



**HAL**  
open science

## Modification des propriétés des poudres par enrobage à sec dans un mélangeur Cyclomix

Yamina Ouabbas, Laurence Galet, Severine Patry, Laurent Devriendt, Philippe Accart, Christine Rolland, Philippe Grosseau, Bernard Guilhot, Alain Chamayou, Michel Baron, et al.

### ► To cite this version:

Yamina Ouabbas, Laurence Galet, Severine Patry, Laurent Devriendt, Philippe Accart, et al.. Modification des propriétés des poudres par enrobage à sec dans un mélangeur Cyclomix. [12es journées du Groupe Formulation de la Société française de chimie, organisées conjointement avec les groupes thématiques "Procédés de formulation" et "solides divisés" de la Société Française de Génie des Procédés], Dec 2006, Compiègne, France. pp.64-74. hal-00419494

**HAL Id: hal-00419494**

**<https://hal.science/hal-00419494v1>**

Submitted on 24 Sep 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Modification des propriétés des poudres par enrobage à sec dans un mélangeur Cyclomix

Y.Ouabbas<sup>(1, 2)</sup>, L.Galet<sup>(1)</sup>, S.Patry<sup>(1)</sup>, L.Devrient<sup>(1)</sup>, P.Accart<sup>(1)</sup>,  
C.Rolland<sup>(1)</sup>, A. Chamayou<sup>(1)</sup>, M.Baron<sup>(1)</sup>, J.A.Dodds<sup>(1)</sup>,  
Ph.Grosseau<sup>(2)</sup>, B.Guilhot<sup>(2)</sup>, G.Thomas<sup>(2)</sup>

---

(1) Centre RAPSODEE, UMR-CNRS-EMAC 2392

Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Campus Jarlard, 81013 Albi, galet@enstimac.fr

(2) Centre SPIN, LPMG –UMR 5148 CNRS- ENSM.SE

Ecole des Mines de Saint-Etienne, 158 cours Fauriel 42023 Saint-Etienne Cedex 2

**RESUME :** Nous présentons ici une étude de la modification de certaines propriétés de poudres après enrobage de fines particules sur des particules hôtes dans un mélangeur de laboratoire modèle « Cyclomix », d'une contenance de 1 litre. Ce type d'appareil présente des effets de cisaillement et d'impact, permettant de réaliser rapidement des enrobages à sec avec des volumes significatifs de poudre. De plus des possibilités d'extrapolation à des échelles supérieures (jusqu'à 500 L) existent pour préparer des quantités industrielles de poudres à surface modifiée.

Plusieurs systèmes particuliers sont utilisés, avec des particules hôtes différentes : des poudres de gel de silice et d'amidon de maïs. Différents types de particules invitées ont été également examinées : stéarate de magnésium, silice hydrophile ou hydrophobe. Les caractéristiques morphologiques des poudres, et les densités du solide (mesurées par pycnomètre à hélium) ont été déterminées.

Les modifications apportées aux particules hôtes par les particules invitées sont caractérisées par des tests de cinétique d'adsorption de vapeur d'eau, de mesure d'angle de contact par goutte posée, et d'évaluation de la coulabilité par mesures de densités tassées ou non tassées. Les résultats obtenus montrent que le mélangeur Cyclomix permet de réaliser des enrobages de poudres modifiant les propriétés de façon sensible.

**MOTS CLES :** enrobage à sec, Cyclomix, propriété de surface, coulabilité, mouillabilité

## 1. INTRODUCTION

L'enrobage des particules pour modifier les propriétés de surface et/ou la fonctionnalité des poudres est d'une grande importance pour diverses industries : pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, céramique, etc. Traditionnellement, le traitement et l'enrobage des poudres sont réalisés par des méthodes d'enrobage en voie humide. Cependant, ces techniques présentent certains inconvénients en particulier du point de vue environnemental puisque les rejets issus de ces méthodes peuvent être dangereux [1].

La recherche de nouvelles méthodes pour l'enrobage des poudres s'est donc imposée depuis quelques années [2, 3] et la technique de l'enrobage en voie sèche a suscité, alors, beaucoup d'intérêt. L'enrobage en voie sèche permet l'amélioration et le contrôle des propriétés chimiques ou physico-chimiques des poudres [4]. Mujumdar et coll. (2004) ont utilisé une méthode d'enrobage en voie sèche pour augmenter la résistance à l'humidité de la poudre de magnésium par enrobage avec de la cire de carnauba [5]. Dans leur étude, Yang et coll. (2005) ont amélioré la coulabilité de l'amidon de maïs par enrobage à sec avec des nanoparticules de silice de différentes tailles [6].

