



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Ecole doctorale SIMPEE « Sciences et Ingénierie des Molécules, des Produits, des Procédés et
de l'Energie »

Spécialité : Génie des Procédés, des Produits et des Molécules

par **Assia SAKER**

Sujet

Etude critique de quelques techniques expérimentales d'évaluation de la coulabilité des poudres

Présentée publiquement le 17 décembre 2018 devant le jury composé de

Thierry RUIZ	Professeur, Université de Montpellier	Rapporteur
Claudia COGNE	Maître de conférences HDR, Université Lyon 1	Rapporteur
Nouria FATAH	Professeure, ENSC Lille	Examinatrice
Véronique FALK	Professeure, Université de Lorraine	Directrice de thèse
Philippe MARCHAL	Ingénieur de Recherche, CNRS Nancy	Co-directeur de thèse
Maria-Graciela CARES-PACHECO	Maître de conférences, Université de Lorraine	Examinatrice

Sommaire	3
Remerciements	5
Nomenclature	17
Introduction générale	9
Chapite I : Etude bibliographique	17
1 Introduction	17
2 Généralités	17
3 Techniques d'évaluation de la coulabilité.....	23
4 Paramètres influençant la coulabilité d'une poudre	44
5 Conclusion	60
6 Références bibliographiques.....	61
Chapitre II : Matériels et méthodes	67
1. Introduction	69
2. Généralités sur les poudres utilisées	69
3. Caractérisation physiques des poudres étudiées	72
4. Techniques d'évaluation de la coulabilité.....	85
5. Conclusion	104
6. Références bibliographiques.....	105
Chapitre III : Etude préliminaire	17
1 Introduction	109
2 Quelle classification de la coulabilité en fonction des indices d'écoulement ?.....	110
3 Une même classification de la coulabilité pour une même technique ?.....	113
4 Conclusion	115
Chapitre IV : Evaluation de la coulabilité de poudres: quid de la pertinence du rapport d'Hausner 117	
1. Introduction	119
2. Etat de l'art de la compaction granulaire sous vibration	120
3. Poudres et techniques utilisées.	122
4. Résultats de l'évaluation de la coulabilité des poudres étudiées	122
5. Discussion générale.....	140
6. Conclusion	141
7. Références bibliographiques.....	143
Chapitre V : Application de techniques d'évaluation de la coulabilité à la formulation	145
1 Introduction	147
2 Généralités sur les agents d'écoulement.....	148
3 Poudres choisies, préparation des mélanges et démarche expérimentale.....	152
4 Techniques de caractérisation physique utilisées	153
5 Techniques d'évaluation de la coulabilité choisies	157

Sommaire

6	Conclusion	178
7	Références bibliographiques.....	179
	Conclusions générales	181

Remerciements

Mes travaux de thèse m'ont énormément appris, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Le fruit de mes travaux est le résultat d'une collaboration de trois années de travail avec des encadrants, des collègues, des techniciens et de conseils d'amis. Je tiens à remercier en premier lieu mes encadrants de thèse, Véronique et Philippe, pour m'avoir donné le goût de la recherche, de m'avoir donné une entière autonomie sur la gestion de ma thèse ainsi que l'encadrement des stagiaires. Véronique, depuis le tout début de ma thèse, tu m'as donné les clés et les outils pour être une doctorante autonome. Tu as toujours respecté mon espace personnel et répondu présente à mes interrogations. Tu m'as directement mis dans un climat collaboratif que j'ai beaucoup apprécié. Je te remercie pour tous les conseils que tu as pu me prodiguer durant mes trois années de thèse. Philippe, quant à toi chercheur dans l'âme, je ne pourrais oublier ta façon d'expliquer des choses très complexes d'une manière très simplifiée. Philippe, ton optimisme, ta bienveillance et le partage de ton expérience m'ont toujours donné le sourire et l'envie d'avancer. Je vous remercie tous les deux pour m'avoir permis de découvrir d'autres chercheurs du domaine des granulaires à travers des invitations aux réunions du projet PowderReg ainsi que les nombreux congrès auxquels j'ai pu participer. Merci beaucoup !

Je tiens également à remercier les rapporteurs de ma thèse, Madame Claudia Cogné et Monsieur Thierry Ruiz, d'avoir accepté de juger mon travail. Merci également pour les commentaires pertinents que vous m'aviez livrés dans vos rapports ainsi que les échanges durant ma soutenance de thèse. Merci à Madame la Présidente, Madame Nouria Fatah, d'avoir présidé mon jury de thèse et notamment pour votre sympathie durant mon pot de thèse.

Un grand merci à Graciela qui a rejoint l'équipe EMMAD au début de ma troisième année de thèse. Graciela, tu es arrivée au moment des grandes réflexions et interrogations sur mes travaux de thèse. Je ne pourrais te remercier assez pour toutes les choses que tu m'as apprises et surtout ta pédagogie de physicienne dont ressort une très grande rigueur. Muchas gracias Graciela ☺

Une thèse c'est aussi l'occasion de connaître du monde. Franck, mon partenaire de bureau durant un an et demi, avec ton humour et ton sarcasme (parfois méchant :p), tu m'as énormément remonté le moral. Je te remercie pour les moments très sympathiques passés ensemble et merci d'avoir répondu présent le jour J. Merci à Simon et Tarik, pour nos discussions très enrichissantes sur nos objectifs professionnels et personnels. Simon, je te souhaite beaucoup de belles choses dans ta vie et bon courage pour la dernière ligne droite de ta thèse ☺. Je ne pourrais écrire cette partie remerciements sans mentionner le prénom de ma chère Mouna, je pense que les mots ne suffiront pas pour te dire combien je t'apprécie et à quel point tu m'as aidé et surtout supporté lol. Loin de ma famille, tu as été un repère pour moi, merci de m'avoir écouté et surtout merci pour ta tolérance. Merci à Karine pour m'avoir cédé son bureau de doctorante après sa fin de thèse. Karine, tu dois être une maman formidable, pour moi tu as été toujours une source d'inspiration. Je t'admire beaucoup. Je te souhaite le meilleur dans ta carrière et dans ta vie personnelle. Merci à mes stagiaires devenues amies par la suite, Merci à Majo et Audrey pour votre travail et nos rires ensemble. Majo, merci de m'avoir

présenté à ta famille et ton papa m'avait bien fait rire avec sa phrase « ça coule bien » ! Je te souhaite de belles choses dans ta vie ! tu es un amour !

Neila, je t'ai connue durant la dernière phase de ma thèse, en période de rédaction, je pense que ce n'était pas la période la plus propice pour faire des rencontres, mais elle m'a permis de voir combien tu es une personne généreuse et aimante. Merci pour ton aide, nos ballades, nos discussions et les petites pauses café. Divyesh, la voix de la paix par excellence, ta gentillesse hors pair, ta bienveillance, ta générosité m'ont toujours impressionnées, je te souhaite de rester comme tu es ! Laura, ta petite voix à la fois réconfortante et paisible, m'a apporté beaucoup de tranquillité. Un merci spécial au couple Yasmine et Ameer Douib, pour leur bonne humeur, leur sympathie et pour m'avoir initié aux jeux de société. En période de thèse, on a besoin d'être bien entouré et c'est avec vous que j'ai pu m'épanouir pleinement. Je tiens également à remercier les permanents du LRGP, Souhila, Richard, Gérard, Bruno Nathalie, Caroline, François, Nouceiba, Cécile (Lemaitre), Véronique (Stadler), Danielle, Hervé (Simonnaire), Denis et Hervé (Muhr).

De l'autre côté de la méditerranée, se trouve les gens qui me sont les plus chers, ma famille, qui a toujours été présente pour moi. Merci papa pour tes années de sacrifice passées à nous éduquer et à faire ressortir le meilleur de nous-même. Cette réussite est aussi la tienne ! Merci à ma grande sœur, ma confidente et « ma petite maman », merci pour ton soutien, tes conseils et ton amour indéfectible ! Un merci rempli d'amour pour mon petit frère chéri à qui je souhaite beaucoup de bonheur, tu es la fierté de la famille, mino ! Ma petite sœur chérie, je te remercie d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir soutenu dans mes choix. C'est avec beaucoup d'émotion que j'écris ce passage, maman, je te dédie cette réussite, j'espère que de là où tu te trouves, tu es fière de ta petite Assia, devenue aujourd'hui Docteur de l'Université de Lorraine !

J'adresse de très chaleureux remerciements à ma belle-famille, pour vos conseils, votre bienveillance et vos encouragements. Un merci spécial pour mon beau-frère adoré Nassim 😊 !

A mon partenaire de vie, à mon confident, à mon ami, à toi mon amour, merci infiniment pour ta présence auprès de moi dans les moments les plus difficiles de ma vie, pour tes conseils au moment de la répétition de mon speech de soutenance, pour m'avoir supporté lorsque j'ai été pénible et pour toute l'attention que tu m'as accordée. Merci Mahfoud !

Acronymes

BFE	Basic Flow Energy
FT4	Freeman Technology 4
FRI	Flow Rate Index
HR	Rapport d'Hausner
HR_U	Rapport d'Hausner ultime
MCC	Cellulose microcristalline
RH	Humidité Relative

Symboles

A	Amplitude de chute libre	m
A₀	Amplitude de vibration	m
a_{RMS}	Accélération quadratique moyenne	m.s ⁻²
C₀	Compacité initiale	-
C_N	Compacité finale	-
C_∞	Compacité extrapolée obtenue par le modèle de Bideau	-
d	Diamètre de base du demi cône de poudre	m
d_p	Diamètre de particules	m
d₃₂	Diamètre surfacique	m
d₄₃	Diamètre poids-volume	m
D₀	Diamètre d'ouverture minimal	m
E_I	Erreurs instrumentales de mesure	-
E_T	Erreurs totales de mesure	-
E_v	Energie de vibration	J
E_R	Erreurs aléatoires de mesure	-
f	Fréquence de vibration	Hz
f_c	Fréquence de chocs	Hz
F_{vdw}	Forces de van der Waals	N
F_p	Force de pesanteur	N
F_e	Force électrostatique	N
F_{cap}	Force de capillarité	N
FF	Fonction d'écoulement	-
f_c	Contrainte de cohésion	Pa
G''	Module visqueux	Pa
G'	Module élastique	Pa
h	Hauteur du demi-cône	m
V₀	Volume apparent de poudre	L
m	Masse de poudre	kg
N	Nombre de chocs	-
Q	Débit de décharge	kg.m ⁻³
V_∞	Volume final après n chocs	m ³
V_s	Volume total de particules	m ³

Lettres grecques		
ρ_N	masse volumique tassée après N chocs	kg.m ⁻³
ρ_0	Masse volumique aérée	kg.m ⁻³
ρ_∞	Masse volumique tassée obtenue à V_∞	kg.m ⁻³
ρ_p	Masse volumique pycnométrique	kg.m ⁻³
τ	nombre de chocs caractéristique de compaction	-
β	exposant d'étirement dans le modèle de Bideau	-
σ_1	Contrainte majeure de consolidation	Pa
ω	Pulsation d'oscillation	rad.s ⁻¹
σ	Contrainte de cisaillement	Pa
ΔC	Variation de compacité	-
ε	Porosité d'un lit de poudre	-
Γ	Nombre d'accélération	-
χ	Porosité d'une particule	-

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Immédiatement après l'eau, les matériaux granulaires occupent le deuxième rang des familles de matériaux les plus abondants de la planète [1]. Le traitement de la matière en grains concerne, à l'échelle mondiale et chaque année, des quantités pharamineuses de matériaux, de l'ordre de la dizaine de milliards de tonnes [2] et mobilise à peu près 10% des moyens énergétiques mis en œuvre sur la planète, le broyage étant en particulier l'une des opérations unitaires les plus énergivores. L'étude de ces matériaux est donc d'un intérêt majeur tant pour les industriels que pour les chercheurs.

Parmi les étapes de traitement industriel des matériaux granulaires, les méthodes de transport (par exemple lits fluidisés), de stockage (notamment en silos) et de mélange (par exemple en bétonnières) posent des problèmes qui sont résolus de manière souvent empirique et approximative. Dans les secteurs industriels mettant en œuvre de la matière en grains à haute valeur ajoutée, telles que les industries cosmétiques, pharmaceutiques et la chimie fine, les exigences en matière de pureté et de reproductibilité des produits se doivent d'être rigoureusement respectées. Or la plupart des étapes de production peuvent être perturbées drastiquement par des phénomènes de blocage d'écoulements, de colmatage et de ségrégation. Parmi ces phénomènes complexes ce manuscrit se focalisera sur l'écoulement des poudres.

L'écoulement des poudres suscite la fascination de nombreux savants et chercheurs. Lucrèce, poète-savant célèbre, a été le premier à écrire sur les écoulements granulaires en 55 avant J.C.: « On peut ramasser avec une écope des graines de pavot aussi aisément que si c'était de l'eau et, si vous les renversez, celles-ci s'écouleront en un flux continu. »

L'aptitude à la mise en écoulement d'une poudre, qu'on appelle aussi coulabilité, constitue un point critique en industrie. Une mauvaise coulabilité peut entraîner le blocage des milieux granulaires en sorti de silo, des produits semi-finis non-conformes, des surdosages de médicaments, des défauts de remplissage etc. Les blocages d'écoulement en silo sont parfois à l'origine de graves explosions provoquées lors de la remise en suspension des grains.

Ainsi, une bonne coulabilité de poudres est essentielle pour assurer le bon fonctionnement d'un procédé tout le long d'une chaîne de production [3]. Cependant, pour garantir une bonne coulabilité des poudres, il faut de prime abord être en mesure d'évaluer cette propriété, de préférence en lien avec les procédés mis en œuvre.

Depuis les travaux de Jenike à la fin des années 1960, de nombreux chercheurs ont tenté d'établir des modèles rhéologiques unifiés pour prédire le comportement des matériaux granulaires en écoulement. Cependant, la complexité des interactions à prendre en compte et la

variété de matériaux granulaires constitue encore un frein pour obtenir des modèles rhéologiques pertinents adaptés aux différents procédés et différentes situations où ils sont mis en œuvre. A l'heure actuelle, pour évaluer la coulabilité d'un milieu granulaire, la littérature a essentiellement recours à des techniques expérimentales.

Parmi les équipes de recherche du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP-CNRS UMR 7274), l'une d'entre elles a dédié ses activités aux poudres et matériaux granulaires et notamment à la détermination des facteurs clés qui peuvent affecter l'écoulement des milieux pulvérulents. Cette équipe de recherche fait partie de l'axe du « Génie des Produits » et collabore au projet européen « PowderReg » qui vise à mieux comprendre et maîtriser la coulabilité des milieux granulaires de leur fabrication jusqu'à leur transport et stockage. L'objectif de ce projet est de mettre en place un démonstrateur expérimental pour simuler les différentes situations dans lesquelles peut se trouver un milieu granulaire au cours des différentes étapes d'un procédé. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés plus spécifiquement à la problématique de l'acquisition et de l'interprétation des données issues de différents tests expérimentaux en lien avec la coulabilité de matériaux granulaires. Une fois ces tests réalisés, les questions qui se posent sont : Quelles informations apportent réellement les tests réalisés ? Quel sens est donné aux résultats obtenus ? Sur quelle base, les tests sont-ils pertinents pour prédire un écoulement ? Les indices d'écoulement obtenus sont-ils univoques ? Un test est-il en lien avec une application particulière ? Les tests sont-ils applicables pour tout type de matériaux granulaire ? Ainsi, nous tenterons d'apporter tout au long de ce travail des éléments de réponse à ces questions. Ce manuscrit de thèse s'articule autour de cinq chapitres :

- Le premier chapitre permet d'introduire les notions de milieux granulaires et de coulabilité. Ensuite, sont exposées de manière non exhaustive des techniques disponibles pour l'évaluation de la coulabilité en abordant pour chacune les points suivants : le type de mesure réalisée, les interprétations données à travers des indices d'écoulement, la vision critique de la technique et son domaine d'application. Enfin, les différents paramètres influençant la coulabilité des milieux granulaires sont présentés en les classant selon deux catégories : les paramètres intrinsèques et les paramètres extrinsèques que nous détaillerons dans la suite de ce manuscrit.
- Le second chapitre est consacré, au choix des matériaux granulaires et à leur caractérisation physique puis à la présentation des différents dispositifs et méthodologies expérimentales utilisées lors de ce travail pour mesurer et interpréter la coulabilité de milieux granulaires.

- Le troisième chapitre est une courte étude préliminaire permettant d'exposer quelques problématiques rencontrés lors de l'évaluation de la coulabilité d'un milieu granulaire et de faire des choix d'études pour les deux chapitres suivants
- Le quatrième chapitre est une étude dédiée à l'évaluation de la coulabilité à partir de techniques de tassement pour évaluer la pertinence ou pas de l'indice d'écoulement obtenu par le rapport d'Hausner. Les défauts et vision critique des techniques utilisées sont également présentés.
- Le cinquième chapitre a pour objectif d'appliquer certaines techniques d'évaluation de la coulabilité à la formulation en cherchant à quantifier l'influence de l'ajout d'un agent d'écoulement à un milieu pulvérulent. Pour ce faire, des comparaisons des propriétés d'écoulement d'une poudre cohésive et des mélanges poudre cohésive-additif ont été réalisées. Il a ainsi été possible d'évaluer l'effet de l'additif mais aussi de rechercher la fraction optimale d'additif nécessaire au bon écoulement de la poudre cohésive sélectionnée.
- Enfin une conclusion générale dresse un bilan des différents résultats obtenus et de leur intérêt dans les domaines industriel et académique. Un regard critique sur les techniques d'évaluation y est exposé. Et pour finir des perspectives au travail mettant en lumière de futurs axes de recherche sont proposées.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Sommaire

1	Introduction	17
2	Généralités	17
2.1	Définition matériaux granulaires	17
2.2	Motivations, enjeux et difficulté de l'étude des poudres	19
2.3	Définitions de la coulabilité	21
3	Techniques d'évaluation de la coulabilité	23
3.1	Techniques statiques	25
3.2	Techniques quasi-statiques	29
3.2.1	<i>Les essais de tassement</i>	30
3.2.2	<i>Mesure d'écoulement en cellules de cisaillement</i>	32
3.3	Techniques dynamiques	36
3.3.1	<i>Mesures d'écoulement à travers un lit fluidisé</i>	36
3.3.2	<i>Mesures d'écoulement à travers un orifice</i>	38
3.3.3	<i>Mesures d'angles dynamiques</i>	39
3.3.4	<i>Mesures rhéologiques</i>	41
3.3.5	<i>Vision comparée des techniques d'évaluation de la coulabilité</i>	42
4	Paramètres influençant la coulabilité d'une poudre	44
4.1	Forces inter-particulaires	44
4.1.1	<i>Les forces de van der Waals</i>	45
4.1.2	<i>Les forces électrostatiques</i>	46
4.1.3	<i>Les forces de capillarité</i>	47
4.1.4	<i>Les ponts solides</i>	48
4.1.5	<i>Comparaison des intensités des différentes forces inter-particulaires</i>	48
4.2	Paramètres intrinsèques à la poudre	50
4.2.1	<i>La taille et la distribution de taille des particules</i>	50
4.2.2	<i>La morphologie des particules</i>	52
4.2.3	<i>Rugosité de surface</i>	52
4.2.4	<i>Porosité</i>	53
4.2.5	<i>Composition chimique</i>	53
4.3	Paramètres extrinsèques à la poudre	54
4.3.1	<i>Paramètres environnementaux</i>	54
4.3.2	<i>Ajout d'additif d'écoulement</i>	57
4.3.3	<i>Paramètres liés au procédé</i>	58
5	Conclusion	60
6	Références bibliographiques	61

1 Introduction

Au cœur de nombreuses problématiques tant scientifiques qu'industrielles, les matériaux granulaires constituent un sujet de recherche vaste où se côtoient les approches expérimentales et théoriques. Ces matériaux sont notamment connus pour leur comportement complexe, nous présenterons donc dans un premier temps les spécificités liées à leur comportement.

Le comportement en écoulement, que l'on appelle aussi coulabilité, est une des propriétés que l'on cherche à décrire et à évaluer car il s'agit d'une propriété importante dès que les matériaux doivent être manipulés, par exemple pour vidanger un stockage ou remplir un contenant. Après avoir redéfini, non exhaustivement, la capacité d'un milieu granulaire à s'écouler, nous présenterons de manière synthétique les techniques de mesure permettant d'évaluer cette coulabilité.

Nous terminerons ce chapitre par une étude des paramètres influençant la coulabilité d'un matériau granulaire.

2 Généralités

2.1 Définition matériaux granulaires

Quelle est la propriété commune entre les dunes de sable du désert qui recouvrent une grande partie de la Terre, les médicaments sous forme de poudre et le café ? C'est sans doute celle d'être constituée de nombreux éléments indépendants, conférant cependant à cet ensemble de matériaux un comportement à part proche de celui d'un liquide, d'un solide ou d'un gaz en fonction du niveau de sollicitation et du degré d'interactions intergranulaires.

Les matériaux granulaires sont très variés de par la taille et la forme des particules ou la nature des interactions entre particules [1]. Les interactions entre particules, ou plus particulièrement les forces inter-particulaires, constituent un volet spécifique de ce chapitre que nous avons choisi de détailler dans la partie consacrée à l'étude des paramètres d'influence. Toutefois de par leur grande importance dans l'étude des milieux granulaires, elles seront brièvement évoquées dès ce début de synthèse bibliographique.

On associe généralement un matériau granulaire à une collection de particules de taille supérieure à 100 μm [2]–[4]. Comme l'illustre la figure I 1, pour les particules ayant une taille

entre $1\mu\text{m}$ et $100\mu\text{m}$, on parle plutôt de poudre [5]. Enfin, pour les particules de tailles plus petites que la poudre ($d_p < 1\mu\text{m}$), on rentre dans le monde des colloïdes [6].

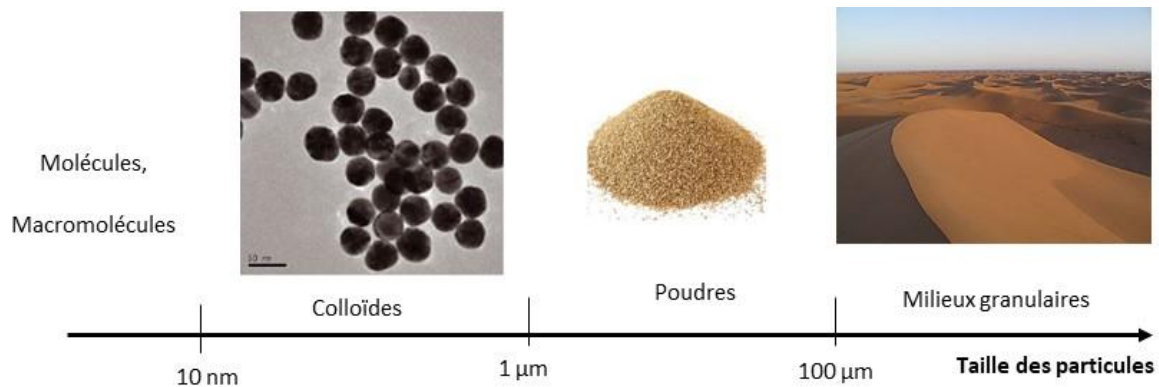


Figure I 1 : Classification physique des milieux divisés en fonction du diamètre des particules d'après Andreotti [8]: colloïdes (ex : plasma), poudres (ex : poudre d'abricot), milieux granulaires (ex : dunes de sable).

Dans le cadre de notre travail, parmi les milieux divisés présentés sur la figure I 1, on s'intéressera exclusivement aux poudres. D'après Saleh et al, [7], « une poudre est définie comme un ensemble de particules hétérogènes dispersées dans une phase continue gazeuse entre lesquelles s'exerce une multitude d'interactions telles que les forces de van der Waals et capillaires ». Selon la norme NF X 11-630, une poudre est un ensemble de particules dont les dimensions sont habituellement inférieures à 1 mm [8]. Il n'existe donc pas de définition bien déterminée du mot « poudre ». Tout au long de ce manuscrit on parlera de poudres pour désigner nos matériaux granulaires quelle que soit leur taille sachant que cette taille sera comprise entre quelques micromètres et quelques centaines de micromètres. Seuls les additifs utilisés dans une partie de notre étude appartiennent aux colloïdes. Par ailleurs, les poudres étudiées constituent des matériaux granulaires secs c'est-à-dire qu'il n'y a pas de liquide environnant, hormis l'eau présente sous forme de vapeur dans l'air et l'hygroscopicité de certaines poudres.

Les caractéristiques d'un milieu granulaire peuvent être répertoriées selon trois niveaux :

- Les caractéristiques intrinsèques des particules liées à la taille, la masse volumique, la forme etc.
- Les caractéristiques globales d'une population de particules qui se traduisent par une distribution de taille, une masse volumique en vrac, une homogénéité etc.
- Les propriétés comportementales d'une poudre dans un procédé donné et/ou un environnement varié [7].

2.2 Motivations, enjeux et difficulté de l'étude des poudres

L'une des principales motivations de l'étude des milieux granulaires est leur présence d'une part dans de nombreux phénomènes naturels (avalanche, dunes de sable, banquise en fragmentation). Notons que l'étude et la compréhension du comportement des milieux granulaires permet de prévenir des catastrophes naturelles telles que les risques de glissement de terrain et d'avalanche.

D'autre part, le monde industriel fait également un usage abondant des milieux granulaires (sable, gravier, bitume, céréales, médicaments). Ainsi, il a été estimé que plus de la moitié des produits commercialisés dans le monde font intervenir des matériaux divisés [9] et que le traitement de la matière en grains mobilise à peu près 10 % des moyens énergétiques mis en œuvre sur la planète [3]. Elle représente le deuxième matériau le plus utilisé dans le monde industriel après l'eau [3]. Il en résulte que le moindre progrès réalisé dans le domaine des milieux granulaires suscite des enjeux économiques considérables.

Parmi les secteurs industriels manipulant les matériaux granulaires, on peut citer l'industrie chimique, l'industrie agroalimentaire, l'industrie pharmaceutique, l'industrie du bâtiment, l'industrie cosmétique, etc.

Malgré leurs nombreuses utilisations, les matériaux granulaires échappent sur de nombreux points à notre compréhension. Si les comportements des solides massifs, des liquides et des gaz sont bien connus et décrits par des modèles mathématiques permettant de prédire leur comportement, la description du comportement des milieux granulaires, quant à elle, reste largement phénoménologique [11]. En effet, malgré une recherche qui s'intensifie depuis plusieurs années et des résultats probants notamment sur les granulaires modèles de type billes de verre, il n'existe toujours pas de modèle structurel unifié prédictif permettant de décrire le comportement des milieux granulaires « réels » lors d'un procédé industriel [12]. Cette difficulté a de multiples causes dont la complexité de leur description que nous aborderons dans la suite de cette partie.

Pourquoi est-il si difficile de décrire l'ensemble des comportements observés avec les matériaux granulaires ? Pour répondre à cette question, nous allons tenter de présenter à la figure I 2 une liste non exhaustive des différentes difficultés que pose la description d'un matériau granulaire tel du sable.

Pourquoi la physique d'un tas de sable est complexe ?

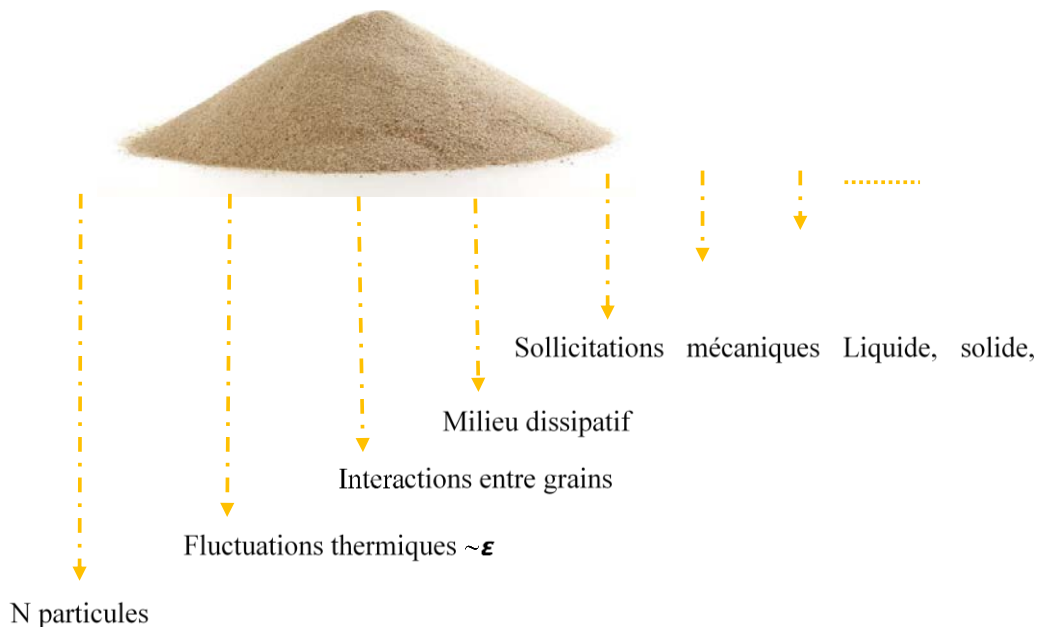


Figure I 2: Quelques difficultés posées par la description d'un milieu divisé

Comme l'indique la figure I 2, le nombre de particules présent dans un tas de sable rend difficile le suivi du mouvement individuel de chaque particule lors de la vidange d'un silo de sable ou d'une avalanche de sable. De plus, de par la taille élevée des particules ($d_p > 1 \mu\text{m}$), l'agitation thermique au sein du système granulaire devient négligeable. Ne permettant pas un forçage extérieur des particules par l'agitation thermique, ceci représente une des raisons qui explique la stabilité d'un tas de sable. Aussi, une des caractéristiques majeures des milieux granulaires réside dans le fait que les propriétés volumiques d'un ensemble de grains sont essentiellement issues des propriétés surfaciques à l'échelle des grains. Ainsi, ils représentent des systèmes non-ergodiques donnant différentes variétés de configurations possibles. Une autre raison est liée notamment à la présence d'interactions entre particules de sable.

Une difficulté supplémentaire s'ajoute dans la description du comportement des milieux granulaires est la nature de leur caractère extrêmement dissipatif. Aussi, sous sollicitation mécanique, la poudre peut se comporter comme un solide, comme un liquide et se mettre en suspension tel un gaz. De ce fait, expérimentalement il est difficile d'obtenir des mesures reproductibles et l'interprétation de ces mesures devient donc difficile à appréhender [13].

De par ces difficultés, les efforts pour décrire le comportement d'un milieu granulaire se multiplient tant dans le domaine de la recherche que dans le domaine industriel. Pour rendre plus accessible la description du comportement des milieux granulaires, une analyse selon trois

niveaux d'échelle peut être réalisée : à l'échelle microscopique (échelle du grain), à l'échelle mésoscopique (échelle d'un ensemble de grains en contact) ou à l'échelle macroscopique (échelle de l'ensemble du lit de grains). Une combinaison de ces trois échelles est souvent l'approche la plus visée. Mais est-il réellement possible dans le domaine des milieux granulaires de faire facilement le lien entre ces échelles ?

Généralement, l'échelle macroscopique est la plus accessible et permet de donner des propriétés facilement mesurables (masse volumique, tassement, cisaillement, angle de repos). En effet, à cette échelle les propriétés sont observables mais aussi mesurables. Une simple visualisation à l'œil nu des phénomènes peut être ainsi faite. L'échelle microscopique va s'intéresser par exemple à la forme ou à la rugosité d'une particule. Objet de plusieurs interactions granulaires complexes, l'échelle mésoscopique reste la plus difficilement mesurable. En effet, pour déterminer par exemple les forces inter-particulaires, il est nécessaire de recourir à des moyens de quantification rigoureux (tel que le microscope à force atomique) dont on n'a toujours pas la maîtrise. Mais de plus, la combinaison des différentes interactions qui animent les particules ne peuvent pas être étudiées de manière individuelle et restent largement dépendantes les unes des autres. Il est ainsi difficile d'avoir une quantification des interactions individuelles qui règnent à l'échelle mésoscopique.

2.3 Définitions de la coulabilité

Une des propriétés comportementales à laquelle on s'intéresse lorsqu'on manipule des poudres est la coulabilité, mais comment définir la coulabilité d'une poudre ?

Diverses définitions sont associées à cette propriété suivant le domaine d'application concerné. Dans le domaine agroalimentaire, Scher [8] présente « l'aptitude à l'écoulement » ou « coulabilité » comme une propriété d'usage essentielle des poudres, tant pour l'utilisateur industriel que pour le consommateur. Elle dépend de l'origine des poudres, ainsi que de leurs modes d'obtention qui peuvent être très divers en industrie agroalimentaire.

En métallurgie des poudres, d'après Puente et al, [14] « la coulabilité, exprimée en nombre de secondes nécessaires à l'écoulement de 50 g de poudre (ISO 4490). Elle est impérative pour que la poudre alimente par gravité l'outillage de compression, de manière stable et régulière ».

Ces deux premières significations présentent la coulabilité comme une propriété inhérente à la poudre. Est-ce vraiment le cas ?

Suivant l'énoncé de Henni-Kouadri [15] « La coulabilité est la capacité d'un matériau granulaire à acquérir le comportement spécifique souhaité et recherché dans un environnement donné et pour une situation d'usage déterminée: c'est l'aptitude à l'écoulement, à la manutention, au stockage, à la compression, au tassement... » .

Saleh et al.[7] donnent une signification plus étendue par rapport à celle de Henni-Koudri [15]: « la coulabilité est son aptitude à s'écouler librement de manière régulière et constante sous forme de particules individuelles ». Il expose un peu plus loin dans son argumentation que la coulabilité constitue une propriété circonstancielle dépendant de nombreux facteurs : des caractéristiques de la poudre étudiée, des équipements de mesure utilisés, des sollicitations mécaniques appliquées à la poudre, du procédé concerné, des conditions environnementales (température et humidité) et de l'interaction de ces différents facteurs entre eux. Ces constations se retrouvent également dans une publication de Geldart et al,[16] en 1984.

La tentative de définition donnée à la coulabilité par Puente et al [14] et les autres auteurs, montre que le terme coulabilité est librement utilisé et sa détermination est généralement associée à la technique permettant sa mesure. Les valeurs ainsi obtenues tiennent ensuite lieu de définition sans qu'une signification physique précise ne soit détaillée.

Tout d'abord, il faut rappeler que les poudres dont nous cherchons à définir les propriétés d'écoulement, constituent un système complexe à définir de par leur nature dissipative et présentent de surcroît un état hors équilibre et aléatoire. Aussi, quiconque a travaillé avec de la poudre soit à l'échelle du laboratoire soit en industrie, connaît la difficulté liée à la compréhension, la prédiction ou la maîtrise de la coulabilité d'une poudre. Ce point implique que la coulabilité des poudres ne peut en aucun cas être définie à partir d'un ou deux indicateurs d'écoulement mais surtout sans donner une compréhension physique de la manière dont sont obtenus ces derniers. Aussi, la coulabilité est une propriété à prendre dans un sens très large. Elle est la résultante de nombreux facteurs intervenants dans son évaluation qui ne sont généralement pas maîtrisés. On peut citer en particulier les forces inter-particulaires. En effet, l'étude de la coulabilité d'une poudre nécessite tout d'abord de connaître les différentes interactions qui rentrent en jeu lorsqu'on manipule des poudres, ces interactions sont de différents types et seront exposées en section 4.1.

Cette première partie nous a permis de montrer qu'à l'heure actuelle, il n'existe pas de réelle définition donnée à la coulabilité des poudres, notamment il n'existe pas de définition de type

« viscosité » comme dans le cas des liquides. La coulabilité constitue ainsi une propriété sujette à de nombreuses interprétations. De là, il est nécessaire d'approfondir le champ d'étude de cette propriété afin de converger vers une définition de coulabilité commune aux différents domaines scientifiques.

3 Techniques d'évaluation de la coulabilité

Dans le domaine de la technologie des poudres, le lien entre les interactions locales à l'échelle de la particule et le comportement global des poudres reste difficile à évaluer. L'approche théorique n'ayant pas encore conduit à l'écriture de lois de comportement pour prédire la coulabilité des poudres, la pratique impose donc le développement de techniques permettant de déterminer le comportement des poudres lors des différentes opérations qu'elles subissent. Il existe une large panoplie de techniques permettant d'évaluer la coulabilité, allant des techniques les plus empiriques aux outils les plus élaborés et quantitatifs.

Ces techniques sont fréquemment répertoriées en deux groupes : les méthodes directes et les méthodes indirectes [17]. Les différences entre ces deux groupes de techniques sont les suivantes : les méthodes directes permettent une évaluation quantitative de la coulabilité et reposent sur des mesures de cisaillement sous contrainte du milieu granulaire tandis que les méthodes indirectes estiment qualitativement la coulabilité à l'aide d'indicateurs obtenus à partir de mesures de propriétés que l'on suppose reliées à la capacité d'écoulement de la poudre (angle de tas, masses volumiques tassées, etc.). Ces dernières techniques présentent également l'inconvénient de mesurer les caractéristiques de la poudre au repos alors que l'on cherche à évaluer ses propriétés en mouvement.

Krantz et al.[18] ont montré que les techniques d'évaluation de la coulabilité doivent être choisies en fonction l'application industrielle visée. Pour ce faire, ils ont testé différentes techniques couvrant une large gamme en termes de niveau de contraintes. En conclusion, ils préconisent d'utiliser une technique dont le niveau de contrainte imposée à la poudre correspond à celui du procédé. Par ailleurs, ils ont aussi montré qu'il était extrêmement difficile d'utiliser les résultats de caractérisations de poudres à l'état statique pour en déduire leur comportement en situation dynamique et vice versa.

Sur la base de réflexions similaires, Leturia et al.[19] suggèrent une classification suivant le niveau de contrainte appliquée par chaque technique. Plus spécifiquement, Leturia classe le comportement de poudre en trois catégories, correspondant à différents niveaux de contraintes :

- Les conditions dans lesquelles la poudre est dans un état compact sous contrainte telle que la mesure en cellule de cisaillement.
- Les conditions en surface libre telle que la mesure dans un tambour tournant
- Les conditions aérées tel le cas de la fluidisation

Etant donné que le comportement d'un milieu granulaire est fortement dépendant du niveau de contrainte qu'il subit, une classification des techniques suivant ce degré de contrainte s'avère plus judicieuse qu'une classification classique par techniques directes ou indirectes. Toutefois, la mise en mouvement des particules n'est pas pour autant uniquement dépendante du niveau de contrainte appliqué à cette dernière. Elle dépend également de l'état dans lequel est conditionné la poudre (statique : aéré, tassé ou dynamique : fluidisé ou vibré) dans un procédé donné ou au sein des appareils de caractérisation.

Dans le cadre de notre travail, nous avons donc privilégié une classification établie en fonction de l'état dans lequel se trouve la poudre. Une classification proposée dans les travaux de Lumay et al [23], permet de classer les techniques en trois catégories : statique, quasi-statique et dynamique. Cette classification a été revisitée dans le cadre de notre travail en considérant que le niveau de contrainte peut être négligeable jusqu'à très élevé pour chaque technique donnée. Si la mesure d'une caractéristique se fait sur une poudre au repos alors la technique utilisée sera dite « statique ». Si la poudre est continuellement en mouvement durant la mesure et que la poudre est sollicitée de manière continue, la technique utilisée sera dite « dynamique ». Si la caractéristique est mesurée au repos mais consécutivement à une succession d'états dynamiques et statiques de la poudre et que la poudre est sollicitée de manière transitoire, la technique sera dite « quasi-statique ».



Figure I 3: Schéma de la classification des techniques d'écoulement proposée fondée sur l'état de la poudre

3.1 Techniques statiques

Une des propriétés facilement observable et mesurable lorsqu'un milieu granulaire s'écoule puis se dépose sur une surface est l'angle caractéristique du tas conique formé, appelé communément angle de repos. Cet angle représente la limite de rupture de l'empilement de poudre avant écoulement. Karl et al, [20] ont défini en 1948 l'angle de repos comme étant l'angle de friction interne obtenu dans l'état le plus lâche d'un l'empilement granulaire. Les mesures d'angles de repos ont été les premières mesures réalisées pour évaluer la coulabilité d'une poudre [20], [21]. Il existe différents angles caractéristiques pour évaluer l'écoulement. Dans la suite de cette section nous présenterons les différents angles utilisés dans la littérature ainsi que les techniques qui permettent de les mesurer. Dans la gamme des techniques d'écoulement, celles dites techniques statiques englobent uniquement les différentes mesures angulaires.

Lorsqu'on manipule du sucre semoule ayant de grosses particules ($d_{50} = 570 \mu\text{m}$ [22]) le tas formé prend la forme d'un cône à surface plane et régulière alors que le sucre ayant de fines particules ($d_{50} = 85 \mu\text{m}$ [22]) tel que le sucre glace tend à former un cône à surface irrégulière comme l'illustre la figure I 4.

L'angle de repos est défini comme suit :

$$\tan \alpha = \frac{2h}{d} \quad (1)$$

Où α est l'angle de repos [$^\circ$], h est la hauteur du cône formé [m] et d son diamètre [m].

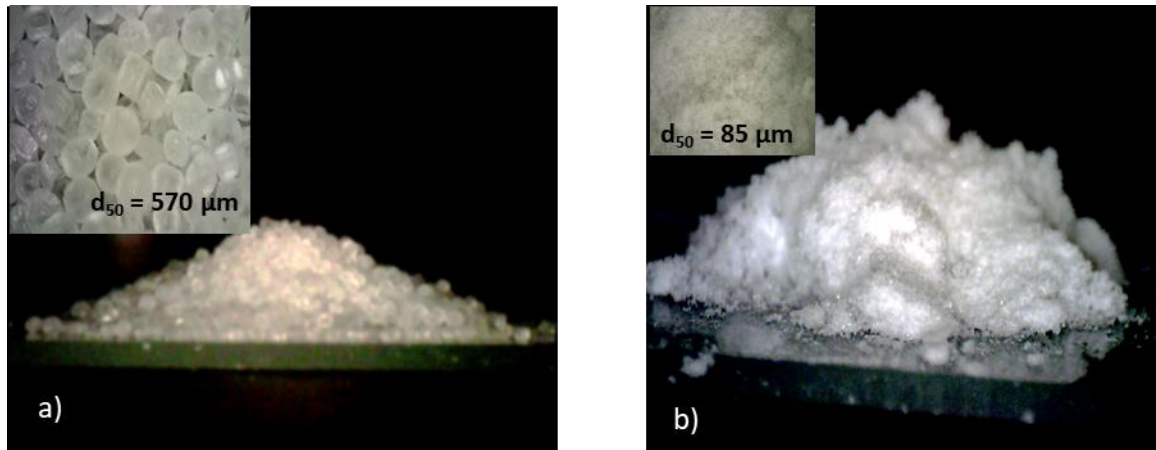


Figure I 4: a) cône formé avec du sucre semoule et b) cône formé avec du sucre glace

Contrairement au sucre semoule, le sucre glace est extrêmement cohésif dû à la petite taille de ses particules [23]. Il est en général admis que les poudres cohésives forment des tas présentant des valeurs d'angle élevées et une importante irrégularité de la forme du cône obtenu [24].

Une mesure précise de l'angle du cône formé permet ainsi d'avoir des informations utiles de l'interaction entre les particules [23]. Les particules de poudre sont soumises, comme l'illustre la figure I 5, à trois forces :

- Le poids F_p , laissant les particules glisser le long de la surface du cône
- La réaction R_N du cône
- Les forces de frottement R_T

Le poids F_p peut être décomposé en deux composantes : la force normale $|N| = F_p \cdot \cos\alpha$ et la force tangentielle $|T| = F_p \cdot \sin\alpha$. La particule de poudre reste au repos tant que la force tangentielle est compensée par la force du frottement R_T . D'après Coulomb, les forces de frottement sont dépendantes de la réaction du cône R_N et du coefficient de friction interne .

$$R_T = \mu R_N + C \quad (2)$$

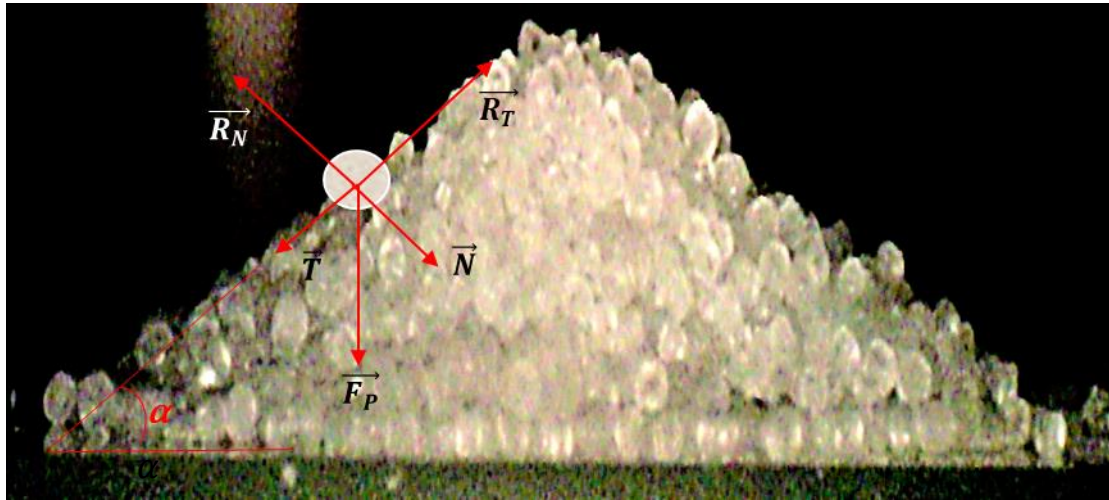


Figure I 5: Représentation des forces s'exerçant sur une particule

Le bilan des forces s'exerçant sur les particules permet d'écrire à l'équilibre l'équation suivante :

$$\mu = \tan(\alpha) \quad (3)$$

L'angle de repos est donc le résultat des forces de friction inter-particulaires existantes au sein du tas de poudre formé [26] mais aussi de l'encombrement géométrique lié à l'organisation des particules au sein du tas.

On retrouve, dans la littérature, une multitude de dispositifs de mesures d'angles permettant de caractériser les matériaux granulaires (angle de repos, angle de chute, angle de rebord, angle de glissement, angle d'avalanche, angle d'éboulement, etc.). Notons qu'il existe également des techniques angulaires qui permettent de donner des angles lors du mouvement de la poudre. Ces angles dynamiques seront évoqués ultérieurement dans la section 2.3.3. La figure I 6 présente quelques angles caractéristiques et les techniques qui permettent de les déterminer.

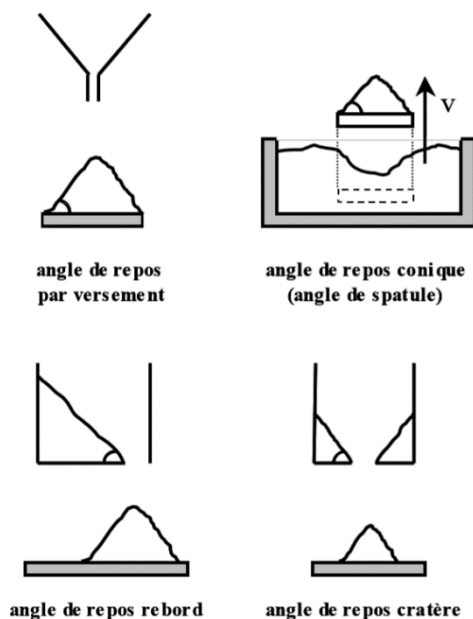


Figure I 6: Méthodes de mesure d'angles statiques [27]

A partir de ces mesures, des tables permettent d'établir une classification des poudres et donc d'estimer qualitativement leur coulabilité. Elles sont notamment présentées dans la Pharmacopée européenne [28] ou dans les normes ASTM [29] et ont été préalablement établies par Carr[21]. Carr indique ainsi que plus l'angle de repos est faible, plus le matériau aura tendance à s'écouler facilement.

Tableau I 1: Interprétation des angles de repos [28]

Aptitude à l'écoulement	Angle de repos (degrés)
Excellente	25-30
Bonne	31-35
Assez bonne (facilitation non nécessaire)	36-40
Passable (risque de blocage)	41-45
Médiocre (facilitation nécessaire par agitation ou vibration)	46-55
Très médiocre	56-65
Extrêmement médiocre	> 66

Cependant différents facteurs peuvent impacter la mesure de l'angle de repos. La rugosité de la surface sur laquelle se forme le tas, l'existence d'une ségrégation entre les particules, la hauteur de remplissage de poudre, la forme du matériel de mesure, etc [30].

On reconnaît également à ces mesures d'angle leur caractère grossièrement qualitatif. Ces mesures sont reconnues pour être peu fiables et peu reproductibles. En effet, les angles

représentés dans la figure I 6 sont généralement utilisées pour comparer des matériaux. Cependant, selon le dispositif utilisé, les valeurs d'angle obtenues sont difficilement comparables [31] et il convient donc de ne comparer que les mesures réalisées sur des dispositifs identiques. Il faut également remarquer que, pour ce type de caractérisation, la poudre est soumise à de très faibles contraintes mais surtout ne simule pas le comportement de poudre lors des conditions d'écoulement.

La première application de la mesure d'angle fut dans le domaine de la géotechnique pour la détermination de la stabilité d'une pente et la conception de structure de maintien [32] comme le représente la figure I 7.

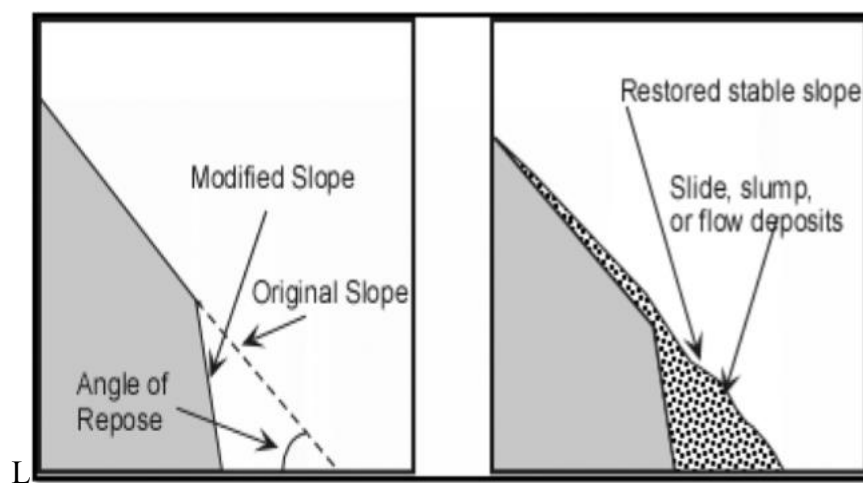


Figure I 7: Rôle de l'angle de repos dans la stabilité d'un tas [33]

L'angle de repos est utilisé également dans de nombreux secteurs industriels, le transport et le stockage de matériaux granulaires, le génie agricole, l'activité minière mais également dans l'étude des phénomènes naturels tels que la formation de dunes, les avalanches, pour déterminer l'angle nécessaire pour éviter un phénomène d'éboulement.

3.2 Techniques quasi-statiques

Dans la catégorie des techniques quasi-statiques, nous soulignerons différentes techniques de tassement ainsi que des techniques de cisaillement qui sont des techniques qui nécessitent beaucoup de connaissance et de dextérité par rapport aux techniques statiques de mesure d'angle de repos.

3.2.1 Les essais de tassement

Les essais de tassement consistent à mesurer des masses volumiques apparentes avant et après tassement. La masse de poudre pesée rapportée à un volume de poudre obtenu après remplissage d'une éprouvette est appelée masse volumique aérée. La masse volumique aérée ρ_a est le résultat d'un équilibre entre la force de gravité et les forces inter-particulaires. Lors du tassement, on applique au lit de poudre aéré des chocs successifs afin que les particules se réarrangent en les mettant en mouvement. La fréquence et l'amplitude de chocs sont deux paramètres dynamiques fixes et traditionnellement standardisés [28]. Après un certain nombre de chocs, l'air interstitiel est évacué jusqu'à atteindre une organisation compacte des particules (lit tassé).

Dès lors, le lit de poudre atteint un nouvel équilibre différent du premier dû à la nouvelle configuration spatiale des particules. Il en résulte qu'en fonction du nombre et du type de chocs utilisés qu'il n'y pas de valeur unique d'état d'équilibre pour une poudre [34]. Ce point sera détaillé dans le chapitre 4. Cet nouvel état correspond à une nouvelle masse volumique ρ_t appelée masse volumique tassée.

Notons que la diminution de la taille des particules est étroitement liée à la diminution des masses volumiques aérée et tassée. Ceci est dû aux forces inter-particulaires qui viennent entraver le réarrangement des particules [35]. Cette notion de masse volumique tassée fera également l'objet d'une discussion détaillée dans le chapitre 4.

Réussir à augmenter la fraction volumique de solide d'un empilement de particules s'avère être un enjeu important lors du stockage, transport de granulaires, résistance du milieu en génie civil, etc [42]. Cette fraction volumique est nommée compacité. Elle correspond au volume total de particules V_{solide} rapporté au volume total occupé par l'échantillon de poudre comprenant le volume inter-particulaire V_{total} .

$$C = \frac{V_{solide}}{V_{total}} \quad (4)$$

Les mesures de masses volumiques et de compacité permettent de définir des indices d'écoulement pour évaluer l'aptitude à l'écoulement d'une poudre.

On doit à Carr [21], à l'aide des valeurs de masses volumiques aérée et tassée, la définition d'un rapport de compressibilité des matériaux :

$$IC = 100 \left(\frac{\rho_t - \rho_a}{\rho_t} \right) \quad (5)$$

Selon ce rapport plus une poudre se compacte, moins l'aptitude à l'écoulement est bonne. Cela implique qu'une poudre avec un rapport de Carr (IC) élevé présente une mauvaise aptitude à l'écoulement. La méthode de Carr est une méthode rapide, simple et répandue pour évaluer la coulabilité d'une poudre.

Après Carr, Hausner [36] a défini en 1966 le rapport d'Hausner (HR) d'une manière encore plus simple que l'IC, il correspond à la masse volumique tassée rapportée à la masse volumique aérée. L'interprétation des résultats des valeurs de HR se fait de la même manière que l'IC c'est-à-dire plus le HR est élevé, plus l'aptitude à l'écoulement se détériore.

$$HR = \frac{\rho_t}{\rho_a} \quad (6)$$

A partir de cette comparaison par le biais d'indicateurs tels que le rapport d'Hausner et le rapport de compressibilité de Carr, l'aptitude à l'écoulement des poudres ou coulabilité est estimée à partir d'un classement quantitatif comme indiqué dans le Tableau I 2.

Tableau I 2: Echelle d'aptitude à l'écoulement de poudre suivant l'indice de Carr et l'indice d' Hausner [28].

Aptitude à l'écoulement	Indice de compressibilité (pour cent)	Indice de Hausner
Excellente	1-10	1,00-1,11
Bonne	11-15	1,12-1,18
Assez bonne	16-20	1,19-1,25
Passable	21-25	1,26-1,34
Médiocre	26-31	1,35-1,45
Très médiocre	32-37	1,46-1,59
Extrêmement médiocre	> 38	> 1,60

Cependant, ces indices ne sont pas des valeurs intrinsèques à la poudre et sont dépendants de la méthodologie utilisée en particulier du mode de remplissage. Suivant le nombre de chocs appliqués à la poudre, l'empilement de particules peut se trouver dans des configurations plus ou moins lâches [43]. Aussi, la fréquence et l'amplitude de chocs sont des paramètres fixés par les appareils standard de tassement dont l'effet ne peut pas être quantifié. L'état de configuration des poudres est également dépendant de nombreux paramètres expérimentaux tels que le diamètre du cylindre utilisé et la masse de matériau analysé. Il est aussi préconisé de peser un volume de poudre défini pour augmenter la précision [34]. Notons que la masse volumique aérée est difficilement mesurable car une petite perturbation du milieu peut créer un nouvel réarrangement spécial des particules [34]. Par ailleurs, il a été établi que le

réarrangement des particules est étroitement dépendant de la forme des particules [37], [38] et de la taille des particules [39]–[41] et peut offrir de ce fait une variété de configuration spatiales ou pas.

Les masses volumiques avant et après tassement sont généralement requises dans le processus de développement pharmaceutique et dans le contrôle de qualité des poudres [42]. Elles sont également utilisées à travers la notion de compacité en génie civil, en industrie pour la vidange, le transport et le stockage de la matière en grains.

3.2.2 *Mesure d'écoulement en cellules de cisaillement*

Une évaluation plus fondamentale de la coulabilité peut être obtenue en mesurant des frictions inter-particulaires sous cisaillement. Le cisaillement est caractérisé par trois grandeurs : la vitesse de cisaillement γ , la contrainte de cisaillement τ et la contrainte normale σ_N . Les forces de cisaillement correspondent à des forces de frottement qui s'exercent sur deux plans lorsqu'ils se déplacent l'un par rapport l'autre. La contrainte de cisaillement correspond à ces mêmes forces exercées par unité d'aire du plan de cisaillement. Notons qu'un empilement de poudre lorsqu'il se déforme peut changer de volume ; il se dilate s'il était initialement dans un état compact, ou se contracte s'il était initialement dans un état lâche. Ce phénomène de dilatance ou contraction constitue une propriété importante des matériaux granulaires, découvert par Reynolds[43] à la fin du XIX^{ème} siècle. Pour contrôler ce phénomène de dilatance du lit de poudre, une force normale est appliquée au plan de cisaillement. Pareillement à la contrainte de cisaillement τ , la contrainte normale σ_N représente la force normale exercée sur un plan de cisaillement par unité d'aire.

Dans les années 60, Jenike [44] a proposé une méthode pour dimensionner les trémies d'alimentation en fonction des propriétés de rupture du lit de poudre. Sa méthode consiste à déterminer la contrainte de cisaillement τ à appliquer à un empilement de poudre initialement consolidé et soumis à une contrainte normale σ_N .

Toutefois, il faut s'assurer que cet état de consolidation est le même pour chaque mesure afin d'obtenir des résultats exploitables.

L'empilement de poudre atteint un niveau de consolidation critique lorsque le volume devient constant, on parle alors d'état ou de densité de consolidation critique. Une fois l'état de consolidation critique atteint, il est possible de déterminer le point de rupture. La conduite de

la procédure de Jenike va donc suivre des cycles de consolidation puis de cisaillement comme l'illustre la figure I 8 :

- L'étape de consolidation consiste à appliquer une contrainte normale σ_c à l'échantillon de poudre. La contrainte de cisaillement augmente jusqu'à ce que l'échantillon de poudre glisse. La contrainte de cisaillement τ_c représente la contrainte nécessaire pour maintenir le glissement jusqu'à atteindre un état de consolidation critique. Cet état coïncide avec l'état de densité de consolidation critique de l'échantillon de poudre ; la contrainte τ_c peut alors être annulée.
- L'étape de cisaillement consiste à appliquer une nouvelle contrainte normale σ_s inférieure à σ_c . Le couple (σ_s, τ_s) détermine le point de rupture. L'obtention de plusieurs points de rupture permet de tracer le lieu d'écoulement

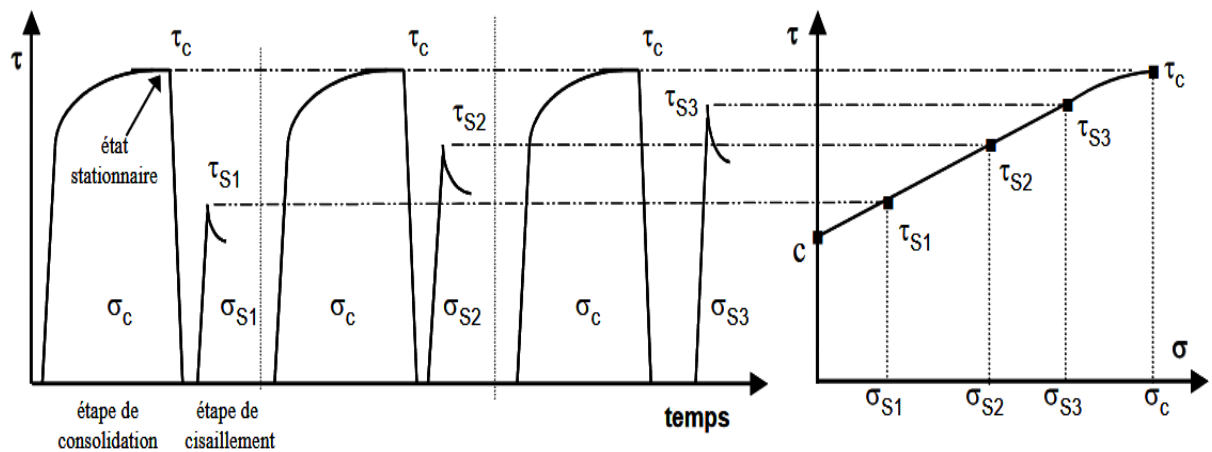


Figure I 8: Détermination du lieu d'écoulement par le test de cisaillement de Jenike [27]

Comme l'indique la figure I 9, il est possible en reportant les différents points de rupture (σ_s, τ_s) sur un diagramme de déterminer le lieu d'écoulement ainsi que les cercles de Mohr (cercles tangents au lieu de rupture et qui passe par le point extrême du lieu de rupture).

