

Les pigments et leur caractérisation

Chapitre II

Les pigments et leur caractérisation

II.1 – Choix des pigments et données fournisseurs

Les pigments vont assurer la couleur du milieu dans lequel ils sont dispersés. La stabilité du produit résultant dépendra en grande partie des propriétés d'interface pigment/milieu, d'autant plus dominantes que la granulométrie du pigment est fine. En cela, pigments et peintures sont les ancêtres des nanomatériaux très en vogue de nos jours. Nous l'avons dit, en cosmétique, la législation interdit l'utilisation de nombreux pigments pour cause de toxicité ou de réaction avec la peau. Le choix des pigments retenus pour l'étude a donc été réalisé parmi le petit nombre des pigments produits industriellement utilisables en cosmétique. Cinq pigments ont été retenus pour leur importance :

- Un *dioxyde de titane*, probablement sous sa forme *anatase*, n'ayant subi aucun traitement de surface.
- Une *alumine*. Il en existe de nombreux types répartis en diverses familles : alumines lamellaires, sphériques ou amorphes. La lamellaire a pour elle divers atouts : elle permet des effets nacrés en cosmétique, et son approvisionnement ne pose pas de problèmes. Pour le chimiste, c'est une surface qui s'approche de la surface modèle par excellence, le plan cristallin.
- Trois *oxydes de fer* de synthèse :
 - o un *oxyde de fer jaune*, probablement de type gœthite,
 - o un *oxyde de fer rouge*, probablement de type hématite,
 - o *oxyde de fer noir*, probablement de type magnétite.

De ces cinq pigments, seule l'origine de l'alumine lamellaire nous est connue. Elle provient de la société APT (*Advanced Powder Technology*), en Australie. Les autres nous sont fournis par LCW. Le tableau II.1 rassemble l'ensemble des données fournies par les fabricants sur ces composés.

	alumine lamellaire	oxyde de fer jaune	oxyde de fer rouge	oxyde de fer noir	oxyde de titane
nom commercial	Alusion™ (AL 5-10)	Unipure yellow LC181	Unipure red LC 381	Unipure black LC 989	anatase standard
formule chimique	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ nH ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO Fe ₂ O ₃	TiO ₂
aire spécifique (m ² /g)	1-4	13-16	8-11	8-11	?
couleur (color index)	blanc	jaune (CI 77492)	rouge (CI 77491)	noir (CI 77499)	blanc (CI 77891)
forme des particules	hexagonale	aciculaire	sphéroïdale	cubique	?
solubilité dans l'eau	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble
taille des particules	5-10 µm	?	?	?	?
plomb (ppm)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
civre (ppm)	?	<5	<5	12	<5
zinc (ppm)	?	37	58	37	<8
chrome (ppm)	?	<8	<5	34	<8
cobalt (ppm)	?	< 10	< 10	11	?
antimoine (ppm)	?	?	<1	?	<10
cadmium (ppm)	< 10	< 1	< 1	< 1	< 1
nickel (ppm)	?	< 10	15	37	< 10
baryum (ppm)	?	< 10	< 10	< 10	< 10
arsenic (ppm)	< 10	< 3	< 3	< 3	< 3
mercure (ppm)	< 10	< 1	< 1	< 1	< 3
fer (% poids)		68 %	68 %	68,1 %	

Tableau II.1 – Ensemble des caractéristiques des pigments fournies par les fabricants.

II.2 – Caractérisation des pigments

Il reste à vérifier la nature exacte de ces matériaux, nature qui pourrait réserver des surprises, puis à essayer de déterminer leur composition superficielle. En particulier, la nature de possibles polluants présents en surface. Pour ce faire, nous procéderons en allant de la caractérisation classique du matériau de volume à celles de couches superficielles de plus en plus minces.

II.2.1 – Caractérisation des pigments par diffraction des rayons X

En premier lieu il s'agit de vérifier la nature des composés censés constituer les pigments. Et comme ils sont tous, *a priori*, de nature cristalline, le plus simple est de les étudier par

diffraction des rayons X (DRX). L'appareil utilisé est un X'PERT PRO de chez PANalytical (Annexe 4), muni d'un goniomètre θ - 2θ . La méthode choisie est naturellement celle des poudres. Les figures II.1 à II.5 montrent les spectres typiques obtenus sur ces cinq pigments.

L'alumine appartient au système cristallin rhomboédrique (fig. II.1). C'est donc une alumine α . L'« oxyde de fer jaune » est bien de la *g ethite* $\text{FeO}(\text{OH})$ (fig. II.2). L'« oxyde de fer rouge » est de l'*hématite* (fig. II.3), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, et l'« oxyde de fer noir », de la *magnétite* Fe_3O_4 mélangée à de la *g ethite* (fig. II.4). Le dioxyde de titane est de l'*anatase* (fig. II.5).

Ces poudres sont cristallines, ou très majoritairement cristallines, car aucune trace de phase amorphe perceptible par cette technique d'analyse n'est observée. Nous verrons qu'il en existe pourtant une, sans doute en faible concentration ($< 5\text{-}10\%$) dans l'« oxyde de fer noir ».

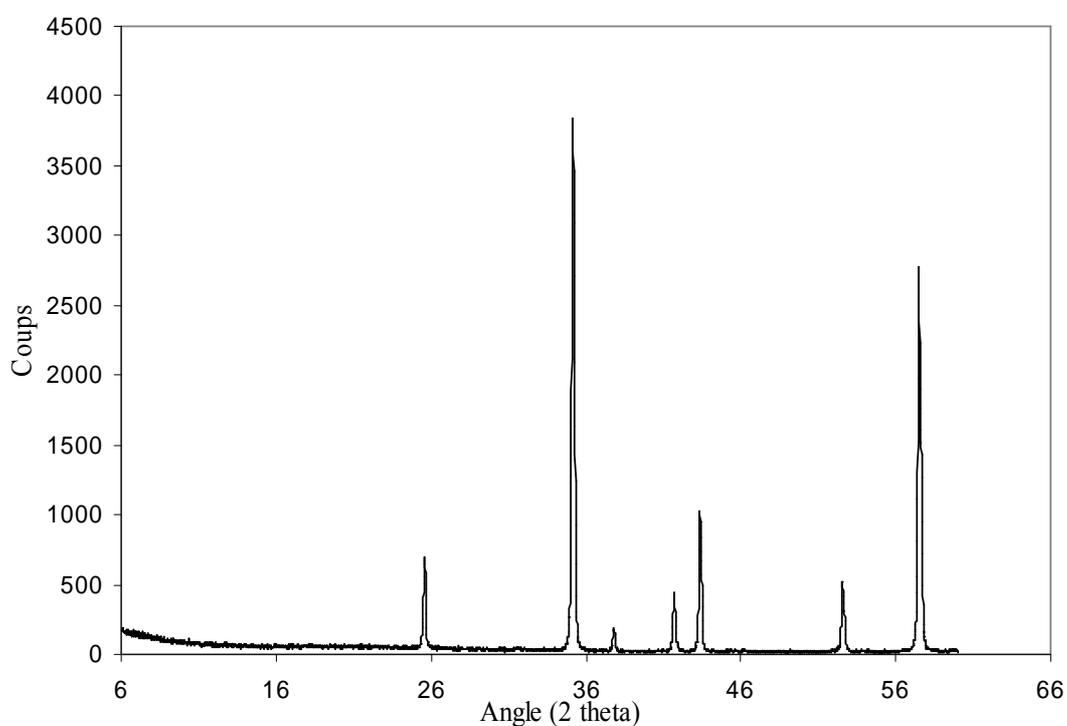


Figure II.1 – Diffraction des rayons X de l'alumine lamellaire, Al_2O_3 , rhombo edrique $R3c/167$.