Typiquement, dans l'enrobage en voie sèche, les particules fines (particules invitées) sont mises en contact direct et étroit avec les plus grosses particules (particules hôtes) par l'application de forces mécaniques telles que les forces de cisaillement et d'impact sans utilisation de solvant, de liants ou même d'eau. La petite taille des particules invitées (0,1-50  $\mu\text{m}$ ) permet aux interactions de Van der Waals d'être suffisamment fortes pour maintenir celles-ci fermement attachées à la surface des particules hôtes (1-500  $\mu\text{m}$ ). Ainsi, un enrobage discret ou continu de particules invitées peut être obtenu. Le type d'enrobage dépend de plusieurs facteurs, en particulier : de l'intensité des forces mécaniques mises en jeu, du temps de traitement, de la fraction massique de particules invitées et des propriétés physico-chimique des particules (taille, densité, etc.) [1].

L'enrobage en voie sèche commence en réalité par une opération créant des mélanges ordonnés. En effet, lorsque les poudres sont fines et cohésives, elles forment naturellement des agglomérats et l'opération de mélange de deux constituants nécessite alors de casser ces derniers. À mesure que la différence de taille entre les deux constituants devient grande (un ou deux ordres de grandeur), les plus petites particules tendent à adhérer sur la surface des plus grandes particules [1]. Ce phénomène génère un mélange particulier nommé "mélange ordonné" par Hersey [7]. Le taux de dispersion et le degré de désagglomération des fines particules dépendent fortement de l'énergie mécanique apportée par le type de mélangeur utilisé [8, 9a, 9b, 10]. La figure 1 illustre d'une manière schématique le procédé d'enrobage en voie sèche.

Ce travail expérimental décrit une application de la technique d'enrobage en voie sèche utilisant un mélangeur de laboratoire à fort cisaillement "Cyclomix" conçu par Hosokawa Micron. Ce mélangeur, d'une contenance de 1 litre, a été utilisé pour enrober, d'une part des particules d'amidon de maïs par des nanoparticules de silice (Aerosil 200 et 974) afin d'améliorer la coulabilité de l'amidon et d'autre part, des particules de gel de silice avec des fines particules de stéarate de magnésium pour réduire son affinité vis-à-vis de l'eau.

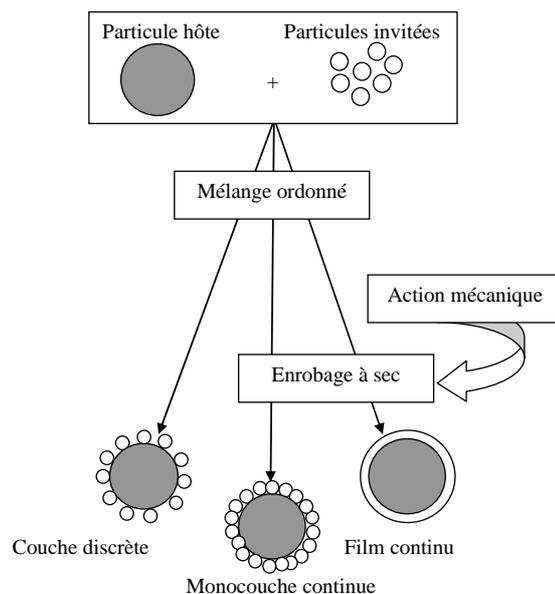


Figure 1 : Représentation schématique de l'enrobage en voie sèche

## 2. MATERIAUX ET METHODES

### 2.1. Matériaux

L'amidon de maïs et le gel de silice ont été utilisés comme particules hôtes pour les expériences d'enrobage en voie sèche. Les images obtenues avec le microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) montrent que les particules d'amidon de maïs fourni par Roquette sont assez sphériques (Fig. 2-a) contrairement aux particules de gel de silice fourni par Merck qui sont de forme irrégulière (Fig. 2-b).

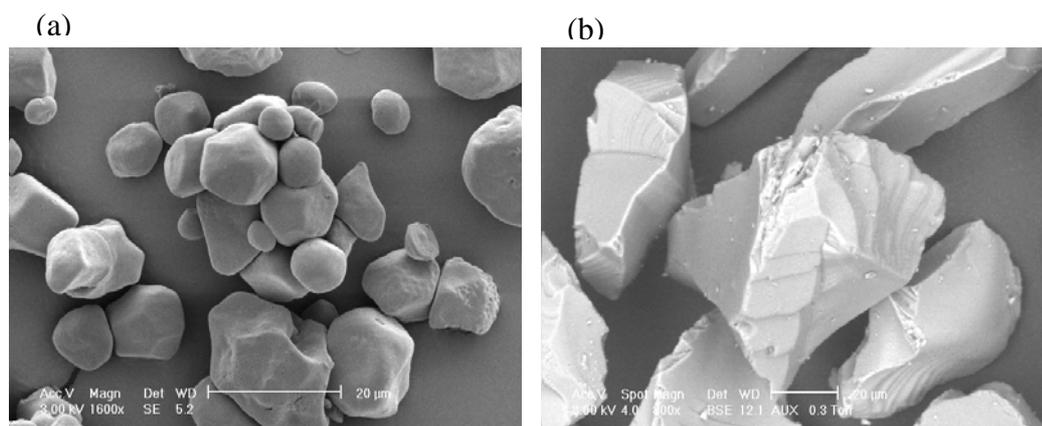


Figure 2 : Images MEBE des particules hôtes. (a) Amidon de maïs ; (b) Gel de silice

