Sommaire général

RESUME

ABSTRACT

INTRODUCTION GENERALE p. 1

Références p. 6

CHAPITRE 1 : Panorama sur le talc naturel et synthétique p. 9

I. Le talc naturel p. 12
II. Le talc synthétique p. 31
III. Les hybrides à base de talc naturel et de talc synthétique p. 46
IV. Conclusions p. 51
V. Références p. 53

CHAPITRE 2 : Méthodes de caractérisation du talc synthétique et de ses hybrides p. 61

I. La Diffraction des Rayons X p. 64
II. Analyse granulométrique p. 70
III. Les microscopies p. 72
IV. La Spectroscopie Proche-Infrarouge p. 73
V. La Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du solide p. 76
VI. La Spectroscopie d'Absorption X p. 85
VII. Conclusions p. 95
VIII. Références p. 96

CHAPITRE 3 : Les matériaux hybrides 'organiques – inorganiques' : préparation de particules de talc synthétique colorées et/ou fluorescentes p. 99

I. Elaboration de nouveaux matériaux hybrides 'organiques – inorganiques' à base de talc synthétique p. 101
II. Résultats des tests d'adsorption p. 104
III. Caractérisation des hybrides et recherche des mécanismes d'adsorption p. 109
IV. Expériences en conditions supercritiques p. 126
V. Conclusions p. 130
VI. Références p. 132

CHAPITRE 4 : Les matériaux hybrides 'inorganiques – inorganiques' : préparation de particules de talc synthétique fonctionnalisées avec des nanoparticules métalliques p. 135

I. Elaboration de nouveaux matériaux hybrides 'inorganiques – inorganiques' à base de talc synthétique p. 138
II. Le protocole de mélange mécanique : aperçu d'une série de plus en plus concentrée en AuNPs p. 154
III. Le protocole de co-synthèse hydrothermale : aperçu d'une série de plus en plus concentrée en AuNPs p. 166
IV. Expériences en conditions supercritiques p. 177

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

V. Conclusions générales et redirection du sujet d'étude p. 179
VI. Références p. 181

CHAPITRE 5 : Etude cristallochimique du talc synthétique par spectroscopie RMN du solide p. 183

I. Prémisses d'une réévaluation globale des spectres RMN ^{1}H et ^{29}Si du talc synthétique p. 185
II. Article soumis au Journal of Physical Chemistry p. 192
III. Analyses complémentaires p. 241
IV. Conclusions p. 252
V. Références p. 253

CHAPITRE 6 : Cristallochimie du talc synthétique par spectroscopie XAS aux seuils K du Mg et du Si p. 255

I. Stratégie employée et objectifs attendus p. 257
II. Expériences au seuil K du Mg p. 259
III. Expériences au seuil K du Si p. 275
IV. Conclusions p. 283
V. Références p. 285

CHAPITRE 7 : DISCUSSION ET PERSPECTIVES p. 287

I. Le talc synthétique non fonctionnalisé p. 289
II. Les matériaux hybrides élaborés par mélange mécanique p. 297
III. Les matériaux hybrides élaborés par ajout d'adsorbats métalliques avant l'étape de synthèse hydrothermale (protocole CO-SYN) p. 304
IV. Le talc synthétique supercritique p. 309
V. Conclusions générales p. 311
VI. Références p. 312

TABLE DES ILLUSTRATIONS p. 313

Résumé

Le talc synthétique est un matériau à fort intérêt industriel du fait de sa taille submicronique, de sa large surface spécifique (> 300 m^2/g), et de ses propriétés hydrophiles, qui lui offrent un large éventail d'applications dans des secteurs industriels variés (polymères, cosmétiques, papiers, peintures, médecine, …). Dans cette thèse, les potentialités d'adsorption du matériau ont été testées vis-à-vis de différents composés organiques et/ou inorganiques à propriétés physico-chimiques souhaitées (composés colorés et/ou fluorescents, nanoparticules métalliques), afin d'élaborer de nouvelles charges minérales fonctionnelles et innovantes (e.g. talcs synthétiques fluorescents). Les résultats montrent que le matériau présente une forte capacité à adsorber les composés testés, qui est bien supérieure à celle de son homologue naturel de taille pluri-micronique.

La recherche des mécanismes d'adsorption se produisant à l'interface « minéral – adsorbat » a par la suite conduit à étudier de plus près la cristallochimie du talc synthétique *non fonctionnalisé*, en utilisant plusieurs méthodes de caractérisation comme la Diffraction des Rayons (DRX), la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), ou bien encore la spectroscopie d'Absorption des Rayons X (XAS). Outre le fait que de grandes avancées ont été faites sur la caractérisation cristallochimique des particules, les résultats majeurs montrent que les minéraux synthétiques ne doivent pas être regardés de la même manière que les minéraux naturels, du fait de leur taille nanométrique qui engendre obligatoirement une perturbation des signaux observés. Les résultats montrent notamment que les méthodes de caractérisation qui sont classiquement utilisées en DRX pour calculer les distances inter-réticulaires ne doivent pas être appliquées sur les nanomatériaux du fait du faible empilement des particules suivant l'axe cristallographique c*. Il faut pour cela faire appel à des méthodes de simulation numériques pour déterminer les valeurs des distances inter-réticulaires réelles.

De la même manière, les résultats montrent que les signaux RMN sont également impactés par la taille nanométrique des particules du fait d'une différenciation des signaux provenant du cœur des particules, de ceux provenant des surfaces externes des particules. Ces résultats ont été mis en évidence en combinant une approche expérimentale par RMN à une approche théorique par DFT (Density Functional Theory). Ces surfaces externes, qui sont porteuses de défauts cristallins, peuvent être responsables de la grande capacité d'adsorption du matériau, et peuvent être à l'origine de certains des processus de cristallogenèse qui ont été observés par spectroscopie XAS.

Pour conclure, les matériaux synthétiques, lamellaires, et nanométriques constituent une formidable plateforme pour investiguer la cristallochimie de surface des minéraux naturels du fait de la mise en lumière de contributions jusqu'à lors indétectables chez ces derniers.

Abstract

Synthetic talc is a material of great industrial interest because of its submicronic size, its large specific surface area (> 300 m^2/g), and its hydrophilic properties, offering a wide range of applications in the fields of polymers, cosmetics, papers, paints, or medecine. In this thesis, the adsorption capacity of the material was tested towards different organic and/or inorganic compounds of desired physicochemical properties (coloured and/or fluorescent compounds, metallic nanoparticles), to elaborate new mineral fillers with functional and innovative characteristics (e.g. fluorescent synthetic talc particles). The results show that synthetic talc particles possess a much higher adsorption capacity towards organic and inorganic compounds, compared to natural plurimicron-sized talc particles.

Research on the adsorption mechanisms occuring at the « mineral – adsorbate » interface was followed by the study of the crystal-chemistry of the material, using a combination of several characterization techniques such as X-Ray Diffraction (XRD), Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (NMR), or X-Ray Absorption spectroscopy (XAS). Beyond the fact that a great progress was made on the overall crystal-chemistry of the particles, the main results show that « synthetic minerals » should not be considered in the same way as « natural minerals » due to their nanometric size which necessarily disturbed the observed signals. As an example, the methods conventionally used in XRD to determine the interplanar spacings should not be applied on nanomaterials because of their very low particle stacking and numerical simulations shall be used instead.

Similarly, our study shows that NMR signals are also impacted by the nanometric size of the particles because of a spectral differentiation of the signals coming from the bulk of the particles versus the ones coming from the external surfaces of the particles. These results were highlighted by combining an experimental NMR approach and a theoretical DFT (Density Functional Theory). Those external surfaces, which contain crystalline defects, are probably responsible for the high adsorption capacity of the material, and may explain some of the crystallogenesis processes that have been observed by XAS spectroscopy.

To conclude, nano-sized lamellar synthetic materials represent a great tool to investigate the surface crystal-chemistry of natural minerals, as they revealed new contributions which were previously undetectable in larger-sized minerals.

INTRODUCTION GENERALE

Les géo-matériaux naturels (argiles, sols, roches) et artificiels (bétons) sont des matériaux fortement hétérogènes. Ces hétérogénéités proviennent d'un assemblage minéralogique variable au sein du matériau, avec des grains présentant une taille polydispersée, une forme irrégulière, et une chimie différente. Ces hétérogénéités influencent grandement les comportements macroscopiques des géomatériaux. Malgré tout, ces derniers sont utilisés dans de nombreux secteurs d'applications, comme par exemple en génie civil, dans l'exploitation des champs pétroliers, dans le stockage des déchets radioactifs, dans le stockage du gaz carbonique en profondeur, ou bien encore dans la fabrication des matériaux composites. Cela implique de prédire avec efficacité et précision leur comportement et leurs propriétés une fois qu'ils seront incorporés dans les structures en service.

Parmi les géo-matériaux, les argiles sont des éléments majeurs des matériaux composites : ce sont des produits de base pour la fabrication des clinkers (constituants du ciment), et/ou des produits utilisés comme charge minérale dans les matériaux polymères. La charge minérale doit pour cela rester un matériau peu cher, qui peut être incorporée en quantité variable dans le matériau composite, sans en changer les propriétés finales. Incorporer une charge peu onéreuse en grande quantité traduit alors un matériau composite à faible coût pour l'acquéreur. Cependant, comme ces géo-matériaux sont hétérogènes par essence, l'homme du métier doit tout mettre en œuvre pour limiter ces hétérogénéités, et éviter ainsi qu'elles ne puissent modifier le matériau composite obtenu. Pour le talc, géo-matériau et minéral phyllosilicaté grandement utilisé comme charge minérale, les hétérogénéités apparaissent dès son extraction. Aucune exploitation dite « carrière de talc » ne produit uniquement du talc. Les minerais sont donc composés de talc et d'un cortège minéralogique variable, qui dépend du gisement exploité. Souvent, il s'agit de minéraux tels que de la chlorite, des carbonates, des sulfures, … et quelque fois même des minéraux fibreux tels que des serpentines et des amphiboles (type trémolite) ! La qualité du minerai dépend ainsi de sa pureté minéralogique, mais certaines applications industrielles ne supportent pas une 'non mono-minéralité' comme les cosmétiques. C'est ainsi un challenge pour les industriels des minéraux de proposer des gammes de produits les plus purs possibles. Cependant, la géologie explique aisément que les gisements se mettent en place sur des périodes géologiques longues, avec des conditions de pression, de température, et de chimie de fluides percolants très variables. Cela ne peut donc conduire exceptés dans certaines zones géographiques très restreintes (décimétrique ou métrique), à l'obtention d'*un seul* minéral dans un gisement de talc par exemple. De plus, lorsque le minéral cristallise seul, il le fait lors de la dissolution de minéraux préexistants à chimie complexe, de fluides provenant de zones profondes à chimie complexe. Tout ceci induit nécessairement des chimies différentes pour le minéral lors de sa cristallisation. Des analyses chimiques obtenues par ICP (Inductively Coupled Plasma) montrent ainsi très clairement qu'un minéral pur contient l'intégralité des

éléments chimiques de la classification de Mendeleïev. Pour le talc, cela se traduit par des substitutions chimiques de différents cations dans la structure. Il apparait que le talc renferme la totalité des éléments de la classification, certes en très faibles quantités (ppm), mais pouvant pour certains dépasser des teneurs du % (Al, Fe par exemple (Petit *et al.*, 2004)). Il apparaît que ces hétérogénéités inhérentes aux minerais sont en plus exacerbées par les hétérogénéités précédemment décrites, comme des tailles de particules très disparates allant de quelques nanomètres à des tailles millimétriques. Cela entraine des surfaces spécifiques variables, et donc une assimilation au matériau composite plus complexe lors de sa fabrication, qui peut se traduire par des baisses des propriétés dès un pourcentage de charge minérale faible (0.2 %). L'idéal pour le concepteur de matériaux composites est d'avoir à sa disposition une charge monominérale, à chimie parfaitement contrôlée, la plus simple possible, avec des tailles de grains variables en fonction des applications, et sous différentes formes (poudres, gels, ….).

La maîtrise des méthodes de synthèse et le progrès des techniques de caractérisation telles que la microscopie à force atomique et la microscopie électronique à transmission, ont permis l'émergence de *nanomatériaux,* ou de *minéraux synthétiques submicro- à nano-divisés*. Dans ces matériaux, la proportion des atomes de surface devient non négligeable devant celle des atomes de cœur. Cela leur confère de nouvelles propriétés électriques, mécaniques, physiques, chimiques, thermiques, magnétiques, optiques, ou biologiques spécifiques et parfois même exceptionnelles (Hochella, 2008; Hochella *et al.*, 2008; Waychunas & Zhang, 2008; Caraballo *et al.*, 2015). Par exemple, la synthèse de CdSe de taille nanométrique induit une fluorescence avec une longueur d'onde qui est fonction de la taille des nanoparticules ; alors que leurs homologues macroscopiques ne fluorescent pas (Han *et al.*, 2001; Ren *et al.*, 2013). Du fait de leur importante surface spécifique, les nanomatériaux sont également très prometteurs dans le domaine de la catalyse et des matériaux composites (Ashik *et al.*, 2018). La quête de nouvelles propriétés ne s'arrête donc pas aux nanoparticules *stricto sensu*, mais vers la création de produits « améliorés », fabriqués en fonction des caractéristiques désirées.

Les nanomatériaux manufacturés, dénommés NMM, sont des grains de matière dont la taille se mesure en nanomètres, ou milliardièmes de mètre, et font de plus en plus partie de notre vie quotidienne, souvent sans que leur présence soit même signalée. Massivement présents dans les crèmes solaires pour leur filtration des UV (exemple avec TiO_2), les ciments (nano-ajouts) et les pneus pour le renfort mécanique, il s'en retrouve par exemple dans les dentifrices pour leurs propriétés abrasives, dans les chaussettes pour certaines propriétés antibactériennes (donc anti-odeur), ou dans les poudres alimentaires pour leurs propriétés d'anti-mottant (sel, sucre en poudre, chocolat en poudre, etc.) (Chairopoulos, 2017). Ils représentent même l'une des voies les plus prometteuses de la médecine de demain, notamment dans le traitement du cancer : la nano-médecine (Shi *et al.*, 2017).

Les nanomatériaux ne sont pas nouveaux ! En effet, les propriétés optiques des nanoparticules sont connues par exemple depuis le 9ème siècle en Mésopotamie (Sciau, 2012). Les artisans utilisaient

en effet des nanoparticules pour donner un aspect brillant à leur poterie. Cette technique, conservée au Moyen Age puis à la Renaissance, était basée sur l'utilisation de sels métalliques (notamment de cuivre et d'argent) qui, mélangés à de l'argile puis placés dans une atmosphère réductrice, migraient à la surface de la poterie pour finalement former des nanoparticules de cuivre et d'argent à l'effet brillant (Padovani *et al.*, 2003; Pradell *et al.*, 2007). Par la suite, les premières suspensions de nanoparticules étudiées scientifiquement sont attribuées à Faraday, 1847. Il établit le lien entre les couleurs (doré, bleu, noir ou encore rouge vif) de solutions de particules d'or (appelées « sols » d'or) et leur taille. Cette propriété était depuis longtemps exploitée pour donner des couleurs vives aux vitraux. Certaines nanoparticules d'oxydes métalliques ont également la particularité d'absorber les rayons UV. Les nanoparticules de ZnO et TiO_2 sont notamment utilisées dans les produits cosmétiques (crèmes solaires) car ils représentent une bonne protection contre les UV, tout en ayant l'avantage d'être transparents (car les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible 400-700 nm) (Smijs & Pavel, 2011). On peut aussi parler des propriétés électriques des nanotubes de carbone, qui une fois insérés dans des matrices composites, améliorent significativement la conductivité du matériau (ex : Al_2O_3, (Zhan *et al.*, 2003). Les propriétés mécaniques des nanoparticules sont également impressionnantes et vont de la superplasticité (ex : matériau constitué de cuivre nanocristallin, (Lu *et al.*, 2000)), à des résistances décuplées (ex : renforcement de matrices par des nanotubes de carbone, (Qi *et al.*, 2003)). La petite taille des nanoparticules leur permet d'interagir de façon particulière avec les systèmes biologiques (protéines, membranes, cellules) à des fins thérapeutiques, notamment dans la libération contrôlée de médicaments (Couvreur & Puisieux, 1993; Moghimi *et al.*, 2005), ou l'amélioration des techniques d'imagerie médicale (Bertorelle *et al.*, 2006). Cependant, une utilisation courante des nanoparticules pour des applications de diagnostic, d'imagerie, voire curatives ne sera envisageable qu'une fois que leur innocuité aura été vérifiée par des tests de toxicité menés en amont !

L'importance des nanoparticules dans l'économie se traduit aussi par une augmentation fulgurante du nombre de brevets déposés en une vingtaine d'années.

Mais qu'en est-il des systèmes minéraux ? L'obtention de nanoparticules se fait essentiellement dans le monde de la chimie par l'utilisation de la synthèse, de la fabrication. Elle est quasi systématiquement hydrothermale, car bon nombre de minéraux renferment des atomes d'H ou des molécules d'H_2O. Les paramètres utilisés en laboratoire sont ceux existant dans le monde géologique : température, pression, pH, force ionique, fugacité en O, …. excepté un seul paramètre non transférable : le temps. Les minéraux naturels développent ainsi des tailles variables pouvant aller de quelques micromètres pour la plupart (argiles par exemple), à quelques mètres dans de rares cas exceptionnels (e.g. cristaux de gypse de la mine de Naica au Mexique). Derrière ces croissances cristallines, la notion de temps géologique apparaît. Les gisements de minéraux peuvent mettre des millions d'années pour se former, leurs minéraux eux-mêmes croissent sur des temps d'ordre géologique. Au laboratoire, le temps est la seule donnée différente du monde géologique. Si l'on se restreint aux minéraux phyllosilicatés,

Rapport-Gratuit.com

les minéraux synthétiques sont produits sur des échelles de temps permettant à l'homme de laboratoire de les analyser, de les étudier. Cela varie de quelques mois ou quelques semaines, à quelques secondes (synthèse hydrothermale en milieu continu en supercritique). Si le mois ou la semaine est difficilement compatible avec un transfert vers le monde industriel, la synthèse en quelques secondes est envisageable. Le temps de synthèse étant diminué de façon drastique entre le milieu naturel et le milieu synthétique, la croissance des particules est ainsi interrompue. Les particules obtenues peuvent alors avoir des tailles nanométriques (Claverie *et al.*, 2018, 2019), et donc des propriétés différentes de leurs homologues naturelles. Comme les réactifs de départ sont des produits chimiques pouvant être purs ou ultra-purs, les minéraux présentent une pureté chimique rarement égalée. Comme les conditions de synthèse prises au départ sont celles d'un domaine de stabilité du minéral désiré, le produit final a la particularité d'être mono-phasé. Le résultat obtenu consiste donc en un produit dont les particules sont de taille nanométrique à submicronique, monophasées, et à chimie propre… soit le graal de l'industriel des matériaux composites (Dumas *et al.*, 2013a; b, 2015, 2016; Martin *et al.*, 2019)! De plus, comme expliqué précédemment, les nanoparticules ou sub-microparticules voient leurs propriétés physicochimiques changer en fonction de leur taille. C'est ainsi que le talc, minéral phyllosilicaté naturel dont les particules sont pluri-microniques et hydrophobes, devient un produit nano-divisé et hydrophile lorsqu'il est synthétisé en conditions hydrothermales. Ces nouvelles propriétés ont été reprises par le groupe L'OREAL, en utilisant la qualité de « minéral liquide » pour produire de nouveaux matériaux cosmétiques (14 brevets déposés en 2016), mais aussi pour produire de nouveaux matériaux composites polymériques (dos Santos *et al.*, 2015, 2017; Prado *et al.*, 2015; Dias *et al.*, 2018a; b; c, 2019).

La grande surface spécifique apportée par la dimension nanométrique permet également d'envisager l'élaboration de nouveaux matériaux dits « *hybrides* », en fixant (ou adsorbant) à la surface du minéral un composé chimique aux propriétés physicochimiques souhaitées (couleur, fluorescence, propriétés électriques, magnétiques…). La conception de tels matériaux hybrides offre donc aujourd'hui aux chercheurs une belle opportunité d'élargir un peu plus les champs d'applications des matériaux de synthèse, qui dans le cas du talc synthétique, serait regrettable de ne pas exploiter.

Les objectifs de cette thèse sont ainsi de tester et de caractériser la capacité d'adsorption du talc synthétique submicronique envers différents composés organiques (composés colorés et/ou fluorescents) et inorganiques (nanoparticules métalliques). La taille nanométrique imposant une connaissance parfaite des produits, une grande partie du travail a consisté à comprendre la cristallochimie des produits synthétisés. Le manuscrit de thèse est ainsi composé de 7 chapitres. Le premier dresse un état de l'art des principales caractéristiques et différences existant entre les minéraux « talc naturel » et « talc synthétique ». Un accent est également mis sur les matériaux hybrides, en vue d'élaborer de nouvelles charges minérales fonctionnelles à base de talc synthétique. Dans le Chapitre 2, les principales méthodes de caractérisation employées lors de cette thèse sont décrites afin de faciliter la compréhension des résultats qui suivent. Les Chapitres 3 et 4 testent alors les potentialités

d'adsorption du talc synthétique envers différents composés organiques (composés colorés et/ou fluorescents) et inorganiques (nanoparticules métalliques), pour élaborer de nouveaux nanomatériaux hybrides aux propriétés physico-chimiques souhaitées. Les phénomènes se produisant à l'interface « minéral – adsorbat » sont par ailleurs étudiés, en utilisant différents outils de caractérisation présentés précédemment. Ces résultats ayant néanmoins conduit à quelques incohérences et incompréhensions, la cristallochimie du talc synthétique a par la suite été minutieusement étudiée dans les Chapitres 5 et 6, à l'aide de deux méthodes spectroscopiques à savoir la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et la spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS). Le dernier chapitre assemble ainsi tous les résultats obtenus, et fait le bilan sur les avancées majeures réalisées durant cette thèse avec les nouveaux défis à entreprendre dans le futur.

Tous les articles et brevets publiés durant ces trois années sont disponibles en annexes.

RÉFÉRENCES

Ashik, U.P.M., Viswan, A., Kudo, S. & Hayashi, J. (2018) Nanomaterials as catalysts. Pp. 45–82 in: *Applications of Nanomaterials*. Woodhead publishing.

Bertorelle, F., Wilhelm, C., Roger, J., Gazeau, F., Ménager, C. & Cabuil, V. (2006) Fluorescence-modified superparamagnetic nanoparticles: intracellular uptake and use in cellular imaging. *Langmuir*, **22**, 5385–5391.

Caraballo, M.A., Michel, F.M. & Hochella, M.F. (2015) The rapid expansion of environmental mineralogy in unconventional ways: Beyond the accepted definition of a mineral, the latest technology, and using nature as our guide. *American Mineralogist*, **100**, 14–25.

Chairopoulos, P. (2017) Stop aux nanoparticules. *60 millions de consommateurs*, 22–27.

Claverie, M., Dumas, A., Carême, C., Poirier, M., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F. & Aymonier, C. (2018) Synthetic Talc and Talc-Like Structures: Preparation, Features and Applications. *Chemistry - A European Journal*, **24**, 519–542.

Claverie, M., Diez-Garcia, M., Martin, F. & Aymonier, C. (2019) Continuous Synthesis of Nanominerals in Supercritical Water. *Chemistry – A European Journal*, **25**, 5814–5823.

Couvreur, P. & Puisieux, F. (1993) Nano-and microparticles for the delivery of polypeptides and proteins. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **10**, 141–162.

Dias, G., Prado, M., Le Roux, C., Poirier, M., Micoud, P., Ligabue, R., Martin, F. & Einloft, S. (2018a) Analyzing the influence of different synthetic talcs in waterborne polyurethane nanocomposites obtainment. *Journal of Applied Polymer Science*, **135**, 46107.

Dias, G., Prado, M., Ligabue, R., Poirier, M., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F. & Einloft, S. (2018b) Hybrid Pu/Synthetic Talc/Organic Clay Ternary Nanocomposites: Thermal, Mechanical and Morphological Properties. *Polymers and Polymer Composites*, **26**, 127–140.

Dias, G., Prado, M., Ligabue, R., Poirier, M., Le Roux, C., Martin, F., Fery-Forgues, S. & Einloft, S. (2018c) Synthetic talc as a new platform for producing fluorescent clay polyurethane nanocomposites. *Applied Clay Science*, **158**, 37–45.

Dias, G., Prado, M., Le Roux, C., Poirier, M., Micoud, P., Ligabue, R., Martin, F. & Einloft, S. (2019) Synthetic talc as catalyst and filler for waterborne polyurethane-based nanocomposite synthesis. *Polymer Bulletin*.

Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendlé, J., Grauby, O. & Greenhill-Hooper, M. (2013a) Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Physics and Chemistry of Minerals*, **40**, 361–373.

Dumas, A., Martin, F., Ferrage, E., Micoud, P., Le Roux, C. & Petit, S. (2013b) Synthetic talc advances: Coming closer to nature, added value, and industrial requirements. *Applied Clay Science*, **85**, 8–18.

Dumas, A., Mizrahi, M., Martin, F. & Requejo, F.G. (2015) Local and Extended-Order Evolution of Synthetic Talc during Hydrothermal Synthesis: Extended X-ray Absorption Fine Structure, X-ray Diffraction, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies. *Crystal Growth & Design*, **15**, 5451–5463.

Dumas, A., Claverie, M., Slostowski, C., Aubert, G., Careme, C., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F. & Aymonier, C. (2016) Fast-Geomimicking using Chemistry in Supercritical Water. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 9868–9871.

Faraday, M. (1847) The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **147**, 145–181.

Han, M., Gao, X., Su, J.Z. & Nie, S. (2001) Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules. *Nature biotechnology*, **19**, 631.

Hochella, M.F. (2008) Nanogeoscience: From Origins to Cutting-Edge Applications. *Elements*, **4**, 373–379.

Hochella, M.F., Lower, S.K., Maurice, P.A., Penn, R.L., Sahai, N., Sparks, D.L. & Twining, B.S. (2008) Nanominerals, mineral nanoparticles, and earth systems. *science*, **319**, 1631–1635.

Lu, L., Wang, L.B., Ding, B.Z. & Lu, K. (2000) High-tensile ductility in nanocrystalline copper. *Journal of Materials Research*, **15**, 270–273.

Martin, F., Aymonier, C., Einloft, S., Carême, C., Poirier, M., Claverie, M., Prado, M.A., Dias, G., Quilfen, C., Aubert, G., Micoud, P., Le Roux, C., Salvi, S., Dumas, A. & Féry-Forgues, S. (2019) A review of Ni and Co incorporation during talc synthesis: Applications to crystal chemistry, industrial compounds and natural Ni- and Co-rich ore. *Journal of Geochemical Exploration*, **200**, 27–36.

Moghimi, S.M., Hunter, A.C. & Murray, J.C. (2005) Nanomedicine: current status and future prospects. *The FASEB Journal*, **19**, 311–330.

Padovani, S., Sada, C., Mazzoldi, P., Brunetti, B., Borgia, I., Sgamellotti, A., Giulivi, A., D'Acapito, F. & Battaglin, G. (2003) Copper in glazes of Renaissance luster pottery: Nanoparticles, ions, and local environment. *Journal of Applied Physics*, **93**, 10058–10063.

Petit, S., Martin, F., Wiewiora, A., De Parseval, P. & Decarreau, A. (2004) Crystal-chemistry of talc: a near infrared (NIR) spectroscopy study. *American Mineralogist*, **89**, 319–326.

Pradell, T., Molera, J., Pantos, E., Smith, A.D., Martin, C.M. & Labrador, A. (2007) Temperature resolved reproduction of medieval luster. *Applied Physics A*, **90**, 81–88.

Prado, M.A., Dias, G., Carone, C., Ligabue, R., Dumas, A., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F. & Einloft, S. (2015) Synthetic Ni-talc as filler for producing polyurethane nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, **132**, n/a-n/a.

Qi, H.J., Teo, K.B.K., Lau, K.K.S., Boyce, M.C., Milne, W.I., Robertson, J. & Gleason, K.K. (2003) Determination of mechanical properties of carbon nanotubes and vertically aligned carbon nanotube forests using nanoindentation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **51**, 2213–2237.

Ren, D.H., Xia, Y.Q. & You, Z. (2013) Synthesis and fluorescent properties of CdSe quantum dots for the detection of single cells array. Pp. 146–149 in: *2013 13th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO 2013)*. IEEE.

dos Santos, L.M., Ligabue, R., Dumas, A., Le Roux, C., Micoud, P., Meunier, J.F., Martin, F. & Einloft, S. (2015) New magnetic nanocomposites : Polyurethane / Fe3O4 – synthetic talc. *European Polymer Journal*, **69**, 38–49.

dos Santos, L.M., Ligabue, R., Dumas, A., Le Roux, C., Micoud, P., Meunier, J.-F., Martin, F., Corvo, M., Almeida, P. & Einloft, S. (2017) Waterborne polyurethane/Fe3O4-synthetic talc nanocomposites: synthesis, characterization and magnetic properties. *Polymer Bulletin*, **75**, 1915–1930.

Sciau, P. (2012) Nanoparticles in Ancient Materials: The Metallic Lustre Decorations of Medieval Ceramics. P. in: *The Delivery of Nanoparticles* (A.A. Hashim, editor). InTech.

Shi, J., Kantoff, P.W., Wooster, R. & Farokhzad, O.C. (2017) Cancer nanomedicine: progress, challenges and opportunities. *Nature Reviews Cancer*, **17**, 20–37.

Smijs, T. & Pavel. (2011) Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnology, Science and Applications*, 95.

Waychunas, G.A. & Zhang, H. (2008) Structure, Chemistry, and Properties of Mineral Nanoparticles. *Elements*, **4**, 381–387.

Zhan, G.D., Kuntz, J.D., Garay, J.E. & Mukherjee, A.K. (2003) Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes. *Applied physics letters*, **83**, 1228–1230.

CHAPITRE 1 :

PANORAMA SUR LE TALC NATUREL ET SYNTHETIQUE

TABLE DES MATIERES

I. Le talc naturel 12
1.1. Sa place dans le monde minéral 12
a. Les silicates 12
b. Les phyllosilicates 13
c. Les phyllosilicates TOT 17
1.2. Diversité des minéralisations talqueuses et implications 21
a. Production mondiale 21
b. Modes de formation 22
c. Applications 23
1.3. Chimie du monofeuillet 25
a. Composition chimique 25
b. Hydrophobie basale et hydrophilie latérale 26
1.4. Structure cristalline 26
a. Maille élémentaire et système cristallin 27
b. Le feuillet élémentaire : ajustements structuraux 28
c. La particule : empilement de feuillets TOT 30
II. Le talc synthétique 31
2.1. Un outil pour la recherche fondamentale et un besoin industriel 31
a. Les premières synthèses de talc 31
b. Naissance d'un enthousiasme industriel 33
2.2. Origine, évolution et description du protocole actuel 34
a. Protocole de Decarreau, 1989 34
b. Procédé P1 35
c. Procédé P2 37
d. Procédé P3 : Procédé employé lors de cette thèse 38
e. Procédé continu en eau supercritique 41
2.3. Caractéristiques physico-chimiques 42

a. Pureté minéralogique et chimique....42
b. Taille de particule....43
c. Hydrophilie....44
2.4. Applications du talc synthétique....45
a. Les documents sécurisés....45
b. Les formulations cosmétiques....45
c. Les polymères....45
III. Les matériaux hybrides à base de talc naturel et de talc synthétique....46
3.1. Les matériaux hybrides....46
a. Définition....46
b. Le processus d'adsorption....46
3.2. Les argiles : minéraux à l'origine des premiers matériaux hybrides et actuels....47
3.3. Stratégies de fonctionnalisation....48
3.4. Les hybrides à base de talc....48
3.5. Le talc synthétique : un support minéral prometteur pour l'élaboration de matériaux hybrides 50
IV. Conclusions....51
V. Références....53

I. LE TALC NATUREL

1.1. Sa place dans le monde minéral

a. Les silicates

Le monde minéral se compose de plus de 5000 espèces qui sont répertoriées sur Terre (Hazen & Ausubel, 2016). Cette diversité minéralogique impose l'existence d'un système de classification qui vise à regrouper ces minéraux sous différentes catégories en fonction de leur chimie et de leur structure cristalline. Les premières classifications, apparues au 18ème siècle, se basaient uniquement sur l'aspect extérieur des minéraux, à savoir leur couleur et leur forme (classification de Werner, classification de Haüy). Au 19ème siècle, le chimiste Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) entreprit une nouvelle classification en se basant cette fois-ci non pas sur des critères visuels, mais sur une composition chimique bien précise. Pour cela, il inventa tout d'abord des symboles pour les différents éléments chimiques (H pour l'hydrogène, Si pour le silicium, etc…), il les regroupa sous différentes formules structurales (SiO_2 par exemple), et créa ainsi plusieurs classes minérales en fonction de la chimie des minéraux (les oxydes, les sulfures, les silicates, les carbonates…). En 1854, James Dwight Dana (1813-1895) adopta cette classification et l'améliora en intégrant comme nouveau critère la structure cristalline, c'est-à-dire l'arrangement des atomes dans le réseau minéral. La classification qu'il publia en 1854 dans sa 4ème édition de *System of Mineralogy* (Dana, 1854) se rapproche alors fortement de la classification qui est utilisée actuellement, et qui fut élaborée quelques années plus tard par Karl Hugo Strunz (1910-2006). Ainsi, en 1941, ce dernier publia dix grandes classes permettant de classer les minéraux, telles qu'elles sont acceptées aujourd'hui par l'Association Internationale de Minéralogie (Strunz & Nickel, 1941) (Figure 1). En voici la description :

- Les éléments natifs qui incluent principalement les métaux et les alliages (Au, Ag, Cu, Pt, Pd…).
- Les sulfures et sulfosels qui correspondent à des alliages de soufre et de métaux (ex : la pyrite FeS_2, la galène PbS)
- Les halogénures qui contiennent des éléments chimiques de la classe des halogènes (ex : la halite NaCl, la fluorite CaF_2)
- Les oxydes et hydroxydes comme par exemple l'oxyde de Fe « hématite » (Fe_2O_3) ou l'oxy-hydroxyde de Fe « goethite » (FeO(OH))
- Les carbonates et nitrates qui comprennent tous une unité de base anionique $[CO_3]^{2-}$ pour les carbonates ou $[NO_3]^-$ pour les nitrates, rattachés à différents cations (ex : la calcite $CaCO_3$; la nitronatrite $NaNO_3$)
- Les borates qui sont tous à base de bore (ex : le borax $Na_2B_4O_7.\ 10H_2O$)

- Les sulfates et dérivés (tungstates, chromates, molybdates, sélénates et tellurates) qui incluent principalement des unités anioniques de type $[SO_4]^{2-}$ équilibrées par différents cations (ex : le gypse $CaSO_4$, $2H_2O$)
- Les phosphates et dérivés (arséniates, vanadates) qui incluent principalement des unités anioniques de type $[PO4]^{3-}$ équilibrées par des cations (ex : l'apatite $Ca_5(PO_4)_3$ (OH, Cl, F)
- Les silicates qui constituent la plus vaste classe minérale et qui se composent de tétraèdres de silicium différemment agencés dans l'espace définissant six sous-classes (ex : le quartz SiO_2, un tectosilicate, le talc $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$, un phyllosilicate)
- Les composés organiques issus de processus de biominéralisation comme la nacre secrétée par différents mollusques (mélange d'aragonite et de conchyoline), ou bien encore l'ivoire présent dans les défenses d'animaux (mélange d'hydroxyapatite carbonatées et de fibres de collagène)

Classification des minéraux selon Dana, 1854	Classification des minéraux selon Strunz, 1941
I. Eléments natifs	I. Eléments natifs
II. Sulfures, arséniures, antimoniures, séléniures, tellurures	II. Sulfures et sulfosels
III. Chlorures, bromures et iodures	III. Halogénures
IV. Fluorures	IV. Oxydes et hydroxydes
V. Oxydes	V. Carbonates et nitrates
A. Oxydes simples	VI. Borates
B. Oxydes ternaires	VII. Sulfates et dérivés
1. Silicates	
2. Tantalates et columbates	VIII. Phosphates et dérivés
3. Phosphates, arsenates et vanadates	
4. Borates	IX. Silicates
5. Tungstates, molybdates et chromates	
6. Sulfates	X. Composés organiques
7. Carbonates	
VI. Hydrocarbures	

Figure 1 : Classification ancienne et actuelle des minéraux.

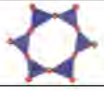
Dans cette taxonomie, le talc appartient au grand groupe des silicates.

b. Les phyllosilicates

Les silicates constituent la plus grande famille de minéraux sur Terre. La croûte terrestre et le manteau qui composent notre planète sont constitués presque exclusivement de ces minéraux. Leur abondance naturelle a mené les scientifiques à établir une classification spécifique en se basant sur

l'unité de base commune à chacun, le tétraèdre de silicium. Un tétraèdre de Si se définit comme étant une pyramide à base triangulaire dont le cœur est composé d'un atome de silicium et les quatre sommets d'atomes d'oxygènes. Il s'agit donc de groupements $(SiO_4)^{4-}$ où chaque liaison Si-O mesure environ 1.62 Å. Dans le réseau cristallin des silicates, ces tétraèdres s'agencent de différentes manières entre eux ce qui mène à la définition de six sous-classes : les nésosilicates (tétraèdres isolés), les sorosilicates (assemblés deux à deux), les cyclosilicates (en anneaux), les inosilicates (en chaines), les phyllosilicates (en feuillets) et les tectosilicates (en réseau tridimensionnel) (Tableau 1).

Tableau 1 : Classification des silicates.

	Sous-classe	Schéma	Agencement des tétraèdres
Famille des silicates	Nésosilicates		Isolés
	Sorosilicates		Assemblés deux à deux
	Cyclosilicates		En anneaux
	Inosilicates		En chaînes
	Phyllosilicates		En feuillets
	Tectosilicates		Assemblés en trois dimensions

Dans cette classification, le talc fait partie de la catégorie des phyllosilicates c'est-à-dire que les tétraèdres de silicium s'agencent sous la forme d'une couche bidimensionnelle appelée « couche tétraédrique », qui donne au minéral sa forme lamellaire. Plus largement, tous les minéraux qui possèdent une forme en feuillet comme les argiles ou les micas appartiennent à la famille des phyllosilicates.

Cette couche tétraédrique ne reste néanmoins pas seule puisqu'elle s'associe obligatoirement avec une couche octaédrique de Mg, d'Al, ou de Fe pour former un ensemble appelé *feuillet élémentaire*. Ces feuillets élémentaires se superposent les uns sur les autres pour former une particule, et sont séparés les uns des autres par un espace appelé *espace interfoliaire*. Plusieurs particules qui s'associent entre elles forment des agrégats, plusieurs agrégats forment des agglomérats, puis plusieurs agglomérats forment un minéral (Figure 2).

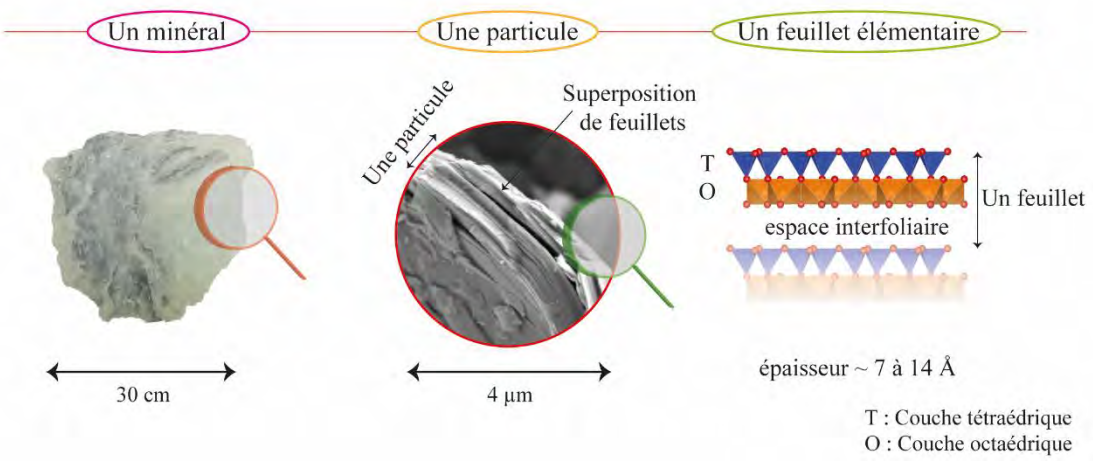


Figure 2 : Représentation des phyllosilicates à différentes échelles.

Nous allons à présent montrer comment les couches tétraédriques et octaédriques se composent à l'échelle locale, et comment celles-ci se rejoignent pour former un feuillet élémentaire.

❖ <u>La couche tétraédrique</u>

Comme présenté précédemment, la couche tétraédrique se présente sous la forme de motifs hexagonaux où chaque tétraèdre $(SiO_4)^{4-}$ est relié aux autres via la mise en commun de trois oxygènes dits « basaux ». Cette configuration impose au système une structure planaire. Le quatrième sommet dit oxygène « apical » pointe dans la direction normale au plan tétraédrique et est partagé avec la couche octaédrique sous-jacente. Le plan d'oxygènes apicaux définit donc la jonction entre couche tétraédrique et couche octaédrique (Figure 3).

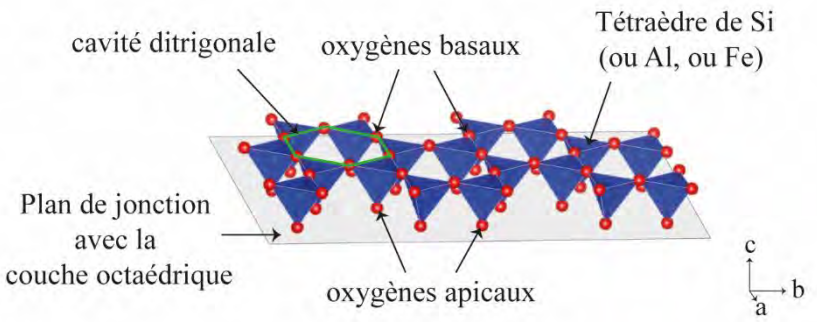


Figure 3 : Représentation de la couche tétraédrique des phyllosilicates.

Il faut noter que la composition chimique de la couche tétraédrique peut néanmoins varier assez largement d'un phyllosilicate à un autre. Cela est dû à des phénomènes de substitutions isomorphiques, c'est-à-dire que des cations Si^{4+} peuvent être remplacés par d'autres cations de tailles relativement

équivalentes. Ainsi, l'Al^{3+} ou le Fe^{3+} sont des éléments fréquemment rencontrés chez les phyllosilicates, mais d'autres éléments comme le Be, B, Ga ou Ge sont également répertoriés (Brigatti *et al.*, 2011).

❖ La couche octaédrique

La couche octaédrique est composée d'octaèdres de Mg, d'Al, ou de Fe qui se relient les uns aux autres via leurs arêtes. D'autres éléments chimiques comme le Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu et Zn ont été plus rarement répertoriés (Brindley & Brown, 1980). Chaque octaèdre se compose donc d'un cation central qui est relié à 6 oxygènes et groupements hydroxyles OH. Parmi ces six sommets, l'un d'entre eux correspond à l'oxygène apical qui effectue la liaison avec la couche tétraédrique sus-jacente.

La configuration de la couche octaédrique peut se présenter sous deux formes différentes en fonction de son taux de remplissage (Figure 4) (Brindley & Brown, 1980; Drits & Tchoubar, 1990). Si tous les sites octaédriques de la couche sont occupés par des cations, alors la configuration est dite trioctaédrique. Ceci est le cas des minéraux qui contiennent des cations divalents (Mg^{2+}, Fe^{2+}) comme le talc. Au contraire, si deux sites sur trois sont occupés tandis que le troisième est vacant, alors la couche est dite dioctaédrique. Cela est le cas des minéraux qui contiennent des cations trivalents (Al^{3+}, Fe^{3+}) comme la kaolinite. Il faut cependant noter que ces agencements sont tout à fait théoriques et qu'il peut également exister des cas où la couche octaédrique présente une structure di-trioctaédrique, comme par exemple dans certaines smectites.

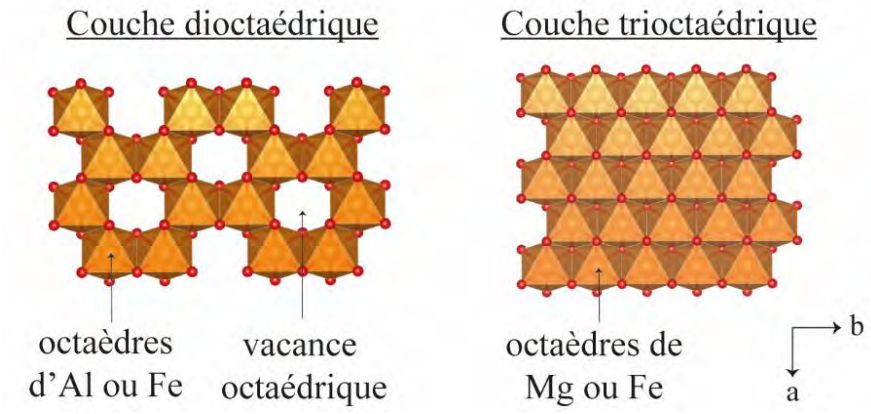


Figure 4 : Représentation d'une couche octaédrique (a) dioctaédrique et (b) trioctaédrique chez les phyllosilicates.

❖ Les trois types de phyllosilicates

Les phyllosilicates se composent d'un assemblage d'une couche tétraédrique (T) et d'une couche octaédrique (O) qui s'associent entre elles par la mise en commun d'oxygènes apicaux. Cependant, le type d'assemblage considéré pour former un feuillet élémentaire peut être de trois types différents (Figure 5), ce qui a mené à une subdivision des phyllosilicates en trois grands groupes :

- Les phyllosilicates de type TO : assemblage d'une seule couche tétraédrique avec une couche octaédrique pour une épaisseur de feuillet d'environ 7 Å (ex : la kaolinite).
- Les phyllosilicates de type TOT : une couche octaédrique entourée de part et d'autre par une couche tétraédrique. L'épaisseur totale du feuillet varie de 9 à 10 Å (ex : le talc).
- Les phyllosilicates de type TOTO : assemblage de type TOT avec une couche octaédrique supplémentaire isolée de type brucitique. L'épaisseur du feuillet mesure environ 14 Å (ex : la chlorite).

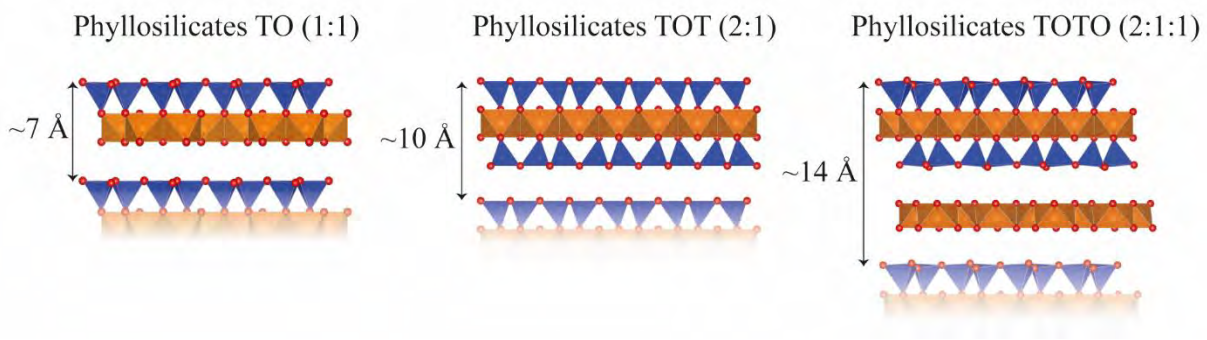


Figure 5 : Les trois familles de phyllosilicates.

Une autre nomenclature fréquemment utilisée consiste à nommer les phyllosilicates en fonction du nombre de couches tétraédriques et octaédriques les composant. Un feuillet de type TO équivaut donc à un feuillet 1 :1 ; un feuillet TOT équivaut à un feuillet 2 :1 et un feuillet TOTO équivaut à un feuillet 2 :2 (ou 2 :1 :1 pour différencier la couche isolée brucitique de la couche octaédrique comprise dans l'unité TOT).

Dans cette classification, le talc se classe parmi les phyllosilicates trioctaédriques de type TOT. Il se compose donc d'une couche octaédrique à base de Mg (dans son cas) qui est comprise entre deux couches tétraédriques de Si. L'épaisseur totale du feuillet est de 9.33 Å (Brindley et Brown, 1980).

c. Les phyllosilicates TOT

L'ultime étape pour replacer pleinement le talc dans la diversité du monde minéral est de regarder à l'échelle locale la composition chimique exacte du feuillet élémentaire TOT et de l'espace interfoliaire (c'est-à-dire l'espace entre deux feuillets adjacents). Ces deux paramètres sont en effet primordiaux pour différencier les nombreuses espèces constituant cette famille. Le Tableau 2 ci-dessous répertorie trois grands groupes de phyllosilicates TOT avec les formules structurales théoriques des minéraux majeurs les composant (tableau inspiré de Brigatti *et al.*, 2011; Claverie, 2018) Ce tableau est loin d'être exhaustif mais permet néanmoins de discuter des principales différences et caractéristiques physico-chimiques qui sont rencontrées chez les phyllosilicates TOT.

Tableau 2 : Les principaux groupes de phyllosilicates TOT.

Groupe	Espèces	Occupation de l'espace interfoliaire et charge lamellaire X
Pyrophyllite/Talc	Pyrophyllite : $Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$ Talc : $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$	Aucun $X \approx 0$
Micas	Muscovite : $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ Phlogopite : $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	Cations non hydratés $X \approx 1.7 - 2$
Smectites	Montmorillonite : $(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$ Saponite : $Mg_3(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$	Cations hydratés échangeables (1 à 3 sphères d'hydratations) $X \approx 0.4 - 1.2$

- Groupe Talc/Pyrophyllite

Le premier groupe 'Talc/Pyrophyllite' correspond au groupe le plus simple des phyllosilicates TOT (Figure 6). Ici, les couches tétraédriques contiennent du Si et les couches octaédriques du Mg (pour le talc ; configuration trioctaédrique) ou de l'Al (pour la pyrophyllite ; configuration dioctaédrique). Les feuillets élémentaires ainsi formés sont électriquement neutres puisque toutes les charges positives apportées par les cations Si^{4+}, Mg^{3+} ou Al^{3+} et H^+ sont compensées par les charges négatives des anions O^{2-}. Cet équilibre électrostatique implique que le talc et la pyrophyllite sont parfaitement stables et qu'ils n'interagissent pas ou très peu avec des composés chargés. Ils sont donc très peu réactifs et l'espace interfoliaire dans lequel viennent généralement se loger les ions dits de « compensateurs de charge » est par conséquent vide.

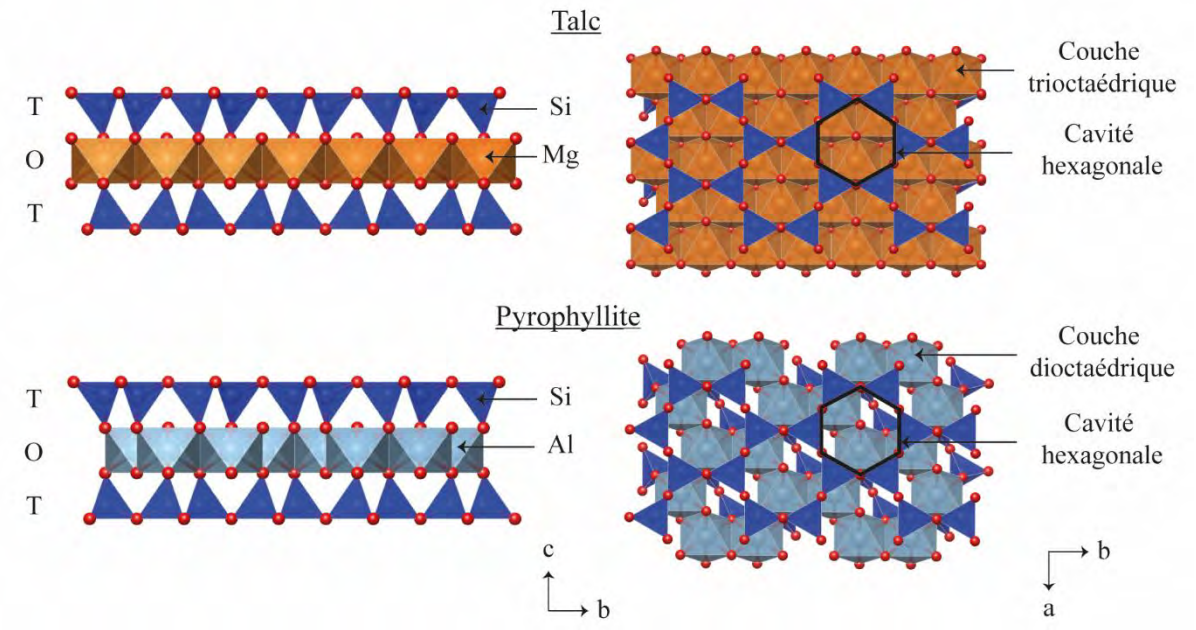


Figure 6 : Représentation d'un feuillet de talc et de pyrophillite selon l'axe c* et dans le plan (ab).

❖ Groupe des Micas

Dans le groupe des micas (Figure 7), les choses sont un peu plus complexes puisqu'une partie des atomes de la couche tétraédrique de Si (chargés 4+) est substituée (c'est-à-dire remplacée) par des cations d'Al (chargés 3+). La couche octaédrique se compose quant à elle entièrement d'octaèdres d'Al (cas de la muscovite) ou d'octaèdres de Mg (cas de la phlogopite). La substitution du Si^{4+} par de l'Al^{3+} en couche tétraédrique engendre l'apparition d'un défaut de charge au sein du feuillet (charge globale négative) qui est alors compensée par l'arrivée d'un cation compensateur de charge K^+ dans l'espace interfoliaire. Celui-ci vient s'imbriquer au sein de la cavité hexagonale tétraédrique à une distance d'environ 2.19 Å au plus près du défaut (Jackson & West, 1930). Bien que les feuillets TOT soient chargés négativement et puissent donc interagir avec des composés cationiques, le mica reste une espèce minérale relativement peu réactive du fait de la forte imbrication du cation K^+ dans la matrice cristalline qui le rend difficilement échangeable. Le cation K^+ joue ainsi le rôle puissant de lien entre les feuillets ce qui explique notamment la difficulté du minéral à être délaminé.

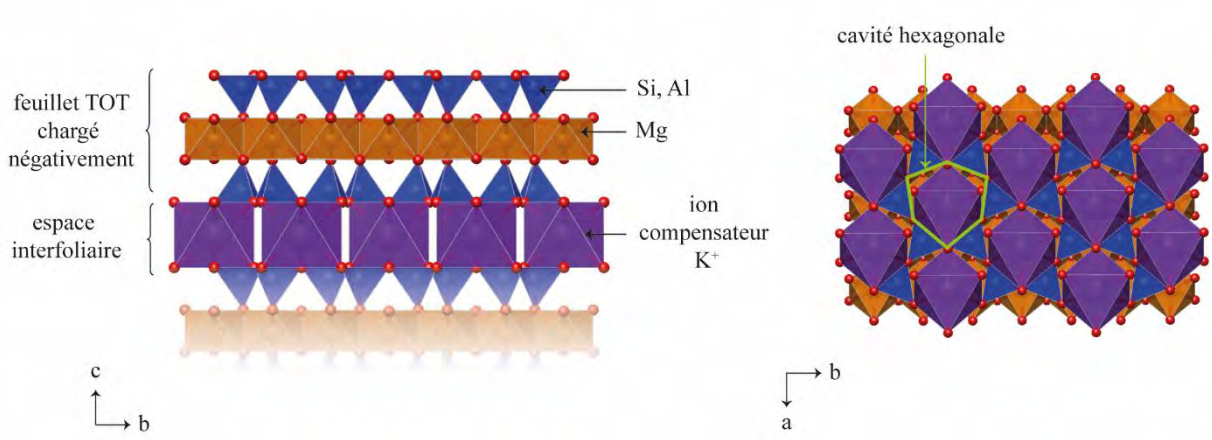


Figure 7 : Représentation d'un feuillet de mica (phlogopite) selon l'axe c* et dans le plan (ab).

❖ Groupe des Smectites

Enfin, le groupe des smectites présente une situation à peu près similaire au groupe des micas puisque des cations interfoliaires viennent compenser un défaut de charge négative présent au sein des feuillets (Figure 8). Ce déficit provient de substitutions isomorphiques qui surviennent soit dans la couche tétraédrique, soit dans la couche octaédrique. Contrairement au cas des micas, les cations compensateurs de charge (par exemple Na^{+} ou Ca^{2+}) sont facilement mobilisables et peuvent être échangés par d'autres composés cationiques comme typiquement l'éthylène glycol ou certains polluants (Kowalska *et al.*, 1994; Akai *et al.*, 2013; Szczerba *et al.*, 2014; Ferrage, 2016). La capacité d'échange cationique des smectites est très élevée puisqu'elle est généralement proche de 100 meq/100 g (Jaynes & Bigham, 1986). Elles sont donc réputées pour être d'excellents substrats pour adsorber divers composés cationiques dans leur espace interfoliaire (Ogawa *et al.*, 1996; Aggarwal *et al.*, 2006; Hamza *et al.*, 2018), et sont ainsi utilisées dans différentes applications comme dans le stockage des déchets pour la rétention des polluants, ou comme agent absorbant et filtrant pour dégraisser les sols et clarifier les vins (Odom, 1984).