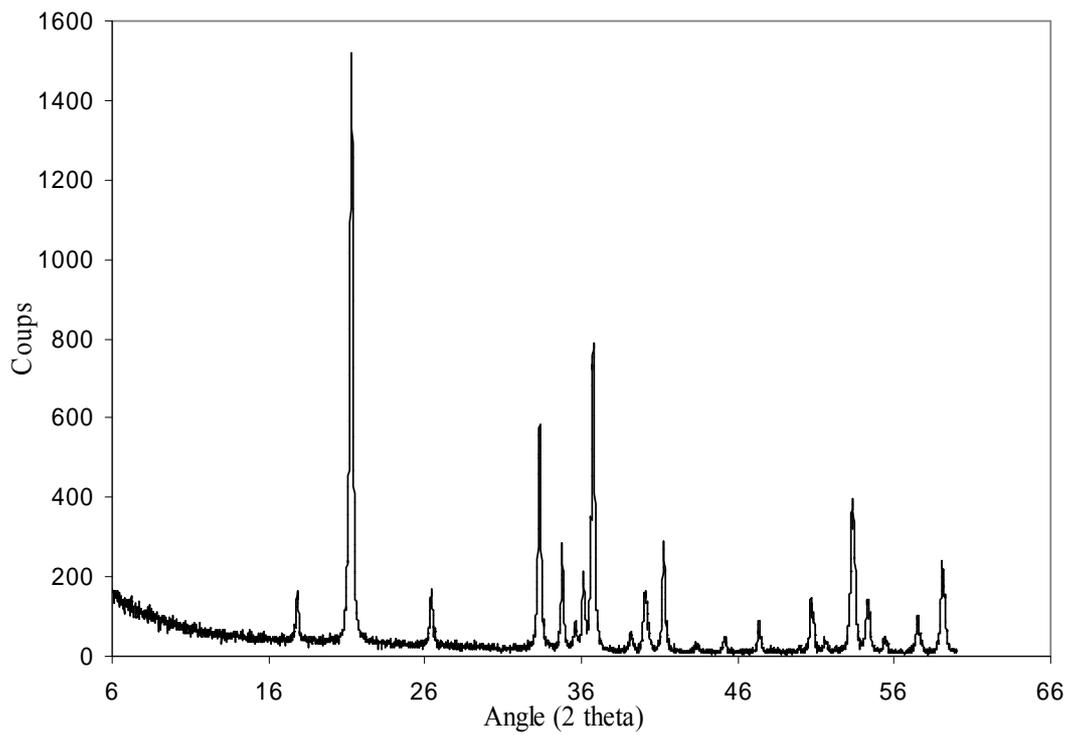


Figure II.2 – Diffraction des rayons X de l'oxyde de fer jaune. Orthorhombique Pbnm/62 : c'est une goëthite.

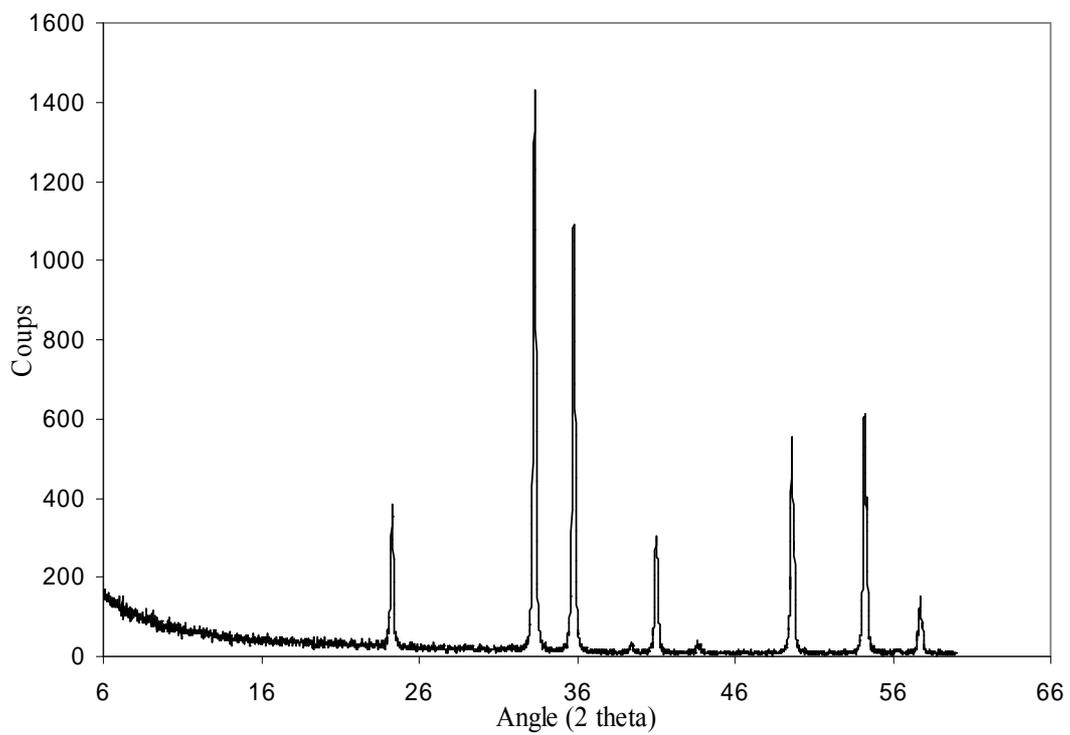


Figure II.3 – Diffraction des rayons X de l'oxyde de fer rouge rhomboédrique R3C/167 : c'est une hématite.

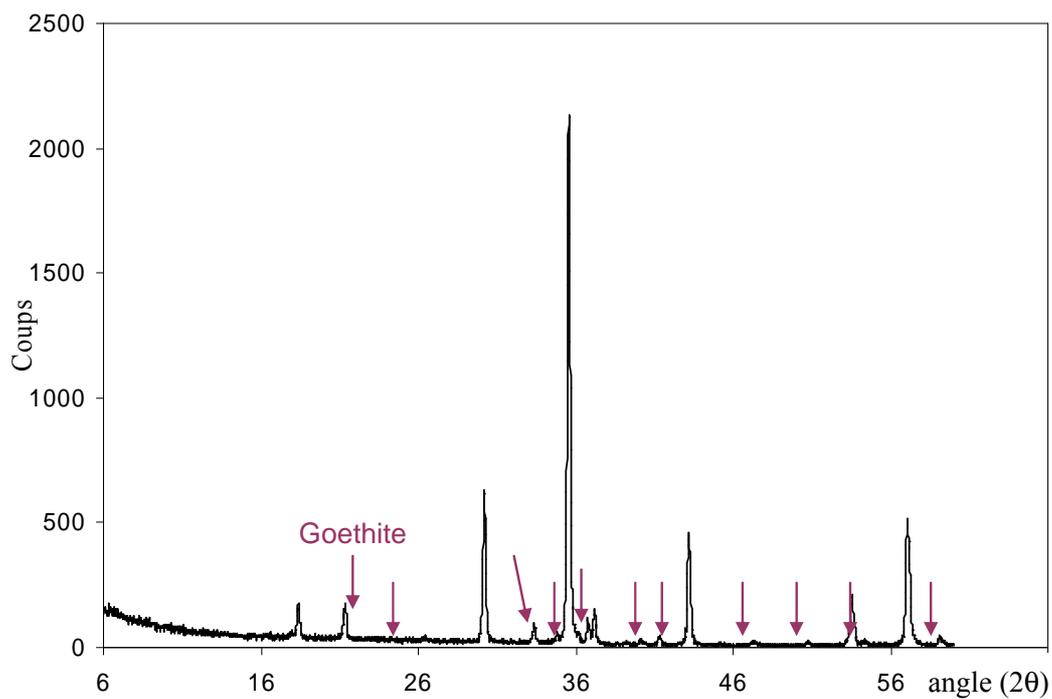


Figure II.4 – Diffraction des rayons X de l'oxyde de fer noir. Il associe Fe_3O_4 , orthorhombique $Imma/74$ et la goëthite.