Deux différentes nanoparticules de silice se présentant sous forme d'agglomérats fournies par Degussa ont été utilisées comme particules invitées pour l'enrobage des particules d'amidon de maïs : (1) Aerosil R200 hydrophile avec une surface spécifique de 200 m<sup>2</sup>/g, (2) Aerosil R974 hydrophobe qui est en réalité de l'Aerosil R200 modifiée après traitement avec du dimethyldichlorosilane et dont la surface spécifique est de 170 m<sup>2</sup>/g. La taille moyenne d'une seule particule de silice est d'environ 12 nm (0,012 µm).

Le stéarate de magnésium hydrophobe fourni par Chimiray a été utilisé pour enrober des particules de gel de silice.

Le tableau 1, ci-dessous, regroupe les propriétés des particules hôtes et invitées. Le diamètre médian ( $d_{50}$ ) a été mesuré avec le granulomètre laser Mastersizer 2000 et les densités du solide par le Pycnomètre à hélium.

Tableau 1 : Propriétés des particules hôtes et invitées

Poudres	Taille (µm)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Hydrophile/Hydrophobe
<b>Particules hôtes</b>			
Amidon de maïs	13 ( $d_{50}$ )	1,47	hydrophile
Gel de silice (GS)	55 ( $d_{50}$ )	2,07	hydrophile
<b>Particules invitées</b>			
Aerosil R200	0,012 ( $d_{moy}$ )	2,27	hydrophile
Aerosil R974	0,012 ( $d_{moy}$ )	2,22	hydrophobe
Stéarate de Magnésium (StMg)	5 ( $d_{50}$ )	1,04	hydrophobe

## 2.2. Procédé d'enrobage

Les pourcentages massiques en particules invitées utilisées dans les expériences d'enrobage sont calculés en se basant sur l'hypothèse d'un recouvrement total (100%) de la surface des particules hôtes par une monocouche de particules invitées. Toutes les particules invitées sont supposées de même taille. Les particules hôtes et invitées sont supposées sphériques et sont supposées ne pas se déformer durant le traitement dans le mélangeur [6].

Pour enrober les particules d'amidon de maïs, un pourcentage massique de 1% de nanoparticules de silice était nécessaire. Deux pourcentages massiques de 15% (calculé) et 5% de stéarate de magnésium ont été utilisés pour enrober les particules de gel de silice.

Les expériences d'enrobage en voie sèche ont été réalisées en utilisant un mélangeur à fort cisaillement développé par Hosokawa Micron B.V, modèle « Cyclomix ». Ce mélangeur peut opérer à différentes vitesses de rotation (jusqu'à 2500 tr/min) pour des temps de traitement courts (de 30 s à 5 min) offrant une bonne homogénéité du produit final. Il peut être utilisé dans différentes opérations comme l'enrobage, la granulation, l'agglomération et le séchage.

Les figures 3 et 4 représentent l'installation complète du Cyclomix (Fig. 3) et le mouvement de la poudre dans le mélangeur (Fig. 4). Le Cyclomix comprend essentiellement une chambre conique de mélange d'une capacité de 1 litre, équipée d'une double enveloppe et d'une ouverture d'alimentation, d'une vanne glissante au fond de la chambre permettant la décharge facile des produits, d'un rotor avec 8 pales placées d'une manière symétrique et d'une unité de commande.

Le taux de remplissage recommandé par Hosokawa est approximativement de 50% à 70% du volume total. Les particules hôtes et invitées sont d'abord légèrement mélangées dans la chambre conique à faible vitesse de rotation. À mesure que la vitesse augmente, le mélange est centrifugé en direction de la paroi de la chambre, subissant ainsi des forces de compression. La vitesse élevée des pales du rotor et la géométrie de l'ensemble entraînent les particules du bas vers le haut formant ainsi une boucle le long de la paroi sous l'action des forces en présence. Dans la partie supérieure du Cyclomix, le mouvement des particules est ralenti en raison de l'absence de pales. Les particules sont alors entraînées le long de l'axe vers le bas du Cyclomix où elles sont de nouveau entraînées vers le haut. Le Cyclomix ainsi conçu permet un mélange intensif des poudres et l'enrobage des particules.