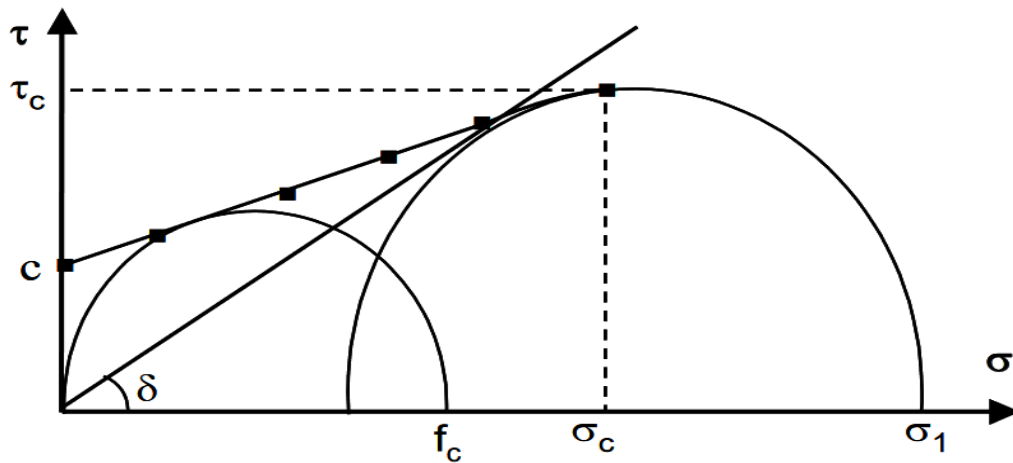


Figure I 9: Diagramme (σ_s, τ_s), le lieu d'écoulement, ainsi que les cercles de Mohr [27]

A partir de la méthodologie de Jenike, différentes informations peuvent être extraites :

- La contrainte de cohésion (f_c) : elle représente la contrainte normale à appliquer sur une arche se trouvant dans l'état de consolidation critique défini par Jenike et n'étant soumise à aucune contrainte horizontale.
- La contrainte majeure de consolidation (σ_1) : elle représente la contrainte maximale qui a pu s'exercer sur la poudre pour l'état de consolidation donnée.
- La cohésion (C) : elle correspond à la contrainte nécessaire à appliquer à une poudre non consolidée pour la mettre en mouvement, elle représente donc le seuil d'écoulement. Elle est également représentative des forces inter-particulaires.

La méthodologie de Jenike permet de déterminer à partir du tracé du lieu d'écoulement la fonction d'écoulement correspondant à la contrainte maximale que supporte une surface libre sans s'effondrer en fonction de la consolidation qu'a subie la poudre :

$$FF = \frac{\sigma_1}{f_c} \quad (7)$$

Etant donné que chaque lieu d'écoulement conduit à un couple (f_c, σ_1), il est nécessaire de réaliser plusieurs essais de consolidation pour obtenir une fonction d'écoulement complète. Une autre voie a été proposée par Thomas et al, [45] à partir d'un élargissement des travaux de Jenike consistant à utiliser la fonction d'écoulement comme indice pour catégoriser les poudres en 5 classes de poudres de très cohésives aux poudres à écoulement libre. Ainsi, comme l'illustre la figure I 10 une classification de la poudre en fonction de la position de sa fonction d'écoulement est possible.

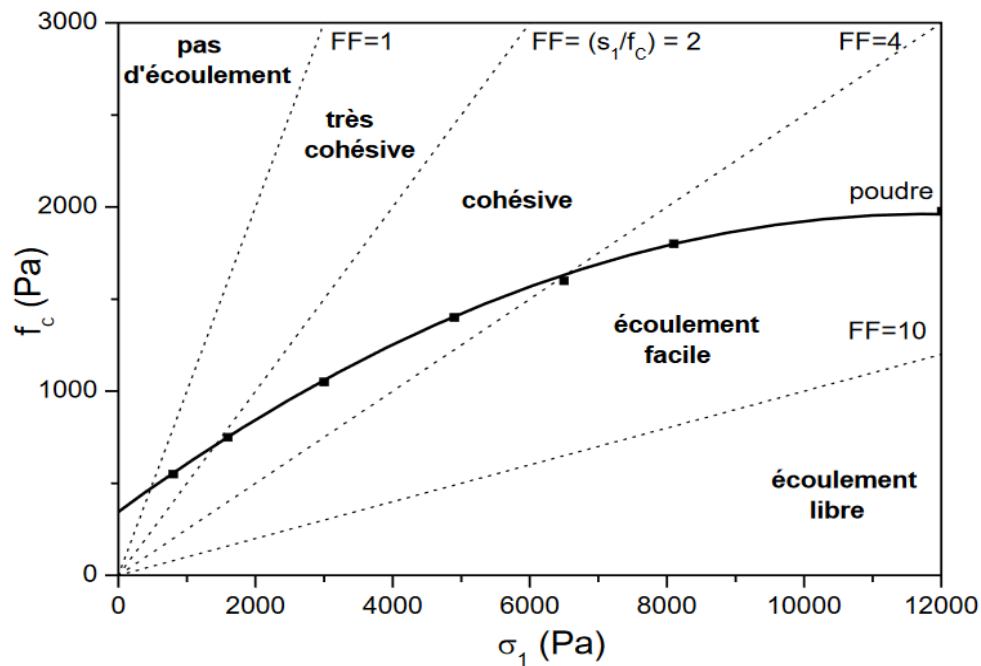


Figure I 10: Classification d'une poudre en fonction de la fonction d'écoulement FF [27]

La méthodologie et la vision adoptées par Jenike a été élargie dans la littérature par la proposition d'une panoplie de techniques permettant d'évaluer les propriétés mécaniques d'un lit de poudre.

La cellule de cisaillement annulaire qui permet des essais à très grand déplacement sans effet de bord, les appareils de cisaillement indirect où le plan de cisaillement se crée spontanément en réponse à la contrainte imposé par l'appareil telles que l'appareil de compression uniaxiale, biaxiale et triaxiale [25], [26]. L'appareil de cisaillement à symétrie de révolution qui consiste en un appareil triaxial modifié où une tige est introduite pour mesurer les coefficients de friction, son désavantage est lié à la concentration en contrainte à l'extrémité du chargement.

Toutefois, le choix du dispositif de cisaillement est fonction de différents critères tels que la fiabilité souhaitée des mesures, la reproductibilité, le temps disponible, la précision et la facilité d'utilisation. Les problèmes rencontrés avec les appareils de cisaillement sont la possibilité de perdre de la poudre durant l'essai, non-homogénéité des contraintes à la surface, surface de contact non constante. Les mesures en cisaillement, telles que la cellule annulaire [48] et la cellule rotationnelle [17] offrent la possibilité de tester une quantité moindre de poudre, ces techniques restent cependant très laborieuses, demandent un personnel qualifié et nécessitent beaucoup de temps [46].

La revue bibliographique met généralement en avant l'utilisation des mesures en cisaillement pour le dimensionnement de silos, la caractérisation de produits et contrôle de qualité. [49].

3.3 Techniques dynamiques

3.3.1 Mesures d'écoulement à travers un lit fluidisé

La fluidisation est un phénomène qui consiste à conférer à un solide la propriété d'un fluide en le mettant en suspension à l'aide d'un gaz ou d'un liquide. Cette propriété fait l'objet de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques [50] [51] [27]–[29]. Par ailleurs, l'état de fluidisation dépend de la nature des poudres. La classification des poudres la plus populaire en matière de lit fluidisé est celle publiée par Geldart [56] en 1973 où il classe les poudres en 4 groupes se basant sur la taille des particules ainsi que de la différence de masse volumique entre le fluide et le solide comme l'illustre la figure I 11.

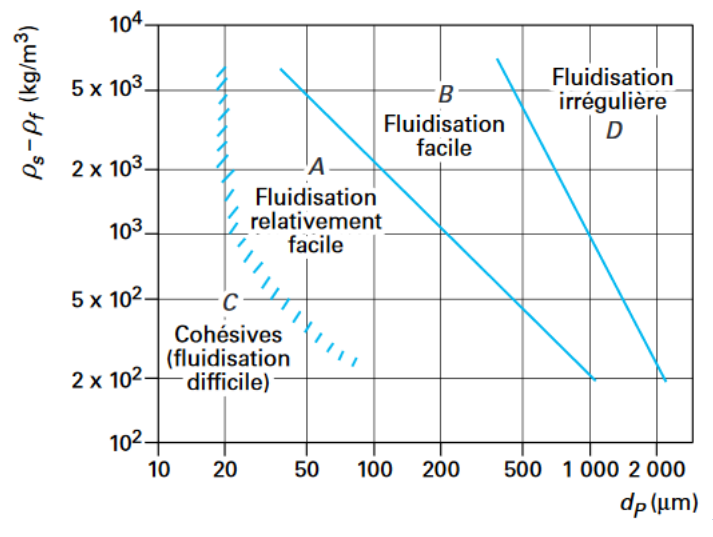


Figure I 11: Classement des particules suivant le diagramme empirique de Geldart (d'après [55])

Les caractéristiques physiques des poudres peuvent rendre la fluidisation de certaines poudres difficiles, voire irréalisable. Ce comportement est dû en partie à l'importance des forces inter-particulaires au sein de la poudre. Le tableau I 3 est une classification proposée par Geldart[56] présentant les poudres en fonction de leur comportement vis- vis de la fluidisation.

Dans le tableau I 3, la catégorie **A** concerne les milieux granulaires de faibles diamètre, d_p est inférieur à $50 \mu\text{m}$ et /ou de masses volumiques inférieure à 1400 kg.m^{-3} . La catégorie **B** regroupe les milieux granulaires ayant un diamètre dans l'intervalle $40 \mu\text{m} < d_p < 500 \mu\text{m}$. Ces deux catégories **A** et **B** concernent les poudres facilement fluidisables. La catégorie **C** regroupe les fines particules dont le diamètre $d_p < 30 \mu\text{m}$. Ces poudres sont cohésives et difficilement fluidisables. Enfin la dernière catégorie, la catégorie **D**, concerne les grosses particules $d_p > 500 \mu\text{m}$ [1].

Tableau I 3 : Types de poudres et leur caractéristiques vis-à-vis de la fluidisation (d'après [57])

Catégorie	Type de poudres	Fluidisation	Caractéristiques
A	Fusantes	Aisée	Fluidisation particulaire, forte expansion du lit, bullage (vitesse du fluide > vitesse minimale de fluidisation)
B	Sableuses	Aisée	Fluidisation agrégative, faible expansion du lit (vitesse du fluide < vitesse minimale de fluidisation)
C	Cohésives	Difficile	Difficiles à fluidiser, besoin d'agitation ou de vibration, renardage
D	Granuleuses	Instable	Vitesse de fluidisation élevée, fluidisation turbulente, explosion de bulles en surface

En fonction de la vitesse de fluidisation, il est possible d'avoir un aperçu sur la qualité des poudres étudiées. La vitesse de fluidisation des fines est nettement inférieure à celle des grosses particules. Dans le monde industriel, il existe une large gamme d'installations utilisant la technique de la fluidisation pour des tailles de particules variant de 15 à 6000 μm [55]. Reh [d'après 55] a proposé, comme l'illustre la figure I 12, un diagramme présentant la vitesse de fluidisation en coordonnées réduites en fonction de la taille de particules en coordonnées réduites (U^* vitesse réduite et d_p^* diamètre réduit de particules) pour les 4 classes de poudres proposées par Geldart et pour différents régime de fluidisation.

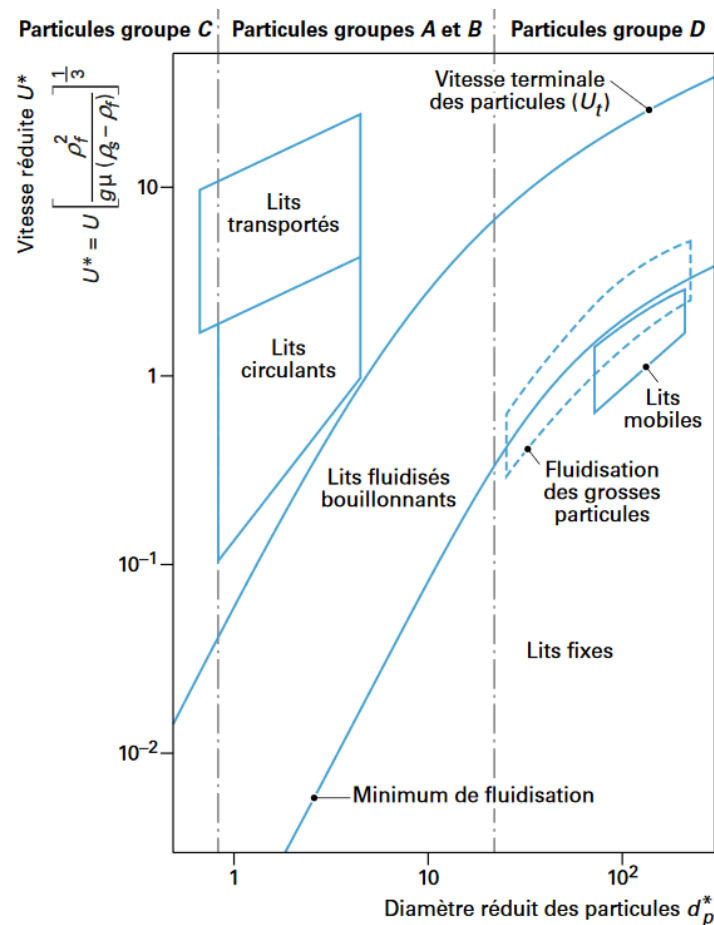


Figure I 12: Diagramme de Reh [d'après 55]

Afin de mettre en fluidisation des nano ou micro-poudres, c'est-à-dire les poudres du groupe C de Geldart dont il y a nécessité de vaincre les forces inter-particulaires, la littérature propose quelques procédés de fluidisation activée : la fluidisation en lit vibré [33][31], la fluidisation sous champ acoustique [53], la fluidisation en lit mécaniquement agité [59], etc.

La fluidisation est utilisée dans des applications industrielles nombreuses et variées telles que la pétrochimie, la chimie, métallurgie, céramique, agroalimentaire, pharmaceutique, etc.

3.3.2 Mesures d'écoulement à travers un orifice

A travers des orifices de différents diamètres, il est possible d'appréhender l'aptitude d'une poudre à s'écouler en observant le régime d'écoulement (constant ou discontinu) ainsi que son débit.

En 1961, Berverloo et al, [60] ont réalisé une étude sur l'écoulement de plusieurs poudres en fonction des diamètres d'ouverture. Ils ont constaté que le débit massique de décharge est fonction uniquement du diamètre d'ouverture, selon l'expression :

$$Q = a \rho_p g^{1/2} (D_0 - 1.5d_p)^{5/2} \quad (8)$$

Où Q est le débit de décharge [kg/s], a est une constante de compacité [-], ρ_p la masse volumique de particule [kg.m⁻³] D_0 est le diamètre d'ouverture [m] et d_p le diamètre de particule [m].

Le débitmètre est un appareil relativement simple. Les appareils conçus à cet usage sont équipés d'un cylindre et d'un dispositif qui permet de varier le diamètre de l'ouverture, à travers laquelle la poudre doit passer. A la base du dispositif se trouve un réceptacle qui recueille la quantité de poudre passée à travers l'orifice. Les données obtenues sont exprimées en fonction de la masse de poudre recueillie et du temps d'écoulement de la poudre. Elles sont soit prises à des intervalles précis [61], [62] soit en continu si le réceptacle est relié à une balance d'enregistrement [63], [64].

Des dispositifs d'écoulement tel que le GranuFlow®, présenté à la figure I 13, permettent de tracer des courbes de débit en fonction du diamètre d'ouverture en continu à partir d'une balance qui permet l'enregistrement de la masse du système. A partir de la mesure du débit, il est possible d'évaluer de quantifier l'aptitude à l'écoulement de poudre.

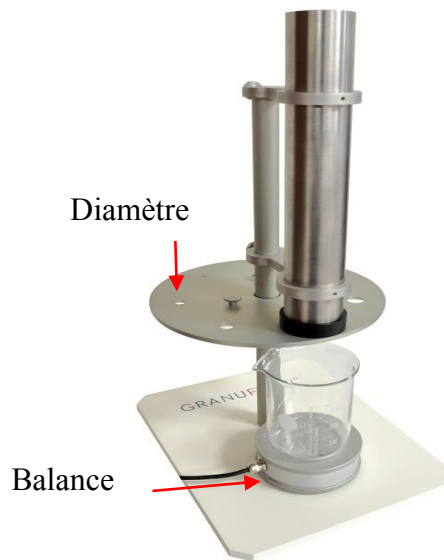


Figure I 13: Schéma de principe du GranuFlow®

Pour les poudres cohésives, le diamètre de l'orifice qui permet l'écoulement de la poudre a été rapporté comme meilleur indice de fluidité [65]. Toutefois, lorsque la poudre présente une forte cohésion cette méthode n'est d'aucune utilité puisque aucun écoulement n'est possible. De ce fait cette méthode est préconisée pour les poudres présentant un minimum d'écoulement libre. La mesure de débit est généralement utilisée pour la détermination de la quantité optimale d'additif à ajouter pour améliorer l'écoulement d'une poudre [66].

3.3.3 Mesures d'angles dynamiques

Comme il a été vu précédemment, une des propriétés des solides est de maintenir un état statique en dépit d'une certaine inclinaison. Si cet état est rompu, les particules de poudre se mettent en mouvement. La particularité de ce phénomène est que seules les particules appartenant à la couche en surface seront mises en mouvement, le reste des particules restera en état statique : c'est le phénomène d'avalanche.

Pour prévenir ce phénomène, un des moyens utilisés en géophysique est de déterminer l'angle à partir duquel il y a écoulement de poudre ; on le nomme communément angle d'avalanche. Les angles dynamiques ont été largement étudiés dans la littérature pour les poudres non cohésives [36,37] et cohésives [38], [69]. La figure I 14 présente quelques techniques permettant leur mesure.

Daerr et al, [12] ont reproduit la dynamique d'avalanche à partir de l'utilisation de billes de verre sur un plan incliné avec un dispositif permettant d'assurer le contrôle de l'angle d'inclinaison. Lorsque cet angle d'inclinaison est supérieur à l'angle de repos, l'avalanche a lieu. Les travaux sur la dynamique d'avalanche montrent que cet angle est dépendant de nombreux facteurs, l'un d'entre eux est la rugosité de la surface du plan d'écoulement.

Les inconvénients de la technique sont liés à la nécessité d'ajouter continuellement de la poudre sans qu'il y ait une maîtrise des paramètres environnementaux. L'effet des paramètres environnementaux est important dans l'étude des milieux granulaires, de ce fait il sera détaillé dans la section 4.3.1. Les deux autres techniques permettent des mesures dans un tambour tournant.

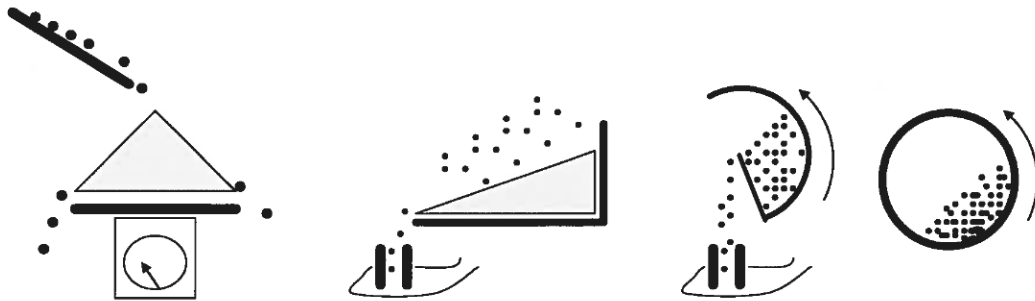


Figure I 14: Techniques pour étudier la dynamique d'avalanche [42].

La figure I 14 représente également des mesures d'angles à partir d'un tambour tournant. Le tambour tournant permet en effet de mesurer des angles d'avalanche et de repos de particules. La rotation du tambour entraîne une augmentation progressive de l'angle entre la surface libre de l'empilement de grains et l'horizontale. Lorsque l'angle d'avalanche est atteint, la surface libre se déstabilise et une avalanche se produit[70]. L'écoulement se poursuit jusqu'à ce que la surface libre se stabilise pour donner l'angle fixe que nous avons appelé antérieurement angle de repos. L'écoulement de la poudre est suivi via une caméra puis les images sont traitées à l'aide de logiciel d'analyse d'images afin d'obtenir les valeurs souhaitées d'angles.

Contrairement aux techniques citées précédemment pour lesquelles le mouvement de la poudre est induit par l'application d'une contrainte externe, la seule contrainte appliquée à la poudre ici est due à son propre poids [38,39]. De ce fait, la technique du tambour tournant évalue les propriétés d'écoulement de la poudre dans un régime d'écoulement libre. Pareillement à l'angle de repos, l'angle d'avalanche est interprété dans le même sens : plus l'angle d'avalanche est faible et meilleur sera l'écoulement de la poudre.

Toutefois, il a été montré que la mesure d'angle obtenu en tambour tournant est étroitement liée aux caractéristiques géométriques du tambour utilisé. Félix[70] a également mis en évidence l'influence du rapport de taille tambour/particules sur l'angle d'avalanche et l'effet de la rugosité de la surface d'écoulement (parois du tambour).

Ces mesures d'angles dynamiques sont utilisées comme l'angle des repos en géophysique pour éviter les avalanches et en génie civil l'éboulement de terrain.

3.3.4 Mesures rhéologiques

Le comportement des milieux granulaires leur confère la possibilité d'être étudiés tels que des fluides. Les grandeurs caractéristiques utilisées en rhéologie sont donc susceptibles d'être adaptées aux poudres telles que la viscosité et la contrainte frictionnelle de cisaillement.

C'est dans cette optique que les rhéomètres à poudre ont vu le jour pour accéder aux propriétés d'écoulement des milieux pulvérulents. Parmi eux, les rhéomètres MCR d'Anton Paar et le rhéomètre de chez TA instruments AR 2000.

En général, comme l'illustre la figure I 15 une mesure classique en rhéologie permet d'obtenir un rhéogramme où peuvent être extraites des informations caractéristiques de la poudre utilisée telles que la viscosité apparente définie en régime newtonien et la contrainte de cisaillement critique définie en régime frictionnel. Ces indices peuvent être utilisés comme indicateur de l'aptitude à l'écoulement d'une poudre.

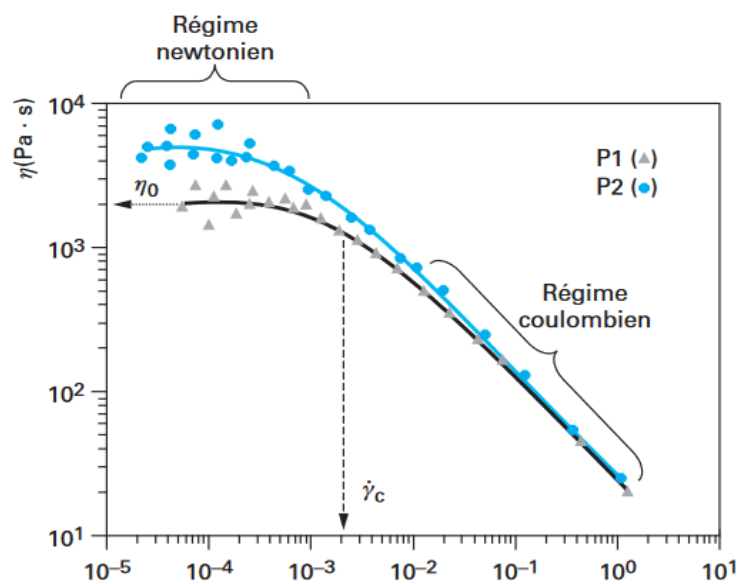


Figure I 15: Courbes d'écoulement d'une poudre P1 et d'une poudre P2 en régime permanent[73]

Freeman Technology a également mis en place un nouveau type de rhéomètre à poudre dont les mesures diffèrent de celle d'un rhéomètre classique [72]. En effet, il permet de réaliser une large gamme de tests standardisés adaptés aux situations rencontrées en industrie : parmi les tests qu'il propose, les mesures d'énergie d'écoulement est la plus étudiée pour déterminer la dynamique d'écoulement d'une poudre. La mesure de l'énergie écoulement consiste à déterminer l'énergie nécessaire pour mettre en mouvement un volume calibré de poudre avec une hélice dont la forme et la taille est standardisée [72]. La valeur de la fonction d'écoulement obtenue appelée BFE (Basic Flow Energy) est utilisé dans la littérature pour évaluer l'écoulement de poudre. Toutefois, la valeur de BFE peut être très complexe à interpréter. Une discussion plus approfondie de cet indice sera exposée plus dans le chapitre 3.

3.3.5 Vision comparée des techniques d'évaluation de la coulabilité

La panoplie de techniques d'évaluation de la coulabilité présentées ci-dessus a longtemps été utilisée de manière systématique et présente dès lors une source de nombreuses confusions au sein des industries manipulant de la poudre. En effet, une technique donnée peut montrer qu'une poudre A s'écoule mieux qu'une poudre B tandis qu'une autre technique proposera une toute autre classification. Dans ce cas de figure, il devient difficile de choisir la technique la plus pertinente [18].

Les problèmes d'écoulement rencontrés en industrie sont liés aux larges gammes de conditions auxquelles sont soumises les poudres. Aussi, certaines poudres sont étudiées à partir d'une technique statique alors que d'autres sont étudiées à partir de technique dynamique. Par exemple, les poudres qui ont tendance à s'agglomérer ou à s'accumuler à l'intérieur des équipements tel que les silos de stockage peuvent être étudiées à partir de techniques statiques car elles sont dans un état compact. A contrario, les procédés impliquant des étapes de fluidisation ou de transport pneumatique sont à étudier à partir de techniques dynamiques car les particules sont dispersées et en mouvement. Le tableau I 4 propose ainsi une analyse comparée des différentes techniques pour mettre en lumière le sens et l'objet de la mesure de chaque technique, les indicateurs d'écoulement à exploiter ainsi que les domaines d'application des techniques.

Tableau I 4: Analyse comparée des techniques d'évaluation de la coulabilité

Catégorie	Evaluation de la coulabilité	Quelle propriété est mesurée ?	Appareils	Indice d'écoulement	Domaines d'application/ discipline et opérations de procédés	Réf.
Mesures statiques	Mesure d'angle de repos	la limite de rupture de l'empilement de poudre avant écoulement	Hosokawa® Granuheap® AOR device (Powder Research Ltd)	L'angle de repos (AoR)	- La physique, l'ingénierie, l'exploitation minière, etc. - Le stockage de marchandises, formations de dune, essais d'affaissement de béton, volcans de sable	[33] [26] [74]
Mesures quasi-statiques	Mesure du tassement	la capacité d'une poudre à se réarranger.	Hosokawa® Granupack® Densitap® FT4®	IC, HR	- La métallurgie, la physique, le génie agricole, etc. - Le stockage de poudres	[21], [75], [76]
	Mesure en cellule de cisaillement	propriétés de rupture de la poudre	RST-XS Schulze, PFT Brookfield , FT4, ball indentation method » « Sevilla powder tester » (SPT) raining bed method (RBM)	ffc	Dimensionnement de silos, caractérisation de produits et contrôle de qualité.	[44], [46], [77] [78] [77]
Mesures dynamiques	Mesure de débit à travers un orifice	L'aptitude d'une poudre à s'écouler	Granuflow® Hall flowmeter® Flowdex®	Q débit de décharge	- Industrie pharmaceutique, métallurgie, - vidange de silos, transport de poudres, etc.	[63] [79]
	Mesure d'angle dynamique	L'angle à partir duquel le tas de sable devient instable	Tambour tournant, Aeroflow®	L'angle d'avalanche	métallurgie, ciment, industries pharmaceutique et alimentaire	[23] [18]
	Mesure d'énergie d'écoulement	Energie nécessaire pour mettre un lit de poudre en mouvement	FT4	BFE SI FRI	Industrie pharmaceutique, industrie alimentaire	[72]
	Mesure d'écoulement à travers un lit fluidisé	Mise en suspension d'un lit de poudre	FT4, colonne de fluidisation	Expansion du lit de poudre, Vitesse de fluidisation	Industrie pharmaceutique, industrie alimentaire, nucléaire.	[53], [54], [59]

4 Paramètres influençant la coulabilité d'une poudre

On a vu dans la première partie de ce chapitre que la prise en compte des forces inter-particulaires était récurrente puisqu'elles constituent un facteur clé que nous développerons tout le long de cette seconde partie.

La coulabilité est la résultante d'interactions inter-particulaires et des interactions des particules avec leur environnement. En effet, elle est influencée par les propriétés de contact et de surface via les caractéristiques intrinsèques à la poudre telles que la taille, la forme, la distribution de taille. De la surface et des points de contact dépendent ensuite les forces inter-particulaires telles que les forces de friction et de cohésion. Ces dernières se manifestent différemment suivant les paramètres extrinsèques telles que l'humidité, l'ajout d'agent d'écoulement et le procédé. Idéalement, il faudrait connaître et quantifier chacune de ces variables pour rendre possible la prédiction de la coulabilité [42]. Dans cette partie, nous exposerons les paramètres intrinsèques et extrinsèques jugés les plus pertinents par la littérature consacrée au domaine des milieux granulaires et des poudres afin de présenter leur impact sur la coulabilité des poudres.

4.1 Forces inter-particulaires

Les particules de poudre sont toujours soumises à l'action de la gravité, mais il faut également prendre en compte les interactions entre particules car elles impactent le comportement global des poudres. Suivant leur degré d'intensité, ces interactions assurent la stabilité de l'empilement des particules les unes sur les autres. Cependant, si ces interactions ne sont pas suffisantes pour assurer l'équilibre du tas, celui-ci s'effondre. Ceci est lié au fait que le poids des particules est suffisant pour vaincre cette cohésion et rompre les interactions entre particules. La connaissance de ces forces d'interactions et leurs intensités est importante lors de l'étude d'un milieu granulaire. La figure I 16 présente les différents mécanismes d'action possibles des forces inter-particulaires.

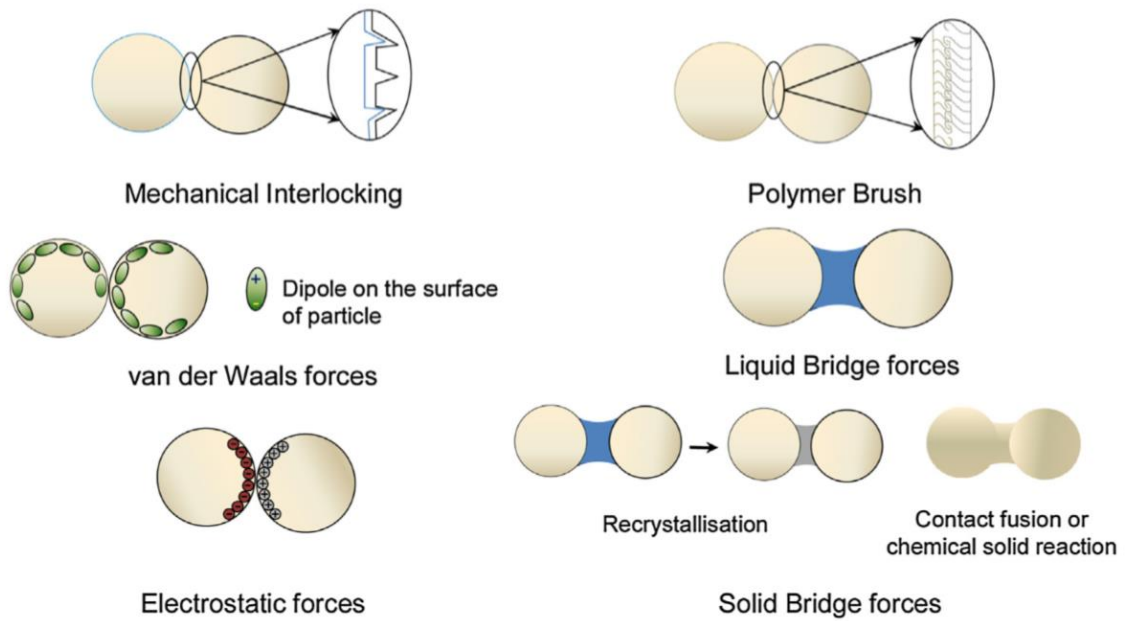


Figure I 16: Les différents mécanismes des forces inter-particulaires [80]

4.1.1 Les forces de van der Waals

Les forces de van der Waals sont des forces attractives de nature électromagnétique qui décroissent lorsque la distance entre particules augmente, suivant une loi de puissance. Les forces de van der Waals représentent un ensemble de phénomènes d'interactions s'exerçant entre les molécules ou les particules et sont composées de trois types d'interactions :

- Les forces dipolaires correspondant au terme de Keesom
- Les forces de polarisation exprimées par le terme de Debye
- Les forces de dispersion exprimées par le terme de London

Le terme le plus prépondérant dans l'interaction totale de ces trois types de forces est le terme de London. Il ne dépend pas des propriétés des molécules contrairement aux autres termes. C'est pour cette raison que les forces de van der Waals sont toujours présentes quelle que soit la nature des surfaces en interaction [81]. Les forces de van der Waals développées entre deux particules de même diamètre d_p est proportionnelle à la taille des particules :

$$F_{Waals} = \frac{A}{12a^2} \left(\frac{d_p}{2} \right) \quad (9)$$

Où F_{Waals} les forces de van der Waals [N], A est la constante de Hamaker [J], a la distance entre les particules [m], d_p est le diamètre de particule [m].

La force de pesanteur F_p [N] peut s'exprimer de la manière suivante pour une particule de diamètre d_p :

$$F_p = \frac{4}{3} \pi \rho_p g \left(\frac{d_p}{2} \right)^3 \quad (10)$$

Avec g l'accélération gravitationnelle [m.s^{-2}] et ρ_p la masse volumique de particule [kg.m^{-3}].

La poudre acquiert un comportement cohésif lorsque les forces de van der Waals deviennent sensiblement équivalentes à la force de pesanteur. Une comparaison entre les forces de van der Waals et la force de pesanteur pour des particules de même diamètre d_p permet de montrer les limites du comportement cohésif d'une poudre. En posant $F_p \leq F_{Waals}$ on obtient

$$d_p \leq \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{A}{\pi \rho_p g}} \quad (10bis)$$

A titre d'exemple, pour les sucres, les ordres de grandeur des différents paramètres peuvent être estimés aux valeurs suivantes [82]: A vaut environ 1.10^{-19} J, a distance entre particules est de l'ordre de 0,4 nm, la masse volumique ρ_p est de 1500 kg.m^{-3} . Il en résulte que le diamètre de particule critique pour lequel les forces de van der Waals dominent la force de pesanteur est de l'ordre de 60 μm . On retrouve ainsi l'ordre de grandeur de 100 μm , valeur communément admise pour estimer la frontière entre comportement cohésif et écoulement libre.

4.1.2 Les forces électrostatiques

Les particules peuvent accumuler des charges conduisant à des interactions attractives ou répulsives. L'application industrielle dans laquelle on retrouve ce type de phénomène est le transport pneumatique, pour lequel les particules entrent en collision entre elles ou avec la paroi, donnant lieu ainsi à une accumulation de charges par triboélectrification. Cette accumulation de charges peut entraîner une décharge électrique pouvant conduire, par exemple dans le cas d'une poudre organique, à une explosion [81].

La force d'attraction électrostatique pour deux sphères de même diamètre, de charge électrique q_1 et q_2 [$\mu\text{C.m}^{-2}$] séparées d'une distance a , est donnée comme suit [83]:

$$F_e = \frac{q_1 q_2}{4\pi a^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (11)$$

Où ε_0 est la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$) et ε_r la permittivité relative.

4.1.3 Les forces de capillarité

Quand la surface des particules est mouillée, une interaction supplémentaire apparaît : il s'agit des forces de capillarité ou ponts liquides. Comme illustré par la figure I 17, ces forces résultent de la formation d'un ménisque qui lie deux particules. La force d'interaction entre les deux particules est fonction de la taille des particules d_p et de la tension superficielle du film liquide γ . Pour deux sphères de même diamètre, la force de capillarité F_{cap} est donnée comme suit [81] :

$$F_{cap} = 2\pi r_2 \gamma + \pi r_2^2 \Delta P \quad (12)$$

Où γ représente la tension superficielle du film liquide [N.m^{-1}], ΔP représente la différence de pression de part et d'autre du ménisque [Pa] et est donnée par la relation suivante :

$$\Delta P = \gamma \left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right] \quad (13)$$

Où r_1 représente le rayon de courbure externe du ménisque [m] et r_2 son rayon interne [m].

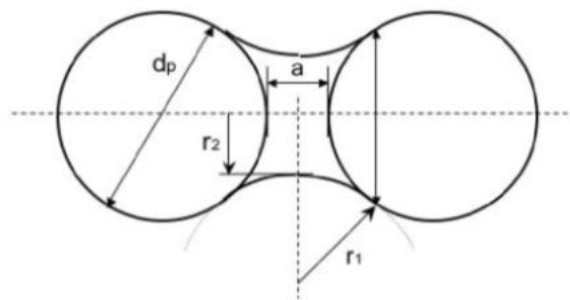


Figure I 17: Présence d'un pont liquide entre deux particules [81]

Dans le cas d'un liquide complètement mouillant, la valeur maximale de force capillaire est obtenue pour des sphères lisses, lorsque ces sphères sont en contact direct.

L'effet de capillarité est favorisé lorsque au moins une des trois conditions suivantes est présente [83] :

- Une humidité relative supérieure à 60-70%
- Une surface hydrophile
- Des particules hygroscopiques

Si une de ces conditions est présente, alors les forces de capillarité peuvent augmenter jusqu'à dominer les forces de Van der Waals.

4.1.4 Les ponts solides

On parle de ponts solides lorsque le point de contact entre deux particules se solidifie. Ces ponts solides peuvent avoir diverses origines :

- Processus de fusion-recristallisation ou sublimation-recristallisation
- Fluage des particules si la température est proche de la température de fusion ou de transition vitreuse.
- Fusion des particules par collision
- Réaction chimique à la surface des particules

Contrairement aux autres forces inter-particulaires, la formation de ponts solides tend à modifier la structure de la particule.

4.1.5 Comparaison des intensités des différentes forces inter-particulaires

La figure I 18 montre l'évolution des différentes forces inter-particulaires citées précédemment en fonction de la taille des particules. Nous pouvons voir, que plus la taille des particules est faible et plus les forces de capillarité et de van der Waals sont prédominantes par rapport aux forces électrostatiques et à la force de pesanteur. De plus, quelle que soit la taille des particules, les forces de capillarité ont toujours l'intensité la plus importante, notamment par rapport aux forces de van der Waals. Il convient donc d'être très vigilant sur ce paramètre lorsque des phénomènes liés aux interactions entre particules sont mesurées.

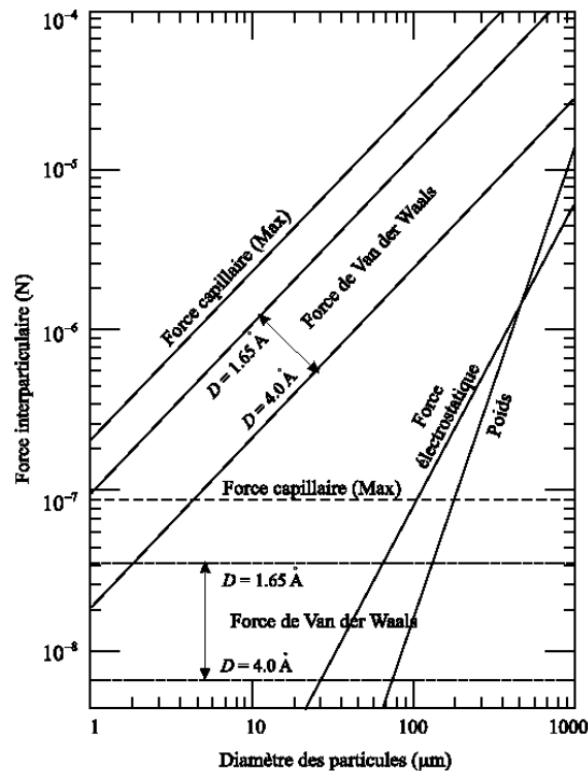


Figure I 18 : Evolution des forces inter-particulaires en fonction du diamètre des particules [57]
 F_{Waal} est déterminée pour $A = 6,5 \times 10^{-20}$ J (cas du quartz) et a entre 1,65 et 4,0 angströms. F_{cap} est estimée à sa valeur maximale, lorsque les particules sont en contact ($\gamma = 73.10^{-3}$ N.m⁻¹, cas de l'eau). F_e est considérée à son intensité maximale (charge de signe opposé), $q = 10 \mu C.m^{-2}$. F_p est évaluée pour $\rho_p = 3000$ kg.m⁻³.

La figure I 19 présente l'évolution des forces inter-particulaires F (force de van der Waals, forces électrostatiques, forces de capillarité, etc) en fonction respectivement de la température, la surface, la rugosité, l'humidité relative et la déviation de la sphéricité de la particule. Comme on peut le voir sur la figure I 19, ces forces évoluent de manière croissante ou décroissante en fonction des variables étudiées. L'influence de ces différentes variables sur les forces inter-particulaires sera vu plus en détails dans la suite de cette partie.

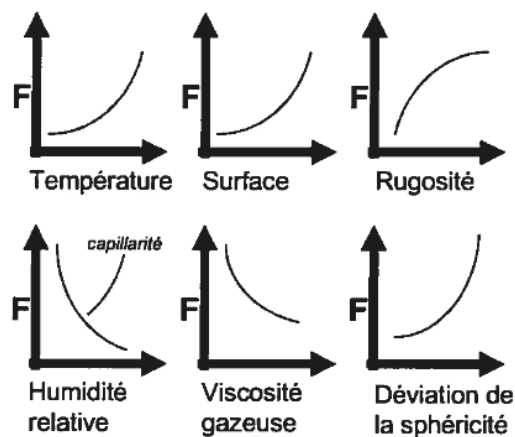


Figure I 19: Évolution des forces inter-particulaires en fonction de nombreuses variables[42]

4.2 Paramètres intrinsèques à la poudre

Comme évoqué précédemment, l'écoulement d'une poudre peut être impacté par une multitude de paramètres. Cette revue bibliographique les classe en deux catégories : les paramètres intrinsèques et les paramètres extrinsèques à la poudre. On désigne par paramètres intrinsèques les propriétés propres aux poudres : la taille, la distribution de taille, la morphologie, la porosité, la composition chimique, etc. Les paramètres extrinsèques quant à eux sont liés au procédé dans lequel est mise en mouvement la poudre, les sollicitations mécaniques appliquées à la poudre, les interactions de la poudre avec les équipements et les paramètres environnementaux.

4.2.1 La taille et la distribution de taille des particules

La taille des particules est une des propriétés les plus utilisées pour caractériser une poudre. De nombreux travaux ont étudié l'effet de la taille des particules sur la coulabilité des poudres[44][36], [48]. Fitzpatrick et al [84], ont montré que la fonction d'écoulement, pente des courbes présentées sur la figure I 20, diminue lorsque la taille de particules augmente. Sur la base de la fonction écoulement, l'écoulement de poudres s'améliore avec l'augmentation de la taille de particules.

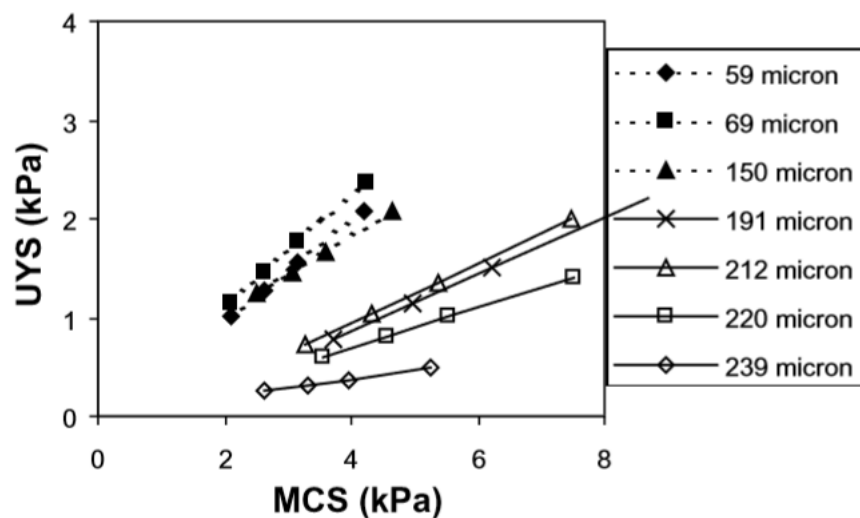


Figure I 20: Impact de la taille de particules sur la fonction d'écoulement (avec $UYS = f_c$, contrainte de cohésion et $MCS = \sigma_1$ contrainte majeure de consolidation) [75].

En général, les particules ayant une taille supérieure à 200 μm s'écoulent bien, entre 100 et 200 μm , c'est une région de transition, la capacité d'une poudre à s'écouler devient difficile. En dessous de 100 μm , les forces inter-particulaires sont importantes par rapport à la force de pesanteur, l'écoulement devient impossible.

La caractérisation d'une poudre ne peut se faire avec une valeur de taille de particule, il est nécessaire de recourir à la mesure de la distribution granulométrique représentant l'ensemble des tailles de particules. Ces distributions granulométriques sont de plusieurs types suivant la grandeur physique à représenter.

L'aptitude à l'écoulement de poudres est également influencée par la distribution de taille des particules et plus particulièrement par la présence de fines. En effet, la présence de particules fines a tendance à bloquer l'écoulement [85]. Elles sont réputées cohésives du fait de la prédominance des forces de capillarité et les forces de van der Waals par rapport à la force électrostatique et à la force de pesanteur, comme indiqué dans la figure I 18. Dans cette logique, les particules de grosses tailles sont moins cohésives. La figure I 21 représente la courbe du lieu de rupture de 3 types de particules de lait, particules de lait de vache, de chèvre et un mélange. Elle suggère que les particules du mélange de lait sont moins cohésives que les particules de lait brutes. Suivant la distribution de tailles de ces particules et sur la base des mesures en cisaillement, les particules ayant une distribution resserrée ont tendance à donner une meilleure aptitude à l'écoulement.

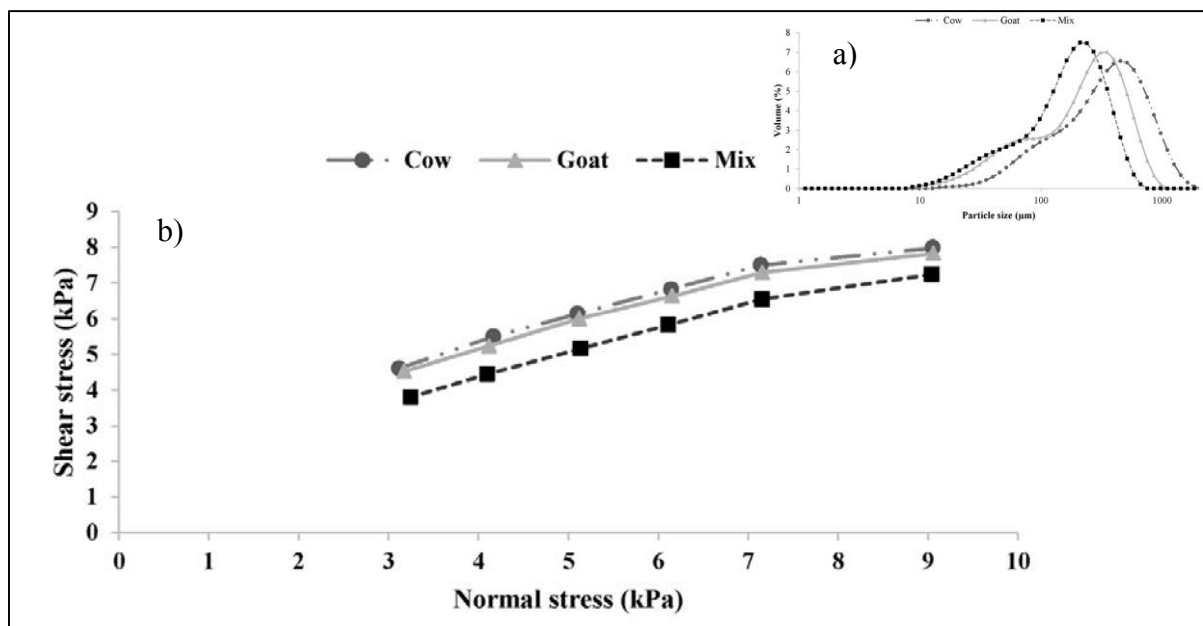


Figure I 21: a) La distribution de taille des particules de lait de vache « Cow », de lait de chèvre « Goat » et un mélange de lait « Mix ». b) Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la contrainte normale [86].

Cependant la présence d'une proportion importante de fines peut aussi être favorable à l'amélioration de l'écoulement et particulièrement pour celles qui présentent une rugosité de surface [87]. En effet, les particules fines peuvent combler les creux à la surface de la particule

rugueuse et réduire ainsi les forces de friction. Aussi, les fines peuvent agir comme des séparateurs entre particules en augmentant la distance inter-particulaire permettant ainsi de réduire les forces inter-particulaires [88]. Par conséquent, les particules fines ont un rôle ambigu et seule une mise en écoulement du milieu granulaire peut juger de leur effet.

4.2.2 La morphologie des particules

Il existe une multitude de formes de particules, souvent difficiles à décrire. Comme l'indique le tableau I 5, il a été mis en place des termes standardisés pour décrire l'aspect physique des particules [89]. Les particules sphériques et lisses présentent moins de points de contact et favorisent un bon écoulement. L'écoulement devient de plus en plus difficile lorsque les particules ont des formes éloignées de la sphère telles les formes irrégulières et fibreuses.

Tableau I 5: Termes standardisés utilisés pour décrire l'aspect d'une particule [42].

Nom	Description
aciculaire	forme d'aiguilles
angulaire	forme à angles assez aigus
crystalline	forme cristalline usuelle
dentritique	forme cristalline avec des branches
fibreuse	forme filamenteuse, régulière ou irrégulière
granulaire	forme irrégulière à peu près équidimensionnelle
irrégulière	sans aucune symétrie
nodulaire	forme ronde et irrégulière
sphérique	forme ronde et régulière

Plus une particule s'éloigne de la sphéricité et plus sa surface spécifique augmente. De par les nombreux points de contact qu'offrent les particules irrégulières, elles tendent à entraîner l'augmentation des forces inter-particulaires [37].

Les effets visibles de l'augmentation de l'irrégularité de la forme sont constatés dans de nombreuses études, parmi elles : lors de mesures d'angle de repos, ce dernier augmente tend à augmenter [85] et les masses volumiques avant tassement deviennent plus élevées [90].

4.2.3 Rugosité de surface

La rugosité est une des propriétés qui a un effet notable sur les interactions inter-particulaires. D'ailleurs, il est connu que les forces inter-particulaires sont principalement gouvernées par l'état de surface des particules [91]. Des études ont montré qu'une particule à surface rugueuse tend à augmenter forces de friction et ainsi détériorer l'écoulement [81]–[83].

4.2.4 Porosité

Une autre caractéristique importante à considérer pour la compréhension du comportement collectif d'un ensemble de particules est la porosité du lit de poudre mais également la porosité de chaque particule. La résultante du piégeage de l'air par la poudre correspond à la porosité inter-particulaire. Cette porosité notée ε quantifie ainsi la présence de vide dans un lit de poudre. Elle se définit par l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{air}}}{V_{\text{total}}} = \frac{V_{\text{air}}}{V_{\text{air}} + V_{\text{particules}}} \quad (14)$$

Une poudre présentant une forte porosité et ayant donc une grande capacité à piéger l'air aura tendance à s'écouler difficilement et ceci d'autant plus que la capacité à restituer l'air est faible[59]. Pareillement aux masses volumiques d'une poudre, la porosité est fonction du tassement et du nombre de points de contact entre particules. En effet, elle est définie également comme suit :

$$\rho_t = \rho_p(1 - \varepsilon) \quad (15)$$

Où ρ_t est la masse volumique tassée et ρ_p la masse volumique pycnométrique [kg.m^{-3}].

À l'échelle de la particule, on retrouve des cavités appelées pores, ouvertes ou non sur l'extérieur. La porosité interne χ est définie par le volume des pores V_p rapporté au volume délimité par le volume de l'enveloppe externe V_s de la particule.

$$\chi = \frac{V_p}{V_s} \quad (16)$$

4.2.5 Composition chimique

La composition chimique des particules et notamment la composition de leur surface a un effet notable sur l'écoulement. Elle peut influencer quelques propriétés des particules notamment l'hygroscopicité en jouant sur leur capacité à adsorber l'eau. Aussi, les particules présentant à leur surface des corps gras limitent les frictions et offrent un écoulement plus facile [80]. En fonction de la quantité en corps gras, ils peuvent également induire une forte cohésion comme l'indique la figure I 22.

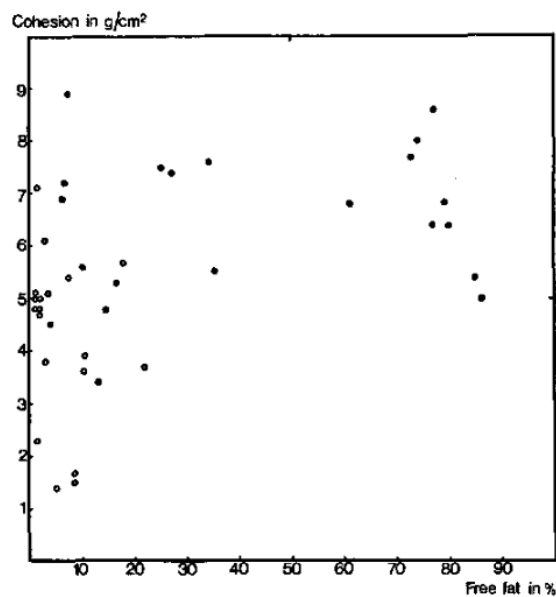


Figure I 22: Evolution de la cohésion en fonction de la concentration en acides gras pour des particule de poudre de lait entier [96].

4.3 Paramètres extrinsèques à la poudre

Deux conditions principales dans un procédé, la température et l'humidité, sont connues pour leur effet sur les forces inter-particulaires. Ces paramètres extrinsèques peuvent influencer le procédé de génération de particules ou les caractéristiques des particules générées. La température a un effet sur les propriétés moléculaires de la poudre pouvant modifier la structure des particules notamment leur surface [49].

4.3.1 Paramètres environnementaux

- *La température*

Selon Teunou et al, [97] et d'après la figure I 23 il est possible d'améliorer l'écoulement d'une poudre en diminuant sa température.

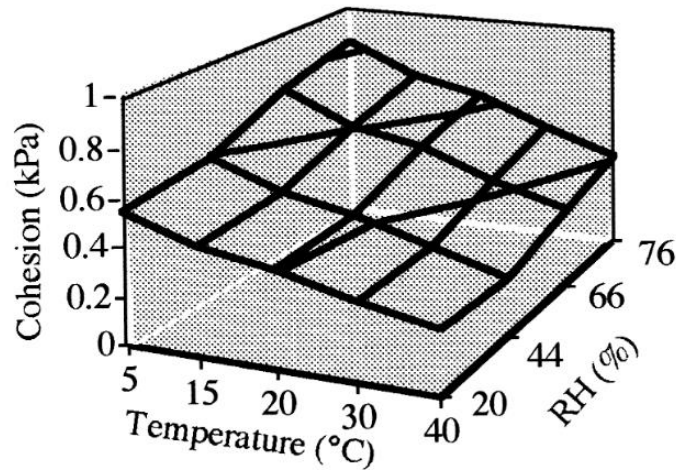


Figure I 23: Evolution de la cohésion en fonction de la température et l'humidité relative de particules de farine [97].

La température peut impacter la coulabilité selon différentes manières :

- L'augmentation de la température diminue la teneur en eau à la surface des particules et ainsi diminue la formation de ponts liquides.
- L'augmentation de la température peut dépasser la température de transition vitreuse du matériau et donc modifier la texture de ce dernier [75].

- *L'humidité relative*

Toutes les particules contiennent une plus ou moins grande quantité d'eau. On y distingue, deux types d'eau :

- L'eau de constitution : il s'agit de l'eau chimiquement présente dans la particule
- L'eau libre : il s'agit de l'eau présente en excès à la surface de la particule qui influence l'écoulement.

Cependant, selon la quantité de cette eau, on observe un effet favorable ou défavorable à l'écoulement. En général, la présence d'humidité induit la présence de différents mécanismes pouvant participer à la cohésion de la poudre incluant les forces de van der Waals, la formation de ponts liquides, les forces électrostatiques, etc. L'augmentation de la teneur en eau entraîne une augmentation de l'épaisseur d'eau adsorbée à la surface de la particule formant de ce fait un important pont liquide entre particules. L'augmentation des forces capillaires rend la poudre plus cohésive, donnant donc un écoulement plus difficile comme l'illustre la figure I 24.

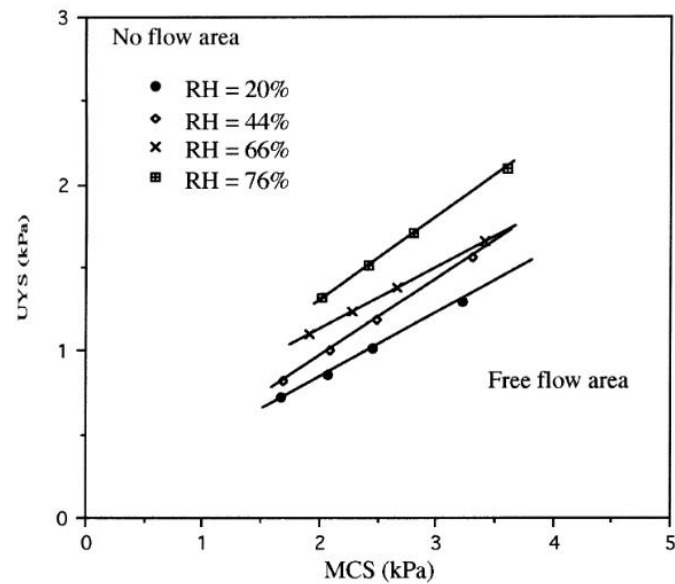


Figure I 24: Fonction d'écoulement de particules de farine à 20%, 44%, 66% et 76% en humidité relative à $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Par ailleurs, pour une faible quantité d'eau, il a été montré l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée à la surface de la particule tend à diminuer la distance entre deux particules. Les propriétés conductrices de l'eau tendent à diminuer les forces électrostatiques ainsi qu'une diminution des forces de frictions rendant l'écoulement plus facile comme l'illustre la figure I 25 [98].

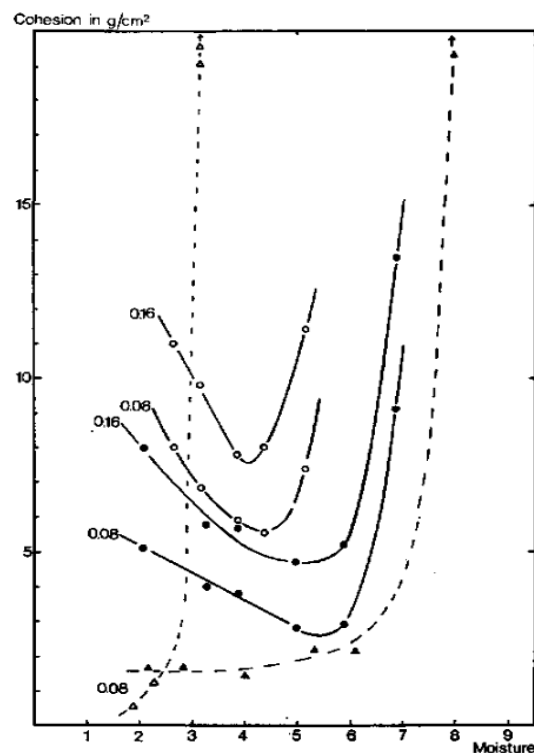


Figure I 25: Relation entre la cohésion et l'humidité relative de particules de lait et des particules de Lactosérum à des contraintes de consolidation de $0,08\text{ kg.cm}^{-2}$ et $0,16\text{ kg.cm}^{-2}$.