Une autre propriété intrinsèque aux smectites est leur capacité à se gonfler ou à se rétracter en conditions humides et sèches. Ce comportement dit de 'retrait-gonflement des sols' cause de nombreux problèmes en génie civil car il engendre une déstabilisation des terrains et donc détériore les habitations. D'un point de vue fondamental, ce gonflement provient de l'hydratation des cations compensateurs de charge qui peuvent s'entourer d'une à plusieurs couches d'eau dans l'espace interfoliaire (jusqu'à 3) selon les conditions climatiques (Ferrage, 2016).

Le groupe des smectites est ainsi caractérisé d'une part par une grande capacité d'échange cationique et d'autre part par une forte capacité d'hydratation.

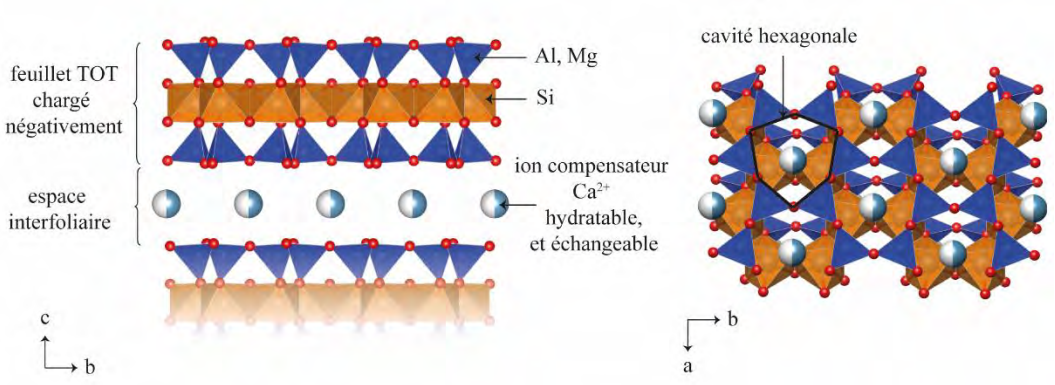


Figure 8 : Représentation d'un feuillet de smectite (montmorillonite) selon l'axe c* et dans le plan (ab).

Ainsi, la hiérarchisation des différentes classes minérales a permis de positionner le talc naturel comme étant un phyllosilicate trioctaédrique de type TOT, à charge lamellaire nulle, à espace interfoliaire vide, et qui présente une composition chimique idéale par demie maille $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$. Nous allons à présent nous intéresser de plus près au minéral lui-même, comment il se forme, quelles sont ses caractéristiques physico-chimiques principales, ses domaines d'applications, ou bien encore sa chimie et sa structure cristallographique précise.

1.2. Diversité des minéralisations talqueuses et implications

a. Production mondiale

Les gisements de talc sont largement répandus à la surface de la Terre. En 2017, plus de 8.1 milliers de tonnes de talc ont été produites par la force de huit acteurs économiques principaux à savoir la Chine, l'Inde, le Brésil, le Mexique, la Corée du Sud, les Etats-Unis, la France et le Japon. (USGC, 2018) (Tableau 3). Fait rare, la France renferme actuellement le plus grand gisement de talc en exploitation dans le monde qui fournit à lui seul environ 470 milliers de tonnes de talc par an. Ce gisement qui se situe à Luzenac dans les Pyrénées ariégeoises est aujourd'hui exploité par la société française IMERYS, et est exceptionnel par son volume et sa qualité.

Tableau 3 : Production mondiale de talc durant l'année 2017.

Données (2017)	Production (milliers de tonnes/an)
Etats-Unis	550
Brésil	850
Chine	1900
France	470
Inde	1000
Japon	370
Corée du Sud	610
Mexique	650
Autres pays	1700
Total	8100

b. Modes de formation

Trois modes de formation sont à l'origine des gisements de talc sur Terre. Dans chaque cas, la formation de la minéralisation nécessite une rencontre entre les éléments chimiques majeurs composant le minéral, à savoir du silicium et du magnésium. Une partie de ces éléments est apportée par la roche mère mise en place (roche magnésienne ou siliceuse) tandis que l'autre partie est apportée par des fluides hydrothermaux riches en l'élément complémentaire (MgO ou SiO_2). Le tout cristallise dans un contexte métamorphique de relativement basse température et pression. Ces trois modes de formation ont été décrits de la manière suivante (Boutin, 2016) :

Les gisements de type 1 impliquent une roche mère magnésienne carbonatée de type dolomie qui, par réaction avec des fluides hydrothermaux riches en silice, va précipiter du talc. Ces minéralisations se forment dans un contexte de métamorphisme de faciès schistes verts à environ 250°C-350°C et 2.5 kbar (De Parseval, 1992). L'équation de la réaction est la suivante :

$$3CaMg(CO_3)_2 + 4SiO_2\ (aq) + 6H^+ = Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 3Ca^+ + 6CO_2 + 6H_2O$$

Dolomite talc

Le second type de gisement implique une roche mère magnésienne non carbonatée ultrabasique de type serpentine qui va précipiter du talc soit par apport de silice, soit par apport de dioxyde de carbone. Les conditions de températures sont ici un peu plus élevées (jusqu'à 500°C) avec des pressions néanmoins plus basses <1.0 kbar. Les réactions de précipitation sont les suivantes :

$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + SiO_2 = Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + H_2O$ (Deer *et al.*, 2009)

Serpentine talc

$2Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 3CO_2 = Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 3MgCO_3 + 3H_2O$ (Turner, 1948)

Serpentine talc

Enfin, le gisement de type 3 implique cette fois-ci des roches siliceuses qui vont libérer de la silice dans des fluides minéralisateurs, qui va alors à son tour interagir avec du magnésium pour former du talc. L'équation de la réaction est la suivante :

$4SiO_2$ (aq) + $3Mg^{2+}$ + $4H_2O = Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 6H^+$ (De Parseval *et al.*, 2004).

Silice talc

Ces trois modes de formation sont primordiaux car ils sont à l'origine de la grande diversité des minéralisations talqueuses sur Terre. Ainsi, du fait d'une histoire géologique différente et d'une lithologie de la roche mère différente, les nombreux gisements de talcs présentent des caractéristiques très variées que ce soit en terme de couleurs, de compositions chimiques, de cristallinités, de douceurs, de lamellarités ou bien encore de minéraux associés (Claverie *et al.*, 2018; Martin *et al.*, 2019). L'évaluation de ces différents critères est indispensable car elle déterminera la qualité du gisement, et de ce fait les applications industrielles qui seront envisagées. Un tel exemple de caractérisation de particules de talc naturel issues du gisement de Minzanzala au Gabon est présenté en annexes (Poirier *et al.*, 2019).

c. Applications

Par ses nombreuses propriétés physico-chimiques et son prix très attractif (environ 50 à 200 euros la tonne), le talc est aujourd'hui devenu un produit phare de notre quotidien. Lamellarité, douceur, blancheur, hydrophobie, pouvoir lubrifiant, lipophilie, inertie chimique, stabilité thermique, propriétés barrières sont autant de termes qui le qualifient et qui témoignent de son large panel d'applications. En fonction de certains critères (couleur, taille des particules, pureté chimique, associations minéralogiques), le minerai de talc sera privilégié dans telle ou telle application. Ici, nous allons illustrer ce propos au travers de différents objets communément rencontrés dans notre quotidien.

- Dans la salle de bain

Les produits de beauté renferment de nombreux produits à base de talc comme les déodorants. Le minéral est ici utilisé comme remède anti-odeurs du fait de son caractère lipophile, c'est-à-dire de son affinité pour les composés organiques. Le talc se retrouve également dans les fonds de teint, les vernis à ongles, les fards à paupières du fait de sa douceur et de ses propriétés matifiantes et lubrifiantes. Pour de telles applications en cosmétique, le minerai doit être d'une grande pureté minéralogique et chimique afin d'éviter tout risque sanitaire. De ce fait, d'après Fiume *et al.*, 2015, les règlementations imposent

aujourd'hui un minerai composé d'au moins 90% de particules de talc dont les 10% restants excluent toute trace d'amiante, et doit renfermer des teneurs inférieures à 20 ppm en Pb et 3 ppm en As.

❖ Dans la voiture

Le talc entre dans la composition de tous les pneus (caoutchouc), les volants, les tableaux de bord et les pare-chocs. Il est ici ajouté en tant que charge minérale ou agent nucléant dans les polymères pour abaisser le coût de revient du matériau. De plus, sa haute stabilité thermique (850°C-900°C) facilite l'usinage de certaines pièces qui nécessitent un passage à haute température. D'après IMERYS, une voiture peut contenir jusqu'à 15 kg de talc dans son ensemble. Dans ce type d'application, les gisements présentant des particules de petite taille seront privilégiés car ils améliorent les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux du fait d'une meilleure dispersion du minéral dans les matrices polymères (Yousfi *et al.*, 2013).

❖ Dans notre assiette

Grâce à sa biocompatibilité, son onctuosité et son inertie chimique, le talc peut être ingéré facilement et sans danger par l'Homme. Il est ainsi fréquemment utilisé dans l'alimentation humaine comme agent anti-agglomérant grâce à ses propriétés lubrifiantes. Il se retrouve par exemple dans tous nos sachets de riz où il empêche l'agglutination des grains, ou bien encore dans nos chewing-gum où il apparait sous la forme d'une fine poudre blanche anti-collante de revêtement. Ici un talc blanc chimiquement et minéralogiquement pur sera privilégié.

De même, en plus de l'alimentation humaine, le talc est aussi utilisé pour ces mêmes propriétés dans l'alimentation animale pour la préparation des granulés.

❖ Au bureau

Au bureau, le talc se retrouve massivement dans tous les documents de travail car il est l'un des composants majeurs des feuilles de papier. Il est utilisé ici comme charge minérale pour combler les vides entre les fibres de cellulose, et peut représenter ainsi jusqu'à 20 % de la masse totale des feuilles. En plus de son coût bon marché, sa forme lamellaire, sa blancheur et sa douceur permettent d'améliorer la brillance, l'opacité et les propriétés d'impression des feuilles (Chauhan *et al.*, 2013; Lin *et al.*, 2016). Il évite par ailleurs l'apparition de défauts lors de la fabrication de la pâte à papier en empêchant les résines du bois de s'agglomérer entre elles (Tijero *et al.*, 2012). Dans ce type d'application, les gisements présentant des grandes particules les plus blanches possibles seront bien évidemment privilégiés.

Les peintures satinées et mates de nos bureaux sont elles aussi emplies de talc (de 1 à 5% masse). L'affinité du minéral pour les produits organiques tels que les huiles et les pigments (lipophilie) facilite en effet la confection des peintures et leur apporte brillance, opacité, et stabilité face aux agressions UV (Karakaş *et al.*, 2010). Par ailleurs, la lamellarité et les propriétés barrières du talc notamment contre

l'eau, le CO_2 et l'O_2 augmentent la résistance des peintures face aux intempéries et à la corrosion (Dumas, 2013). Le talc améliore également les propriétés d'application et d'écoulement des peintures, leur flexibilité et leur viscosité, ainsi que leur adhérence sur les substrats (Bulletin Technique 1206, Mondo Minerals). Dans ce type d'application, le minerai ne doit pas être nécessairement blanc ou pur puisque son caractère lamellaire est le critère principalement recherché.

1.3. Chimie du monofeuillet

a. Composition chimique

Le talc naturel fut décrit pour la première fois en 1546 par le pionnier de la minéralogie Georgius Agricola (Agricola, 1546). Il se définit comme un phyllosilicate de magnésium doublement hydroxylé de formule structurale $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$ par demie maille. Cette composition chimique est en réalité « théorique » car le minéral peut incorporer de nombreux autres éléments comme le Fe, l'Al, le Mn, le F, le Ti, le Cr, le Ni ou le Ca, que ce soit en site tétraédrique ou octaédrique. Certains de ces éléments étant chromophores (Fe, Mn, Ti, Cr, Ni), ils peuvent modifier la couleur blanche initiale du minéral en des teintes légèrement plus sombres (Soriano *et al.*, 2002). Malgré ces substitutions, le talc reste néanmoins un minéral électriquement neutre puisque tout excès de charge dans la couche octaédrique est compensé par un déficit de charge dans la couche tétraédrique (Martin *et al.*, 1999). Cette neutralité implique une absence de cation compensateur de charge dans l'espace interfoliaire. Le feuillet élémentaire est donc constitué exclusivement d'un assemblage d'une couche octaédrique de Mg comprise entre deux couches tétraédriques de Si (et autres éléments de substitution) (Figure 9). Dans la couche octaédrique, chaque octaèdre se compose d'unités $MgO_4(OH)_2$ où les cations centraux Mg^{2+} effectuent 4 liaisons avec des oxygènes, et 2 liaisons avec des groupements hydroxyles OH. Ces groupements hydroxyles qui seront appelés dans ce manuscrit « OH structuraux » pointent de part et d'autres du feuillet dans les cavités ditrigonales de la couche tétraédrique.

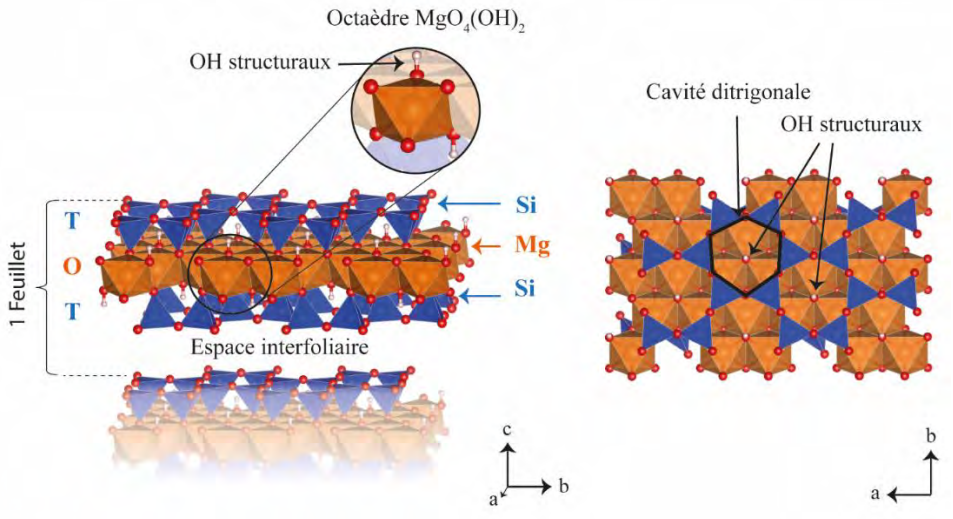


Figure 9 : Structure d'un feuillet de talc selon l'axe c* et dans le plan (ab).

b. Hydrophobie basale et hydrophilie latérale

Le talc naturel est connu pour être un minéral hydrophobe. Cette hydrophobie provient des couches tétraédriques dont la construction met à jour des liaisons Si-O-Si, appelées liaisons siloxanes, qui empêchent l'établissement de liaisons hydrogènes (Tarasevich & Aksenenko, 2014). Toutes les surfaces basales des particules de talc sont donc hydrophobes, ce qui explique la difficulté du minéral à être dispersé dans de l'eau (Figure 10).

Contrairement à cela, les bordures latérales des particules sont hydrophiles car elles mettent en avant des fonctions réactives et polarisables de type SiOH et MgOH qui permettent au minéral d'interagir avec l'eau (ou d'autres composants) par l'établissement de liaisons hydrogènes. D'autres groupements de type SiMgOH, $Mg_2(OH)$ et $Mg(OH)_2$ ont également été mis en évidence par Blanchard *et al.*, 2018 sur des spectres infrarouges calculés par DFT (Density Functional Theory) sur différents modèles structuraux des surfaces (100) et (010) du talc. La proportion totale de ces sites de bordure reste néanmoins beaucoup trop faible en comparaison aux surfaces basales pour apporter une réelle « hydrophilie » au minéral car ils ne représentent que 10% au maximum de la surface totale des particules (Bremmell & Addai-Mensah, 2005). Le talc naturel reste donc incontestablement un minéral hydrophobe.

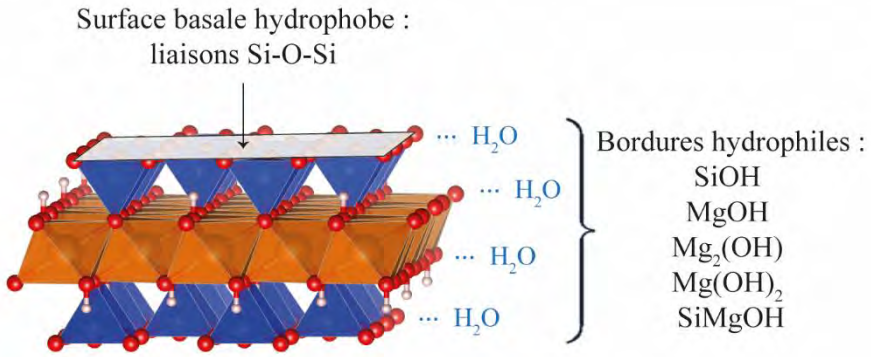


Figure 10 : Sites hydrophobes et hydrophiles du talc.

1.4. Structure cristalline

La forme lamellaire du talc est un paramètre essentiel qui lui vaut son utilisation dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous vous proposons de décrire la structure du minéral à travers différentes échelles, depuis les plus petites unités structurales (maille élémentaire) jusqu'aux plus grandes entités particulaires (empilement de feuillets).

a. Maille élémentaire et système cristallin

Tout minéral qui grandit dans un espace suffisamment grand peut développer une certaine géométrie, une certaine forme qui est loin d'être anodine puisqu'elle reflète l'organisation des atomes à l'échelle locale. Ces minéraux, qui ont des facettes bien définies, sont appelés cristaux. Ils se construisent par empilement périodique et ordonné d'une brique élémentaire appelée maille élémentaire, qui constitue alors le plus petit volume représentatif du cristal à l'échelle locale.

La maille élémentaire d'un minéral peut apparaître sous 7 formes géométriques différentes en fonction de la longueur (a, b, c) et des angles (α, β, γ) de ses facettes. Cela a donné lieu à la définition de 7 systèmes cristallins qui caractérisent la structure dans laquelle le minéral grandit. Dans le cas du talc, son système a été longtemps débattu du fait de sa faible symétrie cristalline. Les travaux pionniers entrepris par Gruner, 1934 décrivent le minéral comme appartenant au système monoclinique ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$), avec un groupe d'espace de type C2/c. Cette structure fut néanmoins reprise plus tard par Rayner & Brown, 1973 qui le définirent comme étant triclinique ($a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$) avec un groupe d'espace de type $C\bar{1}$. Plus tard, Perdikatsis & Burzlaff, 1981 proposèrent un compromis en définissant le talc comme étant pseudo-monoclinique avec un groupe d'espace $P\bar{1}$, c'est-à-dire que chaque feuillet grandit dans un système monoclinique mais que l'agencement de ces feuillets forme à plus grande échelle un cristal triclinique (Figure 11).

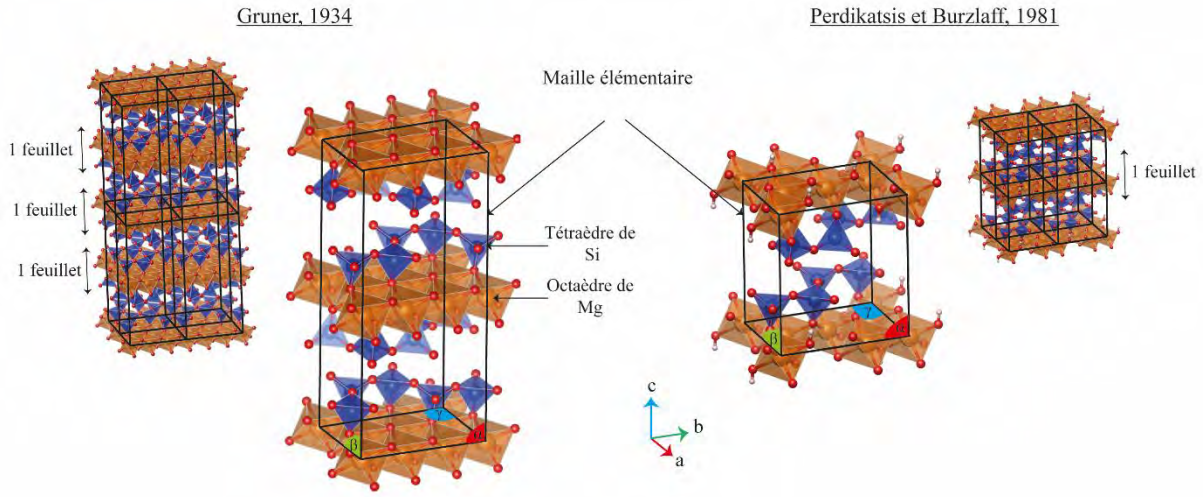


Figure 11 : Maille élémentaire du talc selon Gruner, 1934 et Perdikatsis & Burzlaff, 1981. L'empilement de plusieurs mailles élémentaires forme à plus grande échelle la structure du minéral.

En 2013, Dumas, 2013 compila les différentes études cristallographiques qui ont été menées jusqu'alors, et indiqua tous les éléments structuraux qui caractérisent la structure cristalline du talc (système cristallin, groupe d'espace, type de structure, et paramètres de maille) (Tableau 4). L'étude la

plus récente publiée par Gatta *et al.*, 2013 revient sur une structure de talc de type triclinique appartenant au groupe d'espace $C\bar{1}$.

Tableau 4 : Récapitulatif des études témoignant de la structure cristallographique du talc de 1934 à 2013 (Dumas, 2013).

Auteurs	Gruner	Hendricks	Zvyagin and Pinsker	Stemple and Brindley	Ross et al.	Rayner and Brown	Perdikatsis and Burzlaff	Gatta et al.*2
Date	1934	1938	1949	1960	19-8	1973	1981	2013
Origine du talc	Harford county, Maryland			Manchuria (N-E de l'Asie)	Arnold pit (G-1), gouverneur mining district NY			Trentino-Alto Adige, Italy
Système	monoclinique				triclinique		pseudomonoclinique	triclinique
Groupe d'espace	C2/c	$C\bar{1}$			C1 ou $C\bar{1}$	$C\bar{1}$	$P\bar{1}$	$C\bar{1}$
Type de structure	$2M_1$					1Tc		
a(Å)	5,26	5,27	5,27	5,28	5,27	5,29	5,29*1	5,29
b (Å)	9,1	9,13	9,13	9,15	9,13	9,18	9,46*1	9,17
c (Å)	18,81	18,88	18,94	18,95	9,44	9,50	5,29*1	9,48
α (°)					90,46	90,57	98,68	90,91
β (°)	100,0	100,15	100,40	99,30	98,55	98,91	119,90	99,64
γ (°)					90,0	90,03	85,27	90,10

*1 operateur $C\bar{1}$ à $P\bar{1}$: *2 à 223°K

$a_p = -\frac{1}{2} a_c + \frac{1}{2} b_c$
$b_p = - c_c$
$C_p = -a_c$

b. Le feuillet élémentaire : ajustements structuraux

A l'échelle du feuillet, la structure du talc doit subir quelques ajustements structuraux afin d'améliorer la cohésion entre les couches tétraédriques et les couches octaédriques. En effet, chez les phyllosilicates, les dimensions latérales des couches tétraédriques sont systématiquement plus importantes que celles des couches octaédriques ce qui cause quelques problèmes « d'imbrications » internes au feuillet. Ces différences de longueurs sont dues aux phénomènes de substitution qui se produisent en couche tétraédrique où certains atomes de Si sont remplacés par de l'Al ou du Fe^{3+}.

Afin d'ajuster au mieux les dimensions latérales entre les deux couches, quelques arrangements structuraux sont donc nécessaires. Cela passe par :

1. Une réduction des dimensions latérales de la couche tétraédrique
2. Une augmentation des dimensions latérales de la couche octaédrique.

Ces ajustements s'effectuent néanmoins principalement au travers de la couche tétraédrique qui réalise quelques distorsions structurales afin de raccourcir ses dimensions (a et b). Tout d'abord, Zvyagin, 1957 ont montré que cette longueur pouvait être raccourcie si les tétraèdres adjacents qui forment les cavités « hexagonales » tétraédriques effectuaient une rotation d'un angle α dans le plan (001). Puisque cette rotation s'effectue alternativement dans des directions opposées entre tétraèdres, la symétrie du réseau passe d'une forme hexagonale à ditrigonale (Figure 12). En ce qui concerne le talc,

puisque les substitutions en couche tétraédrique sont relativement limitées, l'écart entre les dimensions latérales des couches tétraédriques et octaédriques est plus petit que dans le cas d'autres phyllosilicates comme les micas. De ce fait, l'angle de rotation des tétraèdres de Si se fait uniquement d'un angle de 3-4° alors qu'il est de 13-14° pour la muscovite (Rasdolovich, 1961; Radoslovich & Norrish, 1962).

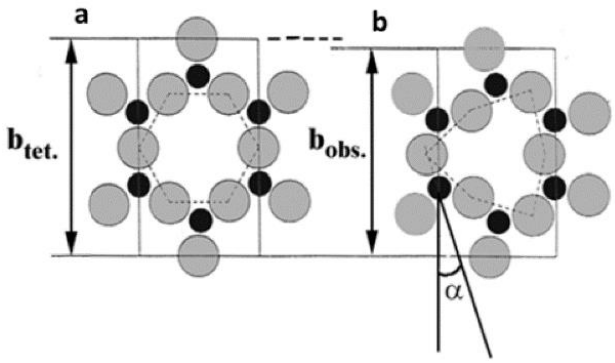


Figure 12 : Ajustement structural par rotation α des tétraèdres de Si dans le plan (ab).

Une autre adaptation structurale que peuvent subir les tétraèdres de Si au sein de la couche tétraédrique est une légère inclination en dehors du plan (001) (Figure 13). Dans le cas du talc, cet angle est néanmoins très petit du fait des très faibles taux de substitution qui se produisent au sein de la couche tétraédrique. Ceci explique notamment la grande planéité de surface des particules de talc naturel contrairement à d'autres phyllosilicates qui peuvent présenter une surface plus ondulée (Ferrage *et al.*, 2006).

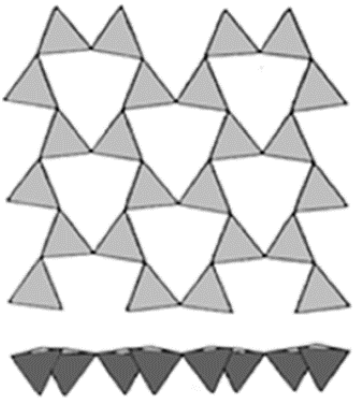


Figure 13 : Ajustement structural par inclinaison des tétraèdres de Si en dehors du plan (ab).

Pour finir, le caractère semi-élastique des couches tétraédriques et octaédriques aide également à régler les écarts structuraux par épaississement de la couche tétraédrique (donc un raccourcissement), et par amincissement de la couche octaédrique (donc un agrandissement) (Brindley & Brown, 1980).

c. La particule : empilement de feuillets TOT

A l'échelle de la particule, les feuillets de talc s'empilent les uns sur les autres suivant l'axe cristallographique c*. L'espacement entre deux feuillets est déterminé par diffraction des rayons X et équivaut à 9.33 Å (Brindley & Brown, 1980). Les feuillets interagissent par des liaisons de faible énergie de type Van der Waals. Ces interactions faibles permettent aux plans de glisser facilement les uns sur les autres ce qui procure au talc sa grande douceur et son caractère lubrifiant. L'empilement se fait de telle sorte que le compactage soit maximal tout en minimisant la répulsion entre les tétraèdres de Si de feuillets adjacents. Pour cela, les feuillets ne se superposent pas parfaitement les uns sur les autres mais se décalent légèrement d'une distance de 0.3a suivant l'un des trois axes hexagonaux (Zvyagin *et al.*, 1969; Brindley & Brown, 1980) (Figure 14).

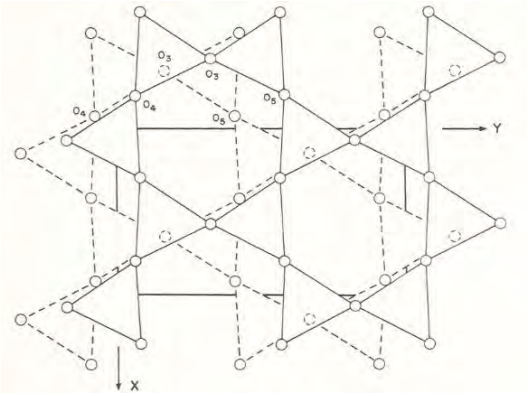


Figure 14 : Configuration optimale d'un empilement de feuillet selon Brindley & Brown, 1980.

Au final, les particules se composent de plusieurs dizaines voire centaines de feuillets empilés dans l'axe c* et mesurent environ 1 à 100 µm dans le plan (ab) en fonction des gisements (Joncoux-Chabrol, 2010) (Figure 15).

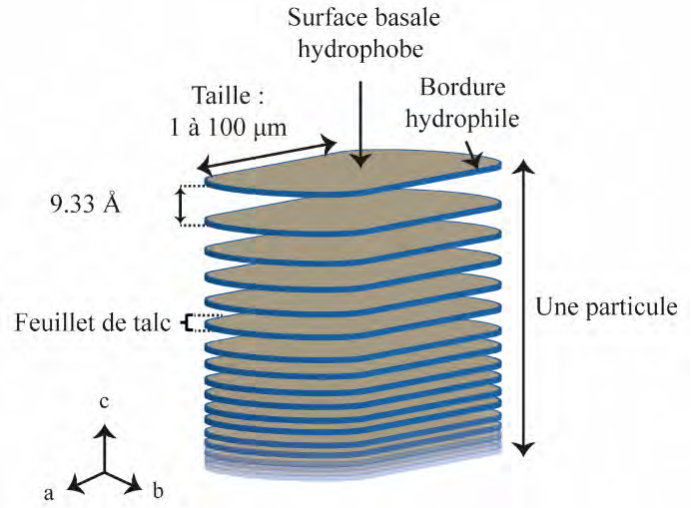


Figure 15 : Représentation d'une particule de talc naturel.

II. LE TALC SYNTHETIQUE

2.1. Un outil pour la recherche fondamentale et un besoin industriel

Alors que les gisements de talc naturel mettent plusieurs millions d'années à se former dans la nature, nous allons ici montrer comment des chercheurs ont réussi à reproduire en laboratoire en seulement quelques heures ou quelques secondes des particules de talc synthétique aux propriétés physico-chimiques étonnantes, qui gardent les caractéristiques essentielles du talc naturel à savoir sa composition chimique théorique, sa structure, sa lamellarité, et sa stabilité thermique, mais qui présentent aussi quelques spécificités inattendues. Ainsi, taille nanométrique, hydrophilie, pureté chimique, pureté minéralogique, et taille monodisperse sont les maîtres mots qui caractérisent les particules de talc synthétique. Nous allons ici tenter de raconter l'histoire de l'émergence de ce minéral sur la scène scientifique ainsi que les raisons qui ont conduit à son fort développement industriel.

a. Les premières synthèses de talc

Les premières synthèses de talc sont apparues dans les années 50 et avaient pour but de répondre à des questions d'ordre fondamental :

- Comment les assemblages minéralogiques observés dans la nature se forment-ils ?
- Quels sont les domaines de stabilité de pression et de température des minéraux métamorphiques ?

Pour répondre à ces questions, les scientifiques se sont tournés vers l'étude des systèmes d'équilibre de phases à haute pression (P) et haute température (T) tels que les systèmes $MgO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ et/ou $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$. Les premières synthèses furent rendues possibles grâce au développement d'appareillages permettant d'accéder à des conditions PT importantes tels que le « Tuttle apparatus » (Tuttle, 1948) ou le « test-tube bomb » (Roy & Osborn, 1952).

Ainsi, en 1949 Bowen et Tuttle performèrent les premières synthèses de talc en conditions hydrothermales (Bowen & Tuttle, 1949). Le système d'étude était celui de $MgO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ et les synthèses étaient réalisées dans des conditions PT assez violentes, avec une température pouvant monter jusqu'à 1000°C, une pression variant entre 1000 et 2800 bars, et un temps de synthèse allant de quelques heures à quelques jours. Les auteurs conclurent que le talc ne pouvait se former que si le rapport molaire Si/Mg était respecté, et uniquement si les conditions PT étaient inférieures à 800°C pour une pression comprise entre 400 et 2000 bars.

En 1955, Roy et Roy réalisèrent des synthèses de talc dans des conditions PT plus modérées en étudiant le système $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ (Roy & Roy, 1955). Les températures de synthèse étaient comprises entre 275°C et 300°C avec une pression constante d'environ 690 bar, et une durée de 20 jours. Les auteurs ont établi que le domaine de stabilité thermique du minéral était compris entre 275 et 780°C,

domaine en dehors duquel le talc se voit décomposer en d'autres phases minérales. En 1969, Johannes précisa la limite basse de stabilité du talc dans un système contenant du CO_2 et l'évalua à 320°C (Johannes, 1969).

A la fin des années 60 et simultanément aux études d'équilibres de phases, certains chercheurs s'intéressèrent à la synthèse de minéraux, non pas dans le but de mieux comprendre les phénomènes naturels, mais pour acquérir de nouvelles connaissances en matière de décryptage de signaux spectroscopiques. Ainsi, Wilkins et Ito, 1967 furent les premiers à s'intéresser au rôle que jouent les substitutions cationiques octaédriques sur les signaux spectroscopiques infrarouges du talc (Wilkins & Ito, 1967). Ils préparèrent une large gamme de talcs magnésiens partiellement ou entièrement substitués en Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} ou Zn^{2+} pour observer l'effet sur les bandes d'élongation OH infrarouges. Le protocole de synthèse consistait alors à mélanger un silicate de sodium (source de Si) avec un hydroxyde de magnésium (source de Mg) ou un carbonate métallique (source des substitutions cationiques) et de placer ce mélange dans un autoclave en acier inoxydable à des températures comprises entre 680°C et 700°C, à une pression comprise entre 2000 et 3000 bar et pendant une durée de synthèse de 15 à 72 heures.

En 1970, Martin synthétisa du talc et de l'antigorite nickélifères afin d'étudier leur décomposition thermique et leur réduction pour fabriquer des catalyseurs de Ni sur silice (Martin *et al.*, 1970). Le protocole de synthèse de talc visait alors à mélanger du SiO_2 avec du $Ni(OH)_2$ et de passer le tout en synthèse hydrothermale à 350°C pendant 120 heures dans un autoclave en inox.

Plus tard, en 1982, Whitney et Eberl synthétisèrent du talc en conditions hydrothermales pour étudier les associations minérales issues du système talc-eau (Whitney & Eberl, 1982). Pour cela, ils fabriquèrent un précurseur de talc sous forme de gel dans un rapport Mg/Si de 3/4. Ce gel fut ensuite placé dans un tout petit tube chemisé d'or et introduit dans un four à résistance, élevé à une température de 300 à 550°C pendant une durée de 7 à 200 jours à pression constante (1000 bar). Ces synthèses permirent de montrer que le précurseur de talc amorphe se transforme en talc cristallin après 7 jours de traitement hydrothermal quelle que soit la température testée. Cependant, un traitement hydrothermal prolongé à une température comprise entre 300 et 450°C entraîne une déstabilisation du minéral qui se transforme alors en stévensite (un phyllosilicate TOT à charge lamellaire négative de formule structurale $Mg_{3-x}Si_4O_{10}(OH)_2$. nH_2O). Pour une température supérieure à 500°C, les auteurs ont néanmoins observé une amélioration de la cristallinité du talc qui est restée stable au cours du temps (aucune transformation minérale observée).

A la suite de ce travail, Mondésir et Decarreau ont respectivement mis en évidence en 1987 et 1989 la transformation progressive du talc en kérolite, puis en stévensite en fonction de la température (Montdésir, 1987; Decarreau, 1989). D'après ces auteurs, la stévensite est plus stable pour une température de synthèse hydrothermale inférieure à 100°C, la kérolite (phyllosilicate TOT de formule

$(Mg, Fe, Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$) est plus stable pour une température comprise entre 100 et 170°C, et le talc devient stable pour une température supérieure à 200°C. L'autre nouveauté apportée par Decarreau, 1989 est l'utilisation d'un protocole de synthèse innovant. Ce procédé qui sera décrit prochainement a servi de point de départ au travail de l'équipe de l'ERT 1074 : Géomatériaux du GET, travail qui a été utilisé dans cette thèse.

b. Naissance d'un enthousiasme industriel

Jusqu'à la fin des années 2000, le talc synthétique était utilisé comme un outil scientifique pour répondre à de grandes problématiques fondamentales. Cependant, en 2005, l'apparition sur le marché européen de nouvelles réglementations concernant l'utilisation ou la restriction de certains composés chimiques va inconsciemment projeter le talc sur le devant de la scène, notamment dans le secteur aéronautique. En effet, jusqu'alors, les revêtements de surface anticorrosion qui étaient utilisés pour lubrifier les parois entre différentes pièces mécaniques étaient confectionnés à base de cadmium. Mais en 2005, une norme européenne immatriculée 91/338/CEE interdit son utilisation pour cause de toxicité. Cette interdiction obligea alors le secteur à trouver des alternatives pour remplacer les revêtements de cadmium par d'autres composés aussi performants, que ce soit en termes de stabilité thermique que de pouvoir lubrifiant. Pour cela, des alliages métalliques de type Zn-Ni ou Ni-P ont tout d'abord été pensés mais ceux-ci ne présentaient pas de résultats très satisfaisants, même après ajout de charges lubrifiantes comme le MoS_2 (bisulfure de molybdène) ou le PTFE (polytétrafluoroéthylène). Le talc naturel est alors apparu comme étant un bon substitut du fait de sa grande stabilité thermique et de ses propriétés lubrifiantes. Des tests d'usures ont ainsi été réalisés sur des matrices Zn-Ni chargées ou non en particules de talc naturel par les laboratoires LMTG et le CIRIMAT-INSTITUT CARNOT de Toulouse, en collaboration avec les sociétés MECAPROTEC et RIO TINTO MINERALS. Les résultats de ces tests ont été très positifs puisque les propriétés anti-abrasives des matrices chargées en talc se sont vues largement améliorées (Figure 16). Cela a notamment conduit au dépôt de deux brevets (Martin *et al.*, 2004, 2006) ainsi qu'à l'obtention en 2004 et 2006 du 1er prix de l'innovation Midi-Pyrénées dans la catégorie « laboratoire de recherche ».

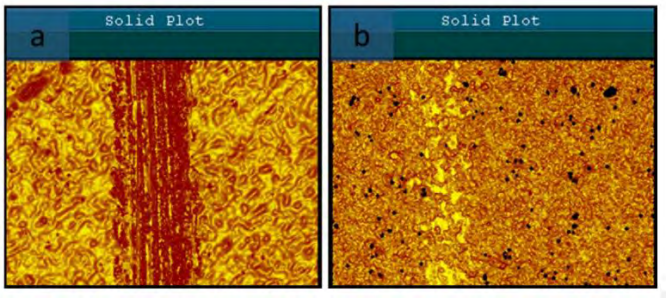


Figure 16 : Clichés de microscopie optique obtenus sur la surface (a) d'une matrice Zn-Ni et (b) d'une matrice Zn-Ni chargée en talc naturel, obtenue après le passage répété d'une bille de corindon (Dumas, 2013).

Malgré leur efficacité, ces revêtements n'ont jamais été développés car ils induisaient une forte rugosité de surface qui générait une décohésion du revêtement sur les pièces mécaniques. Cette décohésion provenait en fait de la différence de taille entre les particules de talc naturel (taille pluri-micronique) et la matrice Zn-Ni ou Ni-P amorphe (taille nanométrique). De plus, la large distribution de taille des particules ainsi que leur mauvaise répartition et orientation au sein des matrices aggravaient ce phénomène. Compte tenu de ces limitations, il est apparu indispensable de diminuer la taille des particules de talc pour favoriser leur dispersion et leur insertion au sein des matrices Zn-Ni et Ni-P. La première solution qui fut envisagée fut de broyer simplement le talc naturel pour obtenir une taille nanométrique. Cette solution fut néanmoins abandonnée car elle engendrait l'amorphisation des particules de talc, c'est-à-dire qu'elles perdaient leur structure et donc leurs caractéristiques physico-chimiques principales. Les chercheurs toulousains se sont donc tournés vers un choix plus original : fabriquer en laboratoire des particules de taille nanométrique qui présentent une distribution de taille homogène, et qui gardent la même structure, les mêmes propriétés lubrifiantes et la même stabilité thermique que les particules naturelles. Ce pari fut gagnant puisque quatre années plus tard, les recherches aboutirent à un protocole permettant de produire un minéral synthétique satisfaisant toutes ces recommandations. Le talc synthétique fut alors testé dans les matrices métalliques et montra son adéquation pour être utilisé en tant que charge minérale lubrifiante dans les revêtements de surface anticorrosion. Ces recherches ont ainsi mené au dépôt d'un nouveau brevet en France et à l'étranger (Martin *et al.*, 2008e) ainsi qu'à une ouverture directe sur le marché industriel.

Depuis ce jour, de nouveaux progrès ont été fait quant à l'amélioration du procédé de synthèse ce qui a ouvert la voie à de nombreux autres domaines industriels.

2.2. Origine, évolution et description du protocole actuel

a. Protocole de Decarreau, 1989

Le procédé de synthèse de talc qui a été employé au cours de cette thèse provient initialement du Decarreau, 1989. Ce protocole fut ensuite repris par l'équipe de l'ERT 1074 : Géomatériaux du GET pour raccourcir la durée de fabrication du talc synthétique et améliorer sa cristallinité.

Le protocole de Decarreau, 1989 consiste à mélanger une source de silicium avec une source de magnésium dans le bon rapport stœchiométrique de la formule chimique du talc ($Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$), à savoir un rapport molaire Si/Mg de 4/3 (Figure 17). La source de silicium utilisée est le métasilicate de sodium pentahydrate (Na_2SiO_3. $5H_2O$) tandis que la source de magnésium est le chlorure de magnésium hexahydrate ($MgCl_2$. $6H_2O$). Ces deux sources sont dissoutes séparément dans de l'eau (pour la source Si) ou de l'HCl (pour la source Mg), puis mélangées ensemble ce qui forme instantanément un précipité de talc amorphe, c'est-à-dire un talc non cristallin, qui ne présente pas d'ordre structural à grande échelle. La réaction chimique de précipitation est la suivante (m et n' sont des entiers) :

$$4(Na_2SiO_3) + 3(MgCl_2) + 2HCl + mH_2O \rightarrow [Si_4Mg_3O_{11}, n'H_2O] + 8NaCl + (m-n'+1)H_2O$$

Metasilicate de Na + chlorure de Mg + acide chlorhydrique → précurseur de talc amorphe + sel

Le sel NaCl qui se forme au cours de la réaction est éliminé par lavage à l'eau distillée. Le précurseur de talc restant est séché à 60°C pendant trois jours puis broyé et remis en suspension dans de l'eau. Le tout est placé dans un autoclave en Téflon et subi un traitement hydrothermal à 240°C à une pression de 16 bars pendant une période de 15 à 30 jours. Cette étape dite de « synthèse hydrothermale » permet de transformer le précurseur de talc amorphe en des particules de talc cristallines. Bien que ce protocole soit innovant en matière de synthèse de talc, il présente néanmoins l'inconvénient de générer un produit instable puisque les particules de talc synthétique se déstabilisent progressivement en kérolites synthétiques.

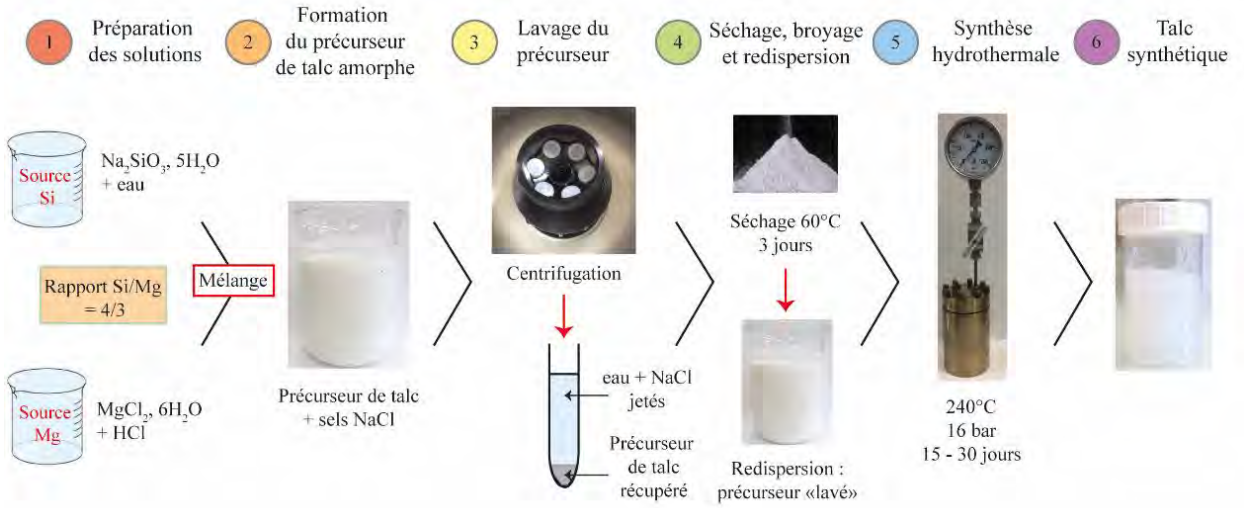


Figure 17 : Etapes de synthèse du protocole de Decarreau, 1989.

b. Procédé P1

Afin de rendre le protocole de Decarreau potentiellement industrialisable, Lebre, 2007 chercha à diminuer le nombre d'étapes nécessaire à la réalisation du procédé (gain de temps) tout en améliorant la qualité des particules obtenues (gain de cristallinité). Pour cela, il testa l'influence de différents paramètres comme la température, la pression, la durée de synthèse hydrothermale, la source de silicium utilisée, le mode de séchage, ou bien encore le rapport solide/liquide introduit dans le réacteur. A l'issue de ces expériences, le procédé de synthèse fut largement simplifié puisque le temps de préparation du talc synthétique fut diminué de quelques mois/semaines à quelques jours seulement.

Ce nouveau procédé, appelé P1, se réalise de la manière suivante : une solution de chlorure de magnésium hexahydrate (source de Mg) dissoute dans de l'HCl est mélangée à une solution de métasilicate de sodium pentahydrate (source de Si) dissoute dans de l'eau distillée (Figure 18). Le tout est introduit dans un rapport Si/Mg de 4/3 pour satisfaire la composition chimique du minéral. Le sel

NaCl généré lors de la précipitation du précurseur de talc amorphe est éliminé par centrifugation. Puis, le précurseur de talc amorphe est introduit tel quel, sans séchage ni redispersion, dans un autoclave en titane où Hastelloy pendant quelques jours, à une température de 300 – 600°C et à une pression de vapeur d'eau saturante. En fin de traitement hydrothermal, un gel de talc cristallin est obtenu. Celui-ci est filtré puis séché à l'étuve à 60°C pendant 1 jour pour être ensuite broyé sous forme de poudre.

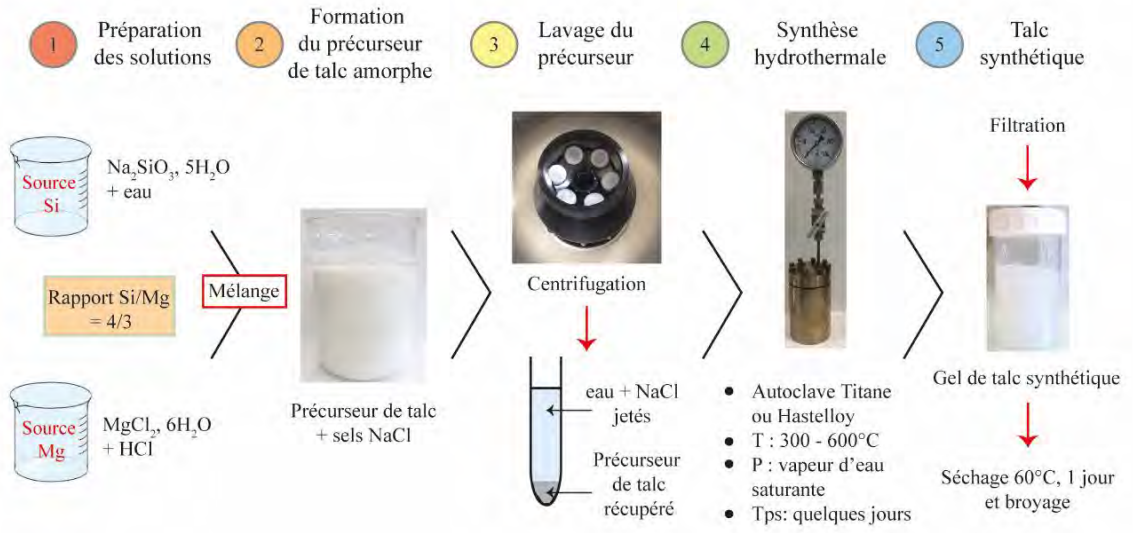


Figure 18 : Etapes de synthèse du protocole P1.

Ce procédé qui a conduit au dépôt d'un brevet en 2008 (Martin *et al.*, 2008b, 2008c) présente également l'avantage de pouvoir former du talc synthétique partiellement ou entièrement substitués en divers éléments métalliques, que ce soit en couches octaédrique ou tétraédrique. Pour cela, il suffit de changer la source de Si (pour une substitution en site tétraédrique) ou la source de Mg (pour une substitution en site octaédrique) par un composé analogue contenant le cation métallique souhaité. Par exemple, changer la solution de chlorure de magnésium ($MgCl_2$) par une solution de chlorure de nickel ($NiCl_2$) permettra de produire un talc nickélifère entièrement substitué en couche octaédrique ($Si_4Ni_3O_{10}(OH)_2$). De manière équivalente, des talcs substitués avec du Co, Zn, Cu, Mn, Fe et Cr (couche octaédrique) ou Ge (couche tétraédrique) peuvent également être obtenus (Figure 19). De plus, puisque la plupart de ces éléments chimiques sont chromophores, cela permet de produire des particules de talcs synthétiques colorées en vert, rose, jaune, bleu… tout est quasiment permis !

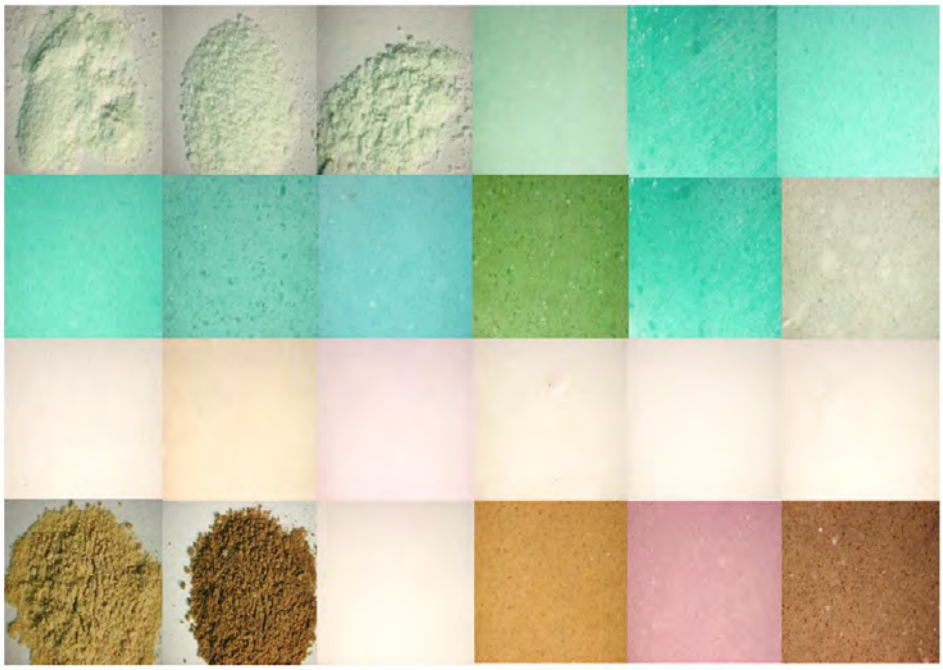


Figure 19 : Exemples de talcs synthétiques colorés obtenus par substitution partielle ou entière du Mg en couche octaédrique (Martin *et al.*, 2019).

c. Procédé P2

A partir de 2012, le procédé de synthèse de talc fut une nouvelle fois amélioré grâce au travail d'Angela Dumas qui réussit à diminuer le temps de préparation de quelques jours à un seul jour (Dumas, 2013).

La nouveauté de ce procédé (qui est désormais appelé P2) réside dans l'ajout d'un sel carboxylate lors de la préparation de formule R-COOM, où R désigne un atome H ou un groupement alkyle comprenant moins de 10 atomes de carbone ; et où M désigne un atome de Na ou K. Le procédé reste ainsi identique au procédé P1 jusqu'à la précipitation du précurseur de talc amorphe, mais une fois que celui-ci est lavé de tous ses sels NaCl par centrifugation, il est redispersé dans une solution comprenant le sel carboxylate choisi (Figure 20). Dumas, 2013 a ainsi testé et comparé plusieurs sels carboxylates comme le formiate de sodium (HCOONa), l'acétate de potassium (CH_3COOK), l'acétate de sodium (CH_3COONa) et le butyrate de sodium (CH_3-CH_2-CH_2-COONa). Après étude, l'acétate de sodium fut choisi du fait de son innocuité pour l'Homme et l'environnement, sa stabilité en conditions hydrothermales, du gain de cristallinité apporté aux particules de talc synthétique, et de son coût relativement faible.

Une fois le précurseur de talc redispersé dans le sel carboxylate à une concentration de 4 M, le tout est placé en synthèse hydrothermale à 300°C, à pression de vapeur d'eau saturante, et pendant une journée. Lors de ce traitement, l'acétate de sodium va jouer le rôle de catalyseur de la réaction de transformation du précurseur de talc amorphe en du talc cristallin. Il va donc « accélérer » la

cristallisation des particules ce qui explique la réduction du temps de synthèse hydrothermale de quelques jours à un jour.

En sortie de réacteur, le gel de talc cristallin obtenu est donc associé aux sels d'acétate de Na qui seront alors éliminés afin de ne garder que des particules de talc synthétique pures. Pour cela, le talc est lavé par trois fois à l'eau distillée par centrifugation. Cette étape sera expliquée plus en détail dans le procédé final P3. Une fois lavé, le gel de talc synthétique est séché à l'étuve puis broyé au mortier sous forme de poudre pour être étudié.

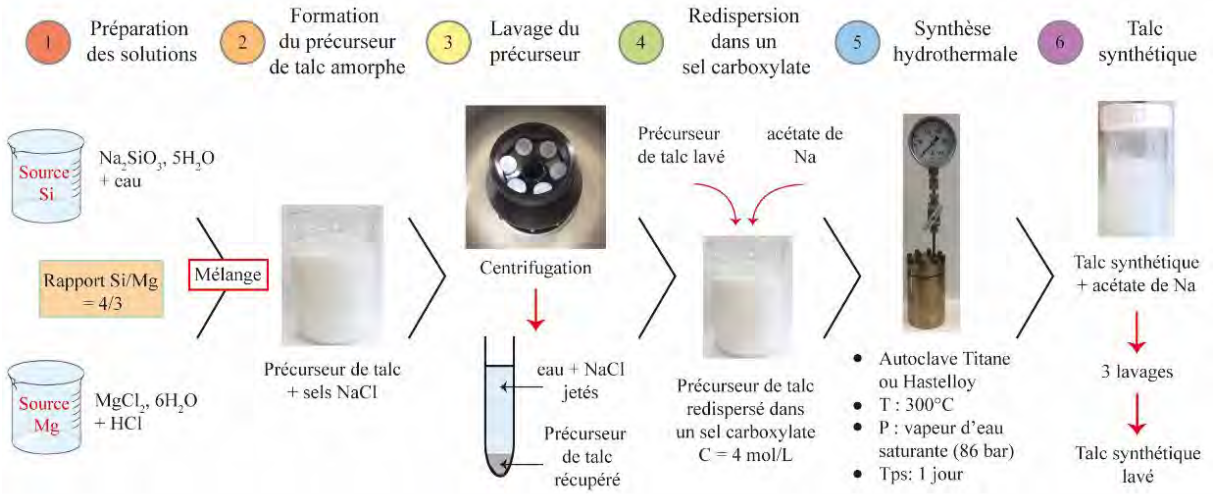


Figure 20 : Etapes de synthèse du protocole P2.

d. Procédé P3 : Procédé employé lors de cette thèse

En 2013, le procédé de synthèse fut une nouvelle fois amélioré grâce à un changement des conditions de préparation des particules de talc synthétique, notamment au niveau de la source de Mg. Ce nouveau procédé, appelé P3, permet de réduire le temps de synthèse d'un jour à quelques heures. Toutes les synthèses de talc ayant été réalisées au cours de cette thèse (sauf précision) ont été élaborées via ce protocole (Figure 21). De nombreux résultats expérimentaux et spectroscopiques que nous avons obtenus et qui seront présentés dans les prochains chapitres ont montré être en relation étroite avec le mode opératoire utilisé. Pour ces raisons, une attention particulière est portée ici pour détailler au maximum le procédé.