Figure 3 : Installation complète du Cyclomix (Hosokawa)

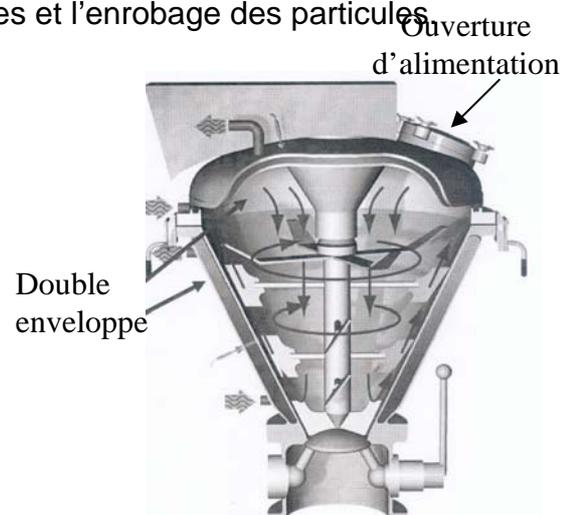


Figure 4 : Configuration du mouvement de la poudre dans le Cyclomix (Hosokawa)

Les conditions opératoires utilisées pour nos expériences sont : le taux de remplissage de la chambre conique de 70% du volume total (0,7 litre), la vitesse de rotation du rotor de 1500 tr/min, un temps de traitement de 4 min pour l'amidon de maïs et de 5 min pour le gel de silice et une température de la double enveloppe maintenue entre 18 et 20 °C.

## Caractérisation

Le Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEBE) a été utilisé pour observer la morphologie de surface des particules hôtes avant et après traitement dans le Cyclomix avec les particules invitées. La coulabilité des particules d'amidon de maïs avant et après les expériences d'enrobage avec des nanoparticules de silice a été caractérisée par des mesures des densités tassées et aérées en utilisant un Volumétre de tassement. La méthode de la goutte d'eau posée a été utilisée pour caractériser la mouillabilité des particules de gel de silice avant et après traitement avec du stéarate de magnésium par des mesures de l'angle de contact entre des lits arasés de gel de silice (enrobé et non enrobé) et la goutte d'eau. Enfin, la cinétique d'adsorption de la vapeur d'eau par l'amidon de maïs avant et après enrobage avec 1% massique de nanoparticules de silice et du gel de silice avant et après enrobage avec 5% et 15% massique de stéarate de magnésium, a été mesurée par Sorption Dynamique de Vapeur (DVS).

## 3. RESULTATS ET DISCUSSION

### 3.1. Enrobage des particules d'amidon de maïs avec des nanoparticules de silice

#### 3.1.1. Morphologie de surface

La figure 5 montre, respectivement, les particules d'amidon de maïs avant traitement dans le Cyclomix, après traitement seul dans le Cyclomix et après enrobage avec 1% massique d'Aerosil R200 hydrophile et d'Aerosil R974 hydrophobe.

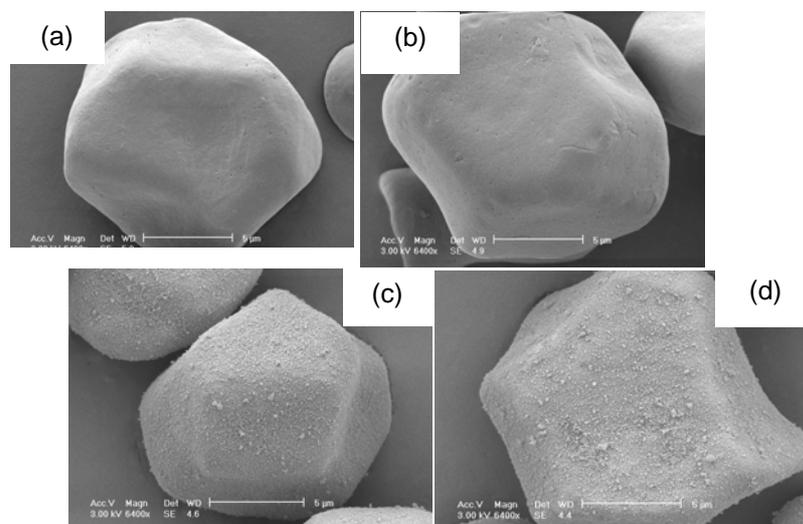


Figure 5 : Images MEBE des particules d'amidon de maïs. (a) brut ; (b) traité seul dans le Cyclomix ; (c) enrobé avec 1% massique d'Aerosil R200 et (d) enrobé avec 1% massique d'Aerosil R974.