4.3.2 Ajout d'additif d'écoulement

Les adjuvants de poudres ou plus communément appelés lubrifiants ont pour rôle d'exercer trois types d'action pour faciliter les opérations d'écoulement, de remplissage et de compression [99]:

- Une action antifriction dont le but de réduire les effets de friction lors de l'éjection du comprimé, entre ce dernier et les parois de la matrice de la presse. On emploie majoritairement le stéarate de magnésium [87].
- Une action antiadhérante qui permet aux produits comprimés de ne pas adhérer au poinçon de la presse de sorte à obtenir des comprimés exempts de défauts de surface. On emploie pour cela des matières grasses comme des huiles végétales, des huiles de silicone et du beurre de cacao.
- Une action régulatrice d'écoulement que nous étudierons plus en détails dans le chapitre 5.

Dans le cadre de notre travail, nous nous intéressons à l'action régulatrice d'écoulement pour empêcher le blocage de poudre en sortie de silo, pour assurer le remplissage régulier des matrices et éviter les défauts de dosage, pour permettre le transport des milieux granulaires, etc.

On distingue différents types d'agents d'écoulement ; amidon, le talc, le stéarate de magnésium et les nanoparticules de silice. Parmi, ces additifs, les nano-silices demeurent les plus utilisées, notamment dans l'industrie pharmaceutique. Selon les travaux de Kojima et Elliott [100], l'additif d'écoulement agit en se mettant entre deux particules hôtes, il augmente la distance inter-particulaire et diminue ainsi les forces de van der Waals. Zimmermann et al. [63] [101] ont apporté une compréhension relativement simple de cette théorie : lorsqu'une particule d'additif est placée entre deux particules hôtes plus grosses, les forces de van Der Waals tendent à diminuer. S'il advient que la particule d'additif n'adhère plus à la surface des particules hôtes, les forces de Van der Waals augmentent automatiquement affectant ainsi les propriétés d'écoulement d'une poudre. Mise à part le fait d'agir sur les forces inter-particulaires, les particules de silice peuvent agir également sur la coulabilité en adsorbant l'humidité présente à la surface des particules hôtes [102].

Il faut cependant faire remarquer que ces additifs sont ajoutés sous forme de poudres fines à de faibles teneurs. En général, une fraction massique de 1% en additif est ajoutée et cette teneur, jugée faible, peut avoir un grand, faible ou aucun impact sur l'écoulement en fonction de la poudre d'intérêt et du procédé étudié. Il en résulte que l'influence de l'ajout d'additif n'est pas facilement prédictible. Cette partie bibliographique sera approfondie dans le chapitre 5.

4.3.3 Paramètres liés au procédé

- *L'historique des contraintes mécaniques*

L'historique de la poudre correspond aux différentes sollicitations que la poudre a subies lors de sa manipulation, son stockage, son transport, etc. Ces différentes étapes du cycle d'une poudre peuvent impacter l'aptitude à l'écoulement d'une poudre. Par exemple, lors de son transport, la poudre subit des vibrations la conduisant à se réorganiser en général jusqu'à atteindre un état compact. Cet état compact est défavorable à l'écoulement de poudre dans la mesure où, dans cette configuration, l'encombrement augmente avec le nombre de contacts, et donc les forces inter-particulaires deviennent importantes [103]. La vibration peut cependant aussi ré-aérer un tas de poudre, diminuer les forces inter-particulaires en fluidisant le milieu granulaire [104]–[106]. En ce sens, elle peut aussi améliorer l'écoulement. Il est donc important d'être vigilant sur l'utilisation des vibrations dans les procédés notamment aux paramètres telles que l'amplitude et la fréquence de vibration pour s'assurer de l'effet de la vibration sur l'écoulement.

- *Interaction avec la surface de la paroi*

De la même manière que les particules peuvent interagir entre elles, elles peuvent également interagir avec la surface des parois [107]. Comme pour les poudres, ces interactions dépendent de la surface de la paroi c'est à dire du type de matériau à la surface de la paroi, de la quantité d'eau présente à la surface et de la rugosité de la paroi.

La rugosité de la paroi peut induire l'adhésion des particules de poudres à la paroi. Parmi les forces inter-particulaires, les forces électrostatiques, entraînant l'adhésion des particules à la surface des équipements sont largement présentes notamment dans les procédés pharmaceutiques de par l'utilisation importante des poudres fines. La quantité d'eau présente à la paroi peut créer, comme pour les particules de poudre entre elles, la formation de ponts liquides entre les particules et la paroi.

Nous avons choisi de résumer les différents facteurs susceptibles d'influer sur l'écoulement de poudres dans le tableau I 6.

Tableau I 6 : Paramètres intrinsèques et extrinsèques et leur impact sur l'écoulement de poudre

		Paramètres influençant la coulabilité des poudres	Comment ce paramètre améliore-t-il l'écoulement ?	Comment ce paramètre détériore-il l'écoulement ?	Réf [-]
Paramètres intrinsèques	particules	Taille de particules	Taille de particule > 100 µm pas d'effet des forces inter-particulaires	Taille particule < 100 µm forces inter-particulaires non négligeables	[40], [41], [80], [85], [108]
		Forme de particules	Forme de particules sphériques ou offrant de faibles points de contact	Formes allongées => surface de contact plus grande => forces inter-particulaires élevées	[90], [109], [110]
		Rugosité de surface	-	Forces interarticulaires plus élevées	[80], [92], [111]
		Composition chimique de surface	Présence d'une faible couche d'eau à la surface	Présence d'une couche d'eau élevée à la surface	[80], [96]
	poudre	Distribution de la taille de particules	Présence de fines	Présence de fines	[49], [79]
		Porosité du lit	Faible porosité => faible capacité à piéger l'air	Porosité élevée => une grande capacité à piéger l'air	
Paramètres extrinsèques	Paramètres environnementaux	Humidité relative	Faible humidité agit comme un lubrifiant entre particules	Formation de ponts liquides	[97], [112]–[116]
		Température	Faible température => faibles cohésion entre particules	Température élevée => modification de la texture de la particule	[80], [97], [111]
	Paramètres de procédé	Historique de la poudre	Sollicitations mécaniques	Temps de stockage élevé risque de prise en masse	[2], [75], [117]
		Vibration ou autres sollicitations mécaniques	La fréquence et amplitude de vibration	La fréquence et amplitude de vibration	[104], [105], [118], [119]
		Surface des parois des équipements	Paroi pas humide, lisse, matériau de la paroi adéquat	Paroi humide, formation ponts liquides, rugosité	[80]
	Foumu la-tion	Ajout d'additif d'écoulement	Particules fines => mouvement roulement à bille Particules fines => comblent les creux à la surface	Particules fines en quantité élevées => forces inter-particulaires élevées	[101], [102], [102], [120]–[125]

5 Conclusion

Au cours de cette revue bibliographique, nous avons exposé la problématique liée à la description du comportement d'un matériau granulaire. Après quelques définitions non exhaustives de la coulabilité, une revue bibliographique des techniques permettant son évaluation a fait l'objet d'une classification allant des techniques statiques aux techniques dynamiques. Elle a montré que l'application de différents types d'indices s'avère nécessaire pour la description des propriétés des poudres. Le caractère multifactoriel de la coulabilité montre qu'il faut utiliser une technique d'évaluation de la coulabilité en adéquation avec l'application visée. Aussi, les indices d'écoulement utilisés doivent être représentatifs de la dynamique de l'écoulement de la poudre.

Dans une seconde partie, cette synthèse bibliographique nous a montré que pour bien évaluer la coulabilité d'une poudre, il est nécessaire de bien connaître les caractéristiques physiques des poudres qui dépendent des particules qui les constituent ainsi que des interactions agissant entre elles.

Par ailleurs, ces caractéristiques ont des répercussions au niveau de la mise en mouvement des poudres et doivent ainsi être idéalement étudiées de manière individuelle dans le but de comprendre l'effet de chaque paramètre sans qu'il y ait interférence avec les autres propriétés influentes. Il a été montré aussi l'existence d'une relation très intime entre les forces inter-particulaires et les caractéristiques d'écoulement d'une poudre donnée. Ainsi, la description du comportement d'une poudre ne peut être faite sans la détermination des propriétés collectives telles que la cohésion et les masses volumiques apparentes ; mais elle exige aussi de caractériser les propriétés individuelles des grains comme la taille, la forme, la porosité, etc.

De ce fait, les paramètres influençant la dynamique de mouvement des poudres, comprenant l'influence des paramètres intrinsèques à la poudre ainsi que celle des paramètres extrinsèques ont montré leur effet sur la coulabilité.

Cette étude bibliographique nous ayant amené à faire les constats résumés ci-dessus, dans la suite de ce manuscrit nous aborderons quelques techniques d'évaluation de la coulabilité d'intérêt que nous présenterons dans le cadre d'une utilisation particulière.

6 Références bibliographiques

- [1]F. Chevoir, *Écoulements granulaires*. Paris, France: Laboratoire central des ponts et chaussées, 2008.
- [2]R. L. Brown, *Principles of powder mechanics: essays on the packing and flow of powders and bulk solids*, vol. 10. Elsevier, 2016.
- [3]J. Duran et P.-G. de Gennes, *Sables, poudres et grains: introduction à la physique des milieux granulaires*. Paris, France: Eyrolles sciences, 1997.
- [4]R. M. Nedderman, *Statics and kinematics of granular materials*. Cambridge University Press, 1992.
- [5]A. Castellanos, « The relationship between attractive interparticle forces and bulk behaviour in dry and uncharged fine powders », *Advances in Physics*, vol. 54, n° 4, p. 263-376, juin 2005.
- [6]W. B. Russel, D. A. Saville, et W. R. Schowalter, « Colloidal Dispersions », *Cambridge Core*, déc-1989.
- [7]K. Saleh et P. Guigon, « Caractérisation et analyse des poudres: Propriétés comportementales des solides divisés », *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, n° J2252, 2009.
- [8]J. Scher, « Rhéologie, texture et texturation des produits alimentaires », *Techniques d'ingénieurs*, p. 21, 2006.
- [9]L. Bates, « The Need for Broad Education in Bulk Technology », *The British Materials Handling Board*, 2006.
- [10] C. Degouet, « Caractérisation de matériaux granulaires et de leurs écoulements dans les silos verticaux. Mise en oeuvre d'une méthode d'investigation expérimentale et numérique. », Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale, 2005.
- [11] B. Andreotti, Y. Forterre, et O. Pouliquen, *Les milieux granulaires-entre fluide et solide: Entre fluide et solide*. EDP sciences, 2012.
- [12] A. Daerr, « Dynamique des Avalanches », Thèse de Doctorat, Université Denis Diderot, 2000.
- [13] L. Choplin et P. Marchal, « La rhéologie systémique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et des produits », *Rhéologie*, vol. 12, p. 9-18, 2007.
- [14] G. Puente et P. François, « Métallurgie des poudres - Appliquée aux pièces mécaniques », *Techniques de l'ingénieur*, p. 31, 2011.
- [15] A. Kouadri-Henni, « Contribution à l'étude des propriétés physiques des produits pulvérulents. Corrélation coulabilité-granularité. Application: produits alimentaires », Thèse de Doctorat, Université des sciences et technologie de Montpellier, 2002.
- [16] D. Geldart, N. Harnby, et A. C. Wong, « Fluidization of cohesive powders », *Powder Technology*, vol. 37, n° 1, p. 25-37, 1984.
- [17] P. Boonyai, B. Bhandari, et T. Howes, « Stickiness measurement techniques for food powders: a review », *Powder Technology*, vol. 145, n° 1, p. 34-46, juill. 2004.
- [18] M. Krantz, H. Zhang, et J. Zhu, « Characterization of powder flow: Static and dynamic testing », *Powder Technology*, vol. 194, n° 3, p. 239-245, sept. 2009.
- [19] M. Leturia, M. Benali, S. Lagarde, I. Ronga, et K. Saleh, « Characterization of flow properties of cohesive powders: A comparative study of traditional and new testing methods », *Powder Technology*, vol. 253, p. 406-423, févr. 2014.
- [20] K. Terzaghi, *"Soil mechanics in engineering practice"*. Livre, troisième édition, 1996.
- [21] R. L. Carr, « Evaluating flow properties of solids », *Chemical Engineering*, 72, 69., 1965.
- [22] J. Petit, « Aptitude à l'écoulement de poudres alimentaires : impact des propriétés physico-chimiques des particules », 2017.
- [23] G. Lumay *et al.*, « Measuring the flowing properties of powders and grains », *Powder Technology*, vol. 224, p. 19-27, juill. 2012.

- [24] A. de Ryck, R. Condotta, et J. A. Dodds, « Shape of a cohesive granular heap », *Powder Technology*, vol. 157, n° 1-3, p. 72-78, sept. 2005.
- [25] K. K. Rao, « Statics and Kinematics of Granular Materials. », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 286, p. 405-405, mars 1995.
- [26] D. Geldart, E. C. Abdullah, A. Hassanpour, L. C. Nwoke, et I. Wouters, « Characterization of powder flowability using measurement of angle of repose », *China Particuology*, vol. 4, n° 3-4, p. 104-107, juill. 2006.
- [27] R. Condotta, « Coulabilité des poudres cohésives : mesures aux faibles contraintes, granulaires humides et application à une poudre industrielle. », Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Toulouse, 2005.
- [28] *Pharmacopée européenne 9e Edition | EDQM - Direction européenne de la qualité du médicament*. 2017.
- [29] « ASTM-C1444 | Standard Test Method for Measuring the Angle of Repose of Free-Flowing Mold Powders (Withdrawn 2005) | Document Center, Inc. ».
- [30] W. Wan et al, « Calculating detachment depth and dip angle in sedimentary wedges using the area–depth graph », *Journal of Structural Geology*, vol. 107, p. 1-11, févr. 2018.
- [31] M. Lubert, « Aptitude à l'écoulement d'un milieu granulaire: exploitation des instabilités de cisaillement et évaluation du vieillissement », Thèse de doctorat, Université de Provence, 2000.
- [32] M. E. Popescu, « Foundation Analysis and Design », *Engineering Geology*, vol. 20, n° 3, p. 269, août 1984.
- [33] H. M. Beakawi Al-Hashemi et O. S. Baghabra Al-Amoudi, « A review on the angle of repose of granular materials », *Powder Technology*, vol. 330, p. 397-417, mai 2018.
- [34] E. C. Abdullah et D. Geldart, « The use of bulk density measurements as flowability indicators », *Powder Technology*, vol. 102, n° 2, p. 151–165, 1999.
- [35] K. Z. Y. Yen et T. K. Chaki, « A dynamic simulation of particle rearrangement in powder packings with realistic interactions », *Journal of Applied Physics*, vol. 71, n° 7, p. 3164-3173, avr. 1992.
- [36] H. H. Hausner, « Friction conditions in a mass of metal powder », *Int. J. Powder Met*, 1966.
- [37] K. Ridgway, C. Lazarou, et J. B. Scotton, « The effect of granule shape on bulk density, shear properties and tablet weight variation », *J. Pharm. Pharmacol.*, vol. 23, p. 213S, déc. 1971.
- [38] K. Ridgway et R. Rupp « The effect of particle shape on powder properties", *J. Pharm. Pharmacol.*, vol. 21, p.30S -39S, déc. 1967.
- [39] S. Chiksha, T. C. Shabalala, et H. K. Chikwanda, « Effect of particle morphology and size on roll compaction of Ti-based powders », *Powder Technology*, vol. 264, p. 310-319, sept. 2014.
- [40] L. A. Mills et I. C. Sinka, « Effect of particle size and density on the die fill of powders », *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 84, n° 3, p. 642-652, août 2013.
- [41] P. Shenoy, M. Viau, K. Tammel, F. Innings, J. Fitzpatrick, et L. Ahrné, « Effect of powder densities, particle size and shape on mixture quality of binary food powder mixtures », *Powder Technology*, vol. 272, p. 165-172, mars 2015.
- [42] F. Lavoie, « Écoulements granulaires par avalanches: indices de fluidité, fractales et multifractales », Thèse de Doctorat, 2004.
- [43] P. O. R. L. D. F.R.S, « LVII. On the dilatancy of media composed of rigid particles in contact. With experimental illustrations », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 20, n° 127, p. 469-481, déc. 1885.
- [44] A. W. Jenike, *Storage and Flow of Solids*. University of Utah, 1964.

- [45] T. Kohler et H. Shubert, "Influence of the Particle Size Distribution on the flow behaviour of fine powders", *Particle and particle Systems Characterization*, vol. 8, p. 101 -104, 1991
- [46] J. Schwedes, « Review on testers for measuring flow properties of bulk solids », *Granular Matter*, vol. 5, n° 1, p. 1-43, mai 2003.
- [47] H. Salehi, D. Barletta, et M. Poletto, « A comparison between powder flow property testers », *Particuology*, vol. 32, p. 10-20, juin 2017.
- [48] D. M. Walker, « A basis for bunker design », *Powder Technology*, vol. 1, n° 4, p. 228-236, déc. 1967.
- [49] E. Teunou, J. J. Fitzpatrick, et E. C. Synnott, « Characterisation of food powder flowability », *Journal of Food Engineering*, vol. 39, n° 1, p. 31–37, 1999.
- [50] D. Geldart, N. Harnby, A.C. Wong, « Fluidization of cohesive powders », *Powder Technology*, vol. 37, p. 35-37, 1984.
- [51] J. Yang, T. Zhou, et L. Song, « Agglomerating vibro-fluidization behavior of nano-particles », *Advanced Powder Technology*, vol. 20, p. 158-163, mars 2009.
- [52] Geldart D. "Types of gaz fluidization." *Powder Technology*, vol 7, p 285-292, 1973.
- [53] P. Ammendola, R. Chirone, et F. Raganati, « Fluidization of binary mixtures of nanoparticles under the effect of acoustic fields », *Advanced Powder Technology*, vol. 22, n° 2, p. 174-183, mars 2011.
- [54] C. H. Nam, R. Pfeffer, R. N. Dave, et S. Sundaresan, « Aerated vibrofluidization of silica nanoparticles », *AIChE Journal*, vol. 50, n° 8, p. 1776-1785, août 2004.
- [55] K. Shakourzadeh, « Techniques de fluidisation », *Techniques de l'Ingénieur*, n° J3390, 2002.
- [56] D. Geldart, « Types of gas fluidization », *Powder Technology*, vol. 7, n° 5, p. 285-292, mai 1973.
- [57] M. Jacquelin, « Étude de la mise en suspension de particules par chute de poudre », Thèse de Doctorat, Université Paris-Est Créteil Val de Marne (UPEC), 2007.
- [58] P. Basu, *Circulating Fluidized Bed Technology: Proceedings of the First International Conference on Circulating Fluidized Beds, Halifax, Nova Scotia, Canada, November 18-20, 1985*. Elsevier, 2013.
- [59] F. Raganati, R. Chirone, et P. Ammendola, « Gas–solid fluidization of cohesive powders », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 133, p. 347-387, mai 2018.
- [60] W. A. Beverloo, H. A. Leniger, et J. van de Velde, « The flow of granular solids through orifices », *Chemical Engineering Science*, vol. 15, n° 3, p. 260-269, sept. 1961.
- [61] F. . Danish, « Flow rates of solid particulate pharmaceuticals », *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1971.
- [62] Harwood, « The flow of granular solids through circular orifices", *Journal of Pharmacy and Pharmacology* , 1969.
- [63] J. Ruppel, A.-K. Müller, G. Althaus, C.-P. Drexel, et I. Zimmermann, « The modified outflow funnel — A device to assess the flow characteristics of powders », *Powder Technology*, vol. 193, n° 1, p. 87-92, juill. 2009.
- [64] G. Gold, R. N. Duvall, B. T. Palermo, et J. G. Slater, « Powder flow studies IV. Uniformity of flow: Instrumentation and applications », *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 57, n° 12, p. 2153-2157, déc. 1968.
- [65] J. Swarbrick et Informa (Firm), *Encyclopedia of pharmaceutical technology*, 3rd ed. New York ; London : Informa Healthcare, 2007.
- [66] G. Gold, R. N. Duvall, B. T. Palermo, et J. G. Slater, « Powder Flow Studies II: Effect of Glidants on Flow Rate and Angle of Repose », *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 55, n° 11, p. 1291-1295, nov. 1966.

- [67] R. Fischer, P. Gondret, et M. Rabaud, « Transition by Intermittency in Granular Matter: From Discontinuous Avalanches to Continuous Flow », *Physical Review Letters*, vol. 103, n° 12, sept. 2009.
- [68] N. Taberlet, P. Richard, et E. J. Hinch, « The S shape of a granular pile in a rotating drum », *PhysRev E*, p. 5, 2006.
- [69] L. Pirard, G. Lumay, et N. Vandewalle, « Motion of carbon nanotubes in a rotating drum: the dynamic angle of repose and a bed behavior diagram », *Chemical Engineering Journal I*, 2009.
- [70] G. Felix, « Ecoulements de milieux granulaires en tambour tournant », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2002.
- [71] G. Lumay et N. Vandewalle, « Flow of magnetized grains in a rotating drum », *Physical Review E*, vol. 82, n° 4, oct. 2010.
- [72] C. Hare, U. Zafar, M. Ghadiri, T. Freeman, J. Clayton, et M. J. Murtagh, « Analysis of the dynamics of the FT4 powder rheometer », *Powder Technology*, vol. 285, p. 123-127, nov. 2015.
- [73] L. Choplin, P. Marchal, C. Baravian, et D. Langevin, « Rhéologie et produits formulés complexes », *Techniques d'ingénieurs*, 2010.
- [74] A. B. Spierings, M. Voegtlin, T. Bauer, et K. Wegener, « Powder flowability characterisation methodology for powder-bed-based metal additive manufacturing », *Progress in Additive Manufacturing*, vol. 1, n° 1-2, p. 9-20, juin 2016.
- [75] J. J. Fitzpatrick, T. Iqbal, C. Delaney, T. Twomey, et M. K. Keogh, « Effect of powder properties and storage conditions on the flowability of milk powders with different fat contents », *Journal of Food Engineering*, vol. 64, n° 4, p. 435-444, oct. 2004.
- [76] G. Lumay, S. Dorbolo, et N. Vandewalle, « Compaction dynamics of a magnetized powder », *Physical Review E*, vol. 80, n° 4, oct. 2009.
- [77] U. Zafar *et al.*, « Comparison of cohesive powder flowability measured by Schulze Shear Cell, Raining Bed Method, Sevilla Powder Tester and new Ball Indentation Method », *Powder Technology*, vol. 286, p. 807-816, déc. 2015.
- [78] T. O. Althaus et E. J. Windhab, « Characterization of wet powder flowability by shear cell measurements and compaction curves », *Powder Technology*, vol. 215-216, p. 59-65, janv. 2012.
- [79] N. Vlachos et I. T. H. Chang, « Investigation of flow properties of metal powders from narrow particle size distribution to polydisperse mixtures through an improved Hall-flowmeter », *Powder Technology*, vol. 205, n° 1, p. 71-80, janv. 2011.
- [80] U. V. Shah, V. Karde, C. Ghoroi, et J. Y. Y. Heng, « Influence of particle properties on powder bulk behaviour and processability », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 518, n° 1-2, p. 138-154, févr. 2017.
- [81] J. P. K. Seville, C. D. Willett, et P. C. Knight, « Interparticle forces in fluidisation: a review », *Powder Technology*, vol. 113, n° 3, p. 261-268, déc. 2000.
- [82] H. Masuda et K. Higashitani, *Powder Technology Handbook*, Taylor and Francis. 2016.
- [83] W. Hinds, *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles, 2nd Editio*, 2012 .
- [84] J. J. Fitzpatrick, T. Iqbal, C. Delaney, T. Twomey, et M. K. Keogh, « Effect of powder properties and storage conditions on the flowability of milk powders with different fat contents », *Journal of Food Engineering*, vol. 64, n° 4, p. 435-444, oct. 2004.
- [85] J. T. Carstensen et P.-C. Chan, « Relation between particle size and repose angles of powders », *Powder Technology*, vol. 15, n° 1, p. 129-131, sept. 1976.
- [86] C. Salameh, J. Scher, J. Petit, C. Gaiani, C. Hosri, et S. Banon, « Physico-chemical and rheological properties of Lebanese kishk powder, a dried fermented milk-cereal mixture », *Powder Technology*, vol. 292, p. 307-313, mai 2016.

- [87] T. M. Jones, « Mechanism of flow improvement by the addition of fine particles to bulk solids », *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 57, n° 11, p. 2015-2016, nov. 1968.
- [88] J. Vasseur et E. Tenou, « Étude et évaluation de la « coulabilité » du sucre, comme propriété d'usage », p. 4, 2001.
- [89] « USP Drug Classification 2018 | USP ».
- [90] G. S. Riley et G. R. Mann, « Effects of particle shape on angles of repose and bulk densities of a granular solid », *Materials Research Bulletin*, vol. 7, n° 2, p. 163-169, févr. 1972.
- [91] UV Shah, « Influence of particle properties on powder bulk behaviour and processability », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 518, p. 138-154, 2017.
- [92] F. Ferrari *et al.*, « The surface roughness of lactose particles can be modulated by wet-smoothing using a high-shear mixer », *AAPS PharmSciTech*, vol. 5, n° 4, p. 69-74, déc. 2004.
- [93] N. Genina, H. Räikkönen, H. Ehlers, J. Heinämäki, P. Veski, et J. Yliruusi, « Thin-coating as an alternative approach to improve flow properties of ibuprofen powder », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 387, n° 1-2, p. 65-70, mars 2010.
- [94] L. Shi, S. Chatteraj, et C. C. Sun, « Reproducibility of flow properties of microcrystalline cellulose — Avicel PH102 », *Powder Technology*, vol. 212, n° 1, p. 253-257, sept. 2011.
- [95] K. Traina, R. Cloots, S. Bontempi, G. Lumay, N. Vandewalle, et F. Boschini, « Flow abilities of powders and granular materials evidenced from dynamical tap density measurement », *Powder Technology*, vol. 235, p. 842-852, févr. 2013.
- [96] T. J. Buma, « Free fat and physical structure of spray-dried whole milk », phd, [s.n.], s.l., 1971.
- [97] E. Teunou et J. Fitzpatrick, « Effect of relative humidity and temperature on food powder flowability », *Journal of food engineering*, vol. 42, n° 2, p. 109-116, nov. 1999.
- [98] M. C. Coelho et N. Harnby, « Moisture bonding in powders », *Powder Technology*, vol. 20, n° 2, p. 201-205, juill. 1978.
- [99] M. Peleg et C. H. Mannheim, « Effect of conditioners on the flow properties of powdered sucrose », *Powder Technology*, vol. 7, n° 1, p. 45-50, janv. 1973.
- [100] T. Kojima et J. A. Elliott, « Effect of silica nanoparticles on the bulk flow properties of fine cohesive powders », *Chemical Engineering Science*, vol. 101, p. 315-328, sept. 2013.
- [101] K. Meyer et I. Zimmermann, « Effect of glidants in binary powder mixtures », *Powder Technology*, vol. 139, n° 1, p. 40-54, janv. 2004.
- [102] S. Jonat, S. Hasenzahl, M. Drechsler, P. Albers, K. G. Wagner, et P. C. Schmidt, « Investigation of compacted hydrophilic and hydrophobic colloidal silicon dioxides as glidants for pharmaceutical excipients », *Powder Technology*, vol. 141, n° 1, p. 31-43, mars 2004.
- [103] A. Raihane, O. Bonnefoy, J.-M. Chaix, J.-L. Gelet, et G. Thomas, « Analysis of the densification of a vibrated sand packing », *Powder Technology*, vol. 208, n° 2, p. 289-295, mars 2011.
- [104] T. Kollmann et J. Tomas, « The influence of vibrations on flow properties of cohesive powders », *Int. Conf. Bulk Materials Storage, Handling and Transportation*, p. 417-427, 2001.
- [105] E. Marring, A. C. Hoffmann, et L. P. B. M. Janssen, « The effect of vibration on the fluidization behaviour of some cohesive powders », *Powder Technology*, vol. 79, n° 1, p. 1-10, avr. 1994.
- [106] P. Marchal, N. Smirani, et L. Choplin, « Rheology of dense-phase vibrated powders and molecular analogies », *Journal of Rheology*, vol. 53, n° 1, p. 1-29, déc. 2008.
- [107] C. M. D. Gabaude, J. C. Gautier, P. Saudemon, et D. Chulia, « Validation of a new pertinent packing coefficient to estimate flow properties of pharmaceutical powders at a very early

- development stage, by comparison with mercury intrusion and classical flowability methods », *Journal of Materials Science*, vol. 36, n° 7, p. 1763-1773, avr. 2001.
- [108] R. Jones, H. M. Pollock, D. Geldart, et A. Verlinden-Luts, « Frictional forces between cohesive powder particles studied by AFM », *Ultramicroscopy*, vol. 100, n° 1-2, p. 59-78, juill. 2004.
- [109] H. Wadell, « Volume, Shape, and Roundness of Rock Particles », *The Journal of Geology*, vol. 40, n° 5, p. 443-451, juill. 1932.
- [110] K. Ridgway et R. Rupp, « The effect of particle shape on powder properties », *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, vol. 21, n° S1, p. 30S-39S, 1969.
- [111] V. Ganesan, K. A. Rosentrater, et K. Muthukumarappan, « Flowability and handling characteristics of bulk solids and powders – a review with implications for DDGS », *Biosystems Engineering*, vol. 101, n° 4, p. 425-435, déc. 2008.
- [112] R. Jones, H. . Pollock, D. Geldart, et A. Verlinden, « Inter-particle forces in cohesive powders studied by AFM: effects of relative humidity, particle size and wall adhesion », *Powder Technology*, vol. 132, n° 2-3, p. 196-210, juin 2003.
- [113] V. Berard, E. Lesniewska, C. Andres, D. Pertuy, C. Laroche, et Y. Pourcelot, « Dry powder inhaler: influence of humidity on topology and adhesion studied by AFM », *International journal of pharmaceutics*, vol. 232, n° 1, p. 213–224, 2002.
- [114] E. Emery, J. Oliver, T. Pugsley, J. Sharma, et J. Zhou, « Flowability of moist pharmaceutical powders », *Powder Technology*, vol. 189, n° 3, p. 409-415, févr. 2009.
- [115] A. Crouter et L. Briens, « The effect of moisture on the flowability of pharmaceutical excipients », *AAPS PharmSciTech*, vol. 15, n° 1, p. 65-74, févr. 2014.
- [116] M. Abu-hardan et S. E. Hill, « Handling properties of cereal materials in the presence of moisture and oil », *Powder Technology*, vol. 198, n° 1, p. 16-24, févr. 2010.
- [117] D. Schulze, *Powders and bulk solids: behavior, characterization, storage and flow*. Berlin ; New York: Springer, 2008.
- [118] S. Kiesgen de Richter, C. Hanotin, P. Marchal, S. Leclerc, F. Demeurie, et N. Louvet, « Vibration-induced compaction of granular suspensions », *The European Physical Journal E*, vol. 38, n° 7, juill. 2015.
- [119] T. Akiyama, M. Kimura, H. Tanimura, et G. Yokoyama, « Inverse density segregation of binary particle mixtures subjected to vertical tappings and vibration », *Advanced Powder Technology*, vol. 12, n° 1, p. 105–115, 2001.
- [120] L. L. Augsburger et R. F. Shangraw, « Effect of Glidants in Tableting », *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 55, n° 4, p. 418-423, avr. 1966.
- [121] T. M. Jones, « The effect of glidant addition on the flowability of bulk particulate solids », p. 18.
- [122] S. Jonat, P. Albers, A. Gray, et P. C. Schmidt, « Investigation of the glidant properties of compacted colloidal silicon dioxide by angle of repose and X-ray photoelectron spectroscopy », *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 63, n° 3, p. 356- vf359, juill. 2006.
- [123] H. Abe, S. Yasui, A. Kuwata, et H. Takeuchi, « Improving powder flow properties of a direct compression formulation using a two-step glidant mixing process », *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, vol. 57, n° 7, p. 647–652, 2009.
- [124] A. F. B. Ruzaidi, U. K. Mandal, et B. Chatterjee, « Glidant effect of hydrophobic and hydrophilic nanosilica on a cohesive powder: Comparison of different flow characterization techniques », *Particuology*, vol. 31, n° Supplement C, p. 69-79, avr. 2017.
- [125] S. Varthalis et N. Pilpel, « The action of colloidal silicon dioxide as a glidant for lactose, paracetamol, oxytetracycline and their mixtures », *J. Pharm. Pharmacol.*, vol. 29, n° 1, p. 37-40, janv. 1977.

CHAPITRE II

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Sommaire

1.	Introduction	69
2.	Généralités sur les poudres utilisées.....	69
2.1	La cellulose microcristalline	69
2.2	Le lactose	70
2.3	Poudre cosmétique	70
2.4	Poudres alimentaires.....	71
2.5	Les additifs d'écoulement	71
3.	Caractérisation physiques des poudres étudiées.....	72
3.1	L'analyse de la taille des particules	72
3.2	L'analyse de la morphologie des particules	78
3.3	Masses volumiques	81
3.3.1	<i>Masse volumique pycnométrique des particules</i>	<i>81</i>
3.3.2	<i>Masses volumiques du lit de poudre</i>	<i>82</i>
3.4	Paramètre de contrôle : l'humidité.....	82
3.5	Synthèse de la caractérisation physique des poudres	82
4.	Techniques d'évaluation de la coulabilité	85
4.1	Technique statique	85
4.2	Techniques quasi-statiques	86
4.2.1	<i>Essais de compaction</i>	<i>86</i>
4.2.2	<i>Essai de cisaillement.....</i>	<i>93</i>
4.3	Techniques dynamiques.....	94
4.3.1	<i>Etude de la compaction à partir du système vibrant.....</i>	<i>94</i>
4.3.2	<i>Mesures rhéologiques à partir du Rhéomètre à poudre AR 2000</i>	<i>95</i>
4.3.3	<i>Mesure de l'écoulement via le GranuFlow®</i>	<i>100</i>
4.3.4	<i>Mesure de l'énergie d'écoulement.....</i>	<i>102</i>
5.	Conclusion.....	104
6.	Références bibliographiques.....	105

1. Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation des matières premières utilisées, des dispositifs expérimentaux choisis et des méthodes d'interprétation des résultats utilisées dans le but d'évaluer la coulabilité d'une poudre.

Nous exposerons dans un premier temps les matières premières utilisées, puis la deuxième étape de ce travail s'attachera à la caractérisation des poudres sélectionnées. En effet, comme il a été énoncé dans le chapitre précédent, les caractéristiques individuelles et collectives des poudres ont une influence majeure sur l'aptitude à l'écoulement, cette caractérisation physique des poudres constitue donc une étape obligatoire. Nous présenterons également les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Comme il est a été évoqué précédemment, différentes techniques d'évaluation de la coulabilité de poudres existent dans la littérature, dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons classé ces techniques en trois catégories : statiques, quasi-statiques et dynamiques. Nous détaillerons dans cette partie les techniques sélectionnées et la procédure expérimentale employée pour évaluer la coulabilité des poudres choisies pour chacune des techniques employées.

2. Généralités sur les poudres utilisées

Dans le cadre de ce travail, nous avons sélectionné un panel de poudres dans le but de réaliser une étude générique prenant en compte des différences en termes de taille des particules, de forme et de composition chimique. Les poudres choisies sont des poudres industrielles et commerciales, c'est-à-dire des poudres non modèles. On trouve parmi elles des poudres de l'industrie pharmaceutiques, de l'industrie alimentaire et l'industrie cosmétique. Parmi ces poudres, nous avons trois grades de lactose, deux grades de cellulose microcristalline, une poudre cosmétique, cinq poudres alimentaires et 4 additifs d'écoulement. Ces poudres, hormis les poudres alimentaires dont la composition et la nature sont confidentielles, sont couramment employées dans divers domaines industriels et ont été utilisées dans de nombreuses études recensées dans la littérature, ce qui nous permettra d'avoir un support de comparaison.

2.1 La cellulose microcristalline

La cellulose microcristalline (MCC), homopolymère de β -D-glucopyranose liées par des liaisons glucosidiques de type $\beta(1,4)$ est un excipient largement utilisé dans l'industrie pharmaceutique et alimentaire. Celle-ci est employée principalement comme agent de

suspension, diluant et désintégrant. Suivant son procédé de fabrication, on distingue différents grades de cellulose microcristalline.

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à deux grades de cellulose microcristalline, l'Avicel ph 102 et l'Avicel ph 105. Ces deux grades d'Avicel sont des celluloses microcristallines à haute pureté, fournies par la société FMC Biopolymer. D'après les fiches techniques de ces MCC, l'Avicel ph 102 présente un bon écoulement et l'Avicel ph 105 un mauvais écoulement. Ils diffèrent aussi par leur distribution de taille de particules.

2.2 Le lactose

Dans ce travail, trois grades de lactose ont été utilisés. Le lactose est un disaccharide principalement utilisé dans l'industrie pharmaceutique comme liant, diluant et adjuvant à la lyophilisation. Pareillement à la microcristalline, suivant le procédé de fabrication, on trouve différents grades. Le Tablettose 70, le Retalac ainsi que le Pharmatose 200M ont été sélectionnés pour cette étude.

Le Tablettose 70 est le nom commercial de l' α -lactose monohydrate fourni par la société Meggle, caractérisée par une distribution de taille de particules assez resserrée. D'après la fiche technique du Tablettose 70, celui-ci est répertorié dans la classe des poudres à bon écoulement. Le Retalac est une poudre composée à parties égales de polymère d'hypromellose et de l' α -lactose monohydrate, fourni également par Meggle. Cette poudre est caractérisée également par un excellent écoulement. Le Pharmatose 200M est un lactose monohydrate fourni par DFE pharma, est obtenu par procédé de broyage. Contrairement aux deux premiers grades de lactose, cette poudre est caractérisée par un écoulement médiocre dû à la forte présence de fines [1].

2.3 Poudre cosmétique

La poudre cosmétique utilisée dans le cadre de nos travaux est la séricite. La séricite dite « charge blanche » est une poudre blanche grisâtre, douce au toucher et exempte de grumeaux [2]. Il s'agit d'un silicate d'hydroxyle d'aluminium et de potassium. Cette poudre est caractérisée par un écoulement médiocre [2].

2.4 Poudres alimentaires

Les poudres alimentaires utilisées dans le cadre de notre étude sont confidentielles, nous les avons donc nommées Food A, B, C, D et E. Elles possèdent des compositions chimiques différentes, les poudres Food A et C sont d'origine végétale, la poudre Food B est d'origine minérale, la poudre Food D est une fibre végétale et la poudre Food E est une protéine. Les poudres Food A, B, C, D et E sont répertoriées suivant un classement croissant de tailles de particules. Les poudres Food A, B et C possèdent un mauvais, voire extrêmement mauvais écoulement.

2.5 Les additifs d'écoulement

Deux catégories d'additifs d'écoulement ont été utilisées dans notre étude : deux additifs hydrophobes Sipernat® et deux additifs hydrophiles Sipernat® fournis par la société Evonik. Dans la plupart des cas, les additifs sont constitués de silice amorphe. Il existe deux types de silice amorphe, la silice précipitée et la silice pyrogénique. Les Sipernat® utilisés dans le cadre de notre travail font partie de la première catégorie. En plus de leurs différentes hydrophobicités, leur différence en terme de taille a été un autre critère de sélection.

Enfin, il est à noter que les additifs présentés sont constitués de particules nanométriques ce qui implique le respect d'une réglementation de plus en plus contraignante.

Dans cette première section nous avons présenté les différentes poudres objet de notre étude. Dans la suite de ce chapitre, nous exposerons les différents protocoles et méthodologies utilisés pour évaluer l'aptitude à l'écoulement des poudres. Les poudres alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques choisies dans le cadre de notre travail n'ont pas été systématiquement testées avec toutes les techniques d'évaluation de la coulabilité présentées dans notre étude, c'est-à-dire que pour les différentes mesures d'évaluation de la coulabilité exposées, l'utilisation de chaque poudre a été attachée à des mesures spécifiques de coulabilité. L'objectif de ce choix est de pouvoir comparer des poudres de coulabilité différentes observée à l'œil nu mais également des différences suivant leur composition chimique ou taille.

3. Caractérisation physiques des poudres étudiées

Nous avons vu lors de l'étude bibliographique qu'une poudre est définie suivant la taille et la forme des particules qui la composent. Il est ainsi important de déterminer ces caractéristiques qui vont avoir un rôle prépondérant sur les interactions inter-particulaires [3].

3.1 L'analyse de la taille des particules

La taille des particules est sans doute la caractéristique la plus recherchée d'une poudre qu'il s'agisse de la prédiction du comportement d'une poudre (aptitude à l'écoulement, au tassement, etc.) ou bien tout simplement comme paramètre principal pour le calcul des opérations qui la mettent en œuvre (fluidisation, compression, vidange, etc.), dans notre cas l'écoulement [4]. Dans le cas d'une particule sphérique, la grandeur qui représente le plus simplement la taille est le diamètre. A partir de cette dernière, il en découle différentes caractéristiques géométriques, surface, surface spécifique, volume, etc. Cependant, les poudres sont en pratique composées de particules de tailles hétérogènes. De ce fait, la connaissance des caractéristiques moyennes d'une population à partir d'une distribution granulométrique est nécessaire. Parmi la multitude de techniques existantes pour déterminer la granulométrie d'un système dispersé nous avons utilisé la granulométrie laser.

Le granulomètre à diffraction laser Mastersizer 2000® en voie liquide de chez Malvern Instruments a été utilisé. Dans le but d'avoir une bonne dispersion des particules, certaines poudres telles que le lactose et la cellulose microcristalline ont été étudiées en milieu éthanol. En effet, ces poudres sont susceptibles de se solubiliser en milieu aqueux. La distribution granulométrique ainsi obtenue est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et un faisceau incident, fournissant une distribution de taille en diamètre équivalent en surface projetée. Les valeurs obtenues correspondent à des sphères équivalentes. Les distributions granulométriques obtenues nous ont permis d'accéder à différents diamètres parmi eux le diamètre poids-volume d_{43} et le diamètre surfacique dit diamètre de Sauter d_{32} .

Ces diamètres sont calculés comme suit :

$$d_{43} = \frac{\sum f_i d_i^4}{\sum f_i d_i^3} \quad (1)$$

Où f_i est la fréquence de la classe i et d_i est le diamètre moyen des particules de la classe i .

Cette valeur moyenne de diamètre d_{43} est essentiellement influencée par la présence des grosses particules.

$$d_{32} = \frac{\sum f_i d_i^3}{\sum f_i d_i^2} \quad (2)$$

Cette valeur moyenne de diamètre d_{32} est fortement influencée par la présence de fines particules.

En pratique, on définit également les diamètres d_{10} , d_{50} , d_{90} correspondant aux diamètres pour lesquels 10%, 50% et 90% du volume de la population se situe en dessous de ces diamètres, et qui nous ont permis de déterminer la largeur de distribution à partir du calcul du Span.

Le span est calculé comme suit :

$$Span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (3)$$

Les résultats de l'analyse granulométrique sont reportés sur le Tableau II 1.

Tableau II 1: Diamètres de distribution, diamètres moyens et largeurs de distribution des poudres étudiées

Poudre	$d_{32}(\mu\text{m})$	$d_{43}(\mu\text{m})$	$d_{10}(\mu\text{m})$	$d_{50}(\mu\text{m})$	$d_{90}(\mu\text{m})$	Span(-)
Séricite	4	10	2	7	21	2,6
Avicel ph 105	8	20	4	18	40	2,0
Food A	8	26	7	15	38	2,2
Food B	10	49	4	29	115	3,8
Pharmatose 200M	14	56	8	47	120	2,4
Food C	24	81	29	104	155	1,9
Avicel ph 102	40	126	29	104	248	2,0
Food D	102	133	65	120	221	1,3
Retalac	159	229	89	203	408	1,6
Food E	178	283	123	267	472	1,3
Tablettose 70	184	244	118	204	380	1,3

Le Tableau II 2 regroupe plus spécifiquement les résultats de l'analyse granulométrique des additifs employés.

Tableau II 2: Additifs testés et leurs principales caractéristiques

Additif	Caractère	$d_{32}(\mu\text{m})$	$d_{43}(\mu\text{m})$	$d_{10}(\mu\text{m})$	$d_{50}(\mu\text{m})$	$d_{90}(\mu\text{m})$	Span(-)	Aire spécifique (m^2/g)
Sipernat® D10	Hydrophobe	6	12	3	7	24	3	116
Sipernat® D17		7	10	4	9	17	1,6	78
Sipernat® 500LS	Hydrophile	12	18	6	14	35	2,1	408
Sipernat® 50S		14	19	8	17	34	1,5	340

Les distributions de taille des particules de poudres étudiées sont présentées sur la figure II 1 pour les deux grades de cellulose microcristalline, sur la figure II 2 pour les deux grades de lactose, Tablettose 70 et Retalac, sur la figure II 3 pour le Pharmatose 200M, sur la figure II 4 pour les poudres alimentaires, sur la figure II 5 pour la sérécite et sur la figure II 6 les additifs d'écoulement. L'analyse des caractéristiques physiques du Pharmatose 200M sera représentée séparément de celle des deux autres grades de lactose car le Pharmatose 200M sera utilisé dans un chapitre à part.

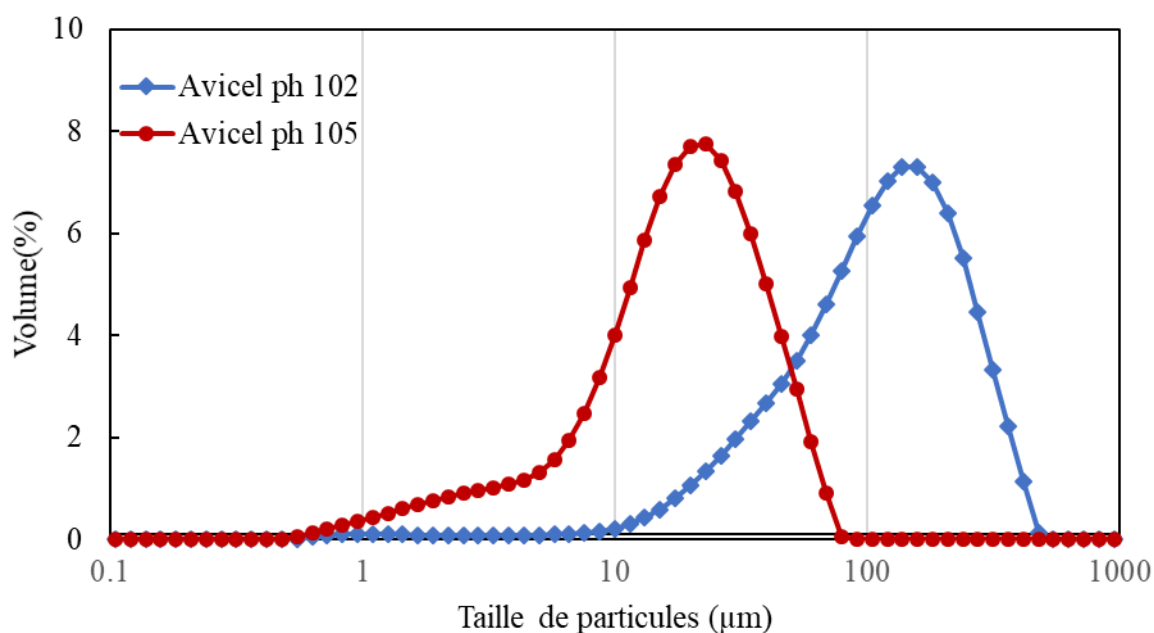


Figure II 1: Distribution de tailles de particules des MCC

La distribution de taille des particules de celluloses microcristallines montre que les particules d'Avicel ph 105, avec un $d_{43} = 20 \mu\text{m}$ et un $d_{32} = 8 \mu\text{m}$, sont bien plus fines que celles de l'Avicel ph 102 avec un $d_{43} = 126 \mu\text{m}$ et un $d_{32} = 40 \mu\text{m}$. La différence de taille de particules entre les MCC peut expliquer leur différence de comportement en écoulement annoncé par le fournisseur.

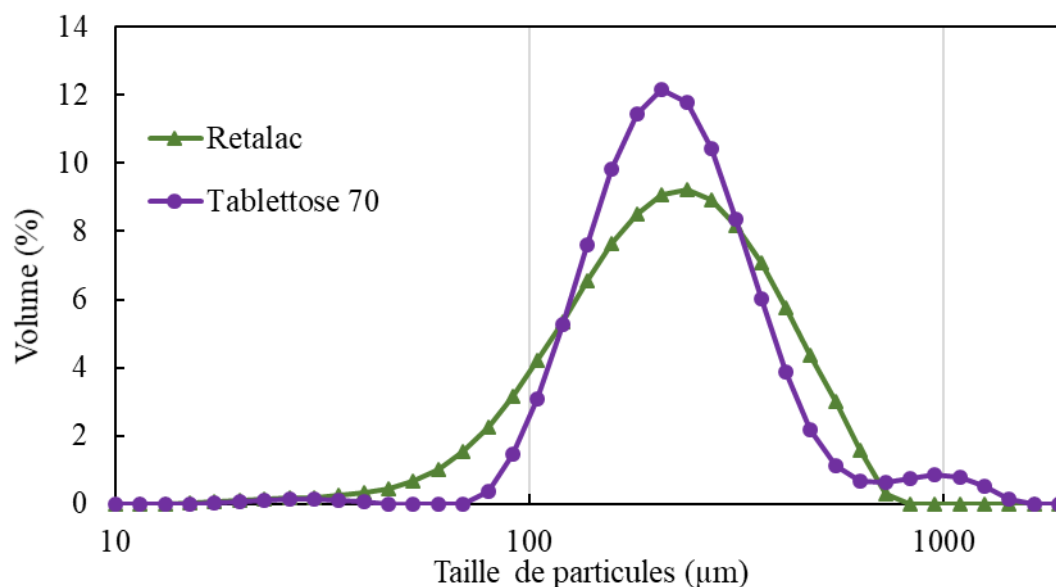


Figure II 2 : Distribution de tailles de particules du Tablettose 70 et Retalac

Les deux échantillons de lactose, Tablettose 70 et Retalac, ont une distribution de taille de particules similaire. Le Retalac a un $d_{43} = 229 \mu\text{m}$ et un $d_{32} = 159 \mu\text{m}$ alors que le Tablettose 70 possède un $d_{43} = 244 \mu\text{m}$ et un $d_{32} = 184 \mu\text{m}$. De par leur grande taille de particules, la bonne aptitude à l'écoulement de ces poudres annoncé par le fournisseur semble cohérente.

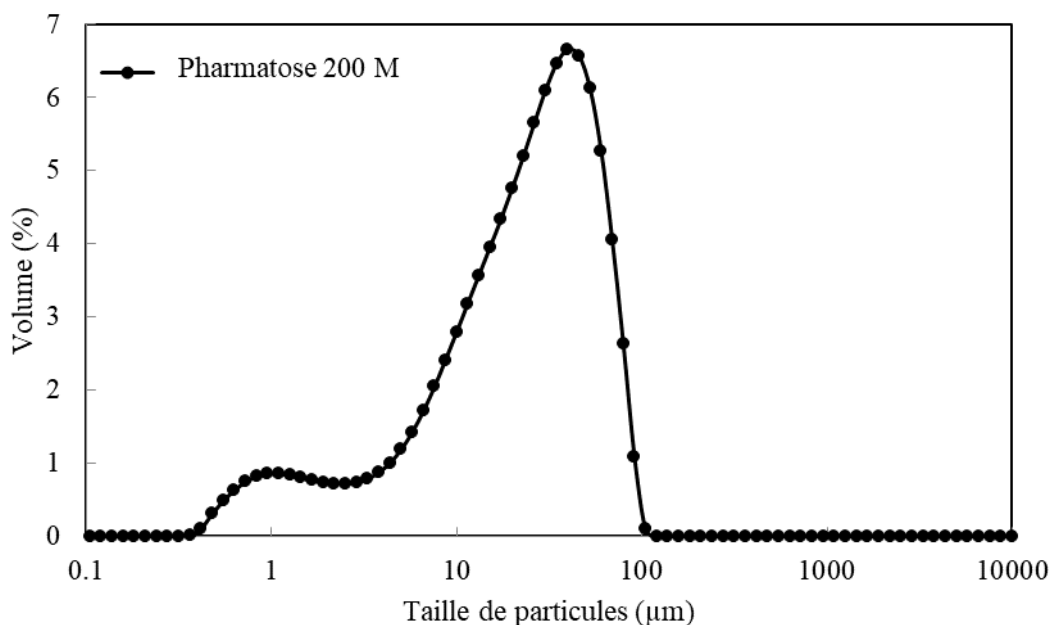


Figure II 3: Distribution de taille de la Pharmatose 200M

Les particules de Pharmatose 200M ont de petites tailles, de l'ordre de 50 μm avec un $d_{43} = 14 \mu\text{m}$ et un $d_{32} = 56 \mu\text{m}$. Cette distribution de taille va dans le sens d'une poudre à mauvais écoulement.

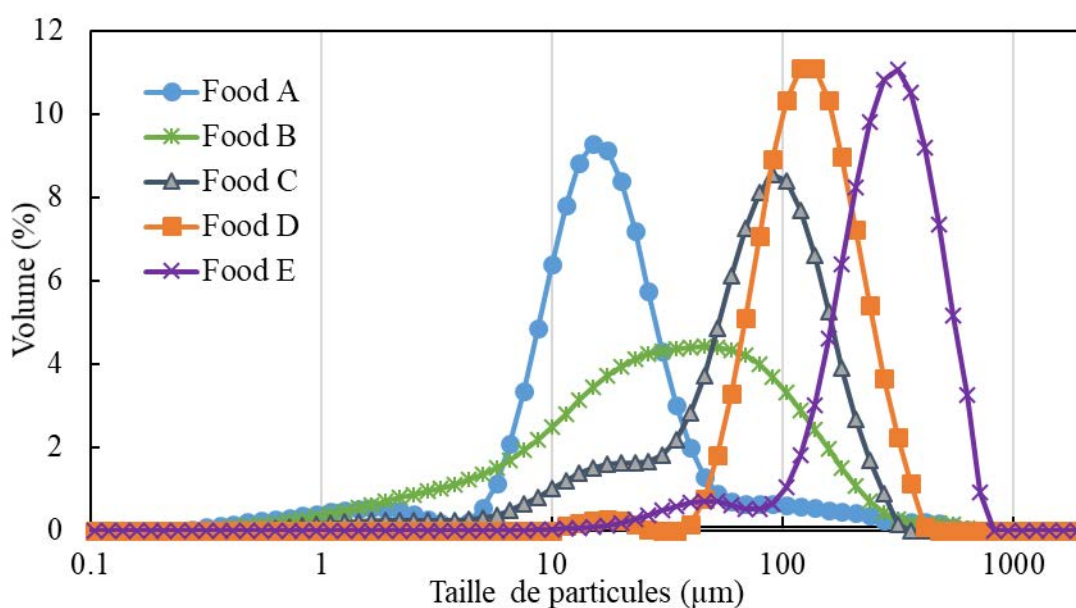


Figure II 4: Distribution granulométrique des poudres alimentaires

Les particules de poudre Food A représentent les particules les plus fines parmi les poudres alimentaires étudiées avec un diamètre en volume $d_{43} = 26 \mu\text{m}$ et un diamètre de Sauter $d_{32} = 8 \mu\text{m}$. La poudre Food B présente la distribution granulométrique la plus large avec un $d_{43} = 81 \mu\text{m}$ et un $d_{32} = 24 \mu\text{m}$. La poudre Food C quant à elle présente une distribution bimodale avec un $d_{43} = 43 \mu\text{m}$ et un $d_{32} = 10 \mu\text{m}$. La poudre Food D montre une distribution

très resserrée avec $d_{43} = 133 \mu\text{m}$ et un $d_{32} = 102 \mu\text{m}$. La poudre Food E est composée par la plus importante taille de particules avec un $d_{43} = 283 \mu\text{m}$ et un $d_{32} = 184 \mu\text{m}$.

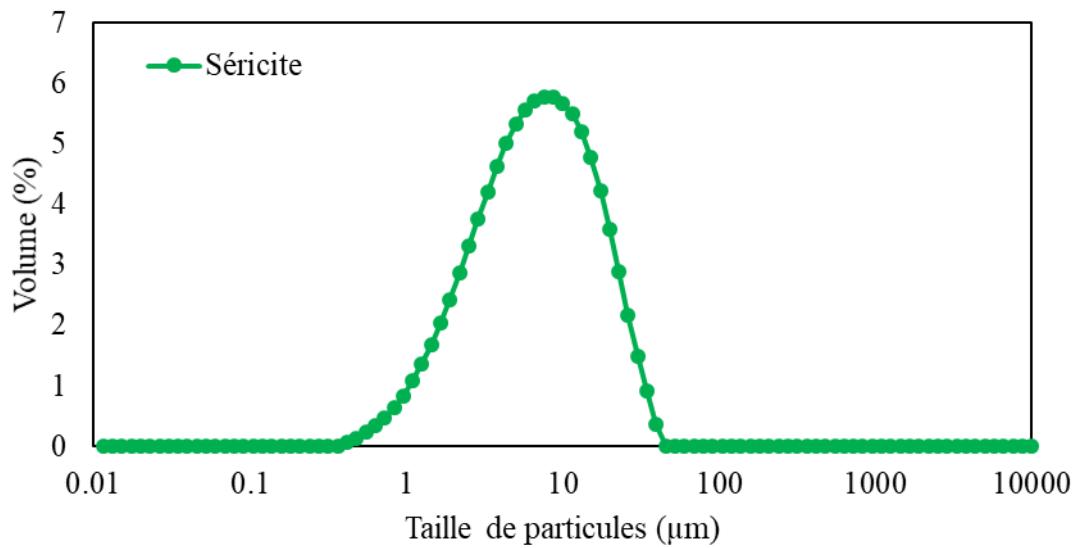


Figure II 5: Distribution granulométrique de la séricite

Les particules de Séricite sont très petites, de l'ordre de $7 \mu\text{m}$ avec un $d_{43} = 10 \mu\text{m}$ et un $d_{32} = 4 \mu\text{m}$. Cette poudre présente la plus fine taille de particules des poudres choisies pour notre étude. De par ses caractéristiques granulométriques, cette poudre est fortement cohésive.

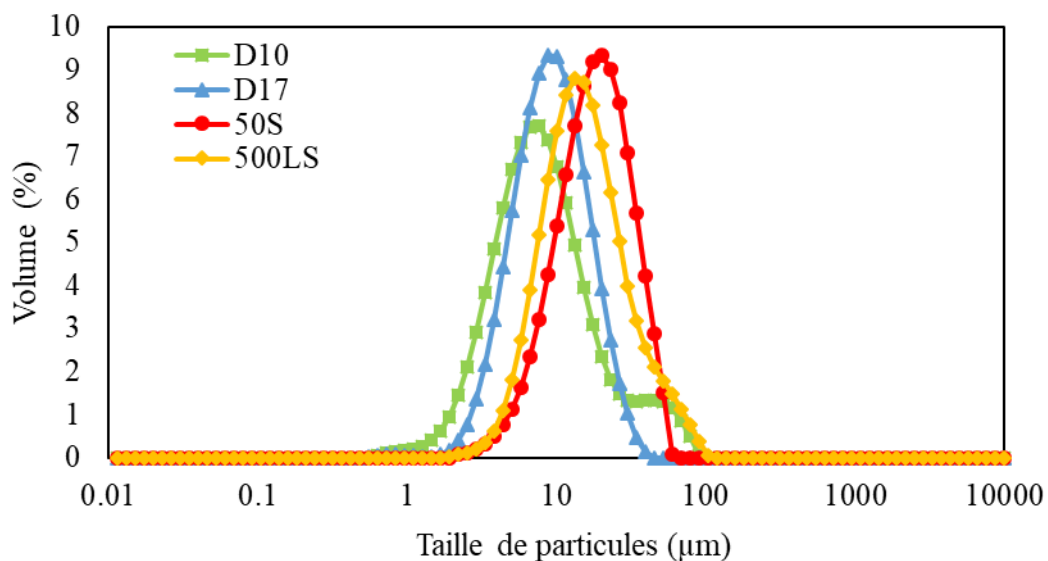


Figure II 6: Distribution granulométrique des additifs d'écoulement

Notons que les particules des additifs d'écoulement sont nanométriques. Ici, la figure II 6 présente une distribution de tailles non de particules mais d'agglomérats. Les additifs hydrophobes (D17 et D10) ont respectivement un $d_{43} = 10 \mu\text{m}$ et $d_{32} = 7 \mu\text{m}$ et $d_{43} = 12 \mu\text{m}$ et $d_{32} = 6 \mu\text{m}$. Ils forment des agglomérats plus petits que les additifs hydrophiles (500LS et 50S) ayant respectivement un $d_{43} = 18 \mu\text{m}$ et $d_{32} = 12 \mu\text{m}$ et $d_{43} = 19 \mu\text{m}$ et $d_{32} = 14 \mu\text{m}$. Nous

pouvons émettre l'hypothèse que la taille des agglomérats hydrophiles est plus élevée que celle des hydrophobes car les particules hydrophiles vont former plus facilement des ponts liquides entre elles, aboutissant ainsi à la formation d'agglomérats de taille plus importante.