Le procédé P3 se compose toujours de deux étapes principales :

1. Une étape de préparation d'un précurseur de talc amorphe (qui sera par la suite appelé « prototalc »)
2. Une étape de synthèse hydrothermale à haute température et haute pression qui vise à transformer le prototalc amorphe (non ordonné) en du talc cristallin (ordonné à grande échelle).

Comme pour les autres procédés, le prototalc se forme par mélange entre une source de Si et une source de Mg dans le rapport stœchiométrique de la formule chimique du talc ($Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$), à savoir un rapport molaire Si/Mg de 4/3. La source de Si correspond à du métasilicate de sodium pentahydrate de formule Na_2SiO_3, $5H_2O$. Elle est dissoute à part dans un bécher dans un peu d'eau distillée. La source de Mg correspond quant à elle à de l'acétate de magnésium tétrahydrate de formule $Mg(CH_3COO)_2$, $4H_2O$, qui vient en remplacement du chlorure de magnésium hexahydrate ($MgCl_2$, $6H_2O$). Cet acétate de Mg est dissout à part dans un second bécher dans un peu d'acide acétique 1 M.

Lorsque le prototalc va être formé par mélange entre la source de Si et la source de Mg, des sels d'acétate de Na seront aussi instantanément formés dans la suspension. Cela est très intéressant car comme vu précédemment, l'acétate de Na présente la propriété d'accélérer la cristallisation et la croissance des particules lors du processus de synthèse hydrothermale. Cet effet catalytique est optimal pour une concentration en acétate de Na de 4 M dans le prototalc. Puisque les sels d'acétate de Na se forment en trop faible quantité pour obtenir une concentration de 4 M dans le prototalc, une partie est également ajoutée en amont du côté de la source de Si pour ajuster la concentration. Au final, le mélange de prototalc contient donc de l'acétate de Na qui a deux origines différentes : une partie est générée lors de la précipitation du prototalc tandis que l'autre partie est ajoutée volontairement dans la préparation. La réaction de précipitation du procédé P3 est ainsi la suivante :

$4[Na_2SiO_3] + 3[Mg(CH_3COO)_2] + 2CH_3COOH + mH_2O + yCH_3COONa \rightarrow Si_4Mg_3O_{11}, n'H_2O + (8+y)\ CH_3COONa + (m-n'+1)\ H_2O$

Ce mélange est ensuite introduit dans un réacteur en titane (ou acier inoxydable) et placé en synthèse hydrothermale à 300°C, 86 bars pendant 6 heures. Lors de cette étape, le prototalc amorphe se transforme en particules cristallines avec l'aide des sels d'acétate de Na. En sortie de réacteur, le talc se présente sous la forme d'un gel aqueux hydraté à 95%. Il devra néanmoins être lavé plusieurs fois afin d'éliminer les sels d'acétate de Na qui ne sont désormais plus « utiles » au produit.

Figure 21 : Etapes de synthèse du protocole P3.

Les étapes de « lavage » consistent à redisperser le talc dans 750 mL d'eau sous agitation magnétique et ultrasons (Figure 22). Une fois que les particules sont bien dispersées, le mélange est passé à la centrifugeuse à 12 000 tpm pendant 20 min afin de séparer le gel talqueux du surnageant riche en acétate de Na. Le surnageant est alors mis de côté pour être recyclé et le talc est à nouveau redispersé dans 750 mL d'eau, jusqu'à obtenir une suspension homogène. Un second passage à la centrifugeuse à 12 000 tpm pendant 20 min permettra de laver un peu mieux le talc de ses sels d'acétate de Na. Un ultime lavage sera effectué afin d'obtenir un talc synthétique considéré comme propre et débarrassé de ses sels d'acétate de Na (centrifugation à 12 000 tpm pendant 30 min). Le gel récupéré est alors stocké dans un pilulier au réfrigérateur.

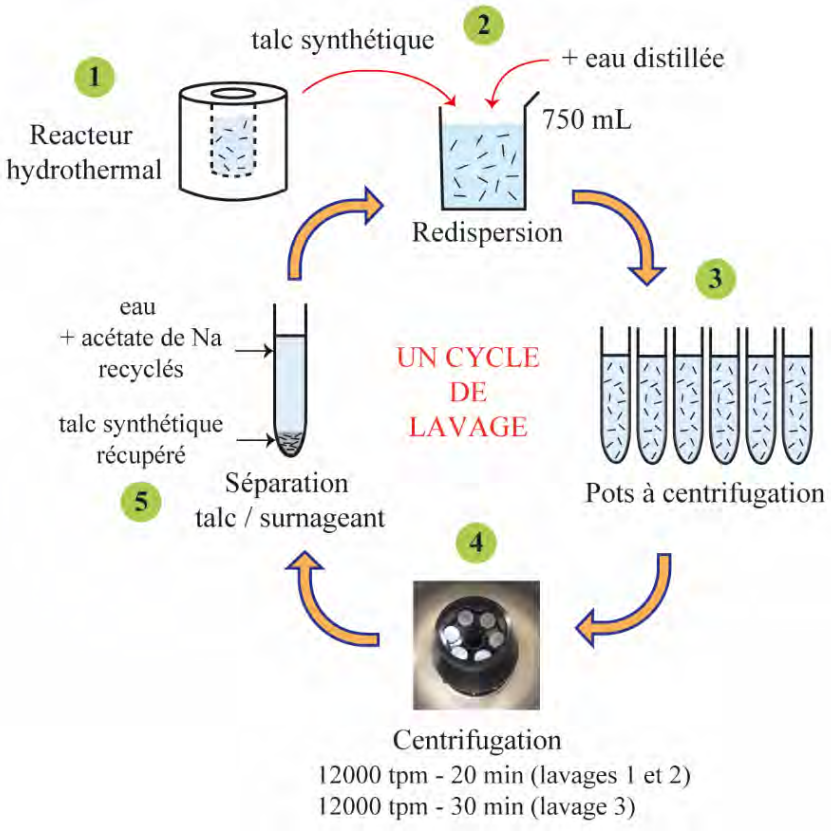


Figure 22 : Schématisation d'un cycle de lavage.

Il est important de noter que ce protocole peut également être tout à fait adapté pour des synthèses de talcs colorés partiellement ou entièrement substitués en Ni, Co, Zn, Cu, Mn, Fe, Cr ou Ge. Pour cela, il suffit de remplacer l'acétate de magnésium tétrahydrate par un acétate de nickel, de cobalt, de zinc, du cuivre, de manganèse, de fer, de chrome (pour une substitution octaédrique) ou de remplacer le métasilicate de sodium par du métagermanate de sodium (pour une substitution tétraédrique).

e. Procédé continu en eau supercritique

Les années de recherche sur la synthèse de talc ont conduit au développement d'un procédé qui permet aujourd'hui de synthétiser en continu et en quelques dizaines de secondes seulement des particules de talc synthétique aux propriétés physico-chimiques identiques au procédé P3. Ce procédé a été développé au sein du laboratoire ICMCB de Bordeaux, par l'équipe *Fluides Supercritiques* dirigée par Cyril Aymonier et l'ERT 1074 :Géomatériaux dirigé par François Martin (Aymonier *et al.*, 2015; Dumas *et al.*, 2016). Contrairement au procédé batch P3 qui utilise des réacteurs fermés dont la contenance est limitée, le procédé supercritique produit de manière continue, donc sans interruption et en volume important, du talc synthétique. Cet avantage a suscité l'intérêt du groupe industriel IMERYS qui, grâce à son soutien, a permis l'installation d'un pilote semi-industriel qui permet d'envisager une possible commercialisation du minéral synthétique. Dans le cadre de cette thèse, quelques synthèses de talc ont été réalisées en conditions supercritiques afin de tester la transférabilité de certaines expériences batch (synthèses d'hybrides organiques-inorganiques et inorganiques-inorganiques) à l'échelle semi-industrielle.

Le principe de fonctionnement de la synthèse en fluides supercritiques est la suivante. Un solvant, dans notre cas l'eau, est porté à haute pression (P) et haute température (T) au-delà d'un certain seuil : > 220 bar et > 374°C. Dans cette gamme PT, l'eau n'apparaît ni sous la forme d'un liquide, ni sous la forme d'un gaz, mais sous une forme transitoire où la densité et la constante diélectrique de l'eau sont fortement diminuées. Ce changement d'état bouleverse complètement les propriétés physico-chimiques du fluide puisque les composés inorganiques dissous initialement dans l'eau précipitent instantanément sous forme de nanoparticules minérales. Dans le cas de la synthèse de talc, deux pompes d'injection injectent séparément la source de silicium et la source de magnésium dans deux tubes HP en acier inoxydable. (Figure 23). Ces solutions se rejoignent au niveau d'un mélangeur ce qui fait précipiter instantanément du prototalc à température ambiante. Ce prototalc passe ensuite dans un réacteur chauffé en conditions supercritiques (dans notre cas, à 400°C et 250 bar) ce qui provoque la cristallisation flash du prototalc en nanoparticules cristallines. Le talc synthétique est alors récupéré en sortie de réacteur dans un fritté plongé dans un bac de refroidissement pour stopper la croissance des particules. Le fritté laisse s'échapper à travers ses pores le liquide réactionnel chargé en eau et en acétate de sodium ce qui permet de récupérer du talc synthétique déjà majoritairement lavé de ses sels d'acétate de sodium.

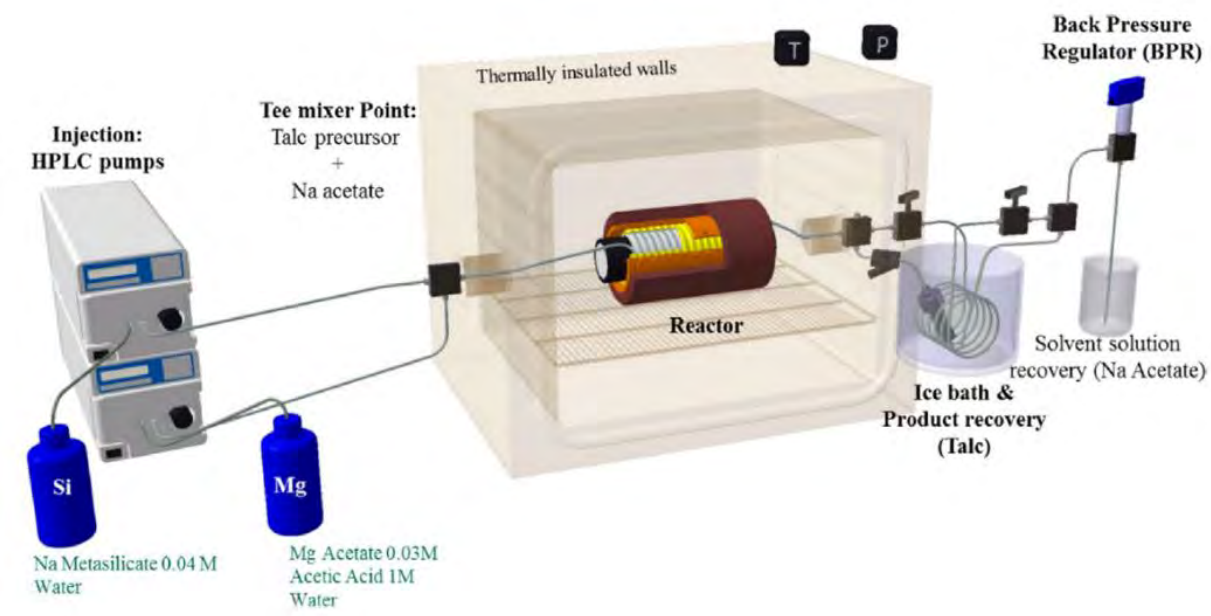


Figure 23 : Schéma du dispositif permettant la synthèse de talc en conditions supercritiques (Claverie *et al.*, 2018).

Dans ce protocole, les réactifs de départ restent identiques aux synthèses de type P3 à savoir que du métasilicate de sodium pentahydrate est utilisé comme source de silicium et de l'acétate de magnésium tétrahydrate est utilisé comme source de magnésium. Ces réactifs sont introduits dans un rapport de 4/3 et sont dissous séparément dans de l'eau (source de Si) ou dans un mélange d'acide acétique 1M et d'eau (source de Mg). Contrairement aux synthèses P3, les réactifs sont ici beaucoup plus dilués afin d'éviter le bouchage des tubes d'injection lors de la synthèse. La solution de Si est donc concentrée à 0.04 M (soit 2.121 g de Na_2SiO_3, $5H_2O$ dissous dans 250 mL d'eau) tandis que la source de Mg est concentrée à 0.03 M (soit 1.608 g de $Mg(CH_3COO)_2$, $4H_2O$ dilué dans 5 mL d'acide acétique 1M et de l'eau jusqu'à 250 mL). Par ailleurs, aucun acétate de sodium n'est rajouté volontairement en excès dans la source de Si car cela engendre également le bouchage des tubes d'injection. L'acétate de sodium retrouvé en solution de sortie du fritté est donc uniquement généré par la réaction de précipitation du prototalc.

2.3. Caractéristiques physico-chimiques

a. Pureté minéralogique et chimique

Aujourd'hui, quelques secteurs industriels requièrent de travailler avec des minéraux d'une grande pureté minéralogique et chimique afin de satisfaire des normes de règlementation ou d'apporter une plus-value à certains matériaux. L'utilisation de minéraux naturels rend alors la tâche compliquée puisque ceux-ci sont extraits de gisements dont l'histoire géologique supprime tout espoir de parvenir à un minéral chimiquement et minéralogiquement pur. Le talc naturel reflète parfaitement ce problème

puisque les particules sont systématiquement associées à d'autres phases minérales comme la chlorite, les carbonates, la pyrite voire même les asbestes, qui peuvent gêner l'utilisation du minéral dans certaines applications. Par exemple, les domaines de la cosmétique et de la médecine nécessitent des particules d'une grande qualité pour des raisons évidentes de santé, et de ce fait une attention particulière est portée à la pureté du gisement ainsi qu'au traitement du minerai pour exclure toute trace de phases annexes. De la même manière, les particules de talc naturel ne sont pas pures d'un point de vue chimique puisque des substitutions isomorphiques se produisent systématiquement dans la matrice minérale. La présence de Fe^{2+} dans le réseau cristallin pose notamment problème dans la préparation de certaines céramiques blanches puisqu'il génère une coloration non voulue au matériau suite à l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} lors du processus de chauffe.

Travailler avec des matériaux synthétiques apparaît donc comme une alternative idéale pour s'assurer de la pureté chimique et minéralogique d'un minéral. Dans le cas du talc synthétique, cette pureté est acquise grâce au contrôle des conditions de préparation des particules. Par exemple, les réactifs utilisés lors de la préparation ont une composition chimique bien définie ce qui exclut la présence de nombreux éléments indésirables fréquemment rencontrés dans la structure du talc naturel comme le Fe, l'Al ou le F. De plus, puisque les réactifs sont introduits dans un rapport Si/Mg de 4/3 qui satisfait pleinement la stœchiométrie du talc, aucune autre phase minérale ne peut théoriquement être formée. Le talc synthétique apparaît donc comme un matériau de choix pour être utilisé dans de nombreuses applications qui nécessitent une minéralogie et une chimie contrôlée.

b. Taille de particule

Contrairement au talc naturel, les particules de talc synthétique sont de taille submicronique (c'est-à-dire nanométrique) du fait de la brièveté du temps de synthèse qui ne peut reproduire en quelques heures une cristallinité que la nature met des millions d'années à acquérir. De ce fait, un talc synthétique « standard » élaboré en conditions P3 pendant 6 heures à 300°C et 86 bar présente une taille de particule d'environ 20 nm avec une distribution de taille très centrée autour de la moyenne. Il est néanmoins possible de faire varier cette taille en jouant sur le temps de synthèse hydrothermale puisque celui-ci améliore la cristallinité et la croissance des particules dans le plan (ab) et, en plus faible mesure, suivant l'axe d'empilement c*. Un talc synthétique élaboré pendant plusieurs semaines ou plusieurs mois présente donc une taille de particule qui se rapproche de celle du talc naturel dans le plan (ab), à savoir une taille de plusieurs centaines de nanomètres (voire d'un ou plusieurs micromètres) contre plusieurs dizaines de micromètres pour le talc naturel. L'empilement suivant l'axe c* reste lui plus limité même pour de longs temps de synthèse. Cet accroissement de taille engendre néanmoins une augmentation de la distribution de taille autour de la moyenne qui se manifeste par la coexistence de particules de tailles très variables dans le plan (ab) (du nm au µm) au sein d'un même échantillon (Dumas *et al.*, 2013).

L'obtention de particules de talc synthétique de taille nanométrique est aujourd'hui un réel atout commercial car il n'existe actuellement aucune méthode qui permette de réduire la taille de particules de talc naturel sans en altérer leur structure et en perdre leurs caractéristiques essentielles. Travailler avec du talc synthétique permet donc d'obtenir un minéral qui garde les propriétés intrinsèques du talc naturel (composition chimique idéale, structure, stabilité thermique) mais qui présente aussi une taille de particule nanométrique et une distribution de taille resserrée. Cela lui procure un avantage incontestable dans de nombreuses applications industrielles notamment dans le secteur des polymères (Yousfi *et al.*, 2013).

c. Hydrophilie

La taille nanométrique du talc synthétique est responsable du caractère le plus symptomatique du minéral : son hydrophilie. Ce caractère s'observe directement à l'œil nu puisque le minéral apparaît sous la forme d'un gel aqueux hydraté à 95% pour une synthèse standard. D'un point de vue chimique, cette hydrophilie est liée à la présence de groupements hydroxyles OH en bordure de particules qui interagissent avec des molécules d'eau via l'établissement de liaisons hydrogènes du fait de leur polarité. Dans le cas du talc naturel, les particules sont pluri-microniques donc très étendues dans le plan (ab). Cela diminue le nombre d'environnements de bordure par rapport aux environnements de surface ce qui explique le caractère hydrophobe du minéral. A l'inverse, le talc synthétique présente une plus grande quantité d'environnements de bordure du fait de sa taille nanométrique. Le rapport « bordures hydrophiles / surfaces hydrophobes » est donc plus important ce qui explique le caractère hydrophile du minéral (Figure 24).

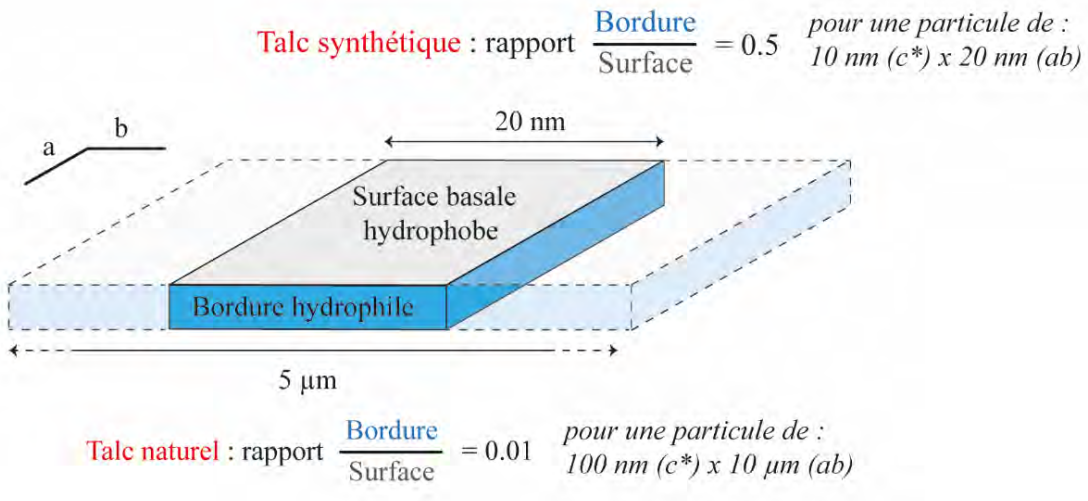


Figure 24 : Influence de la taille des particules sur le caractère hydrophile ou hydrophobe du talc.

2.4. Applications du talc synthétique

a. Les documents sécurisés

Le talc synthétique est l'un des rares matériaux à être adapté à la fabrication de documents sécurisés. En effet, puisque sa chimie est entièrement contrôlée par le mode opératoire, il est possible de fabriquer des particules contenant des éléments de substitutions multiples et qui offrent au minéral une signature chimique unique. Ni, Co, Ge, Mn, F sont d'autant d'éléments qui peuvent être volontairement insérés dans la matrice minérale dans des proportions finement choisies et qui rendent la copie du document impossible. L'authentification de ce dernier peut alors être réalisée par différentes techniques conventionnelles comme les spectroscopies Raman ou proche-infrarouge. Ainsi, en 2014, le groupe Arjowiggins Security breveta pour la première fois l'utilisation du talc synthétique dans la production de billets de banque.

b. Les formulations cosmétiques

Entre 2014 et 2015, le groupe français L'OREAL déposa 14 brevets pour utiliser du talc synthétique dans des formulations cosmétiques. Dans la plupart de ces brevets, le talc synthétique est utilisé sous forme de gel et est associé à d'autres composants comme un électrolyte, un poly-électrolyte, un polyol ou bien encore un filtre UV. Les formulations obtenues permettent alors d'élaborer des crèmes de visage ou bien encore des vernis à ongle (Kergosien & Li, 2014; Bouarfa & Ferrari, 2016; Lorant *et al.*, 2016; Springinsfeld *et al.*, 2016a). Par ailleurs, les chercheurs du groupe ont aussi mis en évidence le pouvoir stabilisant du talc synthétique dans la préparation d'émulsions de Pickering qui entrent dans la composition de nombreux produits cosmétiques (Springinsfeld *et al.*, 2016b). Ces dernières, qui consistent en un mélange inhomogène d'huile et d'eau, sont stabilisées par ajout de particules minérales (en l'occurrence du talc synthétique) a contrario d'autres formulations cosmétiques qui sont stabilisées communément par des tensioactifs. Pour finir, une dernière invention utilise le talc synthétique comme poudre matifiante pour élaborer des soins cosmétiques, du maquillage, ou bien encore des vernis à ongle (Arnaud-Sebillotte *et al.*, 2016). Dans toutes ces applications, la pureté chimique du minéral et son hydrophilie sont de réels atouts commerciaux mais son innocuité vis-à-vis de la santé humaine reste néanmoins à démontrer.

c. Les polymères

Depuis 2013, de nombreuses études ont mis en évidence l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques de certains polymères polaires (polyamide et polyurethane) lorsque la charge minérale utilisée, à savoir le talc naturel, est remplacée par du talc synthétique (Yousfi *et al.*, 2013, 2014, 2015; Beuguel *et al.*, 2015; Dos Santos *et al.*, 2015; Prado *et al.*, 2015; Dias *et al.*, 2018a; b; c, 2019). Cette amélioration est liée à une meilleure dispersion du minéral au sein de la matrice polymérique du fait de sa taille nanométrique et de son hydrophilie. Dans le cas de l'utilisation de talc naturel, la dispersion des

particules au sein de la matrice est limitée du fait de la largeur et du caractère hydrophobe (donc apolaire) des particules, qui diminuent l'interaction avec la matrice polaire. Les propriétés thermiques et mécaniques du matériau composite sont donc largement améliorées quand du talc synthétique est utilisé. Yousfi et al., 2013 ont mesuré cette amélioration à 28°C pour la stabilité thermique et 42 % pour les propriétés mécaniques sur des matériaux composites à base de polyurethane A6.

III. LES MATERIAUX HYBRIDES A BASE DE TALC NATUREL ET DE TALC SYNTHETIQUE

3.1. Les matériaux hybrides

a. Définition

Depuis une trentaine d'années, les *matériaux hybrides* suscitent un fort intérêt industriel et académique, car ils constituent une belle plateforme de travail pour élaborer de nouveaux matériaux innovants et performants. Comme l'indique leur nom, ces matériaux sont « mixtes » puisqu'ils se composent d'un assemblage entre deux entités structurales, appelées *adsorbant* et *adsorbat*. Dans la majeure partie des cas, l'adsorbant correspond à un solide inorganique, c'est-à-dire un minéral, qui sert de support « hôte » pour accueillir l'adsorbat. L'adsorbat correspond quant à lui à une substance organique (à base de carbone), ou inorganique (sans carbone), qui vient se fixer à la surface du minéral pour lui apporter une fonctionnalité supplémentaire. Le matériau hybride ainsi formé combine alors les avantages des deux entités qui le composent, ce qui donne naissance à un nouveau matériau « amélioré ». Dans le cas où l'adsorbat est de nature organique, un hybride '*organique – inorganique*' est formé (i.e. organo-minéral). Au contraire, dans le cas où l'adsorbat est de nature inorganique, un hybride '*inorganique – inorganique*' est formé.

b. Le processus d'adsorption

Le processus de fixation de l'adsorbat à la surface du minéral est appelé processus d'*adsorption*. Ce processus est important car il détermine la « solidité » de l'interaction qui se produit à l'interface adsorbant-adsorbat. Cette adsorption peut être de deux types :

- *Soit* physique : elle se caractérise dans ce cas par une interaction de faible énergie, avec des liaisons de type Van der Waals, hydrogènes ou électrostatiques. Le processus est ici réversible puisqu'un simple changement des conditions PT permet, par exemple, de désorber l'adsorbat du minéral.
- *Soit chimique* : elle se caractérise dans ce cas par une interaction de plus grande énergie, avec des liaisons « fortes » de type covalente. Ce phénomène peut être irréversible.

Aujourd'hui, l'extraordinaire diversité qu'offre le monde minéral, ainsi que la mise à disposition sur le marché de tout un panel de composés (in)organiques à fonctionnalités différentes, permet d'envisager une multitude de matériaux hybrides aux propriétés toutes aussi étonnantes les unes que les autres. Seul le choix du support minéral (proportion de surfaces réactives), et du composé chimique (fonctionnalité apportée, affinité chimique avec le minéral) est alors importante, car ils détermineront la stabilité et la performance de l'hybride formé.

3.2. Les argiles : minéraux à l'origine des premiers matériaux hybrides et actuels

Les argiles sont connues depuis des millénaires pour être de bons candidats à l'élaboration de matériaux hybrides '(in)organiques – inorganiques' (Rytwo, 2008). En effet, dès 5000 avant JC, les argiles étaient utilisées par les civilisations romaines et chypriotes pour dégraisser les tissus et les laines de mouton par l'adsorption de composés organiques sur le minéral (Beneke & Lagaly, 2002).

Plus tard, entre 960 et 1279 après JC, des artisans chinois confectionnaient des porcelaines ultrafines à base de kaolinite et d'urée, qui permettaient au matériau d'améliorer son comportement rhéologique pour obtenir des céramiques d'une finesse inégalée (Weiss, 1963).

Un dernier exemple emblématique concerne l'utilisation du pigment 'Bleu Maya' qui fut employé par les civilisations entre 300 et 1519 avant JC dans les décors muraux (Figure 25). Malgré les années et les conditions climatiques intenses passées, le pigment n'a pas perdu de sa superbe puisqu'il a résisté aux processus de bio- et de photo-dégradation grâce à sa composition minéralogique astucieuse qui associait une argile (la palygorskite) à un colorant (l'indigo) (José-Yacamán *et al.*, 1996; Arnold *et al.*, 2008; Sánchez del Río *et al.*, 2011).

Figure 25 : Peinture murale utilisant le pigment Bleu Maya pour représenter un quetzal sur le site archéologique de Cacaxtla au Mexique (José-Yacamán *et al.*, 1996).

Aujourd'hui, les matériaux argileux passionnent toujours les chercheurs car leur forme lamellaire, leurs propriétés physico-chimiques, et leur faible coût permettent d'obtenir des matériaux hybrides toujours plus performants. Ainsi, parmi les nombreux exemples actuels, les assemblages argiles/polymères, qui sont confectionnés pour améliorer les propriétés thermiques et mécaniques de divers matériaux composites, peuvent être cités (Blumstein, 1961; Lambert & Bergaya, 2013). Il en est de même pour les assemblages argiles/colorants, qui sont produits pour des applications en optique et en dépollution (Endo *et al.*, 1988; Gücek *et al.*, 2005; Ley *et al.*, 2015) ; ou bien encore les assemblages argiles/protéines, argiles/ADN, et argiles/enzymes, qui sont étudiés pour élaborer des biocapteurs et des biocatalyseurs (Charradi *et al.*, 2010; An *et al.*, 2015; Uzumcu *et al.*, 2018).

3.3. Stratégies de fonctionnalisation

Du fait de leur structure lamellaire, de leur composition chimique, et de leur grande surface spécifique, de nombreux processus physico-chimiques permettent de fonctionnaliser les particules argileuses avec un adsorbat. Les mécanismes d'interaction les plus communs aboutissant à la formation d'un hybride « stable » sont les suivants :

- Intercalation de composés ioniques dans l'espace interfoliaire : valable uniquement dans le cas où l'argile possède une charge lamellaire non nulle (interaction électrostatique). Il s'agit ici d'une adsorption physique.
- Les interactions acide-base : qui se produisent généralement au niveau des groupements OH « libres » disponibles sur les particules (adsorption physique).
- Le greffage covalent : qui a pour but de greffer un composé organique (organosilane) au niveau des groupements OH « libres » disponibles sur les particules (adsorption chimique).

Parallèlement à ces stratégies, d'autres voies de synthèse ont été développées sur les minéraux synthétiques afin de fonctionnaliser des particules *durant* leur fabrication. Un exemple bien connu est celui du procédé *sol-gel*, qui permet de fabriquer à température ambiante des argiles synthétiques qui sont greffées de manière covalente à des organosilanes, au niveau des tétraèdres de silicium. D'autres procédés de synthèses hydrothermaux ou de co-précipitation de sels métalliques ont également été répertoriés (Férey *et al.*, 2003; Yaghi *et al.*, 2003).

3.4. Les hybrides à base de talc

En comparaison à d'autres phyllosilicates, le talc naturel a été relativement peu étudié du fait de sa structure et de sa neutralité électrique qui réduisent fortement les possibilités d'interaction avec les adsorbats. Néanmoins, quelques études ont déjà été décrites, notamment dans les secteurs des polymères et de la dépollution des eaux.

Dans le cas du domaine des polymères, des assemblages talc naturel/organosilanes ont été décrits afin d'améliorer l'affinité du minéral avec certaines matrices polymériques comme les polypropylènes (Alonso *et al.*, 1997; Liu *et al.*, 2016). Cette fonctionnalisation permet notamment de favoriser la dispersion des particules au sein de la matrice polymérique, ce qui permet d'améliorer le comportement thermique et mécanique du matériau composite obtenu. Dans de telles études, la fonctionnalisation du minéral passe généralement par le procédé de greffage, qui permet de fixer de manière covalente des organosilanes sur les groupements OH en bordure des particules de talc. La Figure 26 ci-dessous montrent les deux étapes de fonctionnalisation d'une particule de talc, avec une première étape d'hydrolyse de l'organosilane, qui aboutit à la formation de groupements OH sur le composé organique ; et une seconde étape de condensation qui permet de greffer de manière covalente l'organosilane sur les bordures du talc, par une mise en commun des groupements OH (Claverie *et al.*, 2018).

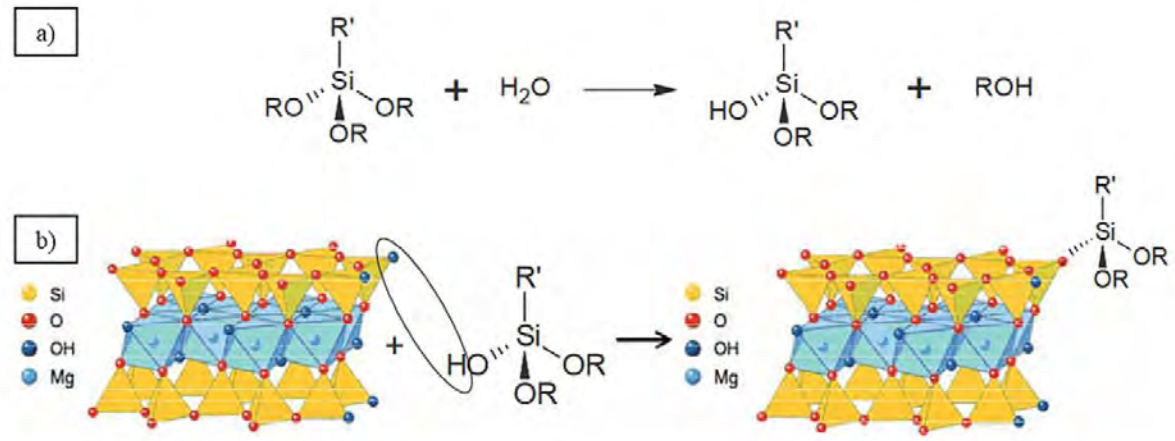


Figure 26 : Greffage d'un organoalkoxysilane sur un feuillet de talc avec a) l'étape d'hydrolyse de l'organoalkoxysilane et b) sa condensation en bordure du talc (Claverie *et al.*, 2018).

Dans le cas du secteur de la dépollution, le talc naturel a été testé comme charge minérale pour adsorber certains colorants organiques ou certains ions métalliques présents dans les eaux. Des études ont ainsi montré que le minéral présente une forte capacité à adsorber (i) les colorants Bleu de Méthylène (Grafia *et al.*, 2014; Wenlei *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2015), Vert Malachite (Lee *et al.*, 2015), Crystal Violet (Zaupa *et al.*, 2016); ainsi que (ii) les sels de métaux contenant de l'uranium (Sprynskyy *et al.*, 2011), du plomb (Chandra *et al.*, 2005), et du cuivre (Da Fonseca & Airoldi, 2001). Dans de tels cas, l'adsorption se fait par l'établissement de liaisons faibles (adsorption physique) sur des particules de talc naturel préalablement modifiées ou non.

Pour finir, de nombreuses études décrivent la formation de matériaux hybrides de type talc par l'utilisation du procédé sol-gel (Ukrainczyk *et al.*, 1997; Whilton *et al.*, 1998; Da Fonseca *et al.*, 2000; Jaber *et al.*, 2005; Gallégo *et al.*, 2008; Patel *et al.*, 2008; Badshah & Airoldi, 2011; Andrade & Pastore, 2016; Brendlé, 2018). Pour rappel, ce procédé a pour but de former à température ambiante, un hybride

fonctionnalisé avec des composés organiques au niveau des tétraèdres de Si. Les composés organiques en question sont des organosilanes, qui jouent alors le double rôle de source de Si pour la synthèse, et de source de composé organique pour la fonctionnalisation. Le choix du type d'organosilane est important car il déterminera les applications qui seront envisagées. Par exemple, un organosilane contenant des groupements amines sera mis à profit pour des applications en dépollution des eaux, du fait de l'interaction des groupements amines avec certains métaux lourds comme le Ni^{2+}, le Cu^{2+}, Zn^{2+} ou le Co^{2+} (Da Fonseca *et al.*, 2000). La Figure 27 ci-dessous montre un exemple de fonctionnalisation d'un phyllosilicate TOT par le biais du procédé sol-gel (Fukushima & Tani, 1995).

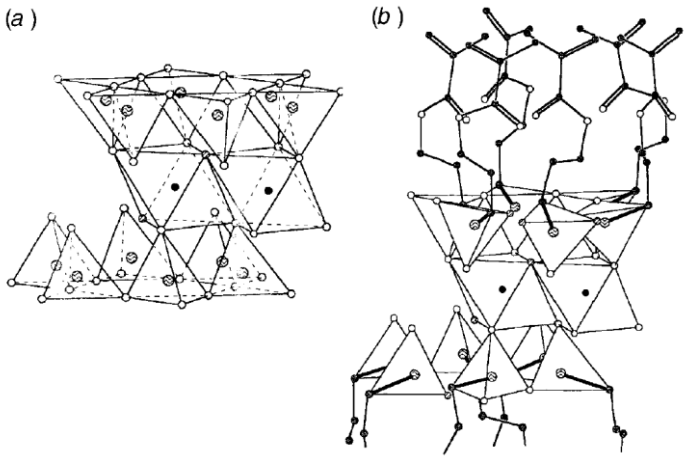


Figure 27 : Représentation structurale a) d'un talc et b) d'un hybride obtenu par greffage d'un organoalcoxysilane via la méthode sol-gel (Fukushima & Tani, 1995).

3.5. Le talc synthétique : un support minéral prometteur pour l'élaboration de matériaux hybrides

L'élaboration de matériaux hybrides à base de talc synthétique offre une formidable opportunité de pouvoir élargir les domaines d'applications du minéral. Ce dernier constitue en effet un bon potentiel support adsorbant du fait de sa taille nanométrique qui lui offre une grande surface d'échange pour interagir avec des adsorbats, qu'ils soient organiques ou inorganiques. Par ailleurs, la nature 'synthétique' du minéral permet d'envisager différents protocoles de fonctionnalisation, qui peuvent alors être mis en place simultanément ou après l'étape de synthèse du minéral.

Ce travail de thèse a donc eu comme objectif de tester la capacité d'adsorption du minéral vis-à-vis de différents adsorbats organiques ou inorganiques, afin d'élaborer de nouveaux matériaux fonctionnels à propriétés souhaitées. Certains procédés, comme les procédés de greffage ou une variante du procédé sol-gel, ont été volontairement écartés car de précédentes études ont déjà montrées leur efficacité pour élaborer de tels matériaux (Dumas *et al.*, 2014a; b).

IV. CONCLUSIONS

Le talc est un minéral naturel de formule chimique théorique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$ par demie maille, qui appartient à la famille des phyllosilicates TOT. Il se compose d'une couche octaédrique de Mg entourée par deux couches tétraédriques de Si. D'un point de vue physico-chimique, il se caractérise par une forme lamellaire, un caractère hydrophobe, une taille de particule pluri-micronique, une charge lamellaire nulle, un espace interfoliaire vide, et une faible réactivité chimique. Les gisements de talc naturel rencontrés sur Terre sont tous différents les uns des autres du fait de leur histoire géologique différente, qui a conduit à la formation d'une large diversité de minéralisations que ce soit en termes de couleur, de composition chimique précise (types de substitutions) ou d'associations minéralogiques (chlorites, carbonates, pyrites, asbestes…). Aucun gisement de talc au monde n'est ainsi exactement identique et pur chimiquement et minéralogiquement.

C'est à partir des années 50 que les premières synthèses de talc sont apparues dans le domaine académique. Elles avaient d'abord pour but de répondre à des questions d'ordre fondamental, puis l'envie de développer de nouveaux matériaux pour des fins industrielles s'est faîte ressentir. Des années de recherche ont ainsi conduit au développement d'un procédé de synthèse appelé P3, qui permet aujourd'hui de synthétiser en quelques heures du talc sous conditions hydrothermales (300°C, 86 bar). Un procédé semi-industriel a également été développé par le GET, l'ICMCB et la société IMERYS à Bordeaux, qui permet désormais de produire en continu et en quelques secondes seulement du talc en conditions hydrothermales supercritiques (420°C, 250 bar).

Les particules synthétiques ainsi obtenues gardent certaines caractéristiques du talc naturel comme la forme lamellaire, la composition chimique théorique, ou la forte stabilité thermique ; mais elles présentent également certaines spécificités comme une grande pureté minéralogique et chimique, une taille de particule nanométrique à submicronique, et un caractère hydrophile. Cette hydrophilie provient de la taille submicronique des particules qui met à disposition une grande quantité de groupements réactifs OH en bordure de particule, qui peuvent interagir avec des molécules d'eau via l'établissement de liaisons hydrogènes. Ces propriétés, aussi déconcertantes soient-elles, ont conduit à l'ouverture de tout un panel d'applications dans le domaine des cosmétiques, des polymères, ou bien encore des documents sécurisés.

Afin d'élargir un peu plus le champ d'application du minéral, une approche de fonctionnalisation a été envisagée afin d'obtenir un matériau composite « amélioré » qui combine les propriétés physico-chimiques du minéral avec celui de divers composés organiques ou inorganiques. Le talc synthétique constitue en effet un bon candidat pour former ce type de matériaux (appelés hybrides « organiques – inorganiques » ou « inorganiques-inorganiques ») du fait de sa taille nanométrique qui lui offre une grande surface spécifique, c'est-à-dire de nombreux sites d'adsorption pouvant interagir avec divers adsorbats.

Les premiers travaux de cette thèse ont donc eu pour objectifs de tester la capacité d'adsorption du talc synthétique envers différents adsorbats, et de comprendre les mécanismes qui se produisent à l'interface minéral-adsorbat par le biais d'une connaissance cristallochimique pointue des particules de talc synthétique.

V. REFERENCES

Aggarwal, V., Li, H., Boyd, S.A. & Teppen, B.J. (2006) Enhanced Sorption of Trichloroethene by Smectite Clay Exchanged with Cs^{+}. *Environmental Science & Technology*, **40**, 894–899.

Agricola, G. (1546) *De Natura Fossilium*. P. in.: Courier Corporation, 240 pp.

Akai, J., Nomura, N., Matsushita, S., Kudo, H., Fukuhara, H., Matsuoka, S. & Matsumoto, J. (2013) Mineralogical and geomicrobial examination of soil contamination by radioactive Cs due to 2011 Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, **58**–**60**, 57–67.

Alonso, M., Velasco, J.I. & De Saja, J.A. (1997) Constrained crystallization and activity of filler in surface modified talc polypropylene composites. *European Polymer Journal*, **33**, 255–262.

An, N., Zhou, C.H., Zhuang, X.Y., Tong, D.S. & Yu, W.H. (2015) Immobilization of enzymes on clay minerals for biocatalysts and biosensors. *Applied Clay Science*, **114**, 283–296.

Andrade, M.A.S. & Pastore, H.O. (2016) Toward a Delaminated Organotalc: The Use of Polyamidoamine Dendrons. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 1884–1892.

Arnaud-Sebillotte, L., Lorant, R., Chabrillangeas, M. & Moussay, C. (2016) (En) Synthetic phyllosilicate in powder form as a mattifying and/or application homogenising agent - WO 2016/083387 (Fr) Phyllosilicate synthétique sous forme de poudre à titre d'agent matifiant et/ou homogénéisant d'application - FR1461332.

Arnold, D.E., Branden, J.R., Williams, P.R., Feinman, G.M. & Brown, J.P. (2008) The first direct evidence for the production of Maya Blue: rediscovery of a technology. *Antiquity*, **82**, 151–164.

Aymonier, C., Slostowski, C., Dumas, A., Micoud, P., Le Roux, C. & Martin, F. (2015) (En) Process for the continuous preparation of phyllomineral synthetic particles - EP3131852A1 (Fr) Procédé de préparation de particules synthétiques phyllominérales en continu - FR1453334A.

Badshah, S. & Airoldi, C. (2011) Layered organoclay with talc-like structure as agent for thermodynamics of cations sorption at the solid/liquid interface. *Chemical Engineering Journal*, **166**, 420–427.

Beneke, K. & Lagaly, G. (2002) From Fuller's Earth to bleaching Earth: a historical note. *ECGA Newsletter No 5*, 57–78.

Beuguel, Q., Ville, J., Crepin-Leblond, J., Mederic, P. & Aubry, T. (2015) Comparative study of the structural and rheological properties of PA6 and PA12 based synthetic talc nanocomposites. *Polymer*, **62**, 109–117.

Blanchard, M., Méheut, M., Delon, L., Poirier, M., Micoud, P., Le Roux, C. & Martin, F. (2018) Infrared spectroscopic study of the synthetic Mg–Ni talc series. *Physics and Chemistry of Minerals*, **45**, 843–854.

Blumstein, A. (1961) Etude des polymérisations en couche adsorbée. *Bulletin de la Société Chimique de France*, **5**, 899–906.

Bouarfa, B. & Ferrari, V. (2016) Hydroalcoholic or aqueous gel of synthetic phyllosilicates as a thickening, mattifying and/or application homogenising agent - WO 2016/083385.

Boutin, A. (2016) Etude des conditions de formations du gisement de talc-chlorite de Trimouns (Ariège, France). Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 285 pp.

Bowen, N.L. & Tuttle, O.F. (1949) The system MgO - SiO2 - H2O. *Bulletin of the Geological Society of America*, **60**, 439–460.

Bremmell, K.E. & Addai-Mensah, J. (2005) Interfacial-chemistry mediated behavior of colloidal talc dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **283**, 385–391.

Brendlé, J. (2018) Organic–inorganic hybrids having a talc-like structure as suitable hosts to guest a wide range of species. *Dalton Transactions*, **47**, 2925–2932.

Brigatti, M.F., Malferrari, D., Laurora, A. & Elmi, C. (2011) Structure and mineralogy of layer silicates: recent perspectives and new trends. Pp. 1–71 in: *Layered Mineral Structures and Their Application in Advanced Technologies* (M.F. Brigatti & A. Mottana, editors). Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London.

Brindley, G.W. & Brown, G. (1980) *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. P. in.: Mineralogical society, London, 495 pp.

Chandra, N., Agnihotri, N., Sharma, P., Bhasin, S. & Amritphale, S.S. (2005) Separation of lead ions from aqueous solutions by adsorption at talc surface. *Journal of Scientific & Industrial Research*, **64**, 674–678.

Charradi, K., Gondran, C., Moutet, J.-C., Forano, C., Vanessa, P. & Christine, M. (2010) Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques: Etude de l'interaction de l'Hémoglobine avec des Argiles et des Hydroxydes Doubles Lamellaires. PhD Thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I.

Chauhan, V.S., Bhardwaj, N.K. & Chakrabarti, S.K. (2013) Effect of particle size of magnesium silicate filler on physical properties of paper. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **91**, 855–861.

Claverie, M. (2018) Synthèse en mode continu de phyllosilicates synthétiques en milieu solvothermal sous- et supercritique. Université de Bordeaux, 283 pp.

Claverie, M., Dumas, A., Carême, C., Poirier, M., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F. & Aymonier, C. (2018) Synthetic Talc and Talc-Like Structures: Preparation, Features and Applications. *Chemistry - A European Journal*, **24**, 519–542.

Da Fonseca, M. & Airoldi, C. (2001) Calorimetric study of amino modified talc matrices and copper salts. An evidence of the chelate effect. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, **64**, 273–280.

Da Fonseca, M., Baron, J.S. & Airoldi, C. (2000) Self-organized inorganic-organic hybrids induced by silylating agents with phyllosilicate-like structure and the influence of the adsorption of cations. *Clays and Clay Minerals*, **48**, 638–647.

Dana, E.S. (1854) *A System of Mineralogy*. P. in.: 4ème édition. George P. Putnam, 849 pp.

De Parseval, P. (1992) Etude minéralogique et géochimique du gisement de talc et chlorite de Trimouns (Pyrénées, France). Université Paul Sabatier Toulouse 3, 618 pp.

De Parseval, P., Jiang, S.Y., Fontan, F., Wang, R., Martin, F. & Freet, J. (2004) Geology and ore genesis of the Trimouns talc chlorite ore deposit. *Acta Petrologica Sinica*, **20**, 877–886.

Decarreau, A. (1989) Synthesis and stability of Mg and Ni stevensite, kerolite and talc between 80°C and 240°C. *Comptes rendus de l'académie des Sciences*, **308**, 301–306.

Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. (2009) Layered silicates excluding micas and clay minerals. P. 314 in: *Rock Forming Minerals*. Geological Society of London.

Dias, G., Prado, M., Le Roux, C., Poirier, M., Micoud, P., Ligabue, R., Martin, F. & Einloft, S. (2018a) Analyzing the influence of different synthetic talcs in waterborne polyurethane nanocomposites obtainment. *Journal of Applied Polymer Science*, **135**, 46107.

Dias, G., Prado, M., Ligabue, R., Poirier, M., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F. & Einloft, S. (2018b) Hybrid Pu/Synthetic Talc/Organic Clay Ternary Nanocomposites: Thermal, Mechanical and Morphological Properties. *Polymers and Polymer Composites*, **26**, 127–140.

Dias, G., Prado, M., Ligabue, R., Poirier, M., Le Roux, C., Martin, F., Fery-Forgues, S. & Einloft, S. (2018c) Synthetic talc as a new platform for producing fluorescent clay polyurethane nanocomposites. *Applied Clay Science*, **158**, 37–45.

Dias, G., Prado, M., Le Roux, C., Poirier, M., Micoud, P., Ligabue, R., Martin, F. & Einloft, S. (2019) Synthetic talc as catalyst and filler for waterborne polyurethane-based nanocomposite synthesis. *Polymer Bulletin*.

Dos Santos, L.M., Ligabue, R., Dumas, A., Le Roux, C., Micoud, P., Meunier, J.-F., Martin, F. & Einloft, S. (2015) New magnetic nanocomposites: Polyurethane/ Fe3O4-synthetic talc. *European Polymer Journal*, **69**, 38–49.

Drits, V.A. & Tchoubar, C. (1990) *X-ray diffraction by disordered lamellar structures*. P. in.: Springer Berlin Heidelberg, 392 pp.

Dumas, A. (2013) Elaboration de nouveaux procédés de synthèse et caractérisation de talcs sub-microniques: de la recherche fondamentale vers des applications industrielles. Université Paul Sabatier Toulouse 3, 1-236 pp.

Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendlé, J., Grauby, O. & Greenhill-Hooper, M. (2013) Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Physics and Chemistry of Minerals*, **40**, 361–373.

Dumas, A., Martin, F., Micoud, P. & Le Roux, C. (2014a) (En) Method for preparing a composition comprising functionalised mineral particles and corresponding composition - WO 2014/207397 (Fr) Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales fonctionnalisées et composition - FR 2014/051636.

Dumas, A., Martin, F., Micoud, P. & Le Roux, C. (2014b) (En) Method for preparing a composition comprising functionalised silico/germano-metal particles and composition obtained - WO 2014/202920 (Fr) Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules silico/germano-métalliques fonctionnalisées et composition obtenues - FR 2014/051553.

Dumas, A., Claverie, M., Slostowski, C., Aubert, G., Careme, C., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F. & Aymonier, C. (2016) Fast-Geomimicking using Chemistry in Supercritical Water. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 9868–9871.

Endo, T., Nakada, N., Sato, T. & Shimada, M. (1988) Fluorescence of clay-intercalated xanthene dyes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **49**, 1423–1428.

Férey, G., Latroche, M., Serre, C., Millange, F., Loiseau, T. & Percheron-Guégan, A. (2003) Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O_2C–C_6H_4–CO_2) (M = Al^{3+}, Cr^{3+}), MIL-53. *Chem. Commun.*, 2976–2977.

Ferrage, E. (2016) Investigation of the Interlayer Organization of Water and Ions In Smectite from the Combined Use of Diffraction Experiments And Molecular Simulations. a Review of Methodology, Applications, And Perspectives. *Clays and Clay Minerals*, **64**, 348–373.

Ferrage, E., Seine, G., Gaillot, A.-C., Petit, S., De Parseval, P., Boudet, A., Lanson, B., Ferret, J. & Martin, F. (2006) Structure of the {001} talc surface as seen by atomic force microscopy: comparison with X-ray and electron diffraction results. *European Journal of Mineralogy*, **18**, 483–491.

Fiume, M.M., Boyer, I., Bergfeld, W.F., Belsito, D.V., Hill, R.A., Klaassen, C.D., Liebler, D.C., Marks, J.G., Shank, R.C., Slaga, T.J., Snyder, P.W. & Andersen, F.A. (2015) Safety Assessment of Talc as Used in Cosmetics. *International Journal of Toxicology*, **34**, 66S–129S.

Fukushima, Y. & Tani, M. (1995) An organic/inorganic hybrid layered polymer: methacrylate–magnesium (nickel) phyllosilicate. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 241–242.

Gallégo, J.-C., Jaber, M., Miehé-Brendlé, J. & Marichal, C. (2008) Synthesis of new lamellar inorganic–organic talc-like hybrids. *New J. Chem.*, **32**, 407–412.

Gatta, G.D., Merlini, M., Valdrè, G., Liermann, H.-P., Nénert, G., Rothkirch, A., Kahlenberg, V. & Pavese, A. (2013) On the crystal structure and compressional behavior of talc: a mineral of interest in petrology and material science. *Physics and Chemistry of Minerals*, **40**, 145–156.

Grafia, A.L., Castillo, L.A. & Barbosa, S.E. (2014) Use of talc as low-cost clarifier for wastewater. *Water Science and Technology*, **69**, 640–646.

Gruner, J.W. (1934) Crystal structures of talc and pyrophyllite. *Zeitschrift für Kristallographie*, **88**, 412–419.

Gücek, A., Şener, S., Bilgen, S. & Mazmancı, M.A. (2005) Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **286**, 53–60.

Hamza, W., Dammak, N., Hadjltaief, H.B., Eloussaief, M. & Benzina, M. (2018) Sono-assisted adsorption of Cristal Violet dye onto Tunisian Smectite Clay: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **163**, 365–371.

Hazen, R.M. & Ausubel, J.H. (2016) On the nature and significance of rarity in mineralogy. *American Mineralogist*, **101**, 1245–1251.

Jaber, M., Miéhé-Brendlé, J., Delmotte, L. & Le Dred, R. (2005) Formation of organoclays by a one step synthesis. *Solid State Sciences*, **7**, 610–615.

Jackson & West. (1930) The crystal structure of muscovite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 221–227.

Jaynes, W.F. & Bigham, J.M. (1986) Multiple cation-exchange capacity measurements on standard clays using a commercial mechanical extractor. *Clays and Clay Minerals*, **34**, 93–98.

Johannes, W. (1969) An experimental investigation of the system MgO-SiO2-H2O-CO2. *American Journal of Science*, **267**, 1083–1104.

Joncoux-Chabrol, K. (2010) Synthèse et fonctionnalisation de phyllosilicates de types talc: applications à des revêtements sol-gel pour la protection contre la corrosion. PhD Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

José-Yacamán, M., Rendón, L., Arenas, J. & Puche, M.C.S. (1996) Maya blue paint: an ancient nanostructured material. *Science*, **273**, 223–225.

Karakaş, F., Boylu, F., Karaağaçlioğlu, I.E. & Çelik, M.S. (2010) Minerals in paint industry: Talc utilization as an extender material and its effect on paint performance. Pp. 855–865 in.: Proceedings of the XIIth international mineral processing symposium.

Kergosien, G. & Li, C. (2014) Compositions filmogènes comprenant du phyllosilicate synthétique -FR 3 028 752 - A1.

Kowalska, M., Güler, H. & Cocke, D.L. (1994) Interactions of clay minerals with organic pollutants. *Science of the total environment*, **141**, 223–240.

Lambert, J.-F. & Bergaya, F. (2013) Chapter 13.1. - Smectite–Polymer Nanocomposites. Pp. 679–706 in: *Developments in Clay Science*. Elsevier.

Lebre, C. (2007) Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels. PhD Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

Lee, Y.-C., Choi, M., Yang, J.-W. & Shin, H.-J. (2015) Removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by adsorption, precipitation, and alkaline fading using talc: kinetic, thermodynamic, and column feasibility studies. *Desalination and Water Treatment*, **56**, 1918–1928.

Ley, C., Brendlé, J., Walter, A., Jacques, P., Ibrahim, A. & Allonas, X. (2015) On the interaction of triarylmethane dye crystal violet with LAPONITE® clay: using mineral nanoparticles to control the dye photophysics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 16677–16681.

Li, S.-F., Yang, S.-C., Zhao, S.-L., Li, P. & Zhang, J.-H. (2015) Microwave and acid modified talc as adsorbents of methylene blue in aqueous solution. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **80**, 563–574.

Lin, C.-C., Chang, F.-L., Perng, Y.-S. & Yu, S.-T. (2016) Effects of Single and Blended Coating Pigments on the Inkjet Image Quality of Dye Sublimation Transfer Printed Paper: SiO_2, $CaCO_3$, Talc, and Sericite. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2016**, 1–10.

Liu, K., Stadlbauer, W., Zitzenbacher, G., Paulik, C. & Burgstaller, C. (2016) Effects of surface modification of talc on mechanical properties of polypropylene/talc composites. Pp. 120008-1-120008–5 in.: AIP Conference Proceedings.

Lorant, R., Chabrillangeas, M., Jouy, C. & Chiron, M.L. (2016) (En) Cosmetic composition comprising a synthetic phyllosilicate and a polyol and/or a Uv filter - WO 2016083404 (Fr) Composition cosmétique comprenant un phyllosilicate synthétique et un polyol et/ou un filtre UV - FR 3028750 A1 & FR 3028755 A1.

Martin, F., Arseguel, D., Bonino, J.P., Decarreau, A., Ferrage, E., Ferret, J., Grauby, O., Lèbre, C. & Petit, S. (2008c) Method for preparing a synthetic talc composition from a kerolite composition - WO 2008/009801 A2.

Martin, F., Arseguel, D., Bonino, J.P., Decarreau, A., Ferrage, E., Ferret, J., Grauby, O., Lèbre, C. & Petit, S. (2008b) Method for preparing talcose compositions comprising synthetic mineral particles containing silicon, germanium and metal - WO 2008/009799 A2.