Nous observons que les particules d'amidon de maïs ne se déforment pas après traitement dans le Cyclomix, et ne subissent aucun broyage (images (a) et (b)). Les fines particules de silice R200 (image (c)) et R974 (image (d)) semblent être bien dispersées sur la surface des particules hôtes et forment des couches assez homogènes après une désagglomération efficace dans le Cyclomix.

### 3.1.2. Analyse de la coulabilité

La poudre d'amidon de maïs seule est très cohésive et présente de ce fait un écoulement difficile. La figure 6 montre la variation de la densité tassée en fonction du nombre de coups imposés aux éprouvettes de 250 ml contenant la poudre.

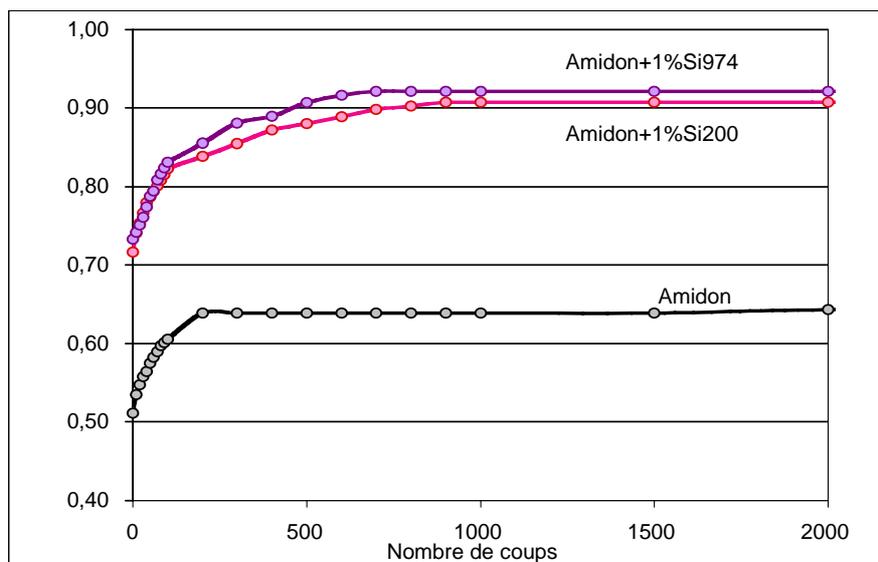


Figure 6 : Coulabilité des particules d'amidon de maïs avant et après enrobage avec de l'Aerosil R200 et R974 dans le Cyclomix

La densité tassée mesurée pour l'amidon atteint rapidement, au bout de 200 coups, un seuil constant de  $0,64 \text{ g/cm}^3$ . Le tassement de la poudre d'amidon de maïs se produit avec beaucoup de difficulté traduisant sa mauvaise coulabilité.

Après enrobage des particules d'amidon avec de l'Aerosil R200 et R974, la densité aérée augmente et les poudres semblent se tasser plus facilement atteignant des seuils de densités tassées supérieurs à  $0,90 \text{ g/cm}^3$  après un nombre de coups plus importants. Ces observations traduisent l'amélioration de la coulabilité de l'amidon de maïs après enrobage avec des nanoparticules de silice dans le Cyclomix.

### 3.1.3. Cinétique d'adsorption de la vapeur d'eau par DVS

Pour un palier constant de 60% d'humidité relative, nous avons analysé, par DVS, la cinétique d'adsorption de vapeur d'eau avant et après enrobage des particules d'amidon avec l'Aerosil R200 hydrophile et R974 hydrophobe. La figure 7 présente les courbes de cinétique d'adsorption de vapeur d'eau de l'amidon de maïs avant et après enrobage.

La cinétique d'adsorption de la vapeur d'eau des particules d'amidon de maïs hydrophiles ne semble pas affectée par l'enrobage avec 1% de nanoparticules de silice, R200 et R974, l'équilibre est atteint après des temps similaires avec des quantités de vapeur absorbée presque égales.