3.2 L'analyse de la morphologie des particules

Le diamètre équivalent d'une particule n'est pas suffisant pour caractériser une poudre. En rhéologie des poudres, la forme des particules représente également un paramètre déterminant [4]. De ce fait, nous avons visualisé la morphologie des particules de poudres à partir d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque Jeol JSM T330 avec une intensité de balayage fixée pour les échantillons de poudres étudiées à 5 kV. Ces échantillons ont été préalablement fixés sur un support métallique à l'aide d'un ruban adhésif double-face. Ils ont été mis par la suite pendant 5 minutes sous vide suivie d'une étape de métallisation où les particules ont été recouvertes d'une fine couche de métal (or/palladium). L'analyse d'images a été faite à des grossissements compris entre x180 et x950 afin d'avoir des vues d'ensemble de des particules de poudre, et des vues plus précises de la forme des particules et de leur état de surface.

Les photographies obtenues après analyse d'image sont présentées sur la figure II 7 pour les MCC, sur la figure II 8 pour le Tablettose et le Retalac, sur la figure II 9 pour le Pharmatose 200M, sur la figure II 10 pour les poudres alimentaires, sur la figure II 11 pour la séricite et sur la figure II 12 pour les 4 additifs d'écoulement.

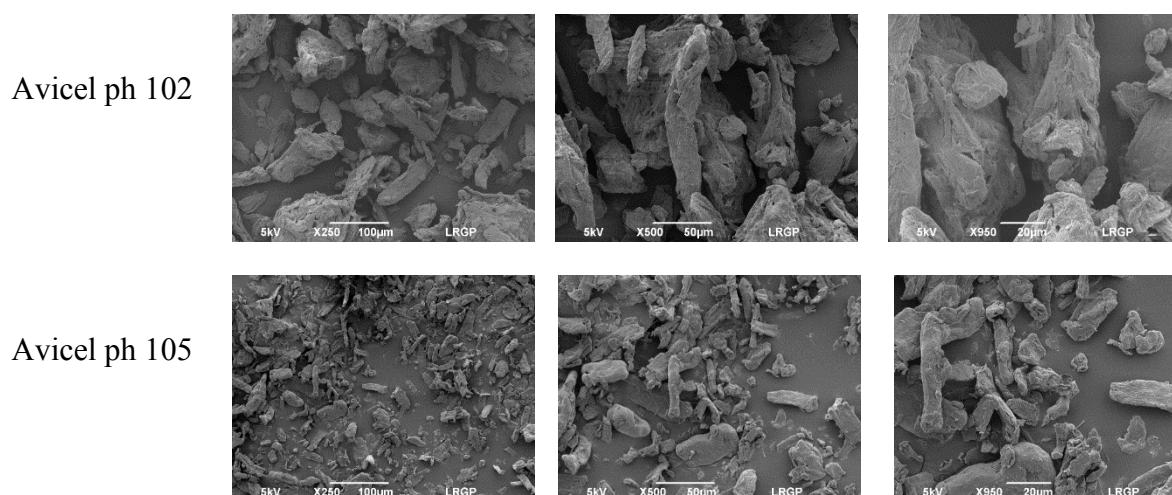


Figure II 7: Photographies MEB des particules MCC

Les excipients pharmaceutiques, Avicel ph 102 et Avicel ph 105, sont constitués par des particules sous forme de bâtonnet à surface rugueuse. Les particules d'Avicel ph 105 sont plus petites que les particules d'Avicel ph 102.

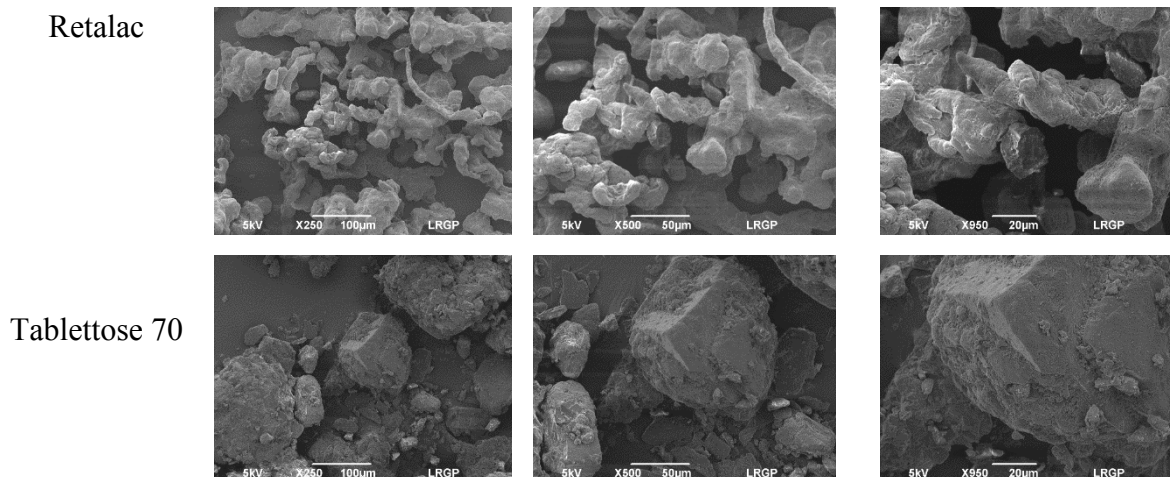


Figure II 8: Photographies MEB des particules du Retalac et tablettose 70

L'étude morphologique des poudres de lactose étudiées met en relief la présence de particules poreuses pour la poudre de Retalac et une agglomération entre de très grosses particules et de petites particules de Tablettose 70 avec un état de surface rugueux.

Pharmatose
200M

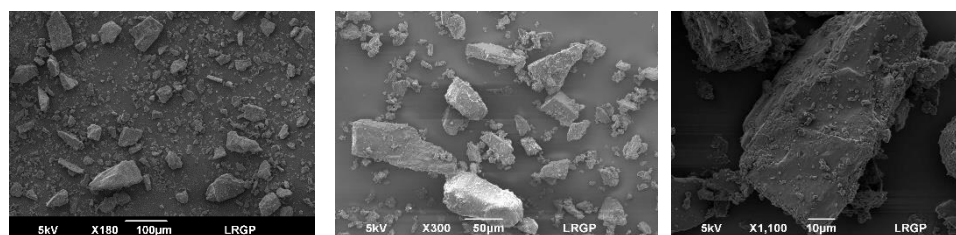
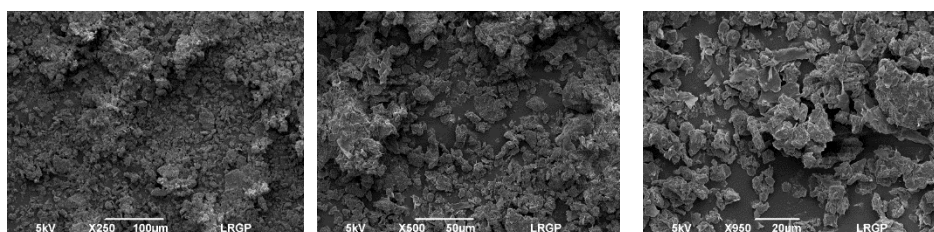


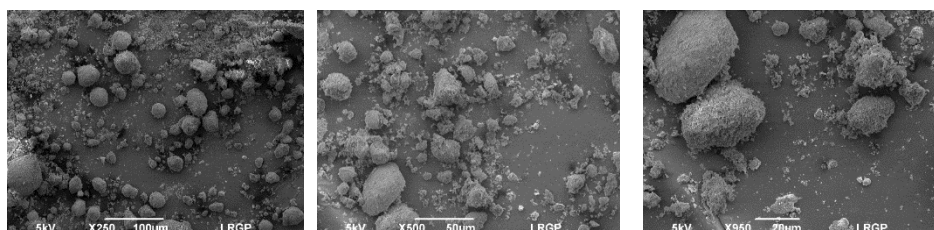
Figure II 9: Photographies MEB des particules de Pharmatose 200M

Le Pharmatose 200M est composé de particules à tendance cubique. D'un point de vue organisationnel, on observe une agglomération des particules mais également la présence de fines. Nous distinguons à plus fort grossissement que des particules de fines s'adsorbent à la surface des plus grosses. Ce phénomène va augmenter la surface disponible pour le contact entre particules et donc contribuer au mauvais écoulement de la poudre.

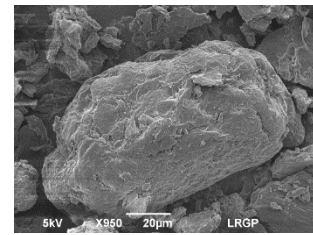
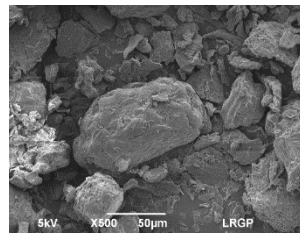
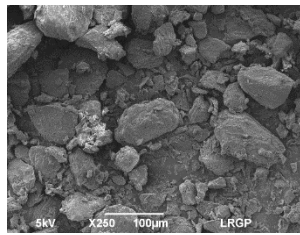
Food A



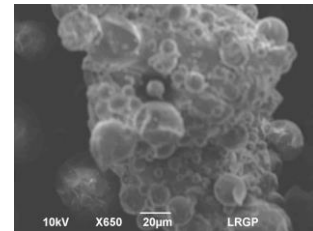
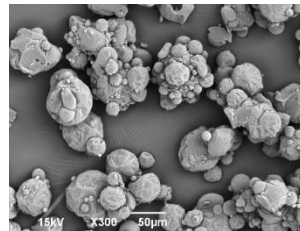
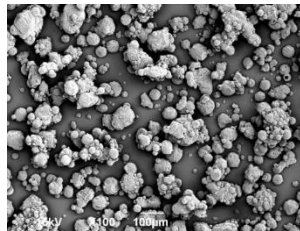
Food B



Food C



Food D



Food E

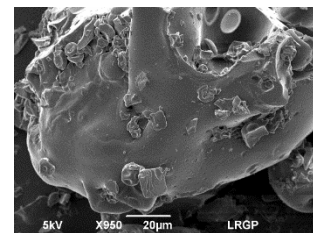
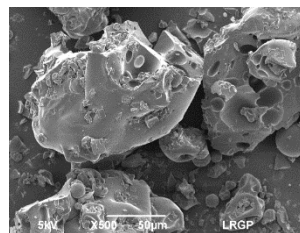
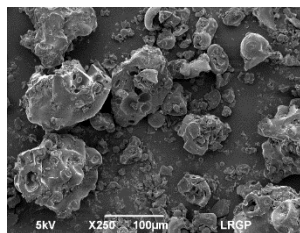


Figure II 10: Photographies MEB des particules alimentaires

La poudre A et la poudre D sont constituées respectivement par des agglomérats de particules amorphes et de particules relativement sphériques agglomérées sous forme de « pop-corn ». La poudre Food D présente une agglomération entre une grosse particule et des petites. La poudre Food B quant à elle est composée par des particules de forme ovale avec des particules présentant un état de surface rugueux. La poudre Food C est constituée de particules de formes irrégulières avec un état de surface assez rugueux. La poudre E est constituée de particules de formes très irrégulière et présentant une surface poreuse.

Séricite

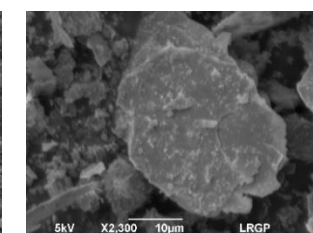
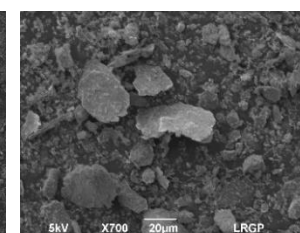
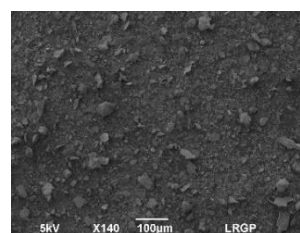


Figure II 11: Photographies des particules de séricite

La séricite est une poudre très fine, avec des particules lamellaires de taille de l'ordre de 10 µm. On constate la présence d'agglomérats au sein de la poudre, ainsi que la présence de nombreuses fines pouvant s'adsorber à la surface des particules plus grosses.

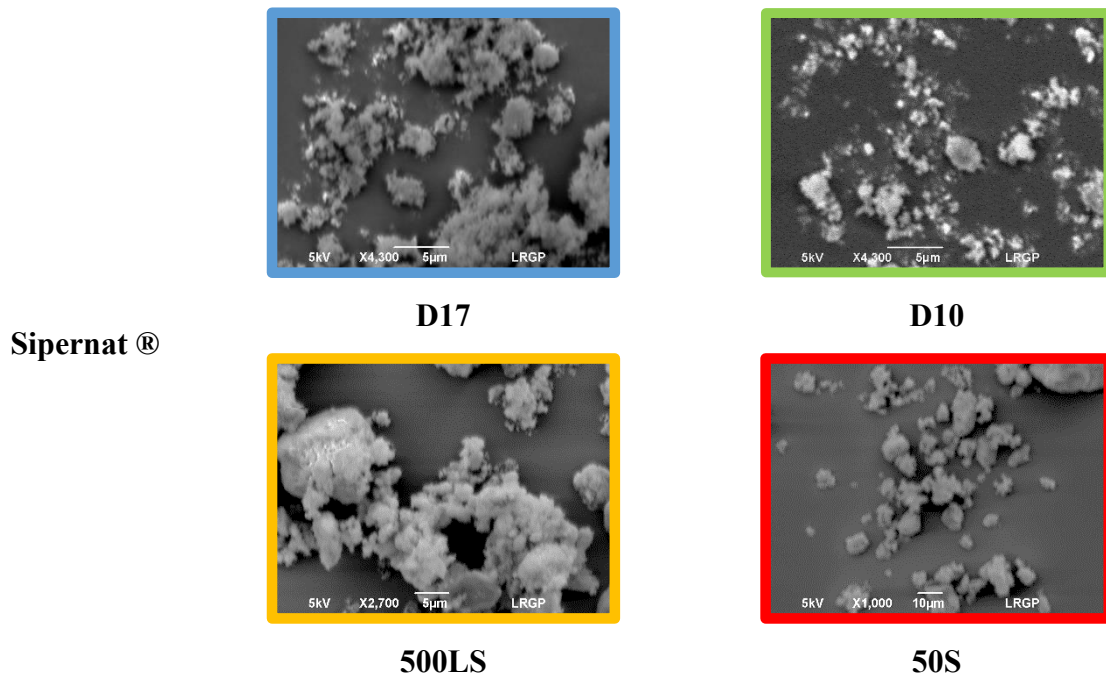


Figure II 12: Photographies MEB des agglomérats des Additifs Sipernat®

Dû à leur taille nanométrique et leur forte interaction inter-particulaire, les additifs d'écoulement ne se présentent pas sous forme de particules libres mais sous forme d'agglomérats présentant des tailles et des formes très variées.

3.3 Masses volumiques

Comme il a été évoqué dans le chapitre précédent, la masse volumique des poudres est essentielle dans la compréhension du comportement des poudres en écoulement.

A la différence des liquides, les poudres ont leur masse volumique apparente qui varie en fonction de configuration spatiale dans laquelle elles se trouvent. On distingue plusieurs définitions de masses volumiques :

3.3.1 Masse volumique pycnométrique des particules

La masse volumique pycnométrique des particules ρ_p (ou masse volumique vraie du solide) a été mesurée à l'aide du pycnomètre à hélium, Accupyc 1330 de la société Micromeritics®. La masse volumique pycnométrique est déterminée par simple calcul du volume de l'échantillon rapporté à la masse de poudre. Une série de dix mesures est réalisée pour chaque échantillon et donne la masse volumique pycnométrique moyenne sur l'échantillon.

3.3.2 Masses volumiques du lit de poudre

Contrairement à la masse volumique pycnométrique qui est normalement une caractéristique intrinsèque à la poudre, il existe d'autres masses volumiques, qui elles sont dépendantes de l'air inter-particulaire et de la technique de mesure utilisée. Ces masses volumiques correspondent à aux masses volumiques aérées et tassées des échantillons de poudres. Dans le cadre de ce travail, elles ont été déterminées à partir de différentes techniques. Une première technique, traditionnellement utilisée pour déterminer les masses volumiques aérées et tassées, le voluménomètre Densitap® EDT-20 de chez Granuloshop®. Une seconde technique automatisée, le GranuPack®, développée par la société Belge Granutools® a été utilisé. La dernière technique utilisée, a été élaboré au sein du laboratoire et nous la nommerons système vibrant par la suite. Les spécificités de chaque technique ainsi que le protocole de détermination des masses volumiques seront présentés ultérieurement.

3.4 Paramètre de contrôle : l'humidité

Comme il a été vu dans le chapitre précédent, de nombreux travaux ont montré les effets notables de l'humidité sur le comportement des poudres[5]–[7]. Le contrôle de l'humidité nous permet de réguler les effets du changement d'humidité, jouant sur les forces inter-particulaires et de ce fait impactant la coulabilité [6]. A cet effet, les échantillons de poudres ont été préalablement mis dans une chambre de dessiccation. L'humidité relative a été fixée à 22% RH à l'aide d'un sel régulateur en solution sursaturée, l'acétate de potassium. L'activité de l'eau a_w a été mesuré à l'aide d'un a_w -mètre de la marque Rtonic®. Cependant, le sel régulateur utilisé n'a pas le même impact sur les différentes poudres testées. En effet, après les avoir stockées pendant une durée minimale de 72 heures dans une chambre de dessiccation, certaines poudres du fait de leur caractère hygroscopique n'ont pas pu atteindre la valeur de 22%RH. Les valeurs d' a_w ainsi mesurées pour les poudres étudiées ont cependant toujours été comprises entre 0.2 < a_w < 0.3.

3.5 Synthèse de la caractérisation physique des poudres

A partir des clichés MEB et des graphes de distribution de taille des particules, il est possible de faire une première estimation de la cohésivité des poudres et donc de leur coulabilité en examinant la taille, la distribution de taille des particules, la forme et l'état d'agglomération des particules.

Une première évaluation peut être faite à partir de la classification de Geldart [8] qui regroupe les poudres en 4 catégories à partir du diamètre de particules et de la différence de masse volumique entre la particule et le fluide afin d'estimer leur aptitude à la fluidisation (voir chapitre 1 section 3.3.1).

Les caractéristiques physiques des poudres étudiées c'est-à-dire la taille, distribution de taille, forme et masse volumique pycnométrique ainsi que les catégories de poudre de Geldart sont regroupées dans le Tableau II 3.

Tableau II 3: Caractéristiques physiques des poudres étudiées

Poudre	d_{32} (μm)	d_{43} (μm)	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	Span (-)	Forme, état de surface/agglomération	ρ_p (g.mL^{-1})	Catégorie de Geldart
Séricite	4	10	2	7	21	2,6	Lamellaire	2,81	C
D10	6	12	3	7	24	3	Agglomérats	-	C
D17	6	12	4	9	17	1,6	Agglomérats	-	C
Avicel ph 105	8	20	4	18	40	2,0	Isométrique rugueuse bâtonnet	1,56	C
Food A	8	26	7	15	38	2,2	Isométrique rugueuse sous forme d'agglomérats	1,46	C
Food B	10	49	4	29	115	3,8	Isométrique lisse	2,28	C
500LS	12	18	6	14	35	2,1	Agglomérats	-	C
50S	14	19	8	17	34	1,5	Agglomérats	-	C
Pharmatose 200M	14	56	8	47	120	2,4	Cubique	1,54	B
Food C	24	81	29	104	155	1,9	Irrégulière	1,47	B
Avicel ph 102	40	126	29	104	248	2,0	Isométrique rugueuse bâtonnet	1,57	B
Food D	102	133	65	120	221	1,3	Agglomérats sous forme de pop corn	1,45	A
Retalac	159	229	89	203	408	1,6	Agglomérats de l'alpha-lactose crystalline et de fibres d' hypromellose	1,42	B
Food E	178	283	123	267	472	1,3	Isométrique rugueuse	1,23	B
Tablettose 70	184	244	118	204	380	1,3	Agglomération individuelle avec une surface rugueuse	1,54	B

4. Techniques d'évaluation de la coulabilité

Comme il a été développé dans le chapitre précédent, les caractéristiques intrinsèques à la poudre telles que la taille, la distribution de taille des particules et la forme des particules ont un impact considérable sur l'évaluation de la coulabilité de poudres. Il en résulte qu'une caractérisation physique des particules et de la poudre dans son ensemble nous permettent de mieux appréhender le comportement des poudres en écoulement. Les analyses granulométriques et morphologiques des poudres étudiées constituent donc une première approche locale et qualitative de l'évaluation de l'écoulement. A une échelle supérieure, échelle des techniques d'évaluation de l'écoulement, d'autres informations peuvent être extraites. Notons que, le fil conducteur tout au long de ce travail repose sur une étude multi-échelle à partir de l'étude de l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique. Ainsi, nous allons à partir d'une étude à l'échelle macroscopique tenter de comprendre ce qui se passe à l'échelle microscopique et inversement.

A cet égard, après avoir évalué l'aptitude à l'écoulement à partir d'une échelle microscopique, nous allons dans cette partie s'intéresser à l'échelle macroscopique à partir de l'étude de différentes techniques utilisées pour évaluer l'écoulement de poudres ainsi que le protocole expérimental fixé pour chaque technique.

4.1 Technique statique

La mesure d'angle de repos est le test le plus utilisé dans la littérature pour apprécier le comportement statique d'une poudre à la limite de l'écoulement [9]–[13]. La mesure consiste à faire verser une quantité de poudre à travers une trémie équipée d'une grille de 1 mm d'ouverture, permettant la désagglomération de la poudre. La poudre désagglomérée tombe sur un support en plexiglas®, en formant un demi-cône limité par une paroi verticale. Les mesures d'angle de repos ont été réalisées à l'aide du dispositif présenté sur la figure II 13.

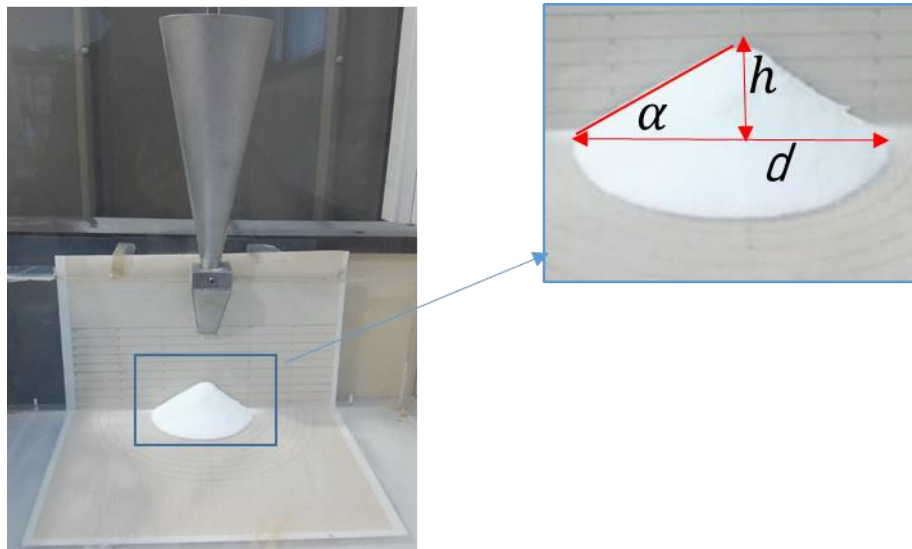


Figure II 13: Dispositif utilisé pour la mesure d'angle de repos

La mesure du diamètre de base d ainsi que de la hauteur du demi-cône h ainsi formé permettent de déterminer l'angle de repos :

$$\tan \alpha = \frac{2h}{d} \quad (4)$$

Avec h la hauteur du demi-cône, et d le diamètre de sa base.

Chaque poudre a été testée trois fois, afin de vérifier la reproductibilité de la mesure.

Les mesures d'angles obtenues sont par la suite interprétées à partir de la classification de l'aptitude à l'écoulement proposée par Carr[14] (voir chapitre 1 section 3.1).

La revue bibliographique présentée précédemment a mis en lumière l'utilisation très répandue des mesures angulaires dans le domaine alimentaire, c'est pourquoi nous avons dédié l'utilisation du dispositif de mesure d'angle de repos uniquement à l'évaluation des poudres alimentaires.

4.2 Techniques quasi-statiques

4.2.1 Essais de compaction

Le test de compaction (tassement) consiste à mesurer des masses volumiques avant et après compaction. Ces masses volumiques ont été déterminées à partir de quatre techniques de compaction ; une première technique standard utilisée traditionnellement dans l'industrie pharmaceutique, le Densitap®, normalisée suivant les normes fixées par la Pharmacopée Européenne, une technique plus récente, le Granupack®, commercialisé par la société belge Granutools®, un test de tassement par compression à l'aide du rhéomètre à poudre FT4 de chez

Freeman Technology® et enfin une technique de compaction sous vibrations contrôlées développée au sein du laboratoire LRGP. Les deux premières techniques (DensiTap® et GranuPack®) permettent de tasser la poudre en réalisant des chocs successifs, chaque choc générant des vibrations au sein des éprouvettes contenant les échantillons. Elles peuvent être ainsi considérées, pareillement au système vibrant, comme des essais sous vibration. Par contre, en terme de classification de ces techniques, le système vibrant dont la mesure est réalisée en continu lors de la mise en mouvement de la poudre est classé dans la catégorie des techniques dynamiques. Pour évaluer la coulabilité de poudres, des calculs d'indice d'Hausner à partir des appareils de compaction décrits ci-dessus ont été réalisées.

- *Etude de la compaction sous Densitap®*

Dans notre étude, comme l'illustre la figure II 14, nous avons utilisé un voluménomètre commercial, le Densitap® qui est un appareil de tassement de poudre équipé d'une éprouvette graduée de 250 mL avec un diamètre de 34,7 mm fonctionnant en conformité avec les méthodes ASTM et les méthodes décrites dans la Pharmacopée Européenne [15]. La mesure de la masse volumique aérée consiste à faire passer une quantité de poudre suffisante (m) (environ 100 g) via un entonnoir équipé d'une grille de diamètre d'ouverture de 1,0 mm, avant de la verser dans l'éprouvette graduée de 250 mL. Le volume apparent (V_0) est lu et la masse volumique aérée est calculée par la formule m/V_0 .

Le Densitap® permet également de déterminer la masse volumique tassée en tapant mécaniquement l'éprouvette graduée remplie de poudre. Un arbre à came effectuant 250 coups par minute situé sous la plateforme cylindrique où est déposée l'éprouvette, permet d'élever cette dernière puis la laisser retomber avec une amplitude de chute égale à 3 mm. Il est à noter que le support d'éprouvette ainsi que l'enclume du Densitap® sont fait en téflon. La masse volumique tassée est déterminée après un certain nombre de chocs. Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi un nombre de chocs N de 500 correspondant au nombre de chocs utilisé dans la littérature pour atteindre le régime stationnaire. Ce nombre de chocs a été utilisé également comme base de comparaison avec les normes standard. Les essais ont été répétés trois fois afin d'estimer l'erreur sur la mesure en utilisant à chaque fois un nouvel échantillon de poudre. Toutes les données présentées correspondent ainsi à des valeurs moyennes.

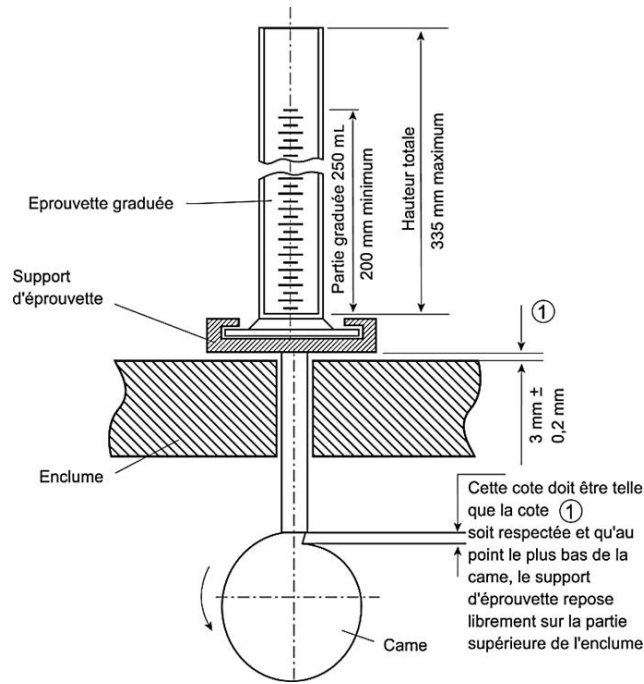


Figure II 14: Dispositif de tassement d'un échantillon de poudre[16]

Après détermination des masses volumiques aérée et tassée, il est possible d'évaluer l'aptitude à l'écoulement à partir du calcul de HR.

Détermination du rapport d'Hausner :

Le rapport d'Hausner (HR) est défini par la masse volumique tassée rapportée à la masse volumique aérée.

$$HR_{\infty} = \frac{\rho_{\infty}}{\rho_0} \quad (5)$$

Avec:

$$\rho_0 = \frac{m}{V_0} \quad (6)$$

$$\rho_{\infty} = \frac{m}{V_{\infty}} \quad (7)$$

Où ρ_0 est la masse volumique aérée, V_0 est le volume apparent, ρ_{∞} est la masse volumique tassée obtenue à partir de la compaction d'une masse m de poudre jusqu'à ce qu'il n'y ait aucune variation de volume, ce volume correspond au volume V_{∞} [6,8] .

Dans le cadre de la détermination du rapport d'Hausner (HR), nous avons utilisé une équation plus générale et plus pratique pour évaluer les propriétés d'écoulement en fonction de la variation de volume après à un nombre de chocs N.

$$HR = \frac{\rho_N}{\rho_0} = \frac{V_0}{V_N} = \frac{C_N}{C_0} \quad (7)$$

Avec:

$$\rho_N = \frac{m}{V_N} \quad (8)$$

Où ρ_N est la masse volumique tassée après N chocs et V_N représente le volume final après un nombre N de chocs, C_0 et C_N sont les compacités initiales et finales.

$$C_0 = \frac{V_S}{V_0} \quad (9)$$

$$C_N = \frac{V_S}{V_N} \quad (10)$$

Avec V_S le volume total de particules.

Dans la suite, les valeurs de HR ont été calculées en incluant la précision sur les mesures c'est-à-dire en incluant les erreurs instrumentales et les erreurs aléatoires comme suit:

$$E_T = \sqrt{E_R^2 + E_I^2} \quad (11)$$

$$E_I = \frac{V_0}{V_N} \sqrt{\left(\frac{\Delta V_0}{V_N}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_N}{V_N}\right)^2} \quad (12)$$

$$E_R = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (HR_k - \overline{HR})^2} \quad \text{avec} \quad \overline{HR} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n HR_k \quad (13)$$

où E_T , E_R et E_I sont respectivement les erreurs totales, aléatoires et instrumentales, n est le nombre de répétitions et $\overline{HR}$ est le rapport d'Hausner moyen.

- *Etude de la compaction sous GranuPack®*

Le GranuPack® est un instrument de compaction de poudres automatisé développé par la société Granutools®. Expérimentalement, un tube cylindrique en acier inoxydable de 26 mm de diamètre et une hauteur de 155 mm est rempli à partir d'un entonnoir en verre avec un volume de 35 mL de poudre. Comme l'illustre la figure II 15, un capteur inductif permet de suivre l'évolution de la hauteur du lit en fonction du nombre de chocs appliqué à la poudre grâce à la mise en place d'un diabololo en métal à la surface du lit de poudre. Ainsi, l'évolution de la masse volumique ou de la compacité en fonction du nombre de chocs à contrainte mécanique constante est obtenue comme l'illustre la figure II 16.

Pareillement au Densitap®, un nombre de chocs de 500 a été sélectionné. Deux amplitudes de chute de poudres peuvent être étudiées avec le GranuPack®, $A = 3$ mm similaire au cas du Densitap®, et $A = 1$ mm. De la même manière que pour le Densitap®, les mesures pour le GranuPack® ont été répétées trois fois dans le but d'estimer l'erreur expérimentale

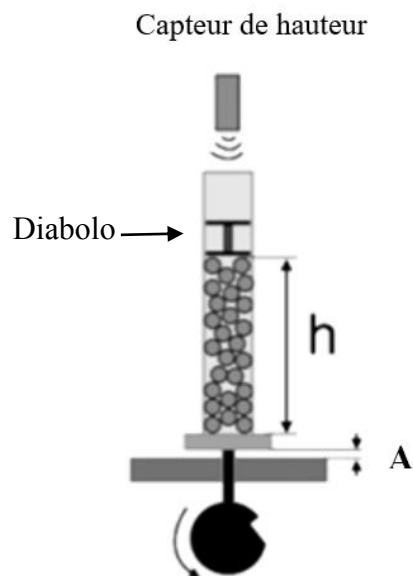


Figure II 15: Dispositif de tassement GranuPack®

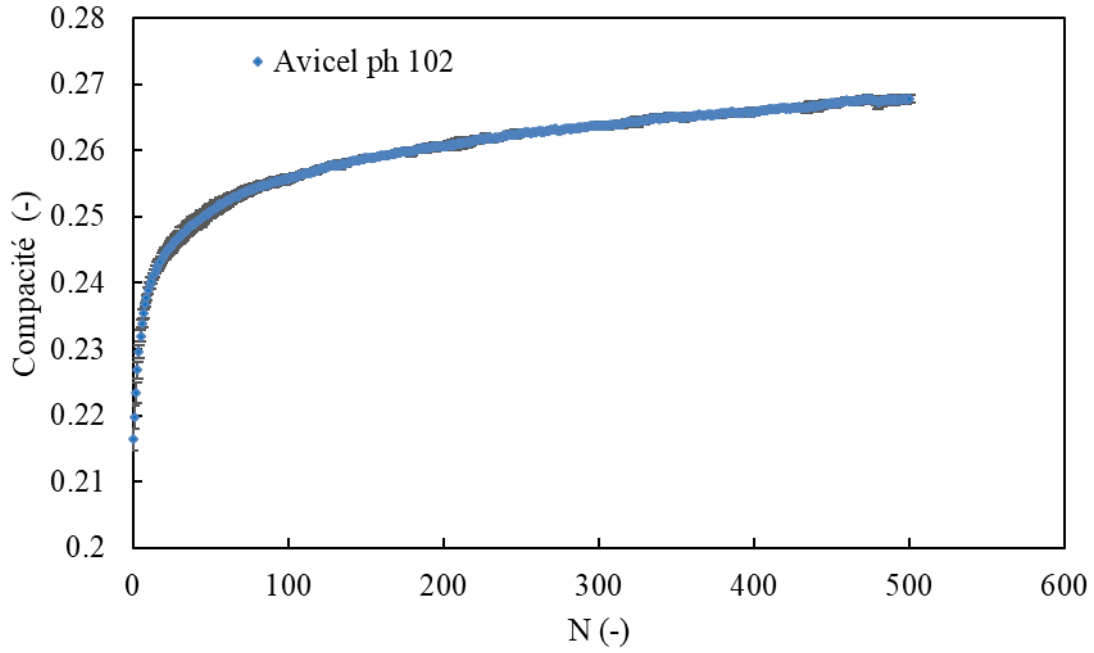


Figure II 16 :: Evolution de la compacité en fonction du nombre de chocs à $A = 3 \text{ mm}$.

Le Granupack® présente l'avantage de tracer des courbes de compaction en mesurant les volumes de tous les états intermédiaires. Le logiciel du GranuPack® propose un modèle de compaction logarithmique pour déterminer des paramètres cinétiques [19]. Dans la littérature, il existe d'autres modèles de compaction et qui ont été décrits dans les travaux de Lumay [20]. Dans le cadre de notre étude, nous avons sélectionné un modèle correspondant au modèle de compaction exponentiel proposé par Bideau et al. [21]. Il a été choisi car il permet à la fois d'avoir un bon ajustement aux données expérimentales mais de plus il permet d'avoir des paramètres d'ajustement liés à des paramètres physiques.

$$C(N) = C_{\infty} - (C_{\infty} - C_0) \exp \left[- \left(\frac{N}{\tau} \right)^{\beta} \right] \quad (14)$$

Où C_0 est compacité initiale (-), C_{∞} représente la compacité extrapolée obtenue par le modèle de Bideau (-), N le nombre de chocs (-), τ nombre de chocs caractéristique de compaction (-) et β un exposant d'étirement (-).

Les paramètres cinétiques τ et β ont été utilisés dans d'autres travaux dans le but de différencier les poudres ayant un même rapport d'Hausner avec β un paramètre lié à la cohésivité de la poudre [22]. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés exclusivement à la détermination de C_{∞} . Cet appareil nous permet ainsi de comparer les valeurs de HR à l'indice d'Hausner infini HR_{∞} .

- *Etude de la compaction avec FT4*

Un autre essai de tassement a été réalisé dans le but de déterminer le HR. Le test consiste à tasser un lit de poudre par compression à l'aide du rhéomètre à poudre FT4 de la société Freeman Technology. La poudre est préalablement introduite dans une cellule de mesure de 25 mm de diamètre et d'une contenance de 10 mL. Avant chaque essai, la poudre est conditionnée grâce au mouvement d'une hélice permettant l'aération du lit de poudre : ce conditionnement permet de s'affranchir de l'effet du remplissage du récipient.

Le test est réalisé à partir d'un mobile de compression de 23,5 mm de diamètre (figure II 17) qui permet de comprimer la poudre avec des pressions allant de 1 kPa à 15 kPa. Les résultats du test de compression sont enregistrés 30 s après que la pression cible soit stabilisée. Ce test permet donc de réaliser des relevés de compressibilité en fonction de la contrainte normale appliquée une fois le système stabilisé, comme l'illustre la figure II 18.



Figure II 17: mobile de compression FT4

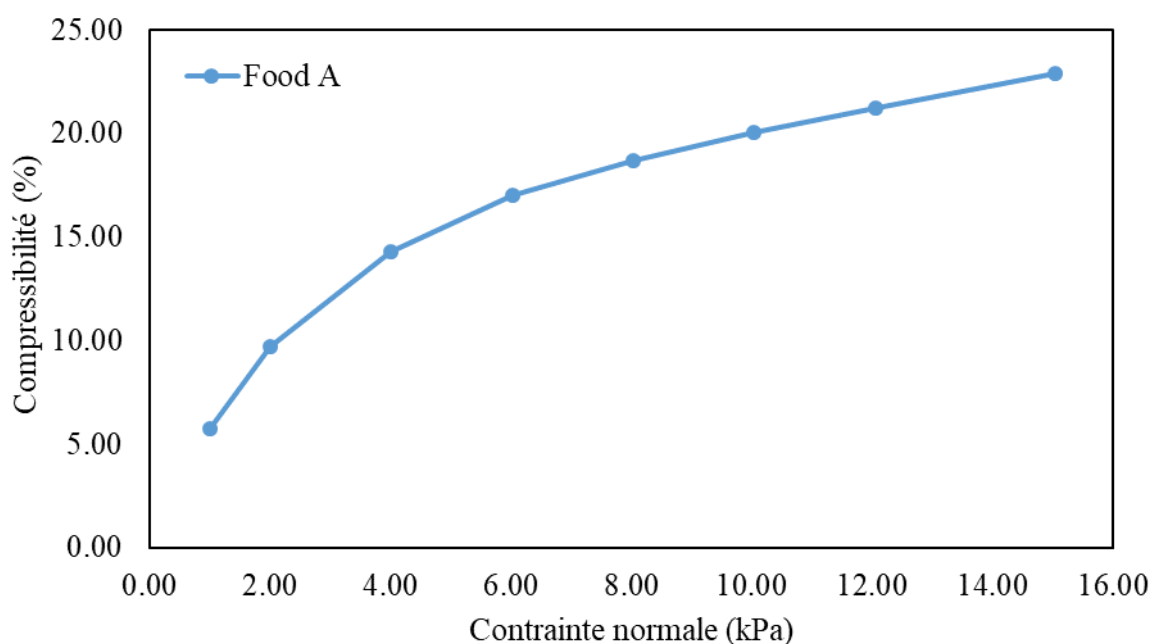


Figure II 18: Variation de la compressibilité en fonction de la contrainte appliquée.

4.2.2 Essai de cisaillement

Les tests de cisaillement ont été réalisés avec le rhéomètre FT4 muni d'une cellule de mesure de 25 mm de diamètre, et d'une contenance de 10 mL. Après un conditionnement du lit de poudre, à l'aide d'un mobile de cisaillement de 23,5 mm de diamètre (figure II 19), le lit de poudre est soumis à une consolidation à une pression de 9 kPa. A partir de la figure II 20, il est possible de déterminer les points de rupture pour une contrainte normale appliquée de 9 kPa, 7 kPa, 6 kPa, 5 kPa, 4 kPa et 3 kPa, avec reconsolidation de la poudre à 9 kPa entre chaque mesure.



Figure II 19: Mobile de cisaillement du rhéomètre FT4

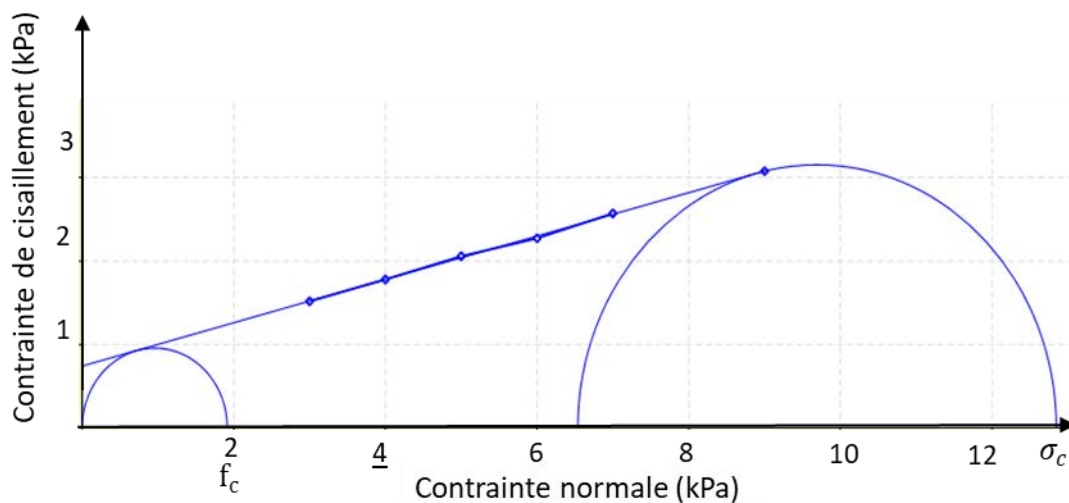


Figure II 20: Lieux cinématiques de rupture obtenus pour la poudre Food D à différentes valeurs de contraintes de consolidation (3, 4, 5, 6, 7, 9 kPa).

A partir de la contrainte normale f_c (voir chapitre 1) et la contrainte majeure de consolidation (σ_1), il est possible de quantifier l'aptitude de l'écoulement via le calcul de la fonction d'écoulement FF comme suit :

$$FF = \frac{\sigma_1}{f_c} \quad (15)$$

4.3 Techniques dynamiques

4.3.1 Etude de la compaction à partir du système vibrant

Au niveau du laboratoire, nous avons mis en place un appareil de vibration constitué d'une éprouvette d'un diamètre de 26 mm et d'une hauteur de 300 mm reliée à sa base à un mini-vibreur électromagnétique (type 4840, Bruel and Kjaer) générant des vibrations verticales et connecté à un amplificateur de puissance (figure II 21).

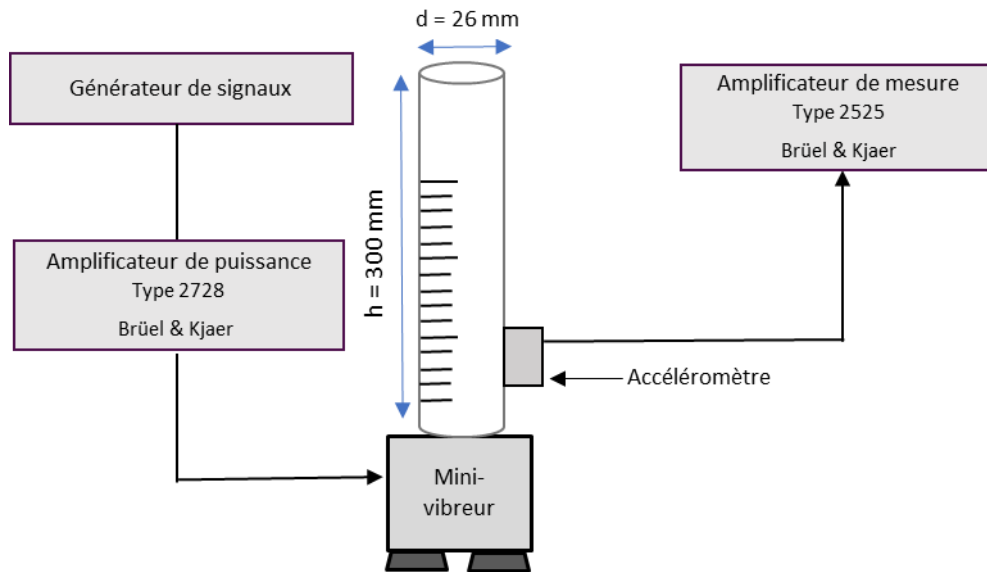


Figure II 21: Dispositif expérimental du système vibrant

La poudre est soumise généralement à une vibration sinusoïdale du type:

$$x(t) = A_0 \cdot \sin(2\pi f \cdot t) \quad (16)$$

Où x est la position de l'objet vibré[m] , A_0 l'amplitude de vibration [m] , $\omega = 2\pi f$ la pulsation d'oscillation [rad. s⁻¹] et f la fréquence de vibration [Hz].

La fréquence de vibration est fixée à partir du générateur de fonction délivrant un signal au mini-vibreur située à la base de l'éprouvette vibrante. A partir d'un accéléromètre fixé sur l'éprouvette vibrante, l'accélération quadratique moyenne a_{RMS} est mesurée. L'amplitude de vibration est déduite de l'équation suivante :

$$A_0 = \frac{a_{RMS} \cdot \sqrt{2}}{(2\pi f)^2} \quad (17)$$

Expérimentalement, la compaction de la poudre durant chaque test a été déterminée pour une fréquence de vibration fixe de 30 Hz. Des tests ont également été fait à une fréquence de 50 Hz. Cependant, c'est la fréquence $f = 30$ Hz qui a été sélectionnée car elle représente la fréquence de vibration permettant d'avoir le balayage en amplitude le plus élevé. Elle a également été choisie en terme d'amplitude de vibration de poudre car au-delà les vibrations deviennent très importantes et la lecture du volume devient quasiment impossible. L'accélération quadratique moyenne a_{RMS} a été variée de 10 m.s^{-2} jusqu'à 110 m.s^{-2} . Pour toutes les poudres étudiées, la masse de poudre était de $m = 30 \text{ g}$. La variation du volume de la colonne de poudre est déterminée à l'œil nu à l'aide d'une échelle graduée. Les erreurs de mesure ont été estimées (comme indiqué dans la section 4.2.1). Une distinction importante qui peut être faite avec ce dispositif par rapport aux deux tests de tassement précédents est la possibilité d'étudier l'évolution du tassement de poudre en réalisant un balayage en amplitude.

A partir du calcul d'amplitude de tassement, l'énergie appliquée au lit de poudre peut être déterminée comme celle d'un oscillateur harmonique de masse m égale à celle des échantillons. Classiquement on a :

$$E_v = \frac{1}{2} m (2\pi f)^2 A_0^2 \quad (18)$$

4.3.2 Mesures rhéologiques à partir du Rhéomètre à poudre AR 2000

Le rhéomètre AR 2000, rhéomètre à contrainte imposée de la société TA Instruments constitue une méthode d'analyse dynamique, il présente l'avantage de mettre en évidence les variations de grandeurs dynamiques tout au long de l'expérience. Un certain nombre de quantités mesurables (couple, force, déplacement, vitesse angulaire) vont être converties en grandeurs rhéologiques (contrainte, déformation, modules, viscosité). Ce rhéomètre à poudre est capable de générer une agitation granulaire au sein des échantillons de poudre en les soumettant à des vibrations verticales. La cellule où est introduit l'échantillon de poudre est relié à un mini-vibreux électromagnétique (type 4840, Brüel & Kjaer) connecté à un amplificateur. La fréquence et l'amplitude de vibration sont contrôlées grâce à un générateur de fonction et un accéléromètre, relié également à un amplificateur de mesure (figure II 22).

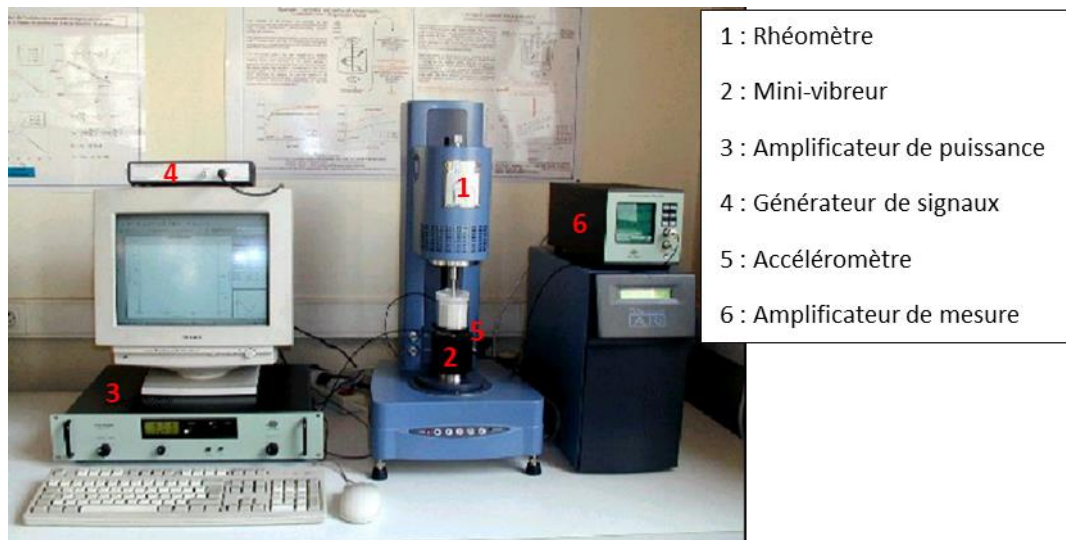


Figure II 22: Rhéomètre à poudre AR 2000

Pour éviter des phénomènes de glissement observés entre l'échantillon et la paroi, des géométries spécifiques ont été développées, notamment le système « vane ».

Lorsque le mobile tourne, la présence des chicanes à l'intérieur de la cuve a pour intérêt de remplacer les interactions poudre-paroi d'un système Couette classique par des frottements poudre-poudre.

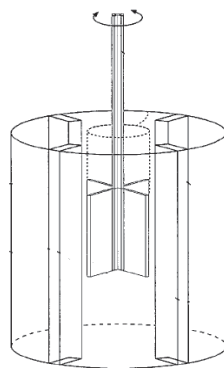


Figure II 23: Géométrie « vane »

La cuve en plexiglas est un cylindre de 4 cm de diamètre intérieur et 6 cm de hauteur. Deux types de régimes peuvent être utilisées en travaillant avec ce rhéomètre à poudre. Suivant les objectifs recherchés, on peut travailler en régime permanent et/ou en régime oscillatoire. Dans nos travaux, nous avons testé les deux régimes.

- *Manipulation en régime permanent :*

Le régime permanent a été choisi en premier car il permet de s'approcher de la situation d'écoulement de la poudre. Des paramètres tels que la viscosité de plateau newtonien et la contrainte frictionnelle peuvent être déduits à partir du rhéogramme d'écoulement obtenu. Les

conditions opératoires présentées ci-dessous ont été obtenues après avoir testé plusieurs accélérations et fréquences de vibration pour trouver celles qui permettent d'avoir le système le moins bruité possible et ainsi une bonne reproductibilité des mesures.

Conditions opératoires testées :

- Accélération : 30 m.s^{-2} et fréquence de vibration : 50 Hz
- Balayage en contrainte de cisaillement $\sigma = [1; 1000 \text{ Pa}]$
- Masse de poudre $m = 60 \text{ g}$.

A la figure II 24, nous avons représenté un rhéogramme type obtenu dans les conditions du test.

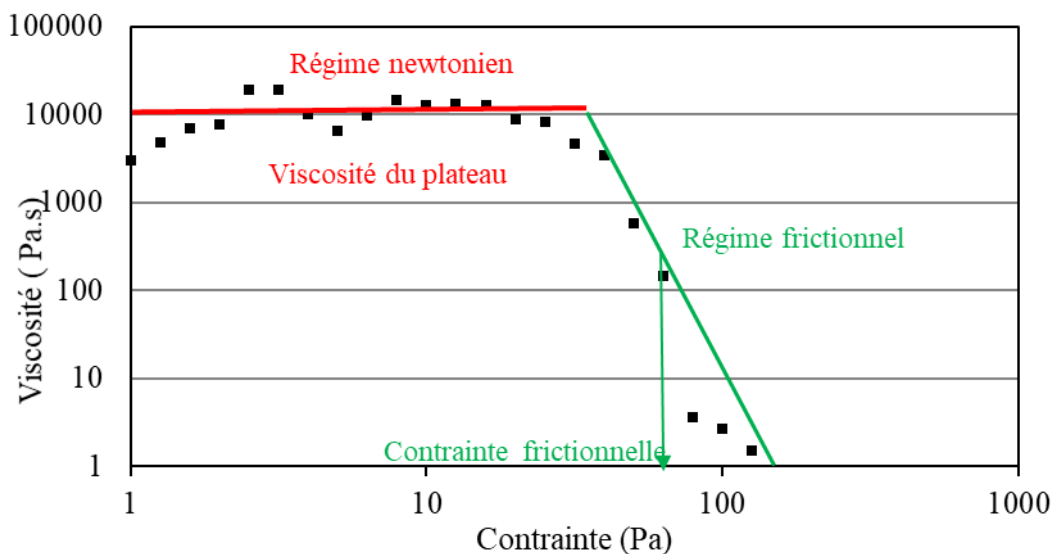


Figure II 24: Exemple de rhéogramme obtenu en régime permanent

Dans la première zone nous pouvons remarquer une constance de la viscosité aux faibles contraintes. En effet, le mouvement de rotation lent du mobile permet au système de se réorganiser plus vite que les modifications apportées par le mobile, le comportement est dit newtonien (régime newtonien). Si les modifications imposées sont trop rapides par rapport au temps de réorganisation, la viscosité tend à chuter rapidement dans la limite des hautes contraintes de cisaillement et le comportement n'est plus newtonien et le régime devient frictionnel.

Cependant, les essais sur les échantillons testés s'avérant être peu reproductibles en régime permanent, nous nous sommes orienté vers l'étude rhéologique en régime oscillatoire.

- *Manipulation en régime oscillatoire :*

Les manipulations en régime oscillatoire permettent d'accéder aux modules visqueux G'' et module élastique G' qui quantifient le caractère viscoélastique de l'échantillon étudié. Elles

nous renseignent sur l'organisation et les interactions des grains les uns par rapport aux autres, ainsi que les proportions d'énergie stockée ou dissipée.

Deux types de manipulations peuvent être effectuées : un balayage en contrainte à pulsation d'oscillation ω du mobile constante et un balayage en pulsation d'oscillation à contrainte constante. Pour les deux types de manipulations, deux conditions opératoires distinctes ont été sélectionnées :

- Fréquence de vibration $f = 100$ Hz, amplitude de vibration $A_0 = 36 \mu\text{m}$
- Fréquence de vibration $f = 80$ Hz, amplitude de vibration $A_0 = 112 \mu\text{m}$

Le choix de manipuler avec les conditions opératoires citées ci-dessus a été fait suite à des essais préliminaires qui ont permis de montrer que ces conditions permettent d'avoir une bonne reproductibilité des mesures.

✓ Balayage en contrainte oscillatoire

Nous avons tout d'abord réalisé un balayage en contrainte pour déterminer le domaine de linéarité qui correspond au domaine où la contrainte est proportionnelle à la déformation. Cette proportionnalité reste en vigueur tant que le mobile ne perturbe pas la relaxation du système, si la contrainte augmente considérablement, la réorganisation se fera de manière forcée et le système ne répond plus de manière linéaire à la sollicitation.

Le balayage en contrainte oscillatoire permet de faire ressortir des grandeurs dynamiques telles que le module élastique (G') et le module visqueux (G''). Il permet de déterminer la contrainte critique caractéristique du régime frictionnel.

Conditions opératoires :

- Balayage en contrainte $\sigma = [1 ; 1000 \text{ Pa}]$
- Fréquence angulaire imposée $\omega = 10 \text{ rad. s}^{-1}$

La figure II 25 présente un exemple type de rhéogramme obtenu en balayage en contrainte oscillatoire. De la même manière que le balayage en contrainte en régime permanent, deux zones distinctes apparaissent en balayage en contrainte en régime oscillatoire. Une première zone où les modules de cisaillement sont constants jusqu'à ce que le cisaillement devient très élevé et atteint la contrainte critique d'écoulement. Au-delà de cette contrainte critique, c'est le régime collisionnel qui gouverne et les modules de cisaillement diminuent.

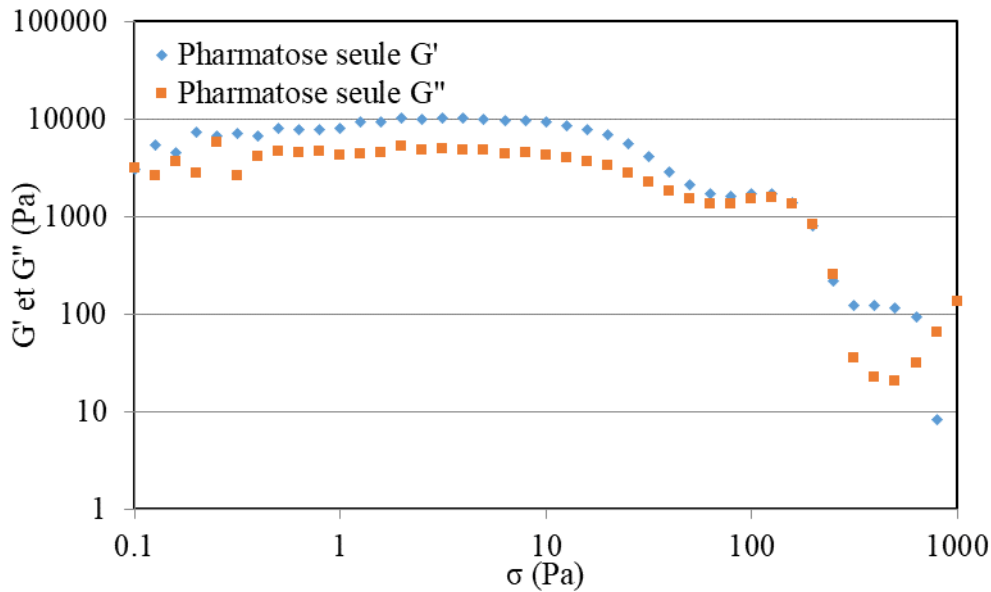


Figure II 25: Exemple de résultat obtenu par analyse de balayage en contrainte oscillatoire

✓ Balayage en fréquence angulaire

Dans le cadre de ce travail, nous avons varié la fréquence angulaire de 0,1 à 100 rad.s^{-1} en imposant une contrainte égale à 10 Pa (choisie dans le domaine de linéarité). Les accélérations et fréquence de vibration préalablement sélectionnées en régime permanent ont été conservées pour le régime oscillatoire.

Conditions opératoires :

- Fréquence angulaire $\omega = [1 \text{ à } 100 \text{ rad.s}^{-1}]$
- Contrainte imposée $\sigma = 10 \text{ Pa}$ avec une masse de poudre $m = 60 \text{ g}$.