Martin, F., Ferret, J., Petit, S., Lèbre, C., Grauby, O., Bonino, J.P., Arseguel, D., Decarreau, A. & Ferrage, E. (2008e) Préparation d'une composition d'un interstratifié TOT-TOT gonflant - FR 2903681 B1.

Martin, F., Micoud, P., Delmotte, L., Marichal, C., Le Dred, R., de Parseval, P., Mari, A., Fortuné, J.P., Salvi, S. & Béziat, D. (1999) The structural formula of talc from the Trimouns deposit, Pyrénées, France. *The Canadian Mineralogist*, **37**, 997–1006.

Martin, F., Bachin, P., Barthes, P., Bonino, J.P., Ferrage, E., Vaillant, S. & Vautrin, W. (2004) Composite material consisting of a metal matrix and talc - WO 2004/0633428 A2.

Martin, F., Bachin, P., Bonino, J.P., Ferrage, E., Vaillant, S. & Vautrin, W. (2006) Matériau composite utilisatble comme revêtement lubrifiant - FR 2848219 B1.

Martin, F., Aymonier, C., Einloft, S., Carême, C., Poirier, M., Claverie, M., Prado, M.A., Dias, G., Quilfen, C., Aubert, G., Micoud, P., Le Roux, C., Salvi, S., Dumas, A. & Féry-Forgues, S. (2019) A review of Ni and Co incorporation during talc synthesis: Applications to crystal chemistry, industrial compounds and natural Ni- and Co-rich ore. *Journal of Geochemical Exploration*, **200**, 27–36.

Martin, G.-A., Renouprez, A., Dalmai-Imelik, G. & Imelik, B. (1970) Synthèse du talc et de l'antigorite de nickel, étude de leur décomposition thermique et de leur réduction en vue d'obtenir des catalyseurs de nickel sur silice. *Journal de Chimie Physique*, **67**, 1149–1160.

Mondo Minerals, B.V. (no date) *Low oil absorption talc for high solids coatings*. Technical Bulletin 1206.

Montdésir, H. (1987) Le système Ni-Mg-Si-H2O entre 25°C et 250°C : mesure des coefficients de partage solide/solution pour le couple Ni/mg : cristallochimie et stabilité des lizardites, talcs, kérolites, et stevensites de synthèse. Université de Paris-Sud, 340 pp.

Odom, I.E. (1984) Smectite clay minerals: properties and uses. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **311**, 391–409.

Ogawa, M., Kawai, R. & Kuroda, K. (1996) Adsorption and aggregation of a cationic cyanine dye on smectites. *The Journal of Physical Chemistry*, **100**, 16218–16221.

Patel, H.A., Sharma, S.K. & Jasra, R.V. (2008) Synthetic talc as a solid base catalyst for condensation of aldehydes and ketones. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **286**, 31–40.

Perdikatsis & Burzlaff. (1981) Strukturverfeinerung am talk Mg3[(OH)2Si4O10]. *Zeitschrift für Kristallographie*, **156**, 177–186.

Poirier, M., Boulingui, J.-E., Mbina Mounguengui, M., Nkoumbou, C., Thomas, F., Cathelineau, M. & Yvon, J. (2019) Mineralogical and crystal-chemical characterization of the talc ore deposit of Minzanzala, Gabon. *Clay Minerals*, **54**, 245–254.

Prado, M.A., Dias, G., Carone, C., Ligabue, R., Dumas, A., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F. & Einloft, S. (2015) Synthetic Ni-talc as filler for producing polyurethane nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, **132**, 41854.

Radoslovich, E.W. & Norrish, K. (1962) The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates: I. Some structural considerations. *American Mineralogist*, **47**, 599–616.

Rasdolovich, E.W. (1961) Surface symmetry and cell dimensions of layer lattice silicates. *Nature*, **191**, 67–68.

Rayner, J.H. & Brown, G. (1973) The crystal structure of talc. *Clays and Clay Minerals*, **21**, 103–114.

Roy, D.M. & Roy, R. (1955) Synthesis and stability of minerals in the system MgO-Al2O3-SiO2-H2O. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, **40**, 147–178.

Roy, R. & Osborn, E.F. (1952) Some simple aids in the hydrothermal investigation of mineral systems. *Economic Geology*, **47**, 717–721.

Rytwo, G. (2008) Clay minerals as an ancient nanotechnology: historical uses of clay organic interactions, and future possible perspectives. *Macla*, **9**, 15–17.

Sánchez del Río, M., Doménech, A., Doménech-Carbó, M.T., Vázquez de Agredos Pascual, M.L., Suárez, M. & García-Romero, E. (2011) Chapter 18 - The Maya Blue Pigment. Pp. 453–481 in: *Developments in Clay Science*. Emilio Galàn, Arieh Singer.

Soriano, M., Sánchez-Marañón, M., Melgosa, M., Gámiz, E. & Delgado, R. (2002) Influence of chemical and mineralogical composition on color for commercial talcs. *Color Research & Application*, **27**, 430–440.

Springinsfeld, F., Arnaud-Sebillotte, L. & Lechaux-Tarbouriech, V. (2016b) (En) Pickering-type emulsion comprising a synthetic phyllosilicate (Fr) Emulsion de type pickering comprenant un phyllosilicate synthétique.

Springinsfeld, F., Jouy, C., Chabrillangeas, M., Arnaud-Sebillotte, L., Lorant, R. & Jager Lezer, N. (2016) (En) Cosmetic composition comprising a synthetic phyllosilicate and an electrolyte and/or a polyelectrolyte (Fr) Composition cosmétique comprenant un phyllosilicate synthétique et un électrolyte et/ou un polyélectrolyte.

Sprynskyy, M., Kowalkowski, T., Tutu, H., Cukrowska, E. & Buszewski, B. (2011) Adsorption performance of talc for uranium removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, **171**, 1185–1193.

Strunz, H. & Nickel, E. (1941) *Strunz Mineralogical Tables. Ninth Edition. Chemical structural mineral classification system*. P. in.: Schweizerbart Sche Vlgsb., 870 pp.

Szczerba, M., Kłapyta, Z. & Kalinichev, A. (2014) Ethylene glycol intercalation in smectites. Molecular dynamics simulation studies. *Applied Clay Science*, **91**–**92**, 87–97.

Tarasevich, Y.I. & Aksenenko, E.V. (2014) Hydrophobicity of talc basal surface. *Colloid Journal*, **76**, 483–489.

Tijero, A., Concepcion Monte, M. & Blanco, A. (2012) Use of talc to control problems associated with dissolved and colloidal material in papermaking. *Tappi Journal*, **2**, 43–51.

Turner, F.J. (1948) *Mineralogical and structural evolution of the metamorphic rocks*. P. in.: Geological Society of America Memoirs, 1-330 pp.

Tuttle, O.F. (1948) A new hydrothermal quenching apparatus. *American Journal of Science*, **246**, 628–635.

Ukrainczyk, L., Bellman, R.A. & Anderson, A.B. (1997) Template synthesis and characterization of layered Al- and Mg-silsesquioxanes. *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 531–539.

Uzumcu, A.T., Guney, O. & Okay, O. (2018) Highly Stretchable DNA/Clay Hydrogels with Self-Healing Ability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 8296–8306.

Weiss, A. (1963) A secret of Chinese porcelain manufacture. *Angewandte Chemie International Edition*, **2**, 697–748.

Wenlei, L., Shanlin, Z., Shuang, C., Jinhui, Z., Ping, L. & Shuangchun, Y. (2014) Adsorptive characteristics of modified talcum powder in removing methylene blue from wastewater. *Chemical Speciation & Bioavailability*, **26**, 167–175.

Whilton, N.T., Burkett, S.L. & Mann, S. (1998) Hybrid lamellar nanocomposites based on organically functionalized magnesium phyllosilicate clays with interlayer reactivity. *Journal of Materials Chemistry*, **8**, 1927–1932.

Whitney, G. & Eberl, D.D. (1982) Mineral paragenesis in a talc-water experimental hydrothermal system. *American Mineralogist*, **67**, 944–949.

Wilkins, R.W.T. & Ito, J. (1967) Infrared spectra of some synthetic talcs. *The American Mineralogist*, **52**, 1649–1661.

Yaghi, O.M., O'Keeffe, M., Ockwig, N.W., Chae, H.K., Eddaoudi, M. & Kim, J. (2003) Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, **423**, 705–714.

Yousfi, M., Livi, S., Dumas, A., Le Roux, C., Crépin-Leblond, J., Greenhill-Hooper, M. & Duchet-Rumeau, J. (2013) Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: Thermal and mechanical properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, **403**, 29–42.

Yousfi, M., Livi, S., Dumas, A., Crépin-Leblond, J., Greenhill-Hooper, M. & Duchet-Rumeau, J. (2014) Compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends using new synthetic nanosized talc fillers: Morphology, thermal, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **131**, 40453.

Yousfi, M., Livi, S., Dumas, A., Crépin-Leblond, J., Greenhill-Hooper, M. & Duchet-Rumeau, J. (2015) Ionic compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends using an ionic liquids/nanotalc filler combination: morphology, thermal and mechanical properties. *RSC Advances*, **5**, 46197–46205.

Zaupa, J., Grafia, A., Castillo, L. & Barbosa, S. (2016) Use of talc as clarifier of liquid efluents. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, **7**, 1–8.

Zvyagin, B.B. (1957) Determination of the structure of celadonite by electron diffraction. *Soviet Physics Crystallography*, **2**, 388–394.

Zvyagin, B.B., Mischenko, K.S. & Soboleva, S.V. (1969) Structure of pyrophyllite and talc in relation to the polytypes of mica-type minerals. *Soviet Physics Crytsallographie*, **13**, 511–515.

CHAPITRE 2 :

METHODES DE CARACTERISATION DU TALC SYNTHETIQUE ET DE SES HYBRIDES

TABLE DES MATIERES

I. La Diffraction des Rayons X 64
1.1. Principe et intérêt 64
1.2. Le talc synthétique : signature DRX 66
a. Contrôle minéralogique 66
b. Contrôle de la cristallinité 67
1.3. Simulation de diffractogrammes 68
1.4. Conditions d'analyses 70
II. Analyse granulométrique 70
2.1. Contrôle de la taille 70
2.2. Conditions d'analyses 71
III. Les microscopies 72
3.1. Microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET) 72
3.2. Microscopie de fluorescence 73
IV. La Spectroscopie Proche-Infrarouge 73
4.1. Principe et intérêt 73
4.2. Le talc synthétique : signature PIR 74
4.3. Investigations 75
4.4. Conditions d'analyses 76
V. La Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du solide 76
5.1. Principe et intérêt 76
a. Principe général 77
b. Rotation à l'angle magique 78
5.2. Le talc synthétique : signature RMN 79
a. RMN ^{29}Si 79
b. RMN ^{1}H 81
5.3. Investigations 82
a. Recherche des mécanismes d'adsorption 82

b. Nouvelle étude cristallochimique du talc synthétique 83
5.4. Conditions d'analyses 84
VI. La Spectroscopie d'Absorption X 85
6.1. Principe et intérêt 85
a. Principe général 85
b. Traitement du signal 87
6.2. Le talc synthétique : signature XAS 89
a. Région XANES 89
b. Région EXAFS 91
6.3. Investigations 93
6.4. Conditions d'analyses 94
a. Préparation des échantillons 94
b. Expériences au seuil K du Mg 94
c. Expériences au seuil K du Si 95
VII. Conclusions 95
VIII. Références 97

Ce chapitre vise à présenter succinctement les différentes techniques analytiques qui ont été employées au cours de cette thèse afin de donner au lecteur toutes les clés permettant de lire et de comprendre les résultats qui seront présentés dans la suite de ce manuscrit. Ce chapitre montre notamment comment les caractéristiques physico-chimiques (hydrophilie, pureté minéralogique et chimique) et structurales (taille submicronique) du talc synthétique sont dévoilées par ces différents outils, et comment ceux-ci ont été mis à profit pour mener à bien notre quête en matière de compréhension des phénomènes d'adsorption, et de caractérisation précise de la cristallochimie du talc synthétique.

I. LA DIFFRACTION DES RAYONS X

1.1. Principe et intérêt

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique communément utilisée en géologie pour identifier les différentes phases minérales présentes au sein d'un échantillon de roche. Cette identification passe par l'analyse d'un diffractogramme, dont les différentes raies sont caractéristiques d'une structure minérale. Plus le minéral est cristallin, plus les raies de diffraction sont fines et intenses du fait de la périodicité cristalline. Au contraire, moins le minéral est cristallin, plus les raies sont larges et peu intenses du fait du manque de périodicité des atomes entre eux. Les matériaux amorphes ne diffractent donc pas du fait de l'absence d'ordre structural (aucune raie n'est nettement observée, un dôme très large souvent apparaît).

Le processus de diffraction est issu de l'interaction entre une source de rayons X et un échantillon minéral (Figure 1). Les rayons X sont produits par un filament chauffé sous haute tension qui provoque l'excitation et l'éjection d'électrons sur une anode généralement de cuivre ou de cobalt. La désexcitation de ces électrons produit un rayonnement polychromatique qui est filtré pour ne laisser passer qu'un rayonnement monochromatique. Ces rayons interagissent alors avec le minéral dont les atomes vont les réémettre dans différentes directions avec une énergie similaire au faisceau initial (diffusion élastique). Un réseau diffracté est ainsi formé. En fonction de la structure cristalline du minéral, certaines directions seront néanmoins privilégiées, et les ondes issues de certains plans spécifiques interféreront entre elles d'une manière constructive pour générer des pics de diffraction. Les autres ondes qui sont réémises dans d'autres directions aléatoires ne produiront quant à elles aucune raie de diffraction puisqu'elles sont en opposition de phase, interfèrent de manière destructive, et génèrent le bruit de fond du diffractogramme. De manière générale, les interférences d'onde sont constructives uniquement si la loi de Bragg est vérifiée. Cette loi s'écrit de la manière suivante : $2d \sin(\theta) = n\lambda$; où d représente la distance inter-réticulaire (distance séparant deux plans successifs de la même famille), θ l'angle de diffraction, n un entier appelé nombre de diffraction, et λ la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident (λ_{Cu} = 1.5418 Å).

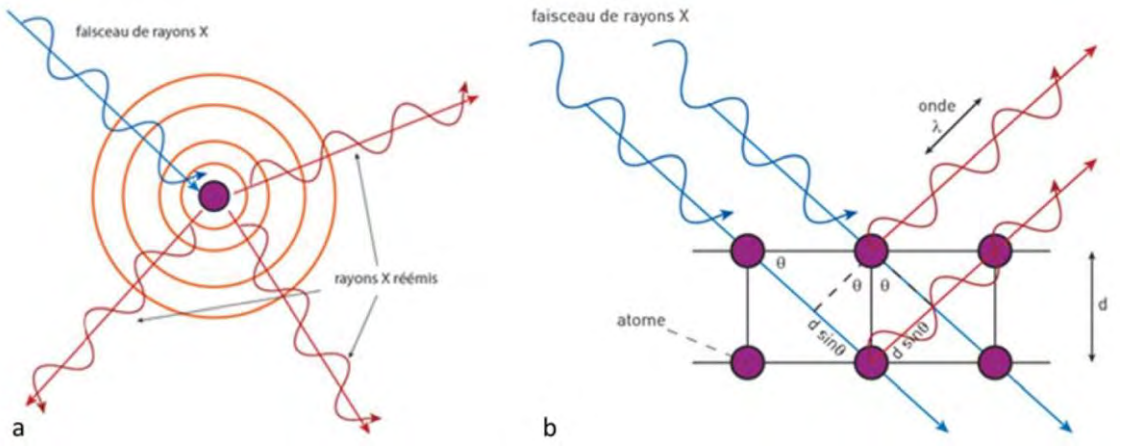


Figure 1 : Principe de la diffraction des rayons X avec a) la formation d'un réseau diffracté et b) l'interférence d'ondes constructive par deux plan atomiques.

Dans le cas des phyllosilicates, les plans {hkl} qui génèrent les raies les plus intenses sur les diffractogrammes sont les plans {00l}, qui définissent les plans les plus développés chez ces minéraux (à savoir leurs surfaces basales). L'analyse du premier pic (raie (001)) est particulièrement intéressante car sa position permet de connaître la distance qui sépare deux feuillets adjacents (distance inter-réticulaire). Un décalage de cette raie entre un échantillon standard et un même échantillon modifié renseignera donc sur une modification de la distance entre deux feuillets, donc sur une modification de l'épaisseur de l'espace interfoliaire qui, par exemple, peut se produire lorsque des composés s'intercalent à l'intérieur (e.g. gonflement des smectites par hydratation des cations compensateurs : intercalation d'eau).

La DRX est ainsi un outil efficace pour confirmer la nature d'un minéral, et obtenir des informations sur l'espacement entre deux feuillets chez les phyllosilicates. Dans le cas du talc naturel, celui-ci se reconnaît par la présence de plusieurs raies de diffractions positionnées à des emplacements bien précis (Figure 2), ainsi que par un comportement non gonflant même après traitement à l'éthylène glycol. Le fichier JCPDS permettant l'indexation des raies de diffraction du talc est présenté ci-dessous.

13-0558 Wavelength= 1.5418

Mg3Si4O10(OH)2

Magnesium Silicate Hydroxide

Talc-2M

Rad.: CuKa λ: 1.5418 Filter: d-sp:

Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: Stemple, Brindley, J. Am. Ceram. Soc., 43, 34 (1960)

Sys.: Monoclinic S.G.: C2/c (15)

a: 5.287 b: 9.158 c: 18.95 A: 0.5773 C: 2.0692

α: β: 99.5 γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 2.784 Dm: 2.580 SS/FOM: F_{30} = 2(0.053 , 300)

εα: 1.5445(5) ηωβ: 1.5915(2) εγ: 1.5945(5) Sign: - 2V: 0-3(°

Ref: Deer, W., Howie, R., Zussman, J., Rock Forming Minerals, 3, 121 (1962)

Color: Colorless, white, green, brown
Specimen from Manchuria, China. CAS #: 14807-96-6.
Magnesite removed on purification. Talc group, trioctahedral subgroup. C.D. Cell: a=18.814, b=9.158, c=5.287, β=96.59, a/b=2.0544, c/b=0.5773, S.G.=A2/a(15).
* Enhanced by orientation.
PSC: mC84. To replace 3-881. Mwt: 379.27. Volume[CD]: 904.94.

d(A)	Int	h	k	l
9.34	100	0	0	2
4.66	90	0	0	4
4.55	30	$\bar{1}$	1	1
3.51	4	$\bar{1}$	1	4
3.43	1	1	1	3
3.116	100	0	0	6
2.892	1	0	2	5
2.629	12	$\bar{2}$	0	2
2.595	30	$\bar{1}$	3	2
2.476	65	1	3	2
2.335	16	0	0	8
2.212	20	2	2	1
2.196	10	$\bar{2}$	0	6
2.122	8	2	0	4
2.103	20	$\bar{1}$	3	6
1.930	6b	2	2	4
1.870	40	0	0	10
1.725	2	$\bar{2}$	4	2
1.682	20b	1	5	2
1.557	20	0	0	12
1.527	40	0	6	0
1.509	10	3	3	0
1.460	8b	3	3	2
1.406	16	3	1	6
1.394	20	$\bar{1}$	3	12
1.336	16	3	3	5
1.318	10	2	4	8
1.297	10b	$\bar{2}$	6	4
1.269	10	1	7	0
1.169	6	$\bar{3}$	5	8

Figure 2 : Ficher JCPDS du talc naturel.

1.2. Le talc synthétique : signature DRX

a. Contrôle minéralogique

Dans cette thèse, la DRX a été utilisée comme outil de routine pour contrôler la minéralogie des produits synthétisés, et pour prévenir de toute éventuelle erreur réalisée lors du protocole de synthèse. Tous les échantillons fabriqués ont donc été contrôlés systématiquement par DRX. Un résultat typique obtenu sur un talc d'1 jour de synthèse est présenté en Figure 3, et est comparé à celui d'un talc naturel. La position similaire des raies de diffraction confirme la nature minéralogique de l'échantillon. La différence d'intensité des deux signaux provient de la plus faible cristallinité de l'échantillon synthétique du fait de sa formation accélérée. Une autre observation importante à noter, est le léger décalage qui existe entre les raies {00l} du talc synthétique et celles du talc naturel. Ce décalage qui se produit vers les bas angles, est observé systématiquement sur tous les échantillons synthétiques (plus grand d). Il devrait donc indiquer, en théorie, que les feuillets des particules de talc synthétique sont plus espacés les uns des autres que ceux des particules de talc naturel. Nous verrons néanmoins par la suite que cette affirmation n'est pas forcément vraie pour des échantillons de taille nanométrique car la position de la raie (001) dépend aussi fortement du nombre de feuillets empilés.

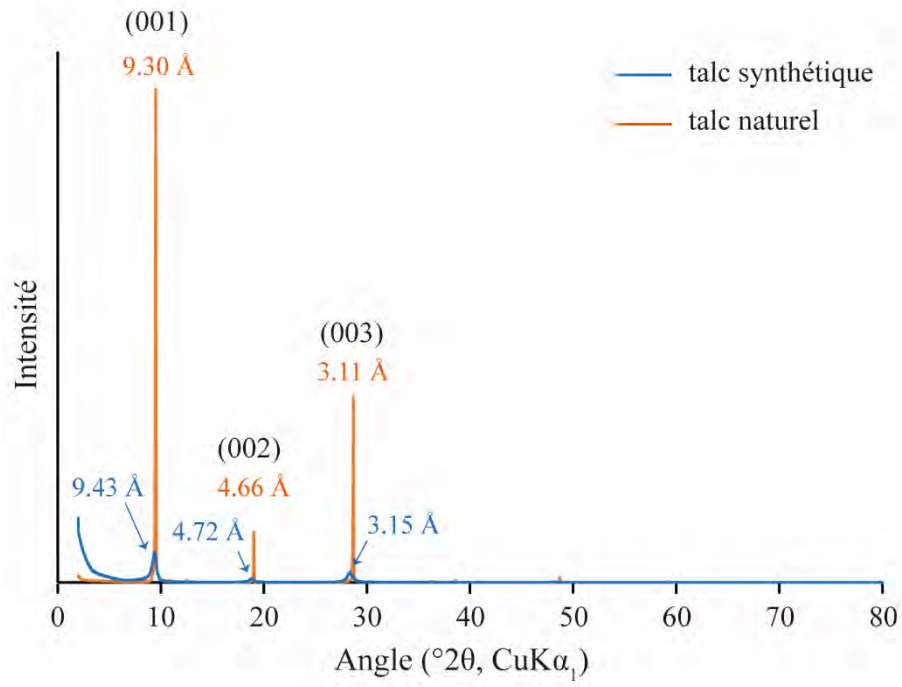


Figure 3 : Diffractogramme sur poudre désorientée d'un talc naturel et synthétique.

b. Contrôle de la cristallinité

En plus d'apporter un contrôle minéralogique, l'analyse des diffractogrammes permet d'évaluer la cristallinité des échantillons par inspection des raies (001) et (003). La célèbre formule de Scherrer permet en effet par une simple équation, de relier la largeur à mi-hauteur des pics ainsi que leur position à la cristallinité de l'échantillon, ou plus précisément à la taille de son domaine cohérent (CSC) :

$$L = \frac{0.91 \times \lambda}{B \times \cos\theta}$$

avec L la lamellarité c'est-à-dire la taille du domaine cohérent (Å), λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X (Å), B la largeur à mi-hauteur du pic {00l} considéré (rad) et θ l'angle de diffraction.

Cette CSC est intéressante à calculer car elle peut être apparentée, dans le cas d'un cristal parfait, à la taille moyenne des particules suivant l'axe d'empilement c*. Cependant, dans le cas de minéraux qui présentent des défauts d'empilements au sein des particules (translation ou rotation des feuillets dans le plan (ab)), la CSC s'apparente plutôt au nombre moyen de feuillets empilés sans défauts majeurs suivant l'axe c*, et sous-estime donc la taille réelle des particules.

Bien que la formule de Scherrer soit très utile pour estimer la taille « sans défaut » des particules, elle doit néanmoins être employée avec grande précaution, surtout dans le cas de l'analyse d'échantillons nanométriques faiblement empilés, car ces derniers ont une raie (001) qui est sensiblement dépendante du facteur de Lorentz-Polarisation. Ce dernier, qui entre dans le calcul des signaux de DRX, a pour conséquence de modifier la largeur et/ou la position de la raie (001), ce qui peut fausser les valeurs de

CSC mesurées. Ainsi, des particules constituées de très peu de feuillets empilés présentent une raie (001) « anormalement » décalées vers les bas angles par rapport à celle obtenue sur des particules de plus grande CSC. Cela a notamment été observé par Dumas, 2013 sur des diffractogrammes de talc simulés en ne faisant varier que la taille du domaine cohérent (Figure 4). La valeur de la raie (001) lue sur des échantillons peu empilés (e.g. nanométriques) peut donc ne pas refléter exactement la distance entre deux feuillets adjacents.

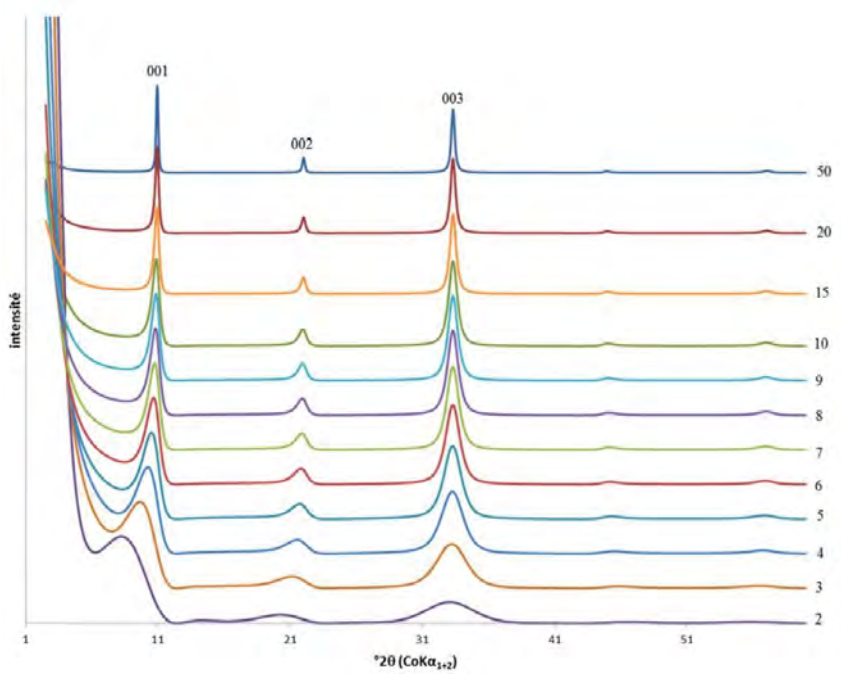


Figure 4 : Diffractogrammes de talc obtenus pour différentes tailles de domaines cohérents variant de 2 à 50 (Dumas, 2013).

Malgré tout, la formule de Scherrer permet de rendre compte de la différence de cristallinité qui existe entre plusieurs échantillons, même si les valeurs mesurées ne sont pas exactes. Par exemple, les échantillons présentés sur la Figure 3 présentent environ 247 feuillets empilés pour le talc naturel et uniquement 25 feuillets empilés pour le talc synthétique.

1.3. Simulation de diffractogrammes

Comme énoncé précédemment, deux mécanismes peuvent être à l'origine d'un décalage de la raie (001) vers les bas angles :

- Une diminution de la taille du domaine cohérent (CSC) : il y a moins de feuillets empilés (perte de cristallinité).
- Une augmentation de l'espacement entre deux feuillets adjacents : il y a gonflement ou intercalation de composés dans l'espace interfoliaire.

Ces deux possibilités sont quelque peu problématiques car elles sont impossibles à discerner l'une de l'autre par la simple visualisation des diffractogrammes. Cela peut donc conduire à une mauvaise interprétation des décalages en DRX observés si le diagnostic est posé trop rapidement. Pour contrer cela, il est possible de simuler théoriquement des diffractogrammes afin de savoir si le décalage des raies observé s'explique uniquement par une simple diminution de la taille des domaines cohérents, ou si un réel gonflement (ou intercalation) des feuillets a bel et bien lieu. La Figure 5 ci-dessous compare un diffractogramme expérimental à celui d'un diffractogramme simulé. Dans ce modèle, seule la taille de la CSC a été modifiée pour que le diffractogramme simulé s'ajuste au mieux avec l'expérimental. La position de la raie (001) lue expérimentalement est donc entièrement dépendante de la CSC (il n'y a pas augmentation de la distance inter-réticulaire). Par contre, si la modification de la valeur de la CSC ne suffit pas à ajuster au mieux le diffractogramme avec l'expérimental, alors un facteur externe, comme un gonflement ou une intercalation dans l'interfoliaire, doit être envisagé.

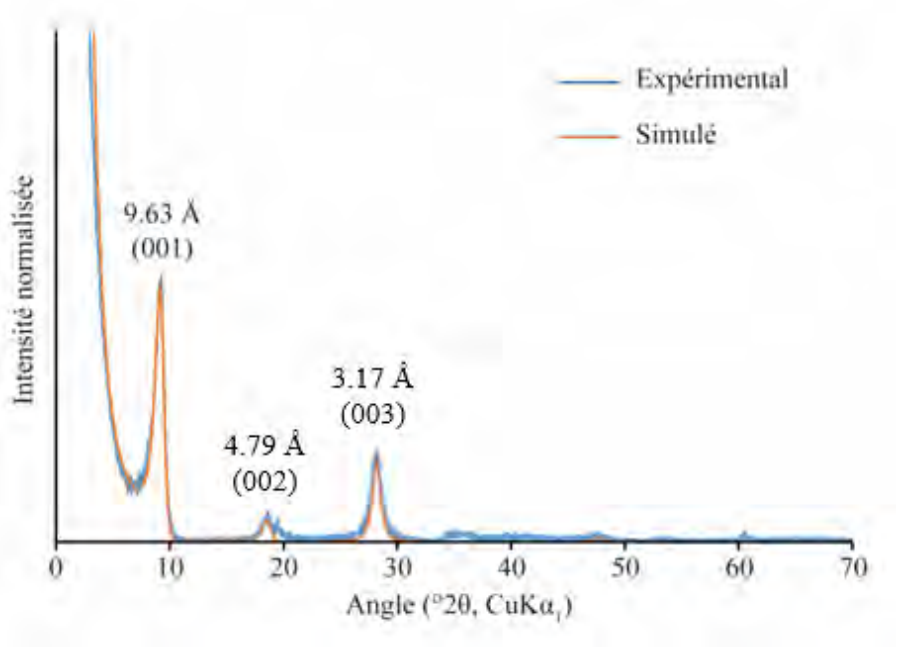


Figure 5 : Comparaison d'un diffractogramme expérimental et théorique d'un échantillon de talc synthétique.

De ce fait, dans cette thèse, des diffractogrammes ont été simulés afin d'interpréter correctement les décalages qui ont été observés sur les raies (001) dans certaines expériences. La simulation a été réalisée à partir de la méthodologie de Ferrage, 2016, en construisant pas à pas une fonction d'intensité totale de diffraction en fonction de l'angle θ :

$$I(\theta) = [G(\theta)]^2 . \phi(\theta) . Lp(\theta)$$

Avec $[G(\theta)]^2$ le facteur de structure, $\phi(\theta)$.la fonction d'interférence, et $Lp(\theta)$ le facteur de Lorentz-polarisation.

Les différents paramètres ayant été utilisés pour calculer la fonction I(θ) pour une structure de type talc sont répertoriés ci-dessous; avec a_i, b_i et c les paramètres de diffusion atomique de rayons X des atomes (Waaszmaier and Kirfel, 1995), B_n le facteur de Debye-Waller de l'atome n (en $Å^2$), P_n la quantité d'atome n, et Z_n la coordonnée absolue selon Z de l'atome n.

Tableau 1 : Paramètres structuraux utilisés pour calculer le diffractogramme d'un talc.

	Si	Mg	O		H
a1	5.275329	4.708971	2.960427		0.413048
a2	3.191038	1.194814	2.508818		0.294953
a3	1.511514	1.558157	0.637853		0.187491
a4	1.356849	1.170413	0.722838		0.080701
a5	2.519114	3.239403	1.142756		0.023736
c	0.145073	0.126842	0.027014		0.000049
b1	2.631338	4.875207	14.182259		15.569946
b2	33.730728	108.506081	5.936858		32.398468
b3	0.081119	0.111516	0.112726		5.711404
b4	86.288643	48.2924081	34.958481		61.889874
b5	1.170087	1.928171	0.39024		1.334118
B_n	1.5	1.5	2		2
P_n	4	3	O tet 6	O oct 6	2
Z_n	2.7	0	3.27	1.06	1.06

1.4. Conditions d'analyses

Tous les diffractogrammes présentés dans ce manuscrit ont été acquis sur des poudres désorientées avec un diffractomètre Bruker D2 Phaser opérant sous la radiation $K\alpha_1$ du cuivre (λ=1.5418). Les analyses ont été réalisées sur une gamme de 0-80°2θ, avec un pas de 0.02°2θ et un temps d'acquisition de 0.5 secondes par pas.

II. ANALYSE GRANULOMETRIQUE

2.1. Contrôle de la taille

Des analyses granulométriques (DLS) ont été réalisées sur les échantillons synthétiques afin de déterminer la taille des particules. Contrairement à la DRX, les mesures sont ici effectuées directement sur le gel colloïdal et non pas sur les poudres, qui ont été probablement agglomérées lors du séchage.

Les mesures DLS effectuent une mesure du rayon hydrodynamique des particules qui équivaut à la taille des particules et de leurs couches d'hydratation. Les mesures ne sont donc pas exactes, surtout que le logiciel se base sur une forme sphérique des particules qui n'est absolument pas représentative de leur forme plaquettaire. Néanmoins, cette approche permet tout de même de se rapprocher de leur taille réelle et permet d'observer des tendances d'un échantillon à un autre. Notons que pour l'analyse de particules nanométriques, la valeur de la taille mesurée par DLS se rapproche de la valeur de la CSC mesurée par DRX du fait du faible nombre de feuillets empilés dans les particules.

Un exemple d'analyse granulométrique obtenu sur un talc synthétique est présenté ci-dessous (Figure 6). Le résultat peut être exprimé en nombre de particules ou en volume de particules. Dans le cas présent, à savoir un talc P3 de 6 heures de synthèse, les particules présentent une taille moyenne d'environ 19 nm. L'analyse en volume permet d'identifier une deuxième population très minoritaire à 188 nm.

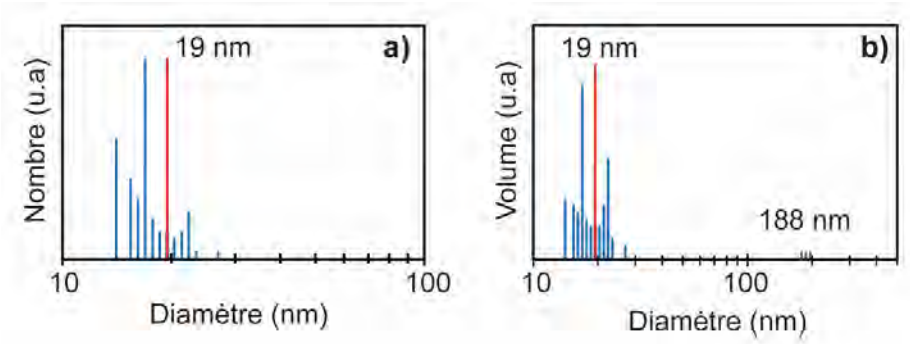


Figure 6 : Analyse granulométrique a) en nombre, b) en volume de particule d'un talc synthétique de 6 heures de synthèse (en rouge : la moyenne de l'analyse statistique; en bleu : les différentes acquisitions).

D'après Dumas *et al.*, 2013 qui ont travaillé sur des échantillons de talc synthétique de différentes durées de synthèse (de 1 heure à 2 mois), un traitement hydrothermal prolongé augmente la taille des particules de quelques dizaines de nanomètres à plus d'un micron. Par ailleurs, plus le temps de synthèse augmente, plus la dispersion des valeurs autour de la moyenne s'élargit. Un échantillon d'un mois de synthèse présente donc des particules de tailles très variées, allant du nanomètre au micromètre, avec toujours deux populations de particules dont la seconde est plus grande et majoritaire.

2.2. Conditions d'analyses

Les analyses granulométriques ont été réalisées par diffusion dynamique de la lumière (ou DLS) au sein du laboratoire GET de Toulouse, sur un granulomètre Cordouan Technology Vasco-2 spécialisé dans l'analyse de particules nanométriques. Pour chaque analyse, 0.5 g de talc synthétique ont été dispersés dans 20 mL d'eau distillée sous agitation magnétique et ultrasons pendant 1 min. Les acquisitions ont été enregistrées en mode statistique afin d'obtenir des informations sur la distribution

de taille des particules autour de la moyenne. L'algorithme d'inversion de Padé-Laplace a été utilisé pour traduire les résultats en termes de taille de particule. Chaque analyse statistique a consisté à mesurer 20 acquisitions d'1 min, qui ont ensuite été traitées une par une afin de supprimer les analyses défaillantes.

Dans cette thèse, les analyses granulométriques ont permis de contrôler systématiquement la taille des particules des échantillons étudiés, et d'observer de possibles phénomènes d'agglomération notamment sur les échantillons hybrides.

III. LES MICROSCOPIES

3.1. Microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET)

Les techniques de microscopies électroniques à balayage et à transmission sont très puissantes pour visualiser à une échelle très locale la topographie de surface de divers matériaux. Dans le cadre de notre étude, ces analyses ont permis d'observer la taille et la forme des particules de talc, et ont permis de mettre en évidence des nanoparticules métalliques adsorbées à la surface du minéral.

Les analyses MEB ont été réalisées au Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing de Toulouse sur un appareil MEB-FEG-JEOL JSM 7800F. Les échantillons ont été préparés sous forme de poudres finement broyées et métallisées au carbone. Les images ont été enregistrées en mode de détection d'électrons secondaires ou en mode d'électrons rétrodiffusés selon les informations recherchées. Les images MET ont quant à elles été enregistrées au CINaM de l'Université d'Aix-Marseille sur un appareil MET JEOL 2011. Les échantillons ont été utilisés sous forme de gel et préparés avec la technique de dépôt goutte sur une grille de nickel.

Des exemples d'images MEB et MET obtenus sur certains de nos échantillons sont fournis ci-dessous (Figure 7).

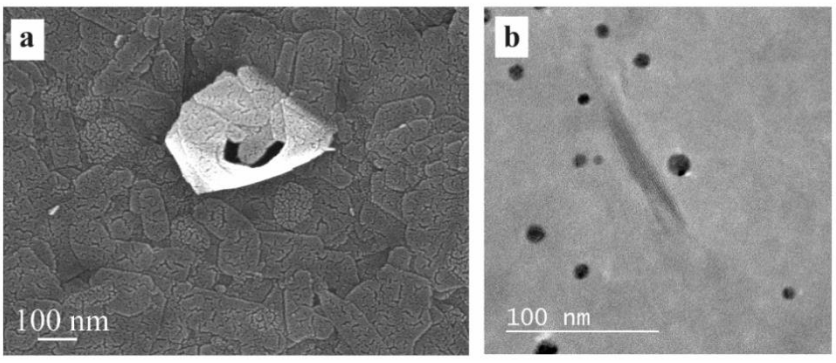


Figure 7 : Images obtenues a) par MEB sur échantillon de talc synthétique d'1 jour de synthèse et b) par MET sur un talc fonctionnalisé avec des nanoparticules d'or.

3.2. Microscopie de fluorescence

Dans le cadre de l'étude d'hybrides « organiques-inorganiques » à base de talc synthétique et de composés fluorescents, la microscopie de fluorescence est apparue comme un outil essentiel pour visualiser et localiser l'adsorption à la surface du minéral. Cette étude n'a cependant pas été réalisée directement sur le talc synthétique du fait de la trop faible résolution du microscope pour observer des échantillons d'une taille nanométrique. Les analyses se sont donc portées sur des échantillons de talc naturel chargés en composés fluorescents.

Contrairement aux microscopies électroniques présentées précédemment, la microscopie de fluorescence est une microscopie optique qui vise à éclairer un échantillon avec un rayonnement monochromatique (laser ou lumière blanche filtrée à la longueur d'onde souhaitée), dont la longueur d'onde excite les composés fluorescents présents dans l'échantillon. A la suite de cette excitation, ces composés émettent un rayonnement à une plus grande longueur d'onde qui est alors observée à travers le microscope.

Les analyses de microscopie de fluorescence ont ainsi été réalisées au laboratoire SPCMIB de Toulouse sous une longueur d'onde d'excitation de 530 nm. L'image présentée en Figure 8 correspond à un talc naturel fonctionnalisé avec le colorant fluorescent « Rhodamine B ».

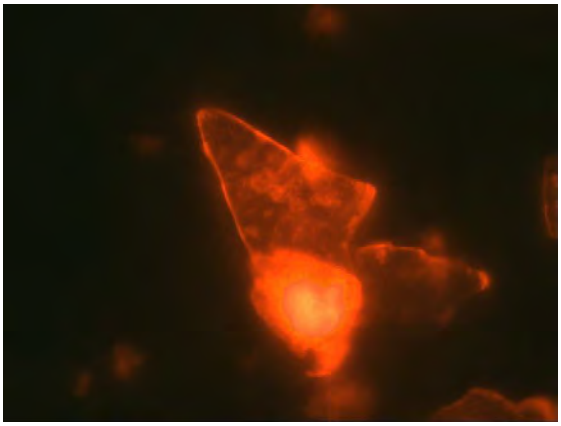


Figure 8 : Image obtenue par microscopie de fluorescence d'un hybride « talc naturel – Rhodamine B » (λexc = 530 nm).

IV. LA SPECTROSCOPIE PROCHE-INFRAROUGE

4.1. Principe et intérêt

La spectroscopie proche infrarouge (PIR) est une technique d'analyse non destructive qui fournit des informations sur la chimie et la structure moléculaire des matériaux. Son principe est le suivant : tous les atomes qui composent la structure d'un minéral sont reliés par des liaisons chimiques vibrant à une certaine fréquence, dépendante de la force et de la nature des atomes engagés dans la liaison.

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence balaye le domaine du proche infrarouge, à savoir sur une gamme comprise entre 11000 et 4000 cm^{-1} (soit une longueur d'onde variant entre 900 et 2500 nm). Lorsque la fréquence du rayonnement incident correspond à la fréquence de vibration d'un des groupements chimiques du minéral, il se produit un phénomène d'absorption, c'est-à-dire que le groupement chimique en question absorbe l'énergie du rayonnement incident. Cette absorption se matérialise par l'apparition d'un pic d'absorption sur le spectre proche infrarouge.

Le spectre PIR se compose donc d'une multitude de pics d'absorption dont chacun est généré par l'absorption de l'énergie du rayonnement incident par un groupement moléculaire à une fréquence donnée, caractéristique de la structure du minéral. En plus d'apporter des informations sur la chimie et la structure locale du minéral, cette technique présente aussi l'avantage d'être rapide à mettre en œuvre, d'être peu onéreuse, et de nécessiter très peu de préparation (broyage uniquement). Cette technique est également quantitative, c'est-à-dire que l'intensité des pics d'absorption observés est directement liée à la proportion des groupements chimiques à l'origine de ces pics. Elle est donc extrêmement utile pour suivre l'évolution de groupements chimiques d'intérêts d'un échantillon à un autre. Pour finir, elle permet de mettre en évidence des substitutions chimiques en couches octaédriques ou tétraédriques par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption sur le spectre proche-infrarouge des phyllosilicates, caractéristique des éléments substitutifs.

4.2. Le talc synthétique : signature PIR

L'analyse du spectre proche infrarouge du talc synthétique est très utile pour révéler les caractéristiques physico-chimiques du minéral. Ceci a été démontré par Dumas *et al.*, 2013 qui ont mis en évidence plusieurs signaux spécifiques en travaillant sur des échantillons d'une durée de synthèse croissante. Les principales caractéristiques PIR du talc synthétique sont les suivantes :

- 7185 cm^{-1} : bande de vibration des groupements Mg_3OH de la couche octaédrique. Cette bande est moins intense que dans le cas du talc naturel du fait du plus faible développement des particules dans le plan (ab).
- 7200 et 7230 cm^{-1} : bandes de vibrations des groupements de bordure SiOH et MgOH. Ces bandes sont révélées par déconvolution du spectre dans la région de 6000 à 8000 cm^{-1}. Elles sont absentes dans le cas du talc naturel car noyées dans la bande Mg_3OH.
- 7150 cm^{-1} : bande de vibration liée à l'eau adsorbée sur les bordures des nanoparticules de talc. Cette bande témoigne du caractère hydrophile du talc synthétique.

Ces quatre bandes, dont les groupements SiOH et MgOH de bordures, ont été confirmées plus tard par Blanchard *et al.*, 2018 qui ont travaillé sur la simulation de spectres d'absorption IR en établissant des calculs DFT de modèles structuraux de surface de particules de talc (article sur lequel j'ai travaillé et qui est présenté en annexe). Ils ont également mis à jour d'autres contributions de bordure

dans la région de 6600 à 7150 cm^{-1}, qui sont de type SiOH, $MgOH_2$ et MgSiOH. Le récapitulatif des connaissances actuelles en matière d'attribution de bandes PIR du talc synthétique est exposé dans la Figure 9. Le spectre d'un talc synthétique de 6 heures de synthèse est comparé à celui du talc naturel. Celui-ci montre notamment une bande d'absorption à 7156 cm^{-1} qui est liée à la présence de substitutions de Fe dans la couche octaédrique. Cette bande n'apparaît pas dans le talc synthétique du fait de sa pureté chimique.

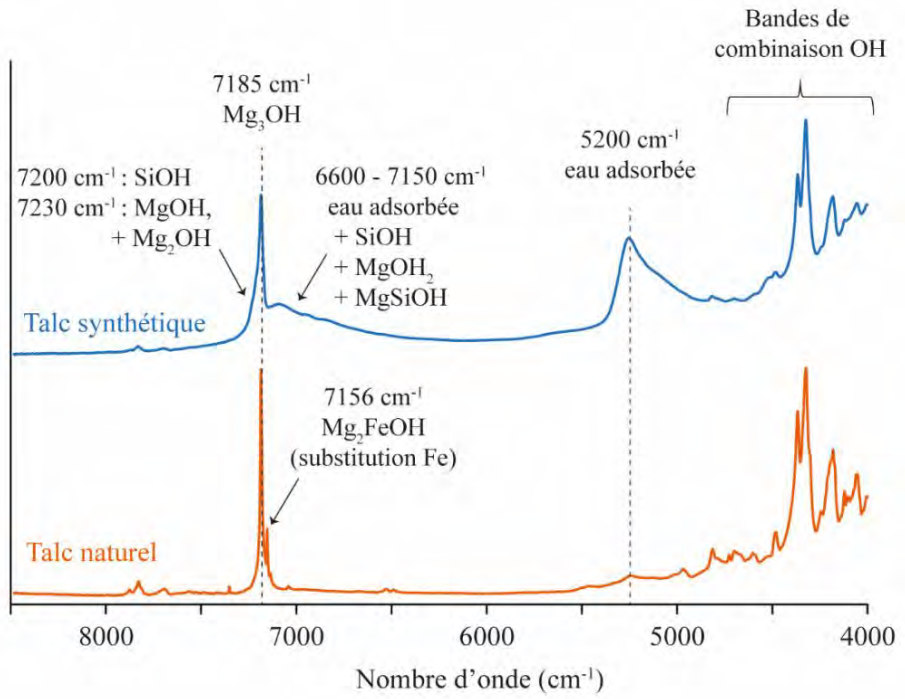


Figure 9 : Comparaison du spectre proche infrarouge du talc naturel et du talc synthétique avec attribution des différentes bandes en termes d'environnements chimiques.

4.3. Investigations

La spectroscopie proche infrarouge a été utilisée dans cette thèse pour deux raisons principales. Tout d'abord, elle a servi comme outil systématique pour contrôler la chimie et la cristallinité des particules de talc synthétique en s'assurant que toutes les bandes de vibration caractéristiques du minéral étaient bien retrouvées. Par ailleurs, elle a permis d'évaluer le rôle des groupements OH de bordure dans l'adsorption de composés organiques ou inorganiques à la surface des nanoparticules de talc en surveillant l'intensité et l'aire des bandes SiOH et MgOH (et/ou Mg_2OH) localisées à 7200 et 7230 cm^{-1}. La région comprise 6600 et 7150 cm^{-1} a quant à elle été écartée du fait de l'influence de l'eau adsorbée qui complexifie le signal dans cette zone. La Figure 10 ci-dessous représente le spectre proche infrarouge déconvolué d'un talc synthétique dans la région 6000 – 8000 cm^{-1} qui laisse apparaître les deux bandes d'intérêt de signaux de bordure (Dumas *et al.*, 2013).

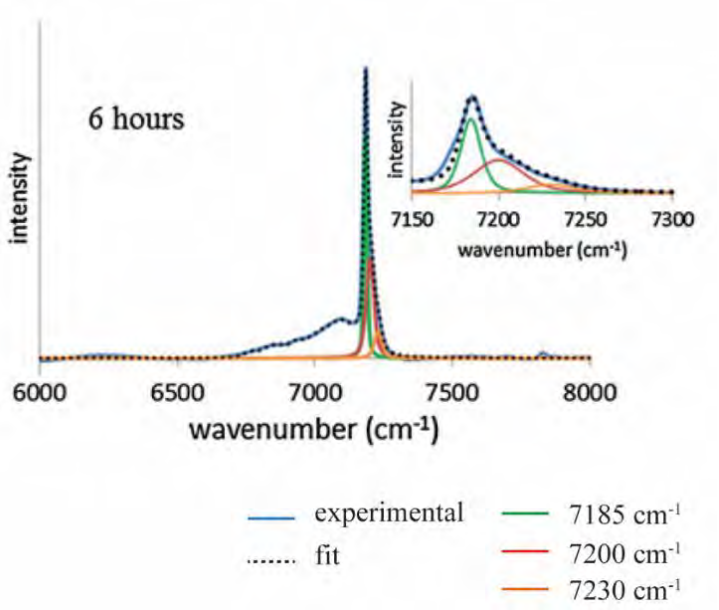


Figure 10 : Déconvolution du spectre proche infrarouge d'un talc synthétique (6 heures de synthèse) dans la région 6000 – 8000 cm^{-1} et mise en évidence des signaux de bordure à 7200 cm^{-1} (SiOH) et 7230 cm^{-1} (MgOH) (Dumas *et al.*, 2013).

4.4. Conditions d'analyses

Les analyses de spectroscopie proche infrarouge ont été réalisées à l'Institut de Chimie de Toulouse avec un spectromètre Thermo-Nicolet FTIR équipé d'une sphère intégrante et d'un détecteur IngaAs. Les échantillons ont été préparés sous forme de poudres finement broyées au mortier, puis diluées dans de l'eau distillée dans une cuve en quartz. Les spectres de réflexion diffuse ont été enregistrés entre 4000 et 10000 cm^{-1} à une résolution de 4 cm^{-1}. 32 scans ont été enregistrés et moyennés pour chaque échantillon.

V. LA SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU SOLIDE

5.1. Principe et intérêt

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique analytique non destructive qui permet de déterminer à l'échelle locale la structure d'un matériau, par analyse de l'environnement chimique d'un noyau atomique d'intérêt. Cet outil peut s'appliquer sur une multitude de noyaux comme le ^{1}H, le ^{29}Si ou le ^{23}Na, et présente l'avantage d'être adapté aussi bien à des composés liquides qu'à des matériaux solides. Le principe de production du signal RMN n'est pas des plus simples, mais mérite néanmoins d'être décrit dans ce manuscrit car une grande partie de ce travail de thèse a visé à comprendre et à déchiffrer les informations lues sur le spectre RMN du talc synthétique.

a. Principe général

Tous les atomes sont constitués d'un noyau autour duquel gravite un nuage électronique. Ces noyaux se caractérisent par une certaine masse, une certaine charge, mais aussi par un spin nucléaire $\vec{I}$ qui permet aux protons et aux neutrons d'acquérir une aimantation microscopique. Les noyaux atomiques qui détiennent un spin nucléaire non nul présentent donc des propriétés magnétiques qui peuvent être analysées par spectroscopie RMN, et qui peuvent fournir des informations sur l'environnement structural du noyau sondé.

Puisque la spectroscopie RMN ne peut mesurer directement les spins nucléaires, l'analyse RMN porte en réalité sur l'enregistrement de leurs moments magnétiques respectifs $\vec{\mu}$, qui sont plus facilement détectables. Pour cela, un champ magnétique statique $\overrightarrow{B_0}$ est appliqué afin d'orienter les moments magnétiques $\vec{\mu}$ des particules dans une direction parallèle à celui-ci. Certains d'entre eux seront néanmoins orientés dans un sens identique au champ (configuration plus stable), tandis que d'autres seront orientés dans un sens opposé (configuration moins stable). Ces écarts de stabilité engendrent alors l'apparition d'une distribution inhomogène des moments magnétiques sur plusieurs niveaux d'énergie, où les niveaux les plus stables sont statistiquement plus peuplés que les niveaux les moins stables. Cette orientation majoritaire génère alors l'apparition d'une aimantation macroscopique résultante notée $\overrightarrow{M_0}$, qui est alignée dans le même sens que $\overrightarrow{B_0}$, qui précesse autour de cet axe, et qui contient toutes les informations structurales sur l'environnement proche du noyau sondé (^{1}H par exemple).

Afin d'observer le signal RMN, une autre étape consiste alors à désaligner l'aimantation macroscopique $\overrightarrow{M_0}$ du champ $\overrightarrow{B_0}$, sans quoi les informations contenues dans celle-ci seront confondues. Pour cela, une onde électromagnétique radiofréquencée (RF) de champ $\overrightarrow{B_1}$ est appliquée pendant une courte période afin de faire basculer l'aimantation $\overrightarrow{M_0}$ à un angle de 90° de $\overrightarrow{B_0}$. L'onde RF est choisie de telle sorte que sa fréquence soit égale à la fréquence de Larmor du noyau sondé (fréquence de rotation des moments de spin du noyau lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$). A l'arrêt de cette impulsion RF, l'aimantation $\overrightarrow{M_0}$ retrouve sa position d'équilibre en précessant autour de l'axe du champ $\overrightarrow{B_0}$. Ce phénomène est appelé relaxation.

Le signal RMN est alors enregistré à l'aide d'une antenne puis un traitement informatique par transformée de Fourier permet de convertir le signal temporel (sinusoïde amortie) en un signal fréquentiel (pics distincts). Un spectre RMN contient donc différents pics dont chacun est issu d'un environnement chimique différent pour le noyau sondé. L'aire des pics est par ailleurs proportionnelle à la quantité de noyaux présents dans ces environnements (cela est valable uniquement si le temps de relaxation du noyau est respecté).

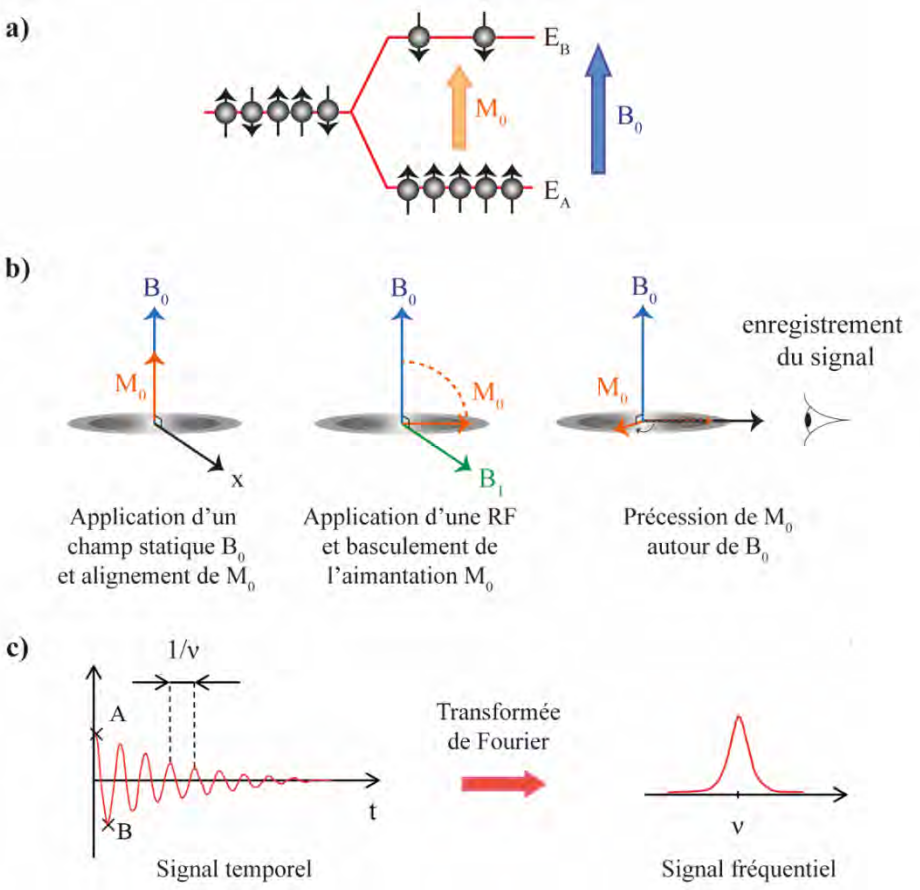


Figure 11 : Principe de la spectroscopie RMN : a) Séparation des moments magnétiques de spin sur deux niveaux d'énergie et formation d'une aimantation macroscopique résultante ($\overrightarrow{M_0}$) ; b) Basculement et enregistrement du signal RMN ; c) Transformation du signal.

b. Rotation à l'angle magique

Comme vu précédemment, les interactions '*spin nucléaire – champs magnétiques*' (statique et RF) sont à l'origine des signaux RMN. Cependant, d'autres interactions plus internes et induites par le champ magnétique et le champ électrique de l'échantillon lui-même peuvent apporter des informations structurales et dynamiques. Ces interactions sont de 4 types :

$$H_{int} = H_{CS} + H_J + H_D + H_Q$$

Avec H_{int} les interactions internes totales, H_{CS} le déplacement chimique induit par l'interaction entre le champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$ et le nuage électronique du noyau sondé (équivalent à la position du pic lue sur le spectre RMN), H_J le couplage scalaire induit par des interactions '*spin-spin*' à travers les liaisons chimiques, H_D le couplage dipolaire induit par des interactions '*spin-spin* » à travers l'espace, et H_Q l'interaction quadripolaire induite par la distribution de charge inégale autour du noyau atomique.