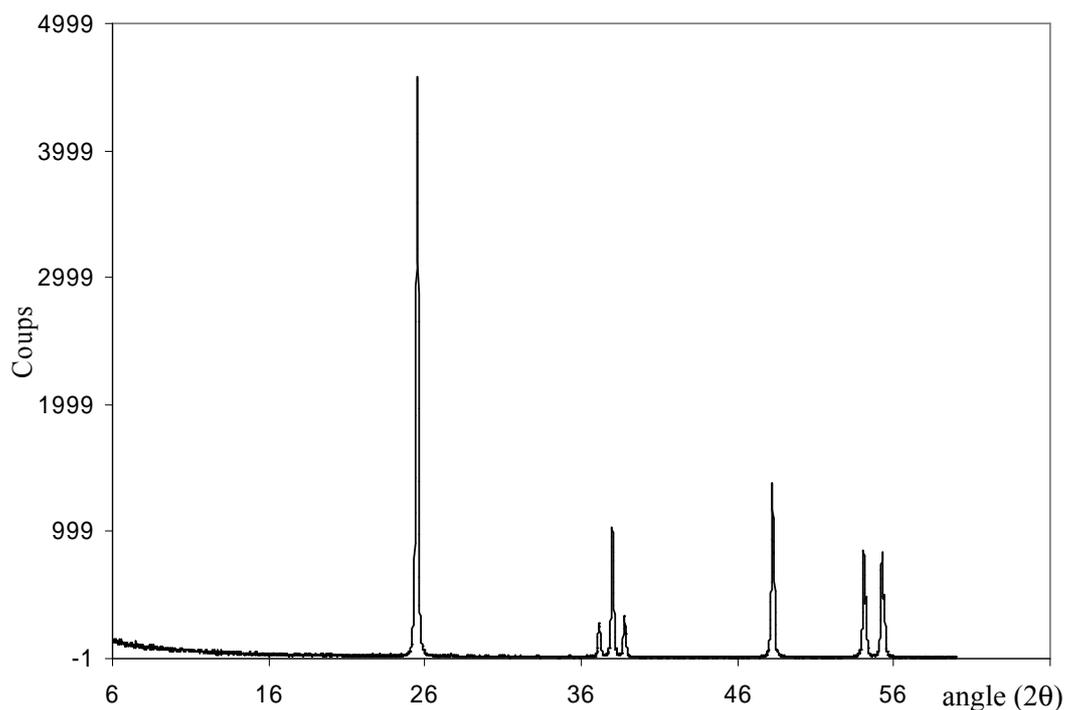


Figure II.5 – Diffraction des rayons X du dioxyde de titane. Rhomboédrique $141/uma/141$: c'est une anatase.

L'alumine lamellaire étant celui des pigments qui se rapproche le plus – nous l'avons dit – de la surface modèle : la surface du cristal parfait, il est impératif d'indexer le ou les plans cristallins qui constituent la surface du plan de base de ces lamelles.

II.2.2 – Observation des pigments par microscopies électroniques à balayage et en transmission

La morphologie des poudres est étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Deux appareils sont utilisés, le Philips XL-30 ESEM environnemental du *Centre de mise en forme des matériaux* de l'EMP (Annexe 1), et le Zeiss Gemini à effet de champ du *Centre des matériaux* de l'EMP, à Évry. Le premier permet d'observer les pigments dans un environnement contenant de la vapeur d'eau si on le désire. Il offre des commodités pour observer sans les métalliser des matériaux non conducteurs. Le second permet d'obtenir des images à haute résolution. Ces appareils sont chacun équipés d'un spectromètre de photons X à sélection d'énergie (EDXS) capable de détecter les éléments légers. Spectromètre Oxford exploité via le logiciel INCA pour l'ESEM ; un détecteur Extreme sur station Voyager IV de Noran sur le Zeiss. Les figures II.6 à II.11 montrent les morphologies typiques observées sur ces cinq pigments.

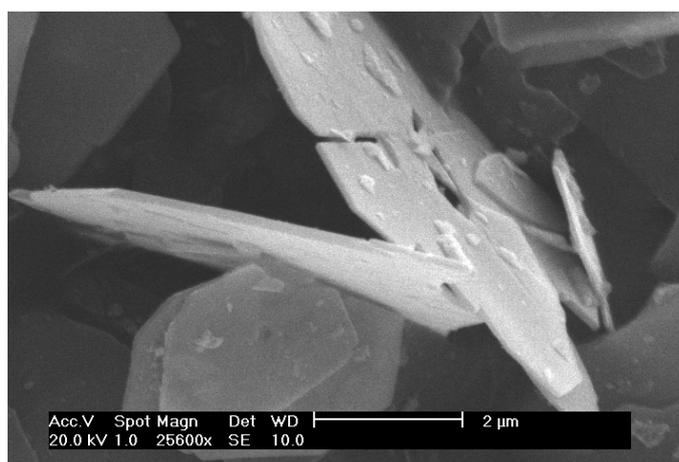


Figure II.6 – MEB. Alumine lamellaire.

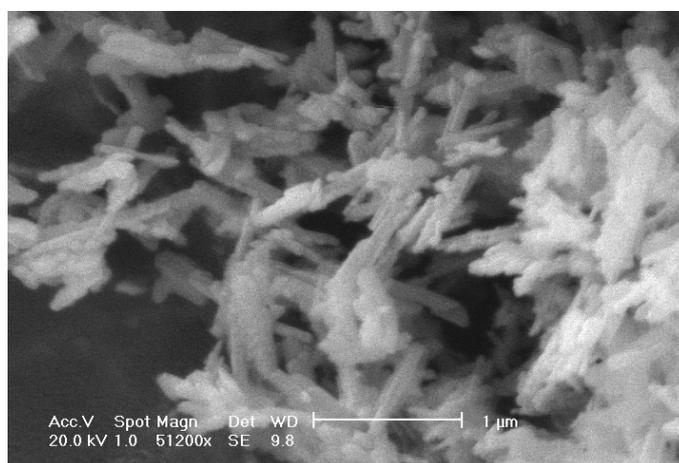


Figure II.7 – MEB. Oxyde de fer jaune.

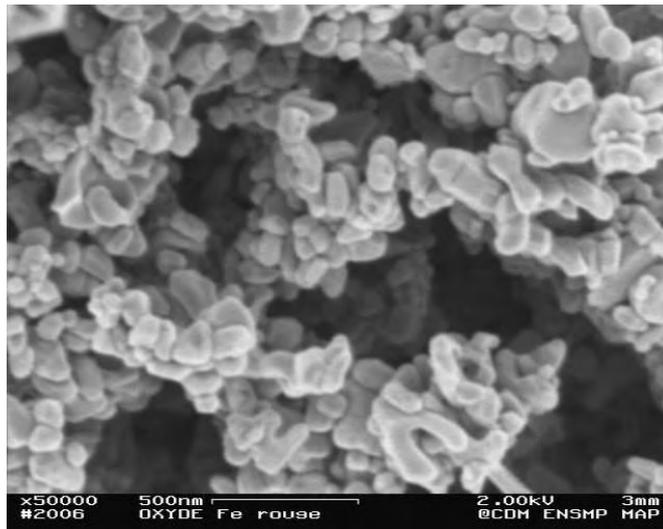


Figure II.8 – MEB. Oxyde de fer rouge. Image haute résolution.