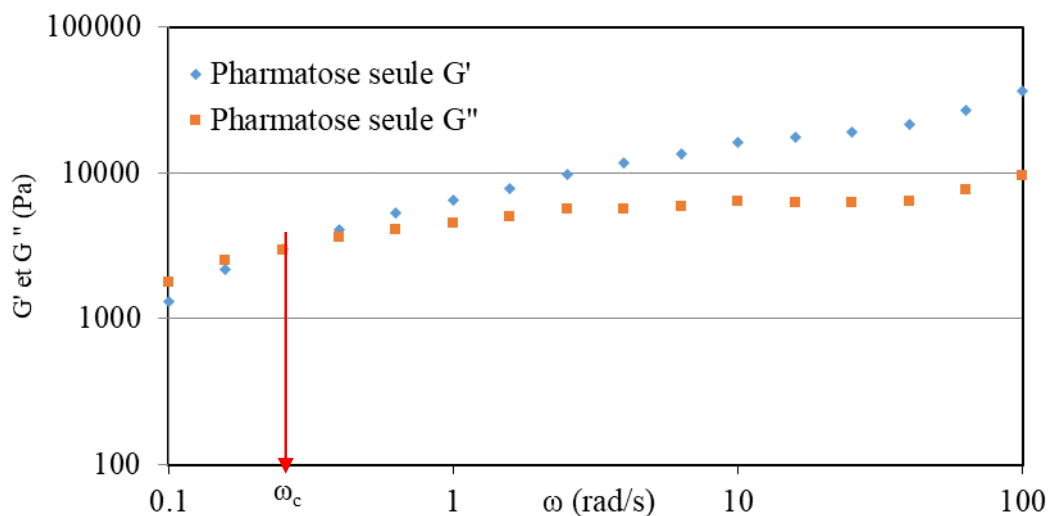


Figure II 26: Exemple de résultat pour l'analyse de balayage en fréquence angulaire

Les grandeurs dynamiques observables sont le module élastique (G') et le module visqueux (G''). Trois zones sont observables dans la figure II 26:

- $\omega < \omega_c$ ($G' < G''$) : il s'agit du domaine visqueux dominant. Sous une vibration constante et soumises à de faibles fréquences angulaires, les particules de poudre ont le temps de se déplacer et se réorganiser
- $\omega \sim \omega_c$ ($G' \sim G''$) : il s'agit du domaine viscoélastique. Dans ce cas, la vitesse de sollicitation est de même ordre de grandeur que celle de la réorganisation due aux vibrations.
- $\omega > \omega_c$ ($G' > G''$) : il s'agit du domaine élastique dominant. Dans cette zone, le mélange a un comportement de type solide viscoélastique. Les particules n'ont quasiment pas le temps de se réorganiser durant une période d'oscillation de l'outil de mesure (vane).

Il est à noter que la fréquence angulaire critique ω_c obtenue dans le domaine viscoélastique se déplace vers les hautes fréquences lorsque le mélange de poudres présente une plus grande mobilité inter-granulaire donc une meilleure fluidité.

4.3.3 Mesure de l'écoulement via le GranuFlow®

Le Granuflow est un instrument automatisé commercialisé par la société Granutools. Le dispositif est composé d'un tube cylindrique en acier inoxydable d'une contenance de 500 mL équipé d'un entonnoir en verre servant à introduire la poudre. Deux plaques percées de 7 orifices chacune de diamètres allant de $d = 2$ mm à $d = 28$ mm peuvent être utilisés une à une et viennent se positionner sous le cylindre. Dans le cas où la poudre s'écoule au travers de l'orifice, le débit de décharge est déterminé à partir du temps nécessaire pour qu'une masse m de poudre s'écoule et puisse être pesée en continu à l'aide d'une balance électronique rattachée au dispositif. L'instrument est connecté à un logiciel qui permet d'enregistrer l'évolution du débit en fonction du diamètre d'ouverture.

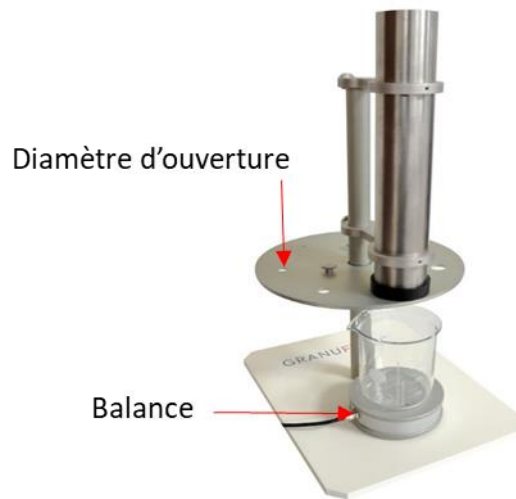


Figure II 27: Dispositif Granuflow

Les mesures effectuées à l'aide du GranuFlow® permettent de constater l'écoulement ou non à travers des orifices de différents diamètres. De plus, la possibilité de mesure en continu du débit de décharge permet d'avoir une information supplémentaire. Les débits de décharge ont été déterminés pour tous les échantillons de poudres testées et pour tous les diamètres d'ouverture à chaque fois qu'un écoulement a été observé.

La loi de Beverloo a été utilisée dans le but d'ajuster les points expérimentaux et de déterminer des variables telles que a et D_0 permettant de classer les poudres.

$$Q = a\rho_b g^{1/2} (D_0 - 1.5d_p)^{5/2} \quad (19)$$

Où Q est le débit de décharge [kg.s^{-1}], a est une constante de compacité, D_0 est le diamètre d'ouverture minimal permettant l'écoulement [m] et d_p le diamètre de particule [m].

La figure II 28 est un exemple de courbe de débit expérimental. On observe que le modèle de Beverloo s'ajuste bien aux données expérimentales.

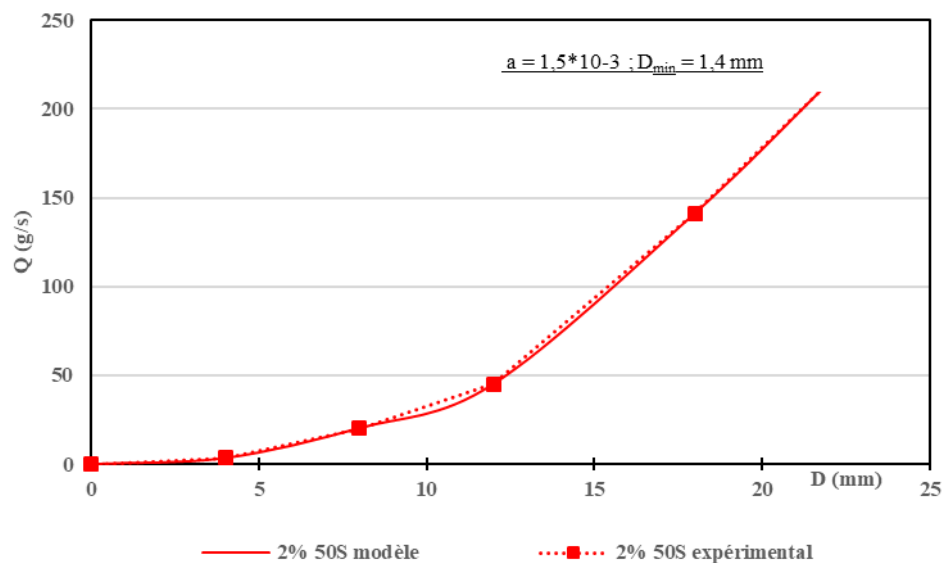


Figure II 28: Courbe de débit du mélange pharmatose/additif 50S

4.3.4 Mesure de l'énergie d'écoulement

Le test de mesure de l'énergie d'écoulement s'effectue avec le rhéomètre FT4 de la société Freeman Technology. Ce rhéomètre permet d'effectuer différents tests sur une poudre et nous nous sommes intéressés après les tests de compression et de cisaillement, au test de la mesure de l'énergie d'écoulement BFE (Basic Flow Energy).

Pour réaliser ce test, la méthode repose sur l'utilisation d'une cellule de 25 mm de diamètre et d'une contenance de 25 mL. La mesure de l'énergie d'écoulement est réalisée à partir de la mise en mouvement de la poudre avec une hélice d'aération (figure II 29) qui tourne et se déplace verticalement en suivant une trajectoire hélicoïdale. Les paramètres expérimentaux contrôlés sont l'angle de la trajectoire hélicoïdale, la vitesse en bout de l'hélice et les hauteurs initiales et finales du test.

Comme l'indique la figure II 30, une série de 11 mesures est réalisée :

- 7 mesures où l'hélice pénètre dans le lit de poudre dans le sens anti-horaire avec une vitesse tangentielle constante (-100 mm.s^{-1}) permettant ainsi de déterminer l'énergie nécessaire pour déplacer un lit de poudre dans ces conditions appelée la BFE « Basic Flow Energy ». Les résultats obtenus permettent aussi de déterminer un autre paramètre notée SI (Stability Index) comme étant le rapport des énergies totales au cours du dernier et du premier test.
- Il s'en suit 4 mesures où l'hélice pénètre dans le lit de poudre avec une vitesse tangentielle décroissante ($-100, -70, -40$ et -10 mm.s^{-1}) afin de quantifier l'influence d'une réduction de

la vitesse tangentielle de l'hélice d'un facteur 10 sur l'énergie d'écoulement grâce au calcul du « Flow Rate Index » (FRI).

Il a été montré qu'une poudre non-cohésive est moins sensible aux variations de vitesse tangentielle de l'hélice que les poudres cohésives et présente alors une faible FRI tandis qu'une poudre cohésive a un FRI élevé [23].

Le test BFE du FT4 est appliqué dans l'étude de la formulation des poudres [23]. Une poudre qui s'écoule mal aura besoin qu'on lui apporte plus d'énergie pour la mettre en mouvement. Ainsi, plus la BFE est élevée, plus la poudre présente une faible capacité à s'écouler.



Figure II 29: mobile d'aération du rhéomètre FT4

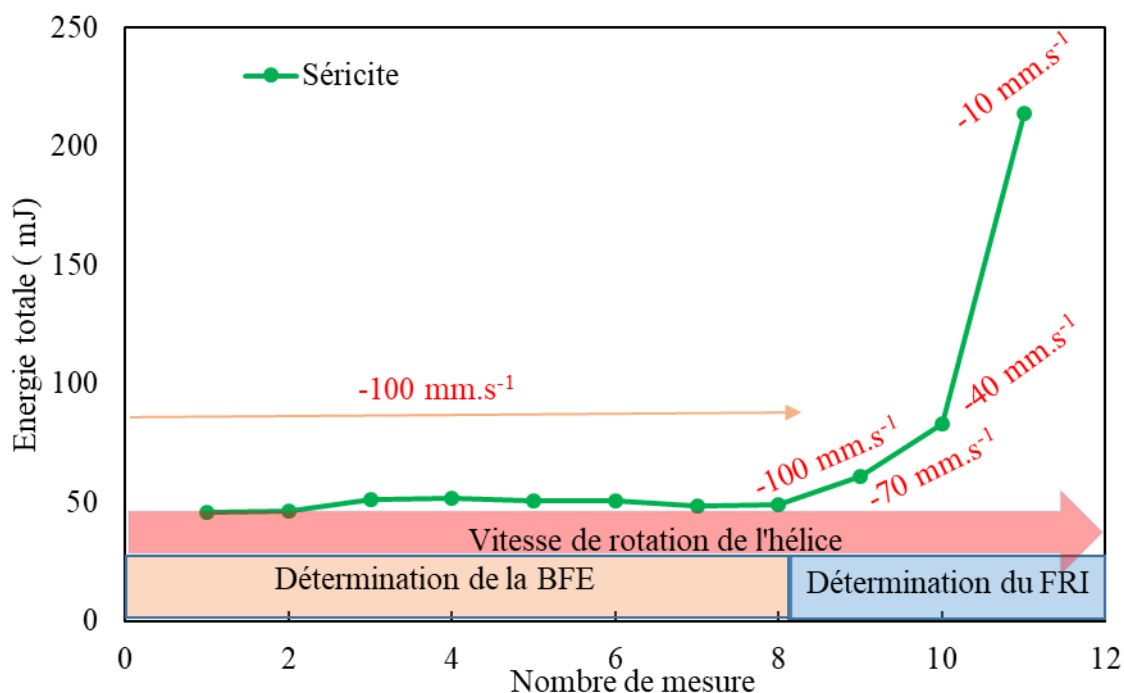


Figure II 30: Mesure de l'énergie d'écoulement

L'hélice d'aération utilisée pour réaliser ces mesures d'énergie possède une surface lisse et un angle de 40°. Nous nous sommes proposées de modifier la rugosité et l'angle de la pale d'aération afin de voir leur effet sur l'estimation de la valeur de la « BFE ». Ainsi, deux hélices ont été fabriquées avec deux angles différents (45° et 60°) et deux rugosités différentes, une

très marquée et la seconde légèrement prononcée. Les effets de ces deux paramètres ont été évalués.

5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté un certain nombre de techniques de caractérisation permettant d'obtenir des informations caractéristiques du type de particules que nous avons utilisées. La visualisation au microscope électronique à balayage a permis de caractériser la forme des particules étudiées ; différentes formes ont été répertoriées ; des formes bâtonnets, lamellaires, cubiques aux formes les plus irrégulières, formes « pop-corn ». Aussi, l'étude morphologique des particules nous a renseigné sur l'état d'agglomération de certaines particules. Nous avons pu obtenir également la caractérisation en tailles de particules ou des agglomérats à partir de la granulométrie laser. Par la suite, nous avons présenté les différents dispositifs avec lesquels ont été réalisées les expériences d'évaluation de la coulabilité des poudres ainsi que les procédures expérimentales choisies pour notre étude. Pour les techniques telles que celles induisant le tassement de poudre, une étude comparative approfondie nous permettra de discuter dans le chapitre 4 de la pertinence des techniques quant à l'évaluation de la coulabilité mais également à montrer les limites de détermination d'indice d'écoulement tel que le rapport d'Hausner. Nous verrons également dans la suite, les effets du changement de la nature des appareils (rugosité de surface du matériau, géométrie etc..) sur l'estimation des indices d'écoulement. Pour finir, nous présenterons à travers un volet formulation, dans une étude de cas, l'application des techniques d'évaluation de la coulabilité à la formulation en terme de quantification d'une agent d'écoulement.

6. Références bibliographiques

- [1] R. B. Al-Asady, J. D. Osborne, M. J. Hounslow, et A. D. Salman, « Roller compactor: The effect of mechanical properties of primary particles », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 496, n° 1, p. 124-136, déc. 2015.
- [2] A. Barois-Cazenave, *Étude du comportement des systèmes granulaires soumis au cisaillement et à la compression : application aux poudres cosmétiques*. Vandoeuvre-Nancy, INPL, 1999.
- [3] U. V. Shah, V. Karde, C. Ghoroi, et J. Y. Y. Heng, « Influence of particle properties on powder bulk behaviour and processability », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 518, n° 1-2, p. 138-154, févr. 2017.
- [4] K. Saleh et P. Guigon, « Caractérisation et analyse des poudres: Propriétés comportementales des solides divisés », *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, n° J2252, 2009.
- [5] V. Berard, E. Lesniewska, C. Andres, D. Pertuy, C. Laroche, et Y. Pourcelot, « Dry powder inhaler: influence of humidity on topology and adhesion studied by AFM », *International journal of pharmaceutics*, vol. 232, n° 1, p. 213-224, 2002.
- [6] R. Jones, H. . Pollock, D. Geldart, et A. Verlinden, « Inter-particle forces in cohesive powders studied by AFM: effects of relative humidity, particle size and wall adhesion », *Powder Technology*, vol. 132, n° 2-3, p. 196-210, juin 2003.
- [7] V. Karde et C. Ghoroi, « Fine powder flow under humid environmental conditions from the perspective of surface energy », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 485, n° 1-2, p. 192-201, mai 2015.
- [8] D. Geldart, N. Harnby, et A. C. Wong, « Fluidization of cohesive powders », *Powder Technology*, vol. 37, n° 1, p. 25-37, 1984.
- [9] H. M. Beakawi Al-Hashemi et O. S. Baghabra Al-Amoudi, « A review on the angle of repose of granular materials », *Powder Technology*, vol. 330, p. 397-417, mai 2018.
- [10] J. T. Carstensen et P.-C. Chan, « Relation between particle size and repose angles of powders », *Powder Technology*, vol. 15, n° 1, p. 129-131, sept. 1976.
- [11] Z. Chik et L. E. Vallejo, « Characterization of the angle of repose of binary granular materials », *Canadian Geotechnical Journal*, vol. 42, n° 2, p. 683-692, avr. 2005.
- [12] D. Geldart, E. C. Abdullah, A. Hassanpour, L. C. Nwoke, et I. Wouters, « Characterization of powder flowability using measurement of angle of repose », *China Particuology*, vol. 4, n° 3-4, p. 104-107, juill. 2006.
- [13] K. E. Ileleji et B. Zhou, « The angle of repose of bulk corn stover particles », *Powder Technology*, vol. 187, n° 2, p. 110-118, oct. 2008.
- [14] R. L. Carr, « Evaluating flow properties of solids », *Chemical Engineering*, 72, 69., 1965.
- [15] *Pharmacopée européenne 9e Edition | EDQM - Direction européenne de la qualité du médicament*. 2017.
- [16] M. Jacquelin, « Étude de la mise en suspension de particules par chute de poudre », Thèse de Doctorat, Université Paris-Est Créteil Val de Marne (UPEC), 2007.
- [17] H.H.Hausner, "Friction conditions in a mass of metal powder", *Int. J. Powder Metall*, 3. 7-13. 1967.
- [18] J. Malave, G. V. Barbosa-Canovas, et M. Peleg, « Comparison of the Compaction Characteristics of Selected Food Powders by Vibration, Tapping and Mechanical Compression », *Journal of Food Science*, vol. 50, n° 5, p. 1473-1476, sept. 1985.
- [19] G. Lumay, N. Vandewalle, L. Delattre, O. Gerasimov, et C. Bodson, « Linking compaction dynamics to the flow properties of powders », *Applied Physics Letters*, vol. 89, n° 9, août 2006.

- [20] G. Lumay, "Contribution expérimentales à l'étude de la compaction des matériaux granulaires" Thèse, Université de Liège, 2007.
- [21] P. Philippe et D. Bideau, « Compaction dynamics of a granular medium under vertical tapping », *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 60, n° 5, p. 677, 2002.
- [22] G. Lumay *et al.*, « Measuring the flowing properties of powders and grains », *Powder Technology*, vol. 224, p. 19-27, juill. 2012.
- [23] C. Hare, U. Zafar, M. Ghadiri, T. Freeman, J. Clayton, et M. J. Murtagh, « Analysis of the dynamics of the FT4 powder rheometer », *Powder Technology*, vol. 285, p. 123-127, nov. 2015.

CHAPITRE III

ETUDE PRELIMINAIRE

Sommaire

1.	Introduction	109
2.	Quelle classification de la coulabilité en fonction des indices d'écoulement ?.....	110
3.	Une même classification de la coulabilité pour une même technique ?.....	113
4.	Conclusion.....	115

1 Introduction

Différentes techniques d'évaluation de la coulabilité sont décrites dans la littérature et pour chaque technique de nombreuses variantes existent. En 1965, Carr[1] a fait le constat qu'il n'était pas possible d'estimer la coulabilité d'une poudre à partir d'un seul type de mesure et a ainsi proposé une méthode quantitative consistant à évaluer plusieurs propriétés de la poudre à partir d'une série de tests et en attribuant des points compris entre 0 et 25 en fonction des valeurs obtenues. La coulabilité est donc exprimée sous la forme d'une somme de plusieurs indices, en général 4, donnant un positionnement de la poudre sur une échelle de 0 à 100. Ces indices ont été implémentés en 1969 par Hosokawa dans son équipement « Hosokawa Powder Tester » en développant un appareillage intégrant plusieurs dispositifs nécessaires à l'évaluation de la coulabilité de la poudre. Plus tard, dans les années 2000 Freeman Technology adopte la même vision en élaborant un rhéomètre à poudre qui permet de réaliser plusieurs types de tests en lien avec la coulabilité en soumettant la poudre à différentes sollicitations mécaniques. L'évaluation de l'écoulement fait donc en général appel à plusieurs indices complémentaires pour classer l'aptitude des poudres à s'écouler.

Toutefois, l'inconvénient majeur de ces techniques est la divergence des résultats et classements obtenus en passant d'une technique à une autre.

Dans le cadre de cette étude préliminaire, nous proposons d'étudier quelques-unes des nombreuses questions qui se posent lorsqu'on cherche à évaluer la coulabilité d'une poudre. Pour cela, nous nous sommes intéressés à différentes techniques :

- Une technique statique : mesure d'angle de repos
- Trois techniques quasi-statiques : mesures de masses volumiques tassée et aérée avec le DensiTap® ainsi que le FT4 et une mesure en cellule de cisaillement avec le FT4
- Une technique dynamique : mesure d'énergie d'écoulement avec le FT4.

Quatre poudres alimentaires, deux poudres pharmaceutiques et une poudre cosmétique ont été étudiées.

2 Quelle classification de la coulabilité en fonction des indices d'écoulement ?

Comme il a été évoqué dans le chapitre I, on classe fréquemment les techniques d'évaluation de l'écoulement en deux groupes, les techniques directes et techniques indirectes. Pour rappel, les techniques directes permettent une évaluation quantitative de la coulabilité et reposent sur des mesures de cisaillement sous contrainte du milieu granulaire tandis que les techniques indirectes estiment la coulabilité à l'aide d'indicateurs obtenus à partir de mesures de propriétés que l'on suppose reliées à la capacité d'écoulement de la poudre. On se propose dans cette première partie de reprendre cette classification fréquente des techniques afin de faire le point sur la nouvelle classification des techniques que nous avons proposés dans le chapitre 1. Ainsi, deux techniques directes et deux techniques indirectes ont été étudiées. Les techniques directes étudiées sont :

- Les mesures sous cisaillement avec l'essai de cisaillement du rhéomètre à poudre FT4 permettant de quantifier l'aptitude à l'écoulement à partir de la fonction d'écoulement ϕ .
- Les mesures de masses volumiques avec l'essai de compression du rhéomètre à poudre FT4 dont est déduit le rapport d'Hausner.

Les techniques indirectes étudiées sont :

- Les mesures de masses volumiques avec le DensiTap® quantifiant l'aptitude à l'écoulement à partir du rapport d'Hausner
- Les mesures de la hauteur et du rayon d'un demi-cône de poudre pour calculer l'angle de repos.

Se distinguant par une grande différence en terme de taille moyenne de particules, seules les quatre poudres alimentaires ont été testées dans cette première partie. Les résultats de coulabilité de ces poudres suivant les 4 techniques étudiées sont représentés à la figure III 1.

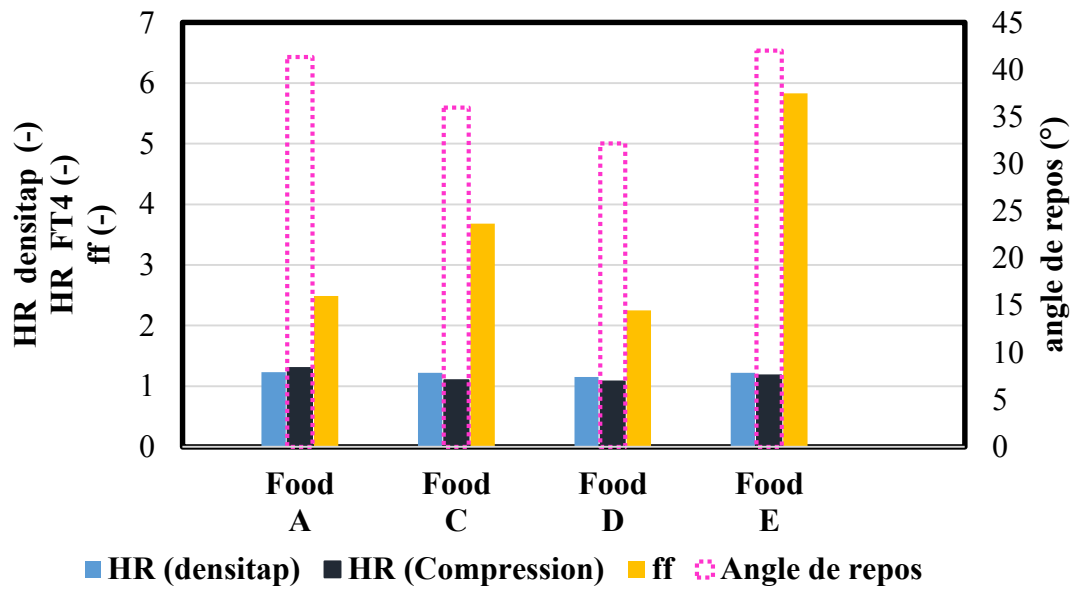


Figure III 1: Évaluation de la coulabilité à partir de HR (DensiTap®), HR (FT4), ff (FT4) et angle de repos.

Sur la base de l'interprétation attachée à chaque indice d'écoulement obtenu, le passage d'une technique à une autre modifie considérablement le classement de la coulabilité d'une poudre. Deux techniques d'évaluation peuvent donner un résultat inversé. En effet, si on s'attache au principe de la fonction d'écoulement obtenue par les mesures en cellule de cisaillement, la poudre E a la meilleure aptitude à l'écoulement. Et pourtant, si on se réfère à la mesure de l'angle de repos, celle-ci possède la plus faible aptitude à l'écoulement. Le tableau III 1 montre clairement ces inversions de classement.

Tabelau III 1: Classement de la coulabilité des poudres alimentaires étudiées

Coulabilité	Angle de repos	HR (DensiTap®)	HR (FT4)	ff (FT4)
+ 	Food D	Food D	Food D	Food E
	Food C	Food C	Food C- Food E	Food C
	Food A	Food E	Food A	Food A
	Food E	Food A		Food D

En reprenant la classification des techniques proposée au chapitre 1 c'est-à-dire par technique statique, quasi statique et dynamique, les mesures d'angle de repos feront partie des techniques statiques tandis que les essais de tassement réalisé à partir du DensiTap® et les essais de tassement/cisaillement réalisées avec le FT4 feront partie des techniques quasi-statiques. Il

serait probable que l'inversion de classement constatée dans le cas des mesures d'angles de repos et des mesures de fonction d'écoulement est dû au simple fait que la mesure d'angle de repos évalue l'écoulement à partir d'un état statique de la poudre et la mesure de fonction d'écoulement à partir d'un état quasi-statique de la poudre. On voit là que le comportement de la poudre est différent. Ainsi, contrairement au classement traditionnel (techniques directes et indirectes), on peut voir ici avec le nouveau classement des techniques proposé (techniques statiques, quasi-statiques et dynamique) la dynamique, ou pas, de la poudre et donc l'intérêt de recourir à la classification des techniques proposée.

En effet, même si le classement de l'écoulement obtenu suivant les indices étudiés peut sembler étonnant dans une première analyse, physiquement cette modification de classification de la coulabilité des poudres n'est pas surprenante puisque chaque technique soumet la poudre à des sollicitations mécaniques différentes. Ainsi, il est nécessaire d'associer un indice à une application particulière dans des conditions de sollicitations en lien avec l'application de la poudre dans le procédé.

À titre d'exemple, certains indices comme le HR sont très utilisés dans l'industrie pour l'évaluation de l'écoulement des poudres. Cet indice, obtenu à partir d'un essai de compaction de poudre calculé à partir du rapport entre deux masses volumiques, ne peut pas être considéré comme un indice riche d'informations puisqu'il est établi uniquement en prenant en compte l'état initial et l'état final du lit de poudre. Il serait ainsi possible d'avoir deux poudres avec un même HR alors qu'elles possèdent des états initiaux et finaux différents. Elles peuvent avoir également un même HR et des états initiaux et finaux semblables mais des états intermédiaires complètement différents. Et pourtant si on vient à les évaluer sur la base de HR, ces poudres possèderaient un même comportement. À titre d'exemple, si on se réfère à la figure III 1, la Food A, la Food C et la Food E possèdent un même HR. Sur ce postulat, ces poudres ont la même aptitude à l'écoulement. Et pourtant elles présentent sur la base des autres indices d'écoulement étudiées une aptitude à l'écoulement totalement différente. Ainsi, on ne peut pas se fier à un indice que si l'on ne connaît pas plus précisément le sens physique apporté par sa mesure. Cet indice pourrait devenir pertinent et donner une information plus complète si les états intermédiaires de tassement étaient pris en compte. Ces constatations feront l'objet d'une discussion plus détaillée dans le chapitre suivant.

Aussi, une autre question peut être soulevée en ce qui concerne les techniques standard c'est-à-dire celles qui évaluent la coulabilité en respectant des normes. Ces techniques permettent-elles d'accéder à des données riches d'informations, ou sont-elles limitées par les conditions

précisément imposées par la mesure ? Permettent-elles d'explorer un domaine d'information plus large ? Cette question sera également traitée plus en détails dans le chapitre suivant.

Dans cette première partie, nous avons montré que le classement de la coulabilité des poudres est dépendant des indices d'écoulements utilisés. Ces indices d'écoulement par définition sont dépendants de la technique utilisée. Cependant, pour chaque technique étudiée, l'indice d'écoulement mesuré par la technique qui lui est propre donnera-t-il systématiquement une même classification de la coulabilité de poudres si on change certains paramètres de cette technique ? Nous traiterons ce point dans le paragraphe suivant.

3 Une même classification de la coulabilité pour une même technique ?

Dans cette seconde partie, nous avons souhaité tester une technique dynamique, celle de la mesure de l'énergie nécessaire pour déplacer un lit de poudre, dite Basic Flow Energy « BFE ». Pour cela, nous allons détailler le principe de fonctionnement de ce dispositif de mesure spécifique au rhéomètre à poudre FT4.

Le dispositif est muni d'une cellule cylindrique dans laquelle une hélice spécifique tourne et se déplace verticalement en suivant une trajectoire hélicoïdale. La résistance à l'écoulement de la poudre génère un couple et une force verticale sur l'hélice lors de la pénétration de l'hélice dans le lit de poudre. Durant le test, le couple agissant sur l'hélice est enregistré en continu. Simultanément, un capteur localisé au niveau de la base mesure la force verticale transmise vers le fond de la cellule. L'énergie d'écoulement est mesurée à partir de la combinaison des deux mesures lors du déplacement de l'hélice sur une distance définie par le protocole de mesure défini par Freeman.

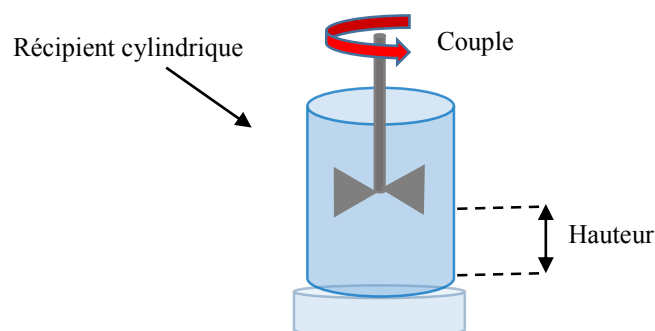


Figure III 2 : Dispositif de mesure de la BFE

Le test comporte deux phases. La première phase est un conditionnement du lit de poudre, ce qui permet de réaliser des tests avec un état initial de consolidation initial identique quel que soit le mode de versement de la poudre dans la cellule. La seconde phase, qui se déroule au

cours d'une descente, correspond au test proprement dit. La BFE est obtenue après que l'hélice pénètre 7 fois dans le lit de poudre à une vitesse de -100 mm.s^{-1} (voir chapitre 2). Pour mieux approfondir le sens physique de l'indice d'écoulement « BFE » l'hélice de référence, avec un angle de 40° et une surface lisse, a été changée et remplacée par deux nouvelles hélices d'agitation avec des angles et rugosités différentes. Quatre poudres ont été testées, choisies pour leur extrême différence en comportement, deux poudres à bon écoulement d'après la pratique, le Tablettose 70 et la Food E, et deux poudres choisies pour leur caractère cohésif, le Pharmatose 200M et la Séricite. La figure III 3 illustre l'évolution de la « BFE » en fonction de l'angle de l'hélice.

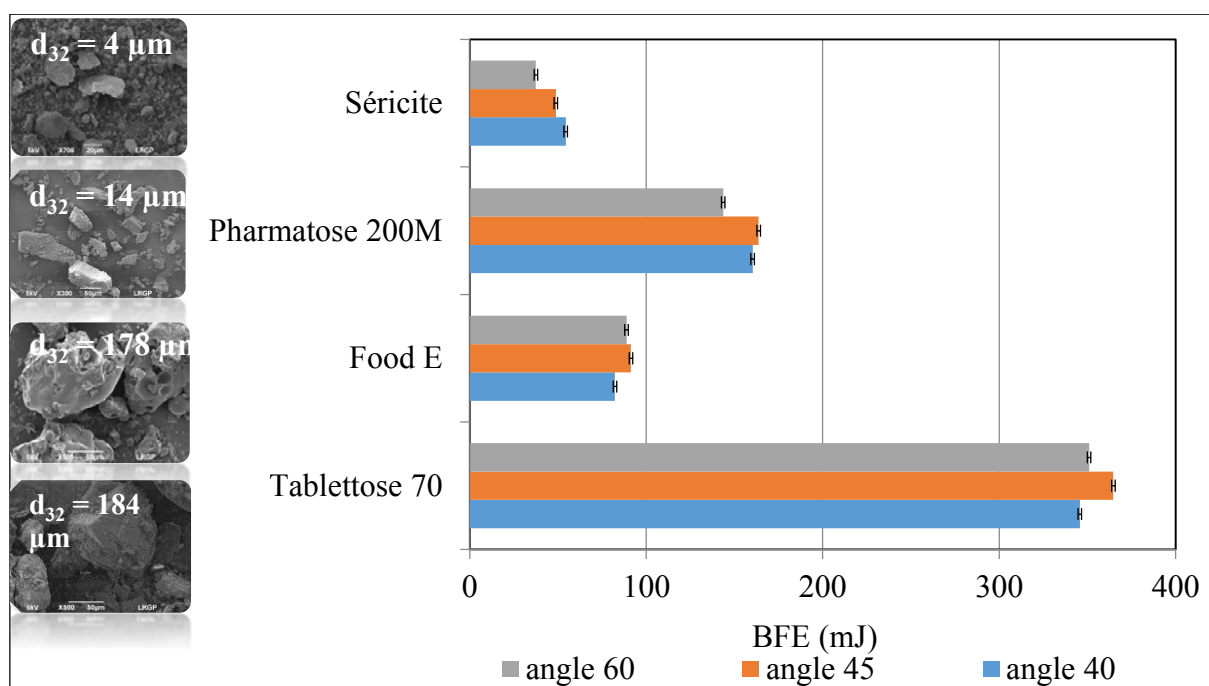


Figure III 3 : Évolution de la « BFE » en fonction de l'angle de l'hélice

Un premier résultat marquant est obtenu pour la Séricite et le Tablettose 70. D'après les mesures d'indice d'écoulement « BFE », la Séricite possède la meilleure aptitude à l'écoulement et le Tablettose 70 la moins bonne. Or, ce résultat se révèle être paradoxal. La caractérisation physique des particules de Séricite et de Tablettose 70, nous montrent clairement que la Séricite par sa texture, sa taille et sa morphologie est fortement cohésive. Dans cet exemple, le Tablettose 70 devrait théoriquement s'écouler mieux que la Séricite, or si on se réfère aux résultats de BFE obtenus à la figure III 3 le Tablettose 70 a la moins bonne coulabilité. En réalité, lorsque l'hélice pénètre dans le lit de poudre de Séricite, elle crée une cavité du fait du caractère cohésif de la poudre. La cavité formée permet alors une rotation de l'hélice sans

aucune résistance et explique donc la faible « BFE » obtenue. Encore une fois, l'interprétation des résultats est à prendre avec soin.

D'autre part, les modifications de la nature de l'hélice montrent un léger changement de la valeur de la « BFE » en fonction du changement d'angle de l'hélice. Les écarts ne sont pas importants mais restent significatifs en comparaison des incertitudes expérimentales. Manifestement, la classification de l'aptitude à l'écoulement n'est pas seulement dépendante que de la technique utilisée mais peut également être modulée pour une même technique si l'on modifie les conditions de mesure.

4 Conclusion

Afin d'évaluer la pertinence des techniques étudiées et leur caractère prédictif, nous avons sélectionné différentes poudres non-modèles, couramment utilisées en milieu industriel, qui se différencient en termes de taille, forme et rapport d'aspect. Les résultats des tests réalisés montrent clairement que la classification de la coulabilité *via* les techniques citées précédemment varie selon le test considéré. En effet, pour une même poudre le passage d'une technique d'évaluation à une autre peut se traduire par une modification voire une inversion du classement de la coulabilité des échantillons. Ce constat a principalement pour origine le fait que les poudres sont des systèmes extrêmement dissipatifs pour lesquels il est très difficile de définir des conditions aux limites et des conditions initiales.

Ainsi cette étude tend à montrer que pour améliorer le caractère prédictif de ces techniques il faut, d'une part, mieux appréhender le sens physique des divers indices d'évaluation et, d'autre part, choisir une technique sollicitant les poudres dans des conditions les plus proches possibles de la situation de mise en œuvre. En effet, la poudre est soumise à différentes opérations en industrie telle que la fluidisation, la compression ou la granulation par exemple. Dans chaque situation, la même poudre peut se comporter différemment en terme d'écoulement surtout lorsqu'il s'agit de poudres cohésives.

De ce fait, il est important d'avoir recours à différents techniques d'évaluation de la coulabilité pour donner une pertinence aux résultats obtenus. Ces derniers nécessitent d'être combinés pour obtenir une meilleure compréhension du comportement de poudres soumises à différentes opérations unitaires.

CHAPITRE IV

EVALUATION DE LA COULABILITÉ DE POUDRES : QUID DE LA PERTINENCE DU RAPPORT D'HAUSNER ?

Sommaire

1.	Introduction	119
2.	Etat de l’art de la compaction granulaire sous vibration	120
3.	Poudres et techniques utilisées.	122
4.	Résultats de l’évaluation de la coulabilité des poudres étudiées.....	122
4.1	Évaluation de la coulabilité des poudres à partir du DensiTap®	122
4.2	Evaluation de la coulabilité des poudres à partir du GranuPack®	124
4.3	Evaluation de la coulabilité des poudres à partir du « Système vibrant »	130
4.4	Comparaison des résultats de coulabilité	136
5.	Discussion générale	140
6.	Conclusion	141
7.	Références bibliographiques	143

1. Introduction

Les propriétés d'écoulement des poudres sont influencées par le niveau des contraintes appliquées au lit de poudre : conditions de consolidation, conditions de surface libre ou conditions d'aération. Cette classification sous forme de groupes de contraintes a été proposée par Leturia et al, [1]. Pour reproduire ces niveaux de contraintes, différentes techniques peuvent être utilisées :

- Lit de poudre consolidé : cellule de cisaillement de Jenike, essai de cisaillement FT4, RST-XS, compression uni-axiale, Stylcam® 100R rotary press, essai Gerristen, essai Johanson;
- Lit de poudre à surface libre : angle de repos (Granuheap®, BEP2® ...), compaction sous vibration (DensiTap®, Hosokawa®, GranuPack®), débit d'écoulement à travers un orifice (Gardco®, GranuFlow®, Flodex®...), tambour tournant (Aero-Flow®, GranuDrum®) ;
- Lit de poudre aéré : tambour tournant, essai de fluidisation (Granudrum®, le Revolution®...), lit fluidisé (FT4-test d'aération, mini-Glatt).

Différents paramètres ou indices peuvent être obtenus à partir de ces tests tels que l'angle de repos (AoR), le rapport d'Hausner (HR), l'indice de Carr (CI), la fonction d'écoulement (ff), la qualité de fluidisation (FQ), l'énergie d'écoulement (BFE) et l'indice d'aération (AI). Chacun de ces indices permet d'évaluer/quantifier l'écoulement des poudres sous différentes sollicitations mécaniques.

Le rapport d'Hausner et l'indice de Carr sont deux indices très répandus dans le domaine industriel et académique du fait de leur obtention à partir d'une mesure simple et rapide, fondés sur l'évaluation de la coulabilité d'une poudre à partir de la détermination de masses volumiques. Bien qu'ils soient mathématiquement équivalents, ces deux indices d'écoulement ont été définis à partir de deux réflexions distinctes.

Carr a avancé en 1965 le propose suivant : « il est évident que la compressibilité est une caractéristique très importante pour l'évaluation de l'écoulement...le matériau le plus compressible est le matériau le moins fluide»[2].

Introduit par Hausner en 1967 dans l'étude des poudres métalliques, le rapport d'Hausner a été décrit « comme un indicateur des conditions de friction entre particules de poudre » [3].

L'objectif de ce chapitre est de réaliser un questionnement sur le rapport d'Hausner à partir de la confrontation de trois techniques de compaction. Pour mener cette étude, une variété de poudres pharmaceutiques et alimentaires a été sélectionnée.

2. Etat de l'art de la compaction granulaire sous vibration

Un milieu granulaire qui se compacte réduit le volume qu'il occupe dans le récipient qui le contient, ce qui se traduit par une augmentation de la compacité ou encore de la masse volumique apparente du lit. La compaction granulaire possède un intérêt applicatif car elle permet par exemple de réduire le volume des matériaux lors de leur stockage ou de leur transport. De ce fait, elle a connu également un développement important en physique des milieux granulaires [4]–[6]. On retrouve deux types de procédés de compaction : la compaction uni-axiale et la compaction sous vibration. La première est qualifiée de stratégie de compaction brutale et consiste à exercer une force sur un empilement de grains. On la retrouve également sous le nom de compression uni-axiale qui consiste à augmenter à l'aide d'un piston ou d'un poinçon, la contrainte verticale sur un empilement dans une matrice rigide [7]. Cette technique peut mettre en jeu de très forts niveaux de contraintes et, dans ce cas, peut entraîner une déformation des grains. Elle est utilisée dans la plupart des procédés de fabrication de comprimés ou tablettes. La deuxième technique, la compaction sous vibration, est un procédé plus doux qui consiste à imposer des vibrations au milieu sans l'endommager. Notre étude se focalisera sur les techniques de réarrangement des particules sans déformation. On retrouvera donc essentiellement les techniques de vibration mais aussi les techniques de compression à faible pression.

Le processus de compaction des milieux granulaires sous vibration est d'un intérêt industriel dans de nombreux domaines comme le génie civil pour améliorer la qualité des sols pour la construction. En fonction des étapes du procédé dans lequel est mise en œuvre la poudre, un empilement de grains peut se trouver dans des configurations plus ou moins lâches. Dans certains cas, réussir à augmenter la compacité se révèle être une situation pratique notamment dans le stockage de matériaux afin de réduire le volume d'air avant le conditionnement et le transport des produits ou pour stabiliser le soubassement de routes. Dans d'autres cas, le phénomène de compaction est à éviter car il perturbe par exemple l'écoulement ou rend difficile la remise en suspension du produit avant son utilisation.

Les milieux granulaires vibrés sont généralement soumis à une vibration sinusoïdale de type :

$$x(t) = A_0 \cdot \sin(2\pi f \cdot t) \quad (1)$$

Où x est la position de l'objet vibré [m], A_0 l'amplitude de vibration [m], $\omega = 2\pi f$ la pulsation d'oscillation [rad.s^{-1}] et f la fréquence de vibration [Hz].

L'accélération adimensionnelle, notée Γ , est le rapport entre l'accélération maximale $A_0\omega^2$ subie par le système et l'accélération de la pesanteur g , est usuellement utilisée pour caractériser l'intensité de la sollicitation :

$$\Gamma = \frac{A_0\omega^2}{g} \quad (2)$$

La dynamique de compaction d'empilement de grains sous sollicitation a été étudiée par Knight et al.[4], Nowak et al.[5] et Philippe et al, [6] qui ont montré qu'un milieu granulaire soumis à des chocs (taps) se compacte lentement jusqu'à atteindre un état stationnaire. Ribière et al. [8] ont montré que l'état stationnaire est indépendant de l'état initial, dépendant de l'amplitude de vibration et indépendant de la fréquence de chocs. L'état stationnaire du milieu granulaire est ainsi caractérisé par un seul paramètre qui est la compacité maximale [9]. De ce fait, tout au long de ce chapitre, nous avons choisi de considérer la compacité comme paramètre variable. Elle présente, de plus, l'avantage d'être indépendante de la masse de poudre utilisée.

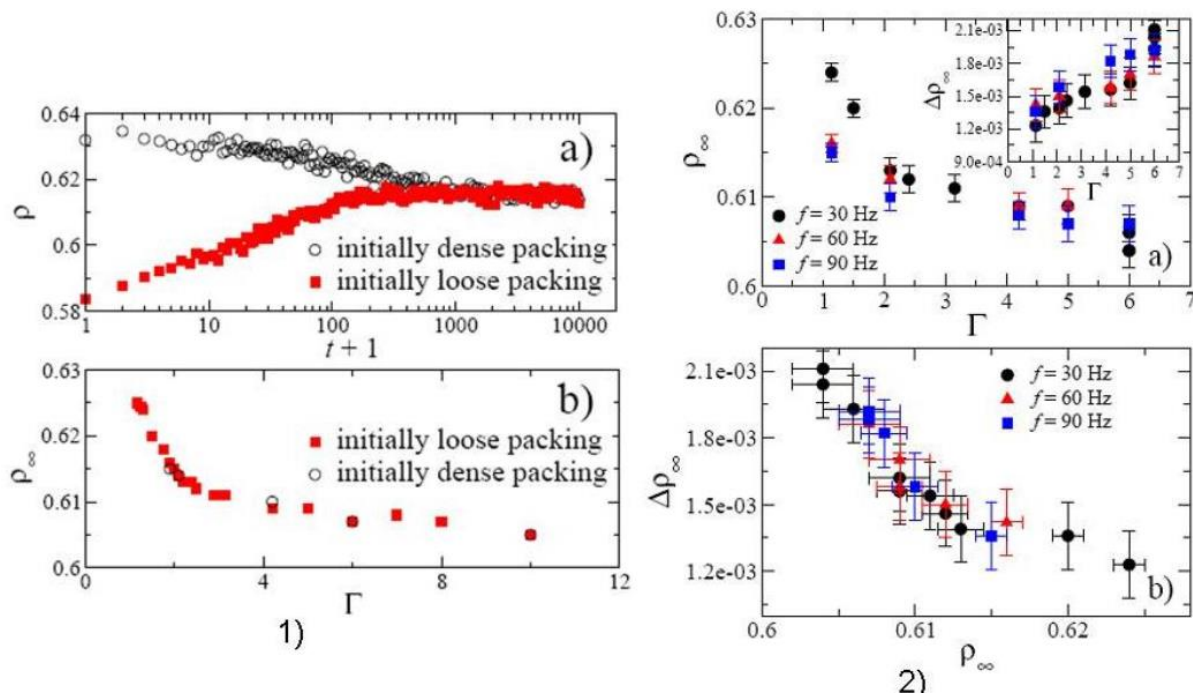


Figure IV 1 1) a) Evolution temporelle de la compacité pour une même intensité de chocs pour deux états initiaux différents. b) Compacité dans l'état stationnaire en fonction de l'intensité des chocs pour deux états initiaux différents. 2) a) Evolution de la compacité dans l'état stationnaire en fonction de l'intensité des tapes pour plusieurs fréquences de vibration. b) Fluctuations de compacité dans l'état stationnaire en fonction de la compacité.[8]

Cette rapide synthèse bibliographique sur le sujet de la compaction granulaire sous vibration montre que les matériaux granulaires utilisés, aussi bien pour les études expérimentales que théoriques, sont majoritairement des billes de verre. Cependant, bien que ces matériaux

modèles permettent d'obtenir des résultats probants, les applications visées concernent principalement des matériaux granulaires plus complexes (polydispersité, forme irrégulière, etc.). De surcroît, les industriels, rencontrent de nombreux problèmes lors de la manipulation de poudres, l'aptitude à l'écoulement de poudres réelles est donc un sujet d'intérêt. Ce chapitre présentera ainsi une étude sur la compaction sous vibration de poudres non modèles.

3. Poudres et techniques utilisées.

Neuf poudres ont été sélectionnées pour cette étude. Elles diffèrent entre elles par leur distribution de taille, forme de particules, nature chimique et l'aptitude à l'écoulement jugée à l'œil nu. On retrouve parmi ces poudres deux grades de Lactose : Tablettose 70 et Retalac ; deux grades de cellulose microcristalline (MCC) : Avicel ph 101 et Avicel ph 102 ainsi que 5 poudres alimentaires nommées Food A, Food B, Food C, Food D et la Food E. Les caractéristiques physico-chimiques de ces poudres ont déjà été exposées au chapitre 2.

Ces poudres ont été choisies dans le but d'évaluer la coulabilité à partir de la détermination du rapport d'Hausner HR. Trois dispositifs de compaction de poudre sous vibration et avec surface libres ont été testés : le traditionnel DensiTap®, le GranuPack® qui est une version automatisée du DensiTap® développée par la société belge Granutools et une technique de vibrations contrôlées à haute fréquence. La principale différence entre ces techniques est notamment liée au type de vibration utilisée. Dans le cas du DensiTap® et du GranuPack®, la vibration est générée par des chutes libres créant une onde de choc où l'amplitude du choc correspond à la hauteur de la chute libre du système. En revanche, dans le cas de notre appareil « système vibrant », la vibration est générée par une onde harmonique délivrée par un vibreur électromagnétique.

4. Résultats de l'évaluation de la coulabilité des poudres étudiées

4.1 Évaluation de la coulabilité des poudres à partir du DensiTap®

Dans le but d'étudier la sensibilité de HR en fonction de l'état initial des poudres testées, deux lots de poudre ont été sélectionnés pour leur différence de comportement en terme d'aptitude à l'écoulement, observée à l'œil nu : le Tablettose 70 qui présente un très bon écoulement et la Food A qui présente un très mauvais écoulement. Pour chacune de ces poudres, le volume initial

et le volume final ont été mesurés. Le volume final a été mesuré après 500 chocs, nombre de chocs utilisé par la littérature. La précision sur les mesures (expérimentales et instrumentales) est représentée au tableau IV 1. Toutes les données représentées correspondent à la moyenne de 15 répétitions de mesures sur 15 échantillons différents provenant d'un même lot.

La bonne répétabilité des mesures suivant la lecture du volume initial et final après compaction montre une faible sensibilité entre l'état initial de remplissage d'une colonne de poudre et les valeurs de HR obtenus (Tableau IV1). Ces résultats sont en désaccord avec ceux obtenus par Leturia et al [1], dont les travaux montrent une forte sensibilité des valeurs de HR à l'état initial de la poudre. Par ailleurs, pour nos résultats, la répétition de 3 mesures semble être suffisante pour obtenir une précision acceptable. Ainsi, dans la suite de ce chapitre toutes les valeurs de HR données correspondent à une moyenne de 3 mesures.

Tableau IV 1: Précision sur HR pour 15 et 3 répétitions pour le Tablettose 70 et la Food A.

Poudre	V ₀ (mL)	V _N (mL)	HR (15 répétitions)	V ₀ (mL)	V _N (mL)	HR (3 répétitions)
Tablettose 70	148,47 ± 0,52	129,6 ± 0,82	1,15 ± 0,01	148,33 ± 0,51	130 ± 0,83	1,14 ± 0,01
Food A	175,06 ± 0,88	138,66 ± 0,98	1,26 ± 0,02	174,66 ± 0,58	140 ± 0,00	1,25 ± 0,01

Le tableau IV 2 présente l'évaluation de la coulabilité suivant le HR obtenue à partir du DensiTap® avec $f_c = 4.16$ Hz, $A = 3$ mm et $N_{\text{final}} = 500$ chocs.

Tableau IV 2 : Evaluation de la coulabilité à partir de HR avec le DensiTap®

Poudres	HR (-)	d ₃₂ (μm)	d ₄₃ (μm)	Aptitude à l'écoulement
Tablettose70	1.14 ± 0.01	184	244	Bon écoulement
Food D	1.15 ± 0.02	102	133	Bon écoulement
Food E	1.21 ± 0.01	178	283	Assez bonne
Food C	1.22 ± 0.02	24	81	Assez bonne
Food A	1.25 ± 0.01	8	26	Assez bonne
Retalac	1.26 ± 0.02	159	229	Passable
Food B	1.28 ± 0.03	10	49	Passable
Avicel ph 102	1.31 ± 0.04	40	126	Passable
Avicel ph 105	1.44 ± 0.04	8	20	Médiocre

La revue bibliographique a montré précédemment que l'aptitude d'une poudre à s'écouler augmente avec la taille de particules [10]. Ceci est relié notamment à l'augmentation de la force gravitationnelle qui devient prépondérante par rapport aux forces inter-particulaires. Cependant, sur la base des valeurs de HR obtenues, aucune corrélation entre le HR et la taille de particules des poudres testées n'est établie.

4.2 Evaluation de la coulabilité des poudres à partir du GranuPack®

Les évolutions de la compacité des poudres en fonction du nombre de chocs pour une amplitude de 3 mm et 1 mm sont présentées respectivement en échelle linéaire et semi-logarithmique aux figures IV 2, IV 3, IV 4 et IV 5. Les barres d'erreurs indiquées sur les figures ci-dessous représentent l'erreur totale de mesure c'est-à-dire la somme des erreurs instrumentales et aléatoires (voir chapitre 2).

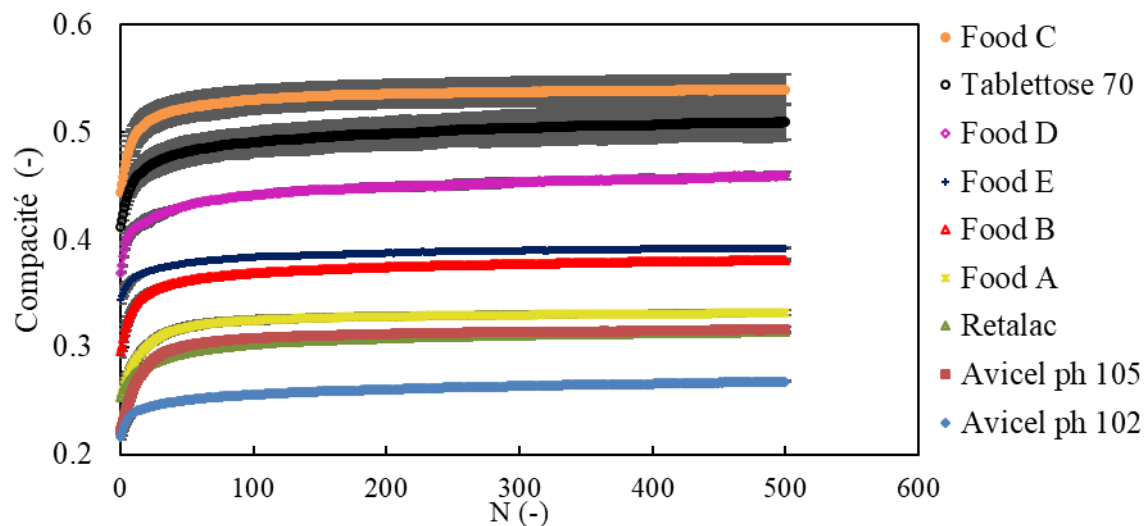


Figure IV 2 : Variation de la compacité de poudres en fonction du nombre de chocs en échelle linéaire pour $f_c = 1 \text{ Hz}$ $A = 3 \text{ mm}$ jusqu'à 500 chocs.

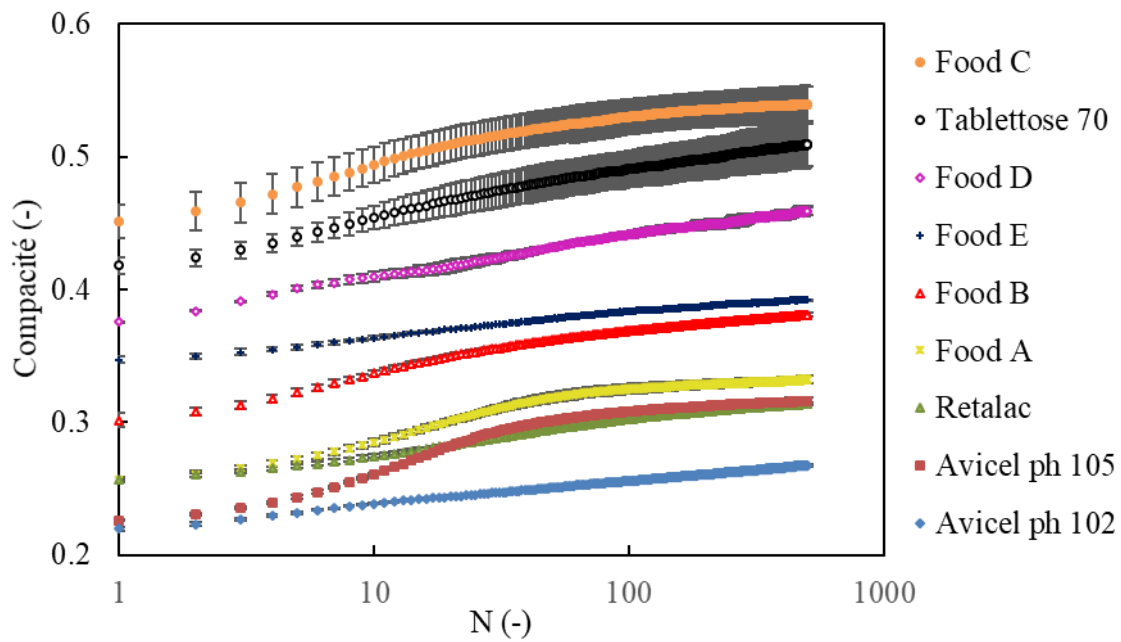


Figure IV 3 : Variation de la compacité de poudres en fonction du nombre de chocs en échelle semi-logarithmique pour $f_c = 1 \text{ Hz}$ $A = 3 \text{ mm}$ jusqu'à 500 chocs.

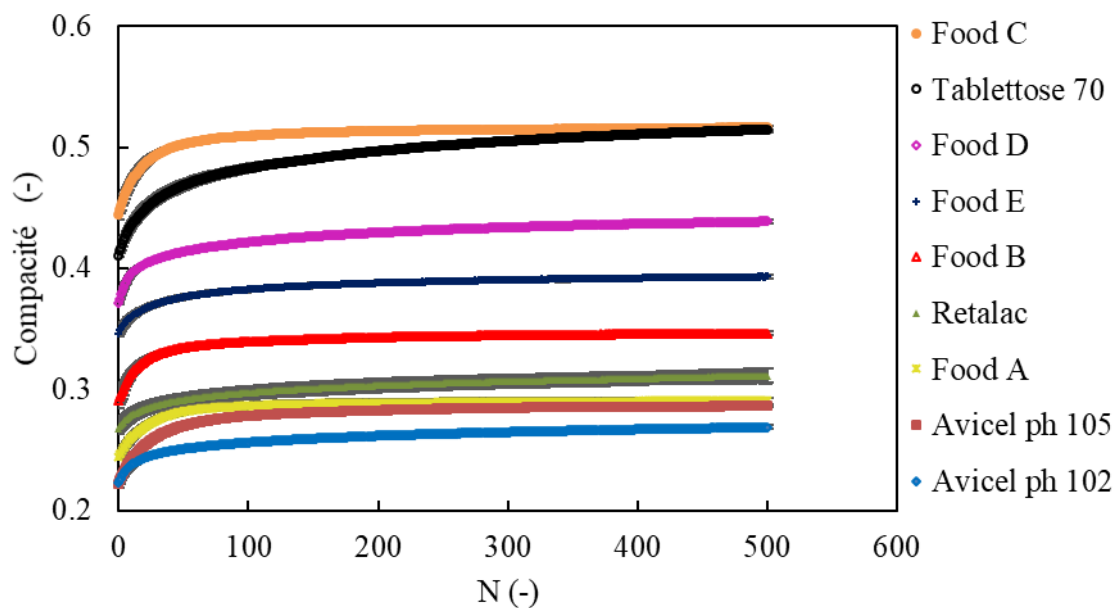


Figure IV 4: Variation de la compacité de poudres en fonction du nombre de chocs en échelle linéaire pour $f_c = 1 \text{ Hz}$ $A = 1 \text{ mm}$ jusqu'à 500 chocs.