Nous n'allons pas ici détailler toutes ces interactions mais il faut simplement retenir que les interactions de type 'couplage dipolaire' (H_D) et 'interaction quadripolaire' (H_Q) sont à l'origine d'un

élargissement néfaste des raies RMN qui veut être évité pour ne pas altérer la qualité du spectre RMN. Dans le cas de l'analyse de liquides, ces interactions sont moyennées du fait du mouvement brownien des molécules, ce qui permet néanmoins d'obtenir des spectres RMN d'une grande qualité avec des raies très fines. Cependant, dans le cas des échantillons solides, la structure figée des matériaux met en exergue les contributions H_D et H_Q, ce qui provoque inévitablement la formation de raies RMN très larges, difficilement interprétables. De ce fait, afin de limiter l'élargissement des raies, les échantillons solides sont systématiquement introduits dans des petits rotors inclinés à '*l'angle magique*' (diagonale d'un cube : 54.7°) qui sont mis en rotation par le biais de deux arrivées d'air comprimé afin de mimer le mouvement brownien des particules dans un liquide. Plus la vitesse du rotor est rapide, plus les raies RMN sont affinées, mais plus la taille du rotor doit être réduite (jusqu'à 1.3 mm), ce qui implique de travailler avec très peu d'échantillon. De ce fait, certaines analyses comme la RMN ^{29}Si ne méritent pas d'être effectuée à haute vitesse MAS (Magic Angle Spinning) car l'isotope ^{29}Si est déjà très peu abondant dans la nature (5 %), ce qui rendrait la détection du signal impossible du fait du trop peu de matière analysée. Au contraire, d'autres analyses comme la RMN ^{1}H peuvent parfaitement être réalisées à haute vitesse MAS car cet isotope est 100% abondant, ce qui permet de travailler avec très peu de matière.

Pour conclure, la spectroscopie RMN est une technique de pointe qui permet de sonder l'environnement local de différents noyaux atomiques choisis. Dans le cadre de notre étude sur le talc synthétique, les noyaux ^{1}H et ^{29}Si ont été choisis pour représenter la structure du minéral. Le noyau ^{25}Mg a été très peu analysé du fait de sa faible abondance naturelle (10 %) et de son caractère quadripolaire (spin > ½) qui altèrent fortement la qualité des spectres RMN.

5.2. Le talc synthétique : signature RMN

La signature RMN du talc synthétique a été mise en évidence par Dumas *et al.*, 2013 sur des échantillons de talc de différentes durées de synthèse. Les auteurs ont ainsi identifié plusieurs contributions qu'ils ont mis en relation avec la taille nanométrique des particules, notamment sur les spectres RMN ^{29}Si et ^{1}H. Le récapitulatif de ces contributions est présenté ci-dessous.

a. RMN ^{29}Si

La spectroscopie RMN ^{29}Si dispose d'une nomenclature spéciale pour nommer les quatre environnements possiblement présents dans ces noyaux. Ces environnements sont appelés Q^1, Q^2, Q^3 ou Q^4, pour un tétraèdre de Si (Q) rattaché à 1, 2, 3, ou 4 tétraèdres de Si via des oxygènes pontants (Figure 12.a). Dans le cas du talc, deux types d'environnement sont présents (Figure 12.b):

- Les environnements Q^3, qui correspondent aux tétraèdres de Si situés dans le cœur des couches tétraédriques. Ils effectuent trois liaisons Si-O-Si avec trois tétraèdres adjacents et une liaison Si-O-Mg avec la couche octaédrique sous-jacente.

- Les environnements Q^2, qui correspondent aux tétraèdres de Si situés en bordure des particules de talc. Ils effectuent deux liaisons Si-O-Si avec deux tétraèdres adjacents, une liaison Si-O-Mg avec la couche octaédrique sous-jacente, et une liaison Si-O-H qui interagit avec des molécules d'eau via l'établissement de liaisons hydrogènes. Ces environnements renferment donc chacun un groupement SiOH réactif.

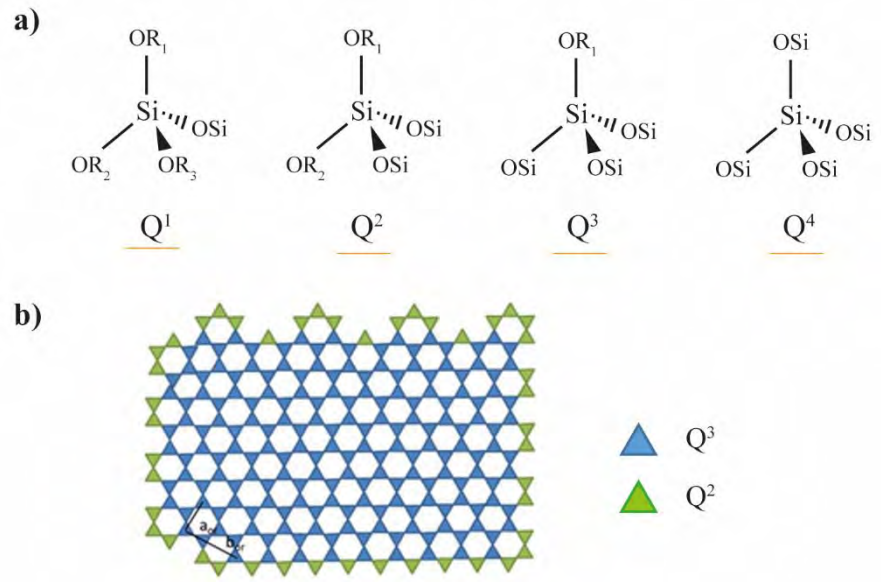


Figure 12 : a) Représentation des tétraèdres de Si en configuration Q^1, Q^2, Q^3 et Q^4 et b) exemple de la couche tétraédrique du talc.

Le spectre RMN ^{29}Si du talc reflète donc la présence de ces deux environnements dans sa structure. Cependant, dans le cas du talc naturel, seuls les environnements de type Q^3 sont visibles sur le spectre du fait de la taille plurimicronique des particules, qui exacerbe ce signal au détriment des signaux de bordure Q^2 moins développés. Le spectre RMN ^{29}Si du talc naturel se compose donc d'un unique pic centré à -97 ppm correspondant aux environnements de cœur Q^3 (Lippmaa *et al.*, 1980) (Figure 13). Le spectre RMN ^{29}Si du talc synthétique présente quant à lui un second pic intense localisé à -96 ppm qui témoigne, d'après Dumas *et al.*, 2013, 2016, du caractère nanométrique des particules puisqu'il correspond aux environnements de bordure Q^2. Cette interprétation a été proposée par les auteurs car ils ont observé une diminution progressive de l'aire de ce pic lorsque la taille des particules augmente, c'est-à-dire lorsque la quantité d'environnements de bordure diminue. Ce pic est donc particulièrement intéressant à suivre car il renseigne sur les groupements SiOH de bordure, qui sont de potentiels sites d'adsorption pour les adsorbats. Pour finir, les auteurs ont également mis en évidence un troisième pic localisé vers -85 ppm qu'ils ont attribué à la présence de résidu de prototalc dans les échantillons.

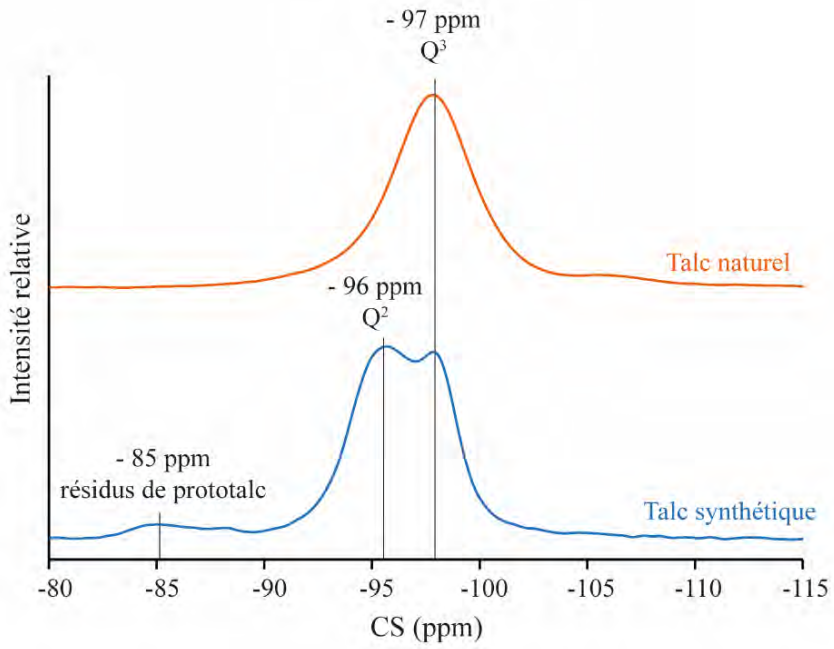


Figure 13 : Comparaison du spectre RMN ^{29}Si du talc naturel et du talc synthétique.

b. RMN ^{1}H

Contrairement à la RMN ^{29}Si, la RMN ^{1}H ne nécessite pas de nomenclature spéciale pour attribuer les différents pics observés. Chaque pic est donc appelé par le nom du groupement chimique qui est à son origine. La Figure 14 présente les spectres RMN ^{1}H d'un talc synthétique et d'un talc naturel. Les schémas structuraux représentant les différents groupements qui sont à l'origine des signaux observés sont fournis à côté pour faciliter la lecture du spectre.

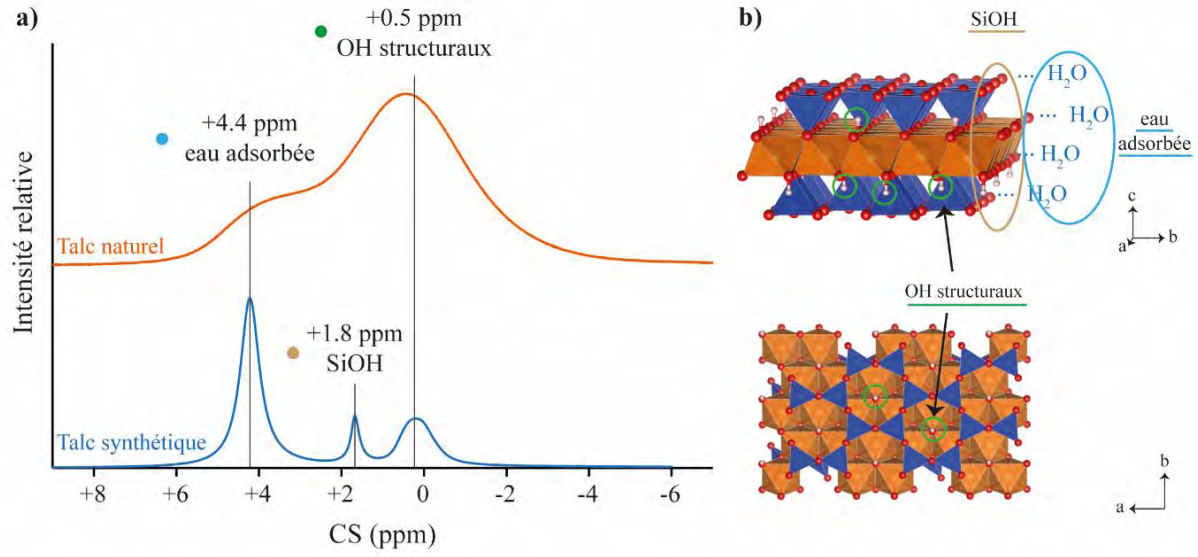


Figure 14 : a) Comparaison du spectre RMN ^{1}H du talc naturel et du talc synthétique ; b) représentations structurales des trois environnements structuraux responsables des pics observés.

Les talcs naturel et synthétique présentent un pic en commun localisé à +0.5 ppm. D'après Dumas *et al.*, 2013, 2016, ce pic correspond aux groupements OH structuraux qui pointent de part et d'autre de la structure, dans les cavités ditrigonales des couches tétraédriques. Puisque le talc naturel présente des surfaces basales très développées par rapport aux bordures latérales, le spectre RMN ^{1}H montre principalement des environnements de ce type. La largeur de la raie est par ailleurs due à la présence de substitutions ferromagnétiques au sein des couches octaédriques qui engendrent son élargissement (Grimmer *et al.*, 1983; Oldfield *et al.*, 1983; Morris *et al.*, 1990; Martin *et al.*, 2006). Le talc synthétique présente quant à lui des raies beaucoup plus fines qui témoignent de sa pureté chimique. Le minéral garde la raie caractéristique des environnements OH structuraux, mais présente aussi deux raies intenses à +1.8 ppm et +4.4 ppm. D'après Dumas *et al.*, 2013, 2016 qui ont observé une diminution de l'aire de ces pics lorsque la taille des nanoparticules de talc augmente, ces environnements sont attribués respectivement à des groupements SiOH localisés en bordure de particule, ainsi qu'à de l'eau physisorbée. De la même manière que le pic à -96 ppm en RMN ^{29}Si, le pic à +1.8 ppm est donc intéressant à suivre car il renseigne sur des potentiels sites d'adsorption pour les adsorbats. Pour finir, la présence d'un pic localisé vers +4.0 ppm sur le talc naturel pourrait par ailleurs témoigner de la présence d'une fraction nanométrique hydratée au sein de l'échantillon étudié.

5.3. Investigations

a. Recherche des mécanismes d'adsorption

La spectroscopie RMN a été utilisée au cours de cette thèse pour suivre l'évolution des signaux situés à +1.8 ppm (RMN ^{1}H) et -96 ppm (RMN ^{29}Si) lors de la formation d'hybrides 'organiques – inorganiques' et 'inorganiques – inorganiques'. En effet, puisque ces signaux sont connus pour renseigner sur les groupements SiOH de bordure, il est apparu légitime d'observer leur comportement lors de la formation d'hybrides puisqu'ils constituent de potentiels sites d'adsorption. Ce travail de comparaison de spectre a donc été entrepris systématiquement sur tous les échantillons hybrides étudiés.

Les évolutions observées sur ces deux contributions ont néanmoins conduit à des résultats très incohérents et difficilement interprétables sur de nombreux produits : parfois l'aire des pics augmentait, parfois elle était inchangée, parfois elle diminuait, parfois elle se décalait… Ce manque de cohérence n'a pas manqué de nous faire tourner la tête à maintes reprises et nous a mené à remettre en question les attributions qui étaient faites en termes d'environnements chimiques des raies RMN ^{1}H et ^{29}Si du talc synthétique. De ce fait, un nouveau travail conséquent de réévaluation des spectres a été entrepris. Ce travail nous a semblé extrêmement important car il pouvait aboutir à la détermination d'une nouvelle idée que nous nous faisions de la structure cristallochimique du talc synthétique, et pouvait expliquer par la même occasion les phénomènes qui étaient observés sur les hybrides étudiés.

Une nouvelle étude cristallochimique complète du talc synthétique a donc été entreprise.

b. Nouvelle étude cristallochimique du talc synthétique

Afin de mener à bien cette nouvelle étude cristallochimique, l'étude RMN a été refocalisée sur un système plus simple, à savoir le talc synthétique *seul,* non fonctionnalisé. Pour cela, certains paramètres analytiques ont tout d'abord été testés comme l'influence de la température, de la vitesse de rotation MAS du rotor, ou bien du champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$, afin d'améliorer la résolution des spectres RMN, notamment celui du spectre ^{1}H (affinement des raies). Une fois les meilleures conditions définies, une série d'échantillons de cristallinité croissante a été élaborée afin de déterminer l'impact de la taille des particules, *et donc de la proportion d'environnements de bordure*, sur la morphologie des raies RMN. Ces échantillons ont été préparés avec le procédé P3 à 300°C, 86 bar, pendant 2 heures, 6 heures, 1 jour, 2 semaines, et 1 mois. A partir de ces échantillons, une réattribution des signaux RMN ^{1}H et ^{29}Si a pu être engagée.

Ensuite, afin de réattribuer ces signaux, des spectres RMN ^{23}Na ont été enregistrés pour contrôler la présence d'éventuelles traces d'ions Na^{+} dans les particules (issues des précurseurs de synthèse), qui renseigneraient sur une structure ou une chimie nouvelle des particules. Dans un second temps, des expériences de spectroscopie RMN 2D ont été réalisées afin de faciliter l'attribution des pics RMN en termes d'environnements chimiques. Cette méthode est en effet très efficace car elle permet de déterminer avec une grande précision la proximité spatiale qui existe entre deux noyaux similaires (RMN 2D homonucléaire) ou distincts (RMN 2D hétéronucléaires), ce qui donne un regard sur l'organisation du minéral à l'échelle locale. A titre d'exemple, la Figure 15 présente un spectre RMN 2D où des espèces B corrèlent avec des espèces D. Celles-ci sont donc proches l'une de l'autre dans la structure de quelques angstrœm, tandis que les autres (B – C ; A – C et A – D) sont plus éloignées. Dans le cadre de notre étude, des analyses hétéronucléaires HETCOR (^{1}H – ^{29}Si et ^{1}H – ^{13}C) et D-HMQC (^{1}H – ^{23}Na et ^{29}Si – ^{23}Na) ont été réalisées afin d'établir des liens de proximité entre ces différentes espèces, et de réindexer les pics RMN ^{1}H et ^{29}Si en termes d'environnements chimiques.

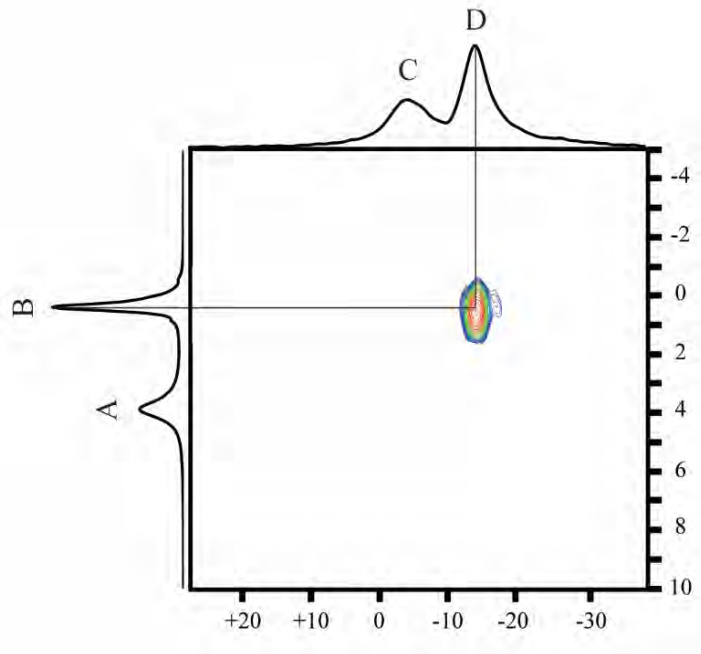


Figure 15 : Exemple d'expérience de RMN 2D avec corrélation entre les espèces B et D.

De plus, plusieurs paramètres expérimentaux comme l'influence du pH, l'influence du nombre de lavage, ou bien encore l'influence de la calcination ont été investigués, afin de voir l'impact qu'ils provoquent sur les spectres RMN ^{1}H et ^{29}Si. Des spectres RMN ^{25}Mg ont également été enregistrés pour la première fois afin d'améliorer nos connaissances en matière de structure cristallochimique du talc synthétique.

Pour finir, la grande majorité de ces résultats ont été confrontés à des calculs DFT *ab initio* qui ont permis de simuler les déplacements chimiques théoriques des spectres RMN ^{1}H et ^{29}Si de différents modèles de talc prédéfinis (simulation de feuillets *idéaux* de talc, simulation de feuillets *défectueux* avec divers défauts cristallins). La comparaison de ces résultats théoriques avec les résultats expérimentaux a alors permis de sélectionner les modèles structuraux qui existent le plus probablement dans les particules, et de redéfinir la cristallochimie de talc synthétique.

Tous ces travaux de recherche ont été réalisés en collaboration avec l'équipe d'Hélène Lauron-Pernot au Laboratoire de Réactivité de Surface de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris, et ont abouti à la rédaction d'un article intitulé « Conspiration of Density Functional Theory and Nuclear Magnetic Resonance Tools to Probe the Nano-Layered Silicates Surface Chemistry and Morphology » soumis au Journal of Physical Chemistry.

5.4. Conditions d'analyses

Le détail des conditions d'analyses utilisées pour les expériences de polarisation directe ^{1}H à haute vitesse MAS, ^{29}Si, et ^{23}Na, ainsi que les expériences bidimensionnelles HETCOR (^{1}H – ^{29}Si et ^{1}H – ^{13}C) et D-HMQC (^{1}H – ^{23}Na ; ^{29}Si – ^{23}Na) est décrit dans l'article de Poirier *et al.*, 2019 (cf Chapitre 5). Les

conditions d'analyses qui suivent réfèrent donc à des analyses complémentaires ou annexes qui ne sont pas présentées dans l'article.

Les expériences RMN ^{1}H de polarisation directe présentées dans les Chapitres 3 et 4 sur des hybrides ont été enregistrées au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance III opérant à 9.4 T. Les analyses ont été réalisées avec une sonde 4 mm opérant à 400 MHz en utilisant des rotors ZrO_2 mis en rotation à 8 kHz. Les spectres ont été obtenus avec un délai de recyclage de 5 sec et un angle de 30°. Tous les déplacements chimiques sont référencés par rapport au tétraméthylsilane (TMS).

Les spectres RMN ^{1}H à haute température (Chapitre 4) ont été enregistrés sur des échantillons passés une nuit à l'étuve à 110°C ou 200°C (LCC, Toulouse). La montée en température n'a pas été réalisée in situ lors de l'acquisition. Les conditions d'analyses restent ensuite similaires à celles présentées par Poirier *et al.*, 2019 pour les expériences ^{1}H de polarisation directe. Ces expériences ont eu pour but de minimiser l'influence de l'eau sur les spectres RMN ^{1}H pour éventuellement mettre en évidence d'autres contributions.

Les analyses RMN ^{1}H effectuées à haut champ magnétique (700 MHz) ont été réalisées sur la Plateforme Intégrée de Criblage de Toulouse (PICT) à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance III HD 700 MHz et d'une sonde 1.3 mm. Les autres conditions d'analyses restent identiques à celles présentées dans Poirier *et al.*, 2019 pour les expériences ^{1}H de polarisation directe. Ces expériences ont eu pour but d'affiner les raies RMN ^{1}H dans le spectre du talc synthétique.

Les expériences RMN ^{25}Mg ont été réalisées au laboratoire LCC de Toulouse avec un spectromètre Bruker Avance III opérant à 9.4 T. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante avec une sonde 4 mm opérant à 400 MHz en utilisant des rotors ZrO_2 mis en rotation à 8 kHz.

VI. LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X

6.1. Principe et intérêt

a. Principe général

La spectroscopie d'absorption X (XAS) est une technique qui permet de sonder l'environnement local d'un atome pour obtenir des informations sur sa distance avec les atomes voisins, sur l'ordre structural de sa périphérie, sur son nombre de coordination, ou bien encore sur son degré d'oxydation. Dans le cas du talc, ce sont les atomes de Si et de Mg qui sont intéressants à sonder car ils peuvent nous apporter des informations importantes sur la qualité du réseau cristallin et sur la présence d'éventuels défauts structuraux.

Le principe de la spectroscopie XAS est d'illuminer un échantillon avec un faisceau de rayons X incident dont l'énergie est modulée. Lorsque cette énergie correspond à l'énergie d'ionisation d'un atome de la structure (ex : Mg), un électron est éjecté depuis un niveau de cœur vers un niveau du continuum du fait de l'absorption d'un photon. Ce phénomène génère alors un *seuil d'absorption* sur le spectre XAS, qui se manifeste par une augmentation brutale du coefficient d'absorption mesuré dans l'échantillon. Dans la pratique, l'énergie de départ choisie pour balayer l'échantillon, est sélectionnée de telle sorte à être proche du seuil d'absorption de l'atome que l'on veut étudier. Une fois l'électron éjecté, celui-ci que l'on peut identifier à une onde se propage autour de l'atome absorbeur en interagissant avec les atomes voisins : il y a diffusion de l'onde par les atomes avoisinants. Les interférences qui se produisent entre l'onde *sortante* et les ondes *diffusées* sont alors tantôt constructives, tantôt destructives, ce qui formera des oscillations amorties après le seuil d'absorption sur le spectre XAS. La totalité du spectre retrace ainsi l'évolution du coefficient d'absorption de l'échantillon en fonction de l'énergie des rayons X incidents. Ce spectre se découpe traditionnellement en deux régions qui apportent chacune des informations complémentaires sur la structure de l'échantillon analysé :

- La région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure): qui se situe jusqu'à environ 50 eV après le seuil d'absorption, et qui donne des informations sur la structure cristallographique et électronique de l'atome absorbeur, jusqu'à une distance d'environ 8 Å).
- La région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure): qui s'étend de 50 eV jusqu'à la fin des oscillations, et qui renseigne sur la structure à très courte distance de l'atome absorbeur, notamment sur la nature, la distance, et le nombre des atomes voisins.

La Figure 16 montre un exemple type de spectre XAS qui met en évidence ces deux régions.

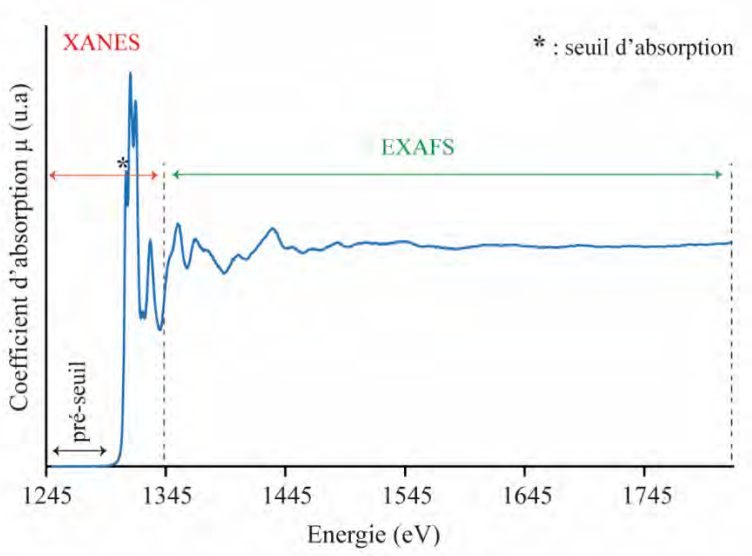


Figure 16 : Spectre XAS présentant l'évolution du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie E du faisceau de rayons X incident.

Dans la pratique, la spectroscopie XAS nécessite un faisceau de rayon X extrêmement puissant pour générer un spectre qui possède un rapport signal/bruit suffisamment bon, sans quoi les oscillations ne sont pas observables. De ce fait, les analyses se font communément au moyen de l'énergie du rayonnement synchrotron, qui offre un faisceau d'une brillance extrême, environ 10 000 fois supérieure à celle de la lumière solaire, ce qui permet d'obtenir des spectres de haute qualité et d'analyser la structure de la matière à une échelle très locale.

b. Traitement du signal

Une fois les spectres enregistrés, les données subissent quelques traitements informatiques afin de pouvoir être comparées les unes aux autres. Le traitement de la région XANES est assez simple car elle ne nécessite que deux étapes facilement réalisables :

(1) Une calibration en énergie du seuil d'absorption, qui consiste à appliquer un shift identique à tous les spectres pour caler le seuil d'absorption sur une valeur de référence disponible dans la littérature. Tous les spectres étudiés peuvent alors être comparés entre eux.

(2) Une correction de l'auto-absorption, qui consiste à corriger les éventuels écarts de masses analysés sur les échantillons, de manière à interpréter correctement les évolutions spectrales observées. L'auto-absorption dépend donc de la quantité d'atomes qui est analysée par unité de volume, et n'a donc pas besoin d'être corrigée lorsque les échantillons sont préparés exactement dans les mêmes conditions (ex : pastilles de poudres de 10 mm de diamètre avec 40 mg pesés).

La région EXAFS nécessite quant à elle un traitement mathématique beaucoup plus lourd pour comparer les échantillons (Figure 17). Ce traitement se déroule en plusieurs étapes qui sont succinctement décrites ci-dessous:

(1) Tout d'abord, les spectres d'évolution du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie E sont traités afin de (i) soustraire le pré-seuil (ce qui revient à éliminer l'absorption μ_0 de la matrice), (ii) fixer une valeur arbitraire de l'énergie du seuil d'absorption de l'atome sondé E_0, et (iii) soustraire l'absorption atomique (ce qui revient à éliminer l'absorption μ_1 qu'aurait l'atome absorbeur s'il était tout seul sans atomes environnants).

Après cette étape de normalisation, le spectre EXAFS extrait présente des oscillations qui renferment toutes les données structurales autour de l'atome absorbeur, notamment sa distance avec les atomes voisins. Cependant, afin de pouvoir lire ces informations en termes de distance sur le spectre, une nouvelle étape de traitement est nécessaire :

(2) Le spectre EXAFS est traité par transformée de Fourier afin de passer d'un espace vectoriel k (vecteur d'onde du photoélectron, en $Å^{-1}$) vers un espace de distance d (distance avec les atomes voisins, en Å). Le spectre ainsi obtenu est appelé RDF (Radial Distribution Function), et se présente sous la forme de plusieurs pics dont chacun renseigne sur la présence d'un ou plusieurs atomes à une certaine distance de l'atome absorbeur. Ces distances restent néanmoins indicatives et doivent être affinées. L'intensité des pics RDF est quant à elle directement proportionnelle (i) au nombre de voisins responsables du pic et (ii) au paramètre de désordre. De ce fait, à voisins identiques, si un pic RDF est plus intense qu'un autre cela signifiera que la distribution de distance autour de l'atome absorbeur est plus faible (désordre moins important).

(3) Afin d'affiner les distances lues sur le spectre RDF, une ultime étape consiste à simuler un spectre avec un modèle qui se rapproche au plus de la structure cristalline de l'échantillon analysé. Pour cela, différents paramètres structuraux sont rentrés dans le logiciel de traitement comme la nature de l'atome absorbeur, la nature des voisins, leurs nombres de coordination, l'amplitude du signal, etc…. Puis, lorsque le modèle s'ajuste au mieux avec le spectre RDF expérimental, les distances interatomiques avec les plus proches voisins sont obtenues, avec une précision se rapprochant de 0.02 Å (Trcera, 2008).

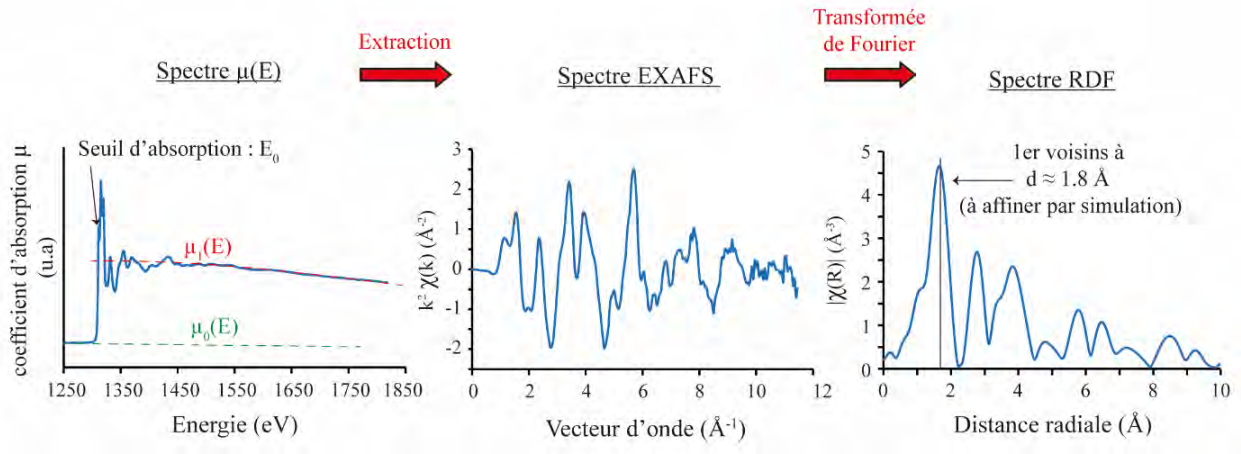


Figure 17 : Etapes de traitement du signal EXAFS.

6.2. Le talc synthétique : signature XAS

a. Région XANES

Aucune étude cristallographique n'a à ce jour été réalisée sur du talc synthétique de type P3 dans la région XANES. Cependant, d'autres études réalisées sur du talc naturel ou sur des hybrides de type talc (TLH) ont été enregistrées au seuil K du Mg (Li *et al.*, 1999; Trcera, 2008; Trcera *et al.*, 2009; Miehé-Brendlé *et al.*, 2010). Les spectres XANES présentés ci-dessous ont été obtenus par Trcera *et al.*, 2009 sur divers minéraux magnésiens dont le talc naturel (Figure 18). Celui-ci se compose de 4 pics d'absorption appelés A, B, C et D, dont les caractéristiques principales sont les suivantes :

- Pic A : localisé à 1309.3 eV. Il dépend à la fois du nombre de coordination des atomes de Mg (décalage vers les grandes énergies quand son nombre augmente), et du taux de distorsion des octaèdres de Mg (décalage vers les grandes énergies quand la distorsion diminue)
- Pic B : localisé à 1312.8 eV. Il renseigne sur les transitions électroniques qui se produisent entre l'orbitale 1s et l'orbitale 3p libre dans la 1ère sphère de coordination. Ce pic renseigne donc exclusivement sur les 1ers voisins, à savoir les oxygènes des octaèdres de Mg.
- Pic C : localisé à 1318.0 eV. Il est lié aux phénomènes de diffusion multiple des sphères de coordination plus éloignées de l'atome absorbeur (au-delà de la 1ère sphère de coordination).
- Pic D : localisé vers 1332.0 eV. Son interprétation est identique à celle du pic C.

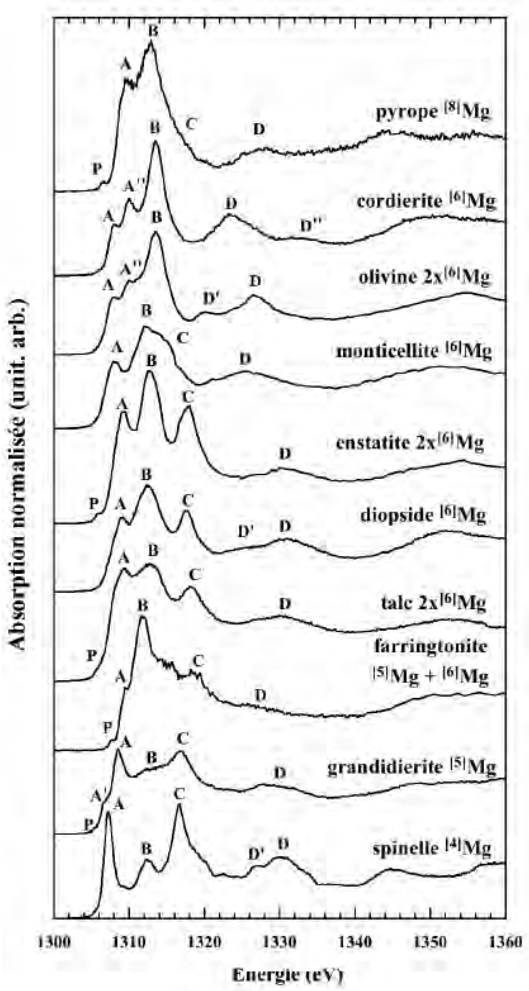


Figure 18 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du Mg sur divers minéraux magnésiens dont du talc naturel (Trcera *et al.*, 2009).

En ce qui concerne les études réalisées au seuil K du Si, Li *et al.*, 1995 ont enregistré des spectres XANES sur de nombreux silicates naturels, dont la pyrophyllite ($Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$) qui est un phyllosilicate qui a une structure TOT assez similaire au talc (Figure 19). Les auteurs ont observé 4 pics d'absorption majeurs appelés C, D, E et F, dont les caractéristiques principales sont les suivantes :

- Pic C : localisé à 1846.8 eV. Il est lié aux transitions électroniques de l'orbitale 1s vers les orbitales anti-liantes 3p de la 1ère sphère de coordination. Ce pic se décale vers les hautes énergies lorsque la polymérisation des tétraèdres de Si augmente (passage d'environnements de type Q^1 à Q^2, Q^3 et Q^4).
- Pic D : localisé vers 1851 eV. Il est lié aux phénomènes de diffusion multiple pour les voisins les plus éloignés de l'atome absorbeur (jusqu'à 8 Å).
- Pic E : localisé vers 1854 eV. Il est lié aux transitions des électrons 1s du Si vers l'état 'e' des orbitales 3d vacantes du Si.
- Pic F : localisé vers 1857 eV. Son attribution est identique au pic D.

- Pic G : localisé vers 1864 eV. Il est lié aux transitions des électrons 1s du Si vers l'état 't_2' des orbitales 3d vacantes du Si.

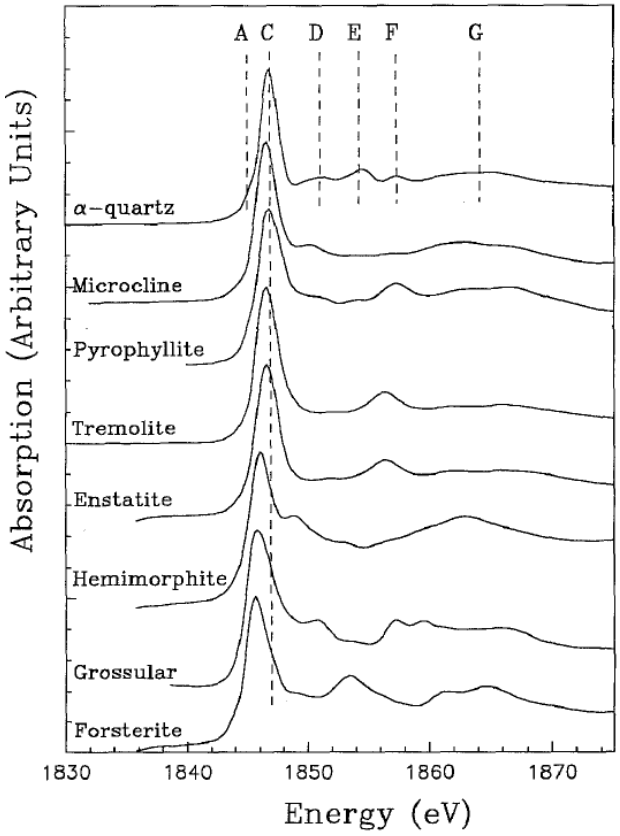


Figure 19 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du Si sur divers silicates dont de la pyrophillite (Li *et al.*, 1995).

b. Région EXAFS

Le talc synthétique a été très peu étudié par EXAFS du fait de sa composition chimique en éléments légers (Mg et Si) qui rend difficile l'obtention de signaux de bonne qualité. Cette technique est en effet plus adaptée à l'étude d'éléments lourds (comme le Fe, le Ni…) car ils génèrent des oscillations beaucoup plus longues, ce qui permet d'obtenir des informations plus précises sur l'environnement structural de l'atome absorbeur.

L'unique étude EXAFS qui a donc été menée sur du talc synthétique P3 a été réalisée sur des particules entièrement substituées en couche octaédrique par des éléments lourds, à savoir des atomes de Ni, en remplacement aux atomes de Mg (Dumas *et al.*, 2015). L'objectif de cette étude a été d'observer la structuration progressive du talc synthétique depuis son état initial amorphe (prototalc) vers son stade cristallin plus avancé (particules cristallines). Les auteurs ont ainsi montré que les toutes premières unités TOT se forment dès la précipitation du prototalc, et que celles-ci ne se composent que de 2 à 3 octaèdres de Ni au départ. La simulation des spectres RDF a permis par ailleurs de mesurer les

distances existant entre les atomes absorbeurs (Ni) et leurs plus proches voisins dans la structure, à savoir des distances de 2.056 Å pour les premiers voisins Ni – O (6 oxygènes formant les octaèdres de Ni), de 3.05 Å pour les seconds voisins Ni – Ni (6 Ni formant les octaèdres adjacents), et de 3.27 Å pour les troisièmes voisins Ni – Si (4 Si formant les tétraèdres des couches sus- et sous-jacentes) (Figure 20).

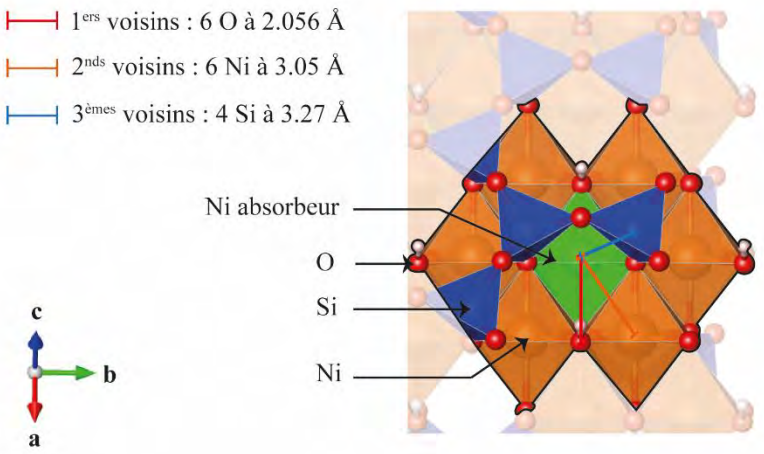


Figure 20 : Distances des plus proches voisins d'un atome absorbeur de Ni (en vert) dans la structure d'un talc synthétique nickélifère.

L'exemple d'un spectre RDF obtenu sur deux échantillons de talcs synthétiques nickélifères de 1 heure et de 6 heures de synthèse sont présentés dans la Figure 21. Le premier pic observé sur le spectre correspond aux 1ers voisins (octaèdre de Ni), tandis que le second pic renferme des informations sur les 2^{nds} et les 3èmes voisins Ni – Ni et Ni – Si. Ces derniers se trouvent à des distances très proches de l'atome absorbeur dans la structure et se confondent donc dans un même pic sur le spectre RDF. L'analyse des pics RDF situés au-delà de la 3ème sphère de coordination n'a pas permis ici de fournir des informations supplémentaires sur la cristallographie des particules.

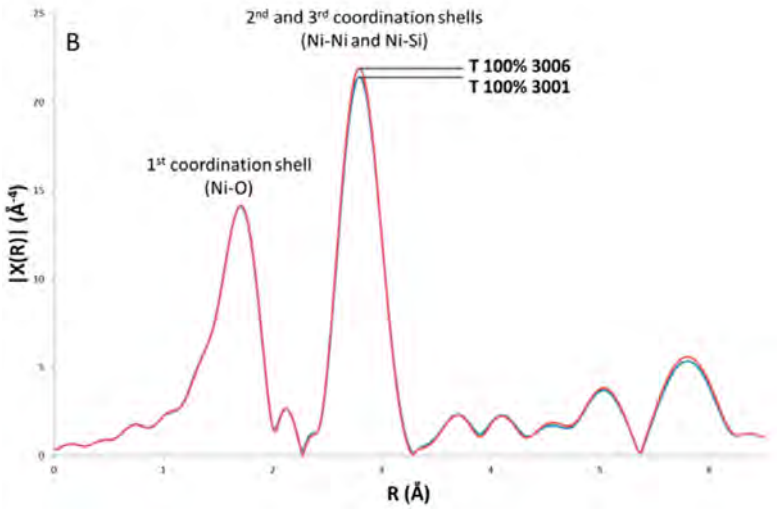


Figure 21 : Spectres RDF obtenus sur des talcs synthétiques nickélifères de 1 heure et 6 heures de synthèse par Dumas *et al.*, 2015.

6.3. Investigations

Lors de cette thèse, les environnements de Si et de Mg du talc synthétique ont pour la première fois été observés par spectroscopie XAS dans la région XANES et EXAFS, afin d'obtenir de nouvelles données cristallographiques sur des talcs synthétiques magnésiens, *non substitués*. Pour cela, plusieurs échantillons de cristallinité variable ont été sélectionnés :

- un prototalc (structure amorphe)
- une série de talcs synthétiques de cristallinité croissante élaborées avec le procédé P3 à 300°C, 86 bar, pendant 2 heures, 6 heures, 1 jour, 2 semaines, et 1 mois. Ces échantillons sont similaires à ceux analysés par spectroscopie RMN.
- un échantillon de talc synthétique de cristallinité « inconnue » élaboré en conditions supercritiques à 400°C, 250 bar, pendant 20 secondes.

Par ailleurs, des références magnésiennes (talc naturel, brucite, oxyde de Mg nanométrique) et siliceuses (talc naturel, fumée de Si) ont également été sélectionnées afin de comparer les résultats.

Cette étude a eu pour objectif de répondre aux quatre points suivants :

(1) Déterminer les valeurs des distances interatomiques du plus grand nombre de voisins possibles sur la série d'échantillons de cristallinité croissante, par analyse de la région EXAFS. Cette étude permettra d'acquérir de nouvelles données cristallographiques sur le talc synthétique *magnésien*, et pourra renseigner sur les phénomènes de croissance des particules.

(2) Mettre en lumière la structuration progressive du minéral synthétique depuis son état initial amorphe (prototalc) vers sa croissance sous forme de particules cristallines. Pour cela, l'ordre structural

(distributions de distances autour des atomes absorbeurs + distorsion des polyèdres) sera évalué dans les régions EXAFS et XANES.

(3) Comparer les spectres XANES et EXAFS de l'échantillon de talc supercritique avec celui des échantillons de talcs « sous-critiques » afin de le situer en termes de cristallinité sur la série. Cela permettra d'avoir un regard sur la « qualité » des particules qui sont formées avec le procédé de synthèse semi-industriel.

Pour répondre à ces questions, les spectres XANES et EXAFS ont été systématiquement comparés les uns aux autres afin de noter d'éventuels décalages ou variations d'intensité des pics qui renseigneraient sur des modifications structurales locales des échantillons analysés.

6.4. Conditions d'analyses

Les analyses XAS ont été enregistrées au synchrotron SOLEIL de Saint-Aubin sur la ligne de lumière LUCIA dirigée par Delphine Vantelon. Les analyses ont été réalisées aux seuils K du Mg et du Si.

a. Préparation des échantillons

Tous les échantillons ont séchés à l'étuve à 110°C, puis broyés sous forme d'une fine poudre au mortier. 40 mg de poudre ont été pressées sous forme de pastilles de 10 mm (pour les talcs synthétiques) ou de 6 mm de diamètre (pour les références). Aucune dilution (liant) n'a été effectuée. Les pastilles ont été collées sur des raquettes en cuivre positionnées à un angle de 95° par rapport au faisceau incident, et 5° par rapport au détecteur SDD.

Une analyse a également été effectuée sur le gel de l'échantillon 'TS – 2H'. Pour cela, une partie du gel a été introduite dans un porte-échantillon recouvert d'un film d'ultralène, scellé avec un cache tout en évitant la formation de bulles d'air. Le tout a été collé sur une raquette en cuivre positionnée à un angle de 135° par rapport au faisceau incident, et 45° par rapport au détecteur SDD.

b. Expériences au seuil K du Mg

Toutes les analyses ont été effectuées en mode fluorescence (FY) à l'aide d'un monochromateur MGM (Monochromator Grating Multilayer). Les spectres d'absorption X ont été enregistrés sur une gamme de 1250 – 1820 eV, avec un temps d'acquisition de 1 sec par point et un pas de 2 eV entre 1250 et 1300 eV, de 0.2 eV entre 1300.2 eV et 1340 eV, de 0.5 eV entre 1340.5 eV et 1400 eV, de 1 eV entre 1401 et 1600 eV, et de 2 eV entre 1602 eV et 1820 eV. 4 spectres ont été enregistrés puis moyennés avec le logiciel Athena sur chaque échantillon.

Les spectres XANES ont été étudiés dans la région de 1300 eV à 1360 eV. Chacun d'entre eux a été calibré en énergie en appliquant en shift de -2.48 eV. Ce shift a été déterminé en fixant le maximum

d'intensité de la raie blanche de l'échantillon de référence TN (talc naturel) à la valeur maximale de 1309.3 eV, déterminée par Trcera *et al.*, 2009 sur un autre échantillon de talc naturel. Toutes les références magnésiennes ont par ailleurs été corrigées de l'auto-absorption en fixant en angle « in » de 85°, et un angle « out » de 5°.

Les oscillations EXAFS ont été extraites à partir du logiciel Athena. Le spectre RDF a été obtenu par transformée de Fourier des oscillations en utilisant une fenêtre de Hanning et une valeur de dk de 1 $Å^{-1}$, une gamme k de 2 à 9.5 $Å^{-1}$, et une gamme R de 1 à 6.1 Å. Les simulations ont été effectuées via le logiciel Artemis sur une gamme R de 1 à 3.3 Å, en restreignant le facteur $S0^2$ à une valeur de 1.43. Tous les chemins de rétrodiffusion directe et de rétrodiffusion multiple ont été insérés sur cette gamme à partir du fichier CIF de Perdikatsis & Burzlaff, 1981.

c. Expériences au seuil K du Si

Toutes les analyses ont été effectuées avec un monochromateur à double cristaux InSb avec un détecteur SDD. Les spectres d'absorption X ont été enregistrés sur une gamme de 1780 eV à 2800 eV, avec un pas de 2 eV entre 1780 eV et 1834 eV, de 0.2 eV entre 1834.2 eV et 1851 eV, de 0.5 eV entre 1851.5 et 1885 eV, de 1 eV entre 1886 eV et 2200 eV, de 2 sec entre 2202 eV et 2500 eV, et de 4 eV entre 2504 eV et 2800 eV. Un temps d'acquisition d'1 sec a été utilisé sur chaque tranche, à l'exception de la dernière (2 sec). 4 spectres ont été enregistrés puis moyennés sur chaque échantillon avec le logiciel Athena, afin d'améliorer le rapport signal/bruit.

Les spectres XANES ont été enregistrés en mode détection d'électrons (TEY), mis à part l'échantillon de référence TN qui a été enregistré en mode fluorescence (FY). Les analyses ont portées sur la région entre 1830 eV et 1880 eV. Chacun des spectres a été calibré en énergie en appliquant un shift de +0.4 eV. Ce shift a été déterminé en fixant la position du maximum d'intensité de la raie blanche de l'échantillon de référence TN (talc naturel), à la valeur de 1846.9 eV déterminée par Li *et al.*, 1995 sur un autre échantillon de talc naturel. Aucune correction de l'auto-absorption n'a été effectuée.

Les spectres EXAFS ont tous été enregistrés en mode fluorescence (FY). L'extraction des oscillations a été réalisée avec le logiciel Athena, et la transformée de Fourier a été appliquée en utilisant une fenêtre de Hanning sur une gamme k de 2.7 à 14.5 $Å^{-1}$ (dr = 1 $Å^{-1}$), et une gamme R de 1 à 5.3 Å. Tous les chemins rétrodiffusion directe et de rétrodiffusion multiple ont été insérés sur cette gamme à partir du fichier CIF de Perdikatsis & Burzlaff, 1981.

VII. CONCLUSIONS

Ce chapitre vise à décrire les principales techniques analytiques qui ont été utilisées dans ce manuscrit, afin de faciliter la compréhension des résultats qui seront présentés ultérieurement.

De manière générale, les outils de diffraction des rayons X (DRX), de granulométrie (DLS), et de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été employés systématiquement pour contrôler la nature, la taille, et la forme des produits synthétisés. Toute éventuelle erreur de manipulation effectuée lors de la préparation des échantillons a donc été écartée.

La combinaison de différentes techniques analytiques complémentaires a permis d'investiguer les mécanismes d'adsorption qui se produisent à l'interface entre les adsorbats et les particules de talc synthétique. La DRX a tout d'abord été utilisée pour renseigner sur une possible intercalation des adsorbats au sein de l'espace interfoliaire, car un tel phénomène se matérialise par un décalage de la raie (001) de l'hybride vers les bas angles, par rapport à celle d'un talc synthétique *seul* (cette intercalation doit néanmoins être confirmée par simulation). Les techniques de spectroscopie proche infrarouge (PIR) et de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont quant à elles renseigné sur les mécanismes d'adsorption qui se produisent en bordures latérales des particules car elles mettent en évidence des pics caractéristiques des groupements SiOH et MgOH, qui sont de potentiels sites d'adsorption du fait de leur réactivité chimique. Pour finir, les outils de microscopie électronique à transmission (MET) et de microscopie de fluorescence ont été utilisés pour visualiser directement la localisation des adsorbats (nanoparticules métalliques ; composés organiques fluorescents) à la surface des particules minérales.

Puisque l'analyse des mécanismes d'adsorption par spectroscopie RMN a mis en évidence quelques problèmes d'interprétation concernant l'évolution des signaux de bordure en présence d'adsorbats, un nouveau travail de ré-indexation des pics a été lancé afin de réattribuer ces signaux en termes d'environnements chimiques. Une telle indexation est extrêmement importante car elle peut aboutir à la conceptualisation d'une toute nouvelle structure cristallochimique des particules de talc synthétique, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes d'adsorption qui sont pensés. De ce fait, un travail conséquent de spectroscopie RMN a été entrepris afin d'améliorer au mieux la résolution des spectres et de tester l'influence de nombreux paramètres. Cette étude a été complétée par la réalisation de spectroscopie d'absorption X (XAS) qui a visé à améliorer notre connaissance en matière de structure cristallochimique du talc synthétique. Pour cela, les distances interatomiques entre atomes voisins ont été mesurées au seuil K du Si et du Mg, et la cristallinité locale des particules a été investiguée en regardant l'évolution de l'ordre structural (distribution des distances autour des atomes sondés) à différentes échelles (jusqu'à 8 Å).

VIII. REFERENCES

Blanchard, M., Méheut, M., Delon, L., Poirier, M., Micoud, P., Le Roux, C. & Martin, F. (2018) Infrared spectroscopic study of the synthetic Mg–Ni talc series. *Physics and Chemistry of Minerals*, **45**, 843–854.

Dumas, A. (2013) Elaboration de nouveaux procédés de synthèse et caractérisation de talcs sub-microniques: de la recherche fondamentale vers des applications industrielles. Université Paul Sabatier Toulouse 3, 1-236 pp.

Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendlé, J., Grauby, O. & Greenhill-Hooper, M. (2013) Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Physics and Chemistry of Minerals*, **40**, 361–373.

Dumas, A., Mizrahi, M., Martin, F. & Requejo, F.G. (2015) Local and Extended-Order Evolution of Synthetic Talc during Hydrothermal Synthesis: Extended X-ray Absorption Fine Structure, X-ray Diffraction, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies. *Crystal Growth & Design*, **15**, 5451–5463.

Dumas, A., Claverie, M., Slostowski, C., Aubert, G., Careme, C., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F. & Aymonier, C. (2016) Fast-Geomimicking using Chemistry in Supercritical Water. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 9868–9871.

Grimmer, A.R., Von Lampe, F., Mägi, M. & Lippmaa, E. (1983) High resolution of 29Si NMR of solid silicates: influence of Fe2+ in olivines. *Zeitschrift für Chemie*, **23**, 343–344.

Li, D., Bancroft, G.M., Kasrai, M., Fleet, M.E., Feng, X.H., Tan, K.H. & Yang, B.X. (1993) High-resolution Si K- and L2,3-EDGE XANES of α-quartz and stishovite. *Solid State Communications*, **87**, 613–617.

Li, D., Bancroft, G.M., Fleet, M.E. & Feng, W.H. (1995) Silicon K-edge XANES spectra of silicate minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, **22**, 115–122.

Li, D., Peng, M. & Murata, T. (1999) Coordination and local struture of magnesium in silicate minerals and glasses: Mg K-EDGE XANES study. *The Canadian Mineralogist*, **37**, 199–206.