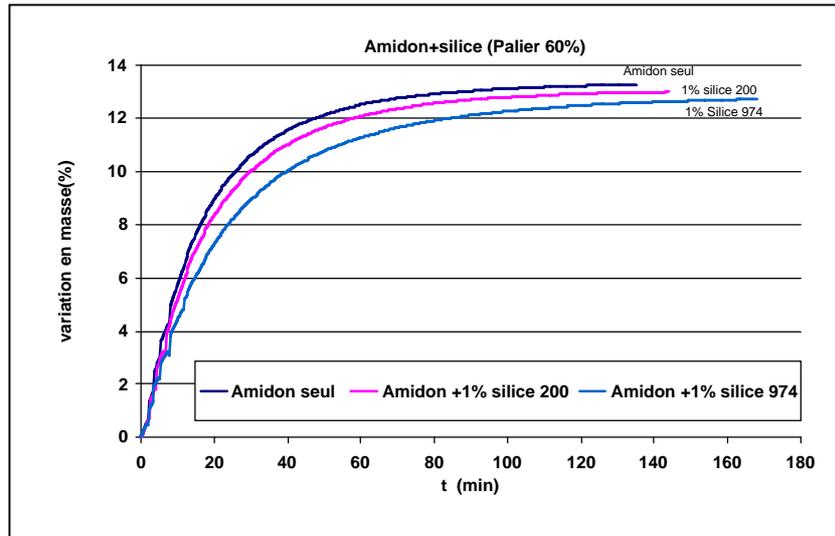


Figure 7 : Cinétique d'adsorption de la vapeur d'eau pour l'amidon de maïs avant et après enrobage avec des nanoparticules de silice

### 3.2. Enrobage des particules de gel de silice avec des particules de stéarate de magnésium

#### 3.2.1. Morphologie de surface

La figure 8 montre, respectivement, les particules de gel de silice avant traitement dans le Cyclomix, après traitement seules dans le Cyclomix et après enrobage avec 5% et 15% massique de stéarate de magnésium hydrophobe (StMg).

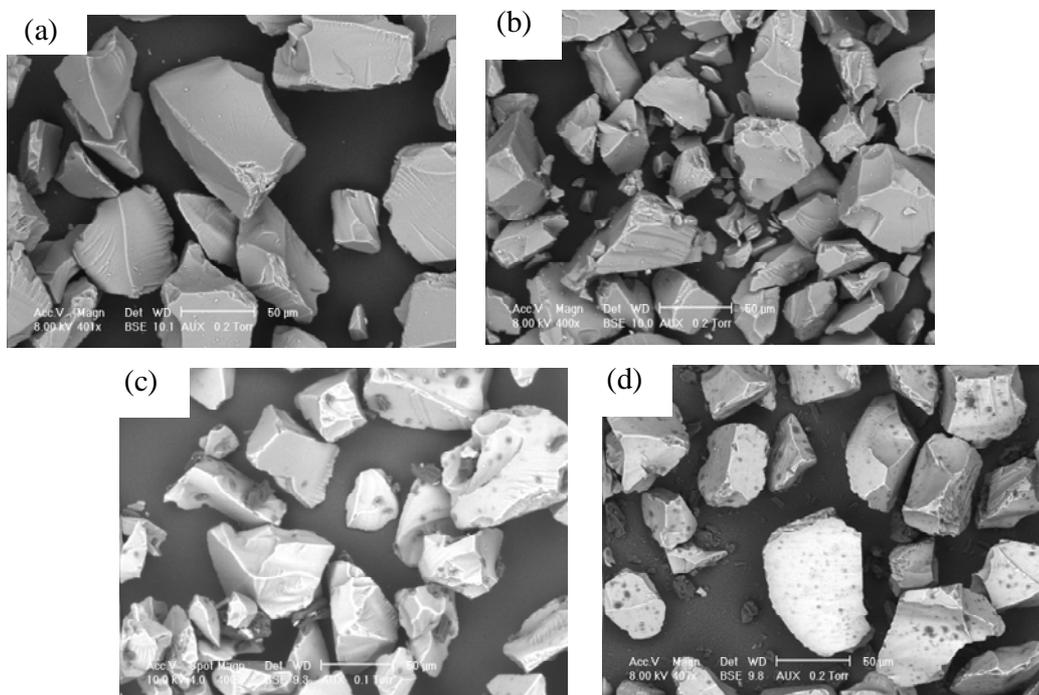


Figure 8 : Images MEBE des particules de gel de silice. (a) brut ; (b) traité seul dans le Cyclomix ; (c) enrobé avec 5% massique de StMg et (d) enrobé avec 15% massique de StMg.

Nous observons que les particules de gel de silice subissent un broyage après traitement seules dans le Cyclomix (images (a) et (b)). Des petits fragments de silice sont alors produits. Les particules de stéarate de magnésium semblent se répartir d'une manière discontinue sur les particules hôtes formant des couches discrètes sur la surface (5%, image (c)) et 15%, image (d)). À 15% de StMg, les particules de gel de silice sont mieux recouvertes et les fines particules de StMg forment un enduit sur la surface des particules hôtes.

### 3.2.2. Analyse de la mouillabilité

La mouillabilité a été déterminée pour évaluer l'influence de l'enrobage des particules de gel de silice avec du stéarate de magnésium hydrophobe pour protéger la surface contre l'eau. Les résultats de mesures de l'angle de contact (à 0s) et du calcul du travail d'adhésion ( $W_{adh}$ ), traduisant l'interaction entre deux différentes phases (travail nécessaire pour séparer la goutte d'eau de la surface du lit de poudre), sont reportés dans le tableau 2. Le travail d'adhésion est calculé par la relation suivante :

$$W_{adh} = \gamma(1 + \cos \theta)$$

avec  $\gamma$  la tension de surface de l'eau et  $\theta$  l'angle de contact eau/silice.