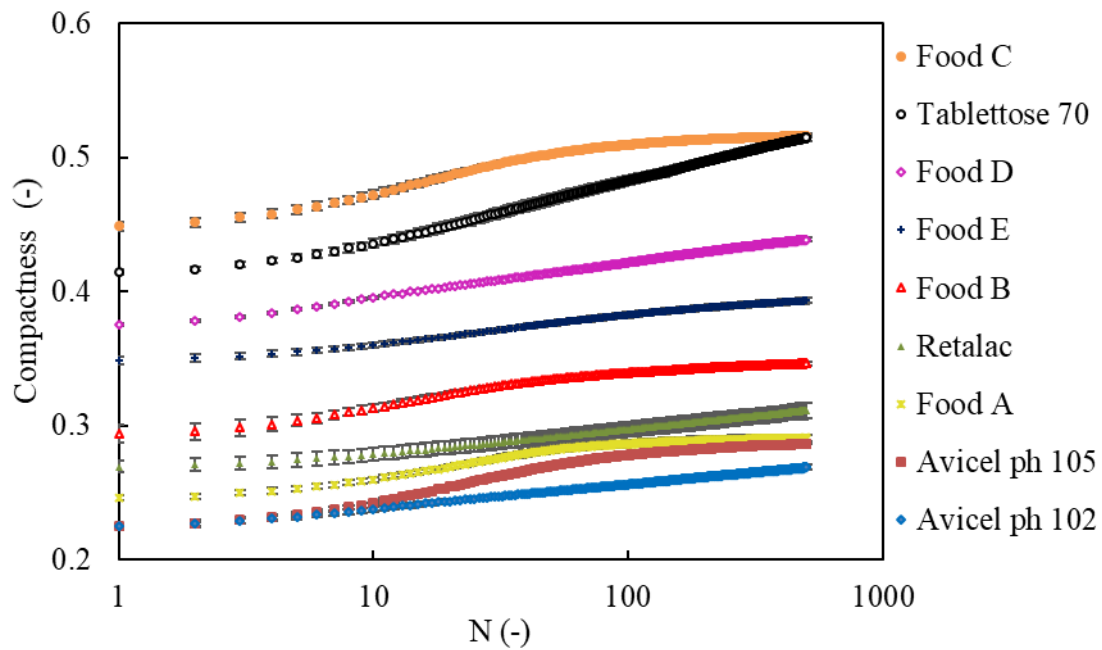


Figure IV 5 : Variation de la compacité de poudres en fonction du nombre de chocs en échelle semi-logarithmique pour $f_c = 1 \text{ Hz}$ $A = 1 \text{ mm}$ jusqu'à 500 chocs.

Comme il peut être observé à la figure IV 2 et à la figure IV 4, la compacité augmente avec le nombre de chocs appliqués à la poudre pour toutes les poudres testées, nous sommes donc dans le cas d'un empilement lâche qui se réorganise pour atteindre un état stationnaire. Le suivi de la compaction en fonction du nombre de chocs permet de visualiser plus facilement si l'état stationnaire a été atteint ou pas. La représentation des figures IV 3 et IV 5 en échelle semi-logarithmique montre que le régime stationnaire n'a pas encore été atteint pour la plupart des poudres contrairement à ce que pourrait laisser supposer la représentation linéaire.

Les tableaux IV 3 et IV 4 présentent l'évaluation de la coulabilité via le HR calculé à partir des mesures effectuées sur le GranuPack® respectivement pour une amplitude de 3 et 1 mm. Suivant la classification de la coulabilité donnée par le HR, le tableau IV 3 montre que la plupart des poudres ont une aptitude à l'écoulement passable. Par ailleurs, les résultats fournis par le tableau IV 4 montrent que toutes les poudres, excepté la poudre Food E et Avicel ph 105, ont une aptitude à l'écoulement différente de celles présentées au tableau IV 3. De ce fait, la valeur du HR semble être fortement dépendante de l'amplitude de chute libre du système.

Tableau IV 3 : Evaluation de la coulabilité des poudres à partir de HR avec le GranuPack® ($f_c = 1$ Hz, $A = 3$ mm, $N = 500$)

Poudres	HR ($A = 3$ mm)	Aptitude à l'écoulement
Food E	1.15 ± 0.02	Bonne
Food C	1.22 ± 0.01	Assez bonne
Retalac	1.24 ± 0.01	Passable
Avicel ph 102	1.24 ± 0.01	Passable
Tablettose 70	1.24 ± 0.03	Passable
Food D	1.25 ± 0.01	Passable
Food B	1.28 ± 0.02	Passable
Food A	1.31 ± 0.01	Passable
Avicel ph 105	1.42 ± 0.01	Médiocre

Tableau IV 4 : Evaluation de la coulabilité des poudres à partir de HR avec le GranuPack® ($f_c = 1$ Hz, $A = 1$ mm, $N = 500$)

Poudres	HR ($A = 1$ mm)	Aptitude à l'écoulement
Food E	1.13 ± 0.01	Bonne
Food C	1.16 ± 0.01	Bonne
Retalac	1.16 ± 0.01	Bonne
Food A	1.17 ± 0.03	Bonne
Food D	1.19 ± 0.02	Assez bonne
Food B	1.20 ± 0.03	Assez bonne
Avicel ph 102	1.21 ± 0.01	Assez bonne
Tablettose 70	1.25 ± 0.01	Assez bonne
Avicel ph 105	1.29 ± 0.02	Passable

Par la suite, nous avons modélisé les courbes précédentes pour déterminer les valeurs de compacité stationnaire C_∞ afin de déterminer une valeur de HR_∞ . Les valeurs de compacité stationnaire C_∞ ont été obtenues théoriquement pour chaque courbe de compaction expérimentale à partir de l'ajustement du modèle de Bideau (équ.14, chapitre 2, p 91). Pour toutes les poudres étudiées, il a été possible d'ajuster le modèle aux données expérimentales ($R^2 \approx 0.99$) via l'optimisation du paramètre C_∞ . Les autres variables du modèle de Bideau telles que β n'ont pas été étudiées.

Les figures IV 6 et IV 7 montrent la courbe de compaction expérimentale et celle obtenue avec le modèle pour l'Avicel ph 102 respectivement en échelle linéaire et en échelle logarithmique. La représentation logarithmique des données expérimentales, Figure IV 7, montre une légère déviation du modèle pour $N < 10$. Le modèle de compaction choisi pour cette étude a été préalablement établi pour des billes de verre [6], ainsi, la déviation observée est peut-être liée à l'utilisation, dans notre cas, de poudres plus complexes.

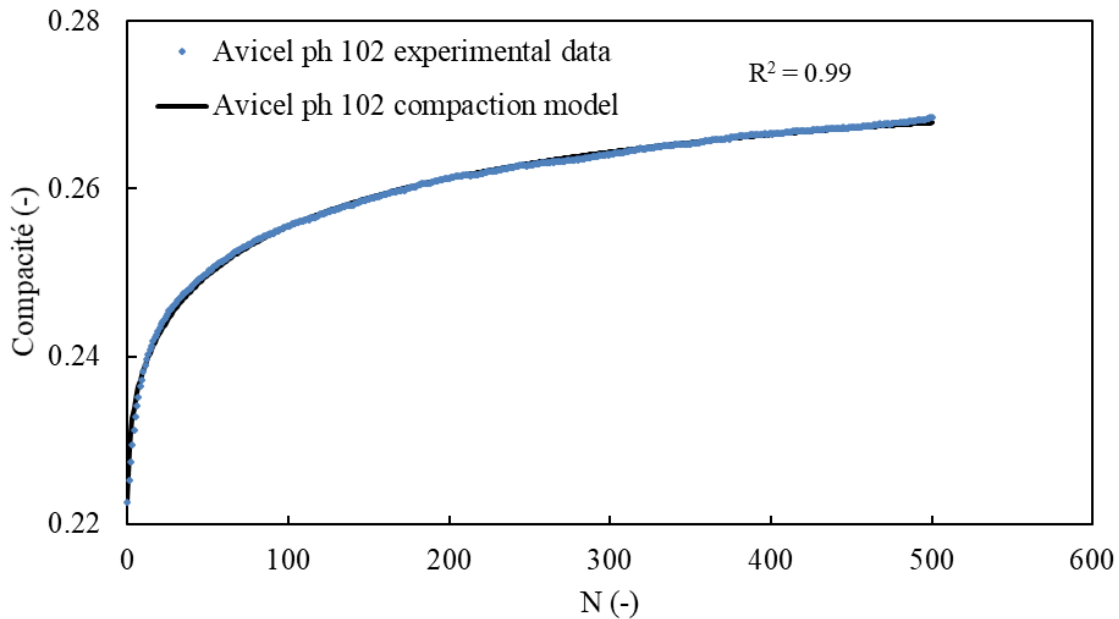


Figure IV 6 : Courbe de compaction de l'Avicel ph 102 et sa courbe d'ajustement en échelle linéaire ($f_c = 1$ Hz, $A = 3$ mm, $N = 500$)

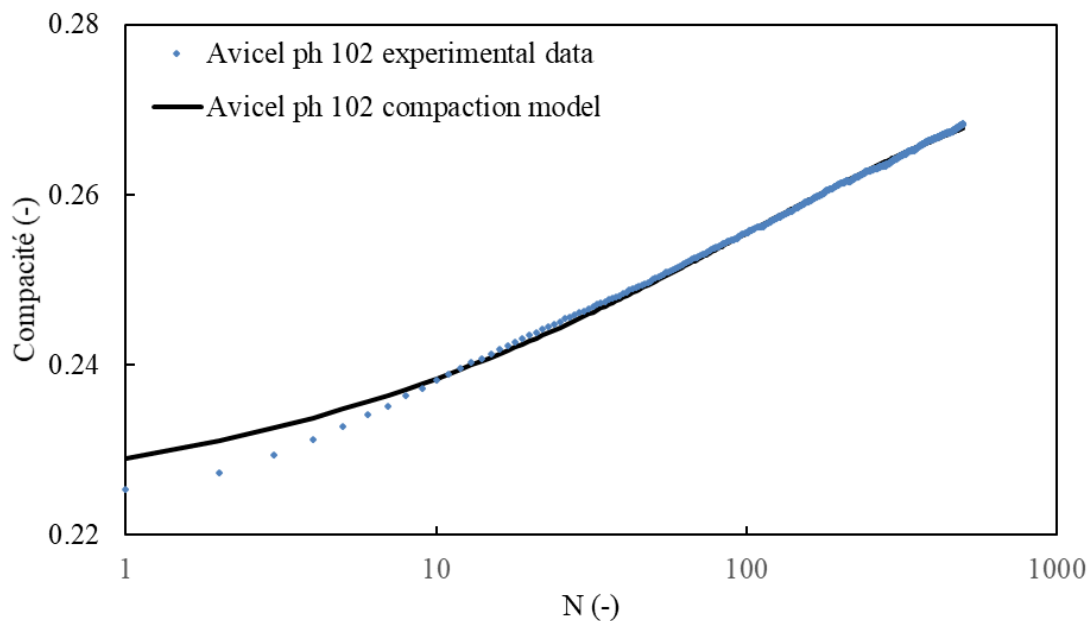


Figure IV 7: Courbe de compaction de l'Avicel ph 102 et sa courbe d'ajustement en échelle semi-logarithmique ($f_c = 1$ Hz, $A = 3$ mm, $N = 500$).

La comparaison entre les valeurs de HR et HR_{∞} est présentée à la figure IV 8. Pour la plupart des poudres, des valeurs similaires de HR ont été obtenues, qu'elles soient calculées à partir de $C_{N=500}$ ou de C_{∞} pour une amplitude A fixée. Ceci implique que l'utilisation de 500 chocs pour évaluer le HR est un bon choix en accord avec les recommandations de la littérature [11]. La figure IV 1a) présentée précédemment est également en accord avec nos constatations.

La figure IV 8 permet de mieux appréhender l'étroite dépendance de HR à l'amplitude de la chute libre lors de la réalisation de la mesure. La plupart des poudres étudiées présentent en effet une classification de l'aptitude à l'écoulement différente lorsque l'amplitude de chute libre change. On remarque également selon la figure IV 8 que la diminution de l'amplitude A donne des valeurs de HR plus faibles et donc l'écoulement est perçu comme étant amélioré. Les questions qui peuvent être soulevées sont les suivantes : une amplitude de $A = 1$ mm est-elle suffisante pour permettre une compaction totale des poudres? Une amplitude de $A = 3$ mm met-elle la poudre dans une dynamique d'aération expliquant ainsi l'obtention de valeurs de HR élevées ? Aussi, un balayage en amplitude permet-il de mettre en lumière les limites d'un appareil à amplitude fixe tel que le Densitap® ? Ces questions constituent, dans la suite de ce chapitre, une piste phare de la contribution du système vibrant à la compréhension des limites d'utilisation des techniques standard.

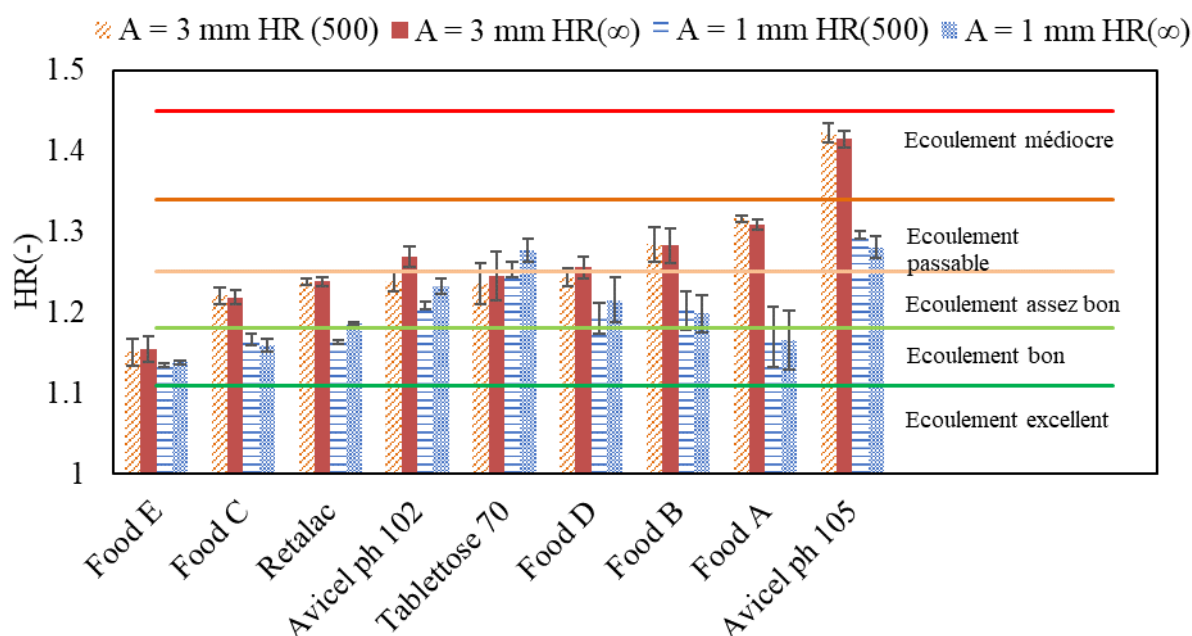


Figure IV 8 : Classification de la coulabilité des poudres suivant le HR obtenu à $f_t = 1$ Hz, $A = 1$ mm et $A = 3$ mm à partir de $C_{N=500}$ et C_{∞} .

4.3 Evaluation de la coulabilité des poudres à partir du « Système vibrant »

Les courbes présentant l'évolution de la compacité des poudres étudiées en fonction de l'amplitude de vibration pour une fréquence de vibration $f = 30$ Hz et pour une masse de poudre $m = 30$ g sont présentées à la figure IV 9. Toute la gamme d'amplitude de vibration n'a pas été explorée pour toutes les poudres car pour certaines le phénomène de décompaction n'a pas permis de donner des mesures fiables. D'après la figure IV 9, la réorganisation est similaire pour toutes les poudres étudiées avec une variation de compacité ΔC comprise entre 0,06 et 0,11. Les deux poudres de cellulose microcristalline (Avicel ph 102 et Avicel ph 105), bien que de tailles différentes, présentent une aptitude à la compaction semblable alors que les poudres de lactose, ayant une distribution de taille similaire, présentent un comportement très différent à la compaction. La poudre de Retalac, liant sec co-traité, présente ainsi une plus faible compacité que le Tablettose 70, ce qui peut être attribué à la présence d'hypromellose et de particules de tailles irrégulières et donc ces derniers pourraient être à l'origine d'un empilement de particules de Retalac plus lâche. La poudre Food C et la poudre Food D présentent les compacités les plus élevées. Le comportement des poudres alimentaires à la compaction varie très fortement notamment en raison de la différence de taille, de forme ou de compositions chimiques des poudres.

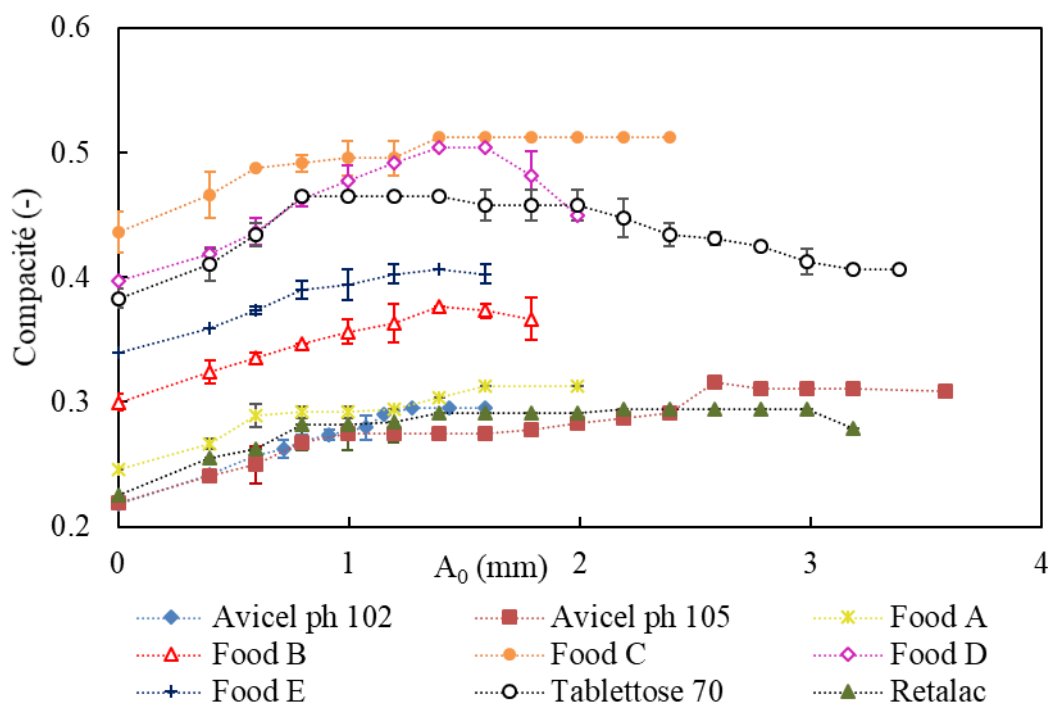


Figure IV 9 : Variation de la compacité en fonction de l'amplitude pour toutes les poudres étudiées ($f = 30$ Hz).

De façon générale, toutes les poudres étudiées atteignent une compaction maximale durant la compaction sous vibration. Cependant, certaines poudres comme la poudre Food D et le

Tabletose 70 subissent une décompaction assez lente après avoir atteint leur état maximal de compaction (lorsque l'amplitude de vibration augmente). Ce processus de décompaction lent est conjoint à l'apparition d'une dynamique de convection visible au voisinage de la paroi latérale. Pour les poudres telles la Food B et la Food E, la décompaction se produit d'une manière explosive donnant lieu à la formation d'un nuage de poudre qui rend difficile, voire impossible la lecture du volume.

Le comportement des poudres soumises à un processus de compaction/décompaction sous vibrations en conditions de surface libre du lit de poudre peut être schématisé comme indiqué sur la figure IV 10. Trois régions peuvent être observées et décrites :

- La région I correspond à l'étape de compaction : Le volume du lit de poudre décroît fortement lorsque l'amplitude des vibrations augmente. Au cours de cette première étape de compaction, un réarrangement des particules de poudre se produit lorsque l'énergie fournie au lit de poudre permet de vaincre les forces inter-particulaires.
- La région II correspond à la compaction maximale : Aucune évolution du volume du lit de poudre n'est observée. On observe donc un état de compaction constant. Cette région peut être interprétée comme l'état maximal de compaction du lit de poudre. Dans cette région, la poudre a un comportement semblable à celui d'un solide.
- La région III correspond à la décompaction : On observe dans cette région une transition entre un comportement solide et un comportement fluide. Cette transition commence par une dynamique de convection générant une auto-aspiration d'air dans le lit de poudre. Les phénomènes conjoints entre l'auto-aspiration d'air et l'augmentation de l'intensité des vibrations induisent la décompaction.

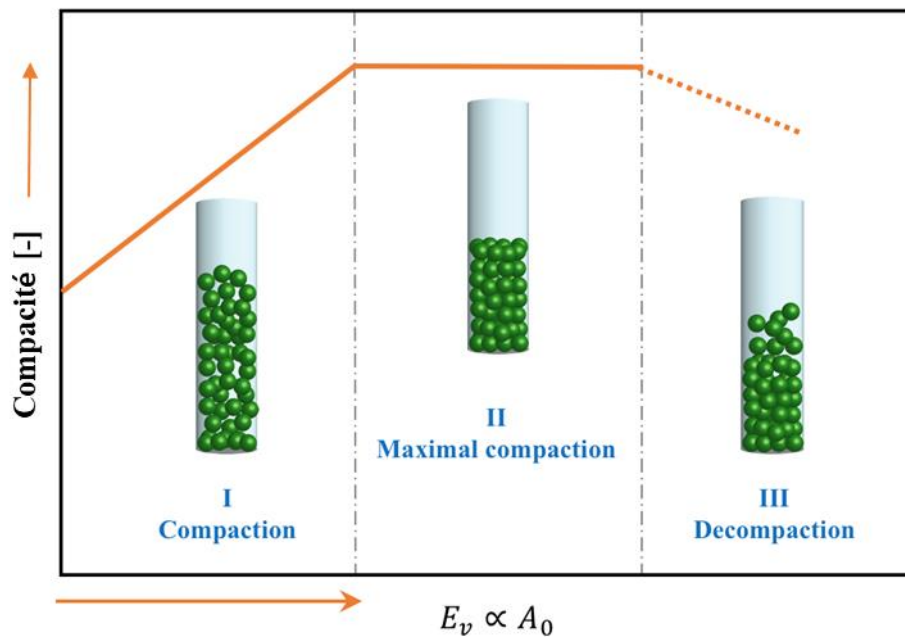


Figure IV 10 : Représentation schématique du comportement de poudre lors de la compaction en fonction de l'énergie injectée au lit de poudre.

Les figures IV 11, IV 12 et IV 13 présentent respectivement l'évolution de HR fonction de l'amplitude de vibration pour les poudres de cellulose microcristalline, les poudres de lactose et les poudres alimentaires. Le HR a été calculé à partir du volume apparent obtenu pour chaque amplitude de vibration appliquée au lit de poudre rapporté au volume final c'est-à-dire le volume apparent le plus faible obtenu après le processus de compaction. Pour toutes ces figures, le HR a été représenté jusqu'à ce que le lit de poudre commence à subir le phénomène de décompaction. En effet, au moment de la décompaction les mesures ne sont plus fiables et donc on a choisi de ne pas les représenter. Par ailleurs, le HR étant utilisé comme indice de compaction, il ne serait pas cohérent de l'utiliser pour représenter la décompaction d'une poudre.

Suivant la classification donnée par le HR, les poudres de cellulose microcristalline peuvent avoir un écoulement assez bon, un écoulement passable jusqu'à un écoulement mauvais en fonction de l'amplitude de vibration fournie à l'échantillon de poudre. La coulabilité de l'Avicel ph 105 est moins bonne que celle de l'Avicel ph 102 pour $A > 1$ mm, ceci peut être relié à la différence de la distribution de taille de particules [12]. Toutefois, l'aptitude à l'écoulement est très dépendante de l'amplitude de vibration. Il en découle que pour les faibles amplitudes de vibration ($A_0 < 1,6$ mm), l'Avicel ph 105 a une meilleure aptitude à l'écoulement que celle de l'Avicel ph 102. Lorsqu'on augmente l'amplitude de vibration ($A_0 > 1,6$ mm), l'Avicel ph 102

commence à atteindre un état stationnaire alors que l'Avicel ph 105 continue à se compacter. D'après la classification de Geldart, les poudres cohésives ont une valeur de HR plus grande que 1,4 [13]. Ainsi, la cohésivité de l'Avicel ph 105 peut expliquer pourquoi même à forte amplitude de vibration, l'Avicel ph 105 continue à se compacter (la figure IV 11). A partir d'une amplitude $A = 2,6$ mm, les mesures de volumes ne sont plus fiables potentiellement liées au phénomène de décompaction.

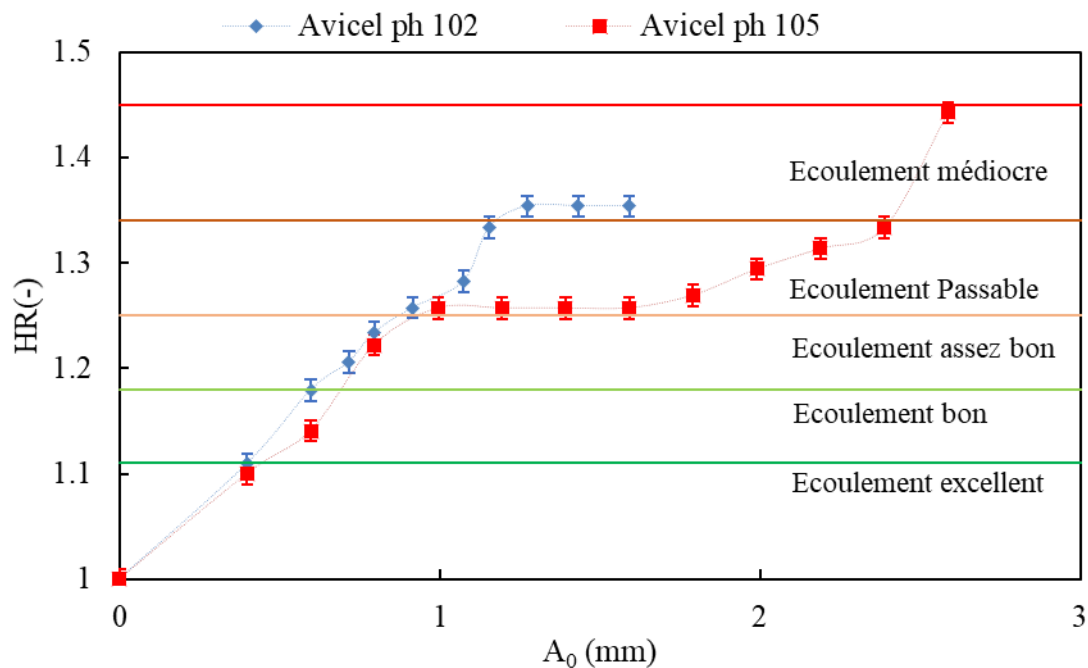


Figure IV 11: Variation de HR en fonction de l'amplitude de vibration pour les poudres MCC

Pour les poudres de lactose, la classification de HR montre que la poudre de Tablettose 70 a une meilleure aptitude à l'écoulement que la poudre de Retalac (figure IV 12). La gamme d'amplitude de vibration pour obtenir une valeur de HR constante diffère pour le Tablettose 70 ($0,8 < A_0 \text{ (mm)} < 1,4$) et le Retalac ($1,5 < A_0 < 3$). De plus, le Tablettose 70 subit le phénomène de décompaction à de plus faibles amplitudes de vibration que le Retalac, suggérant que les particules de Retalac présentent de plus fortes interactions inter-particulaires (figure IV 12).

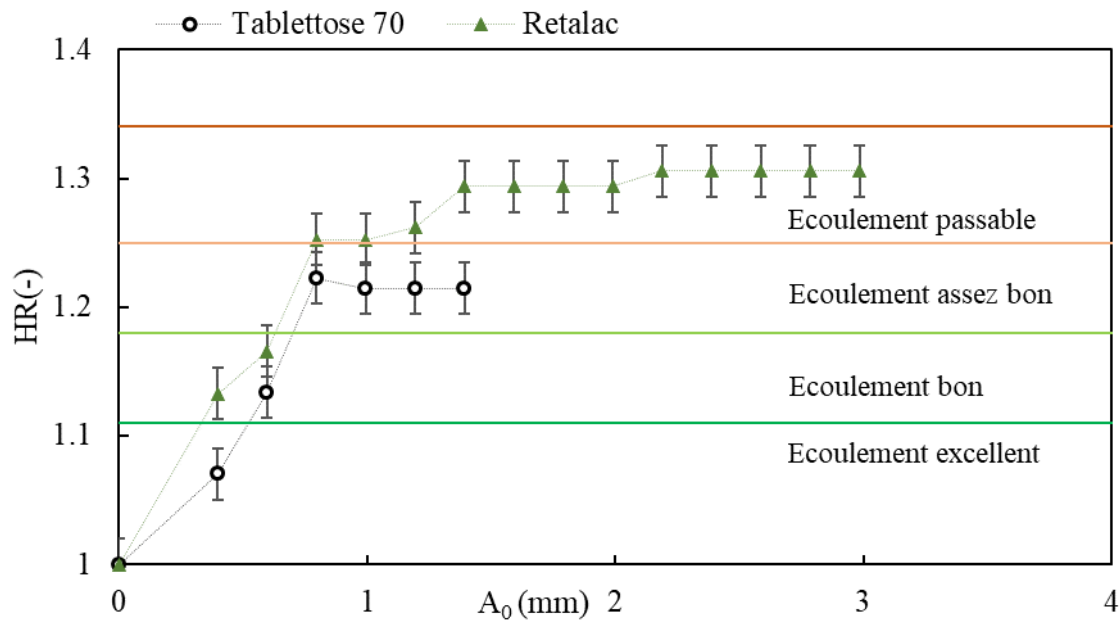


Figure IV 12 : Variation de HR en fonction de l'amplitude de vibration pour les poudres de lactose

L'aptitude à l'écoulement des poudres alimentaires selon la classification de HR montre que la poudre Food E ainsi que la poudre Food C ont une assez bonne aptitude à l'écoulement alors que les poudres Food A, Food B et Food D ont une aptitude à l'écoulement passable. On constate que toutes les poudres alimentaires continuent à se compacter après une amplitude de vibration $A_0 > 1$ mm. Si on compare ces résultats avec les constats faits sur la figure IV 8, une amplitude $A=1$ mm ne permet pas encore d'atteindre l'état stationnaire des poudres alimentaires et explique ainsi les faibles valeurs de HR obtenues pour $A=1$ mm à ceux de $A=3$ mm.

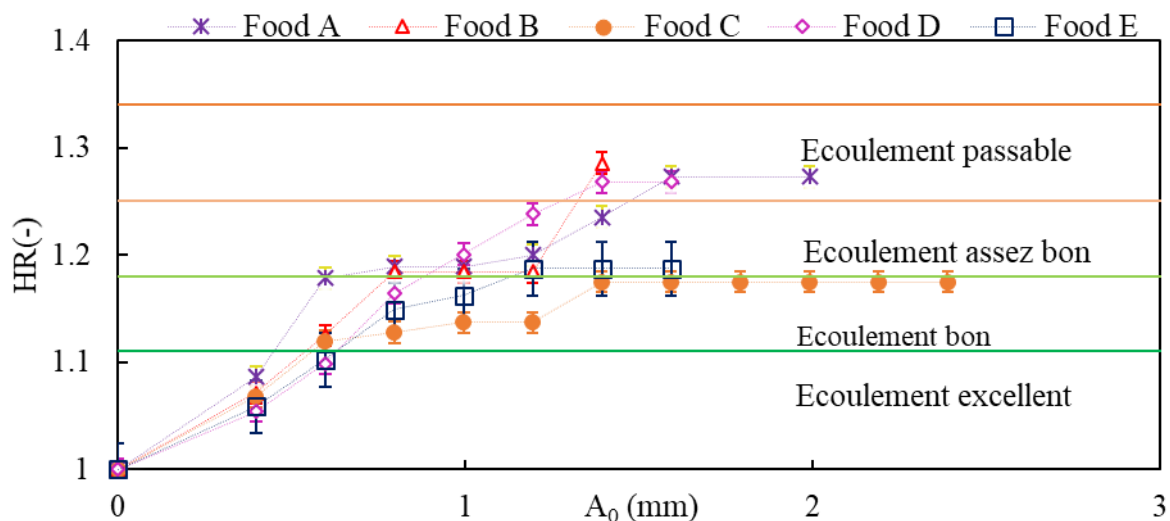


Figure IV 13 : Variation de HR en fonction de l'amplitude de vibration pour les poudres alimentaires

Pour une fréquence de vibration donnée, l'amplitude est la variable qui permet de contrôler la quantité d'énergie fournie au lit de poudre. Calculée à partir de l'éq(18) du chapitre 2, cette

énergie de vibration sera suffisante, ou pas, pour permettre au lit de poudre de s'élever puis retomber en induisant la réorganisation des particules.

Ainsi, la figure IV 14 présente l'évolution de HR en fonction de l'énergie fournie à la poudre. Lorsque le lit de poudre est au maximum de son état de compaction, une valeur maximale de HR est obtenue. Cette valeur maximale obtenue, dans des conditions de surface libre du lit de poudre, est nommée dans notre travail « Rapport d'Hausner ultime (HRu) » et correspond à la compacité maximale d'une poudre. Le HRu est de ce fait une caractéristique intrinsèque à la poudre qui peut être utilisée pour comprendre, voire pour quantifier, d'une manière assez simple, le rôle des forces inter-particulaires dans l'aptitude d'une poudre à s'écouler.

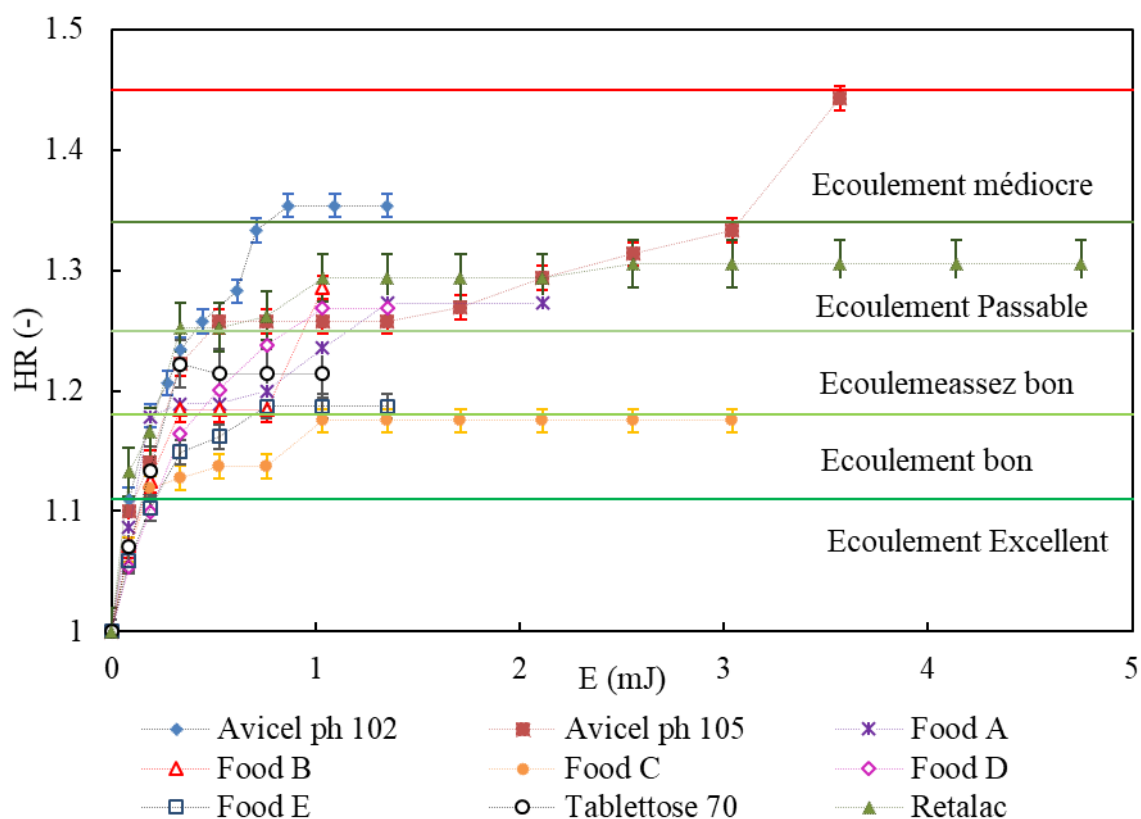


Figure IV 14 : Variation de HR en fonction de l'énergie de vibration

Dans les applications industrielles, les vibrations sont utilisées avec la fluidisation dans le but de vaincre les problèmes de cohésion de poudres [14], [15]. La quantification de l'énergie de vibration nécessaire pour compacter un lit de poudre ou pour le décompacter, sous conditions de surface libre serait donc d'un grand intérêt dans la manipulation des poudres, des opérations de transport et de vidange en contexte industriel.

4.4 Comparaison des résultats de coulabilité

La compilation des valeurs de HR obtenues avec les trois techniques de compaction utilisées dans ce travail ont été regroupées dans le tableau IV 5. Pour plus de simplicité, nos comparaisons de HR ont été faites à partir des résultats de chute libre obtenus à 3 mm pour le DensiTap® et le GranuPack® et ceux obtenus avec le système vibrant en utilisant comme référence le HR_U.

Tableau IV 5: Rapport d'Hausner obtenus à partir du DensiTap®, GranuPack® ($A = 3$ mm) et système vibrant.

Poudres	HR (-) DensiTap®	HR _∞ (-) GranuPack®	HR _U (-) Vibratory device
Tablettose70	1.14 ± 0.01	1.25 ± 0.03	1.21 ± 0.02
Food D	1.15 ± 0.02	1.27 ± 0.01	1.27 ± 0.01
Food E	1.22 ± 0.01	1.14 ± 0.02	1.19 ± 0.01
Food C	1.22 ± 0.02	1.20 ± 0.01	1.18 ± 0.01
Food A	1.25 ± 0.01	1.31 ± 0.02	1.27 ± 0.01
Retalac	1.26 ± 0.02	1.24 ± 0.01	1.31 ± 0.02
Food B	1.28 ± 0.03	1.28 ± 0.02	1.29 ± 0.02
Avicel ph 102	1.31 ± 0.04	1.27 ± 0.01	1.35 ± 0.01
Avicel ph 105	1.41 ± 0.04	1.41 ± 0.01	1.44 ± 0.01

Pour faciliter l'analyse du tableau IV 5, deux figures ont été ajoutées, la figure IV 15 et la figure IV 16. La figure IV 15 montre les valeurs de HR obtenues avec le DensiTap® et le GranuPack® : pour 9 poudres étudiées, seulement 5 poudres ont statistiquement les mêmes valeurs de HR. Le Tablettose 70, la Food A, la Food D et la Food E présentent une classification de la coulabilité nettement différente, ce qui paraît surprenant car les deux techniques semblent être très proches.

En effet, les deux systèmes sont à chute libre et provoquent donc la compaction par l'impact du lit de poudre et de son contenant sur la surface du système permettant la propagation d'une onde de choc dans le lit de poudre. Malgré l'utilisation d'amplitudes de chute libre similaires pour les deux appareils DensiTap® et GranuPack®, il est possible, voire logique de présumer que l'énergie fournie au lit de poudre est différente car elle est dépendante de l'appareil utilisé, de la nature de la surface d'impact (Téflon pour DensiTap® et acier pour GranuPack®). Dans cette

perspective, d'après la figure IV 15, il semble que le GranuPack® fournisse plus d'énergie au système mais afin de conclure clairement, il serait nécessaire de quantifier précisément la quantité d'énergie fournie aux échantillons de poudre. Un autre point critique pouvant expliquer ces différences de HR est sans doute la présence d'un « diabolo » au niveau de l'appareil GranuPack®. Ce « diabolo » déposé à la surface du lit de poudre est utilisé dans le but de mesurer la hauteur du lit de poudre après chaque choc à l'aide d'un capteur de hauteur. La présence de ce diabolo peut modifier le réseau de contraintes à l'intérieur de la colonne de poudre dont la surface n'est alors pas totalement libre et peut, de ce fait, impacter la réorganisation des particules de poudre et finalement la valeur de HR obtenue. N'ayant pas pu évaluer l'effet de la présence ou non du diabolo, pour éviter de fausses interprétations nous avons choisi de ne pas comparer les valeurs obtenues avec le GranuPack® à celles obtenues avec le système vibrant.

La figure IV 16 présente la comparaison entre les valeurs de HR obtenus avec le système vibrant (HR_U) à celles obtenues avec le DensiTap® (HR). Les valeurs de HR obtenues avec le système vibrant sont presque toutes plus élevées ou similaires à celles obtenues avec le DensiTap®. Ces résultats valident nos constats montrant que le HR_U correspond à l'état maximal de compaction. Ainsi, l'énergie fournie au lit de poudres durant un déplacement harmonique permet d'atteindre des valeurs plus élevées de compacité avec un appareil comme le système vibrant que celles obtenues à une amplitude de chute libre fixe comme le DensiTap®.

Dans le cas des poudres Food E et Food C, les valeurs de $HR_{DensiTap®}$ sont légèrement plus élevées que celles de HR_U . Ces deux exceptions peuvent être attribuées à la bonne aptitude à l'écoulement de ces poudres comme vu à la figure IV 14. En effet, lors de l'augmentation de la vibration, à énergie élevée et juste avant le phénomène de décompaction, l'aération peut prendre place empêchant le système d'atteindre l'état maximal de compaction. Ainsi, de par leur faible capacité à se tasser, il résulte qu'une évaluation de la coulabilité des poudres à bon écoulement ne peut se faire à partir de techniques de compaction.

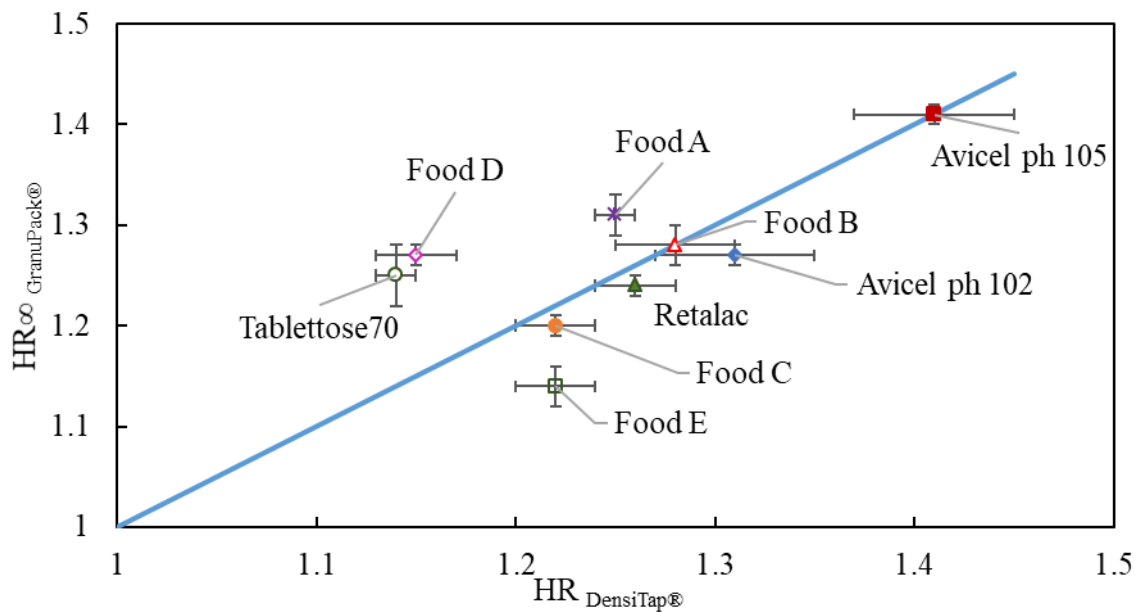


Figure IV 15: Comparaison de $HR(\infty)$ obtenu avec le GranuPack® et $HR (A = 3 \text{ mm})$ obtenu avec le DensiTap®

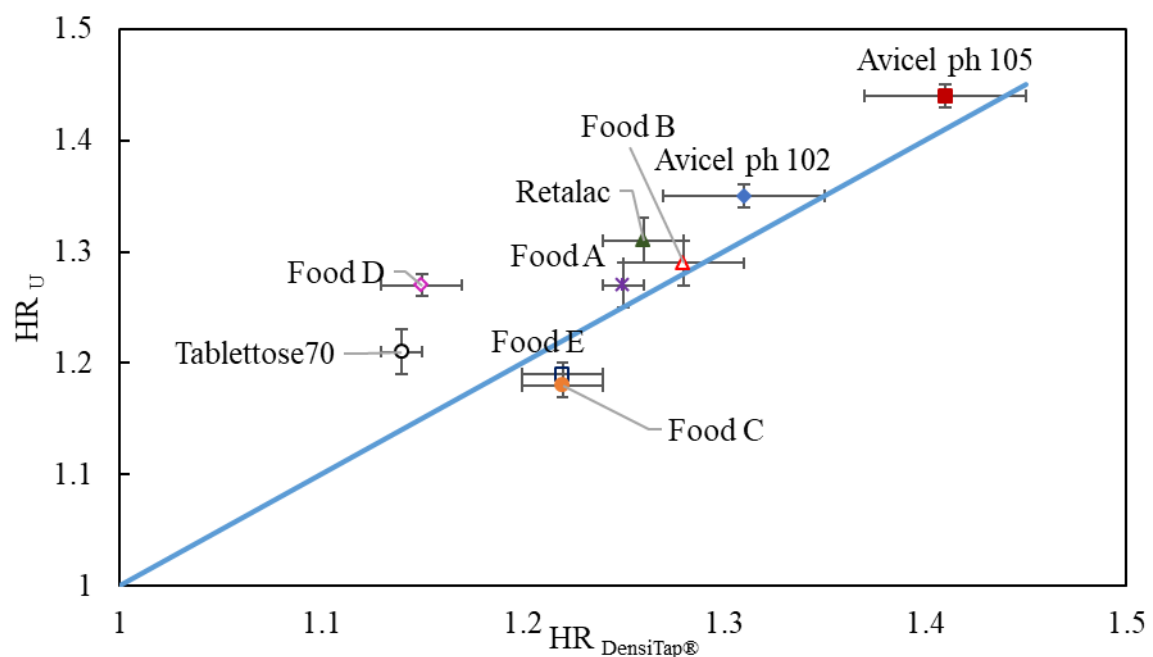


Figure IV 16 : Comparaison de HR_u obtenu avec le système vibrant et $HR (A = 3 \text{ mm})$ obtenu avec le DensiTap®

Par la suite, nous avons tenté de corréler les valeurs de HR obtenues avec les trois techniques étudiées aux tailles de particules et aux masses volumiques pycnométriques. La masse moyenne de particule permet de coupler la taille et la masse volumique de la particule. Pour ce faire, nous avons représenté l'évolution de HR en fonction de la masse moyenne d'une particule. D'après les figures IV 17, IV 18 et IV 19, aucune corrélation entre le HR et la masse de particule n'a été observée. Les différences de valeurs de HR obtenues ne peuvent donc pas être expliquées par des différences de taille et de masse volumique pycnométrique.

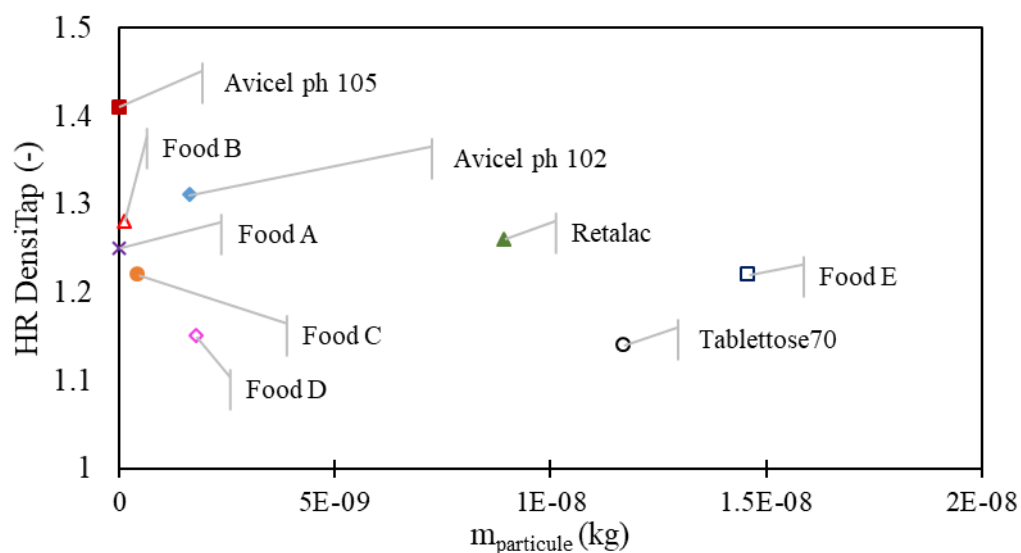


Figure IV 17: Variations de $HR_{\text{DensiTap}}^{\circledR}$ en fonction de la masse d'une particule.

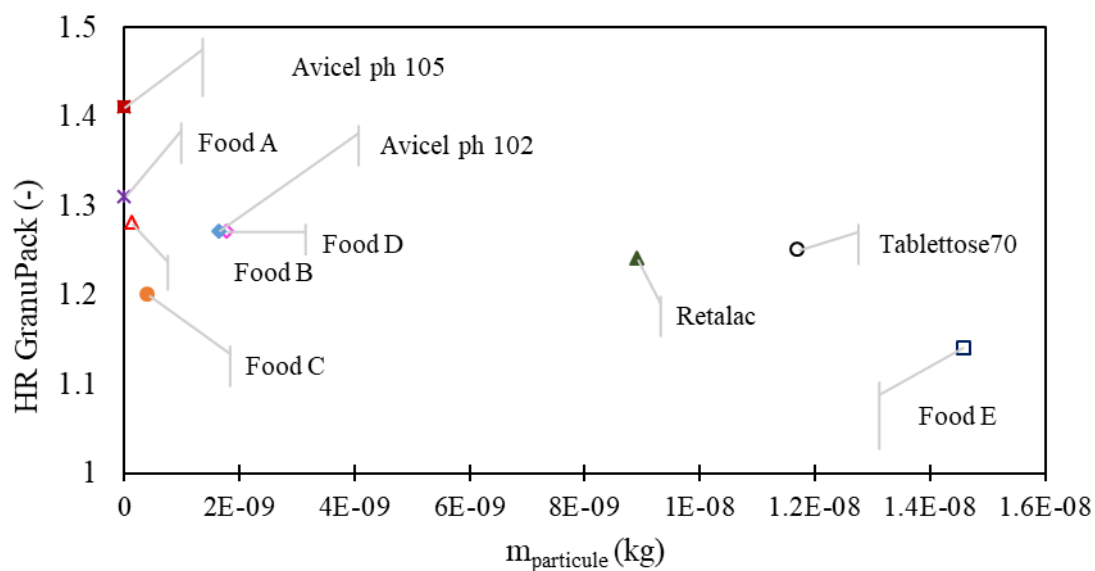


Figure IV 18 : Variations de $HR_{\text{GranuPack}}^{\circledR}$ en fonction de la masse d'une particule

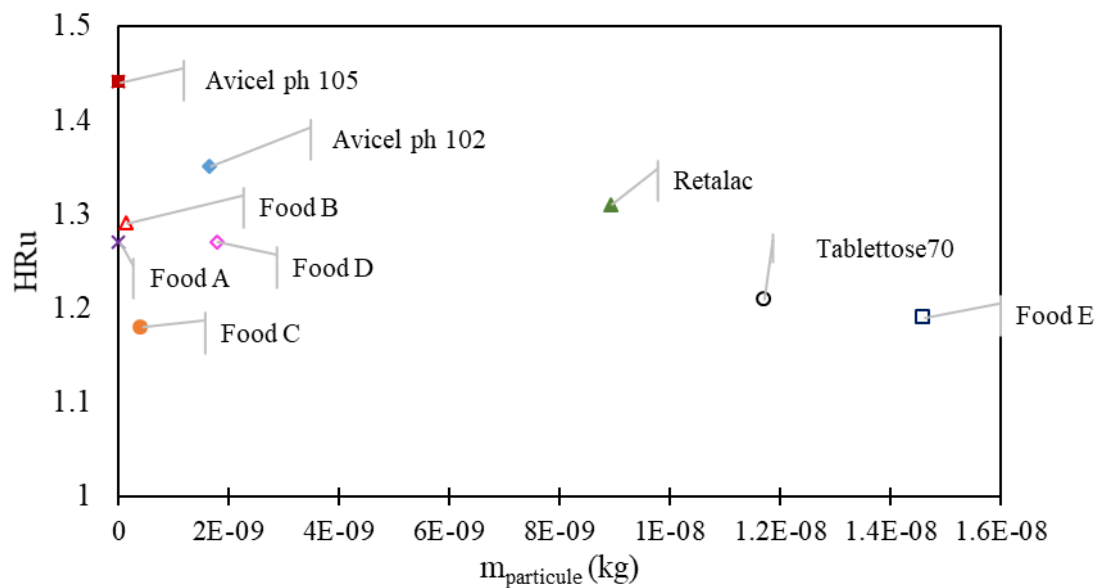


Figure IV 19 : Variations de HR_U en fonction de la masse d'une particule

5. Discussion générale

L'étude de la coulabilité de poudres métalliques ou de billes de verre en utilisant les masses volumiques apparentes tassées et aérées a été réalisée dans de nombreux travaux [3], [13], [16]. Cependant, lorsqu'on se réfère à des échantillons plus complexes, tels que les poudres organiques dans notre cas, de nombreuses limitations apparaissent lors de l'utilisation de HR pour évaluer leur aptitude à l'écoulement. On compte parmi elles, la faible reproductibilité des mesures [1], [17]. Cependant, dans le cadre de cette étude, la faible reproductibilité des mesures n'a pas été constatée (figure IV 8 et figure IV 14).

L'évaluation de la coulabilité des poudres en utilisant un critère tel que le HR implique la maîtrise de plusieurs paramètres, l'un d'entre eux est lié aux différentes manipulations de la poudre, par exemple les différentes contraintes mécaniques subies lors du conditionnement des échantillons au sein des appareils de caractérisation. De plus, au cours des mesures, la forte influence des paramètres dynamiques tels que l'amplitude et la fréquence de vibration sur les valeurs de HR a été montrée. Les appareils classiques de compaction sous vibration tels que le DensiTap® ($A = 3 \text{ mm}$ et $f_c = 4,16 \text{ Hz}$) et le GranuPack® ($A = 1 \text{ ou } 3 \text{ mm}$, $f_c = 1 \text{ Hz}$) fournissent une énergie de vibration fixe aux échantillons de poudre. Si cette énergie n'est pas suffisante pour permettre une réorganisation notable des particules alors la valeur de HR obtenue ne sera pas représentative de l'aptitude à l'écoulement des poudres.

Plus de 50 ans après la parution de sa publication [3], la réflexion d'Hausner reste valide. Ses propos sont les suivants : Durant la vibration, les particules de poudres sont forcées à sauter et de ce fait à perdre le contact entre elles pendant un laps de temps. Durant ce laps de temps, il n'y pas de friction entre particules. Il en découle une possibilité de réarrangement des particules et donc de compaction [3]. Ce qui n'a pas été pris en compte est la quantité d'énergie nécessaire pour permettre le saut et le réarrangement des particules ». Dans notre étude, ce que l'on définit par HR_U , est le rapport de masses volumiques permettant d'avoir un réarrangement/compaction maximal(e). Ce rapport HR_U , qui ne correspond pas à la déformation plastique des particules, est par conséquent **une caractéristique intrinsèque de la poudre c'est-à-dire indépendante de l'appareil utilisé**. Ce rapport ne peut être obtenu qu'en soumettant les particules à une énergie maximale quantifiable permettant d'atteindre une réorganisation maximale des particules. Il en résulte que le HR_U peut refléter dans une certaine mesure la force de cohésion entre particules et peut apporter donc une meilleure compréhension de la coulabilité des poudres.

6. Conclusion

Depuis plusieurs décennies, le rapport d'Hausner est très populaire pour évaluer la coulabilité des poudres, du fait de la rapidité et la simplicité de sa détermination, en dépit des limitations associées. Dans le but d'étudier la cohérence de HR avec l'écoulement, trois techniques de compaction sous vibration ont été utilisées. Différents types de poudres issues des domaines pharmaceutique et alimentaire ont été examinées.

L'évaluation de HR avec le DensiTap®, GranuPack® et notre système vibrant a montré à quel point les valeurs de HR peuvent être modifiées en fonction des paramètres dynamiques utilisés. L'amplitude et la fréquence de vibration mais également la nature des matériaux constitutifs des appareils de caractérisation semble être responsable des variations de valeurs de HR en raison des variations d'énergie associées. De ce fait avec le système vibrant, une nouvelle approche a été proposée pour évaluer la coulabilité d'une poudre en utilisant le HR basée sur l'énergie fournie au lit de poudre.

Au vu des résultats obtenus, de nombreux points sont à souligner :

- La valeur de HR dépend étroitement de l'énergie fournie au système qui peut se définir en fonction de l'appareil utilisé et des conditions expérimentales telles que l'amplitude, la fréquence de vibration et la nature des matériaux constitutifs des appareils.
- L'énergie fournie au système va permettre, ou pas, la réorganisation maximale des particules.
- Pour obtenir une valeur de HR en cohérence avec l'aptitude d'une poudre à s'écouler, il semble nécessaire de déterminer les masses volumiques apparentes de la poudre dans l'état maximal de compaction. Cette valeur de HR est nommée « HR ultime, (HR_U) ».
- Les appareils classiques fixant la hauteur de chute libre de la poudre ne permettent pas toujours de déterminer le HR_U du fait d'une restriction énergétique.
- La valeur de HR_U est une propriété intrinsèque à la poudre et peut être reliée à la cohésivité de la poudre en reflétant dans une certaine mesure les forces de cohésion entre particules.

Nous pouvons conclure que le HR, indice facilement mesurable, a un grand potentiel dans la détermination de la coulabilité d'une poudre lorsqu'on prend en compte la quantité d'énergie fournie au système. La compréhension des effets physiques et des propriétés mécaniques dans le comportement des poudres permettra de diminuer le besoin d'effectuer des analyses de coulabilité, permettant un gain de temps et une source d'économie dans le domaine de la technologie des poudres.

7. Références bibliographiques

- [1] M. Leturia, M. Benali, S. Lagarde, I. Ronga, et K. Saleh, « Characterization of flow properties of cohesive powders: A comparative study of traditional and new testing methods », *Powder Technology*, vol. 253, p. 406-423, févr. 2014.
- [2] R. L. Carr, « Evaluating flow properties of solids », *Chemical Engineering*, 72, 69., 1965.
- [3] H. H. Hausner, « Friction conditions in a mass of metal powder », *Int. J. Powder Met*, 1966.
- [4] J. B. Knight, C. G. Fandrich, C. N. Lau, H. M. Jaeger, et S. R. Nagel, « Density relaxation in a vibrated granular material », *Phys. Rev. E*, vol. 51, n° 5, p. 3957-3963, mai 1995.
- [5] E. R. Nowak, J. B. Knight, E. Ben-Naim, H. M. Jaeger, et S. R. Nagel, « Density fluctuations in vibrated granular materials », *Phys. Rev. E*, vol. 57, n° 2, p. 1971-1982, févr. 1998.
- [6] P. Philippe et D. Bideau, « Compaction dynamics of a granular medium under vertical tapping », *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 60, n° 5, p. 677, 2002.
- [7] B. Andreotti, Y. Forterre, et O. Pouliquen, *Les milieux granulaires-entre fluide et solide: Entre fluide et solide*. EDP sciences, 2012.
- [8] P. Ribière, P. Richard, P. Philippe, D. Bideau, et R. Delannay, « On the existence of stationary states during granular compaction », *The European Physical Journal E*, vol. 22, n° 3, p. 249-253, mars 2007.
- [9] S. Kiesgen de Richter, « Étude de l'organisation des réarrangements d'un milieu granulaire sous sollicitations mécaniques », Thèse Université Rennes 1, p. 19, 2009.
- [10] U. V. Shah, V. Karde, C. Ghoroi, et J. Y. Y. Heng, « Influence of particle properties on powder bulk behaviour and processability », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 518, n° 1, p. 138-154, févr. 2017.
- [11] K. Traina, R. Cloots, S. Bontempi, G. Lumay, N. Vandewalle, et F. Boschini, « Flow abilities of powders and granular materials evidenced from dynamical tap density measurement », *Powder Technology*, vol. 235, p. 842-852, févr. 2013.
- [12] M. Çelik, *Pharmaceutical Powder Compaction Technology, Second Edition*. CRC Press, 2016.
- [13] D. Geldart, N. Harnby, et A. C. Wong, « Fluidization of cohesive powders », *Powder Technology*, vol. 37, n° 1, p. 25-37, 1984.
- [14] T. Kollmann et J. Tomas, « The influence of vibrations on flow properties of cohesive powders », *Int. Conf. Bulk Materials Storage, Handling and Transportation*, p. 417-427, 2001.
- [15] E. Marring, A. C. Hoffmann, et L. P. B. M. Janssen, « The effect of vibration on the fluidization behaviour of some cohesive powders », *Powder Technology*, vol. 79, n° 1, p. 1-10, avr. 1994.
- [16] A. C.-Y. Wong, « Characterisation of the flowability of glass beads by bulk densities ratio », *Chemical Engineering Science*, vol. 55, p. 5, 2000.
- [17] G. Lumay et al., « Measuring the flowing properties of powders and grains », *Powder Technology*, vol. 224, p. 19-27, juill. 2012.