Lippmaa, E., Mägi, M., Samoson, A., Engelhardt, G. & Grimmer, A.-R. (1980) Structural studies of silicates by solid-state high-resolution 29Si NMR. *Journal of American Chemical Society*, **102**, 4889–4893.

Martin, F., Ferrage, E., Petit, S., de Parseval, P., Delmotte, L., Ferret, J., Arseguel, D. & Salvi, S. (2006) Fine-probing the crystal-chemistry of talc by MAS-NMR spectroscopy. *European Journal of Mineralogy*, **18**, 641–651.

Miehé-Brendlé, J., Tuilier, M.-H., Marichal, C., Gallego, J.-C. & Reinholdt, M. (2010) Mg Environments in the Octahedral Sheet of 2:1 Talc-Like Hybrid Phyllosilicates: A Comparative XAFS Study. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 5587–5591.

Morris, H.D., Bank, S. & Ellis, P.D. (1990) Aluminum-27 NMR spectroscopy of iron-bearing montmorillonite clays. *The Journal of Physical Chemistry*, **94**, 3121–3129.

Oldfield, E., Kinsey, R.A., Smith, K.A., Nichols, J.A. & Kirkpatrick, J. (1983) High-resolution NMR of inorganic solids. Influence of magnetic centers on magic-angle sample-spinning lineshapes in some natural aluminosilicates. *Journal of Magnetic Resonance*, **51**, 325–329.

Perdikatsis & Burzlaff. (1981) Strukturverfeinerung am talk Mg3[(OH)2Si4O10]. *Zeitschrift für Kristallographie*, **156**, 177–186.

Poirier, M., Millot, Y., Silva Gomes, E., Jaber, M., Herledan, V., Laugel, G., Micoud, P., Martin, F., Lauron-Pernot, H. & Toulhoat, H. (2019) Conspiration of density functional theory and nuclear magnetic resonance tools to probe the nano-layered silicates surface chemistry and morphology. *Soumis au Journal of Physical Chemistry*.

Thompson, S.P. (2008) Structural signatures of medium-range order in annealed laboratory silicates. *Astronomy & Astrophysics*, **484**, 251–265.

Trcera, N. (2008) Etude de la structure de verres magnésio-silicatés : approche expérimentale et modélisation. Université Paris-Est, 200 pp.

Trcera, N., Cabaret, D., Rossano, S., Farges, F., Flank, A.-M. & Lagarde, P. (2009) Experimental and theoretical study of the structural environment of magnesium in minerals and silicate glasses using X-ray absorption near-edge structure. *Physics and Chemistry of Minerals*, **36**, 241–257.

CHAPITRE 3 :

LES MATERIAUX HYBRIDES 'ORGANIQUES – INORGANIQUES' :

PREPARATION DE PARTICULES DE TALC SYNTHETIQUE COLOREES ET/OU FLUORESCENTES

TABLE DES MATIERES

I. Elaboration de nouveaux matériaux hybrides 'organiques – inorganiques' à base de talc synthétique 101

1.1. Choix des composés organiques 101

1.2. Protocole des tests d'adsorption 103

II. Résultats des tests d'adsorption 104

2.1. Le pouvoir adsorbant du talc synthétique 104

a. Résultats des tests 104

b. Dépôt de deux demandes de brevets 106

2.2. Comparaison du pouvoir d'adsorption du talc naturel et du talc synthétique 106

III. Caractérisation des hybrides et recherche des mécanismes d'adsorption 109

3.1. Résultats DRX 109

3.2. Simulation DRX 112

a. Diffractogrammes 'calculés' VS diffractogrammes 'expérimentaux' 112

b. Distribution de taille des domaines cohérents 116

c. Origine de la raie vers 17 Å 118

3.3. Analyses granulométriques 119

3.4. Résultats de microscopie de fluorescence 122

3.5. Test visuel d'adsorption sur un monocristal de talc naturel 122

3.6. Résultats RMN 123

a. RMN ^{1}H 123

b. RMN ^{29}Si 124

3.7. Résultats PIR 125

IV. Expériences en conditions supercritiques 126

4.1. Dispositif expérimental 126

4.2. Résultat du test d'adsorption en conditions supercritiques 127

V. Conclusions 130

VI. Références 132

Dans ce chapitre, la capacité d'adsorption du talc synthétique a été testée vis-à-vis de différentes molécules organiques colorées et/ou fluorescentes, afin d'obtenir de nouveaux matériaux hybrides 'organiques – inorganiques' aux propriétés optiques originales. Pour cela, un protocole très facile à mettre en œuvre, peu coûteux, et transférable à l'échelle industrielle a été mis en place pour élaborer les hybrides souhaités. Les matériaux ont ensuite été caractérisés par divers outils analytiques afin d'explorer les mécanismes se produisant à l'interface minéral-adsorbat.

I. ELABORATION DE NOUVEAUX MATERIAUX HYBRIDES 'ORGANIQUES – INORGANIQUES' A BASE DE TALC SYNTHETIQUE

1.1. Choix des composés organiques

Afin de confectionner de nouveaux matériaux hybrides 'organiques – inorganiques' à base de talc synthétique, plusieurs composés organiques aux propriétés colorées et/ou fluorescentes ont été sélectionnés :

- la Rhodamine B, qui est utilisée comme marqueur coloré et fluorescent pour le traçage des eaux ;
- le Crystal Violet, qui est utilisé comme colorant dans l'industrie du textile, du papier, des encres, et dans le secteur médical, pour ses propriétés antibactériennes et antifongiques ;
- le Vert Malachite, qui est utilisé comme colorant dans l'industrie du textile et du papier ;
- le vin rouge, qui contient en partie des anthocyanines qui ont des propriétés anti-oxydantes et anti-UV ;
- la Curcumine, qui est utilisée comme pigment pour les produits alimentaires ;
- le Fluorescent Brightener 220, qui est utilisé comme azurant optique dans les papiers pour en augmenter l'impression de blancheur.

Chacun de ces composés organiques possède des caractéristiques physico-chimiques (couleur, propriété fluorescente, charge électrique) et structurales indépendantes qui sont répertoriées dans la Figure 1. Il faut noter que la plupart d'entre eux sont chargés positivement car il existe actuellement très peu de composés sur le marché qui soient colorés et/ou fluorescents, avec une charge électrique négative ou neutre. Néanmoins, chaque profil de molécule (positive, négative, neutre) a pu être testée dans nos expériences.

Parallèlement à cette charge électrique, la majorité des molécules organiques qui ont été choisies possèdent des groupements organiques qui sont susceptibles d'interagir avec le talc synthétique, comme par exemple des groupements carboxyliques (COOH) ou des groupements hydroxyles (OH). Par ailleurs, elles possèdent toutes une structure globalement plane du fait de la présence de nombreux

groupements aromatiques C_6H_6 dans leur structure (nombreuses liaisons conjuguées), qui sont eux-mêmes à l'origine de la couleur du composé.

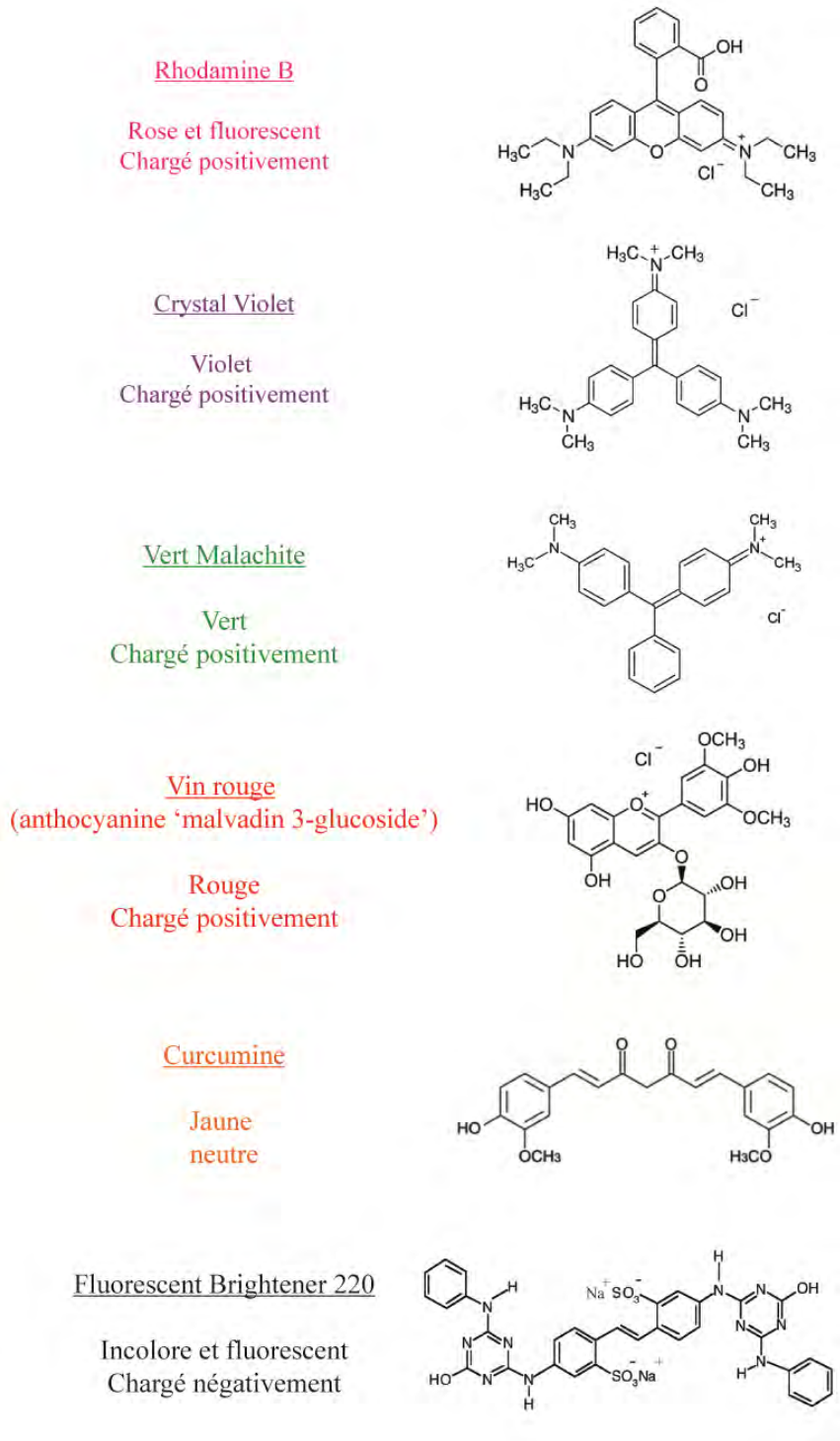


Figure 1 : Structure moléculaire des composés organiques colorés et/ou fluorescents utilisés pour former les hybrides 'organiques – inorganiques' à base de talc synthétique.

1.2. Protocole des tests d'adsorption

Le protocole entrepris pour former les hybrides 'organiques – inorganiques' à base de talc synthétique est le suivant :

Dans un bécher, quelques grammes de gel de talc synthétique sont mélangés à une solution contenant le composé organique choisi, dans un rapport massique bien défini. Dans notre cas, un talc synthétique de type P3 élaboré à 300°C, 86 bars, pendant 1 jour de synthèse a été utilisé. Le tout est dilué dans de l'eau distillée (V_{tot} = 400 mL) et placé sous agitation magnétique et ultrasons pendant quelques minutes, afin d'obtenir une suspension dispersée et homogène. Le mélange est ensuite placé à la centrifugeuse à 8400 x g pendant 20 min à température ambiante. En sortie, le gel de talc synthétique est plaqué au fond des pots et est surmonté d'un surnageant aqueux. Puisque les composés organiques utilisés sont tous colorés et/ou fluorescents, l'efficacité de l'adsorption peut être contrôlée directement à l'œil nu : si le minéral est coloré au fond du pot et que le surnageant est parfaitement limpide et incolore, alors cela signifie que le minéral a bien adsorbé le colorant. A l'inverse, si le minéral est incolore et que le surnageant est coloré, alors cela signifie que le minéral n'a pas adsorbé le colorant, et que ce dernier est resté dissout dans l'eau. La Figure 2, ci-dessous, représente le cas d'une adsorption efficace d'un composé organique, la Rhodamine B, sur le talc synthétique.

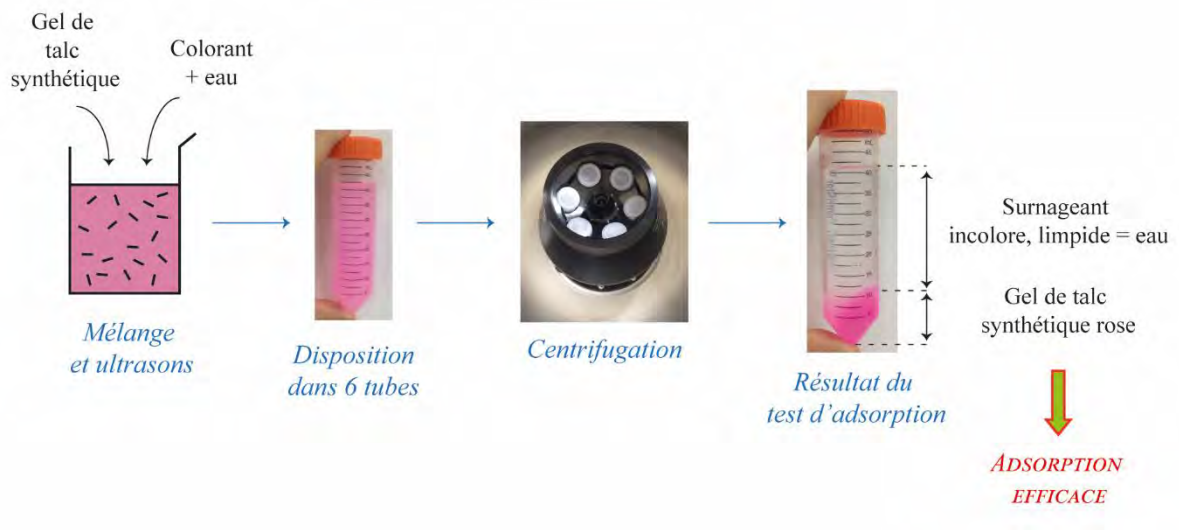


Figure 2 : Protocole du test d'adsorption du colorant « Rhodamine B » sur un gel de talc synthétique.

Ce protocole a également été utilisé dans le cas du talc naturel pour comparer son pouvoir d'adsorption avec celui du talc synthétique. Pour cela, le gel de talc synthétique a été remplacé par de la poudre de talc naturel pendant une durée suffisamment longue (environ 1 heure) pour que les particules deviennent un tant soit peu hydrophiles.

Il faut noter que dans le cas où les deux phases (talc et surnageant) sont toutes les deux colorées après l'étape de centrifugation, le surnageant est mis de côté et le talc est à nouveau redispersé dans de l'eau distillée. La suspension est ensuite placée à la centrifugeuse à 8400 x g pendant 20 min à température ambiante, et le surnageant est à nouveau inspecté : s'il est coloré, cela signifie que l'adsorption n'est pas stable et que le minéral rejette continuellement le colorant dans l'eau. A l'inverse, si le surnageant est parfaitement limpide et incolore, cela signifie que le minéral n'adsorbe qu'une quantité limitée de colorant du fait de sa saturation. Pour illustrer ce propos, la Figure 3 présente le cas où un minéral (le talc naturel) adsorbe une quantité limitée de colorants (le vin rouge) et de manière instable. Cela se manifeste par l'obtention d'un surnageant coloré après chaque étape de redispersion du minéral dans de l'eau.

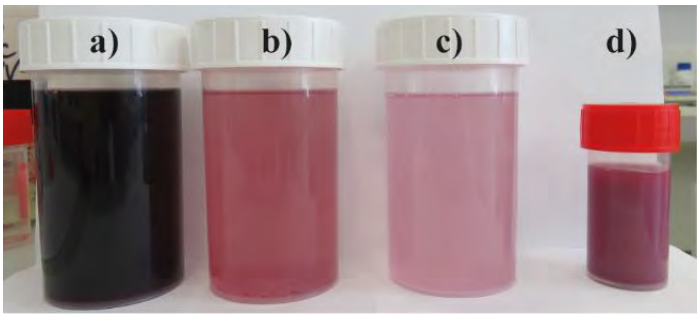


Figure 3 : Résultat du test d'adsorption obtenu sur un hybride « talc naturel – vin rouge » avec a) la couleur du surnageant obtenue après une centrifugation, (b) deux centrifugations, (c) trois centrifugations, et (d) la couleur de l'hybride obtenu.

II. RESULTATS DES TESTS D'ADSORPTION

2.1. Le pouvoir adsorbant du talc synthétique

a. Résultats des tests

Les résultats des tests d'adsorption effectués sur le talc synthétique et les différents composés organiques colorés et/ou fluorescents sont récapitulés dans le Tableau 1.

Parmi les six composés organiques testés, cinq se sont bien adsorbés sur le talc synthétique, à savoir la Rhodamine B, le Crystal Violet, le Vert Malachite, le vin rouge et le Fluorescent Brightener 220. Cela se manifeste par l'obtention d'un gel de talc synthétique coloré au fond des pots, avec un surnageant limpide et incolore dès la première centrifugation (excepté dans le cas du vin rouge, où une partie des colorants n'a pas été adsorbée après la première centrifugation). Ces composés possèdent tous une charge électrique positive ou négative. Seule la curcumine, qui est l'unique composé neutre utilisé dans ces tests, ne s'est pas adsorbée sur le minéral. Dans ce cas, le surnageant obtenu après centrifugation est en effet resté coloré tandis que le gel de talc synthétique est resté incolore. La présence de

groupements OH sur ce colorant n'a donc pas permis d'établir une interaction stable avec le talc synthétique. L'existence d'une charge électrique semble donc être l'un des facteurs déterminants pour que l'adsorption puisse se produire.

En ce qui concerne le test avec le vin rouge, des analyses HPLC (Chromatographie Liquide Haute Performance) ont montré que les composés adsorbés sur le talc synthétique appartiennent à la famille des anthocyanines, avec comme composés majeurs la malvidin 3-glucoside (56 %) et la delphinidin 3-glucoside (19 %), qui sont des molécules chargées positivement et qui contiennent de nombreux groupements OH.

Tableau 1 : Résultats des tests d'adsorption effectués sur le talc synthétique avec différents composés organiques colorés et/ou fluorescents testés.

Composé organique testé	Caractéristiques principales	Concentration en colorant (ppm)	Résultat du test d'adsorption	Photo avant centrifugation	Photo après centrifugation	Nom de l'échantillon
Rhodamine B	Coloré Fluorescent Chargé +	300 et 6000	Positifs			TS + RhB (300 ppm) et TS + RhB (6000 ppm)
Crystal Violet	Coloré Chargé +	100	Positif			TS + CV (100 ppm)
Vert Malachite	Coloré Chargé +	100	Positif			TS + VM (100 ppm)
Vin rouge	Coloré Chargé +	2.5 g de talc pour 100 mL de vin	Positif			TS + vin (saturation)
Curcumine	Coloré Neutre	200	Négatif			/
Fluorescent Brightener 220	Incolore Fluorescent Chargé -	200	Positif		Sous λ_{exc} = 365 nm	TS + FB220 (200 ppm)

b. Dépôt de deux demandes de brevets

La mise en évidence de la capacité d'adsorption du talc synthétique vis-à-vis de ces composés organiques a permis d'aboutir au dépôt de deux demandes de brevets en France et à l'étranger (Annexes 2 -5), qui sont intitulées :

- Matériaux hybrides organiques/inorganiques colorés et procédé pour leur préparation (Poirier *et al.*, 2018a; b)
- Matériaux hybrides organiques/inorganiques photoluminescents et procédé pour leur préparation (Poirier *et al.*, 2018c; d)

L'élaboration de tels matériaux hybrides est en effet très intéressante car elle pourrait ouvrir la voie à de nouveaux domaines d'applications notamment dans les secteurs de la médecine, des cosmétiques, des polymères, ou bien encore de la papeterie. Par exemple, fonctionnaliser le minéral avec un agent fluorescent serait intéressant dans le domaine des papiers sécurisés, car il permettrait de marquer certaines zones par l'utilisation d'un traceur fluorescent. Il en est de même pour le domaine des cosmétiques où le minéral fonctionnalisé avec des agents colorés pourrait être mis à profit dans la préparation de nouvelles poudres ou formulations cosmétiques.

Pour finir, il faut noter que des hybrides à base de talc synthétique et de berbérine ont déjà été utilisés dans le secteur des polymères afin de créer de nouvelles charges fluorescentes pour élaborer de nouveaux matériaux composites (Dias *et al.*, 2018).

2.2. Comparaison du pouvoir d'adsorption du talc naturel et du talc synthétique

La capacité d'adsorption du talc naturel a été testée sur les mêmes composés organiques que le talc synthétique afin de comparer qualitativement le pouvoir d'adsorption des deux matériaux.

Pour cela, des tests d'adsorption ont été élaborés dans les mêmes conditions, avec un même rapport massique '*quantité de talc introduite*' pour une '*quantité de composé organique introduite*'. Le résultat de ces tests est présenté dans la Figure 4. Il faut noter que les particules de talc naturel utilisées dans ces tests proviennent de la carrière de Luzenac dans les Pyrénées ariégeoises, et ont une taille moyenne d'environ 8.8 µm qui a été déterminée par granulométrie laser (Figure 5).

Figure 4 : Comparaison du pouvoir d'adsorption du talc naturel et synthétique vis-à-vis de différentes molécules organiques colorées et/ou fluorescentes (Av.C : Avant centrifugation ; Ap. C1 : Après une centrifugation ; Ap. C2 : Après deux centrifugations).

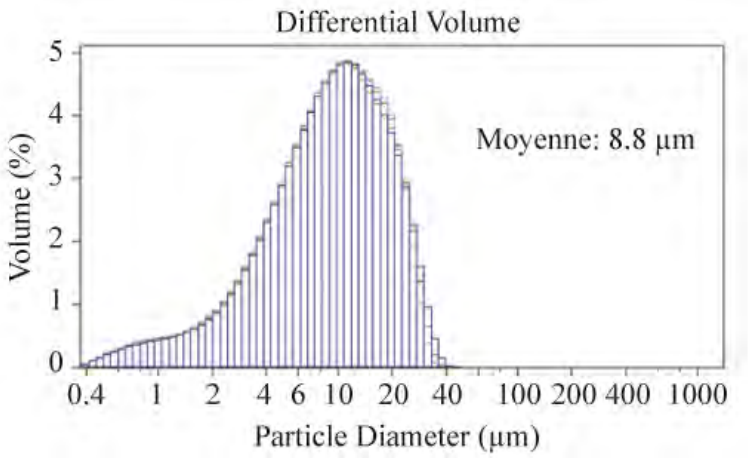


Figure 5 : Analyse granulométrique du talc naturel utilisé pour les tests d'adsorption.

D'après les résultats, les talcs naturel et synthétique adsorbent tous les deux bien les colorants organiques Rhodamine B, Crystal Violet, et Vert Malachite puisque les résidus observés au fond des pots sont colorés. Cependant, dans le cas du talc naturel, le surnageant est à chaque fois un peu plus coloré ce qui signifie, à première vue, que le minéral n'a pas adsorbé l'intégralité du colorant, à l'inverse du talc synthétique.

Après avoir laissé reposer plusieurs mois les surnageants récupérés sur les tests d'adsorption du talc naturel, il en résulte que la légère coloration provenait en réalité de particules de talc en suspension dans le surnageant, et non pas de colorants non adsorbés puisqu'un dépôt de particules colorées surmonté d'un surnageant parfaitement limpide et incolore a été récupéré. De ce fait, les talcs naturels et synthétiques ont tous les deux entièrement adsorbés les colorants organiques testés dans les concentrations étudiées.

Dans le cas du vin rouge, qui a été réalisé dans des concentrations beaucoup plus importantes que les autres tests (cf Figure 4), le talc synthétique présente clairement un meilleur pouvoir d'adsorption que le talc naturel puisque le résidu obtenu après deux centrifugations est beaucoup plus coloré que celui du talc naturel. Par ailleurs, les surnageants issus de ces centrifugations (Figure 6) sont beaucoup plus clairs que ceux obtenus sur le talc naturel (Figure 3). Ceci montre incontestablement que le talc synthétique présente un meilleur pouvoir adsorbant que le talc naturel envers ce composé organique (anthocyanines). L'adsorption semble néanmoins peu stable car le minéral rejette un peu de colorant dans le surnageant après redispersion.

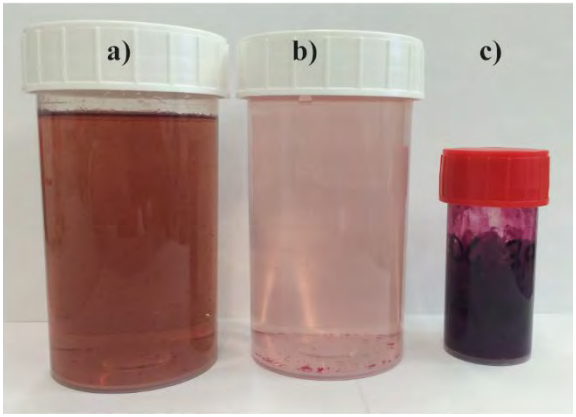


Figure 6 : Résultat du test d'adsorption obtenu sur un hybride « talc synthétique – vin rouge » avec a) la couleur du surnageant obtenue après une centrifugation, (b) deux centrifugation, et (c) la couleur de l'hybride obtenu.

III. CARACTERISATION DES HYBRIDES ET RECHERCHE DES MECANISMES D'ADSORPTION

Les matériaux hybrides ayant montré un résultat positif aux tests d'adsorption ont été caractérisés par divers outils analytiques afin d'explorer les mécanismes qui se produisent à l'interface 'adsorbant-adsorbat'.

3.1. Résultats DRX

Les diffractogrammes obtenus sur les hybrides 'organiques – inorganiques' à base de talc synthétique sont présentés sur la Figure 7, et sont comparés au diffractogramme du talc « source » ayant servi à leur préparation. Plusieurs observations peuvent être apportées :

- les hybrides présentent des raies de diffraction toutes moins intenses que le talc synthétique *seul*. ;
- la raie (001) diminue en intensité, s'élargit, et se décale vers les bas angles quand un hybride est formé. Ce phénomène est d'autant plus important quand la quantité de composé organique adsorbée est importante ;
- les raies (020-110) et (060-330) sont exacerbées ;
- présence d'un épaulement « anormal » vers 17 Å, qui tend à s'intensifier sur les matériaux hybrides chargés en colorants.

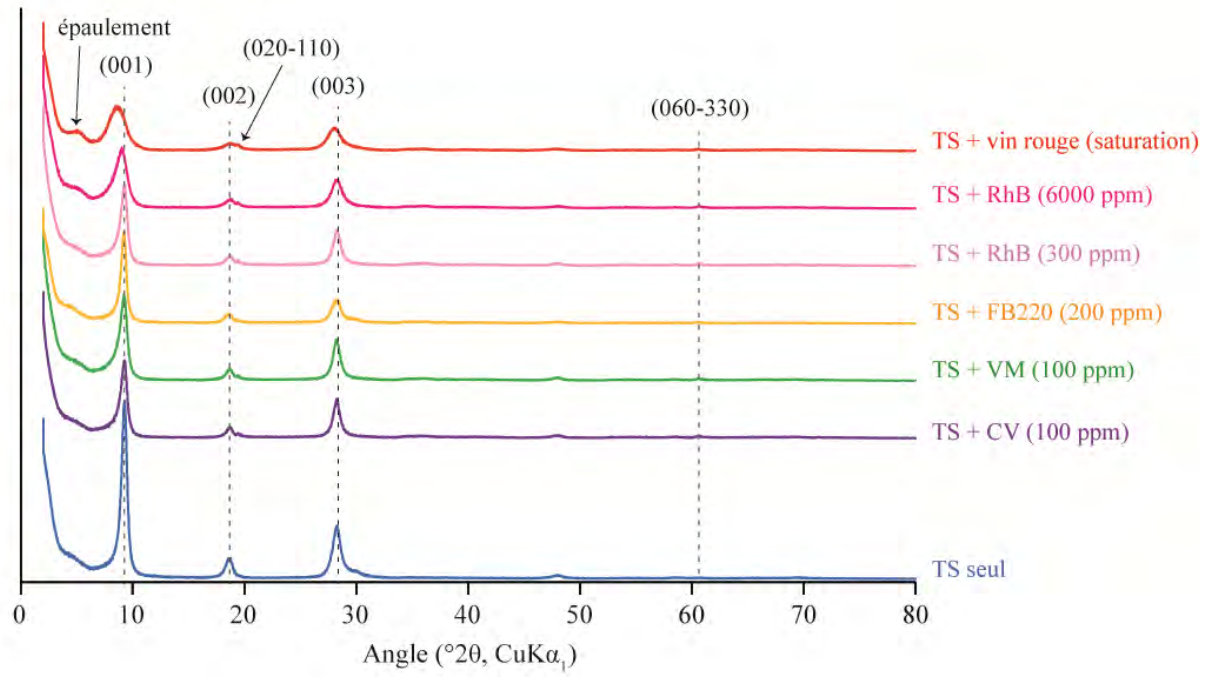


Figure 7 : Diffractogrammes des hybrides de talc synthétique (TS) obtenus avec divers composés organiques (CV : Crystal Violet ; VM : Vert Malachite ; FB220 : Fluorescent Brightener 220 ; RhB : Rhodamine B). Les résultats sont comparés au diffractogramme du talc synthétique seul, non fonctionnalisé.

Un agrandissement de la région entre 6 et 12°2θ permet de mieux visualiser le comportement de la raie (001) lors de la formation des hybrides (Figure 8).

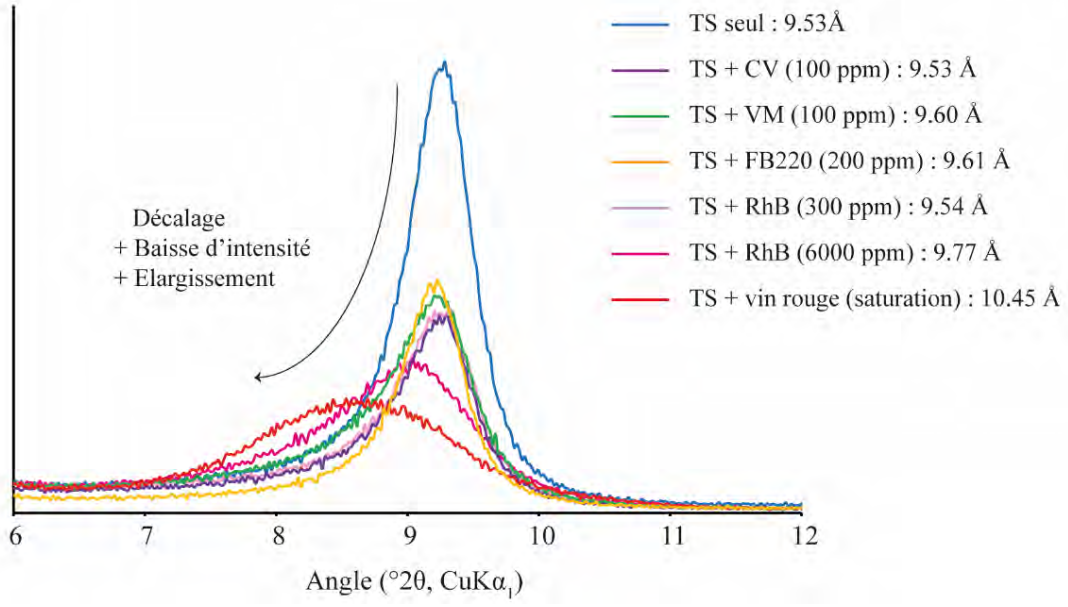


Figure 8 : Zoom de la région 6 – 12°2θ des hybrides de talc synthétique (TS) obtenus avec divers composés organiques (CV : Crystal Violet ; VM : Vert Malachite ; FB220 : Fluorescent Brightener 220 ; RhB : Rhodamine B). Les valeurs des positions d_{001} sont indiquées en Å dans la légende.

Pour rappel, ce décalage peut provenir de deux phénomènes :

- soit d'une diminution de la taille des domaines cohérents des particules, lors de l'adsorption du composé organique ;
- soit d'une intercalation du composé organique dans l'espace interfoliaire, qui conduit à un « gonflement » des particules, et agrandit donc la distance entre deux feuillets adjacents ;
- soit une combinaison des deux.

Afin de discriminer ces trois propositions, les tailles de domaines cohérents (CSC) des différents échantillons ont été calculées, afin d'évaluer si celles-ci participent au décalage et à l'élargissement de la raie (001) vers les bas angles. Les résultats obtenus sont présentés sur le Tableau 2, et ont été mesurés via l'équation de Scherrer à partir des diffractogrammes expérimentaux.

Tableau 2 : Taille des domaines cohérents (CSC) mesurés sur les diffractogrammes expérimentaux du talc synthétique (TS) et divers hybrides 'organiques – inorganiques' (CV : Crystal Violet ; VM : Vert Malachite ; FB220 : Fluorescent Brightener 220 ; RhB : Rhodamine B).

Echantillon	CSC (Å)	Nombre de feuillets empilés sans défaut majeur correspondant
TS seul	228 +/-18	25
TS + CV (100 ppm)	248 +/-21	27
TS + VM (100 ppm)	215 +/-16	24
TS + FB220 (200 ppm)	226 +/-19	25
TS + RhB (300 ppm)	207 +/-15	23
TS + RhB (6000 ppm)	147 +/-7	16
TS + vin rouge (saturation)	105 +/-4	11

Les échantillons hybrides présentent tous globalement une diminution de la CSC par rapport à l'échantillon de référence « TS seul ». Cette diminution est d'autant plus importante quand la quantité d'adsorbat qui a été introduite est importante. Par exemple, l'échantillon « TS + VM », qui ne contient que 100 ppm d'adsorbat, présente un nombre de feuillets empilés de 24, contre 25 pour le « TS seul » ; tandis que l'échantillon « TS + vin rouge », qui a été saturé en adsorbat, n'en présente plus que 11. De ce fait, le comportement de la raie (001) qui est observé sur les échantillons hybrides est au moins en

partie dû à une diminution de la taille des domaines cohérents. La valeur de la d_{001} lue expérimentalement ne reflète donc pas exactement la valeur réelle de la distance séparant deux feuillets adjacents, du fait de la taille nanométrique des échantillons qui modifie la position de la raie (001) sur les diffractogrammes.

Aux vues de ces résultats, il apparaît à présent nécessaire de faire appel à la simulation DRX, pour déterminer si le décalage et l'élargissement de la raie (001) vers les bas angles sont dus uniquement à une diminution de la CSC, ou si un gonflement des feuillets par intercalation de composés organiques dans l'espace interfoliaire se produit également.

3.2. Simulation DRX

a. Diffractogrammes 'calculés' VS diffractogrammes 'expérimentaux'

Afin de déterminer si le déplacement de la raie (001) vers les bas angles est lié uniquement à une diminution de la CSC des particules, ou si une intercalation des adsorbats se produit également au sein de l'espace interfoliaire, des diffractogrammes ont été simulés à l'aide de la méthodologie proposée par (Ferrage, 2016). La stratégie qui a été entreprise est la suivante :

Tout d'abord, le diffractogramme de l'échantillon de talc synthétique de référence « TS seul » a été simulé pour qu'il s'ajuste au mieux avec le diffractogramme expérimental. Pour cela, nous avons joué sur deux paramètres principaux, à savoir :

- la position de la raie (001) ;
- le nombre moyen de feuillets empilés sans défaut majeur, noté M.

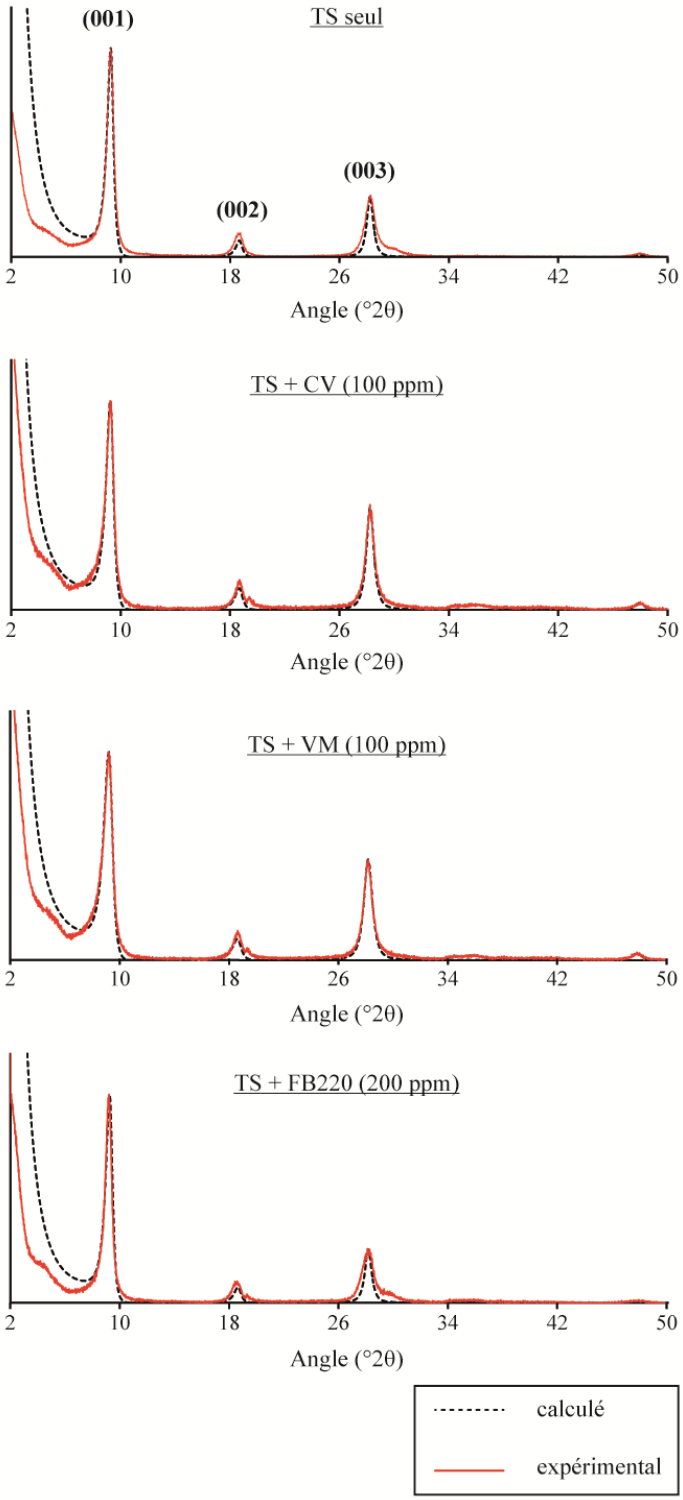
A l'issue de cet ajustement, une valeur de d_{001} (9.48 Å) et de M (12.6 feuillets empilés) '*calculées*' ont été obtenues pour cet échantillon.

Une fois la simulation de l'échantillon de référence effectuée, les échantillons hybrides ont, à leur tour, tous été simulés en fixant comme valeur de d_{001} la valeur de référence à 9.48 Å, et en ne faisant varier que la taille du domaine cohérent qui est représentée par le paramètre M. De ce fait, à l'issue de la simulation d'un échantillon hybride, deux configurations sont possibles :

- soit les diffractogrammes simulés et expérimentaux sont confondus l'un dans l'autre en ne changeant que la valeur de M : dans ce cas le décalage de la raie (001) est uniquement dû à une diminution de la CSC, et non pas à une intercalation de composés organiques dans l'espace interfoliaire puisque la valeur de la d_{001} n'a pas changé par rapport au « TS seul » de référence ;
- soit les diffractogrammes simulés et expérimentaux ne sont pas confondus l'un dans l'autre, et la valeur de la d_{001} doit impérativement être modifiée pour permettre un bon

ajustement des diffractogrammes : dans un tel cas, le décalage de la raie (001) est alors dû à une combinaison entre une « diminution de la CSC » et une « intercalation de composés organiques dans l'espace interfoliaire ».

Ainsi, tous les diffractogrammes expérimentaux des hybrides 'organiques – inorganiques' ont été simulés par cette méthode, et les résultats des ajustements « expérimental VS simulation » sont présentés sur la Figure 9 ci-dessous.


(001)
TS seul
(003)
(002)
2
10
18
26
34
42
50
Angle (°2θ)
TS + CV (100 ppm)
Angle (°2θ)
TS + VM (100 ppm)
Angle (°2θ)
TS + FB220 (200 ppm)
Angle (°2θ)
calculé
expérimental

(suite)

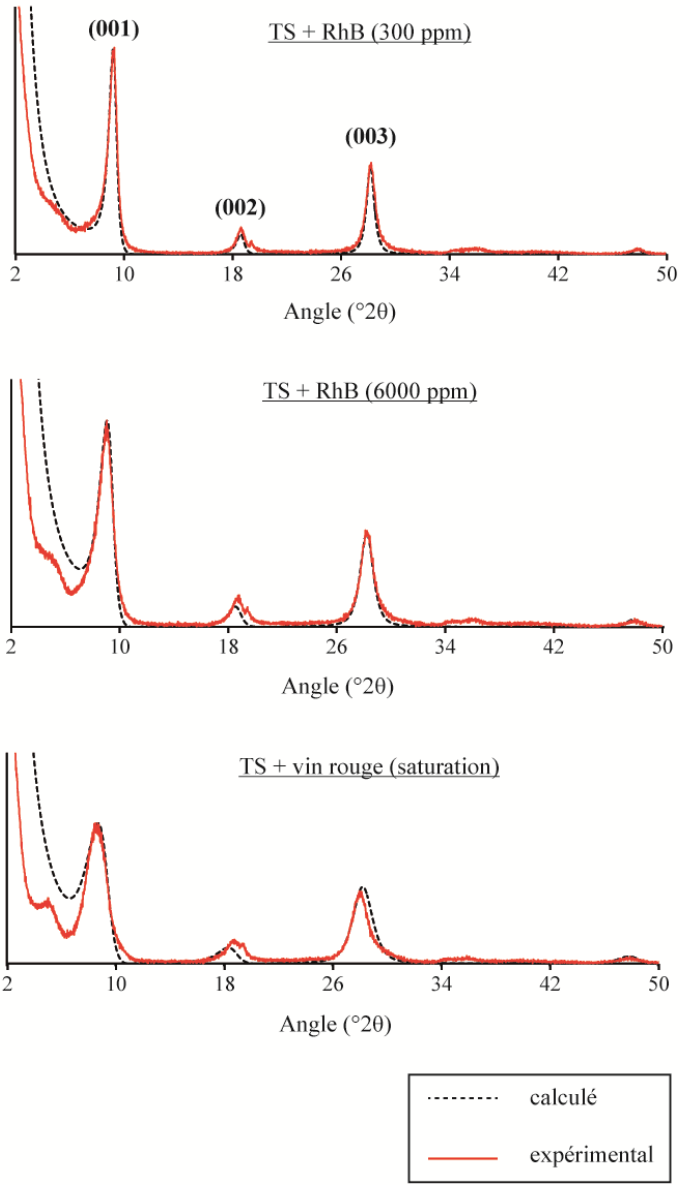


Figure 9 : Comparaison des diffractogrammes expérimentaux et simulés obtenus par la méthodologie de (Ferrage, 2016).

Les valeurs des paramètres d_{001} et M obtenus sur chacune de ces simulations sont présentées dans le Tableau 3, et sont comparées à celles obtenues expérimentalement.

Tableau 3 : Comparaison des valeurs de d_{001} et M des hybrides 'organiques –inorganiques' déterminées à partir des diffractogrammes expérimentaux ou par simulation (Ferrage, 2016).

Echantillon	TS seul	TS + RhB (300 ppm)	TS + CV (100 ppm)	TS + VM (100 ppm)	TS + FB220 (200 ppm)	TS + RhB (6000 ppm)	TS + vin rouge (saturation)
d001 expérimentale (Å)	9.53	9.54	9.55	9.60	9.61	9.77	10.45
M expérimental	25	23	27	24	25	16	11
d001 calculée (Å)	9.48	9.48	9.48	9.48	9.48	9.48	9.48
M calculé	12.6	10.5	10.8	9.5	12	6.4	4.3

D'après ces résultats, les diffractogrammes simulés, obtenus en ne changeant que le nombre moyen de feuillets empilés (M) et en gardant fixe la position de la d_{001}, s'ajustent très bien aux diffractogrammes expérimentaux. Seules la position et la largeur des raies (002) et (003) sont parfois légèrement différentes de celles expérimentales, mais cela provient probablement de problèmes de préparation d'échantillons, de calibration du diffractomètre (cas d'une différence de position des raies), ou de phénomènes de fluctuations de second ordre de la d_{001} (cas d'une différence de largeur des raies) (Ferrage, 2016).

Aux vues de la qualité des fits, l'élargissement et le décalage de la raie (001) vers les bas angles sont de ce fait dus uniquement à une diminution de la taille des domaines cohérents des particules, et non pas à un gonflement des feuillets. Ceci se voit particulièrement bien sur le Tableau 3, où la valeur du paramètre 'M calculé' des hybrides diminue par rapport à celle de l'échantillon de référence « TS seul », tout en gardant une valeur de 'd_{001} calculée' identique. La valeur de la 'd_{001} expérimentale', qui équivaut au maximum d'intensité de la raie (001) lue sur le diffractogramme expérimental, n'équivaut donc pas à la distance réelle séparant deux feuillets adjacents dans les particules, mais reflète simplement leur taille nanométrique ainsi que leur très faible nombre de feuillets empilés.

b. Distribution de taille des domaines cohérents

En plus d'être un outil puissant pour aider à l'interprétation des décalage DRX, la simulation permet également de remonter à la distribution de taille des domaines cohérents au sein d'un même échantillon, en traçant une loi de distribution log-normale qui a pour formule (Ferrage, 2016) :

$$F(M) = \frac{1}{\beta M\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{(\ln(M) - \alpha)^2}{2\beta^2}$$

Avec $\alpha = 0.9485ln(\overline{M}) - 0.017$ et $\beta = \sqrt{(0.103\ln(\overline{M}) + 0.034)}$ (Drits *et al.*, 1997a) ; et $\overline{M}$ le nombre moyen de feuillets empilés.

Ces distributions ont ainsi toutes été tracées sur les échantillons hybrides 'organiques – inorganiques' étudiés, et celles-ci sont représentées sur la Figure 10.

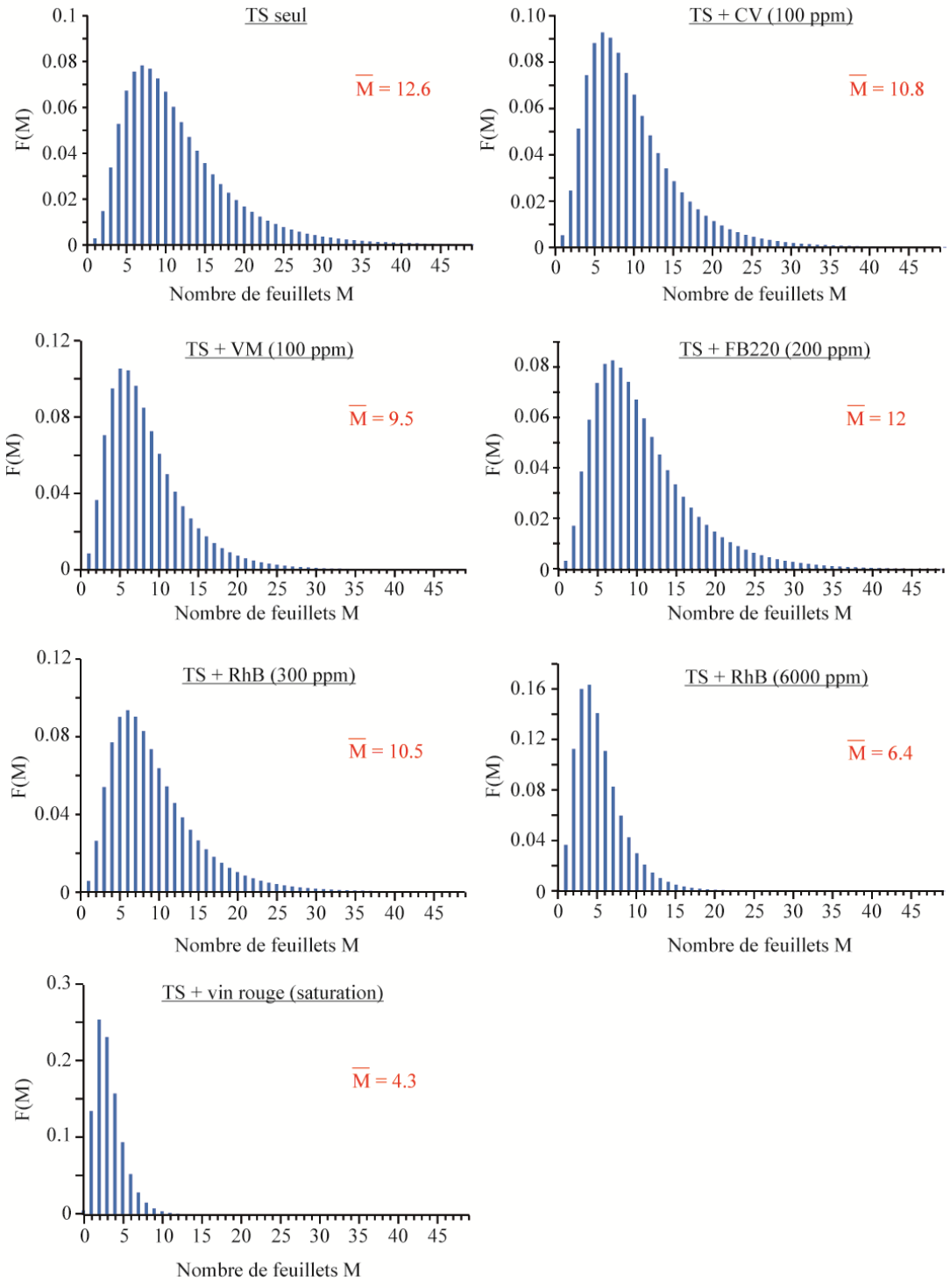


Figure 10 : Comparaison de la distribution de taille des domaines cohérents obtenue à partir des diffractogrammes simulés des échantillons hybrides 'organiques – inorganiques'.

D'après les résultats, la distribution de taille des particules au sein de l'échantillon 'TS-seul' varie de 1 à 42 feuillets empilés, avec un nombre moyen $\overline{M}$ de 12.6 feuillets. Cette distribution tend néanmoins à se resserrer sur les échantillons hybrides, et plus particulièrement sur ceux enrichis en adsorbats, avec une distribution comprise entre 1 à 20 feuillets empilés pour l'échantillon « TS + RhB (6000 ppm) » ($\overline{M}$ = 6.4), et une distribution comprise entre 1 à 11 feuillets empilés pour l'échantillon « TS + vin rouge (saturation) » ($\overline{M}$ = 4.3).

Encore une fois, la formation d'un échantillon hybride 'organique – inorganique' à partir d'un gel de talc synthétique « source » engendre donc une diminution de la taille des domaines cohérents au sein des particules.

c. Origine de la raie vers 17 Å

Une raie de diffraction localisée vers 17 Å apparaît sur tous les diffractogrammes des échantillons étudiés, y compris sur la référence « TS seul ». Il est important de noter que cette raie n'a jamais été observée dans d'autres synthèses P3, que ce soit dans la littérature (Dumas, 2013; Dumas *et al.*, 2013, 2015) ou dans le cadre de cette thèse (cf Chapitres 4 et 5). Néanmoins, sa présence dans cet échantillon dénotait et méritait donc une attention particulière.

Afin de comprendre l'origine de cette raie, des diffractogrammes ont été simulés sur les échantillons 'TS seul' et ' TS + vin rouge (saturation)', en introduisant une seconde phase minérale notée B, caractérisée par une d_{001} et un M différents de ceux du talc synthétique (phase A à 9.48 Å). Les proportions de chacune de ces phases ont ensuite été variées pour ajuster au mieux les diffractogrammes expérimentaux avec les diffractogrammes simulés. Les résultats des fits sont présentés sur la Figure 11, et les valeurs de d_{001}, M et proportion obtenues sur chaque simulation sont répertoriées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Valeurs des paramètres d_{001}, M, et proportions des phases A et B utilisées dans les diffractogrammes simulés présentés en Figure 11.

	Expérimental		**Simulation Phase A**			**Simulation Phase B**		
Echantillon	d_{001}	M	d_{001}	M	Prop (A)	d_{001}	M	Prop (B)
TS seul	9.53 Å	25	9.48 Å	12.6	99.3 %	16.5 Å	3	0.7 %
TS + vin rouge (saturation)	10.45 Å	11	9.48 Å	4.6	97.5 %	16.5 Å	3.5	2.5 %

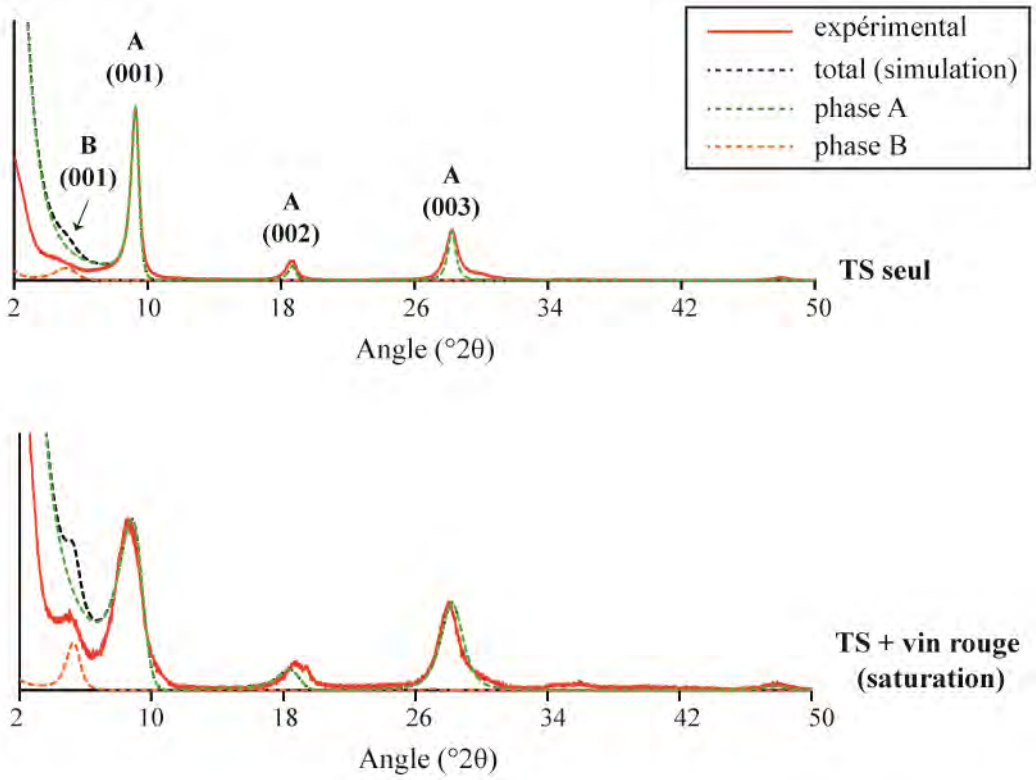


Figure 11 : Simulation des diffractogrammes « TS seul » et « TS + vin rouge (saturation) » en intégrant deux phases minérales A et B à d_{001} distinctes.

D'après les résultats, la phase B correspond à une phase minérale possédant une d_{001} d'environ 16.5 Å, avec un nombre moyen de feuillets empilés sans défaut majeur proche de 3. Bien que cette raie soit relativement importante sur l'hybride « TS + vin rouge (saturation) », elle ne représente en réalité pas plus de 2.5% de la totalité des particules présentes dans l'échantillon. Son intensité est en réalité exacerbée à cause de la forme de la fonction $G^2(\theta)$ qui est utilisée pour calculer le signal DRX (facteur de structure), et qui augmente artificiellement l'intensité de toutes les petites contributions dans cette région des bas angles. La nature minéralogique de la phase B reste néanmoins incertaine, mais pourrait correspondre soit à une phase smectique gonflante dont l'hydratation du cation interfoliaire par deux à trois couches d'eau engendre un tel déplacement, soit par une interstratification de deux phases lamellaires dont l'une d'entre elles correspondrait au talc synthétique (Ferrage, 2016).

3.3. Analyses granulométriques

Les résultats des analyses granulométriques, réalisées sur les gels et non les poudres, sont présentés sur la Figure 12. Le talc synthétique *seul*, qui a servi à préparer les hybrides, se compose de deux populations de particules : l'une d'une taille de 45 nm, et l'autre d'une taille de 260 nm en proportion plus faible.

Ces deux populations de particules voient leur taille augmenter dès lors qu'un hybride 'organique – inorganique' est formé. Ceci est particulièrement remarquable dans le cas des hybrides contenant du vin rouge et du Fluorescent Brightener 220.