Figure II.9 – MEB. Oxyde de fer noir. Image haute résolution des particules d'oxyde de fer.

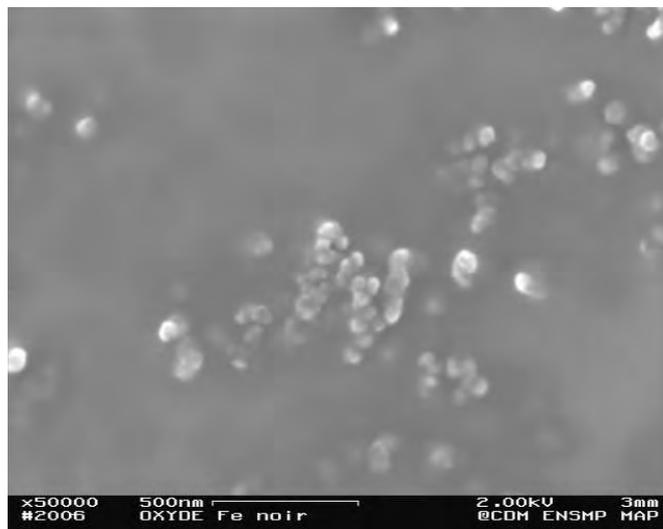


Figure II.10 – MEB. Oxyde de fer noir. Image haute résolution des particules de noir de carbone.

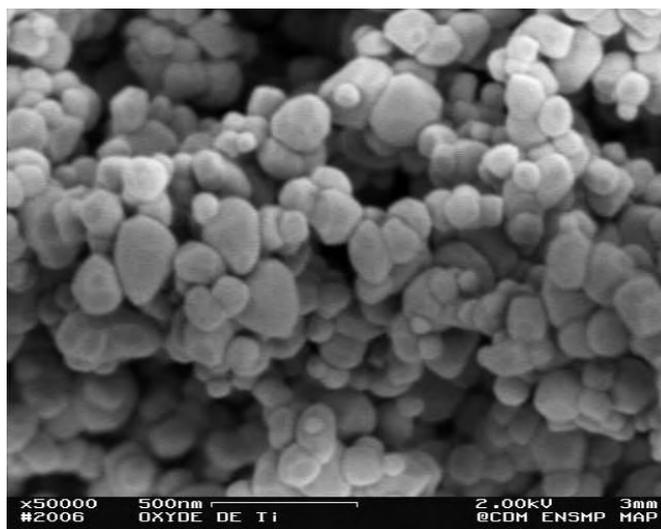


Figure II.11 – MEB. Agrégat d’anatase. Image haute résolution.

Ces clichés nous renseignent sur la taille des entités composant les poudres, sur leur forme et leur agrégation. Nous observons que l’alumine lamellaire se présente effectivement sous forme de lamelles plus ou moins hexagonales de tailles diverses, mais inférieures à 10 μm . Leur épaisseur est de l’ordre de 150 nm. Mis à part l’alumine toutes ces particules sont assez fortement agglomérées. Ces informations confirment les données techniques fournies pour ce produit et sont conformes à la bibliographie [3, 4]. La microscopie électronique en transmission, réalisée avec un microscope Philips CM12 TEM/STEM, confirme l’épaisseur des lamelles (fig. II.12). La diffraction électronique sur une douzaine de lamelles en condition normale avec le plan basal montre que celui-ci correspond au plan (0001) et ne semble pas avoir été décrite dans la bibliographie (fig. II.13). Une telle analyse est sans objet pour les autres poudres du fait de leur morphologie beaucoup plus compliquée.

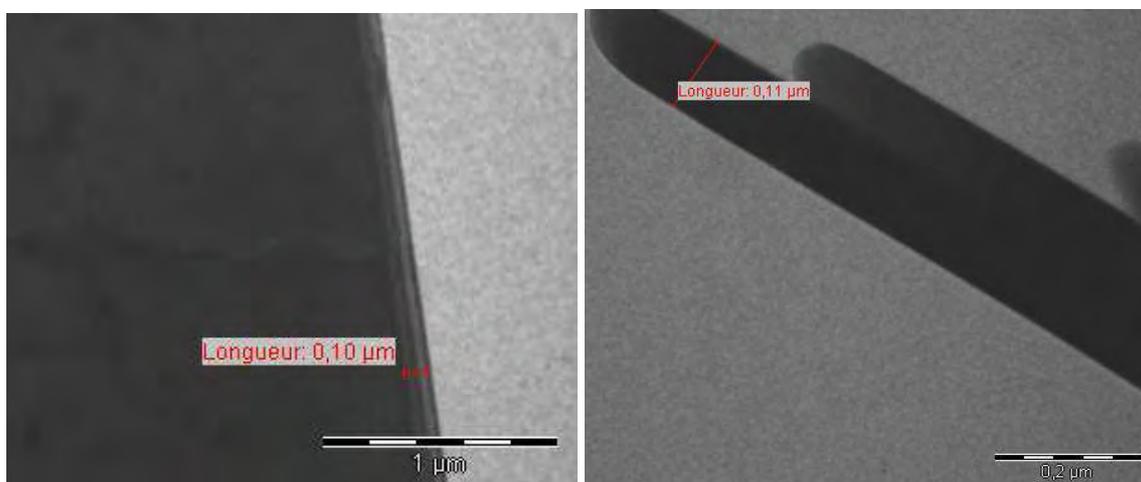


Figure II.12 – MET. Mesure des épaisseurs des lamelles d’alumine.

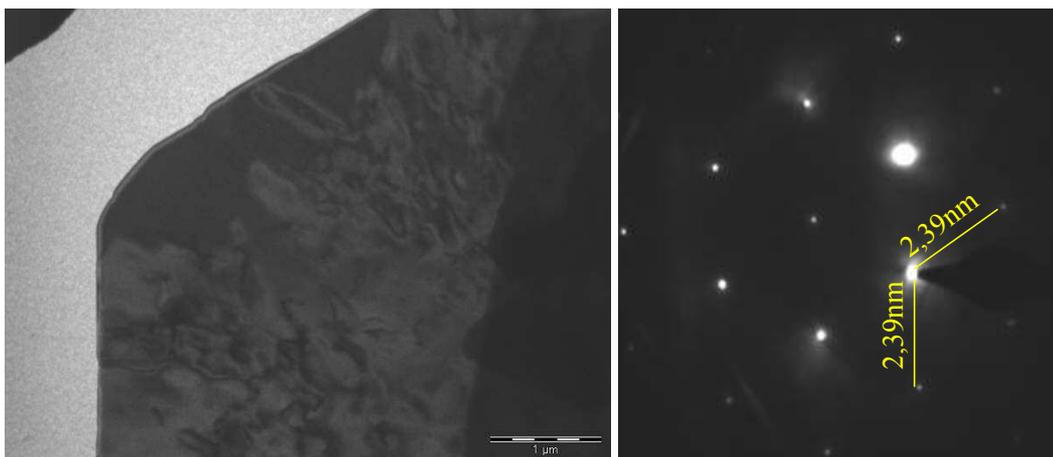


Figure II.13 – MET. A gauche image de l'alumine, à droite cliché de diffraction obtenu sur cette lamelle d'alumine.

La goëthite est constituée de bâtonnets d'approximativement 1 μm de long et de largeur et d'épaisseur très faibles, respectivement égales à 0,2 μm et inférieures à 0,1 μm (fig. II.7). Dans ce cas aussi, ces observations confirment la forme des particules indiquée dans la bibliographie [4] et dans le bulletin technique. Les trois autres poudres ont des granulométries des grains élémentaires beaucoup plus fines, apparemment centrées sur 100 à 200 nm. La forme des particules oscille entre le sphéroïdal et les facettes de nanocristaux. L'oxyde de fer noir présente une particularité. En effet, on observe deux types de particules, les unes d'oxyde de fer (on ne distingue pas la magnétite de la goëthite) (fig. II.9), et les autres, de carbone (fig. II.10). Compte tenu de la couleur noire de cette poudre, il s'agit vraisemblablement d'un noir de carbone. Ce dernier pigment se révèle donc plus complexe que l'on ne pouvait le penser. Tous ces grains de pigments, mis à part l'alumine, sont assez fortement agglomérés.