Tableau 2: Résultats de mesure de l'angle de contact et du travail d'adhésion

Échantillons	Gel de silice	StMg	5% de StMg	15% de StMg
Angle de contact moyen ( $\theta^\circ$ )	55	125	98	127
Cos ( $\theta$ )	0,57	-0,57	-0,14	-0,60
$W_{adh}$ (mN/m)	114,3	31,3	62,6	29,1

La figure 9 montre des photos prises à deux instants différents de la goutte d'eau sur la surface des lits de poudre : Fig. 9 (a) du gel de silice seul, Fig. 9 (b) des particules de gel de silice enrobées avec 5% de StMg et Fig. 9 (c) des particules de gel de silice enrobées avec 15% de StMg.

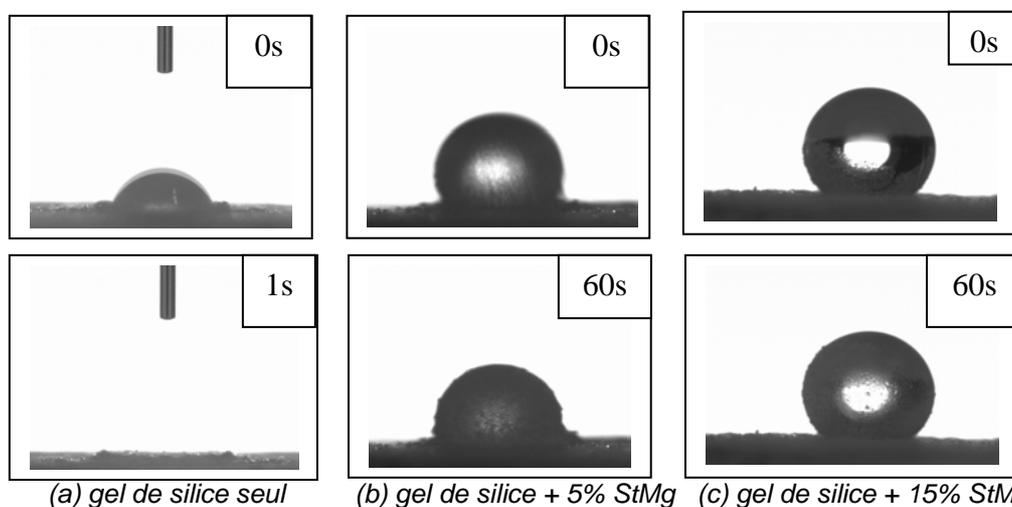


Figure 9 : Evaluation de la mouillabilité du gel de silice avant et après enrobage avec de 5% et 15% massique de StMg dans le Cyclomix

On peut clairement observer que la goutte d'eau disparaît instantanément sur la surface du gel de silice seul (Fig. 9(a)) en raison de sa nature hydrophile. Après enrobage des particules de gel de silice avec 5% et 15% de StMg, l'angle de contact entre la goutte et le lit de poudre augmente, entraînant une diminution du travail d'adhésion (tableau 3). La goutte d'eau reste sur la surface des particules de gel de silice enrobées, comme montré sur la figure 9 (b) et (c).

Ces résultats montrent la réduction de l'affinité pour l'eau de la poudre de gel de silice après enrobage avec du stéarate de magnésium hydrophobe.

### 3.2.3. Cinétique d'adsorption de la vapeur d'eau par DVS

La figure 10 présente les courbes de cinétique d'adsorption de vapeur d'eau du gel de silice avant et après enrobage pour un palier d'humidité relative constante de 60%.