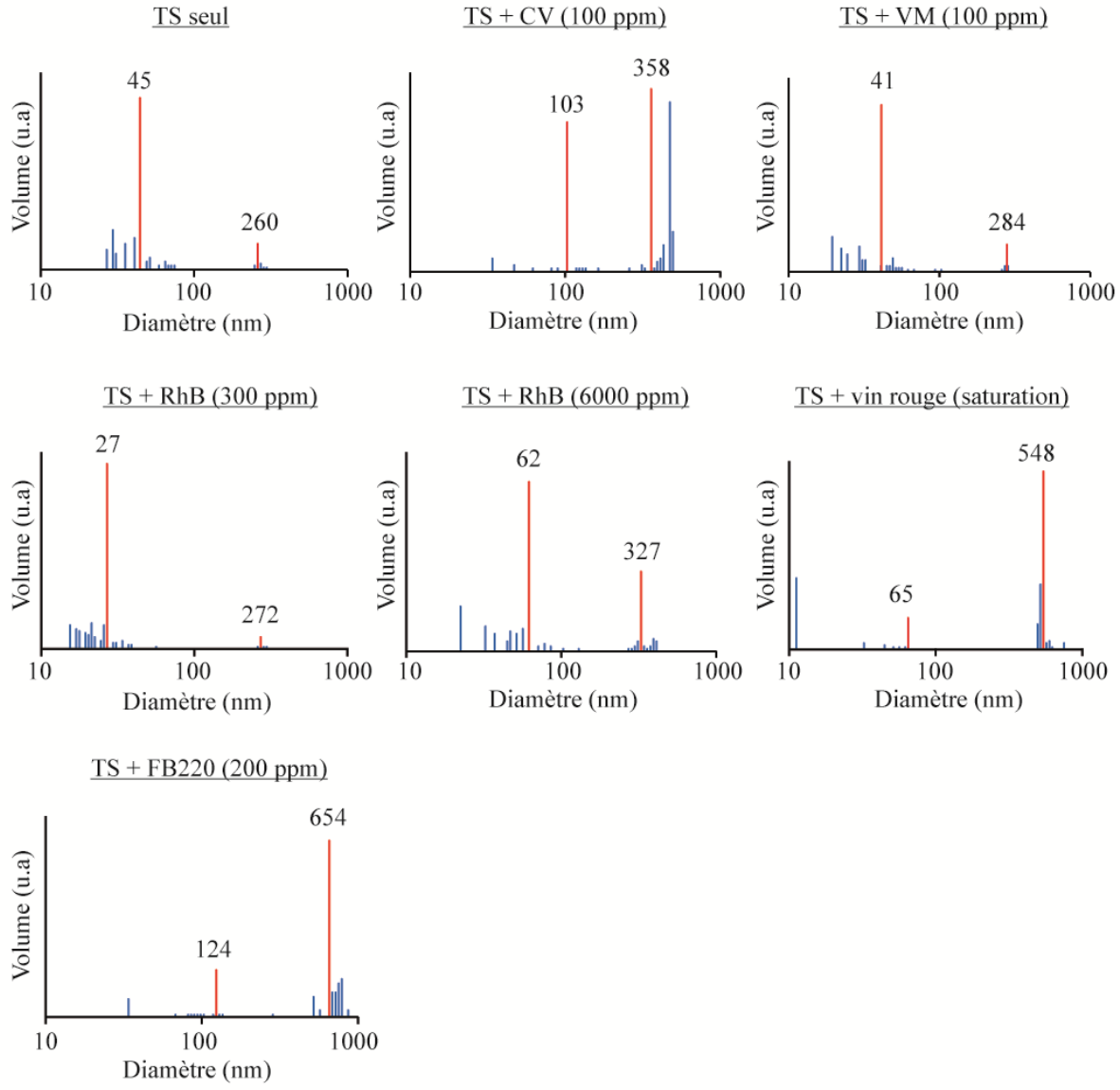


Figure 12 : Comparaison des résultats d'analyse granulométrique sur les hybrides de talc synthétique (TS) obtenus avec divers composés organiques (CV : Crystal Violet ; VM : Vert Malachite ; FB220 : Fluorescent Brightener 220 ; RhB : Rhodamine B). En rouge : les valeurs moyennes obtenues lors de l'analyse statistique. En bleu : les différentes acquisitions enregistrées.

La Figure 13 ci-dessous fournit une autre représentation de ces résultats, et montre clairement une augmentation de la granulométrie des échantillons lors de la formation des hybrides. Cette augmentation de taille est probablement liée à une agglomération des particules qui se produit lors de la formation des hybrides. Cette agglomération étant plus ou moins importante en fonction des échantillons, cela explique la variabilité des barres d'erreur observées.

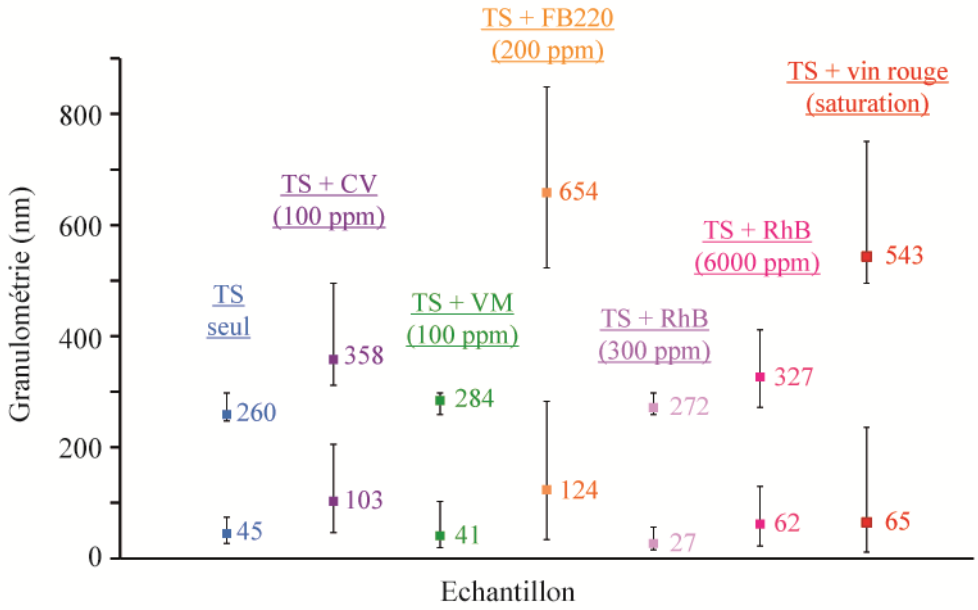


Figure 13 : Evolution de la taille granulométrique du talc synthétique (TS) lors de l'ajout de divers composés organiques (CV : Crystal Violet ; VM : Vert Malachite ; FB220 : Fluorescent Brightener 220 ; RhB : Rhodamine B). Les marqueurs carrés correspondent aux moyennes obtenues sur les analyses et les barres d'erreur correspondent aux valeurs minimales et maximales enregistrées lors de l'analyse statistique.

De ce fait, les analyses effectuées par DLS et DRX montrent deux phénomènes différents : une agglomération des particules lors de la formation des hybrides, et une diminution de la taille des domaines cohérents au sein des particules lors de leur formation.

A partir de ces échantillons, nous avons décidé par la suite de ne travailler qu'avec deux systèmes hybrides, à savoir les hybrides 'talc synthétique – Rhodamine B' et 'talc synthétique – vin rouge', pour mener à bien notre étude en matière de recherche des mécanismes d'adsorption sur les particules synthétiques. Ces systèmes ont été choisis pour deux raisons principales. Tout d'abord, tous les deux ont été élaborés avec des concentrations élevées (Rhodamine B : 300 et 6000 ppm ; Vin rouge : saturation), ce qui permettra de voir plus facilement de potentiels changements de signaux spectroscopiques en RMN ou PIR par rapport à ceux du talc synthétique *seul*. De plus, le système avec la Rhodamine B est particulièrement intéressant car il présente des propriétés fluorescentes qui peuvent être mises à profit dans différentes méthodes analytiques. De ce fait, toutes les caractérisations qui suivent ont été réalisées exclusivement sur ces deux composés.

3.4. Résultats de microscopie de fluorescence

La Rhodamine B possédant des propriétés fluorescentes, nous avons tout d'abord visualisé son adsorption à la surface du talc synthétique par microscopie de fluorescence. Néanmoins, puisque le minéral possède une taille nanométrique qui limite fortement son observation par cette technique, l'analyse a été faite sur le système hybride « talc naturel – Rhodamine B », qui présente des particules de plus grande taille, plus facilement observables. Les résultats obtenus sur les deux composés sont présentés sur la Figure 14.

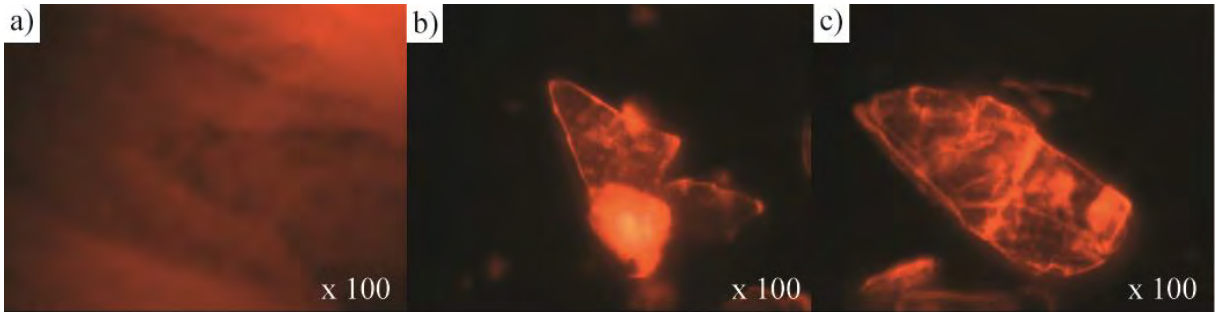


Figure 14 : Images de microscopie au grossissement x100 obtenues sur des hybrides a) de talc synthétique et b) et c) de talc naturel, fonctionnalisés avec le colorant fluorescent Rhodamine B (λ_{exc} = 530 nm).

La Rhodamine B, qui émet une fluorescence rouge, s'adsorbe aussi bien sur les surfaces basales des particules que sur leurs bordures latérales. Néanmoins, le fait que la plus forte intensité lumineuse soit localisée sur les bordures et sur les défauts de surface (défauts d'empilements) semble indiquer une adsorption préférentielle en ces sites. Il reste néanmoins impossible d'affirmer cette tendance car il pourrait tout simplement s'agir d'effet de bords qui exacerbent artificiellement l'intensité lumineuse de ces sites (Takazawa *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2008).

3.5. Test visuel d'adsorption sur un monocristal de talc naturel

Parallèlement à l'analyse de microscopie de fluorescence, un monocristal de talc naturel mesurant environ 1 cm de diamètre a été immergé dans une solution de Rhodamine B (C = 1 mg/mL) pendant 1 min, pour observer visuellement l'adsorption du colorant. Le résultat est très net : le colorant s'adsorbe préférentiellement au niveau des bordures des particules, mais aussi au niveau de défauts en marches d'escalier surface (Figure 15). Ceci semble donc confirmer les observations qui ont été faites par microscopie de fluorescence.

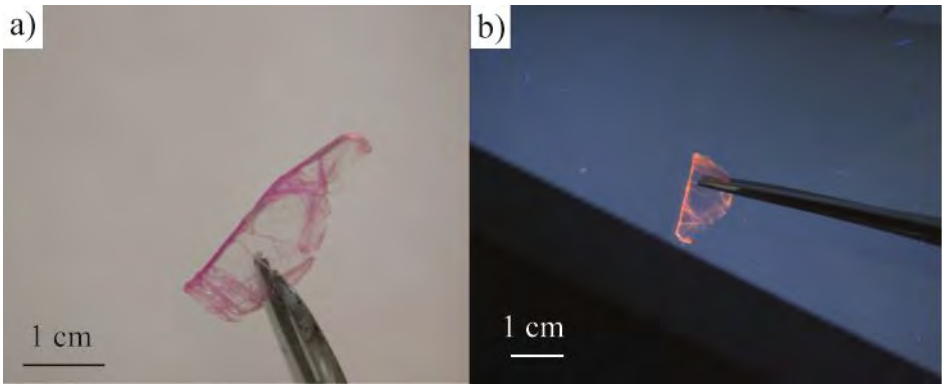


Figure 15 : Monocristal de talc naturel immergé dans une solution de Rhodamine B et observé sous a) lumière naturelle et b) lampe UV (λ_{exc} = 365 nm).

3.6. Résultats RMN

a. RMN ^{1}H

Des analyses RMN ^{1}H effectuées sur les hybrides 'talc synthétique – Rhodamine B' (échantillons concentrés à 300 ppm et 6000 ppm), et sur l'hybride 'talc synthétique – vin rouge' (échantillon saturé en anthocyanines) sont présentées sur la Figure 16, et sont comparées au spectre du talc synthétique *seul* ayant servi à leur préparation.

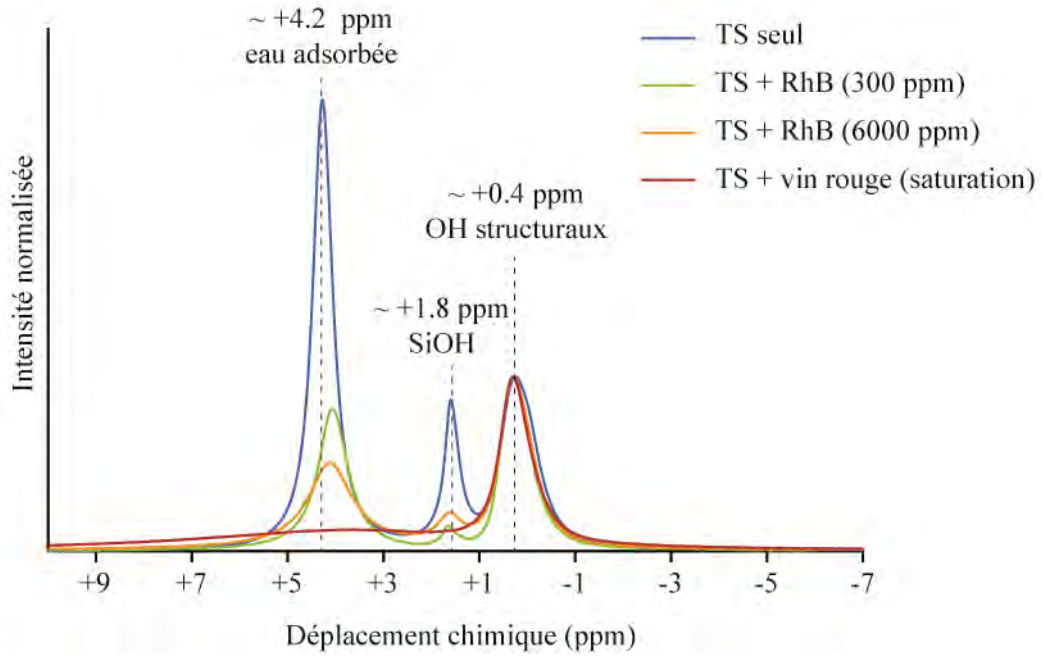


Figure 16 : Spectres RMN ^{1}H des hybrides de talc synthétique (TS) obtenus avec les composés organiques 'Rhodamine B' (RhB) et 'vin rouge'.

Plusieurs observations peuvent être apportées :

- la raie des groupements « OH structuraux » (signaux de cœur des feuillets), située vers +0.4 ppm, est peu impactée par la présence de colorants sur le talc synthétique. Néanmoins, celle-ci présente une légère asymétrie qui peut être remarquée sur le spectre du talc synthétique *seul* ;
- la raie des groupements « SiOH » (signaux des bordures latérales des particules), située vers +1.8 ppm, diminue fortement dans le cas des hybrides fonctionnalisés avec la Rhodamine B, et disparaît dans le cas de l'hybride avec le vin rouge. La différence de concentration des échantillons avec la Rhodamine B ne modifie pas énormément l'aire du signal enregistrée ;
- la raie de « l'eau adsorbée » (signaux des bordures latérales des particules), située vers +4.2 ppm, diminue fortement en intensité dans les trois cas observés, et se décale légèrement vers la droite. Ce phénomène, bien connu en RMN, est dû à une diminution du contenu en eau adsorbée qui se manifeste par un décalage du signal vers les basses fréquences (d'Espinose de la Caillerie *et al.*, 1997).

Ces résultats tendent donc à mettre en évidence une adsorption sur les bordures des particules du fait de la diminution des contributions des signaux localisés à +1.8 ppm (SiOH) et +4.2 ppm (eau adsorbée).

b. RMN ^{29}Si

Les résultats RMN ^{29}Si enregistrés sur ces mêmes échantillons sont présentés sur la Figure 17.

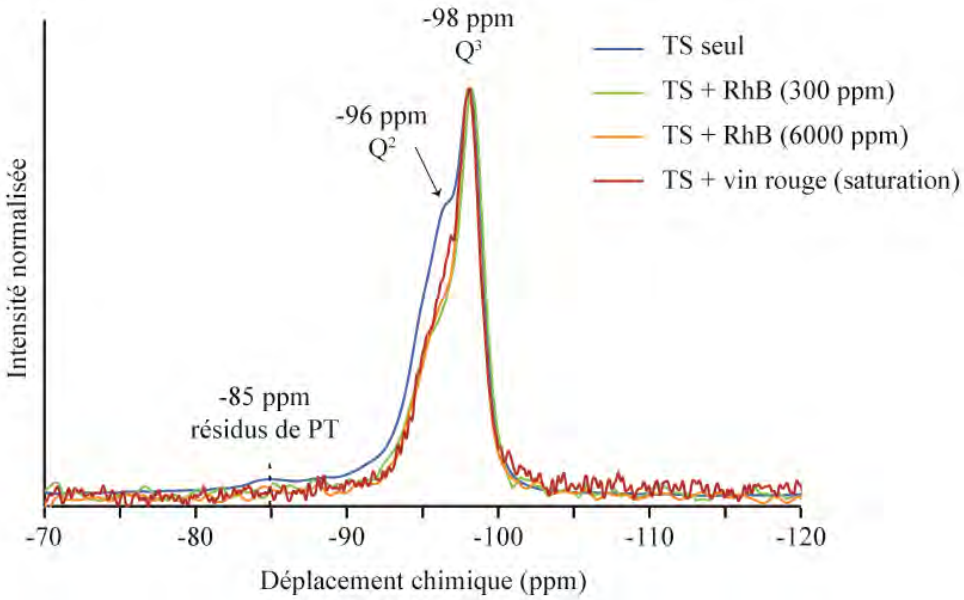


Figure 17 : Spectres RMN ^{29}Si des hybrides de talc synthétique (TS) obtenus avec les composés organiques 'Rhodamine B' (RhB) et 'vin rouge'.

De la même manière, plusieurs observations peuvent être apportées :

- la raie des environnements Q^3 (signaux de cœur des couches tétraédriques), localisée à -98 ppm, reste constante sur tous les échantillons étudiés ;
- la raie des environnements Q^2 (tétraèdres de Si situés sur les bordures latérales des particules), localisée à –96 ppm, diminue sur les trois échantillons hybrides en comparaison au talc synthétique *seul* de référence ; la différence de concentration des trois échantillons (300 ppm, 6000 ppm, et concentration « inconnue » de saturation) ne semble pas impacter différemment l'aire de ce signal ;
- la raie des environnements « résidus de prototalc », localisée à -85 ppm, semble diminuer très légèrement lors de la formation des hybrides ;
- la présence d'une détérioration du rapport signal/bruit sur le système hybride « talc synthétique – vin rouge ».

Ces résultats semblent une nouvelle fois mettre en évidence le rôle des groupements SiOH de bordure dans l'adsorption des composés organiques sur le talc synthétique, puisque les environnements Q^2 diminuent dès lors qu'un hybride est formé. Néanmoins, il est étrange que cet environnement ne soit pas plus impacté dans le cas du vin rouge, comme ce qui était observé sur le spectre RMN ^{1}H.

3.7. Résultats PIR

Pour finir, les résultats de caractérisation PIR sont représentés sur la Figure 18. Chacun des hybrides présente toutes les bandes de vibration caractéristiques du talc synthétique, avec néanmoins une absorbance plus faible.

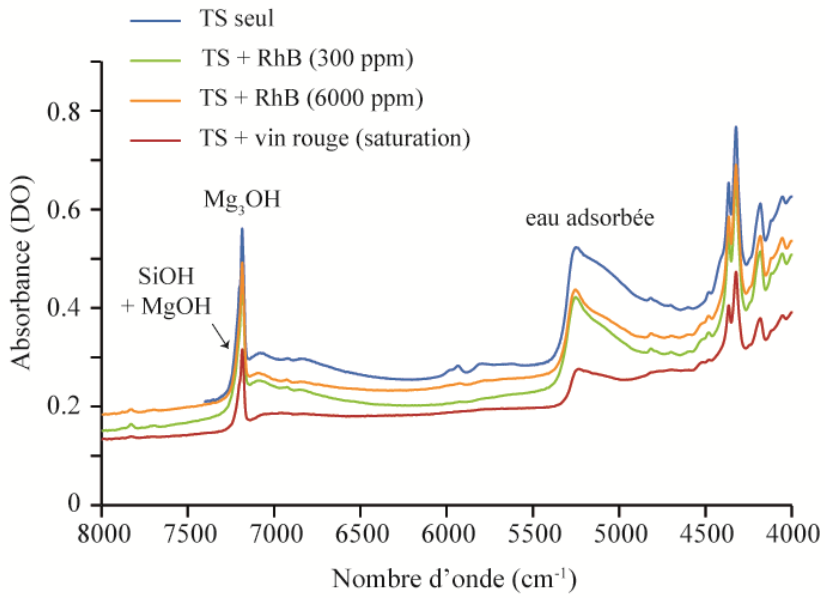


Figure 18 : Spectre proche infrarouge des hybrides de talc synthétique (TS) obtenus avec les composés organiques 'Rhodamine B' (RhB) et 'vin rouge'.

Un agrandissement de la région située entre 7150 cm^{-1} et 7250 cm^{-1} permet d'observer de plus près les variations qui se produisent au niveau des bandes de vibration des groupements SiOH et MgOH de bordure. Pour cela, la ligne de base a été redéfinie entre 6400 cm^{-1} – 7400 cm^{-1}, puis les spectres ont été normalisés (Figure 19). Les résultats montrent que la bande de vibration située à 7200 cm^{-1}, qui est attribuée aux groupements SiOH, diminue légèrement sur les hybrides formés. Cette diminution n'est néanmoins pas proportionnelle à la quantité d'adsorbat présente, puisque les trois hybrides présentent un signal quasi-identique sur cette zone.

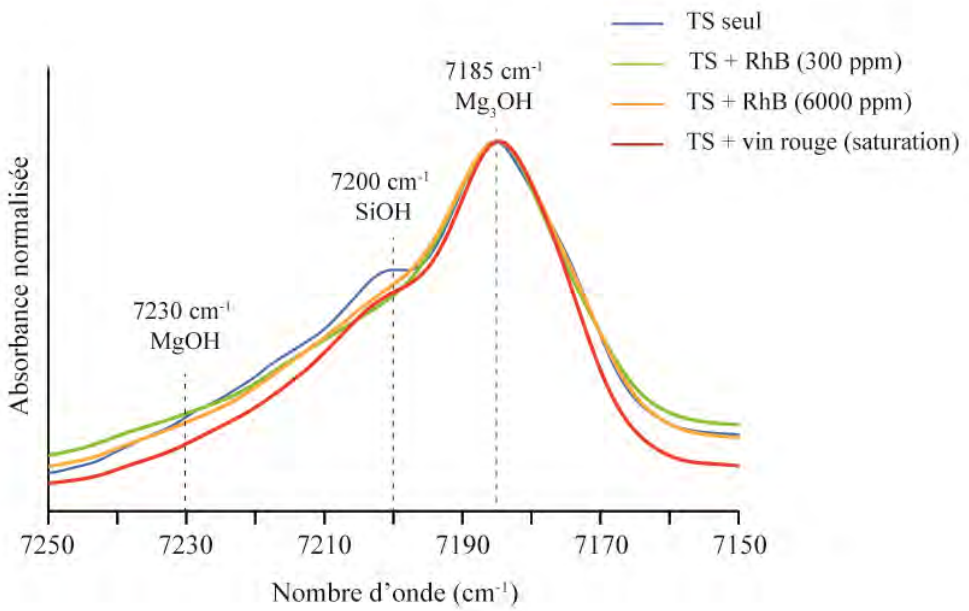


Figure 19 : Zoom de la région 7150 cm^{-1} – 7250 cm^{-1} sur les hybrides de talc synthétique (TS) obtenus avec les composés organiques 'Rhodamine B' (RhB) et 'vin rouge'.

Les résultats PIR semblent donc indiquer un léger rôle des groupements SiOH dans l'adsorption des composés organiques, mais il est étrange que l'intensité de cette bande ne soit pas proportionnelle à la quantité d'adsorbat introduite.

IV. EXPERIENCES EN CONDITIONS SUPERCRITIQUES

4.1. Dispositif expérimental

Des expériences de synthèses d'hybrides 'organiques – inorganiques' ont été réalisées en conditions supercritiques au laboratoire ICMCB de Bordeaux afin de tester un nouveau protocole qui permet de produire, en une seule étape et en quelques secondes seulement, un gel de talc synthétique fonctionnalisé avec le composé organique choisi.

Pour cela, le dispositif expérimental décrit dans le Chapitre 1 (II.2.2.e), qui permet de synthétiser du talc en continu et en conditions supercritiques, a été adapté afin de pouvoir injecter le composé

organique directement durant la synthèse. La Figure 20 ci-dessous schématise succinctement ce dispositif.

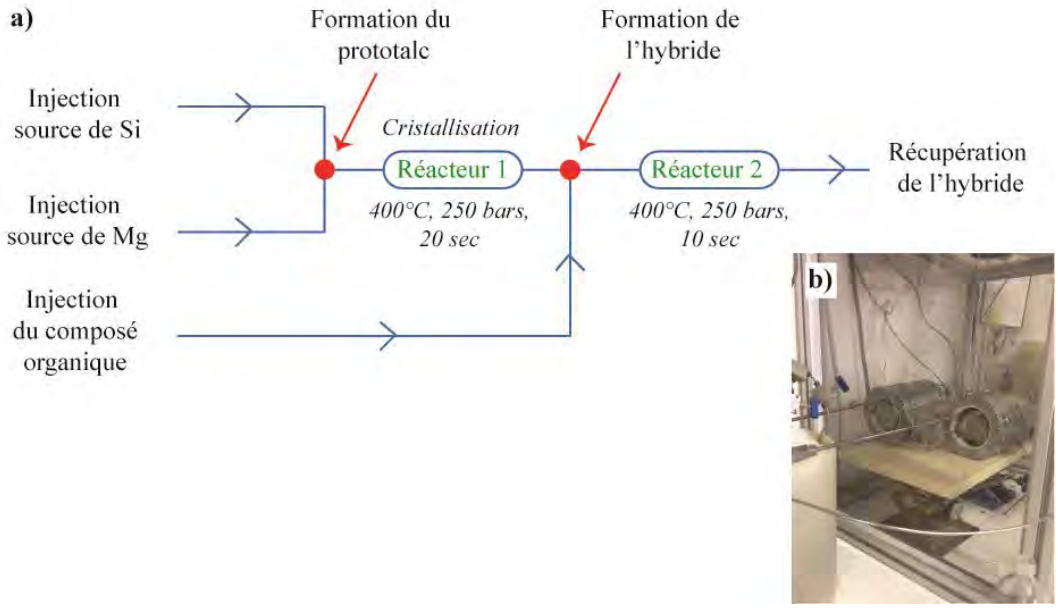


Figure 20 : a) Schématisation du dispositif expérimental ayant servi à la préparation d'un hybride 'talc synthétique – Rhodamine B' en conditions supercritiques. b) Photo du dispositif mettant en évidence les deux réacteurs supercritiques.

Tout d'abord, deux tubes d'injection injectent séparément à température ambiante le précurseur de silicium et le précurseur de magnésium. Les deux solutions se rejoignent au niveau d'un mélangeur, ce qui provoque instantanément la précipitation d'un prototalc amorphe. Ce dernier passe ensuite dans un réacteur chauffé à 400°C, 250 bars pendant 20 sec. Cette étape permet de cristalliser le prototalc amorphe en des particules de talc synthétique cristallines. Indépendamment de ces deux voies, une troisième voie d'injection a été installée afin d'injecter le composé organique choisi. Dans notre cas, un seul test avec le colorant fluorescent Rhodamine B a été effectué. Le prototalc et le composé organique se rejoignent ensuite au niveau d'un second point et le tout est repris par un second réacteur pendant 10 sec à 400°C et 250 bars. Un hybride de talc synthétique est ainsi récupéré en sortie de réacteur au niveau du fritté.

4.2. Résultat du test d'adsorption en conditions supercritiques

Malgré les conditions de pression et de température drastiques, l'expérience de formation d'un hybride de talc synthétique fonctionnalisé avec le colorant fluorescent Rhodamine B a bel et bien fonctionné, puisque le produit récupéré en sortie de réacteur est rose et garde ses propriétés fluorescentes (Figure 21). Le colorant ne s'est donc pas dégradé durant la synthèse supercritique.

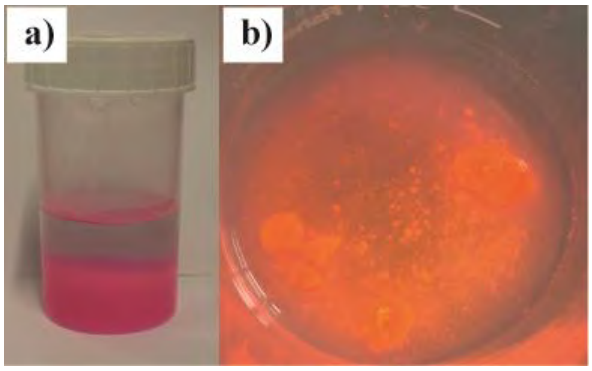


Figure 21 : Photos d'un hybride de talc supercritique fonctionnalisé avec de la Rhodamine B a) sous lumière naturelle et b) sous excitation UV (λ_{exc} = 365 nm).

Le diffractogramme obtenu sur ce produit est présenté en Figure 22 et est comparé à un talc supercritique *pur* élaboré dans les mêmes conditions (400°C, 250 bar, 20 sec). Toutes les raies de diffraction qui sont caractéristiques du minéral sont présentes, ce qui confirme la nature minéralogique des échantillons synthétisés (Dumas *et al.*, 2016). Néanmoins, le rapport signal/bruit est beaucoup plus faible que dans le cas des échantillons « sous-critiques » (Figure 7), du fait de la cristallisation accélérée des particules et de leur plus faible cristallinité.

L'échantillon hybride supercritique montre quant à lui un phénomène similaire à celui observé sur les hybrides sous-critiques de la Figure 7, à savoir une diminution de l'intensité de la raie (001), un élargissement et un décalage vers les bas angles par rapport à l'échantillon de référence *non fonctionnalisé*. La raie (001) se voit donc quasiment confondue avec la ligne de base.

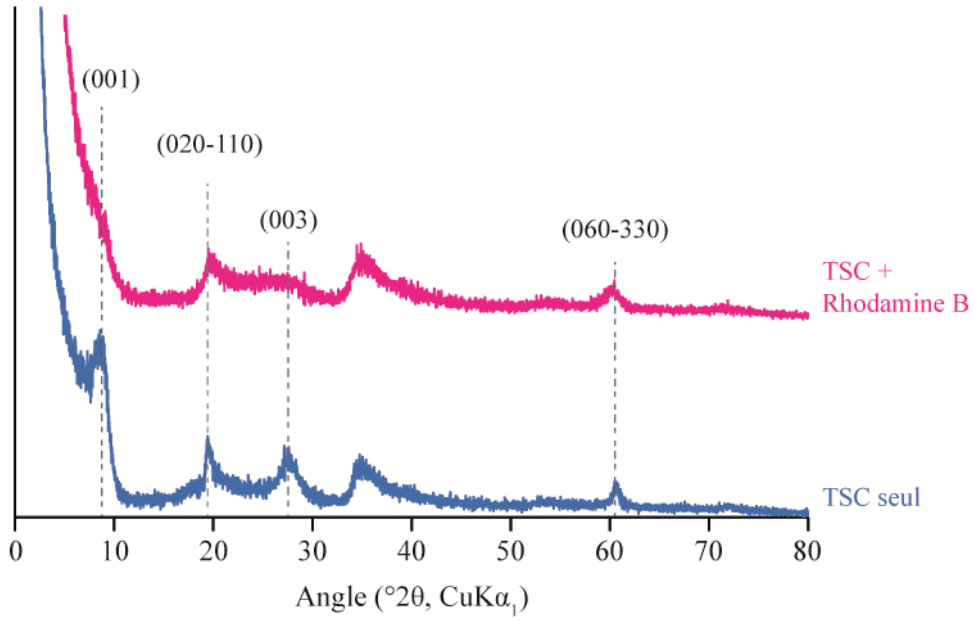
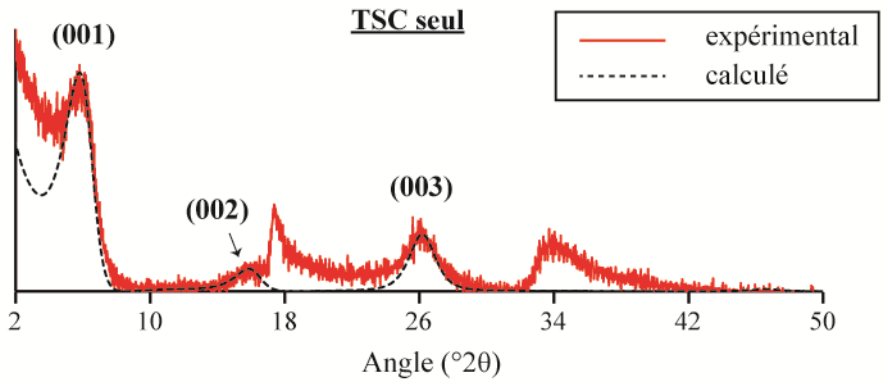


Figure 22 : Comparaison du diffractogramme d'un talc supercritique (TSC) seul et d'un talc supercritique fonctionnalisé avec de la Rhodamine B.

Des essais de simulation ont ainsi été entrepris afin de déterminer les valeurs « réelles » des paramètres d_{001} et M (nombre de feuillets empilés sans défaut majeur) de ces deux échantillons. Néanmoins, étant donnée la très faible intensité des raies (00l) observées sur l'hybride 'TSC + Rhodamine B', seul l'échantillon 'TSC seul' a été correctement simulé. Les résultats obtenus sur cet échantillon sont donc présentés dans la Figure 23 ci-dessous.

a)



b)

	d_{001} expérimentale (Å)	M expérimentale.	d_{001} calculée (Å)	M calculée
TSC seul	9.97 Å	10	9.66 Å	4.2

c)

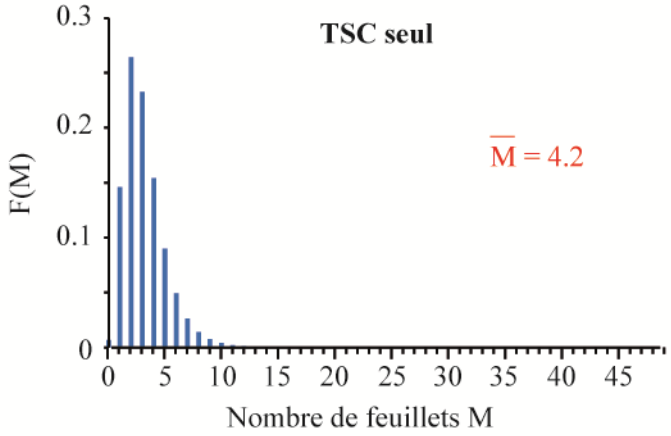


Figure 23 : a) Comparaison du diffractogramme 'simulé' et 'expérimental' de l'échantillon de référence 'TSC seul'; b) Paramètres d_{001} et M utilisés pour le fit et comparaison avec les valeurs expérimentales ; c) Distribution de taille des domaines cohérents correspondante.

D'après les résultats, les particules de talc supercritique 'TSC seul' se composent d'un assemblage d'environ 4.2 feuillets empilés, séparés les uns des autres d'une distance de 9.66 Å. Les valeurs de d_{001} et M déterminées expérimentalement (pointage de la d_{001} au maximum de l'intensité et utilisation de la méthode de Scherrer) sont donc faussées du fait de la taille nanométrique des particules. La distribution

de taille des particules au sein de cet échantillon est quant à elle restreinte puisqu'elle ne varie que de 1 à 11 feuillets. Si l'on considère que l'échantillon hybride 'TSC + Rhodamine B' présente une plus petite CSC que l'échantillon supercritique de référence (ce qui est probable compte tenu des résultats obtenus précédemment (Partie III.3.2. de ce chapitre)), alors cela implique que les particules hybrides contiennent moins de 4 feuillets empilés (probablement 2 ou 3). Ceci confirmerait alors les résultats obtenus par Claverie, 2018 qui a mis en évidence un très faible empilement des particules supercritiques (inférieur à 5) dans leur forme de gel, par analyses SAXS (Small Angle X-rays Scattering) et WAXS (Wide Angle X-rays Scattering).

V. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, la capacité d'adsorption du talc synthétique a été testée vis-à-vis de différentes molécules organiques colorées et/ou fluorescentes afin d'élaborer de nouveaux nanomatériaux hybrides à propriétés optiques originales. Pour cela, un protocole très simple à mettre en œuvre, peu coûteux, et transférable à l'échelle industrielle a été mis en place, et a permis de contrôler visuellement l'efficacité de l'adsorption grâce aux propriétés optiques des adsorbats choisis.

Les résultats de ces tests montrent que le talc synthétique présente une forte capacité à adsorber les composés organiques colorés et/ou fluorescents, dès lors que ceux-ci possèdent une charge électrique non nulle. Les composés neutres, comme la curcumine, ne s'adsorbent pas sur le minéral même s'ils contiennent des groupements chimiques potentiellement réactifs (groupements OH). L'élaboration de tels matériaux hybrides à composition chimique inédite a permis de déposer deux demandes de brevets en France et à l'étranger, ce qui permettra de couvrir certains secteurs applicatifs dans les domaines de la cosmétique, de la papeterie, de l'optique ou de la dépollution.

Les matériaux hybrides obtenus ont ensuite été caractérisés par divers outils analytiques afin d'étudier les mécanismes qui se produisent à l'interface 'minéral – adsorbat'. Les résultats montrent plusieurs phénomènes intéressants. Tout d'abord, en DRX, l'élaboration d'un matériau hybride 'organique – inorganique' mène systématiquement à une diminution de la taille des domaines cohérents des particules (CSC), qui a été mise en évidence par simulation. Cette diminution de CSC s'accompagne à l'inverse d'une agglomération probable des particules des hybrides qui a été démontrée par analyses DLS. Les résultats de caractérisation montrent par ailleurs que l'adsorption du composé organique se produit vraisemblablement sur les bordures latérales des particules, mais aussi sur leurs surfaces basales. Les arguments qui valent pour une adsorption en bordures sont les suivants :

- une fluorescence intense au niveau des bordures des particules observée par microscopie de fluorescence sur un hybride « talc naturel – Rhodamine B » ;
- une adsorption en bordures des particules observée visuellement sur un monocristal de talc naturel mélangé à une solution de Rhodamine B ;

- une diminution de la raie des groupements « SiOH », localisée à +1.8 ppm en RMN ^{1}H, sur des hybrides 'talc synthétique – Rhodamine B' et 'talc synthétique – vin rouge' ;
- une diminution de la raie des environnements « Q^2 », localisée à -96 ppm en RMN ^{29}Si, sur des hybrides 'talc synthétique – Rhodamine B', et 'talc synthétique – vin rouge' ;
- une légère diminution de la bande de vibration « SiOH » localisée à 7200 cm^{-1} sur le spectre proche infrarouge de ces mêmes hybrides.

Les arguments prônant une adsorption des composés organiques sur les surfaces basales sont les suivants :

- le test visuel réalisé sur un monocristal de talc naturel montre une adsorption du colorant Rhodamine B sur les surfaces (marches d'escalier). Or, le talc synthétique subit une croissance accélérée lors de sa fabrication ce qui peut engendrer de nombreux défauts de ce type ;
- les images de spectroscopie de fluorescence montrent une adsorption sur les surfaces basales des particules de 'talc naturel – Rhodamine B' ;

Le talc synthétique semble donc adsorber dans son ensemble les composés organiques testés.

Pour finir, une expérience réalisée en conditions supercritiques à l'ICMCB de Bordeaux montre qu'il est possible de synthétiser en continu, et en une seule étape, des hybrides fonctionnalisés avec le colorant Rhodamine B. Des expériences similaires devront être reproduites avec d'autres molécules organiques afin de valider la transférabilité de l'ensemble de ces expériences dans le domaine supercritique. Néanmoins, les produits organiques semblent résister aux conditions supercritiques, ce qui laisse présager l'élaboration de nouveaux matériaux hybrides fonctionnels dans le futur.

VI. REFERENCES

d'Espinose de la Caillerie, J.-B., Aimeur, M.R., Kortobi, Y.E. & Legrand, A.P. (1997) Water Adsorption on Pyrogenic Silica Followed by1H MAS NMR. *Journal of Colloid and Interface Science*, **194**, 434–439.

Claverie, M. (2018) Synthèse en mode continu de phyllosilicates synthétiques en milieu solvothermal sous- et supercritique. Université de Bordeaux, 283 pp.

Dias, G., Prado, M., Ligabue, R., Poirier, M., Le Roux, C., Martin, F., Fery-Forgues, S. & Einloft, S. (2018) Synthetic talc as a new platform for producing fluorescent clay polyurethane nanocomposites. *Applied Clay Science*, **158**, 37–45.

Drits, V.A., Srodon, J. & Eberl, D.D. (1997a) XRD measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: Reappraisal of the Kubler index and the Scherrer equation. *Clays and CLay Minerals*, **45**, 461–475.

Dumas, A. (2013) Elaboration de nouveaux procédés de synthèse et caractérisation de talcs sub-microniques: de la recherche fondamentale vers des applications industrielles. Université Paul Sabatier Toulouse 3, 1-236 pp.

Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendlé, J., Grauby, O. & Greenhill-Hooper, M. (2013) Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Physics and Chemistry of Minerals*, **40**, 361–373.

Dumas, A., Mizrahi, M., Martin, F. & Requejo, F.G. (2015) Local and Extended-Order Evolution of Synthetic Talc during Hydrothermal Synthesis: Extended X-ray Absorption Fine Structure, X-ray Diffraction, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies. *Crystal Growth & Design*, **15**, 5451–5463.

Dumas, A., Claverie, M., Slostowski, C., Aubert, G., Careme, C., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F. & Aymonier, C. (2016) Fast-Geomimicking using Chemistry in Supercritical Water. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 9868–9871.

Ferrage, E. (2016) Investigation of the Interlayer Organization of Water and Ions In Smectite from the Combined Use of Diffraction Experiments And Molecular Simulations. A Review of Methodology, Applications, And Perspectives. *Clays and Clay Minerals*, **64**, 348–373.

Poirier, M., Fery-Forgues, S., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P. & Aymonier, C. (2018a) Coloured organic/inorganic hybrid materials and method for preparing same - WO 2018/138148 A1.

Poirier, M., Aymonier, C., Fery-Forgues, S., Le Roux, C., Martin, F. & Micoud, P. (2018b) Matériaux hybrides organiques/inorganiques colorés et procédé pour leur préparation - FR 3062074 A1.

Poirier, M., Aymonier, C., Fery-Forgues, S., Le Roux, C., Martin, F. & Micoud, P. (2018c) Matériaux hybrides organiques/inorganiques photoluminescents et procédé pour leur préparation - FR 3062073 A1.

Poirier, M., Fery-Forgues, S., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P. & Aymonier, C. (2018d) Photoluminescent hybrid organic/inorganic materials and method for preparing same - WO 2018/138153 A2.

Takazawa, K., Kitahama, Y., Kimura, Y. & Kido, G. (2005) Optical Waveguide Self-Assembled from Organic Dye Molecules in Solution. *Nano Letters*, **5**, 1293–1296.

Zhao, Y.S., Xu, J., Peng, A., Fu, H., Ma, Y., Jiang, L. & Yao, J. (2008) Optical Waveguide Based on Crystalline Organic Microtubes and Microrods. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 7301–7305.

CHAPITRE 4 :

LES MATERIAUX HYBRIDES 'INORGANIQUES - INORGANIQUES' :

PREPARATION DE PARTICULES DE TALC SYNTHETIQUE FONCTIONNALISEES AVEC DES NANOPARTICULES METALLIQUES

TABLES DES MATIERES

I. Elaboration de nouveaux matériaux hybrides 'inorganiques – inorganiques' à base de talc synthétique 138

1.1. Protocoles d'élaboration de matériaux hybrides 'inorganiques – inorganiques' à base de talc synthétique et de nanoparticules métalliques 138

a. Protocole MM : Le mélange mécanique 140

b. Protocole 2SH : Réduction d'un sel métallique sur un support minéral 141

c. Protocole SH-NP : La synthèse hydrothermale de talc en présence de nanoparticules métalliques 141

d. Protocole CO-SYN : La co-synthèse de talc et de nanoparticules métalliques 142

1.2. Caractérisation et comparaison des 4 protocoles 144

a. Résultats DRX 144

b. Résultats DLS 149

c. Résultats PIR 150

d. Résultats RMN 152

e. Conclusions 153

II. Le protocole de mélange mécanique : aperçu d'une série de plus en plus concentrée en AuNPs 154

2.1. Préparation des échantillons 154

2.2. Caractérisation de la série d'échantillons MM 155

a. Résultats DRX 155

b. Résultats DLS 160

c. Résultats MEB/MET 161

d. Résultats PIR 162

e. Résultats RMN 163

2.3. Conclusions 165

III. Le protocole de co-synthèse hydrothermale : aperçu d'une série de plus en plus concentrée en AuNPs 166

3.1. Préparation des échantillons 166

3.2. Caractérisation de la série d'échantillons CO-SYN 166
a. Résultats DRX 166
b. Résultats DLS 171
c. Résultats MEB/MET 173
d. Résultats PIR 173
e. Résultats RMN 175
3.3. Conclusions 177
IV. Expériences en conditions supercritiques 177
4.1. Préparation des hybrides 177
4.2. Résultats DRX 178
V. Conclusions générales et redirection du sujet d'étude 179
VI. Références 181

Dans ce chapitre, le pouvoir d'adsorption du talc synthétique a été testé vis-à-vis de différentes nanoparticules métalliques (Au, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru), afin de former de nouveaux matériaux hybrides 'inorganiques – inorganiques' à composition chimique inédite pour des applications en catalyse et cosmétiques. Pour cela, quatre protocoles de synthèse ont été mis en place afin d'élaborer les hybrides souhaités. Le système 'talc synthétique – nanoparticules d'or' a été choisi comme système de référence pour comparer les protocoles et investiguer les processus se produisant à l'interface 'minéral-adsorbat'.

I. ELABORATION DE NOUVEAUX MATERIAUX HYBRIDES 'INORGANIQUES – INORGANIQUES' A BASE DE TALC SYNTHETIQUE

1.1. Protocoles d'élaboration de matériaux hybrides 'inorganiques – inorganiques' à base de talc synthétique et de nanoparticules métalliques

Afin d'élaborer de nouveaux nanomatériaux hybrides à base de talc synthétique et de nanoparticules métalliques (Au^0, Pd^0, Pt^0, Rh^0, Ru^0…), quatre protocoles de synthèse ont été imaginés. Ces protocoles se basent tous sur une même stratégie de départ, à savoir :

- ajouter un adsorbat métallique avant l'étape de synthèse hydrothermale des particules de talc, c'est-à-dire *lors de la préparation du prototalc* ;
- ou bien ajouter un adsorbat métallique après l'étape de synthèse hydrothermale, c'est-à-dire sur des *particules de talc synthétique préexistantes*.

L'*adsorbat métallique* est quant à lui choisi parmi :

- une suspension de nanoparticules métalliques déjà formées (ex : suspension de Au^0 ; Pd^0 ; Pt^0…) ;
- ou bien parmi une solution de sel métallique dissout (ex : $HAuCl_4$. $3H_2O$; Cl_4Na_2Pd ; H_2PtCl_6. $6H_2O$…). Dans un tel cas, le métal devra par la suite être réduit afin d'obtenir des nanoparticules métalliques de type Au^0, Pd^0, Pt^0 …

La combinaison de ces différentes possibilités permet alors d'élaborer quatre protocoles de synthèse, qui permettent tous de produire des particules de talc synthétique fonctionnalisées avec des nanoparticules métalliques. Ces protocoles ont été intitulés de la manière suivante :

- Protocole 'MM' : Le mélange mécanique
- Protocole '2SH' : La réduction d'un sel métallique sur un support minéral
- Protocole 'SH-NP' : La synthèse de talc en présence de nanoparticules métalliques
- Protocole 'CO-SYN' : La co-synthèse de talc et de nanoparticules métalliques.

Ces inventions ont conduit au dépôt d'une nouvelle demande de brevet en France et à l'étranger, intitulée 'Co-synthesis of phyllominerals with metallic particles and products obtained therefrom' (Poirier *et al.*, 2019) qui est présentée en annexes.

Dans la suite de ce manuscrit, nous décrirons précisément ces quatre protocoles en prenant l'exemple de matériaux hybrides de type 'talc synthétique – nanoparticules d'or'. Dans chacun de ces protocoles, les hybrides ont été élaborés avec une concentration massique en adsorbant et adsorbat de 210 ppm, soit 0.210 mg d'Au^0 pesé pour 1 g de talc synthétique en extrait sec (soit environ 20 g de gel pesé). Par ailleurs, tous les hybrides correspondent à des talcs synthétiques qui ont été préparés à 300°C, 86 bars pendant 6 heures, sauf dans le cas du protocole 2SH qui a subi 7 heures de synthèse au total. La Figure 1 récapitule les différents stades d'élaboration de ces quatre protocoles.

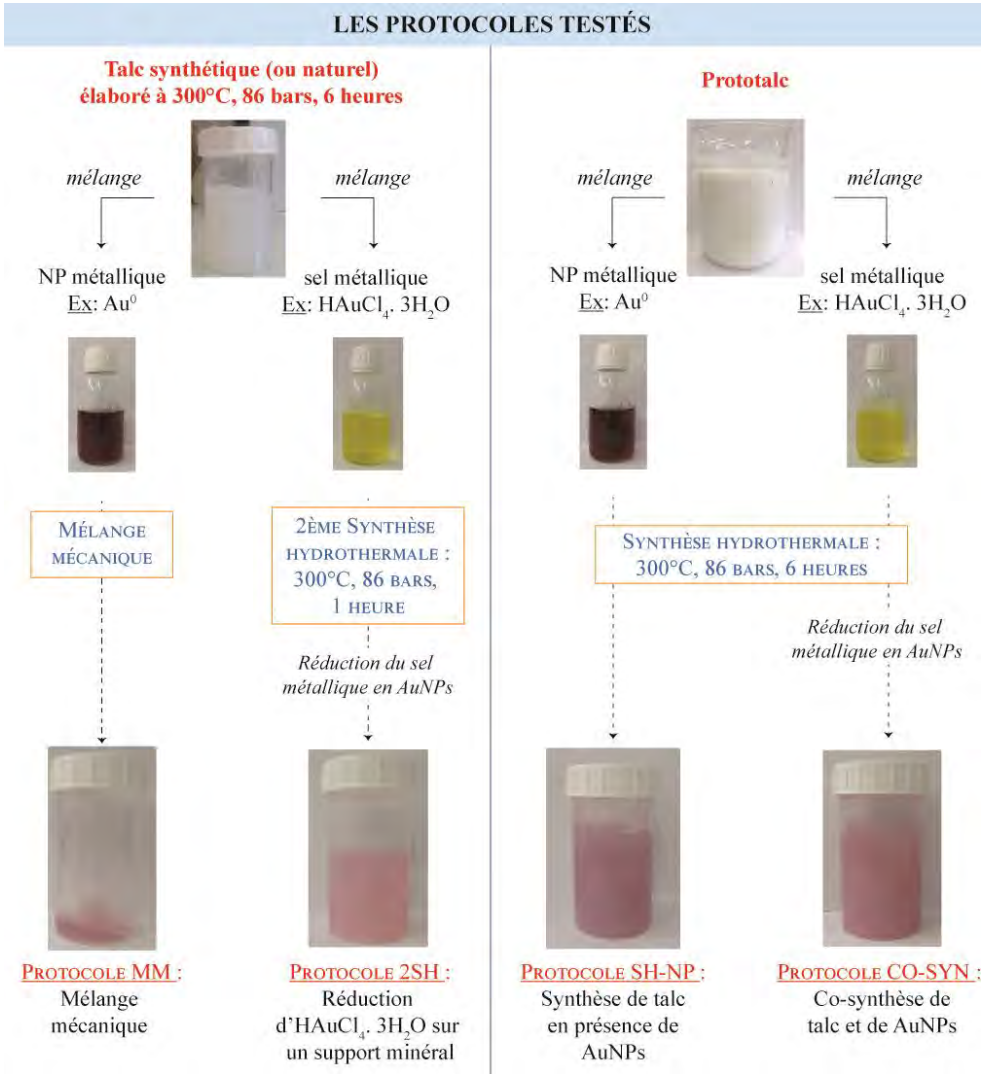


Figure 1 : Récapitulatif des quatre protocoles ayant servi à l'élaboration des hybrides 'inorganiques – inorganiques' à base de talc synthétique et de nanoparticules métalliques (NP : Nanoparticules). Exemples de synthèse avec des nanoparticules d'or (AuNPs).

a. Protocole MM : Le mélange mécanique

Le protocole de « mélange mécanique » (MM) correspond au même protocole que celui qui a été utilisé dans le Chapitre 3 pour confectionner les hybrides 'organiques – inorganiques' colorés et/ou fluorescents. Pour rappel, ce protocole consiste à mélanger simplement quelques grammes de gel de talc synthétique avec une suspension de nanoparticules d'or (AuNPs) déjà formées de couleur rouge, pour obtenir un mélange homogène. Une fois la suspension bien dispersée, le tout est placé à la centrifugeuse à 8400 x g pendant 1h30 min afin de séparer les particules de talc synthétique du surnageant aqueux. L'efficacité de l'adsorption est alors contrôlée directement à l'œil nu, en regardant la couleur du gel de talc synthétique et du surnageant. Si le talc est coloré et que le surnageant est limpide et incolore, cela signifie que le minéral a adsorbé l'intégralité des AuNPs en suspension. Au contraire, s'il est incolore et que le surnageant est toujours coloré, cela signifie que le minéral n'a pas adsorbé les AuNPs.

Pour information, la suspension de AuNPs a été préparée au laboratoire par le biais du protocole de Liao *et al.*, 2003 par réduction d'un précurseur d'or ($HAuCl_4$. $3H_2O$) en présence d'acide tannique et de citrate trisodique. Les AuNPs obtenues sont constituées d'un cœur d'Au^0 qui est stabilisé par une double couche ionique chargée négativement, qui évite aux AuNPs de s'agglomérer entre elles (Handley, 1989).

Pour en revenir aux expériences, ce protocole a été effectué à deux reprises sur des particules de talc naturel et de talc synthétique, afin de comparer la capacité d'adsorption des deux minéraux. Les expériences ont été réalisées dans des concentrations de 210 ppm et de 3000 ppm, et les résultats sont présentés sur la Figure 2. D'après les photos obtenues après un unique passage à la centrifugeuse, le talc synthétique présente clairement un meilleur pouvoir d'adsorption que le talc naturel, puisque le surnageant obtenu est parfaitement limpide et incolore, même avec une concentration de 3000 ppm. Pour rappel, le talc naturel utilisé ici provient de la carrière de Luzenac (France), et se compose de particules ayant une granulométrie d'environ 9 µm (D50).

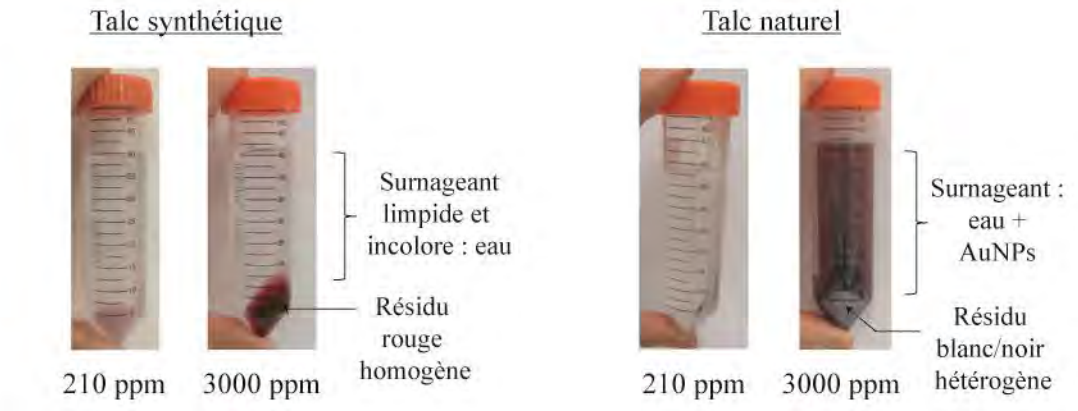


Figure 2 : Résultat des tests d'adsorption obtenus après mélange mécanique d'un talc naturel et d'un talc synthétique avec une suspension de AuNPs.

b. Protocole 2SH : Réduction d'un sel métallique sur un support minéral

Contrairement au protocole MM, le protocole 2SH (qui signifie '2 Synthèses Hydrothermales') consiste à ajouter, non pas cette fois-ci des AuNPs déjà formées sur des particules de talc synthétique préexistantes, mais à ajouter une solution de précurseur $HAuCl_4$. $3H_2O$ sur ces mêmes particules. Le métal se trouve donc non pas à l'état réduit Au^0 (c'est-à-dire métallique), mais à l'état oxydé Au^{3+}. Il doit donc être réduit afin d'obtenir des AuNPs métalliques.