CHAPITRE V

APPLICATION DE TECHNIQUES D'ÉVALUATION DE LA COULABILITÉ À LA FORMULATION

Sommaire

1	Introduction	147
2	Généralités sur les agents d'écoulement.....	148
2.1	Hypothèses sur le mode d'action des additifs d'écoulement	148
2.2	Types de nanoparticules de silice.....	150
3	Poudres choisies, préparation des mélanges et démarche expérimentale.....	152
4	Techniques de caractérisation physique utilisées	153
5	Techniques d'évaluation de la coulabilité choisies	157
5.1	Technique quasi-statique : essais de compaction.....	157
5.2	Technique dynamique : le rhéomètre à poudre AR 2000	160
5.2.1	<i>Etude en régime permanent.....</i>	<i>160</i>
5.2.2	<i>Etude en régime oscillatoire.....</i>	<i>162</i>
5.3	Technique dynamique : mesures de débit de décharge	173
5.4	Discussion générale	176
6	Conclusion	178
7	Références bibliographiques	179

1 **Introduction**

Dans ce chapitre, nous avons cherché à mettre en œuvre les techniques d'évaluation de la coulabilité dans le domaine de la formulation en s'intéressant à l'évaluation quantitative de l'influence d'un agent d'écoulement. En effet, lorsque la capacité d'une poudre à s'écouler devient difficile, par exemple dans le cas des poudres cohésives, le recours à des additifs d'écoulement est souvent envisagé. Toutefois leur utilisation reste problématique car leur mode d'action n'est pas maîtrisé, les quantités optimales requises sont difficiles à déterminer ainsi que leur impact sur les propriétés des produits, sur l'environnement et sur la santé. En effet, parmi les additifs ajoutés aux poudres ou aux mélanges de poudre pour améliorer les propriétés d'écoulement, beaucoup se présentent sous forme de particules nanométriques. De ce fait, leur utilisation peut représenter non seulement une contrainte environnementale mais également sanitaire. Connaître, d'une part la quantité requise d'additif à utiliser, et d'une autre part pouvoir quantifier son effet, constituent deux enjeux majeurs.

Un des objectifs de ce chapitre est d'évaluer et de comparer les propriétés d'écoulement d'une poudre cohésive et des mélanges poudre cohésive-additif dans le but d'évaluer l'effet de l'additif mais aussi de rechercher la fraction optimale d'additif nécessaire au bon écoulement de la poudre cohésive sélectionnée. Dans la littérature, l'évaluation quantitative de l'influence d'un agent d'écoulement se fait principalement à partir de techniques quasi-statiques et dynamiques [1]–[3]. Les techniques dynamiques permettent en particulier d'observer directement l'effet de mise en écoulement, ou non, de la poudre. Pour mener notre étude, nous avons sélectionné des techniques dans la catégorie des techniques quasi-statiques et dynamiques. La technique quasi-statique choisie pour notre travail est le dispositif de compaction de poudres qui est une technique fréquemment utilisée en milieu académique et industriel. Concernant les techniques dynamiques, deux ont été choisies, la première faisant intervenir l'approche rhéologique en appliquant à la poudre un réseau de contrainte et la deuxième vise à évaluer l'écoulement de la poudre en surface libre via la mesure du débit après passage dans un orifice calibré.

Ce chapitre s'organise en trois parties. Comme il a été annoncé dans le chapitre 1, nous présenterons une étude bibliographique plus détaillée sur les travaux réalisés sur les additifs d'écoulement ainsi que les techniques utilisées permettant d'évaluer leur effet. Nous enchaînerons par la suite par la présentation des résultats expérimentaux obtenus et nous terminerons par une discussion générale et des conclusions.

2 Généralités sur les agents d'écoulement

La cohésivité d'une poudre constitue un point critique et touche généralement de nombreuses industries du fait de son impact sur l'efficacité des procédés. Par exemple, une poudre ayant un écoulement médiocre peut causer des variations de dosage ou une non-conformité du poids lors du remplissage d'une boîte, d'un sachet ou d'une matrice de compression. Les particules cohésives ont également une tendance à l'agglomération qui peut être à l'origine du blocage des poudres en sortie de trémie ou de silo.

Cependant, la cohésivité des poudres peut être modifiée significativement par l'utilisation de l'aération ou la vibration dans le procédé [4], [5]. Une autre méthode repose sur l'ajout d'additif d'écoulement. Cette méthode s'avère être très utilisée pour améliorer les propriétés d'écoulement des poudres cohésives et consiste à ajouter de petites quantités de substances dites « régulatrices d'écoulement » ou plus communément appelés agents d'écoulement [3], [6], [7]. On retrouve parmi les agents d'écoulement, le talc, la silice colloïdale et le phosphate de calcium [8]. Plusieurs travaux présentent les effets de ces agents sur des poudres variées et montrent que les agents d'écoulement de silice colloïdale sont les plus efficaces de par leur faible taille de particules [9]. De ce fait, des agents d'écoulement à base de silice colloïdale ont été retenus pour notre étude.

2.1 Hypothèses sur le mode d'action des additifs d'écoulement

Le mode d'action des agents d'écoulement n'est toujours pas bien compris, néanmoins deux hypothèses tentent de le décrire : la première repose sur l'action de l'additif d'écoulement sur la distance inter-particulaire entre deux particules cohésives en l'augmentant et ainsi diminuant les forces de van der Waals [10]. Cette théorie a été décrite plus en détails dans les travaux de Zimmermann et al.[11]. Lorsqu'une particule invitée telle une particule d'additif se retrouve entre deux particules hôtes, la distance inter-particulaire va augmenter et donc les forces de van der Waals tendent à diminuer comme l'illustre la figure V 1. Si cette dernière quitte l'espace entre les deux particules hôtes, les forces de van der Waals augmentent qui en conséquence affectent les propriétés d'écoulement de la poudre [11]. Mis à part leur utilisation pour diminuer indirectement les forces de van der Waals, les nanoparticules de silice agissent également en tant qu'améliorateurs d'écoulement en absorbant l'humidité présentes à la surface des particules hôtes [8], [10], [11] comme l'indique également la figure V 1. Dans le cadre de notre travail, pour s'affranchir ou minimiser une éventuelle formation de ponts liquides, nous avons travaillé à humidité contrôlée de l'ordre de 22% RH comme indiqué dans le chapitre 2.

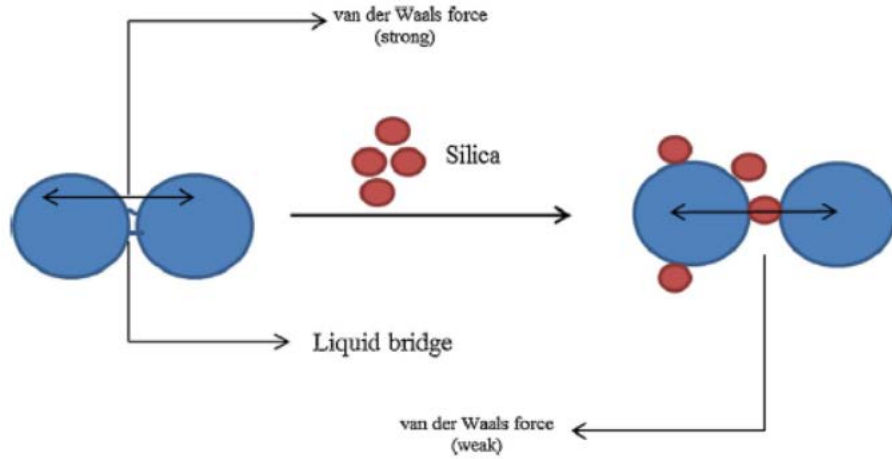


Figure V 1: mode d'action des nanoparticules de silice [8]

D'après Zimmermann, les forces de van der Waals entre particules hôtes peuvent être exprimées comme suit :

$$F_{vdw} = -\frac{A}{6} \left[\frac{R_1 r_f}{D^2 (R_1 + r_f)} + \frac{R_1 R_2}{4h^2 (R_1 + R_2)} \right] \quad (1)$$

Où A est la constante de Hamaker, R_1, R_2, r_f sont respectivement les rayons des deux particules hôtes et de la particule d'additif [m], D est la distance entre une particule hôte et une particule d'additif et h la moitié de la distance entre deux particules hôtes (figure V 2).

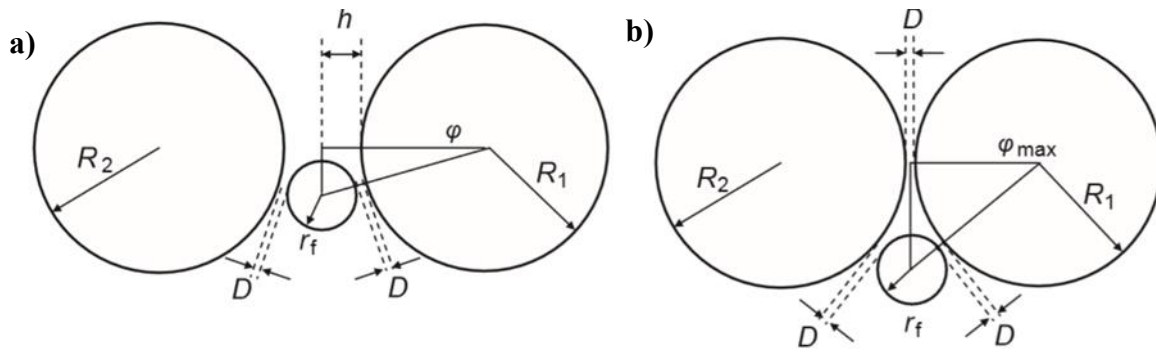


Figure V 2 : Arrangement entre particules suivant le modèle de Zimmerman, a) particule d'additif entre deux particules hôtes, b) contact direct entre deux particules hôtes lorsque l'angle de déplacement $\varphi \geq \varphi_{max}$ [10]

La figure V 3 montre plus précisément la variation des forces de van der Waals entre deux particules hôtes en fonction de l'angle de déplacement de la particule d'additif. Il est clair que la taille de la particule d'additif et l'angle de déplacement ont un impact majeur sur les forces de van der Waals.

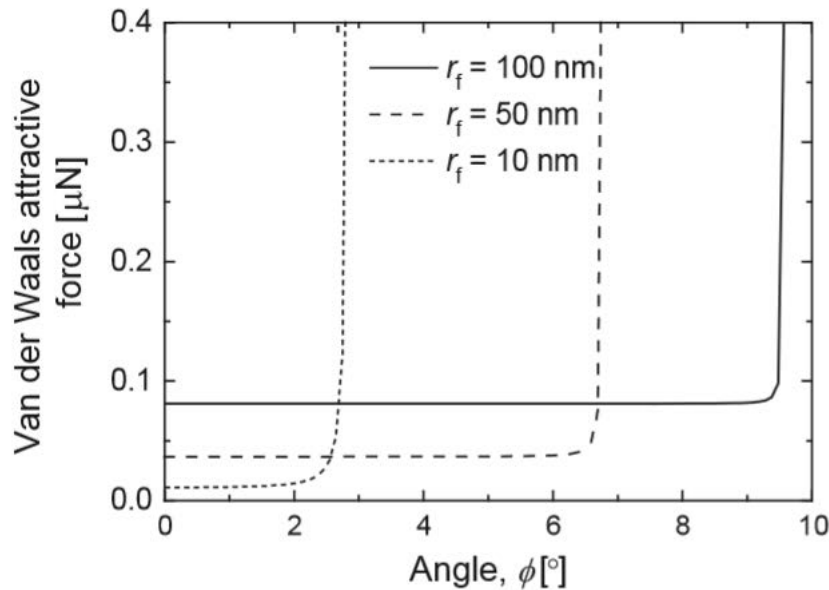


Figure V 3: Force de van der Waals entre deux particules hôtes en présence de particule d'additif en fonction de l'angle de déplacement ϕ avec $A = 8.10^{-19}$ J, $R_1 = R_2 = 7.10^{-6}$ mm, $D = 4.10^{-10}$ mm.[10]

La seconde théorie repose sur le principe du roulement à billes. Les agents d'écoulement de par leur faible taille de particules vont combler les creux et porosité à la surface des particules hôtes. Les particules hôtes ayant une surface rugueuse voient leur surface devenir plus lisse ce qui entraîne une réduction de la friction entre particules hôtes en leur permettant de rouler les unes sur les autres : l'écoulement est donc possible.

2.2 Types de nanoparticules de silice

Il existe plusieurs types d'additif d'écoulement qui diffèrent majoritairement par leurs propriétés physico-chimiques. On retrouve deux catégories de nanoparticules de silice, les hydrophiles contenant le groupe Silanol (-Si-O-H) qui peut être convertie en groupe hydrophobe en réagissant avec le dimethyldichlorosilane [12]. Ces nanoparticules de silice utilisées comme additif d'écoulement ont tendance à s'auto-agglomérer en raison de leurs fortes attractions inter-particulaires. De par leur groupe fonctionnel différent, il est attendu que les additifs de silice hydrophobes et hydrophiles aient un effet différent sur les propriétés d'écoulement d'une poudre cohésive. À partir de cette base, une étude entreprise par Kojima et al. [10] pour évaluer l'effet des nanoparticules de silice sur des poudre de polymères de polystyrène divinylbenzène (PS-DVB) a été réalisée. Dans leurs travaux, les propriétés d'écoulement sont étudiées en ajoutant différents types d'additifs (par exemple taille et hydrophobicité) et différentes quantités de nanoparticules de silice, en utilisant un cisaillement annulaire sous une contrainte de consolidation normale de 2 kPa. Comme l'indique la figure V 4, la capacité des nanoparticules à réduire la cohésion de la poudre en vrac dépend de l'efficacité

avec laquelle elles peuvent perturber les contacts directs entre les particules PS-DVB, ce qui entraîne une réduction significative de l'adhésion inter-particulaire. D'autre part, les nanoparticules se sont avérées plus efficaces lorsque la taille de leurs agglomérats est plus petite. Selon Kojima et al. [10] la variation de comportement entre nanoparticules de différentes hydrophobicités peut être attribuée à la facilité de décomposition des agglomérats lors du mélange ; la cohésion des poudres PS-DVB revêtues de nanoparticules de silice hydrophobe est plus faible en raison de la surface réelle recouverte plus élevée alors que la friction interne est plus importante.

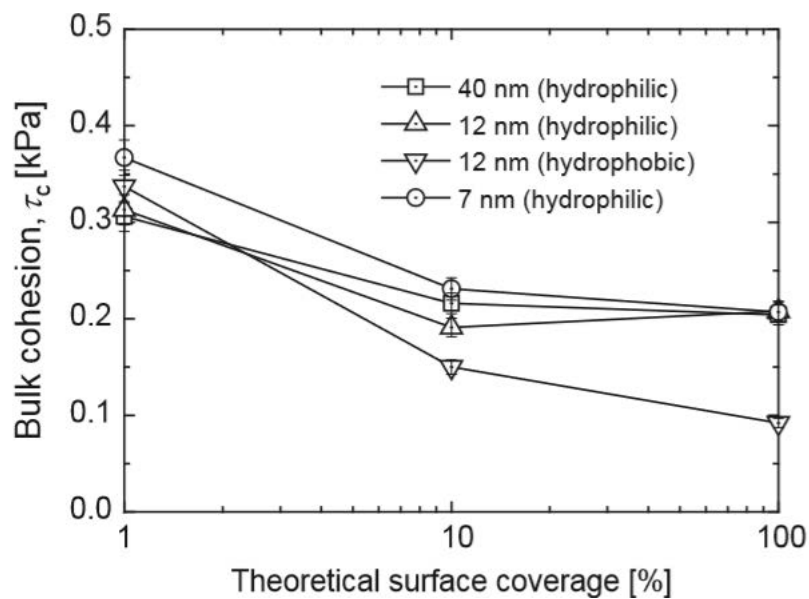


Figure V 4 : variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la surface théorique de recouvrement de particules de PS-DVB revêtues par des additifs d'écoulement à base de silice.

D'autres travaux tels que ceux de Ruzaidi et al.[8] s'intéressant à l'effet des additifs hydrophiles et hydrophobes sur l'amélioration des propriétés d'écoulement d'une poudre cohésive ont montré, sur la base des indicateurs d'écoulement tels que l'angle de repos et le rapport de Carr, que les additifs hydrophiles ont tendance à diminuer les valeurs de ces indicateurs. Sur cette base, ils sont de meilleurs agents d'écoulement par rapport aux additifs hydrophobes.

Les concentrations optimales de ces additifs à ajouter pour améliorer l'écoulement d'une poudre cohésive constituent un point critique. Dans les travaux de Chowhan et al.[13], il a été rapporté qu'il est nécessaire d'utiliser une concentration massique de 1% de silice colloïdale pour améliorer les propriétés d'écoulement d'une poudre de maïs. Dans les travaux de Ruzaidi [8] pour l'amélioration de l'écoulement de l'ibuprofène, cette fraction optimale d'additif, selon les techniques d'évaluation utilisées, est située dans un intervalle compris entre 0,5 % et 1% en masse de silice colloïdale. Comme il a été dit précédemment, l'effet de l'additif d'écoulement

dépend de sa nature mais aussi de la quantité d'additif ajoutée. Il en découle qu'une utilisation de 1% d'additif n'est pas toujours la quantité optimale et nécessaire à ajouter. En effet, les travaux de Augsburger et al.[6] ont montré qu'une concentration de 0.5 % en masse de silice est suffisante pour améliorer l'écoulement de la cellulose microcristalline [6].

3 Poudres choisies, préparation des mélanges et démarche expérimentale

La synthèse bibliographique a montré que la principale cause d'un mauvais écoulement de poudre provient de l'intensité des forces inter-particulaires allant à l'encontre de l'écoulement libre des particules [14]. La démarche expérimentale repose sur le choix d'une poudre cohésive de lactose à partir de laquelle nous allons réaliser une série de tests avec et sans additifs d'écoulement. Nous avons pris la précaution de travailler à humidité contrôlée car de nombreux travaux [15], [16] ont montré que l'augmentation de l'humidité tend à former des ponts liquides et donc détériorer encore plus la coulabilité d'une poudre cohésive. Ainsi, l'effet de l'humidité a été contrôlé en mettant les poudres dans une chambre de dessiccation dans laquelle l'humidité relative a été fixée à 22% RH à l'aide d'un sel régulateur en solution sursaturée, l'acétate de potassium. La poudre cohésive objet de notre étude est le Pharmatose 200 M. Elle a été choisie principalement car son utilisation est très fréquente comme excipient pharmaceutique mais aussi pour son utilisation très répandue aussi bien dans le domaine industriel qu'académique [17], [18]. Comme il a été montré dans le chapitre 2, elle présente une taille moyenne de particules de l'ordre de 50 μm . De par la présence de particules fines et l'importance des forces d'interactions en jeu, cette poudre est réputée cohésive [19].

Pour pallier les difficultés d'écoulement de cette poudre et ainsi mieux contrôler les procédés industriels la mettant en œuvre, une solution est d'y ajouter un additif d'écoulement. Notre choix d'additif s'est porté sur des silices colloïdales car elles sont largement utilisées dans de nombreux travaux dans la littérature [7], [9], [12].

Pour évaluer l'effet de l'additif sur la coulabilité d'une poudre cohésive en s'intéressant à l'aspect quantitatif et à la pertinence des techniques d'évaluation de l'écoulement étudiées, différentes concentrations d'additifs ont été testées. Souvent, les quantités d'additifs ne sont pas optimisées, c'est-à-dire que les quantités ajoutées sont généralement choisies intuitivement et par habitude. Pour approfondir cet aspect quantitatif, plusieurs mélanges Pharmatose 200M-additif ont été réalisés à partir des 4 additifs choisis pour ce travail, les additifs hydrophobes,

Sipernat® D10 et D17 ainsi que les additifs hydrophiles, Sipernat® 50 S et 500 LS. Notre choix d'additifs Sipernat® repose sur une étude antérieure réalisée au laboratoire LRGP qui a montré que l'additif D17 améliore mieux l'écoulement que certains additifs Aerosil®. Ainsi, nous nous sommes essentiellement intéressés à une même nature d'additif Sipernat® avec des tailles et hydrophobicité différentes. La description physique des additifs utilisés dans notre étude est présentée dans le chapitre 2.

Le protocole expérimental pour la préparation d'un mélange poudre cohésive-additif a consisté à ajouter des fractions de 0.5%, 1% et 2% de chaque additif sélectionné dans un échantillon de Pharmatose 200M brut préalablement mis dans une chambre de dessiccation (22% RH). Chaque mélange de poudre a été homogénéisé dans le mélangeur tridimensionnel Turbula® à une vitesse de 67 rpm pendant une durée de 20 min. Chaque mélange obtenu a été stocké dans la chambre de dessiccation avec vérification de l' a_w de l'échantillon avant chaque utilisation.

Pour évaluer l'effet de l'ajout d'additif sur la coulabilité, les mélanges ont été testés sur les dispositifs suivants : DensiTap® pour réaliser des essais de compaction, rhéomètre à poudre AR 2000 pour réaliser des mesures rhéologiques et enfin essai d'écoulement via le débitmètre GranuFlow.

4 Techniques de caractérisation physique utilisées

Rappelons que le fil conducteur de ce manuscrit repose sur une approche multi-échelle. Pour ce faire, la démarche que nous avons choisie est de réaliser tout d'abord une analyse morphologique et granulométrique des poudres étudiées. Par la suite, nous nous focaliserons sur l'échelle macroscopique car elle est la plus facilement observable mais aussi car elle nous permet de constater, ou pas, l'effet de l'additif d'un point de vue pratique. Nous chercherons ensuite à corrélérer les résultats obtenus aux analyses préalables faites à l'échelle microscopique. Deux techniques de caractérisation physique des échantillons ont été utilisées : la microscopie électronique à balayage et la granulométrie laser. Tout d'abord, la microscopie électronique à balayage a été utilisée pour visualiser l'adhésion, ou pas, des additifs à la surface des particules hôtes.

Les clichés de Pharmatose 200M brut obtenus montrent d'abord que cette poudre présente des particules de forme cubique avec une grande proportion de fines (figure V 5). Les particules de

Pharmatose 200M offrent donc de nombreux points de contacts pouvant influencer sur l'écoulement par augmentation des frottements entre particules et donc de la cohésion.

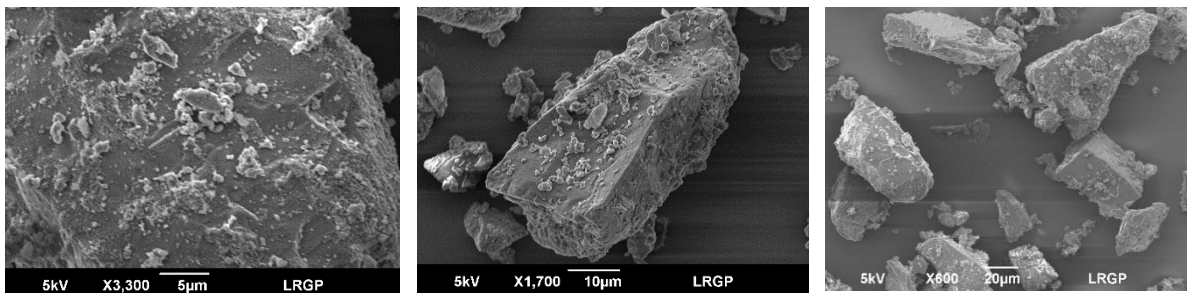


Figure V 5 : Clichés Pharmatose 200M sans additif avec des barres d'échelle de 100 µm, 50 µm et 20 µm

Par la suite, nous avons complété cette analyse par des mesures granulométriques de la poudre de Pharmatose 200M qui montre une grande proportion de fines comme l'illustre la figure V 6.

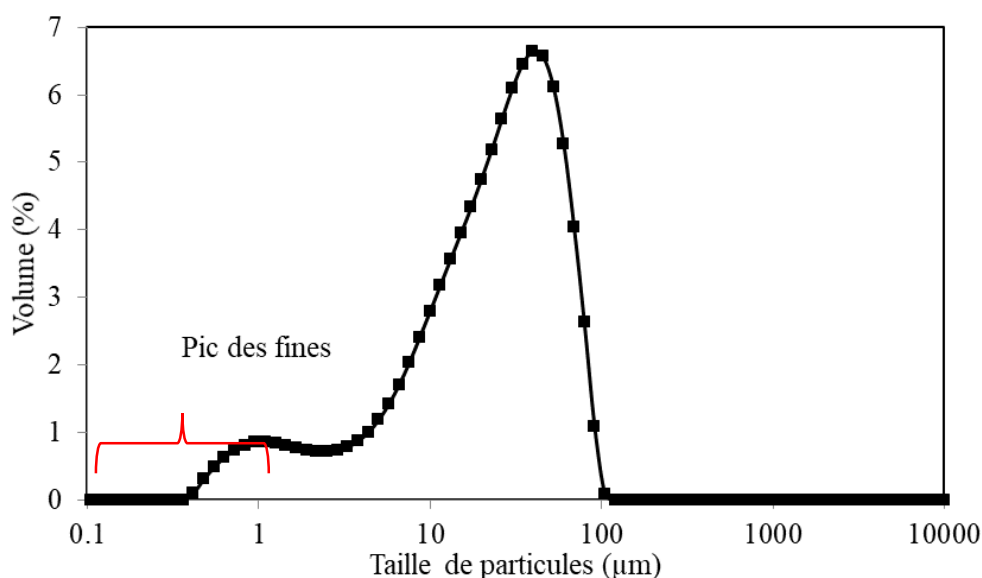


Figure V 6: Distribution granulométrique Pharmatose 200M

Les informations données à l'échelle microscopique par la visualisation morphologique et l'analyse granulométrique, nous ont amené à choisir comme moyen d'amélioration de la coulabilité du Pharmatose 200M, l'ajout d'agent d'écoulement. Ces agents d'écoulement vont jouer sur les paramètres intrinsèques à la poudre dans le but d'améliorer l'écoulement d'une poudre cohésive. Pour ce faire, nous avons utilisé différents additifs ajoutés en proportions variables, tout d'abord pour évaluer l'impact de la concentration d'additif sur la coulabilité du Pharmatose 200M puis pour trouver la fraction optimale nécessaire à une bonne coulabilité.

Les visualisations morphologiques de chaque additif D17, D10, 50S et 500 LS à la figure V 7 montrent une forte agglomération de ces particules de silice.

Sipernat ®

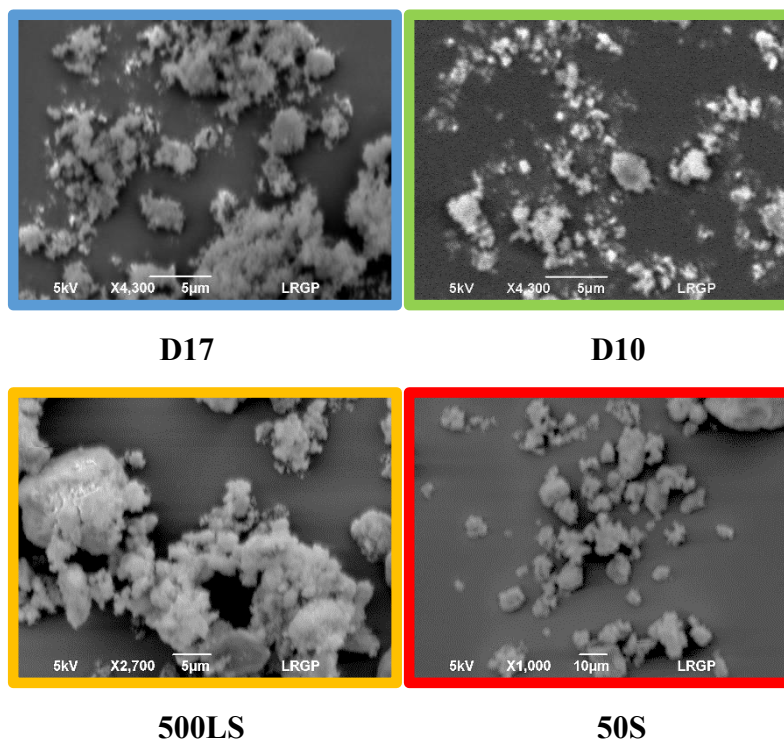
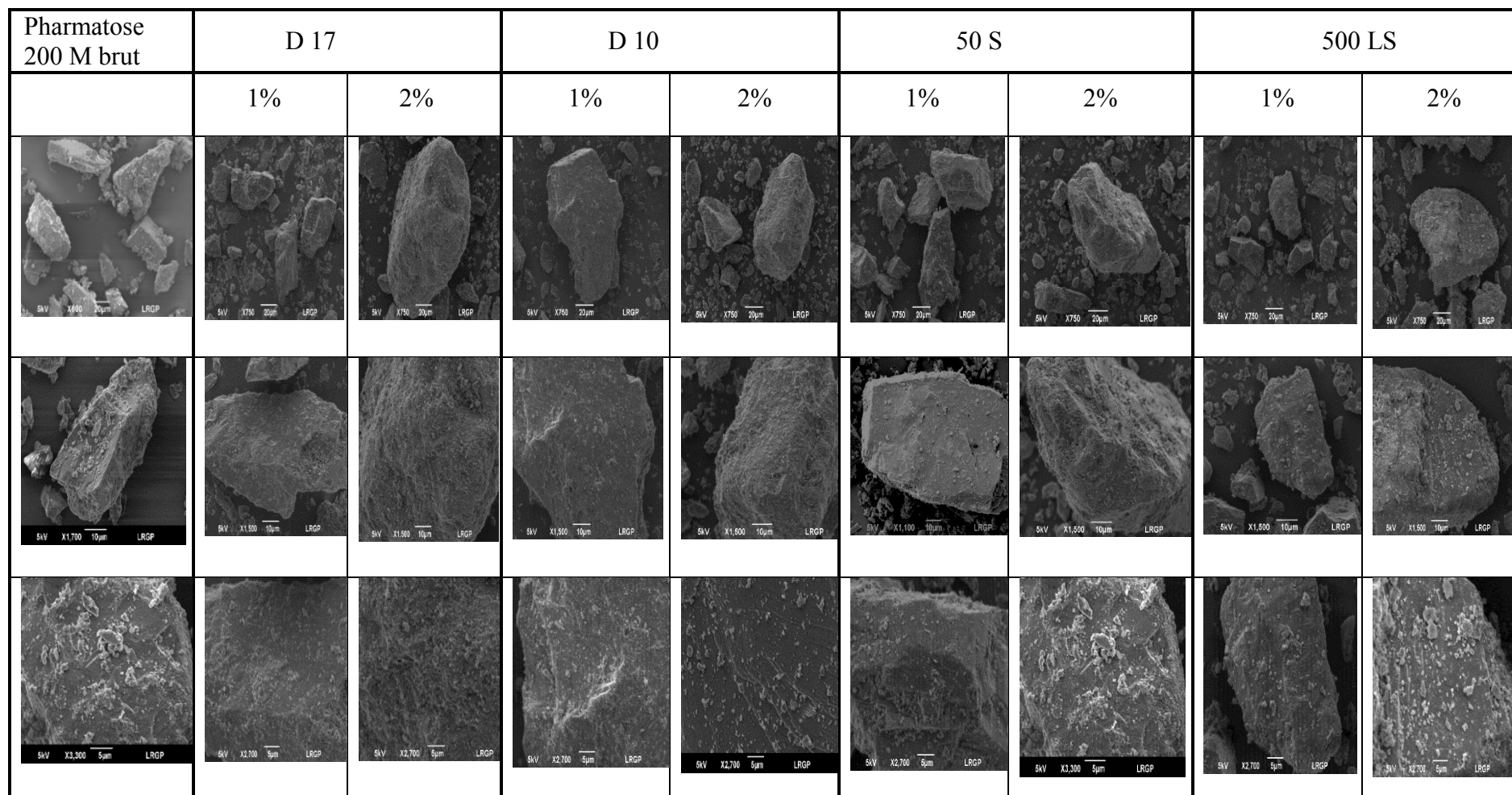


Figure V 7 : Clichés MEB des additifs d'écoulement D10, D17, 50 S et 500 LS

En effet, même si ces particules sont vendues en tant que nanoparticules, leur forte interactions inter-particulaires font qu'elles agissent en tant que microparticules. Ce constat a été validé à partir des observations MEB ainsi que des analyses granulométriques (chapitre 2). Cette première analyse des additifs est importante car elle permettra par la suite de donner des conclusions sur les clichés MEB des mélanges additif-Pharmatose 200M. Le tableau V 1 présente les clichés MEB du Pharmatose 200M sans additif et avec additifs.

Chapitre V : Application de techniques d'évaluation de la coulabilité à la formulation

Tableau V 1: Clichés MEB comparatif des clichés MEB de Pharmatose 200M brut et des mélanges additif-Pharmatose 200M à 1% et 2% de concentration massique



À l'échelle des visualisations morphologiques, il est difficile d'évaluer l'impact des additifs sur l'aptitude à l'écoulement du Pharmatose 200M. Toutefois, en approche préliminaire il est possible de faire une étude qualitative du taux de recouvrement des particules hôtes par les additifs en réalisant des clichés de la surface des poudres après mélangeage. Le tableau V 1 présente les mélanges réalisés avec les concentrations massiques d'additif les plus importantes 1% et 2% massique. Les observations MEB effectuées pour les proportions d'additif à 1% et 2% montrent des taux de recouvrement similaires. Ainsi, parmi les 4 additifs sélectionnés, aucun d'eux ne se distingue par un taux de recouvrement plus important qu'un autre. D'autre part, comme il a été présenté ci-dessus, la proportion de fines du Pharmatose 200M est en quantité non-négligeable. Ainsi, cela nous amène à se demander si les petites particules présentes à la surface des particules hôtes sont des particules d'additif ou tout simplement des fines du Pharmatose 200M. À ce stade, nous sommes incapables de répondre à cette question. Nous verrons de ce fait dans la suite comment on pourrait apprécier la présence, ou pas, des additifs ajoutés à la poudre cohésive de lactose.

5 Techniques d'évaluation de la coulabilité choisies

Les techniques de caractérisation physique des poudres n'ayant pas permis de donner des résultats concluants sur l'évaluation de l'écoulement des mélanges de poudres, nous nous sommes intéressés par la suite aux techniques de mesure de coulabilité à l'échelle globale.

L'évaluation de la coulabilité dans ce chapitre a été réalisé d'une part à partir de l'utilisation du voluménoètre standard le DensiTap® de chez Granuloshop® permettant de mesurer les volumes aérés et tassés afin d'évaluer l'écoulement sur la base du rapport d'Hausner. D'une autre part, l'évaluation de la coulabilité a été réalisée à partir du rhéomètre à poudre AR 2000 de chez TA instruments permettant de tester les échantillons de poudre étudiées dans deux régimes distincts, en régime permanent et en régime oscillatoire. Enfin, nous nous sommes également orienté vers une technique dynamique, le GranuFlow de chez GranuTools mais qui évalue l'écoulement à partir d'un débit massique et permet de déterminer des constantes propres à la poudre calculée à partir de la loi de Beverloo.

5.1 Technique quasi-statique : essais de compaction

Les mesures de compaction ont été réalisées sur les échantillons de Pharmatose 200M contenant 0.5%, 1% et 2% de fraction massique de chaque additif d'écoulement. Les mesures de

compaction ont été effectuées avec le DensiTap® à une fréquence de chocs $f_c = 4.16$ Hz et une amplitude de chute de l'échantillon de poudre $A = 3$ mm qui sont les conditions opératoires fixées par défaut par l'appareil. Ce test quasi-statique permet d'accéder aux valeurs de masses volumiques aérées et tassées pour déterminer le rapport d'Hausner (figure V 8).

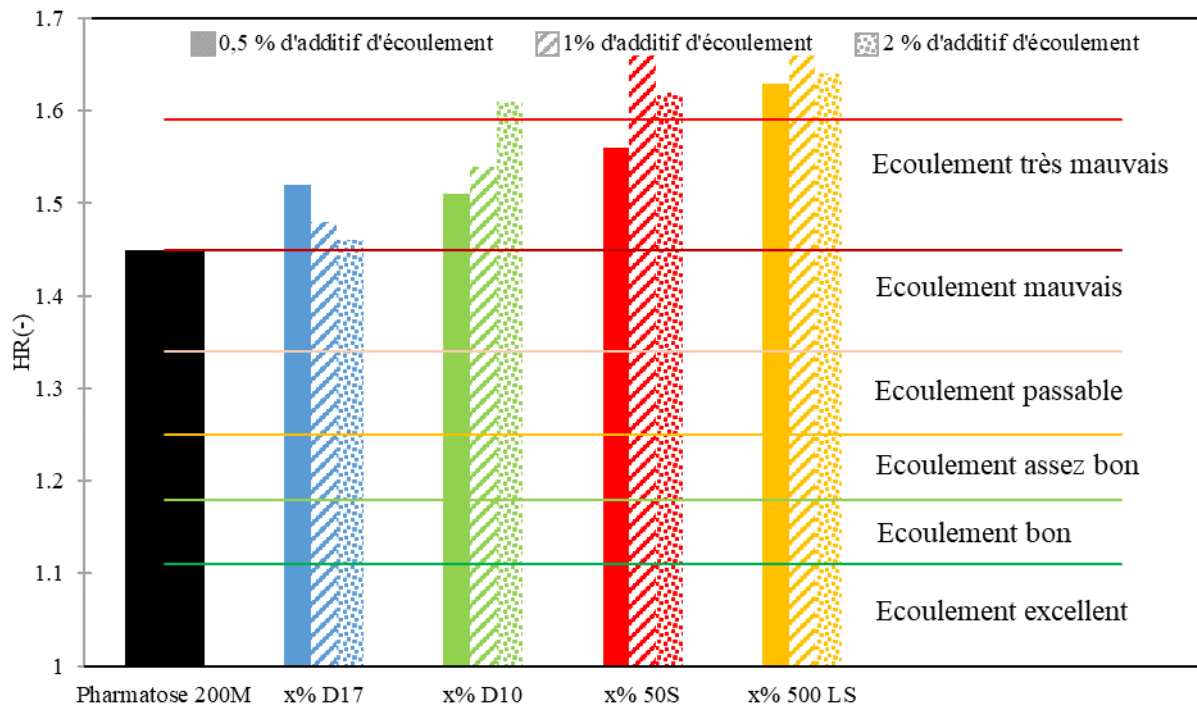


Figure V 8: Évolution de l'indice d'Hausner HR en fonction du pourcentage d'additif ajouté.

Il apparaît ainsi que le Pharmatose 200M seul a une meilleure aptitude à l'écoulement que les mélanges additif-Pharmatose 200M. Les échantillons de Pharmatose 200M contenant de l'additif sont en effet classés dans la catégorie « Ecoulement très mauvais » par rapport à « Ecoulement mauvais » pour le Pharmatose 200M seul. Selon l'interprétation des rapports d'Hausner, l'ajout d'additif d'écoulement est en défaveur de l'amélioration de la coulabilité du Pharmatose 200M.

Nous pouvons également constater que l'additif D17 détériore peu l'écoulement tandis que l'additif hydrophile 500 LS à l'action la plus défavorable. Les additifs hydrophiles détériorent de la même manière l'écoulement d'après leur HR respectifs.

En résumé, si l'on se fie aux résultats obtenus à la figure V 8, les additifs d'écoulement étudiés ne sont pas de bon candidats pour l'amélioration de l'écoulement du Pharmatose 200M. Au contraire, ils semblent le détériorer. Ces résultats paradoxaux sont clairement en désaccord avec les tests d'écoulement présentés plus loin. L'analyse des essais de compaction mérite donc

d'être approfondie notamment en s'intéressant aux mesures de volumes aérés et tassés de chaque mélange de poudres. Ainsi, nous avons représenté à la figure V 9 la variation de volumes aéré et tassé en fonction de la fraction massique d'additif ajouté au Pharmatose 200M.

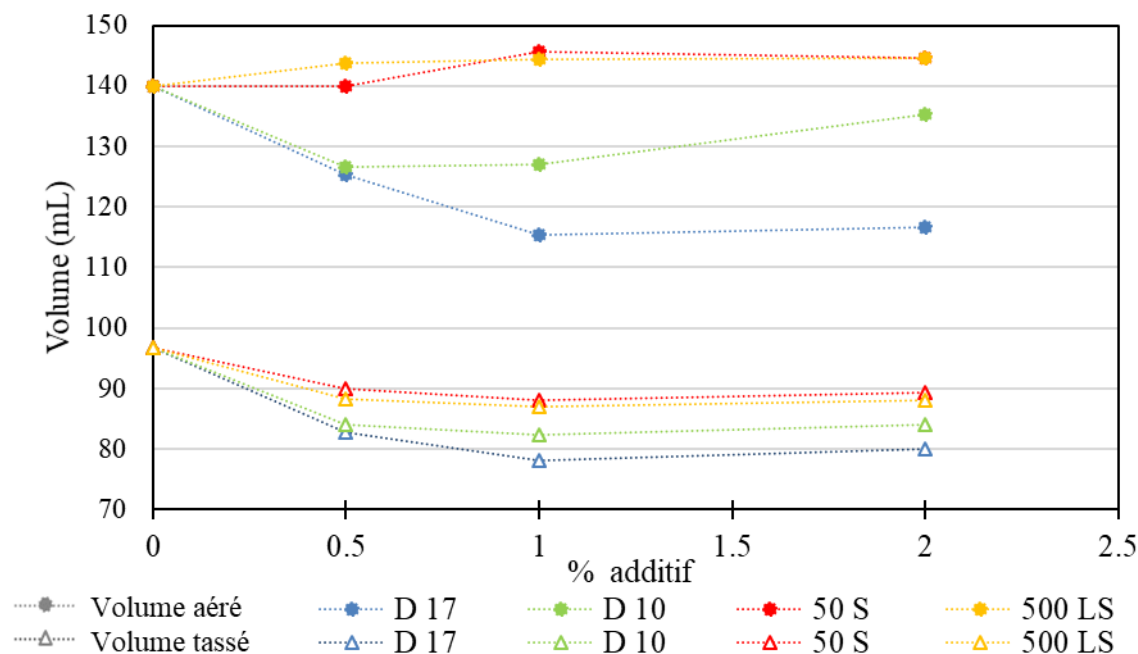


Figure V 9: Évolution des volumes aéré et tassé en fonction de la fraction massique d'additif pour une masse de poudre constante $m = 80$ g

Pour une même masse d'échantillons de poudre, les volumes obtenus après remplissage de l'éprouvette diffèrent d'un échantillon à un autre. Si le Pharmatose 200M présente la plus grande aptitude à l'écoulement alors son volume aéré doit être le plus faible. En effet, pour des échantillons de même nature celui qui s'écoule le mieux offre moins d'espace inter-particulaire et donc donne un volume aéré plus faible. D'après la figure V 9, les échantillons qui présentent le plus faible volume aéré sont ceux contenant les additifs hydrophobes respectivement l'additif D17 et D10. Les échantillons d'additifs hydrophiles quant à eux possèdent un volume aéré voisin de celui du Pharmatose 200M seul. D'autre part, les additifs hydrophiles permettent de tasser plus le Pharmatose 200M d'après les ΔV obtenus. D'après ces résultats, les additifs hydrophiles sont susceptibles de baisser moins la cohésion du Pharmatose 200M que les additifs hydrophobes, dans le cas contraire leur capacité à se tasser, quantifiée à partir du ΔV , aurait été moins importante.

On peut noter que les quantités d'additif ajoutées ont un effet non négligeable sur les volumes tassés et aérés (uniquement pour les additifs hydrophobes). Si on en croit les valeurs de HR obtenues, pour une fraction en additif de 1%, on observe un effet plus prononcé pour l'additif

D17 vers le sens de l'amélioration de l'écoulement et un effet plus prononcé pour les deux aditifs hydrophiles vers le sens toujours d'une détérioration de l'écoulement.

Pour une fraction d'additif de 2%, les additifs hydrophiles ont effectivement tendance à abaisser la cohésion du Pharmatose 200M. L'additif hydrophobe D17 semble diminuer la capacité du Pharmatose 200M à se tasser et donc cela induit une amélioration de l'aptitude de la poudre à s'écouler.

Les figures V 8 et V 9 montrent une corrélation entre la concentration d'additif ajouté et l'amélioration de l'aptitude à l'écoulement du Pharmatose 200M avec l'additif D17. Les additifs hydrophiles d'après les mesures de compaction ne semblent pas être de bons candidats à l'amélioration de la coulabilité du Pharmatose 200M. L'additif hydrophobe D10 quant à lui semble également détériorer l'aptitude à l'écoulement du Pharmatose 200M. Il convient de rappeler que l'effet de l'humidité sur l'aptitude à l'écoulement des poudres a été contrôlé et donc ces résultats ne peuvent être expliqués par le changement de ce paramètre.

5.2 Technique dynamique : le rhéomètre à poudre AR 2000

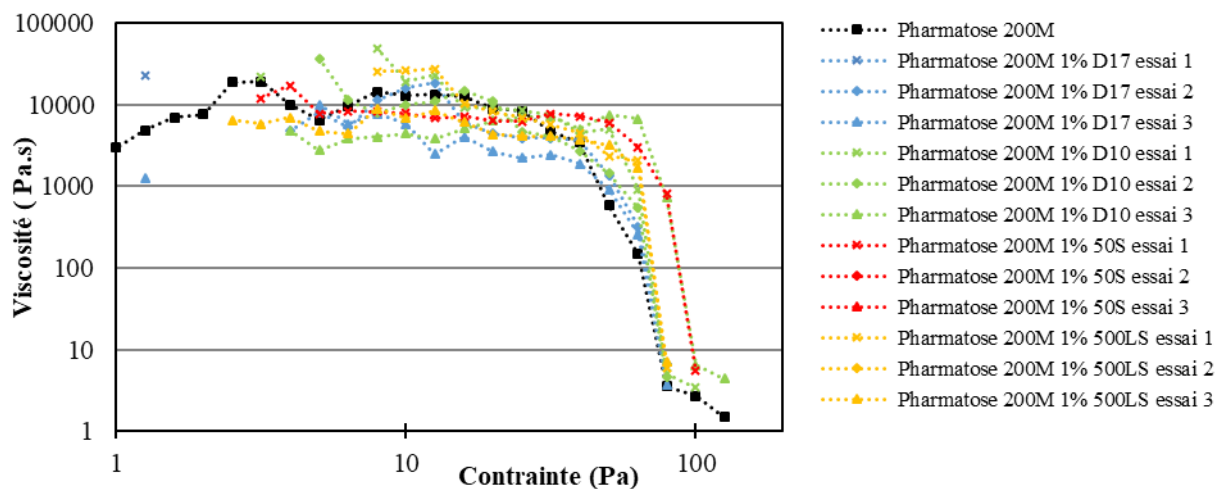
Le rhéomètre à poudre AR 2000 permet de tester les échantillons de poudre en y réalisant deux études distinctes, une étude en régime permanent et une étude en régime oscillatoire. Expérimentalement, le régime permanent est celui qui simule le mieux la situation d'écoulement. Le régime oscillatoire a été également étudié de par les diverses informations qui peuvent en être extraites mais également car il permet de déterminer d'autres grandeurs rhéologiques non accessibles en régime permanent.

5.2.1 Étude en régime permanent

Les courbes d'écoulement obtenues en régime permanent permettent de délimiter deux zones : une première zone où la viscosité est constante et notée η_0 (voir Chapitre 2). Sur cette première partie de la courbe d'écoulement, la viscosité est indépendante de la contrainte appliquée, on parle alors de viscosité newtonienne car dans cette zone, la poudre se comporte comme un fluide newtonien. Puis, lorsque la contrainte évolue vers les forts cisaillements, elle devient dépendante du cisaillement, la viscosité décroît avec la contrainte de cisaillement. Ce comportement est dit rhéofluidifiant et est délimité par la contrainte critique de cisaillement σ_c à partir de laquelle le régime devient frictionnel. On parle alors de régime coulombien.

Lorsqu'on assimile le comportement d'une poudre à celui d'un fluide, on s'intéresse à la viscosité. Cette propriété est utilisée pour différencier les échantillons testés. Dans les travaux de Choplin et al, [20], l'étude en régime permanent a permis de mettre en évidence des différences de comportements rhéologiques et ceci même pour des échantillons présentant de grandes similitudes. Nous avons donc tout d'abord orienté notre étude vers une caractérisation des poudres en régime permanent.

Dans le but d'avoir le bon couplage entre fréquence et amplitude de vibration permettant ainsi d'avoir les bonnes conditions opératoires pour obtenir l'allure d'une courbe d'écoulement typique et exploitable, différentes fréquences et amplitudes de vibration ont été testées ($f_1 = 50$ Hz et $A_1 = 286,8 \mu\text{m}$, $f_2 = 80$ Hz et $A_2 = 111,95 \mu\text{m}$, $f_3 = 50$ Hz et $A_3 = 429,8 \mu\text{m}$, $f_4 = 80$ Hz $A_4 = 167,92 \mu\text{m}$). Les conditions $f_1 = 50$ Hz et $A_1 = 286,8 \mu\text{m}$ sont celles retenues pour cette étude car ce sont celles qui ont permis d'avoir une allure d'une courbe d'écoulement typique. La figure V 10 illustre l'évolution de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement pour des échantillons contenant 1% de fraction massique d'additif à une fréquence de vibration $f = 50$ Hz et une amplitude de vibration $A_0 = 286,8 \mu\text{m}$. Trois essais ont été réalisés pour chaque échantillon de poudre testé.



Nous constatons que les courbes d'écoulement des quatre mélanges de poudre testés ainsi que celle avec du Pharmatose 200M sans ajout d'additif ne sont pas suffisamment distinctes les unes des autres pour permettre de différencier les valeurs de paramètres dynamiques (viscosité newtonienne et contrainte critique) caractéristiques de chaque mélange. Cette méthode n'est donc pas adéquate pour quantifier l'effet de chaque additif ajouté au Pharmatose 200M.

De ce fait, nous nous sommes orienté vers l'utilisation du régime oscillatoire dans le but de pouvoir distinguer l'influence de l'ajout d'additif.

5.2.2 Étude en régime oscillatoire

L'étude en régime oscillatoire a été faite pour deux conditions opératoires distinctes retenues pour cette étude, elles ont permis d'obtenir une bonne reproductibilité expérimentale.

Conditions opératoires sélectionnées :

- Fréquence de vibration $f = 100$ Hz, amplitude de vibration $A = 36$ μm soit une énergie appliquée à la poudre $E_{\text{app}} = 15$ μJ , cas (1)
- Fréquence de vibration $f = 80$ Hz, amplitude de vibration $A = 112$ μm , soit une énergie appliquée à la poudre $E_{\text{app}} = 95$ μJ , cas (2)

Ces deux conditions nous permettent d'une part de voir l'effet du changement des conditions opératoires sur l'évaluation de la coulabilité d'un échantillon de poudre et d'autre part d'avoir une base de comparaison des résultats obtenus pour pouvoir comparer par la suite l'effet des additifs pour chaque condition.

Comme décrit dans le chapitre 2, l'étude rhéologique en régime oscillatoire peut être effectuée en balayage en contrainte à pulsation d'oscillation ω constante ainsi qu'en balayage en pulsation d'oscillation à contrainte constante.

• *Balayage en contrainte d'oscillation*

Nous avons commencé tout d'abord par représenter les rhéogrammes obtenus en balayage en contrainte d'oscillation car c'est à partir de ce dernier que l'on a pu déterminer le domaine de linéarité du Pharmatose 200M. Rappelons-le que le domaine de linéarité correspond au domaine où la contrainte est proportionnelle à la déformation. Cependant, si la contrainte augmente considérablement, la réorganisation se fera de manière forcée et le système ne répond plus de manière linéaire à la sollicitation.

Pour chaque courbe d'écoulement obtenue, nous avons choisi de représenter séparément l'évolution des modules visqueux et élastique. Les évolutions des modules visqueux G'' et élastique G' à une pulsation d'oscillation de 10 rad. s^{-1} et dans les conditions opératoires $f = 100$ Hz et $A = 36$ μm pour les échantillons de poudres testés sont illustrés sur les figures V 11 et V 12.

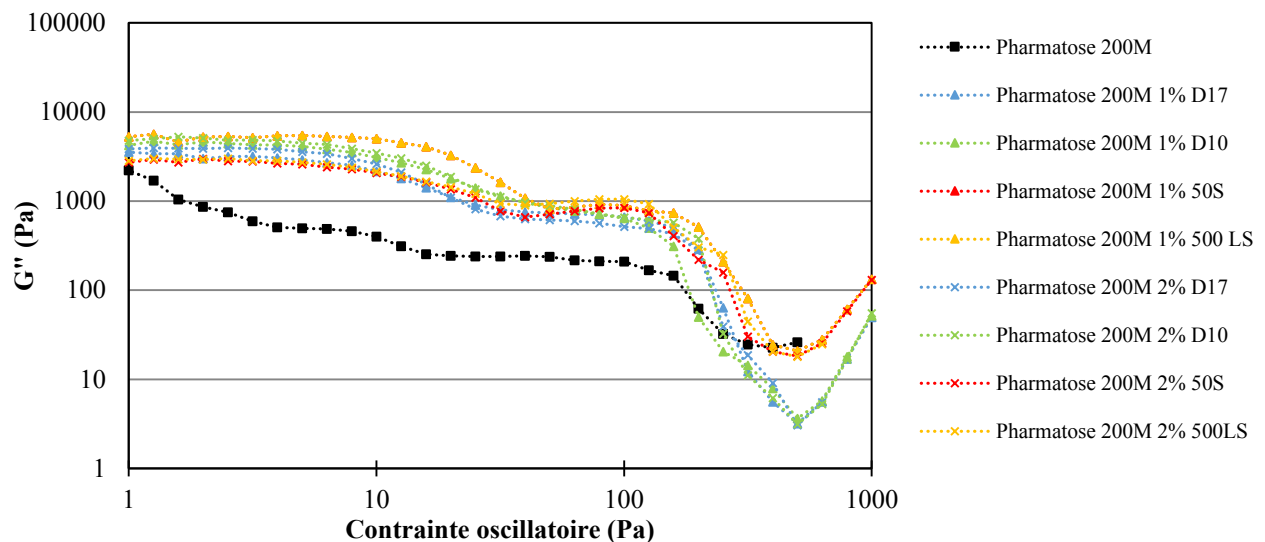


Figure V 11 : Variation du module visqueux en fonction de la contrainte oscillatoire sur les mélanges à 1% et 2% en fraction massique d'additif dans les conditions opératoires $f = 100$ Hz et $A = 36 \mu\text{m}$

Sur la figure V 11, nous observons que l'évolution du module visqueux du Pharmatose 200M sans additif se distingue de celle des mélanges Pharmatose 200M-additif par des modules visqueux plus faibles et un domaine de linéarité plus restreint. Il en va de même pour le module élastique à la figure V 12.

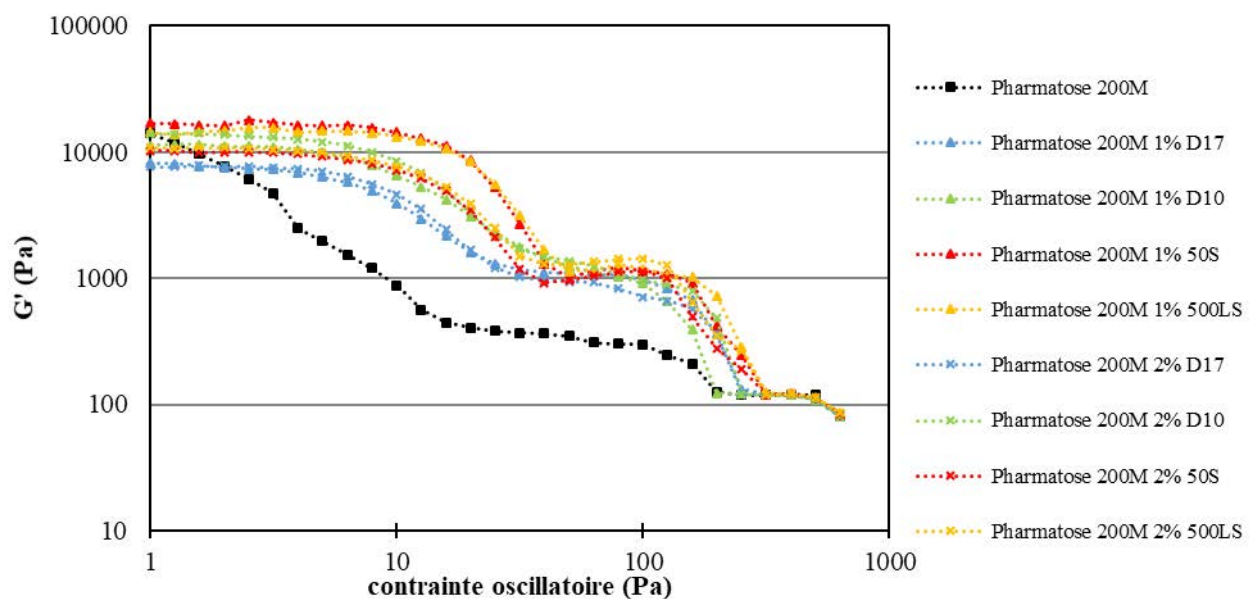


Figure V 12: Variation du module élastique en fonction de la contrainte oscillatoire sur les mélanges à 1% et 2% en fraction massique d'additif dans les conditions opératoires $f = 100$ Hz et $A = 36 \mu\text{m}$.

D'après les figures V 11 et V 12, les contraintes critiques de cisaillement sont plus élevées pour les échantillons contenant l'additif d'écoulement. Ainsi, l'ajout d'additif d'écoulement tend à augmenter les modules visqueux et élastique. Suivant les informations données par le régime

oscillatoire en balayage en contrainte, cette méthode permet d'évaluer l'influence de l'ajout d'additif.

Une fois encore ce sont les additifs hydrophobes qui influencent le plus l'écoulement selon la figure V 12. Nous pouvons également faire les mêmes constatations que pour les essais de compaction, en effet l'additif D 17 détériore peu l'écoulement tandis que l'additif hydrophile 500 LS à l'action la plus défavorable. Les résultats obtenus dans cette première partie des mesures rhéologiques semblent être en accord avec ceux obtenues avec les essais de compaction.

Les figures V 13 et V 14 présentent l'évolution des mêmes modules visqueux G'' et élastiques G' des échantillons de mélanges testés pour l'autre condition opératoire choisie (fréquence de vibration $f = 80$ Hz et amplitude de vibration $A = 112 \mu\text{m}$).