II.2.3 – Composition volumique des pigments

L'observation au MEB s'est accompagnée d'une analyse élémentaire des constituants de la poudre par EDXS. Elle est destinée à détecter les constituants mineurs ou amorphes, qui risquent de passer inaperçus en diffraction des rayons X.

Compte tenu de l'énergie du faisceau électronique incident (20 keV) et de la taille des grains constituant les pigments, c'est la totalité des grains qui est analysée ici. Il s'agit donc d'une détermination de la composition volumique. Le tableau II.2 rassemble les résultats obtenus hors éléments légers en analysant en même temps un grand nombre de grains.

	Al	Fe	P	K	Ti	Cl	Cu	Mg	S	W	Si	V	Mn	Na
alumine	99		0,4			0,1	0,1							0,4
g�ethite		98,2				0,5	0,7		0,1		0,4		0,1	
hématite		99,6					0,2			0,2				
« oxyde de fer noir »	1,4	96,4			0,1		0,5	1,2	0,4				0,1	
anatase	0,4		0,4	0,4	98,6		0,1					0,2		

Tableau II.2 – Analyse EDXS des pigments utilis es (résultats en pourcent atomique).

II.2.4 – Caractérisation de la surface des pigments

Il s'agit en tout premier lieu d'être sûr que ces pigments n'ont pas été traités en surface, ce qui modifierait radicalement la composition de celle-ci. Dans l'incertitude du type de traitement, la technique d'analyse employ e doit être sensible à un petit nombre de couches atomiques ou moléculaires, ou bien à une seule. En second lieu, il s'agit de s'assurer de la propreté de la surface. La technique employ e doit alors n'être sensible qu'à la première couche atomique ou moléculaire. Idéalement, elle devrait satisfaire à trois autres critères :

- détecter les molécules et non pas seulement les éléments,
-  tre quantitative,
-  tre aisément praticable et bon marché.

Nous avons donc utilisé successivement deux techniques. D'abord l'ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) dans sa version XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), Cette technique ne détecte pas certains éléments, tel l'hydrogène, mais elle permet de caractériser les liaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés. Caractéristique très importante pour nous, cette technique est quantitative même sur des poudres comme rapport  par la bibliographie [5, 7-9, 14, 15, 19, 22-32]. Nécessitant une ambiance d'ultra vide, cette technique est assez lourde à mettre en œuvre. L'appareil est un Mac II de chez Riber, équipé d'une source monochromatique $Al_{K\alpha 1,2}$ ($E = 1486,6eV$) sous une pression de 10^{-9} torr.

La seconde technique utilis e a été une spectrométrie de masse d'ions secondaires produits en régime statique, et détectés par mesure du temps de vol, le ToF-SIMS (*Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) qui analyse la première couche atomique. L'appareil utilisé est un TRIFT 1 de chez Physical Electronics.

II.2.4.1 – Caractérisation de la surface des pigments par XPS

La spectrométrie de photoélectrons XPS consiste à irradier un échantillon avec des rayons X et à mesurer, sous ultra-vide, le nombre d'électrons en fonction de leur énergie cinétique (Annexe 5). Cette analyse donne la composition et permet d'accéder au type de liaisons dans les molécules de la couche superficielle comprise entre 1 et 10 nm de profondeur. La zone d'analyse est de 10 mm x 6 mm, en tenant compte de l'angle d'incidence du faisceau initial de diamètre 6 mm. La résolution en énergie de l'analyseur, de géométrie cylindrique, est réglée à 1 eV. La figure II.14 montre un exemple de spectre enregistré ici sur l'alumine lamellaire (Tableau II.3). La seule impureté détectée est le carbone, qui représente environ 6% (atomique) de l'ensemble des atomes détectés.

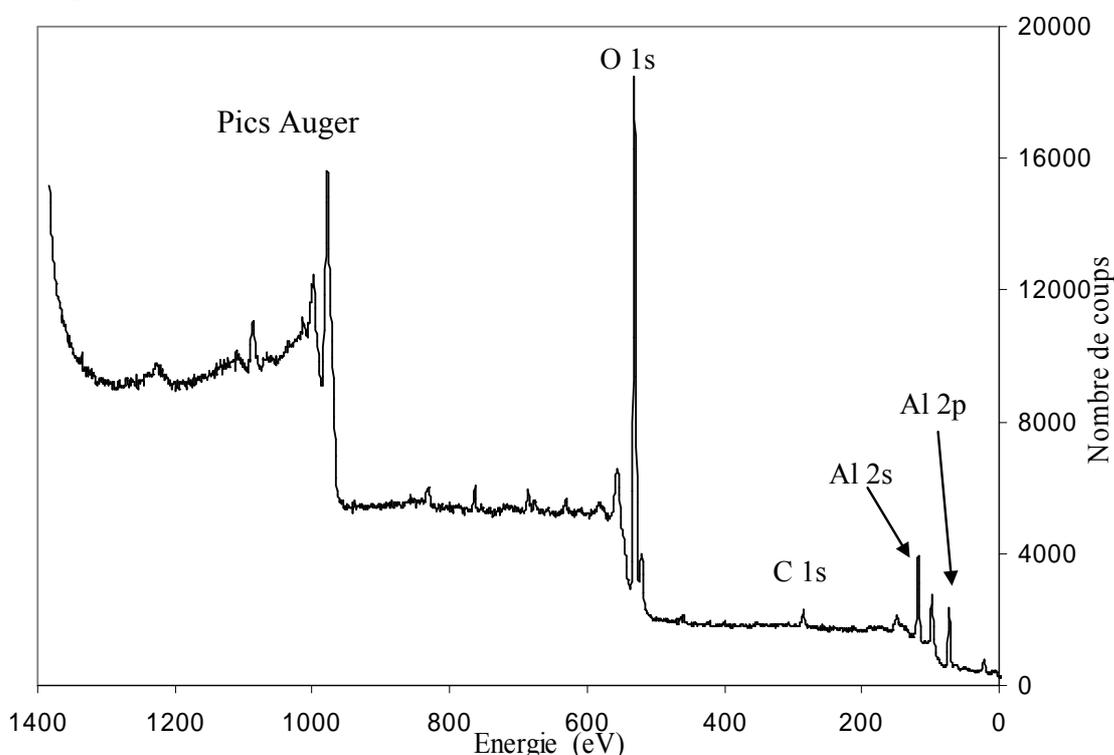


Figure II.14 – XPS. Spectre typique obtenu sur notre alumine lamellaire.

élément	O 1s	C 1s	Al 2s	Al 2p
énergie (eV)	531	285	117	73

Tableau II.3 – XPS. Energie des pics pour les différents éléments en surface.

Les résultats des analyses effectuées sur les différentes surfaces des cinq pigments font l'objet du tableau II.4.

	Al	Fe	Ti	O	K	Mg	C
alumine	32			62			6
gœthite		24		70			10
hématite		22		71			7
« oxyde de fer noir »	1	20		67		1	11
anatase			22	72	3		3

Tableau II.4 – XPS. Compositions superficielles des pigments (pourcent atomique).