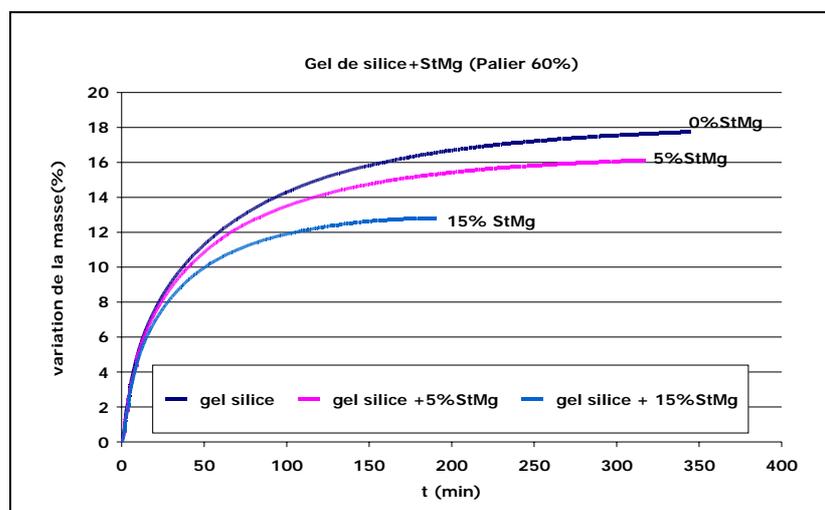


Figure 10 : Cinétique d'adsorption de la vapeur d'eau du gel de silice avant et après enrobage avec du StMg

La cinétique d'adsorption de la vapeur d'eau des particules du gel de silice n'est pas affectée d'une manière très significative après enrobage avec 5% et 15% de StMg. Cependant, l'équilibre à 60% d'humidité relative, semble être atteint plus rapidement et les quantités de vapeur d'eau adsorbées diminuent significativement à mesure que le pourcentage massique en StMg augmente.

## 4. CONCLUSION

Cette étude sur l'enrobage en voie sèche indique qu'il est possible d'améliorer les propriétés de l'amidon de maïs (coulabilité) et du gel de silice (affinité vis-à-vis de l'eau) en utilisant comme procédé d'enrobage un mélangeur à haut cisaillement, le « Cyclomix ». En effet, l'enrobage à sec des particules d'amidon de maïs avec des nanoparticules de silice dans le Cyclomix a permis l'amélioration de la coulabilité de l'amidon, poudre initialement très cohésive et présentant un écoulement très difficile. Les images MEBE (Fig. 5) montrent clairement une dispersion plutôt homogène des nanoparticules de silice (Aerosil R200 et R974) sur la surface des particules

d'amidon traduisant ainsi la désagglomération efficace de ces fines particules dans le Cyclomix sans provoquer le broyage des particules hôtes.

L'enrobage des particules de gel de silice avec différents pourcentages massiques de StMg (5% et 15%) a entraîné la réduction de l'affinité vis-à-vis de l'eau de la poudre de gel de silice, initialement très hydrophile. Les images MEBE (Fig. 8) montrent un recouvrement de surface partiel mais efficace du gel de silice qui devient de plus en plus dense à mesure que la concentration en StMg augmente. Le traitement du gel de silice dans le Cyclomix a entraîné, contrairement à l'amidon de maïs, un léger broyage des particules. Des pertes de produit ont été enregistrées lors du traitement du gel de silice avec le StMg dans le Cyclomix. En effet, la poudre de StMg étant cohésive, elle se collait facilement aux parois de la chambre de mélange et aux pales du rotor entraînant des pertes estimées à environ 1,1% pour les particules traitées avec 5% de StMg et de 2,0% pour les particules traitées avec 15% de StMg.

## 5. REFERENCES

1. Pfeffer R., Dave R. N., Dongguang W., Ramlakhan M., "Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating", *Powder Technology*, 117, 40-67 (2001)
2. Yokoyama T., Uehara K., Naito M., "The Angmill mechanofusion system and its applications", *Kona*, 5, 59-68 (1987)
3. Naito M., Kondo A., Yokoyama T., "Application of comminution techniques for the surface modification of powders materials", *ISIJ International*, 33, 915-924, (1993)
4. Honda H., Kimura M., Honda F., Matsuno T., Koishi M., "Preparation of monolayer particle coated powder by the dry impact blending process utilizing mechanochemical treatment", *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 86, 117-128 (1994)
5. Mujumdar A., Wei D., Dave R. N., Pfeffer R., Wu C. Y., "Improvement of humidity resistance of magnesium powder using dry particle coating", *Powder Technology*, 140, 86-97 (2004)
6. Yang J., Sliva A., Banerjee A., Dave R. N., Pfeffer R., "Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders", *Powder Technology*, 158, 21-33 (2005)
7. Hersey J.A., "ordered mixing: a new concept in powder mixing", *Powder Technology*, 11, 41-44 (1975)
8. Alonso M., Satoh M., Miyanami K., "Powder coating rotary mixer rocking motion", *Powder Technology*, 56, 135-141 (1988)
- 9a. Alonso M., Satoh M., Miyanami K., "Kinetics fines transfer among carriers powder coating", *Powder Technology*, 59, 217-224 (1989)
- 9b. Alonso M., Satoh M., Miyanami K., "Mechanism combined coating mechanofusion processing powders", *Powder Technology*, 59, 45-59 (1989)
10. Alonso M., Alguacil F. J., "Stochastic modelling of particle coating", *Aiche Journal*, 47, 1303-1308 (2001)