864 (1999).

191. Shin, Y., Roberts, J.E., Santore, M.M., "The Relationship between Polymer / Substrate Charge Density and Charge Overcompensation by Adsorbed Polyelectrolyte Layers", *Journal of Colloid and Interface Science*, 247, 220-230 (2002).
192. Depasse, J., "Letter to the Editor, Coagulation of Colloidal Silica by Alkaline Cations: Surface Dehydration or Interparticle Bridging?", *Journal of Colloid and Interface Science*, 194, 260-262 (1997).
193. Bouyer, F., Robben, A., Yu, W.L., Borkovec, M., "Aggregation of Colloidal Particles in the Presence of Oppositely Charged Polyelectrolytes: Effect of Surface Charge Heterogeneities", *Langmuir*, 17, 5225-5231 (2001).