Premier résultat, on ne détecte pas de trace d'un traitement de surface minéral sur aucun pigment. A moins que l'on ait traité les oxydes de fer par d'autres composés minéraux ferreux, ce qui est peu probable. En ce qui concerne un hypothétique traitement organique, il nous faut regarder de près les concentrations en carbone. La plus basse est celle de l'anatase, 3% atomique, la plus élevée, celle de « l'oxyde de fer noir ». Nous en connaissons la cause, un ajout de noir de carbone qui se voit aussi bien par cette technique que par EDXS.

Passons sur les concentrations « moyennes » de l'alumine, goethite et hématite, qui traduisent probablement un taux de pollution, c'est-à-dire de chimisorption (ou de greffage) de molécules organiques, assez bas. L'incertitude de la méthode est de 3% atomique.

On peut s'étonner du fait que les rapports oxygène/métal caractérisant la composition superficielle de ces oxydes soient nettement supérieurs à ceux calculés d'après la formule stœchiométrique. Ainsi, pour l'alumine, le rapport mesuré vaut 2 et non pas 3/2, valeur qui caractérise le volume de cet oxyde (Al_2O_3). C'est compter sans la présence des radicaux hydroxyles fortement chimisorbés sur les sites cationiques de la surface de ces oxydes, radicaux provenant de la chimisorption dissociative de molécules d'eau sur la surface, tel que cela a déjà été décrit dans la bibliographie [15, 20, 21, 31, 33, 34, 36]. Et c'est peut-être même compter sans la présence de molécules d'eau résiduelles elles-mêmes chimisorbées sur cette couche. Leur présence résulte du fait que les échantillons n'ont pas été étuvés dans l'enceinte ultra-vide avant analyse, afin de se rapprocher des conditions d'utilisations réelles de ces poudres en atmosphère libre.

II.2.4.2 – Caractérisation de la surface des pigments par ToF-SIMS

La technique ToF-SIMS est beaucoup plus sensible que l'XPS. Elle tire ses informations de la première couche atomique ou moléculaire de la surface des matériaux analysés (Annexe 2). Les figures II.15 à II.19 représentent des spectres de masse typiques obtenus sur les cinq pigments. A chacun d'entre eux correspondent deux spectres, l'un obtenu avec les cations, et

l'autre avec les anions. De manière générale, on n'observe aucune masse moléculaire élevée. On ne détecte que très peu de fragments organiques à la surface. Comme le montre le tableau II.5, sur l'ensemble de ces spectres, les impuretés détectées sont souvent en accord avec les éléments trouvés dans le volume par EDXS (tableau II.2) ou par XPS (tableau II.4).

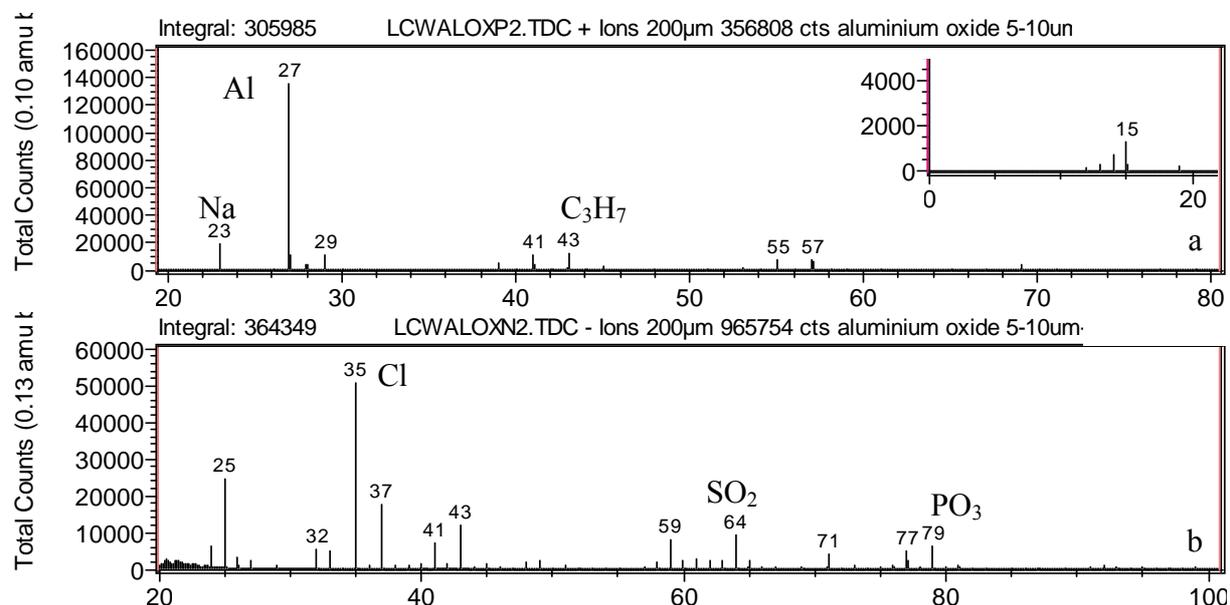


Figure II.15 – ToF-SIMS. Spectres de masse obtenus sur l'alumine lamellaire. a, spectre des cation ; b, spectre des anions.

Sur le spectre en ions négatifs, on note la présence de chlore, de fluor, de sulfates et de phosphates. Et sur le spectre en ions positifs, la présence de sodium, aluminium, calcium, titane, ainsi que des traces de magnésium et de chrome.

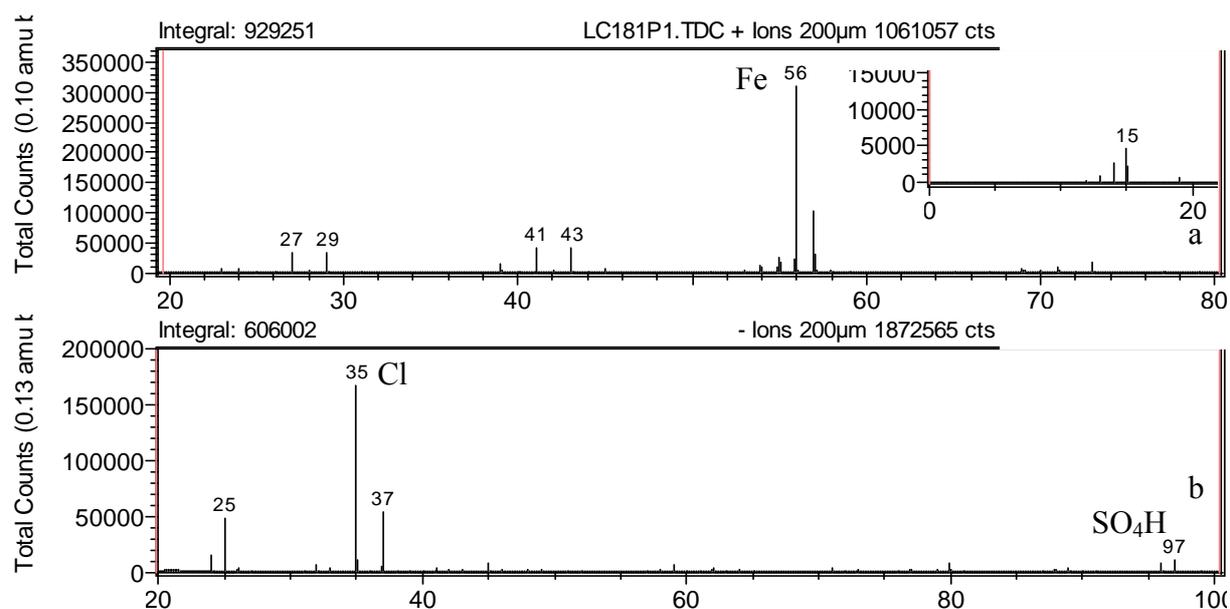


Figure II.16 – ToF-SIMS. Spectres de masse obtenus sur la g ethite. a, spectre des cations. b, spectre des anions.