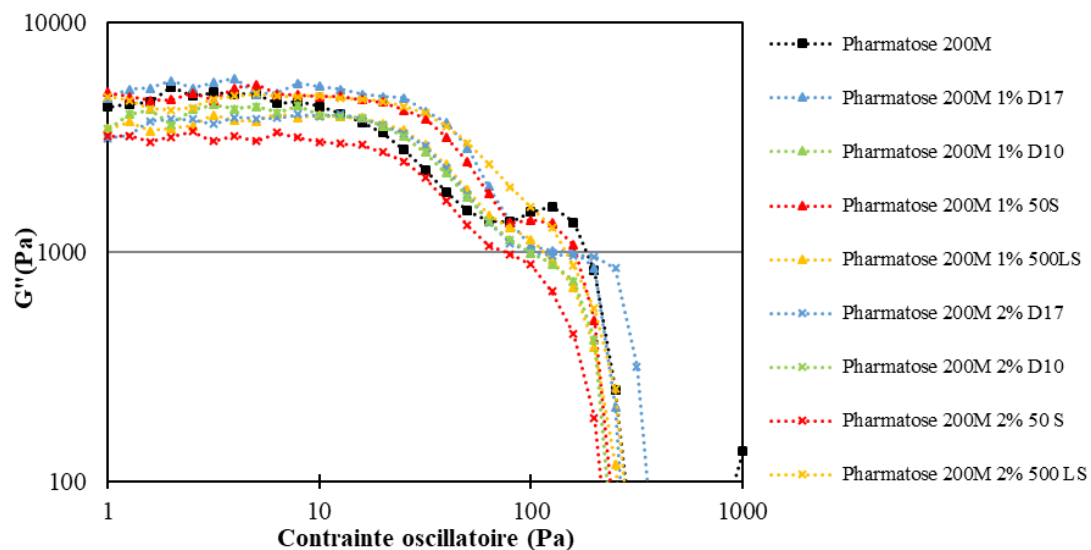
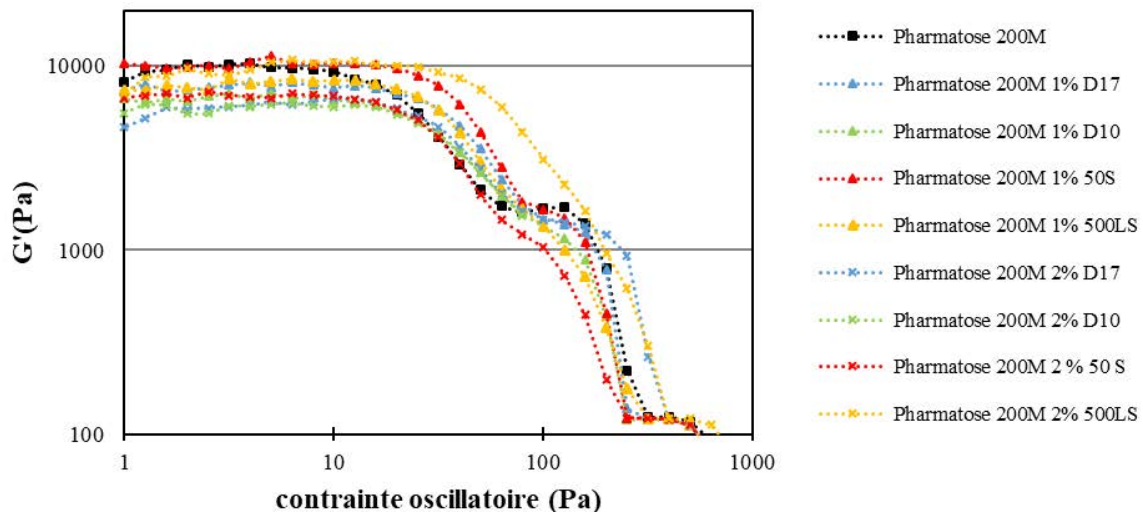


Figure V 13 : Variation du module visqueux en fonction de la contrainte oscillatoire sur les mélanges à 1% et 2% en fraction massique d'additif dans les conditions opératoires $f = 80$ Hz et $A = 112 \mu\text{m}$.

Dans ces conditions expérimentales, l'ajout d'additif d'écoulement tend à diminuer le module visqueux et élastique du Pharmatose 200M (figures V 13 et V 14). Nous obtenons ainsi un résultat inverse au cas précédent (figures V 11 et V 12). Même si ce résultat montre un effet de l'ajout d'additif d'écoulement, les rhéogrammes obtenus restent toutefois très proches les uns des autres. À ce stade, il n'est pas possible de bien différencier l'effet de chaque additif. Ainsi, une comparaison claire des modules de cisaillement en fonction de la nature de l'additif ajouté ou de la concentration en additif n'est pas encore envisageable.



• Balayage en pulsation d'oscillation

Après avoir soumis les échantillons de poudre aux vibrations en balayage en contrainte, nous avons étudié le balayage en pulsation d'oscillation à contrainte constante pour les mêmes conditions opératoires que celles testées précédemment.

Les figures V 15 et V 16 présentent l'évolution des modules visqueux G'' et élastique G' en fonction de la pulsation d'oscillation.

La figure V 15 montre qu'il est possible de distinguer l'effet de chaque additif. Les modules de cisaillement évoluent vers les grandes valeurs avec l'ajout d'additif. Même si on observe un effet notable de chaque additif, la tendance observée ne correspond pas à ce qu'on attend d'un additif d'écoulement. En effet, l'ajout d'additif a tendance à augmenter le module visqueux au lieu de le diminuer. Les mêmes tendances sont constatées sur la figure V 16. L'augmentation des modules de cisaillement avec l'ajout d'additif est peut-être due d'une part à l'effet de la vibration qui tend à tasser les échantillons contenant de l'additif d'écoulement (comme illustré précédemment dans les essais de compaction). Par contre, les efficacités de chaque additif ne sont pas semblables à celles obtenues pour les essais de compaction. En effet contrairement aux résultats obtenues lors des essais de compaction, les additifs 50 S et D17 semblent détériorer le plus l'écoulement tandis que les additifs 500 LS et plus particulièrement D 10 semblent détériorer le moins l'écoulement du Pharmatose 200M.

Aussi, les conditions de vibration auxquelles sont soumis les échantillons de poudre, c'est-à-dire $f = 100 \text{ Hz}$ et $A = 32 \mu\text{m}$, pourraient entraîner encore plus le tassement de l'échantillon

testé. D'une autre part, si l'additif d'écoulement joue son rôle et permet d'améliorer la coulabilité de la poudre cohésive de Pharmatose 200M en améliorant la mobilité entre particules alors l'échantillon de poudre aura tendance à se tasser. La comparaison des valeurs des modules visqueux et élastique montre effectivement un comportement solide de tous les échantillons de poudres testées ($G'' \ll G'$).

Les effets des additifs, qu'ils soient évalués par comparaison des modules visqueux ou élastiques, se classent selon un même ordre. D'après les courbes d'écoulement à pulsation d'oscillation obtenues à la figure V 15 et figure V 16, les additifs 50S et D17 ont tendance à augmenter respectivement le plus le module visqueux et élastique du Pharmatose 200M. Cela signifierait, d'après les hypothèses qui viennent d'être exposées, que ces additifs sont les plus propices à détériorer l'écoulement du Pharmatose 200M.

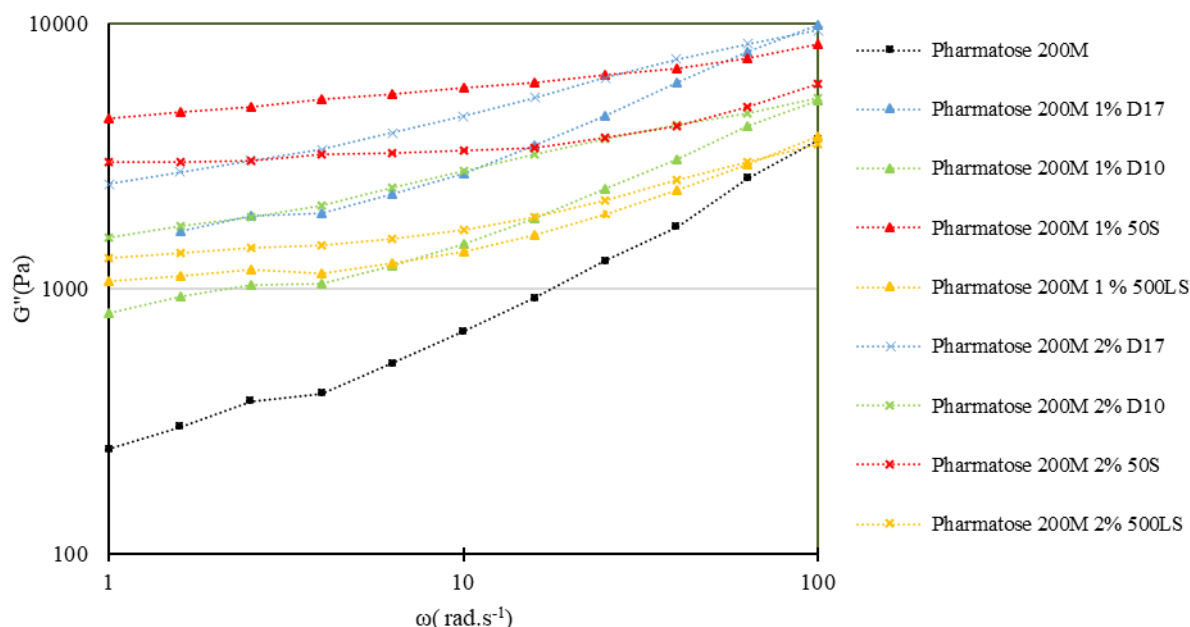


Figure V 15 : Variation du module visqueux en fonction de la fréquence angulaire sur les mélanges à 1% et 2% en fraction massique d'additif dans les conditions opératoires $f = 100$ Hz et $A = 32$ μ m.

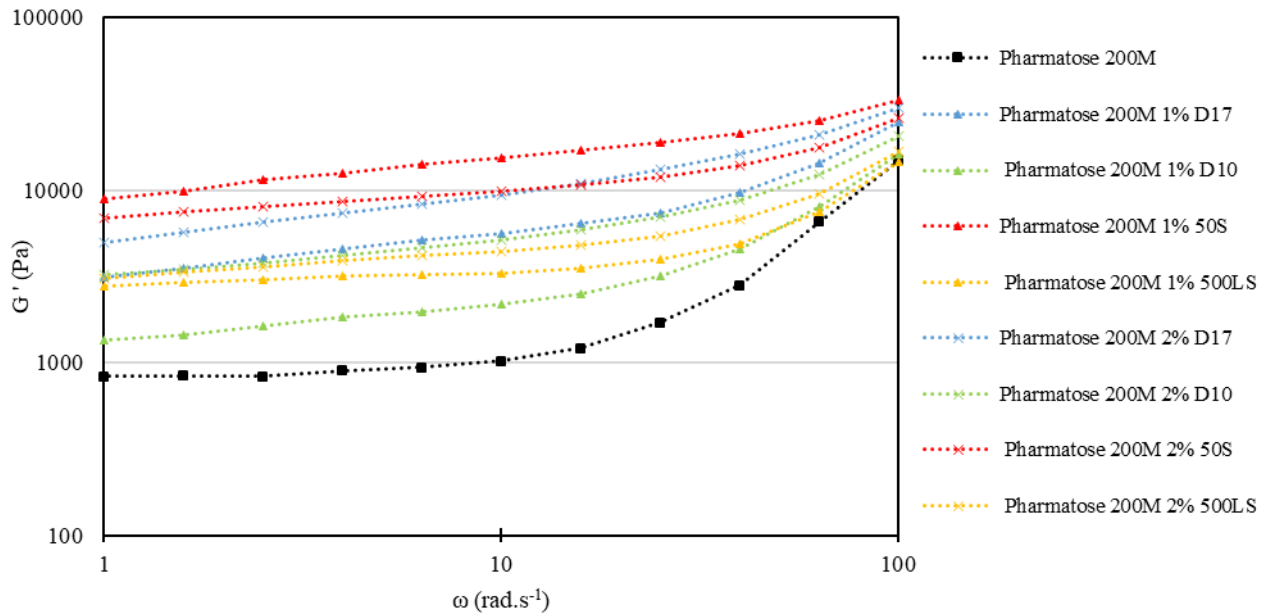


Figure V 16 : Variation du module élastique en fonction de la fréquence angulaire sur les mélanges à 1% et 2% en fraction massique d'additif dans les conditions opératoires $f = 100$ Hz et $A = 32$ μm .

Nous avons ensuite réalisé la même étude avec les conditions opératoires $f = 80$ Hz et $A = 112$ μm . D'après la figure V 17 et la figure V 18, l'évolution des modules visqueux G'' et élastique G' correspond à l'effet recherché de l'ajout d'additif d'écoulement. En effet, contrairement aux résultats obtenus pour le cas (1), les résultats obtenus pour le cas (2) montrent une diminution des modules de cisaillement, qui en première analyse semblent plus conformes à une amélioration de l'écoulement du Pharmatose 200M. Deux hypothèses peuvent être associées à ces deux résultats : Les premières conditions opératoires mettent les échantillons de poudre testés dans une dynamique de tassement alors que les secondes conditions opératoires favorisent l'aération des échantillons de poudre. On remarque également que les rhéogrammes obtenus dans le cas (2) sont plus resserrés et moins différenciés que ceux obtenus dans le cas (1).

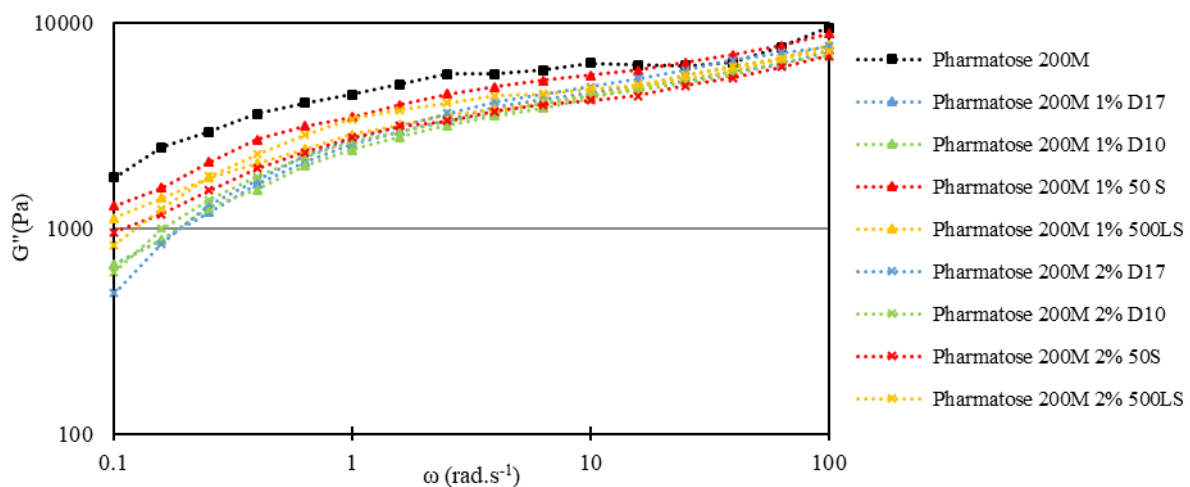


Figure V 17 : Variation du module élastique en fonction de la fréquence oscillatoire sur les mélanges à 1% et 2% en fraction massique d'additif dans les conditions opératoires $f = 80$ Hz et $A = 112$ μm .

Cela peut s'expliquer par la dynamique de tassement qui induit à un contact particule additif-particule Pharmatose 200M plus important ce qui donne une bonne distinction des effets de chaque additif (cas (1)). Dans le cas (2), l'hypothèse de l'aération des échantillons de poudre induit à un nombre de contact entre particule additif-particule Pharmatose 200M bien plus faible. Ceci peut expliquer la faible sensibilité de la méthode dans le cas (2) et donc des rhéogrammes moins distincts.

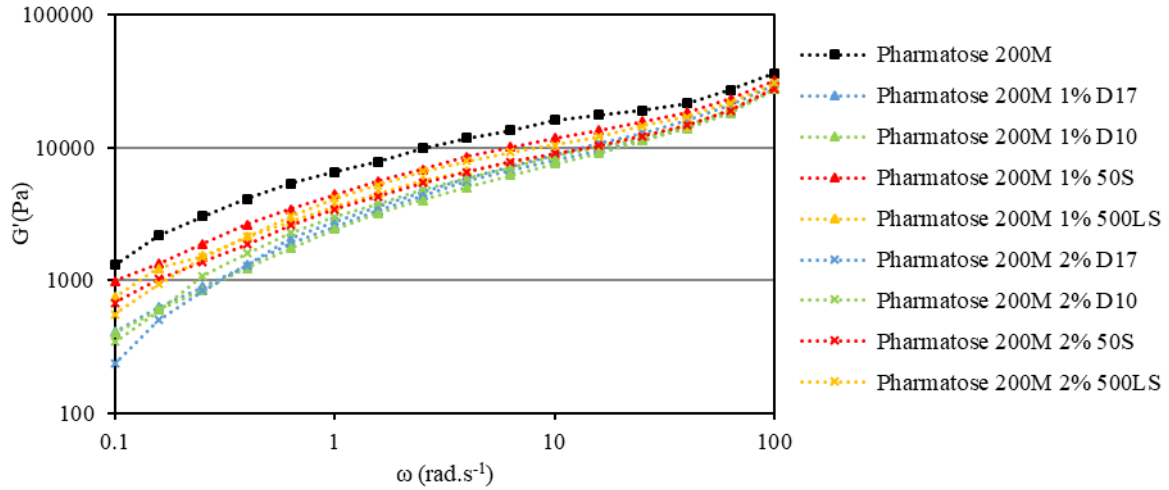


Figure V 18 : Variation du module élastique en fonction de la fréquence oscillatoire sur les mélanges à 1% et 2% en fraction massique d'additif dans les conditions opératoires $f = 80$ Hz et $A = 112$ μm .

La remarque générale qui en découle de cette analyse est que les conditions opératoires étudiées, fréquence et amplitude de vibration, ont un effet considérable sur l'évaluation de l'écoulement.

Afin de comprendre l'effet de chaque cas sur le comportement des poudres et confirmer les hypothèses proposées précédemment, nous avons défini et calculé le nombre d'accélération Γ . Le nombre d'accélération est défini comme suit :

$$\Gamma = \frac{A(2\pi f)^2}{g} \quad (1)$$

Avec Γ (cas 1) = 1,4 et Γ (cas 2) = 2,9

Ce paramètre est très utilisé en physique des milieux granulaires dans l'étude de la compaction sous vibration [21]. Il correspond au rapport entre l'accélération maximale subie par le système et l'accélération de la pesanteur. Il s'avère, d'après les travaux de Lumay et al.[22], que le tassement est plus important pour les faibles valeurs de Γ . La valeur de Γ dans le cas (1) étant deux fois plus faible que celles du cas (2). Les poudres se trouvent donc dans un état plus compact dans le cas (1) que dans le cas (2), ce qui est cohérent avec nos observations. Ainsi,

l'étude du nombre d'accélération permet de savoir dans quelles conditions opératoires travailler afin d'obtenir le résultat recherché.

Sur les figures V 20 et V 21, nous avons analysé les valeurs des modules visqueux et élastique à la fréquence angulaire 1 rad. s^{-1} pour le cas (1) et à la fréquence angulaire $0,3 \text{ rad. s}^{-1}$ pour le cas (2) pour les différentes fractions d'additif testées. La raison de ce choix de fréquence angulaire pour chaque cas est dû au fait que dans cette zone, l'écart entre le module visqueux et élastique est le plus élevé et donc on peut les distinguer plus facilement et ainsi obtenir des valeurs exploitables. Pour le cas 1, l'évolution des modules visqueux et élastique en fonction de la concentration en additif montre une tendance croissante (figure V 20). Cette croissance s'explique par la dynamique de tassement exposée ci-dessus. On observe que les additifs hydrophobes se distinguent des additifs hydrophiles par l'obtention de modules de cisaillement plus faibles. Pour le cas (2), nous observons, comme attendu dans le cas d'une aération du milieu, une tendance décroissante des modules lorsque la concentration en additif augmente (figure V 21). Toutefois, la décroissance n'est pas linéaire. La concentration massique 1% d'additif semble représenter un optimum puisqu'au-delà de cette concentration on n'observe pas d'évolution significative des modules. Pour les 4 additifs étudiés, la concentration massique 1% permet d'avoir des modules de cisaillement les plus faibles et donc probablement une meilleure aptitude à l'écoulement du mélange. Nous pouvons également faire remarquer que cette fraction 1% massique correspond à celle utilisée très fréquemment en industrie.

Cette étude nous a permis de quantifier l'effet de l'additif ajouté au Pharmatose 200M et de déduire (sous une dynamique de tassement ou d'aération des résultats) des paramètres caractéristiques permettant de différencier chaque échantillon de poudre testé en fonction du domaine étudié (tassement ou aération).

Les tests rhéologiques ont montré que lors de la dynamique de tassement ($\Gamma \leq 1$), les modules élastiques et visqueux tendent à augmenter avec l'ajout d'additif. Les résultats de compaction obtenus précédemment montrent également une détérioration apparente de l'écoulement avec l'ajout d'additif. Toutefois, les mesures rhéologiques pour des conditions de vibration $\Gamma \geq 2$ montrent une diminution des modules élastiques et visqueux avec l'ajout d'additif. La conclusion de ces deux résultats paradoxaux s'explique par un accroissement de la mobilité inter-granulaire. Il en résulte que la mobilité granulaire est le paramètre clé et de contrôle.

La conclusion la plus cohérente est que les additifs accroissent la mobilité inter-granulaire et que, selon les conditions de vibration (Γ) il en résulte des compactions/aérations plus

prononcées en présence d'additifs que sans additifs. La section suivante consacrée aux mesures de débit de décharge vise à confirmer nos constations.

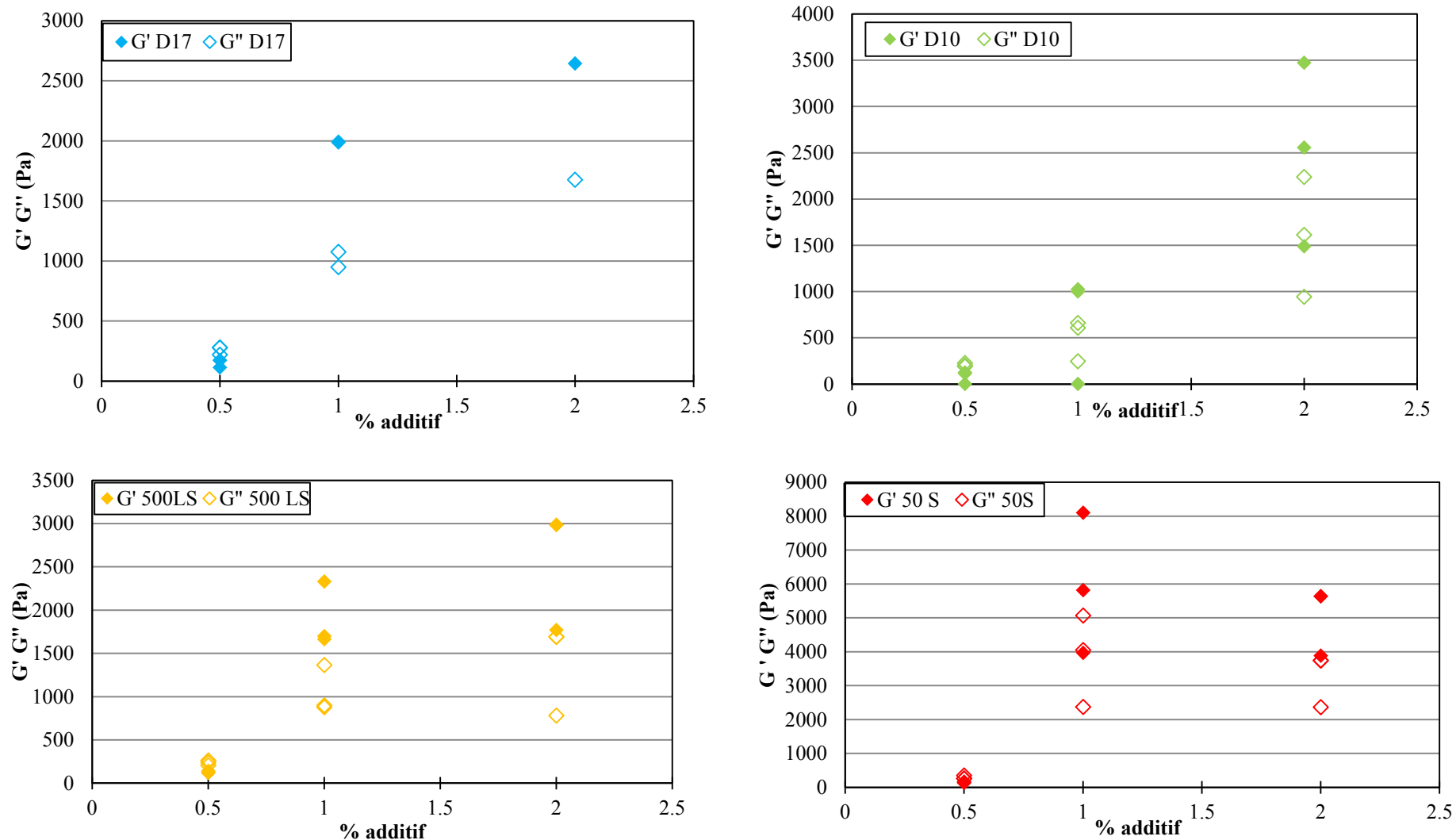


Figure V 19 : Variation des modules G' G'' en fonction de la concentration d'additif à la pulsation oscillatoire 1 rad.s^{-1} à $f = 100 \text{ Hz}$ et $A = 36 \mu\text{m}$

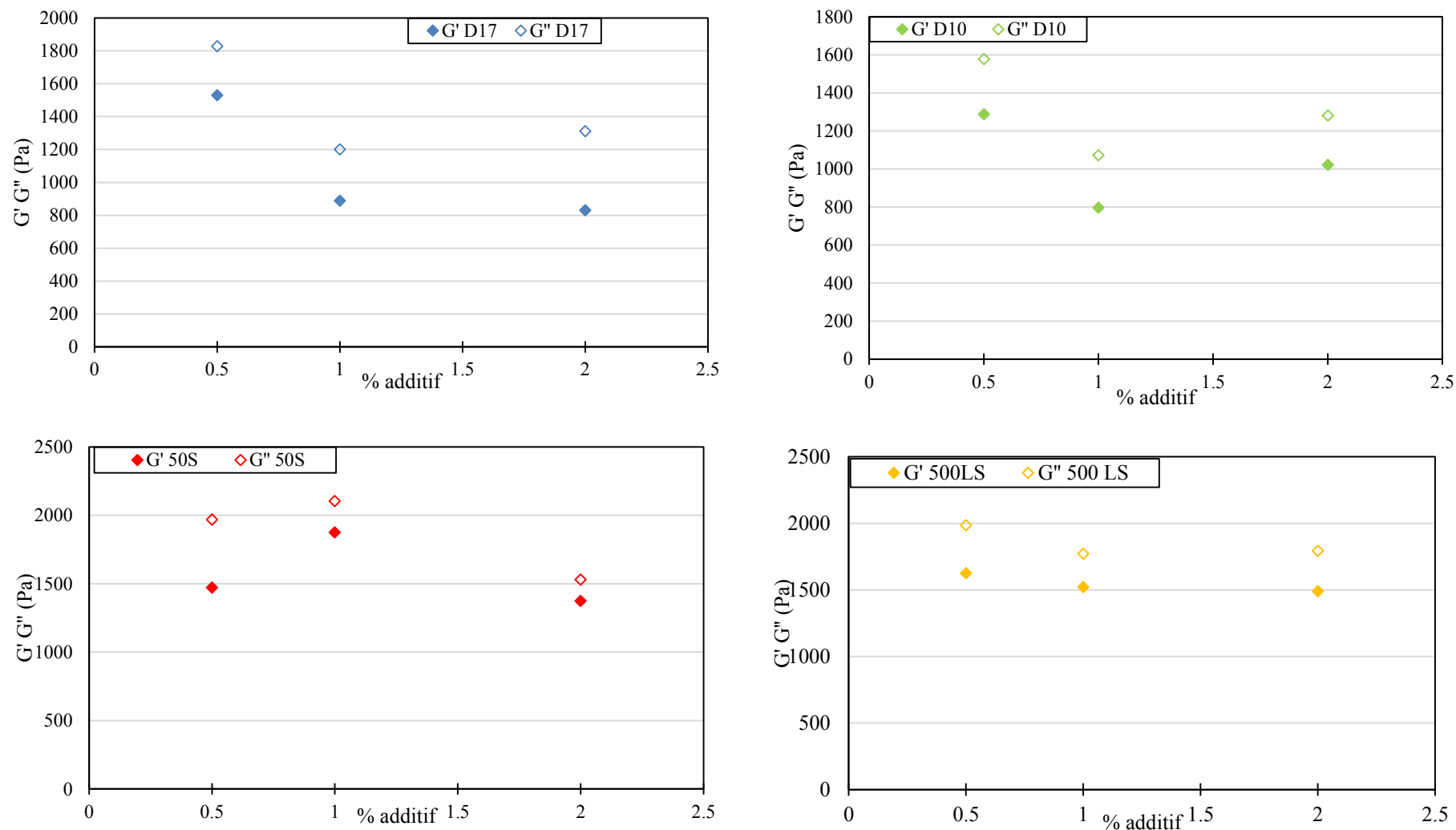


Figure V 20 : Variation des modules G' G'' en fonction de la concentration d'additif à la pulsation oscillatoire 0.3 rad.s^{-1} à $f = 80 \text{ Hz}$ et $A = 112 \mu\text{m}$.

5.3 Technique dynamique : mesures de débit de décharge

Après avoir évalué l'aptitude à la coulabilité de nos poudres via des mesures de compaction et des mesures rhéologiques, nous avons complété cette étude avec des mesures de l'écoulement à partir du calcul d'un débit de décharge.

Les mesures ont été réalisées à partir de l'appareil Granuflow® développé par Granutools. La description du dispositif a été présenté précédemment dans le chapitre 2. Connecté à une balance électronique, ce débitmètre permet de mesurer le débit de poudre passant (ou pas) à travers différents diamètres d'ouverture (4, 10, 12, 16, 22, 28 mm). La masse de poudre de chaque échantillon testé est constante et est égale à $m = 200$ g. Les données obtenues expérimentalement ont pu être modélisées à partir du modèle de Beverloo (eq.19 chapitre 2) pour y extraire des paramètres caractéristiques tels que a , la constante de compacité, et D_0 le diamètre d'ouverture minimal permettant l'écoulement.

La figure V 21 présente l'évolution du débit massique en fonction du diamètre d'ouverture pour chaque additif ajouté au Pharmatose 200M.

Tout d'abord, il est à noter qu'aucun écoulement n'a été observé pour le Pharmatose 200M seul. Les échantillons contenant les additifs d'écoulement ont permis de déterminer un débit de décharge à l'exception de l'échantillon de poudre contenant l'additif D 10 à 0.5% massique où aucun écoulement n'a pu être observé.

Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence d'une part l'impact de l'ajout d'additif sur l'amélioration de la coulabilité du Pharmatose 200M et d'une autre part l'effet de l'augmentation de la concentration en additif.

L'augmentation de la fraction en additif D17 permet de mieux améliorer l'écoulement du Pharmatose 200M (figure V 21). L'additif D10 permet d'améliorer l'écoulement pour une fraction de 1% massique tandis que la fraction 2% massique semble le détériorer. L'additif 50S présente des valeurs très proches pour les trois fractions massiques testées (0.5 %, 1 % et 2%). Toutefois, à partir d'un diamètre d'ouverture $D > 12$ mm la fraction massique 2 % semble améliorer le mieux l'écoulement du Pharmatose 200M. De la même manière que l'additif D 17, l'augmentation de la fraction massique en additif 500 LS permet d'améliorer mieux l'écoulement du Pharmatose 200M.

Le modèle de Beverloo s'ajuste bien aux données expérimentales des mélanges réalisés avec les additifs hydrophiles tandis qu'il dévie légèrement pour les additifs hydrophobes pour les

fractions à 2% massique. Cette déviation à partir d'un diamètre d'ouverture élevé $D > 12$ mm est peut-être dû au fait qu'à une concentration élevée l'échantillon testé s'écoule tellement bien que l'enregistrement des données expérimentales ne se fait pas correctement.

Les paramètres obtenus à partir du modèle ne permettent pas de faire un classement de l'aptitude à l'écoulement des échantillons testés car les valeurs des caractéristiques obtenues ne se corrélaient pas aux valeurs expérimentales de débit. Ainsi, uniquement l'utilisation du débit de décharge a été prise comme indice d'écoulement.

L'additif D 17 semble être l'additif le plus efficace. Ces résultats rejoignent ceux obtenus avec les essais de compaction. Aussi, on peut conclure suivant les résultats obtenus dans cette dernière étude de la coulabilité via l'évaluation du débit de décharge que les additifs choisis permettent bel et bien une amélioration de l'écoulement du Pharmatose 200M, ce qui conforte les explications relatives aux paradoxes apparents dans les essais de compaction.

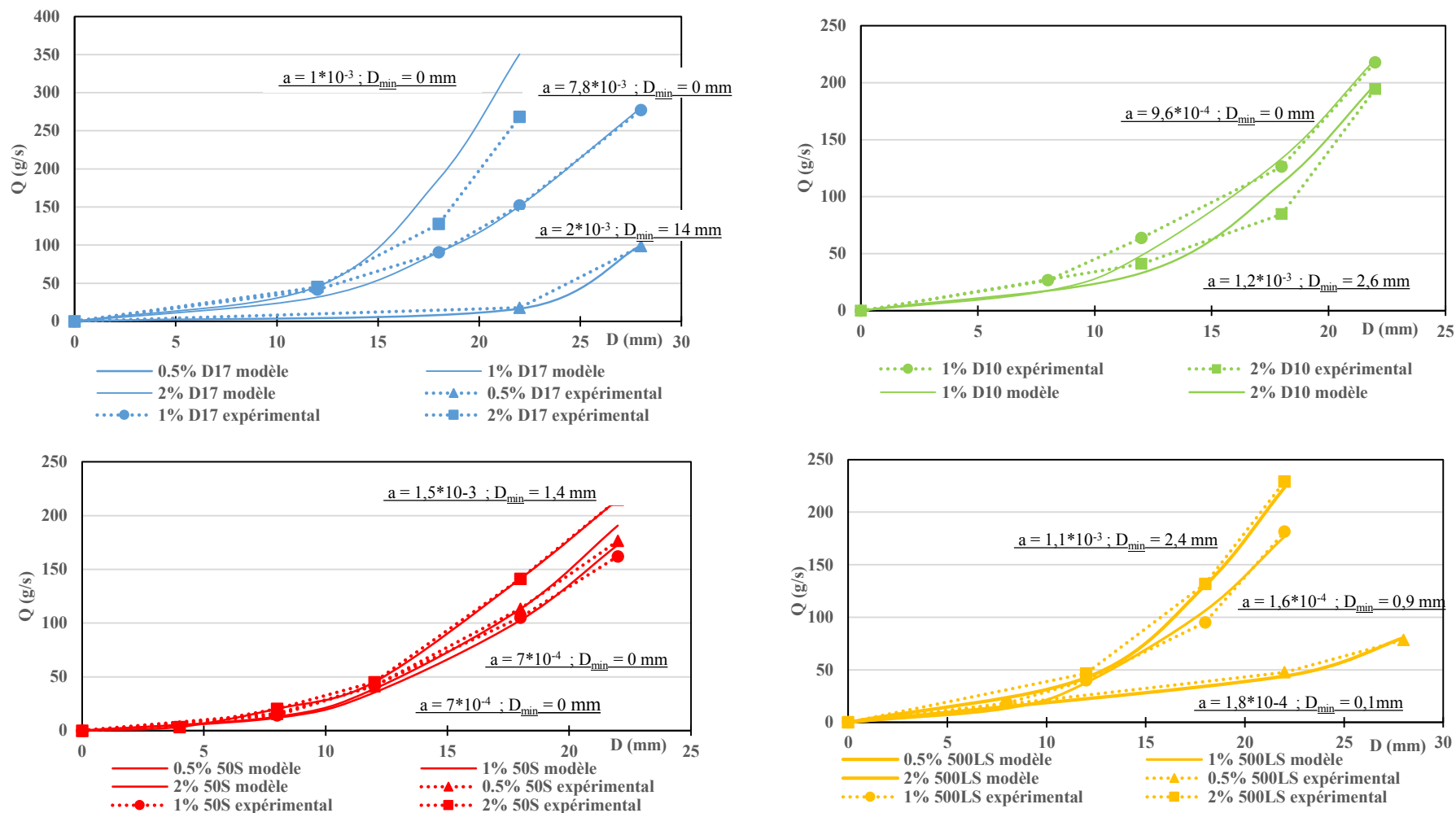


Figure V 21 : Courbes d'écoulement du Pharmatose 200M avec ajout de 0.5%, 1% et 2% de fraction massique de chaque additif D17, D10, 50S et 500LS

5.4 Discussion générale

Si on s'attache aux résultats obtenus lors des mesures rhéologiques en pulsation d'oscillation dans le cas de la dynamique de tassement des poudres, on constate que ces résultats coïncident avec ceux obtenus avec les essais de compaction. Ces deux résultats, en apparence paradoxaux, s'explique par un accroissement de la mobilité inter-granulaire. En effet, les tests rhéologiques ont montré que lors de la dynamique de tassement ($\Gamma \leq 1$), les modules élastiques et visqueux tendent à augmenter avec l'ajout d'additif tandis que pour des conditions de vibration $\Gamma \geq 2$ les tests rhéologiques montrent une diminution des modules élastiques et visqueux avec l'ajout d'additif. Ainsi, selon les conditions de vibration (Γ) il en résulte des compactions/aérations plus prononcées en présence d'additifs que sans additifs. Il en résulte que la mobilité granulaire est le paramètre de contrôle. Ainsi, les résultats rhéologiques obtenus doivent être étudié avec pertinence car leur interprétation est fortement dépendante de paramètres dynamiques délivrés par le système de mesure.

Par ailleurs, dans le cadre des essais de compaction, il a été vu que l'interprétation des résultats doit être faite sur la base de la comparaison des états initiaux des échantillons de poudre et non se fier directement à la valeur obtenue du rapport d'Hausner.

Si on compare les résultats rhéologiques en pulsation d'oscillation dans le cas de la dynamique d'aération des poudres à ceux obtenus en mesurant le débit de décharge des échantillons, on constate, dans les deux cas, l'amélioration de la coulabilité du Pharmatose 200M avec l'ajout d'additif d'écoulement. La figure V 22 a été obtenue en représentant les modules élastiques et visqueux des différents additifs à la fréquence angulaire $0,3 \text{ rad. s}^{-1}$ en fonction des débits massiques correspondants obtenus pour un diamètre d'ouverture de $D = 22 \text{ mm}$ (diamètre pour lequel tous les mélanges s'écoulent). D'après la figure V 22, une corrélation entre ces deux résultats a bien été mise en évidence sur laquelle on observe bien une décroissance des modules de cisaillement lorsque le débit de décharge augmente.

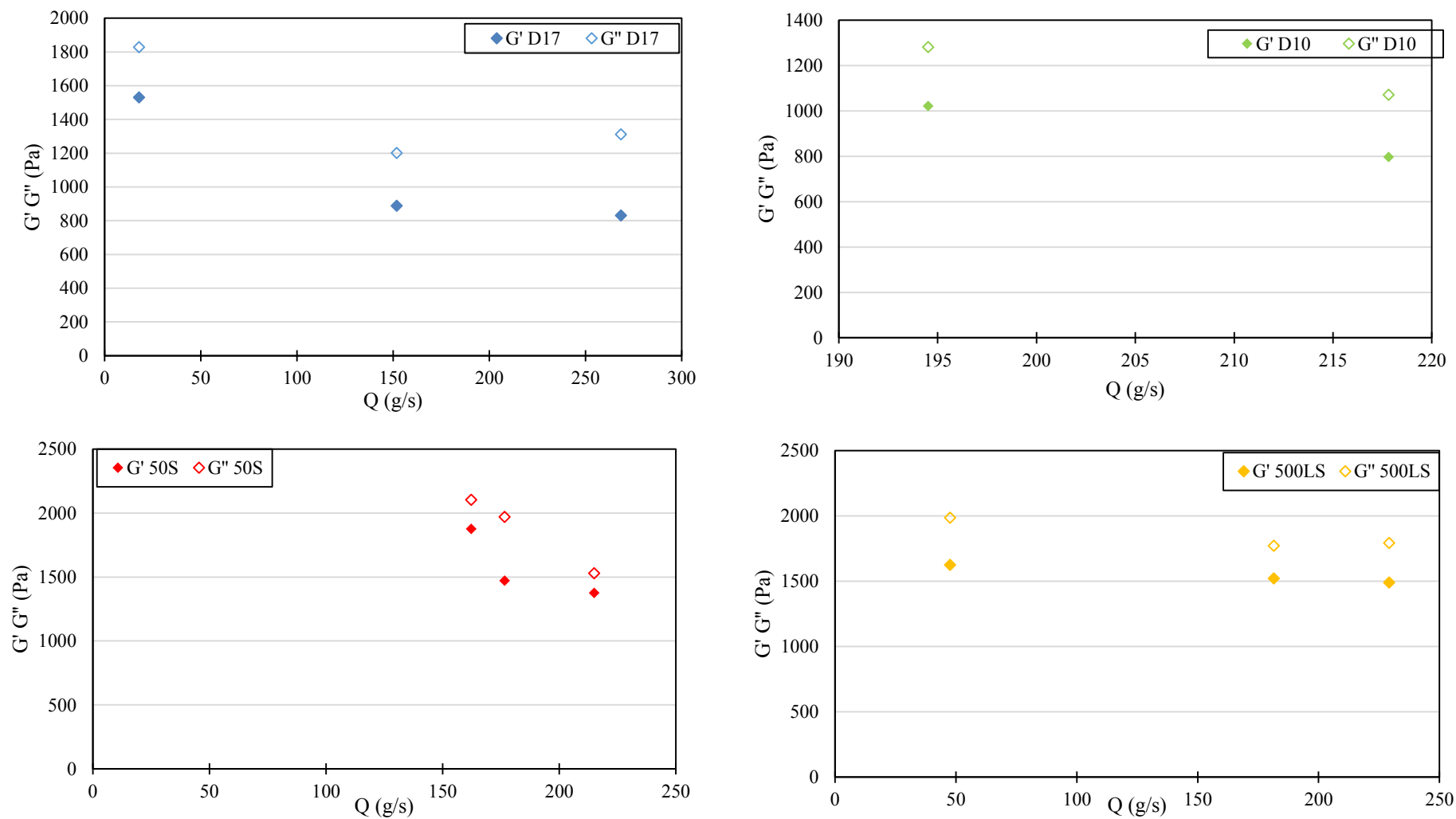


Figure V 22 : : Comparaison des résultats rhéologiques (dynamique d'aération) en fonction de mesures de débit

6 Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude de trois techniques d'évaluation de la coulabilité dans le domaine de la formulation en s'intéressant à l'évaluation quantitative de l'influence d'un agent d'écoulement a été réalisée.

Cette étude nous a permis de quantifier l'effet de l'additif ajouté au Pharmatose 200M et de déduire, sous une dynamique de tassement ou d'aération, des paramètres caractéristiques permettant de différencier chaque échantillon de poudre testé en fonction du domaine étudié (tassement ou aération). Par ailleurs, les mesures réalisées ont montré qu'en fonction du type de tests et des conditions opératoires utilisées, il est possible de prédire une amélioration ou une détérioration de l'écoulement du Pharmatose 200M.

Ainsi, l'interprétation des courbes d'écoulement dans le cas des mesures rhéologiques, des histogrammes représentant les HR des échantillons étudiés dans le cas des essais de compaction et les courbes d'écoulement des mesures de débit de décharge est à faire avec grand soin.

L'étude de deux catégories d'additif différentes a permis de constater un effet plus notable par l'ajout d'additifs hydrophobes et plus particulièrement pour l'additif D17 que ce soit dans le cadre des essais de compaction ou de mesure de débit d'écoulement. Cependant, pour les mesures rhéologiques, suivant la mobilité granulaire contrôlée à partir du nombre d'accélération, l'additif D17 n'est pas toujours l'additif le plus efficace.

Une fraction optimale de 1% massique en additif a été obtenue pour les mesures rhéologiques en dynamique d'aération. Les autres techniques quant à elles n'ont pas montré d'effet seuil pour une fraction massique de 1%.

Un classement final des échantillons de poudres testés en fonction des paramètres tel que les modules de cisaillement, HR et débits de décharge n'a pas été présenté car les résultats ont montré que nous pouvons avoir des corrélations inverse en fonction des conditions dynamiques étudiées.

7 Références bibliographiques

- [1] J. Ruppel, A.-K. Müller, G. Althaus, C.-P. Drexel, et I. Zimmermann, « The modified outflow funnel — A device to assess the flow characteristics of powders », *Powder Technology*, vol. 193, n° 1, p. 87-92, juill. 2009.
- [2] C. H. Nam, R. Pfeffer, R. N. Dave, et S. Sundaresan, « Aerated vibrofluidization of silica nanoparticles », *AIChE Journal*, vol. 50, n° 8, p. 1776-1785, août 2004.
- [3] A.-K. Müller, J. Ruppel, C.-P. Drexel, et I. Zimmermann, « Precipitated silica as flow regulator », *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 34, n° 4-5, p. 303-308, août 2008.
- [4] T. Kollmann et J. Tomas, « The influence of vibrations on flow properties of cohesive powders », *Int. Conf. Bulk Materials Storage, Handling and Transportation*, p. 417-427, 2001.
- [5] F. Raganati, R. Chirone, et P. Ammendola, « Gas-solid fluidization of cohesive powders », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 133, p. 347-387, mai 2018.
- [6] L. L. Augsburger et R. F. Shangraw, « Effect of Glidants in Tableting », *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 55, n° 4, p. 418-423, avr. 1966.
- [7] K. Meyer et I. Zimmermann, « Effect of glidants in binary powder mixtures », *Powder Technology*, vol. 139, n° 1, p. 40-54, janv. 2004.
- [8] A. F. B. Ruzaidi, U. K. Mandal, et B. Chatterjee, « Glidant effect of hydrophobic and hydrophilic nanosilica on a cohesive powder: Comparison of different flow characterization techniques », *Particuology*, vol. 31, n° Supplement C, p. 69-79, avr. 2017.
- [9] S. Varthali et N. Pilpel, « The action of colloidal silicon dioxide as a glidant for lactose, paracetamol, oxytetracycline and their mixtures », *J. Pharm. Pharmacol.*, vol. 29, n° 1, p. 37-40, janv. 1977.
- [10] T. Kojima et J. A. Elliott, « Effect of silica nanoparticles on the bulk flow properties of fine cohesive powders », *Chemical Engineering Science*, vol. 101, p. 315-328, sept. 2013.
- [11] I. Zimmermann, M. Eber, et K. Meyer, « Nanomaterials as Flow Regulators in Dry Powders ».
- [12] S. Jonat, S. Hasenzahl, M. Drechsler, P. Albers, K. G. Wagner, et P. C. Schmidt, « Investigation of compacted hydrophilic and hydrophobic colloidal silicon dioxides as glidants for pharmaceutical excipients », *Powder Technology*, vol. 141, n° 1, p. 31-43, mars 2004.
- [13] Z. T. Chowhan et I.-C. Yang, « Effect of Intergranular versus Intragranular Cornstarch on Tablet Friability and In Vitro Dissolution », *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 72, n° 9, p. 983-988, sept. 1983.
- [14] J. P. K. Seville, C. D. Willett, et P. C. Knight, « Interparticle forces in fluidisation: a review », *Powder Technology*, vol. 113, n° 3, p. 261-268, déc. 2000.
- [15] A. Crouter et L. Briens, « The effect of moisture on the flowability of pharmaceutical excipients », *AAPS PharmSciTech*, vol. 15, n° 1, p. 65-74, févr. 2014.
- [16] E. Emery, J. Oliver, T. Pugsley, J. Sharma, et J. Zhou, « Flowability of moist pharmaceutical powders », *Powder Technology*, vol. 189, n° 3, p. 409-415, févr. 2009.
- [17] R. B. Al-Asady, J. D. Osborne, M. J. Hounslow, et A. D. Salman, « Roller compactor: The effect of mechanical properties of primary particles », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 496, n° 1, p. 124-136, déc. 2015.
- [18] T. Ohta, H. Maeda, R. Kubota, A. Koga, et K. Terada, « Establishment of powder dustiness evaluation method by dustmeter with small amount of pharmaceutical

- ingredients », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 472, n° 1, p. 251-256, sept. 2014.
- [19] J. D. Osborne, R. P. J. Sochon, J. J. Cartwright, D. G. Doughty, M. J. Hounslow, et A. D. Salman, « Binder addition methods and binder distribution in high shear and fluidised bed granulation », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89, n° 5, p. 553-559, mai 2011.
- [20] L. Choplin, P. Marchal, C. Baravian, et D. Langevin, « Rhéologie et produits formulés complexes », *Techniques d'ingénieurs*, 2010.
- [21] N. Vandewalle, F. Ludewig, J. E. Fiscina, et G. Lumay, « Compaction dynamics of wet granular packings », présenté à APS Meeting Abstracts, 2013.
- [22] G. Lumay " Contribution expérimentale de l'étude de compaction de poudres " Thèse, 2007, Liège.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Lors de cette thèse, l'étude de la coulabilité de poudres à partir de différentes techniques expérimentales a été réalisée. Les poudres sont des systèmes très complexes notamment lorsqu'il s'agit d'évaluer leur coulabilité dans différentes situations en industrie. L'objectif de notre étude a été d'évaluer la coulabilité de poudres en apportant un regard critique, sur les techniques permettant leur mesure, en matière d'interprétation du sens physique de la technique mais également sur le sens donné par chaque indice d'écoulement obtenu. Afin de mener à bien cette étude, notre travail a été séparé en différentes étapes distinctes.

Au cours de ce travail, nous avons tout d'abord réalisé une synthèse bibliographique qui a permis d'exposer la problématique liée à la description du comportement d'un matériau granulaire. Les éléments bibliographiques en matière de classification des techniques d'écoulement nous ont amené à proposer une nouvelle classification des techniques en adéquation avec la situation de mise en écoulement, ou pas, de la poudre, que nous avons nommés techniques statiques, techniques quasi-statiques et techniques dynamiques. La synthèse bibliographique a également permis de mettre en évidence la nécessité de bien connaître les caractéristiques physiques des poudres qui dépendent des particules qui les constituent ainsi que des interactions agissant entre elles. Il a été montré aussi l'existence d'une relation très intime entre les forces inter-particulaires et les caractéristiques physiques d'une poudre donnée. Cette première étape nous a permis par la suite de déterminer la stratégie expérimentale à adopter afin d'évaluer la coulabilité d'une poudre.

Sur la base des connaissances actuelles que nous avons recensées dans la littérature, nous avons mis en place une méthodologie expérimentale nous permettant d'accéder aux informations nécessaires pour une évaluation et une quantification de la coulabilité via des techniques expérimentales. Pour cela, notre étude a porté sur des poudres largement étudiées et utilisées pour faire en sorte que les techniques expérimentales utilisées et les résultats obtenus soient industriellement intéressants. Ainsi, 15 poudres ont été étudiées et caractérisées dont deux poudres de cellulose microcristalline, trois poudres de lactose, cinq poudres alimentaires, une poudre cosmétique et quatre poudres d'additif d'écoulement à base de silice. L'évaluation de l'écoulement de ces poudres a été faite sur la base de plusieurs techniques expérimentales ; dispositif de mesure d'angle de repos, cellule de cisaillement, test de compression, dispositifs de compaction, dispositif d'agitation et dispositif rhéologique. Ces techniques ont été répertoriées suivant la nouvelle classification des techniques proposée.

La troisième étape de notre travail a consisté en une étude préliminaire où a été exposée à partir de résultats préliminaires quelques-unes des questions qui se posent lors de l'utilisation de

techniques d'évaluation de poudres notamment lors de l'interprétation des résultats obtenus. Dans cette partie, il a été montré que le passage d'une technique d'évaluation à une autre peut modifier, voire inverser le classement de la coulabilité des poudres. En effet, selon les techniques étudiées les poudres sont soumises à des sollicitations mécaniques différentes et donc le choix de la technique doit être adapté au cas réel d'étude. Cette étape a fait l'objet du troisième chapitre de ce manuscrit qui constitue un préambule pour introduire des points développés dans les chapitres suivants.

Par la suite, une étude plus approfondie s'est basée essentiellement sur l'évaluation de l'écoulement de poudre à partir de techniques de compaction. Cette étude a fait l'objet du quatrième chapitre de ce mémoire. Trois dispositifs de compaction de poudres ont été utilisés ; le traditionnel voluménomètre Densitap®, un voluménomètre automatisé le GranuPack et un appareil développé au sein du LRGP que nous avons nommé système vibrant. L'évaluation de l'écoulement a été réalisée à partir de l'interprétation du rapport d'Hausner. Dans un premier temps, nous avons montré en quoi les paramètres dynamiques avaient un important impact sur la valeur du rapport d'Hausner et donc sur la classification de l'écoulement obtenue. En effet, les deux appareils à chute libre utilisés (DensiTap et GranuPack) ont montré que le changement de l'amplitude de chute de la poudre engendre, sur la base de la détermination du rapport d'Hausner, un changement de l'aptitude à l'écoulement des poudres. Le changement de l'amplitude de chute de la poudre a été, dans cette étude, le paramètre le plus pertinent. Aussi, nous avons montré à partir de l'utilisation du voluménomètre automatisé que le nombre de chocs nécessaire pour atteindre l'état stationnaire préalablement sélectionné $N = 500$ chocs est en accord avec celui proposé par la littérature. Dans un second temps, nous avons étudié, à l'aide du système vibrant à une fréquence fixe, la variation du rapport d'Hausner en fonction de l'amplitude de vibration de la poudre. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs étapes lors du processus de compaction. On distingue une première étape pendant laquelle la poudre se compacte jusqu'à ce que le lit de poudre atteigne un rapport d'Hausner maximal avec un plateau apparent où ce rapport devient constant. Puis, au-delà d'une amplitude seuil, le processus de décompaction commence. A partir de l'amplitude de vibration, nous avons converti nos données en énergie de vibration. Ces 3 zones ont permis de mettre en évidence l'existence d'un rapport d'Hausner ultime que nous avons nommé HR_U constituant une caractéristique intrinsèque à chaque échantillon de poudre étudié, obtenu à partir d'une certaine énergie de vibration du lit de poudre. En effet, cette énergie de vibration permettra d'obtenir, ou pas, une réorganisation maximale du lit de poudre et donc d'obtenir l'ultime valeur

du HR_U d'une poudre. Ainsi, pour obtenir une valeur de HR en cohérence avec l'aptitude d'une poudre à s'écouler, il semble nécessaire de déterminer le rapport d'Hausner de la poudre dans l'état maximal de compaction. Il est important aussi de mentionner que les techniques classiques utilisant une amplitude et fréquence fixes ne permettent pas toujours de déterminer le HR_U du fait d'une restriction énergétique.

Enfin, le dernier chapitre de ce manuscrit propose une application des techniques d'évaluation de la coulabilité à la formulation en terme de quantification de l'influence d'un agent d'écoulement. Les objectifs de ce chapitre étaient d'évaluer et de comparer les propriétés d'écoulement d'une poudre cohésive et des mélanges poudre cohésive-additif dans le but d'évaluer l'effet de l'additif mais aussi de rechercher la fraction optimale d'additif nécessaire au bon écoulement du Pharmatose 200M. Pour mener notre étude, le rhéomètre à poudre AR 2000, le débitmètre GranuFlow ainsi que le DensiTap ont été utilisés. Les échantillons de poudre testés ont permis de montrer une fois encore que la classification de l'aptitude à l'écoulement est étroitement dépendante de paramètres dynamiques utilisés. Aussi, le passage des échantillons de poudres d'une technique à une autre a montré des résultats en apparence contradictoires. Les résultats obtenus ont été corrélés à la mobilité granulaire qui constitue le paramètre de contrôle jouant sur l'effet de l'additif. L'impact de la mobilité granulaire a pu être quantifié à partir du nombre d'accélération qui pour de faibles amplitudes de vibration tend vers une dynamique de tassement de poudre alors que pour des amplitudes de vibration plus importantes c'est la dynamique d'aération qui prend le dessus. L'influence de l'augmentation de la concentration en additif sur l'écoulement du Pharmatose 200M a également été observée. Cependant, parmi les concentrations massiques d'additif testées, la concentration optimale d'additif semble être celle à 1% massique dans le cas des mesures rhéologiques. Toutefois, on ne peut pas conclure sur la fraction optimale à utiliser car pour les deux autres techniques étudiées la valeur de la fraction optimale n'a pas été obtenue.

Afin de compléter cette étude expérimentale, d'autres études pourraient être menées :

- Un large panel de poudres industrielles de même nature chimique ayant des gammes de taille et de forme différentes peuvent être étudiées.
- L'étude de la pertinence du rapport d'Hausner peut être également reproduit pour d'autres indices d'écoulement utilisés fréquemment en milieu académique et industriel.
- Les techniques classiques de compaction utilisées semblent être sujettes à des restrictions énergétiques c'est-à-dire limitées dans la gamme des énergies qu'elles permettent d'explorer. Pour vérifier cette constatation, il serait nécessaire d'utiliser un capteur de force pour

mesurer, lors de la chute des particules de poudre, la force d'impact et ainsi quantifier l'énergie d'impact nécessaire à la réorganisation maximale du lit de poudre.

- Dans le cadre de l'application des techniques expérimentales pour la formulation, d'autres poudres cohésives et additifs d'écoulement de différentes natures peuvent être étudiés afin de réaliser, d'une part une étude comparative avec les résultats obtenus dans ce travail, et d'une autre part voir l'impact de l'application des techniques expérimentales sur d'autres poudres et déduire des effets généraux de l'application des techniques expérimentales pour la formulation en terme de quantification de l'effet d'un additif d'écoulement.
- Il serait également intéressant d'enrichir ces travaux en les complétant par les travaux de la communauté des physiciens en milieux granulaires et notamment les récents résultats en numérique sur la modélisation d'écoulements de milieux granulaires.
- L'examen de la coulabilité des poudres étudiées peut être réalisé ensuite à plus grande échelle au sein de la plateforme expérimentale du projet « Powder Reg » qui est en cours de réalisation.

Etude critique de quelques techniques expérimentales d'évaluation de la coulabilité des poudres

Résumé

Dans les secteurs industriels tels que l'industrie chimique, pharmaceutique ou agro-alimentaire une faible aptitude à l'écoulement des poudres est souvent à l'origine du mauvais fonctionnement d'un procédé. Une mauvaise coulabilité peut ainsi entraîner le blocage de poudres dans un silo, des problématiques de dosages et de remplissage ou encore une détérioration de la qualité du produit final. Pour assurer un bon fonctionnement du procédé, il est donc nécessaire et essentiel d'évaluer la coulabilité de poudres utilisées. Pour cela, plusieurs techniques expérimentales telles que les dispositifs de mesure d'angle, les cellules de cisaillement, les dispositifs de tassement de poudre peuvent être utilisées. Des indices de coulabilité sont alors définis permettant de classer les poudres selon la qualité de l'écoulement.

Des essais expérimentaux ont été menés sur plusieurs types de poudres et les premiers résultats ont montré que le passage d'une technique d'évaluation à une autre peut modifier, voire inverser le classement de la coulabilité des poudres. En effet, selon les techniques étudiées les poudres sont soumises à des sollicitations mécaniques différentes et donc le choix de la technique doit être adapté au cas réel d'étude. Dans ce travail, nous nous sommes intéressé plus particulièrement au cas de l'évaluation de l'écoulement de poudres à partir de dispositifs de compaction. Le travail réalisé a montré que les paramètres dynamiques (amplitude et fréquence de chocs) influencent énormément le classement de la coulabilité des poudres. A partir d'une approche énergétique, il a été montré qu'une évaluation et quantification de la coulabilité à partir du rapport d'Hausner ne peut être donnée par une technique de compaction que si celle-ci permet d'atteindre une valeur d'énergie nécessaire à l'obtention d'une compaction maximale des particules. Enfin, une étude de mise en œuvre des techniques d'évaluation de la coulabilité a été réalisée dans le domaine de la formulation en s'intéressant à l'évaluation quantitative de l'influence d'un agent d'écoulement.

Mots-clés : Coulabilité - Poudres - Agent d'écoulement – compaction – Indice d'Hausner

Critical review of some experimental assessment devices of powders flowability

Abstract

In industrial sectors, such as chemical, pharmaceutical or food industries, poor flowability of powders is often the causes of process malfunction. Poor flowability can lead to the blocking of powders in a silo, dosing and filling problems, or even bad quality on final product. To ensure proper process operation, it is therefore necessary and essential to evaluate the flowability of powders used. For this purpose, several experimental techniques such as angle of repose devices, shear cells or powder packing devices can be used. Flowability indices can then be defined in order to classify the powders according to the flow quality.

Experimental tests have been carried out on several types of powders and the first results have shown that the transition from one technique to another can modify or even reverse the classification of the powder flowability. Indeed, according to the techniques studied, powders are subjected to different mechanical stresses and therefore the choice of the technique must be adapted to the real case of study. In this work, we were particularly interested to the evaluation of powders flowability from compaction devices. The work carried out has shown that the dynamic parameters (amplitude and frequency of taps) greatly influence the classification of powders flowability. From an energy approach, it has been shown that the evaluation of the flowability from Hausner ratio can be given by a compaction technique only if it achieves a value of energy required to obtain a maximal compaction of the particles. Finally, an implementation study of flowability evaluation techniques was carried out in the field of formulation by focusing on the quantitative evaluation of the influence of a glidant.

Keywords: Flowability - Powders- Glidant – Compaction – Hausner Ratio