Pour la composition superficielle de la goëthite, on constate la présence de chlore et de sulfate sur le spectre en ions négatifs, ainsi que de fer, sodium, magnésium, de silicium et calcium sur le spectre en ions positifs. La quantité de groupements de type organiques est du même ordre de grandeur que pour l'hématite.

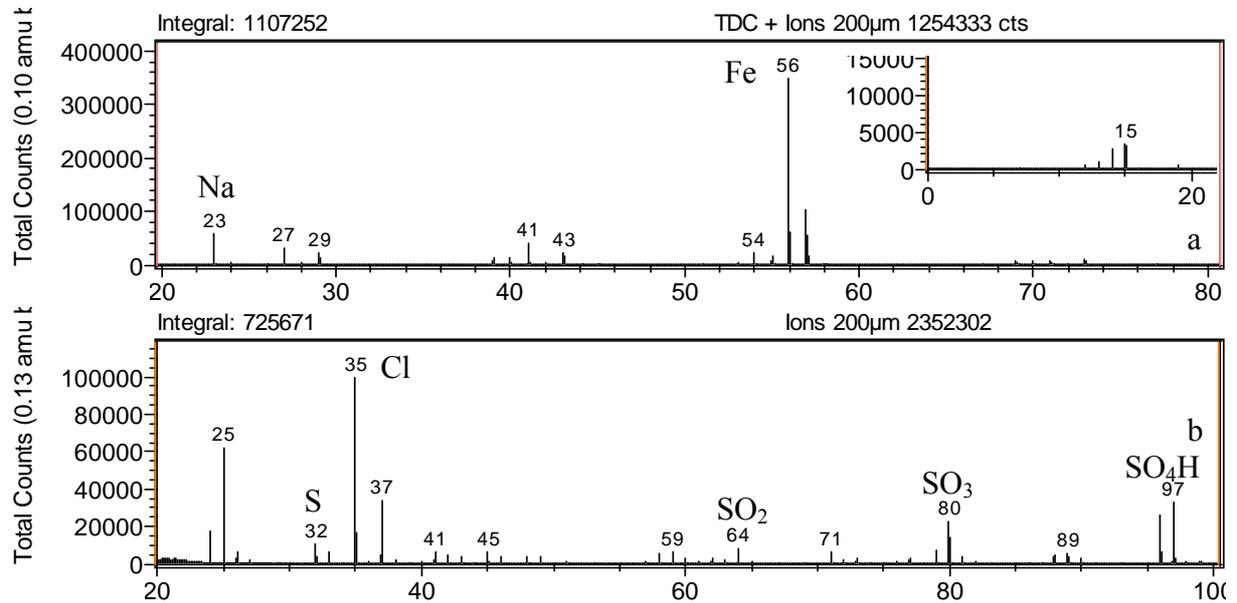


Figure II.17 – ToF-SIMS. Spectres de masse obtenus sur l'hématite. a, spectre des cations ; b, spectre des anions.

En surface de l'hématite, le spectre en ions négatifs donne les mêmes informations que dans le cas de la goëthite : présence de chlore et de sulfates pouvant résulter du mode de synthèse des oxydes [4, 5, 7, 8]. Pour le spectre en ions positifs, nous observons, le fer, le sodium, le calcium et le potassium, avec des traces de silicium, magnésium et titane.

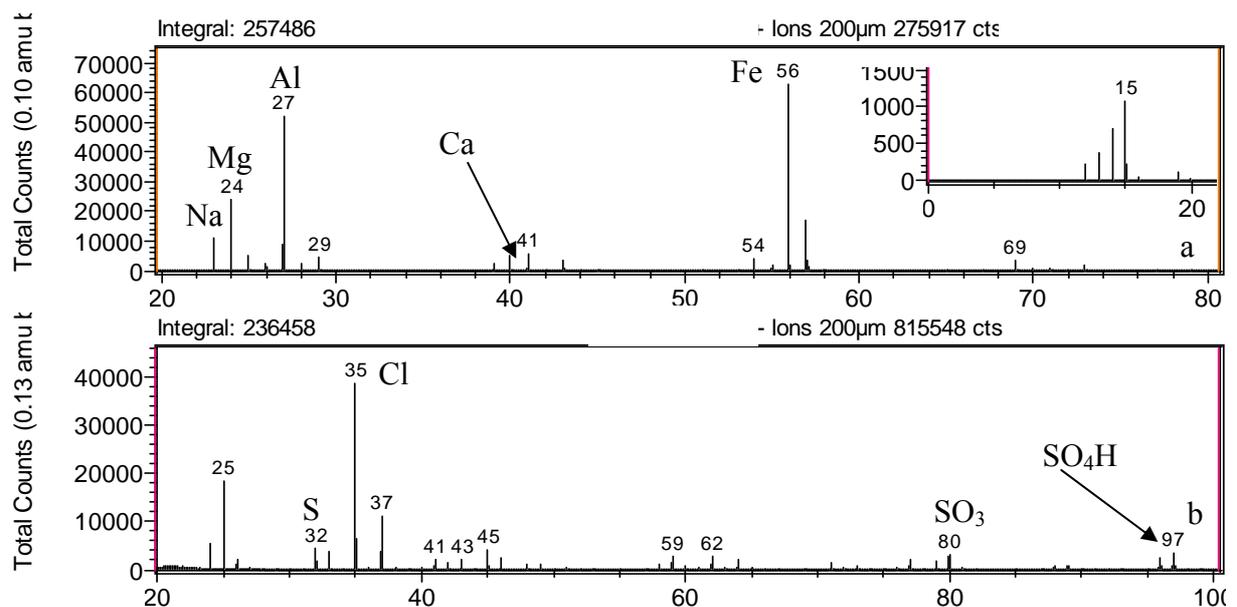


Figure II.18 – ToF-SIMS. Spectres de masse obtenus sur l'«oxyde de fer noir». a, spectre des cations ; b, spectre des anions.

A la surface de "l'oxyde de fer noir", nous détectons les mêmes anions, chlore et sulfate. Sur le spectre en ions positifs, nous retrouvons du fer, de l'aluminium, du magnésium, du calcium, du sodium, du titane et des traces de potassium et de chrome [10-12]. L'aluminium est ici en quantité importante. Celle-ci n'est pas chiffrable, car cette technique n'est pas quantitative. Mais la concentration superficielle en aluminium est suffisamment importante pour influencer sur le comportement de cette surface, qui pourrait se comporter, du moins en partie, comme l'aluminium.

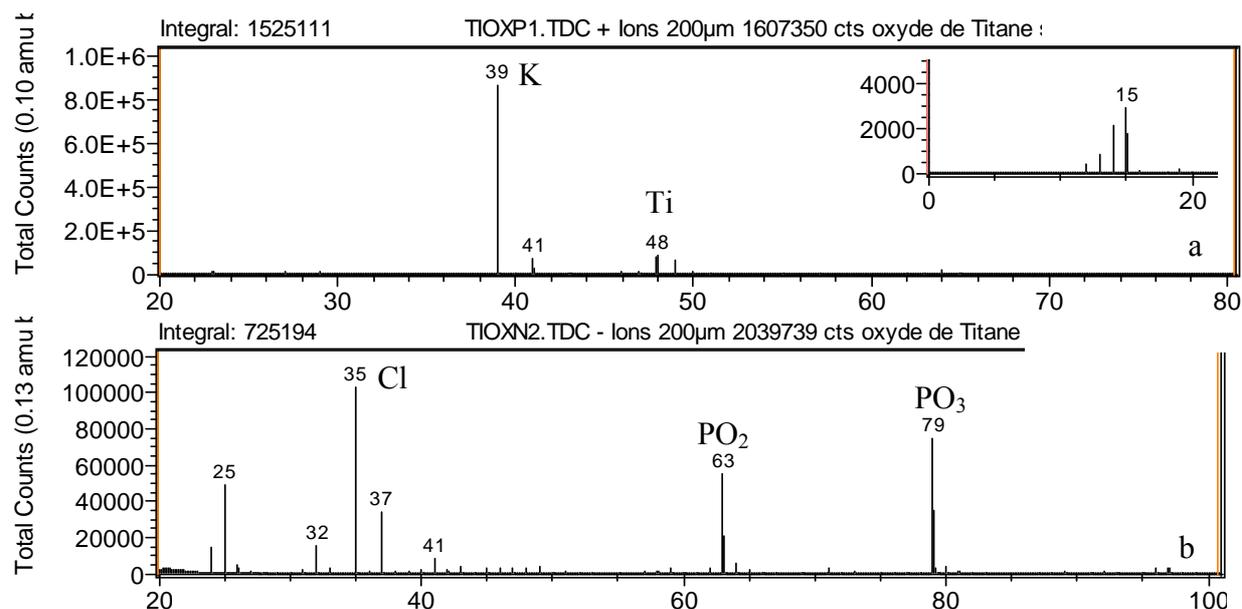


Figure II.19 – ToF-SIMS. Spectres de masse obtenus sur l'anatase. a, spectre des cations; b, spectre des anions.

Sur l'anatase, l'analyse des ions négatifs, détecte la présence de chlore et de beaucoup de phosphates. Celle des ions positifs, la présence de titane, potassium et sodium, avec des traces de fer, silicium et magnésium. L'ensemble des résultats de ToF-SIMS sont présentés dans le tableau II.5.

	Fe	Al	Ti	Na	Ca	Mg	K	Cr	Si	Cl	F	SO _x	PO _x
alumine			×	×	×	×		×		×	×	×	×
goethite				×	×	×			×	×		×	
hématite			×	×	×	×	×		×	×		×	
« oxyde de fer noir »		×	×	×	×	×	×	×		×		×	
anatase	×			×		×	×		×	×			×

Tableau II.5 – ToF-SIMS. Liste des impuretés présentes en extrême surface des pigments.

Comme le montre plus clairement le tableau de résumé (II.6), le pigment contenant le plus d'impuretés, est « l'oxyde de fer noir ».

détectés :	dans le volume (EDX)	dix premières couches (XPS)	en surface (ToF-SIMS)
alumine lamellaire	O, C, P, Na, Cl, Cu	C	F, Cl, PO ₃ , SO ₂ , Na, C _x H _y
gœthite	O, C, Cu, Cl, Si, S, Mn	C	K, Cl, SO ₃ , C _x H _y
hématite	O, C, Cu	C	Na, K, Cl, Ca, SO ₄ , C _x H _y
« oxyde de fer noir »	O, C, Al, Mg, Cu, S, Mn, Ti	C, Mg, Al	Al, Mg, Na, Si, K, Ca, Cl, SO ₃ , C _x H _y
anatase	O, C, Al, P, K, V, Cu	C, K	K, Cl, PO ₃ , C _x H _y

Tableau II.6 – Comparaison des compositions détectées par les différentes techniques d'analyse sur les cinq pigments.

II.2.5 – Caractérisation de la surface de l'alumine par AFM

Nous avons caractérisé les poudres par microscopie électronique à balayage (fig. II.6 à II.11) ce qui a montré la diversité de forme des particules élémentaires, leur assemblage en agglomérats, et la dimension généralement submicronique de ces particules. Les poudres d'alumine sont plaquettaires avec des dimensions latérales de l'ordre de 6 µm. Nous avons entrepris avec la société Scientec (AFM Agilent Picoplus. Annexe 3) une étude de la poudre d'alumine. Nous ne présenterons ici que les images d'amplitude, obtenues en mode tapping, qui permettent de représenter la topographie de la surface (fig. II.20). Les autres pigments n'ont pas été étudiés du fait de leur très faible rayon de courbure, associé à une forte rugosité de surface, qui complique l'analyse topographique. Les particules d'alumine ont été déposées sur un wafer de silicium sans contact avec un outil, la mise à plat des particules s'effectue sous l'effet des forces de gravité et d'interaction avec le silicium. Les particules individualisées, bien positionnées à plat sur le wafer, ont un contour généralement polygonal, avec des angles rentrants et éventuellement des fractures (fig. II.20). Leur surface est plane avec des marches atomiques bien visibles. Des mesures de hauteur ont montré un espacement de 0,61 nm entre des marches consécutives, ce qui correspond à trois marches atomiques suivant la direction cristallographique (0001) [68 71], observée par microscopie électronique en transmission (fig. II.13).

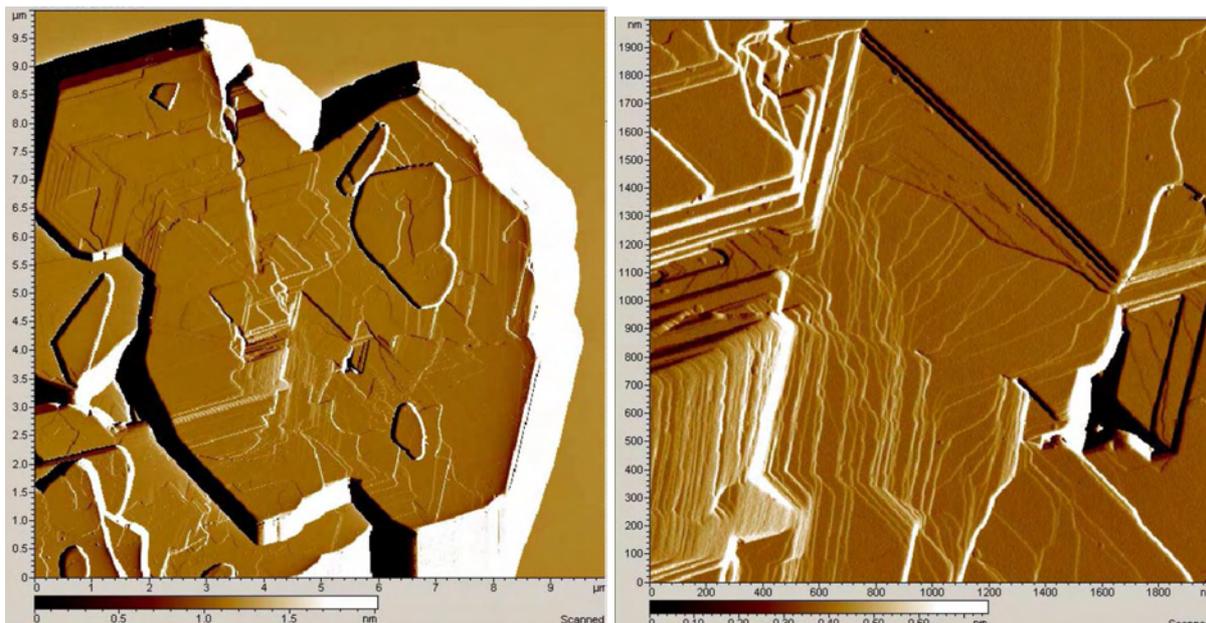


Figure II.20 – Images d’amplitude d’une plaquette d’alumine à deux grossissements.

II.3 – Conclusion

Les différents pigments sont tous cristallins avec des dimensions nanométriques et des géométries plus ou moins complexes. L’alumine présente une géométrie plaquettaire avec présence de marches atomiques qui la feront choisir comme matériau de référence pour le chapitre IV. La surface des pigments est très peu polluée par des matières carbonées, tel que cela a été montré par XPS. D’après la bibliographie, nous savons que ces surfaces sont hydroxylées et nous effectuerons des traitements par des polymères en milieu aqueux, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