Pour cela, le protocole 2SH se réalise de la manière suivante. Tout d'abord, le gel de talc synthétique, qui a été préalablement élaboré à 300°C, 86 bars pendant 6 heures, est dispersé dans de l'eau distillée sous agitation magnétique et ultrasons afin d'obtenir une suspension homogène (V_{tot} = 150 mL). Le précurseur d'or, qui présente une couleur jaune, est alors ajouté à la préparation pendant quelques minutes. Le tout est introduit en synthèse hydrothermale (c'est-à-dire une seconde fois pour les particules de talc synthétique) à 300°C, 86 bars pendant 1 heure, afin de réduire l'Au^{3+} sous la forme Au^0. Le produit récupéré en sortie de réacteur présente alors une couleur rosé/rouge, qui est caractéristique de la présence de AuNPs dans le matériau (Figure 1).

Il faut noter que la couleur du produit obtenu n'est pas anodine puisqu'elle reflète directement la taille et la forme des AuNPs qui ont été produites. En effet, d'après Pluchery & Carrière, 2011, des AuNPs ayant une forme sphérique, une taille d'environ 15 nm de diamètre, et qui sont bien dispersées dans un matériau produisent une couleur rouge, tandis que ces mêmes particules agglomérées produisent une couleur violette. De la même manière, des AuNPs qui présentent une forme en bâtonnets et une taille d'environ 5 nm produisent une couleur bleue, tandis que des particules d'or plus ou moins sphériques, de plus grande taille, et à l'état massif (pépites d'or par exemple) produisent une couleur jaune métallique.

c. Protocole SH-NP : La synthèse hydrothermale de talc en présence de nanoparticules métalliques

Contrairement aux deux autres protocoles, le protocole SH-NP (qui signifie 'Synthèse Hydrothermale en présence de NanoParticules métalliques) vise à ajouter l'adsorbat métallique non pas sur des particules de talc préexistantes, mais pendant la préparation du prototalc.

Pour cela, une suspension de AuNPs rouge (préparée par le protocole de Liao *et al.*, 2003) est ajoutée durant l'étape de formation du prototalc, plus précisément du côté de la source de Mg (acétate de Mg tétrahydrate), qui est dissoute dans de l'acide acétique. La source de Si (métasilicate de Si pentahydrate) est quant à elle dissoute à part dans de l'eau distillée avec le « booster » de cristallinité, l'acétate de Na. Lorsque les deux sources sont mélangées l'une dans l'autre, un prototalc amorphe rosé se forme instantanément. Le tout est alors placé en synthèse hydrothermale à 300°C, 86 bars pendant 6

heures, afin de cristalliser le précurseur amorphe en un gel de talc synthétique fonctionnalisé et cristallin. Un schéma récapitulatif de ce protocole est présenté sur la Figure 3 ci-dessous.

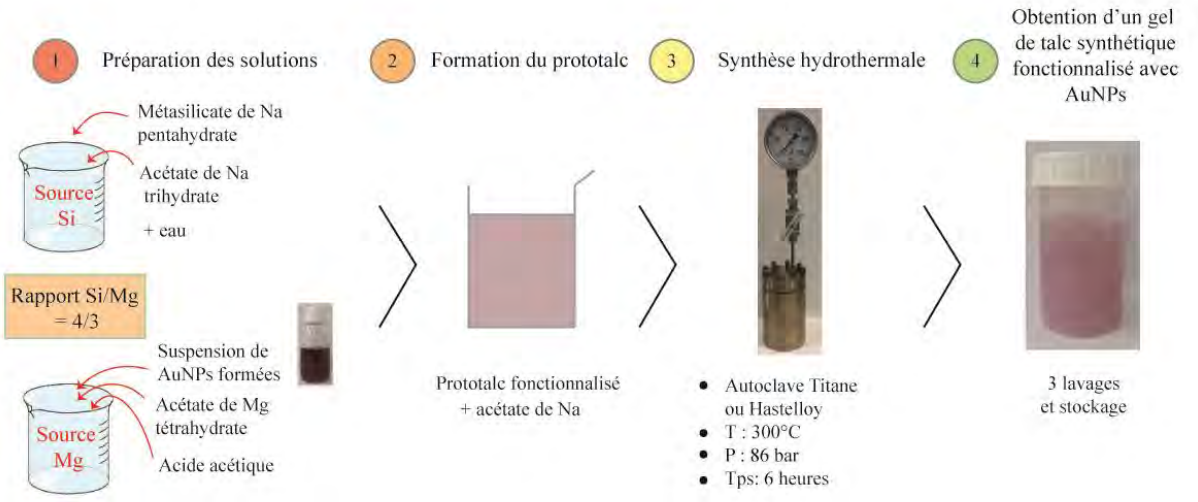


Figure 3 : Schéma explicatif du protocole SH-NP.

Le gel de talc fonctionnalisé est ensuite lavé par trois fois afin d'éliminer les sels d'acétate de Na résiduels. Pour cela, le gel est dispersé dans 700 mL d'eau sous agitation magnétique et ultrasons, puis le mélange est centrifugé à 8400 x g pendant 12 min. En sortie de centrifugeuse, le gel de talc rose est plaqué au fond du pot, et le surnageant obtenu est parfaitement limpide et incolore. Ce dernier est alors jeté puis l'hybride est à nouveau dispersé dans 700 mL d'eau. Cette étape est reproduite deux fois de plus (soit 3 lavages au total), et un gel de 'talc synthétique – AuNPs' « lavé » est ainsi récupéré.

d. Protocole CO-SYN : La co-synthèse de talc et de nanoparticules métalliques

Pour finir, ce dernier protocole est exactement similaire au protocole SH-NP sauf que la suspension rouge de AuNPs est ici remplacée par une solution jaune de précurseur métallique $HAuCl_4.3H_2O$ (Figure 4). Cette solution est introduite comme précédemment du côté de la source de Mg, puis est mélangée à la source de Si pour former un prototalc blanc, voire légèrement jaunâtre dans le cas d'une concentration forte en précurseur métallique. Le tout est introduit en synthèse hydrothermale à 300°C, 86 bars pendant 6 heures, afin de réduire le sel métallique (état d'oxydation : Au^{3+}) en AuNPs (état d'oxydation : Au^0). Le traitement hydrothermal permet donc de *co-synthétiser* simultanément des particules de talc synthétique avec des AuNPs, d'où le nom 'CO-SYN' qui a été attribué au protocole. Il faut noter que ce procédé n'utilise aucun agent réducteur, comme le $NaBH_4$ qui est fréquemment utilisé dans la littérature pour réduire le précurseur d'or en AuNPs (Zhu *et al.*, 2009; Drummy *et al.*, 2010; Letaief *et al.*, 2011; Eguchi *et al.*, 2014; De Barros *et al.*, 2016).

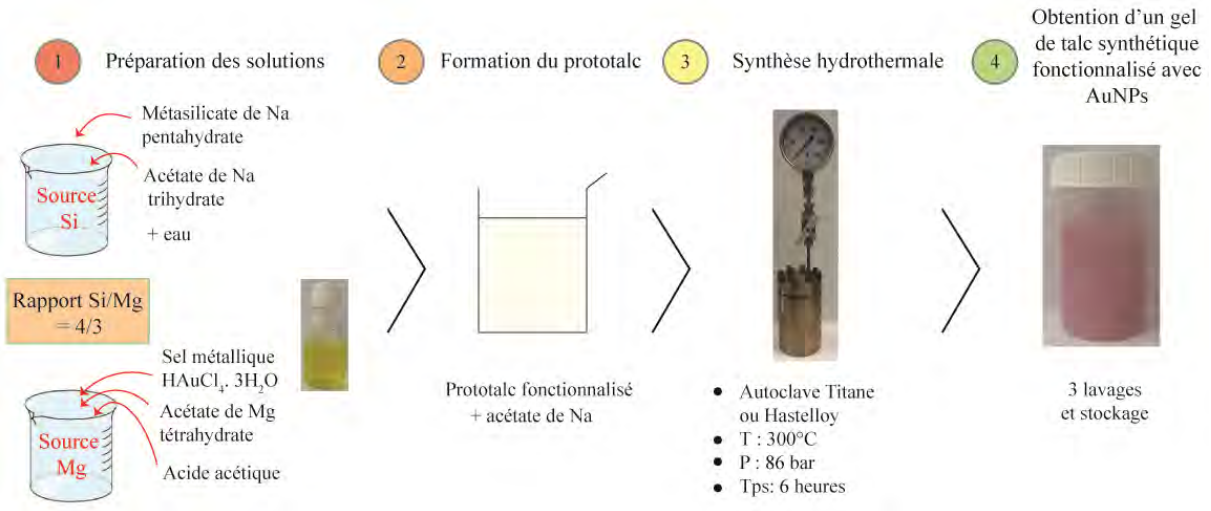


Figure 4 : Schéma explicatif du protocole CO-SYN.

Le gel de talc synthétique obtenu en sortie de réacteur est ensuite lavé par trois fois afin d'éliminer les sels d'acétate de Na. Pour cela, le produit est dispersé dans 700 mL d'eau puis centrifugé à 8400 x g pendant 12 min. Le résidu de talc obtenu après centrifugation est rouge/rosé dans son ensemble, avec un surnageant parfaitement limpide et incolore. Le surnageant est jeté et deux nouvelles étapes de lavage sont effectuées pour obtenir un hybride « lavé ».

Du fait de l'efficacité et de l'inventivité de ce protocole, d'autres synthèses hybrides ont été réalisées avec les métaux Pt, Pd, Ir, Rh et Ru, afin de produire de nouveaux nanomatériaux 'inorganiques – inorganiques' chargés en ces métaux. Pour cela, les précurseurs suivants ont été utilisés :

- H_2PtCl_6. $6H_2O$
- Cl_4Na_2Pd
- H_2Cl_6Ir. xH_2O
- $(NH_4)_3RhCl_6$. xH_2O
- $(NH_4)_2Cl_6Ru$

Des synthèses bi- et tri-métalliques de type Au-Pt, Au-Pd et Rh-Pt-Pd ont également été réalisées afin de produire, en une seule étape, des hybrides pluri-métalliques à des fins catalytiques. Les produits obtenus par ces synthèses sont présentés sur la Figure 5, et les solutions précurseurs ayant servi à leur préparation sont également indiquées afin de comparer la couleur de l'adsorbat avant et après réduction.

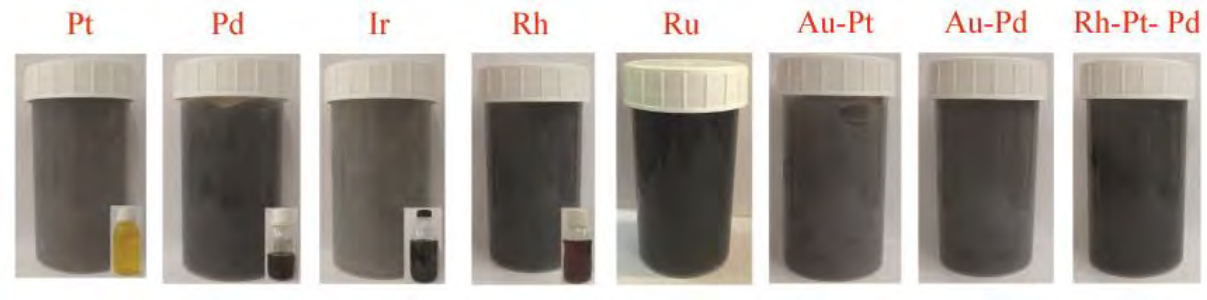


Figure 5 : Gels de talc synthétique fonctionnalisés par différents métaux nobles. Les solutions présentées en encart correspondent aux solutions précurseurs ayant servi à leur préparation.

Il faut noter que dans le cas de la synthèse avec le Ru, le traitement hydrothermal a été arrêté au bout de 2 heures car une montée en pression anormale a été observée. Après étude, cette augmentation de pression provenait d'un dégazage de CH_4, H_2 et CO_2 au sein de l'autoclave qui s'est produit au cours de la synthèse hydrothermale. Aucune expérience de ce type n'a donc été reproduite.

1.2. Caractérisation et comparaison des 4 protocoles

Les hybrides de 'talc synthétique – AuNPs' qui ont été élaborés avec ces quatre protocoles dans des concentrations de 210 ppm, ont tous été caractérisés par divers outils analytiques afin de comparer les échantillons en termes de cristallinité et de mécanismes d'adsorption. Les résultats obtenus ont été comparés à celui d'un échantillon de talc synthétique *pur*, qui ne contient aucune AuNP, et qui a été élaboré dans des conditions similaires à 300°C, 86 bars pendant 6 heures.

a. Résultats DRX

Les résultats DRX obtenus sur ces cinq échantillons sont présentés sur la Figure 6. A première vue, tous les hybrides présentent des raies de diffraction caractéristiques d'une structure de type talc, avec des raies (00l) bien développées (méthode conventionnelle de pointage de la raie (001)). L'échantillon 2SH montre néanmoins une cristallinité plus faible avec des raies de diffraction moins intenses, et un nombre de feuillets empilés sans défaut majeur plus faible (13 au lieu de 17 pour le talc synthétique seul) mesuré avec la méthode de Scherrer.

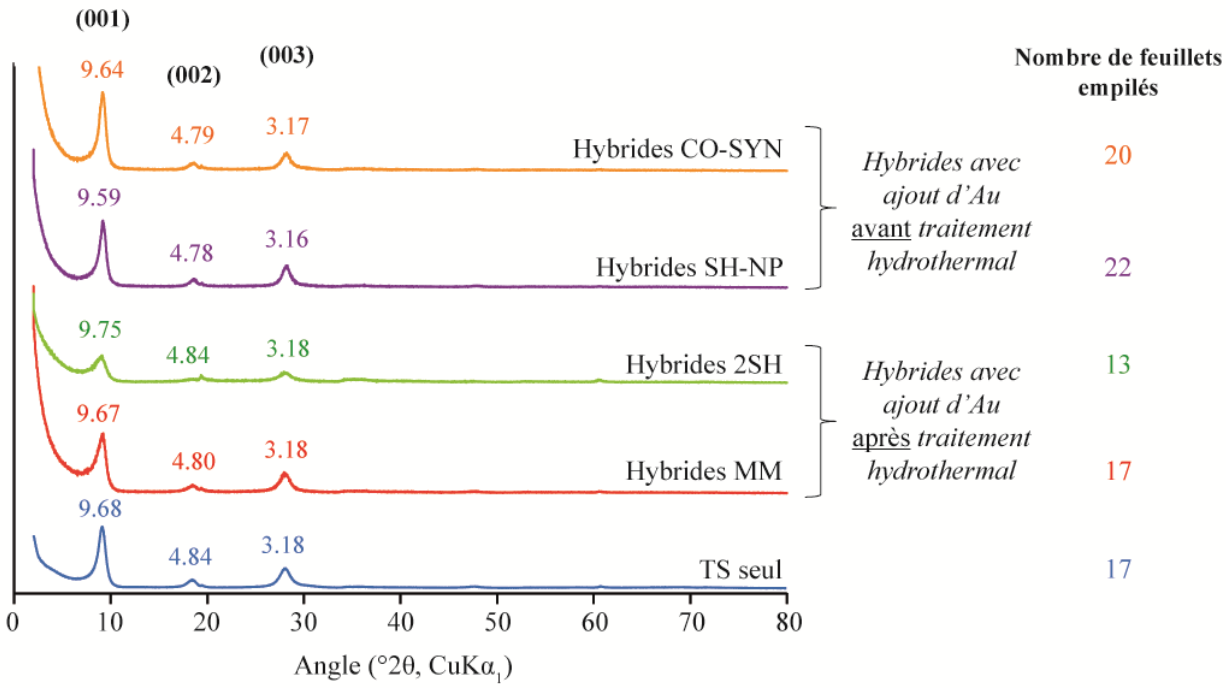


Figure 6 : Diffractogrammes des hybrides 'talc synthétique – AuNPs' obtenus avec les différents protocoles (concentration : 210 ppm). Les valeurs des raies de diffraction sont données en Å.

En zoomant sur la raie (001) et en normalisant les intensités (Figure 7), il apparaît néanmoins que les échantillons 2SH et MM présentent en réalité un comportement similaire, avec un élargissement de la raie (001) identique à celui qui était observé sur les hybrides 'organiques – inorganiques' du Chapitre 3. A l'inverse, les hybrides SH-NP et CO-SYN sont plus proches l'un de l'autre car ils présentent une raie (001) plus fine, qui se rapproche de celle du talc synthétique *seul* de référence.

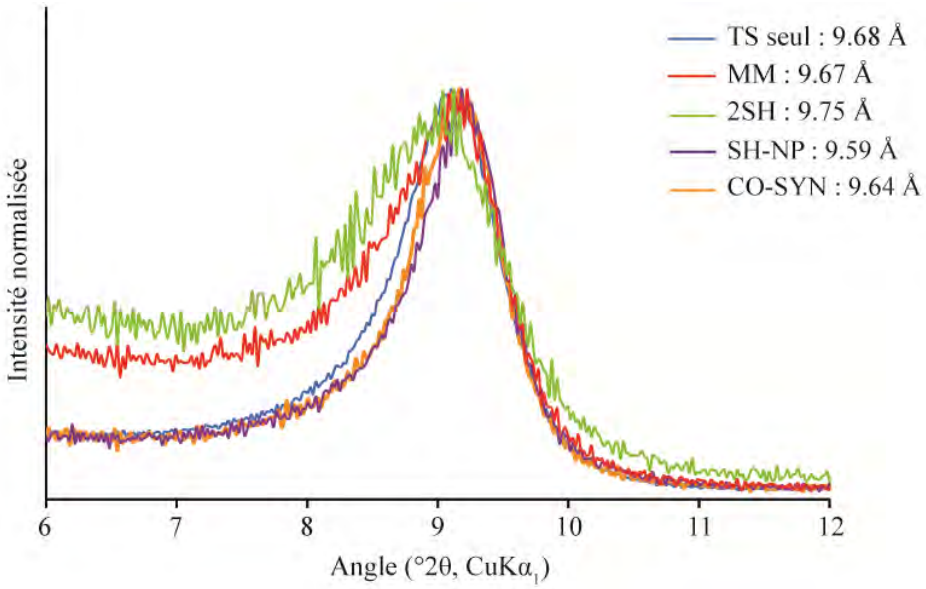


Figure 7 : Zoom sur la raie (001) des hybrides 'talc synthétique – AuNPs' obtenus avec les quatre protocoles (concentration : 210 ppm).

D'après ces observations, le type de protocole utilisé pour élaborer les hybrides 'talc synthétique – AuNPs' impacte directement la forme de la raie (001) qui est obtenue. En effet, si l'adsorbat métallique est ajouté sur des particules de talc synthétique préexistantes, alors la raie (001) s'élargit et tend à se décaler vers les bas angles. Au contraire, si l'adsorbat métallique est ajouté avant l'étape de synthèse hydrothermale, durant la préparation du prototalc, alors la raie (001) est comparable à celle d'un talc synthétique *pur* non modifié.

Des analyses de simulation des diffractogrammes de RX ont ainsi été entreprises afin d'évaluer si l'élargissement et le décalage observés sur les échantillons MM et 2SH étaient uniquement dus à une diminution du nombre de feuillets empilés des particules, ou si un réel gonflement des feuillets se produisait également. Pour cela, une méthodologie identique à celle utilisée sur les hybrides 'organiques – inorganiques' (cf Chapitre 3 Partie III.3.2.) a été adoptée. Le talc synthétique de référence a donc tout d'abord été simulé en laissant libres les paramètres d_{001} et M (nombre moyen de feuillets empilés sans défaut majeur) pour que les diffractogrammes expérimentaux et simulés s'ajustent au mieux l'un sur l'autre, puis deux nouvelles valeurs de d_{001} (9.52 Å) et M (8.5 feuillets empilés) ont ainsi été obtenues. Les diffractogrammes des échantillons hybrides ont ensuite été simulés en gardant la valeur d_{001} de référence (9.52 Å), et en ne diminuant que la taille des domaines cohérents (paramètre M). Les résultats de simulation ainsi obtenus sont présentés sur la Figure 8, et les valeurs de M obtenues dans chaque simulation sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Valeurs des paramètres d_{001} et M utilisées dans les simulations de la Figure 8 et comparaison avec les valeurs expérimentales.

Echantillon	TS seul	MM	2SH	SH-NP	CO-SYN
d_{001} expérimentale (Å)	9.68	9.67	9.75	9.59	9.64
M expérimental	17	17	13	22	20
d_{001} calculée (Å)	9.52	9.52	9.52	9.52	9.52
M calculé	8.5	7.6	6.0	9	8.8

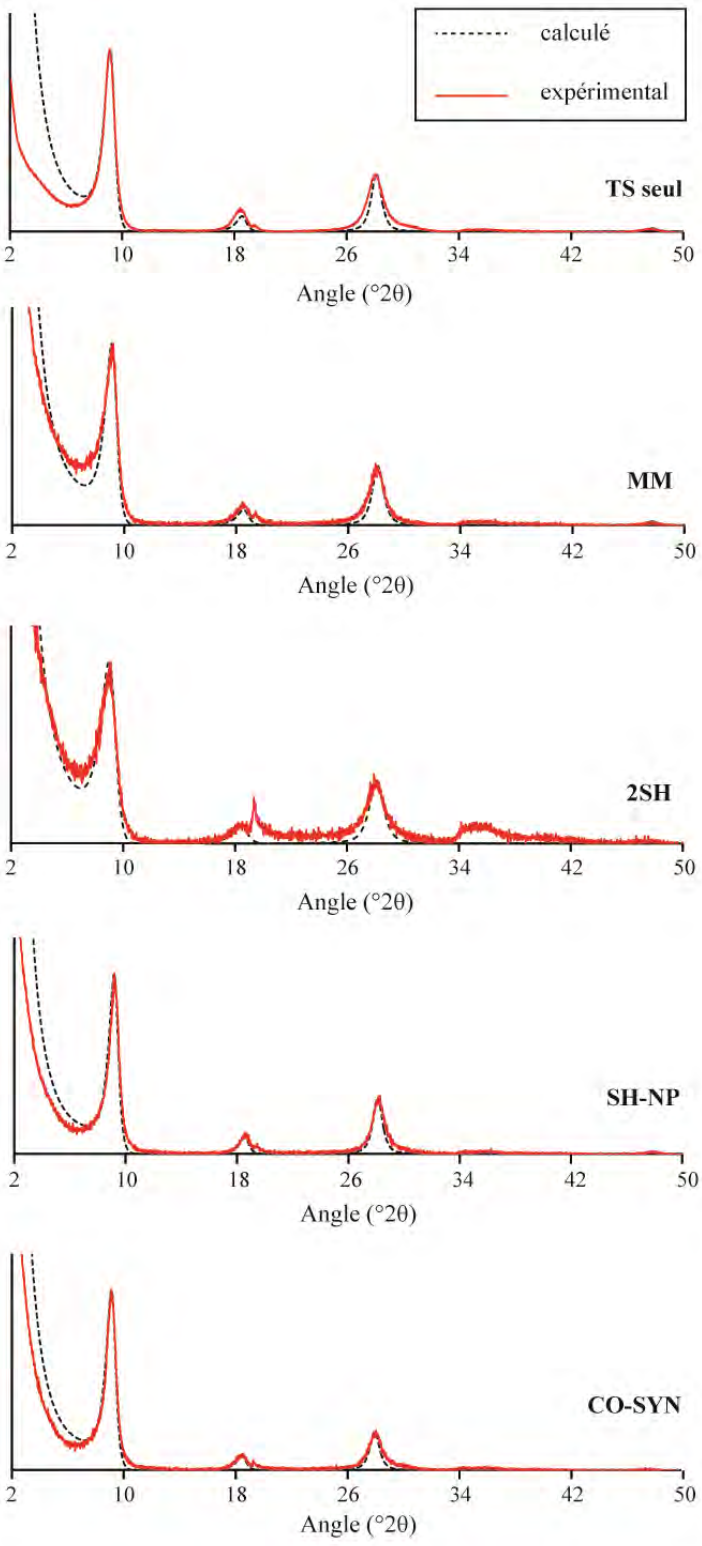


Figure 8 : Comparaison des diffractogrammes simulés et expérimentaux des échantillons hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec les quatre protocoles. La valeur de d_{001} est gardée constante (9.52 Å) tandis que la valeur de M est variable.

D'après ces résultats, toutes les simulations s'ajustent bien aux diffractogrammes expérimentaux, ce qui indique que les différences de 'd_{001} expérimentales' observées sur les échantillons

sont principalement dues à des différences de tailles des domaines cohérents, et non pas à des variations de l'espacement entre les feuillets. Les échantillons MM et 2SH, qui présentent un élargissement voire un décalage de la raie (001) vers les bas angles, contiennent ainsi tous les deux des particules plus faiblement empilées (environ 6.8) que les échantillons SH-NP et CO-SYN (environ 8.9). Ces derniers montrent en effet des caractéristiques plus similaires du talc synthétique de référence, avec des valeurs de M très proches de celui-ci.

Les courbes de distribution de tailles des domaines cohérents obtenues sur chaque échantillon sont données dans la Figure 9 en complément d'informations. Les hybrides MM et 2SH présentent des distributions légèrement plus resserrées que la référence TS seul et les hybrides SH-NP et CO-SYN, avec un nombre de feuillets empilés variant de 1 à 23 pour l'échantillon MM, et de 1 à 18 pour l'échantillon 2SH.

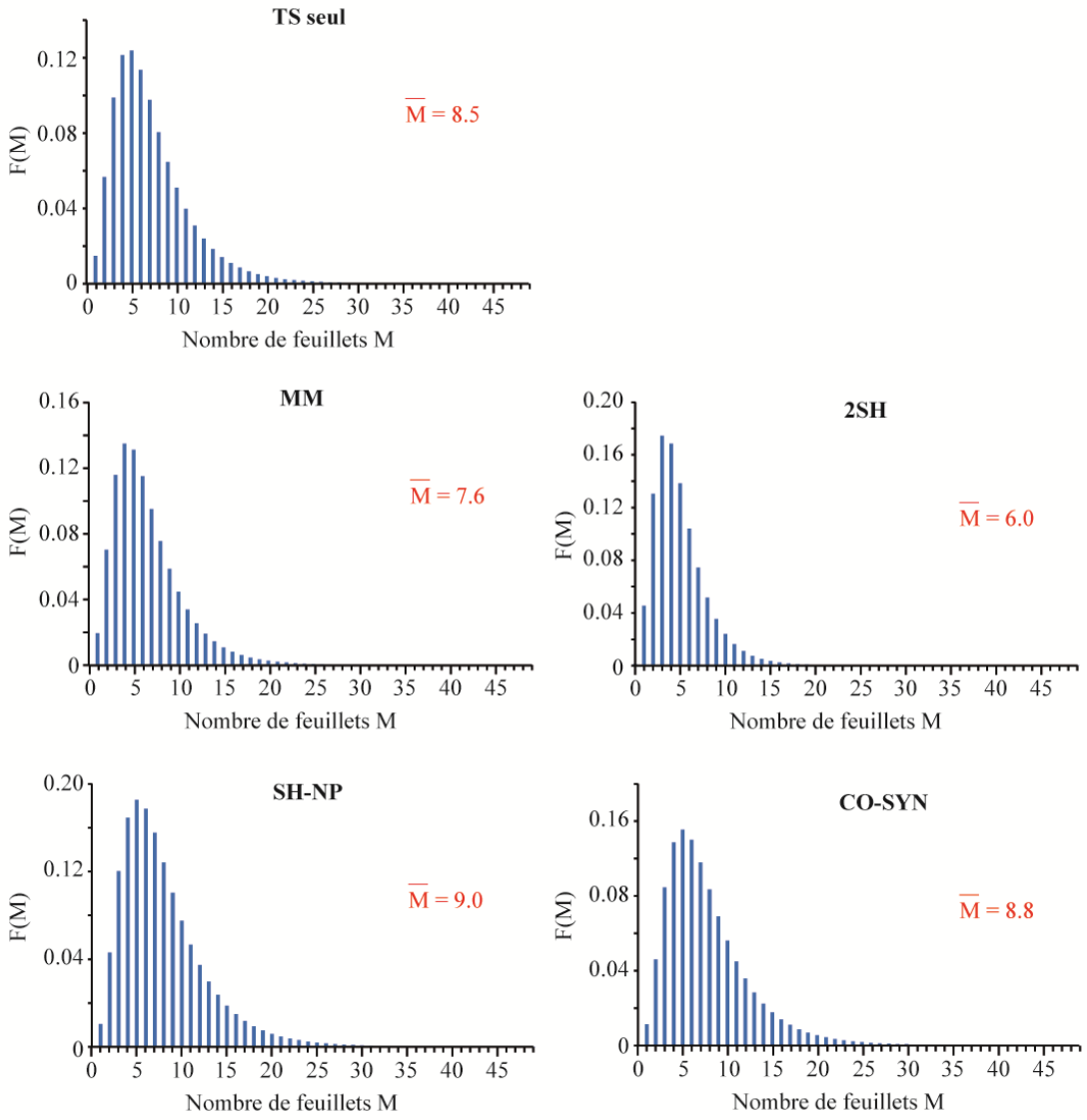


Figure 9 : Distribution de tailles des domaines cohérents des échantillons hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec les 4 protocoles de synthèse MM, 2SH, SH-NP et CO-SYN.

b. Résultats DLS

Les résultats DLS obtenus sur les échantillons hybrides des quatre protocoles sont présentés sur la Figure 10. Pour rappel, ces analyses sont effectuées sur les gels et non pas sur les poudres comme en DRX. D'après les résultats, les observations suivantes peuvent être apportées :

- le talc synthétique présente deux populations de particules, l'une d'une taille de 20 nm, l'autre d'une taille de 188 nm ;
- les hybrides MM et 2SH, où l'adsorbat métallique est ajouté sur des particules de talc synthétique préexistantes, présentent une granulométrie plus importante que celle du talc synthétique *seul* ;
- les hybrides SH-NP et CO-SYN, où l'adsorbat métallique est ajouté durant la préparation du prototalc, présentent une granulométrie très proche de celle du talc synthétique *seul*, avec néanmoins une première population de particules de taille légèrement supérieure.

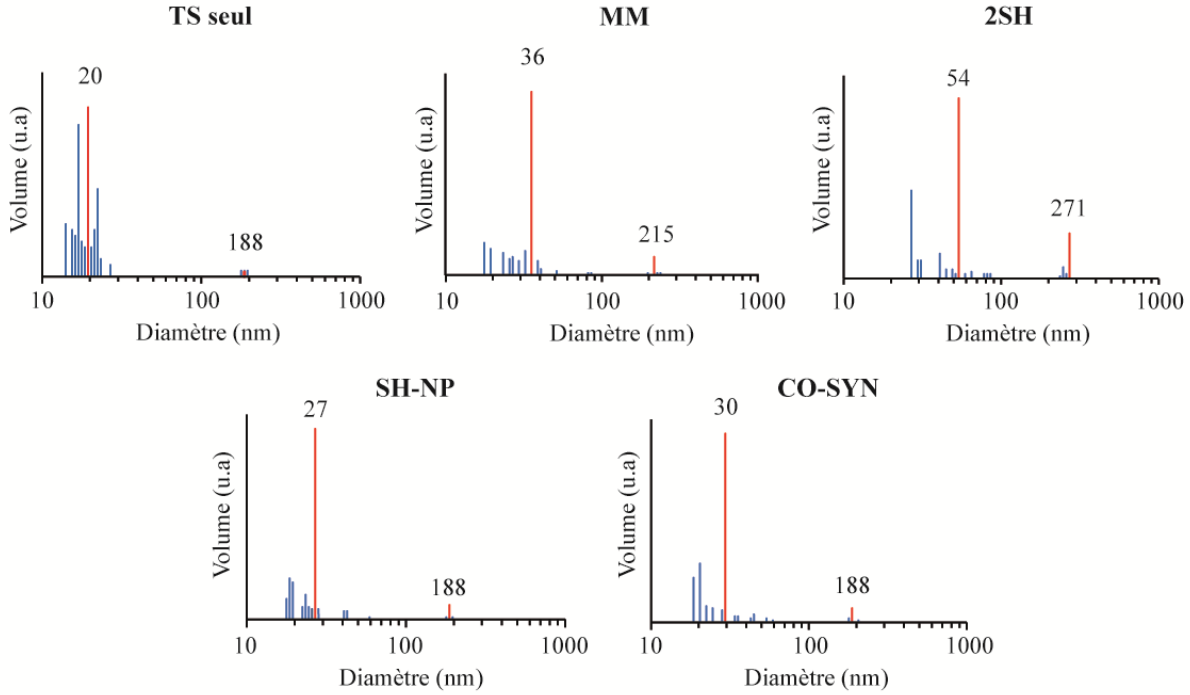


Figure 10 : Comparaison de la granulométrie des hybrides 'talc synthétique – AuNPs' obtenus avec les protocoles MM, 2SH, SH-NP et CO-SYN. En bleu : les données de dispersion obtenues lors de l'analyse statistique. En rouge : les valeurs moyennes.

Ces observations se voient d'autant mieux sur la Figure 11, qui représente les valeurs moyennes obtenues sur chaque échantillon, avec également les valeurs minimales et maximales enregistrées lors de l'analyse statistique (barres d'erreur). Les échantillons hybrides présentent une plus grande variabilité de taille de particules que le talc synthétique *seul*, car les barres d'erreur observées sur ces échantillons sont bien plus grandes. Ce phénomène semble particulièrement important dans le cas des hybrides MM

et 2SH, où l'adsorbat métallique est ajouté sur des particules de talc synthétique préexistantes. Cela pourrait notamment traduire la présence d'agglomérats dans les échantillons suite à l'adsorption des AuNPs sur les particules.

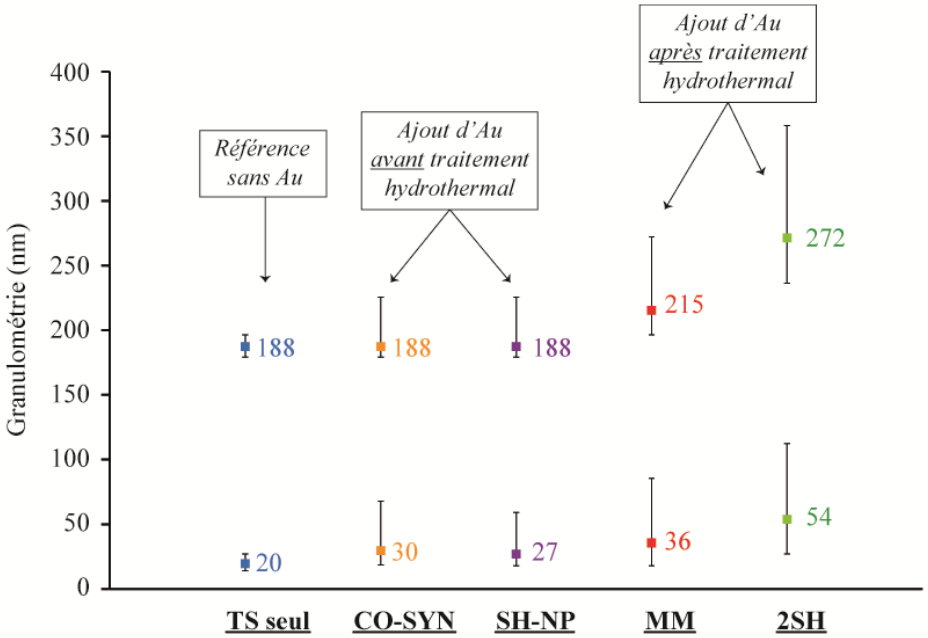


Figure 11 : Granulométrie des hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec les quatre protocoles de synthèse dans des concentrations de 210 ppm en Au^0. Les résultats sont comparés à un échantillon de talc synthétique seul (TS seul) ne contenant aucune AuNPs.

Aux vues de ces résultats, les hybrides MM et 2SH présentent une nouvelle fois des caractéristiques différentes de celles des hybrides SH-NP et CO-SYN, qui s'éloignent de celles du talc synthétique seul.

c. Résultats PIR

Les résultats PIR obtenus sur les cinq échantillons sont présentés sur la Figure 12. Chacun d'entre eux présente les bandes d'absorption caractéristiques d'une structure de talc synthétique, avec des groupements Mg_3OH localisés à 7184 cm^{-1}, une bande d'absorption 'eau adsorbée' localisée à 5200 cm^{-1}, et les bandes de combinaison OH localisées entre 4000 et 4500 cm^{-1}.

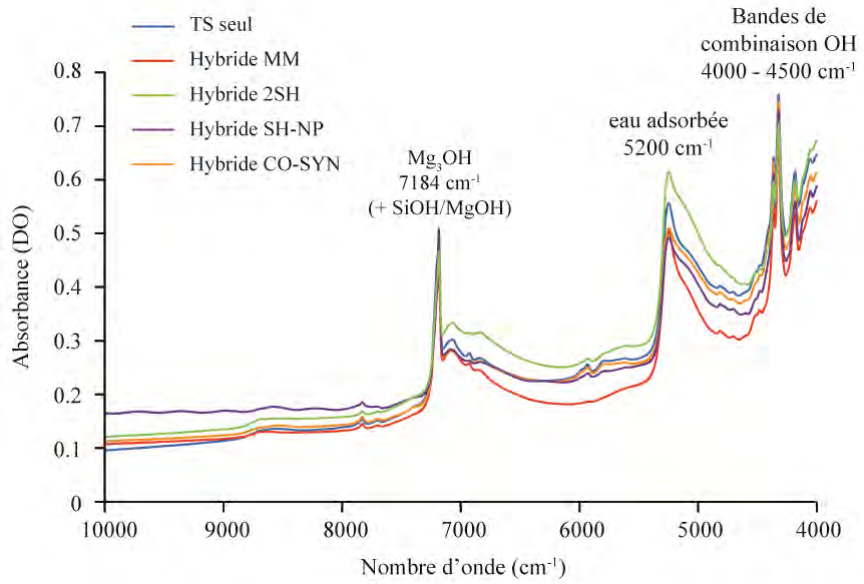


Figure 12 : Spectres proche infrarouges des hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec les quatre protocoles de synthèse dans des concentrations de 210 ppm. Les résultats sont comparés à un échantillon de talc synthétique seul (TS seul) ne contenant aucune.

En zoomant sur la région entre 7150 – 7250 cm^{-1}, et en normalisant la bande des Mg_3OH, les signaux de bordure SiOH et MgOH sont révélés et peuvent être comparés les uns aux autres sur les différents échantillons (Figure 13). Les échantillons hybrides présentent tous une diminution de ces signaux de bordure par rapport au talc synthétique *seul* de référence. Cependant, les hybrides MM et 2SH montrent une nouvelle fois un comportement plus proche de celui-ci tandis que les hybrides SH-NP et CO-SYN montrent un comportement plus éloigné.

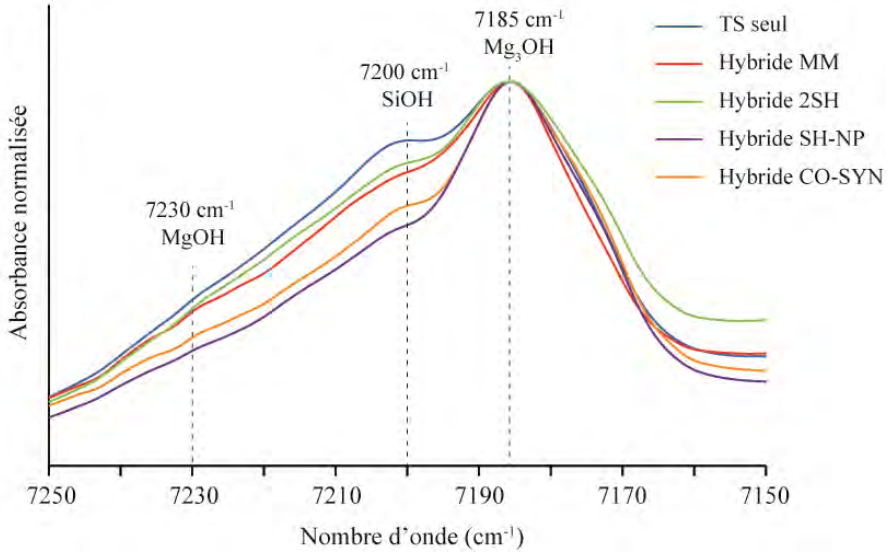


Figure 13 : Evolution des signaux de bordure SiOH et MgOH entre un talc synthétique seul (TS seul) et des hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec les 4 protocoles dans des concentrations de 210 ppm.

d. Résultats RMN

Les spectres RMN ^{1}H enregistrés sur les cinq échantillons sont présentés sur la Figure 14. Les données sont normalisées sur la raie des groupements « OH structuraux ». Trois observations peuvent être apportées :

- les environnements « OH structuraux » sont peu impactés par la présence de AuNPs dans les échantillons car le signal reste constant ;
- la raie de « l'eau adsorbée » donne un signal variable d'un échantillon à un autre par rapport au spectre de référence du talc synthétique ;
- la raie des groupements « SiOH » diminue significativement dans le cas de l'hybride MM, augmente légèrement dans le cas de l'hybride 2SH, et reste stable pour les hybrides SH-NP et CO-SYN.

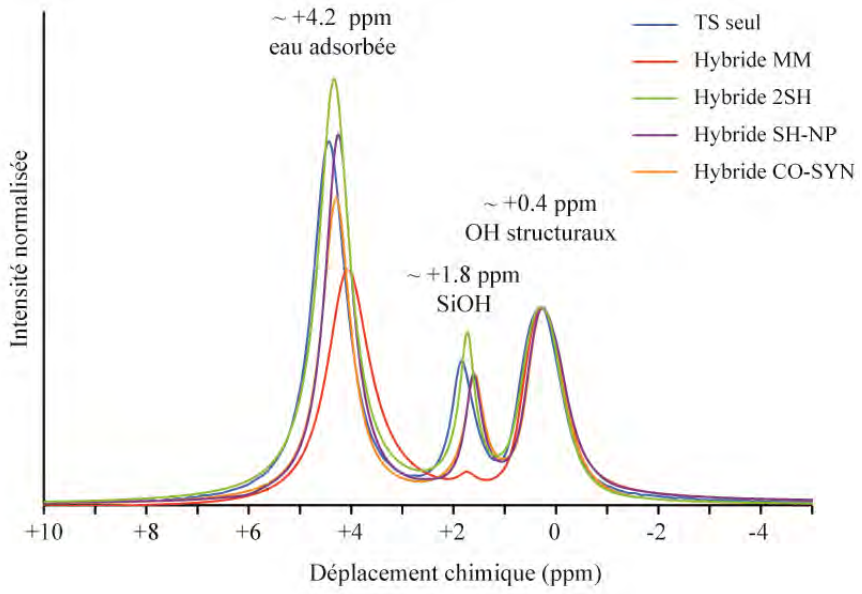


Figure 14 : Comparaison du spectre RMN 1H entre un talc synthétique seul (TS seul) et plusieurs hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec 4 protocoles dans des concentrations de 210 ppm.

Pour la première fois, les hybrides MM et 2SH ne montrent donc pas de comportement similaire, ce qui est difficile à expliquer du fait des résultats DRX, DLS et PIR préalablement obtenus.

En ce qui concerne les spectres RMN ^{29}Si (Figure 15), les résultats sont également inattendus :

- les environnements « Q^3 » sont constants sur tous les échantillons analysés ; seul l'hybride SH-NP montre un décalage vers les basses fréquences ;
- les environnements « Q^2 » diminuent tous par rapport au talc synthétique de référence, mais de façon beaucoup plus importante dans le cas de l'hybride SH-NP.

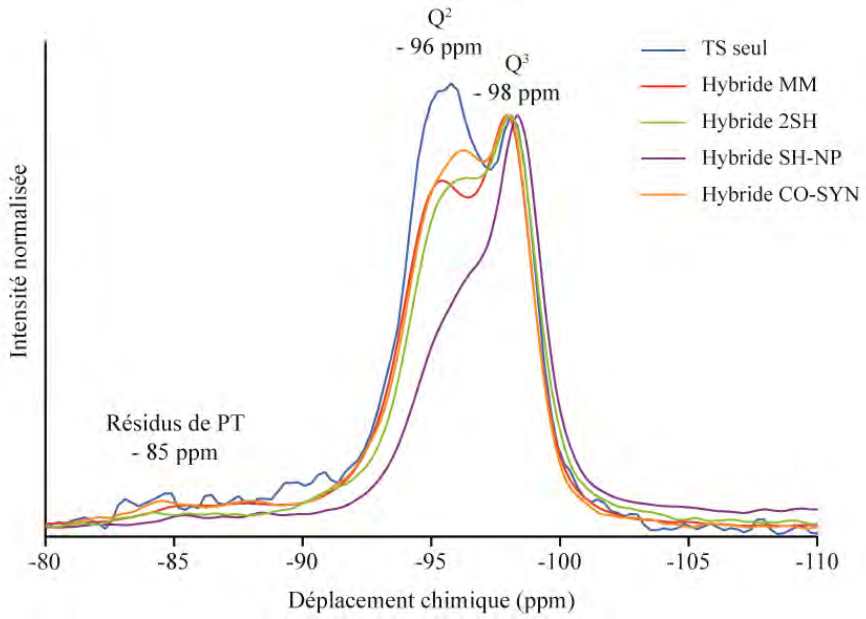


Figure 15 : Comparaison du spectre RMN 29Si entre un talc synthétique seul (TS seul) et plusieurs hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec 4 protocoles dans des concentrations de 210 ppm. (PT : Prototalc).

Ces résultats sont à nouveau surprenants puisqu'il s'agit cette fois-ci, non pas de l'échantillon MM qui présente une baisse des signaux de bordure, mais de l'échantillon SH-NP qui présente un comportement différent. L'interprétation de ces résultats est donc très délicate car aucune cohérence n'est retrouvée entre le comportement des signaux à +1.8 ppm (RMN ^{1}H) et -96 ppm (RMN ^{29}Si), qui renseignent pourtant sur un même environnement chimique (les bordures). Par ailleurs, si l'on considère que les mécanismes d'adsorption sont similaires d'un hybride à un autre entre les particules de talc synthétique et les AuNPs, il est étrange que les signaux diffèrent d'un échantillon à un autre puisqu'ils contiennent tous une même quantité de AuNPs. Ceci pourrait donc signifier que les phénomènes de surface sont différents entre les échantillons.

e. Conclusions

Quatre protocoles de synthèse ont été élaborés afin de produire des 'hybrides inorganiques-inorganiques' à base de talc synthétique et de nanoparticules métalliques. Dans cette partie, le système 'talc-synthétique – AuNPs' a été pris comme exemple pour comparer les protocoles en termes de cristallinité et de processus de surface 'minéral-adsorbat'.

Les résultats obtenus sur les échantillons 2SH et MM montrent un comportement similaire en DRX et DLS, qui est semblable à celui qui était observé sur les hybrides organo-minéraux (Chapitre 3). Ces échantillons montrent en effet une agglomération des particules en DLS ainsi qu'une diminution de la taille des domaines cohérents en DRX.

Les résultats obtenus sur les échantillons SH-NP et CO-SYN montrent quant à eux des résultats très similaires, qui se rapprochent de ceux obtenus sur des particules de talc synthétique non fonctionnalisées. Aucune diminution de la taille des domaines cohérents n'est ainsi observée (DRX), et très peu d'agglomération des particules semble se produire (DLS).

Les résultats obtenus par spectroscopies PIR et RMN montrent une nouvelle fois que les environnements de bordure sont fortement influencés par la présence d'adsorbats au sein des matériaux. Néanmoins, cet impact est quelque peu incohérent puisqu'il diffère fortement d'un échantillon à un autre, surtout en RMN ^{1}H et ^{29}Si.

Dans la suite de ce chapitre, nous proposons de nous concentrer sur deux protocoles, à savoir l'un où l'adsorbat métallique est ajouté sur des particules préexistantes (protocole MM), et l'autre où l'adsorbat métallique est ajouté durant la préparation du prototalc (protocole CO-SYN), afin de comparer plus précisément l'évolution de ces signaux analytiques sur des séries de plus en plus concentrées en AuNPs.

II. Le protocole de melange mecanique : aperçu d'une serie de plus en plus concentree en AuNPs

2.1. Préparation des échantillons

Une série d'échantillons a été préparée avec le protocole de mélange mécanique (MM) dans des concentrations de 0.02%, 0.3%, 2.0%, et 11%. Ces échantillons ont respectivement été appelés MM_0.02% ; MM_0.3% ; MM_2.0% et MM_11%. Les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages massiques, équivalents à des concentrations de 200 ppm, 3 000 ppm, 20 000 ppm et 110 000 ppm. Chaque hybride a été préparé à partir d'un gel de talc synthétique identique, qui a été préalablement élaboré à 300°C, 86 bars pendant 6 heures. Les résultats obtenus après centrifugation des mélanges 'gel de talc synthétique / suspension de AuNPs' sont présentés sur la Figure 16.

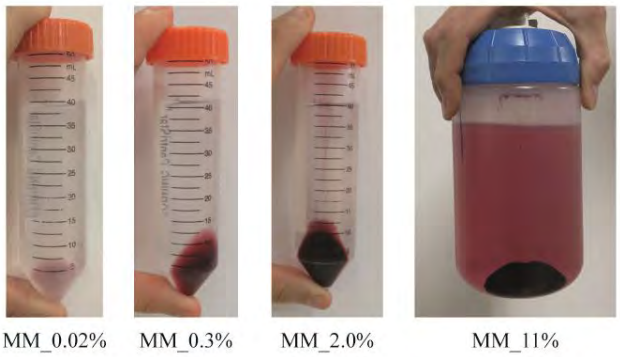


Figure 16 : Résultats des tests d'adsorption obtenus sur une série de plus en plus concentrée en AuNPs élaborée à partir du protocole MM.

Le talc synthétique adsorbe très bien les AuNPs jusqu'à des concentrations de 2.0%. En revanche, l'hybride contenant 11% de AuNPs est arrivé à saturation puisque le surnageant obtenu après centrifugation est resté coloré. Le talc synthétique présente donc une grande capacité à adsorber les AuNPs en suspension (Liao *et al.*, 2003), qui est d'au moins 2.0%.

Il faut néanmoins noter que des AuNPs *libres*, *non adsorbées* peuvent potentiellement être présentes dans le matériau, car un dépôt de AuNPs a été observé après avoir centrifugé dans les mêmes conditions la suspension de AuNPs seule, en l'absence de talc synthétique. (Figure 17). De ce fait, les hybrides obtenus avec le protocole MM contiennent probablement une partie de AuNPs libres en plus des AuNPs déjà adsorbées sur le matériau.

Figure 17 : Résultat obtenu après centrifugation d'une suspension de AuNPs seule, préparée par le protocole de Liao *et al.*, 2003, à 8400 x g pendant 1h30.

2.2. Caractérisation de la série d'échantillons MM

a. Résultats DRX

Les diffractogrammes obtenus sur la série d'échantillons MM sont présentés sur la Figure 18, et sont comparés à celui du talc synthétique *seul* ayant servi à leur préparation. Deux observations principales peuvent être apportées :

- tous les hybrides présentent des raies de diffraction caractéristiques d'un talc synthétique, avec des raies supplémentaires localisées à 2.35 Å et 2.04 Å, qui confirment la présence de AuNPs dans les échantillons les plus concentrés (Sirajuddin *et al.*, 2010) ;
- observation d'une diminution, d'un élargissement, et d'un décalage de la raie (001) vers les bas angles lorsque la concentration en AuNPs augmente. Ce phénomène s'accompagne également d'une réduction du nombre de feuillets empilés sans défaut majeur (diminution de 17 à 11) qui a été mesuré par la méthode de Scherrer.

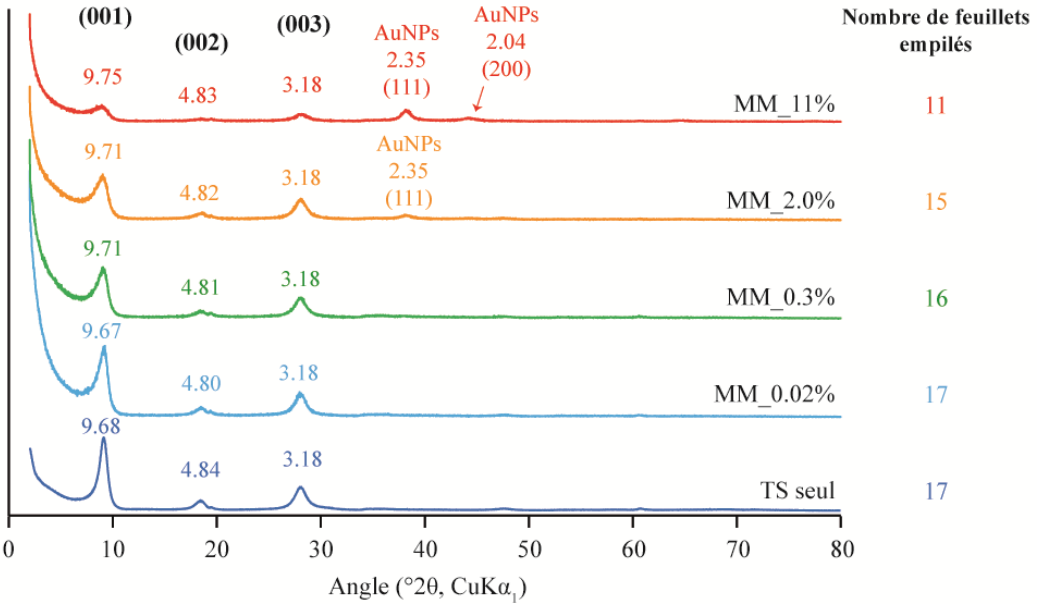


Figure 18 : Diffractogrammes des hybrides de plus en plus concentrés en AuNPs élaborés avec le protocole MM.

Ce phénomène de décalage et d'élargissement de la raie (001) est mis en valeur sur la Figure 19, qui focalise sur la zone entre 5 et 13 °2θ, et qui normalise les diffractogrammes au maximum de leur intensité.

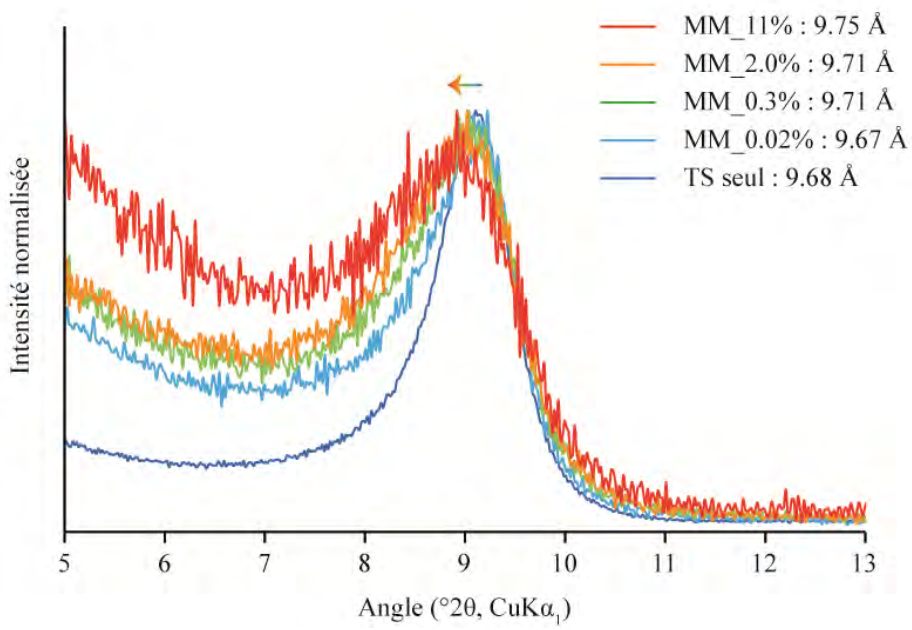


Figure 19 : Zoom sur la raie (001) sur des hybrides de plus en plus concentrés en AuNPs et élaborés par le protocole MM.

Afin de vérifier l'origine de ce déplacement et de cet élargissement, des simulations de diffractogrammes RX ont été effectuées sur la série MM avec la même méthodologie que présentée

précédemment (Partie I.1.2.a de ce chapitre). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 20, et sont accompagnés d'un tableau récapitulatif indiquant les valeurs des paramètres d_{001} et M utilisés dans ces simulations (Tableau 2).

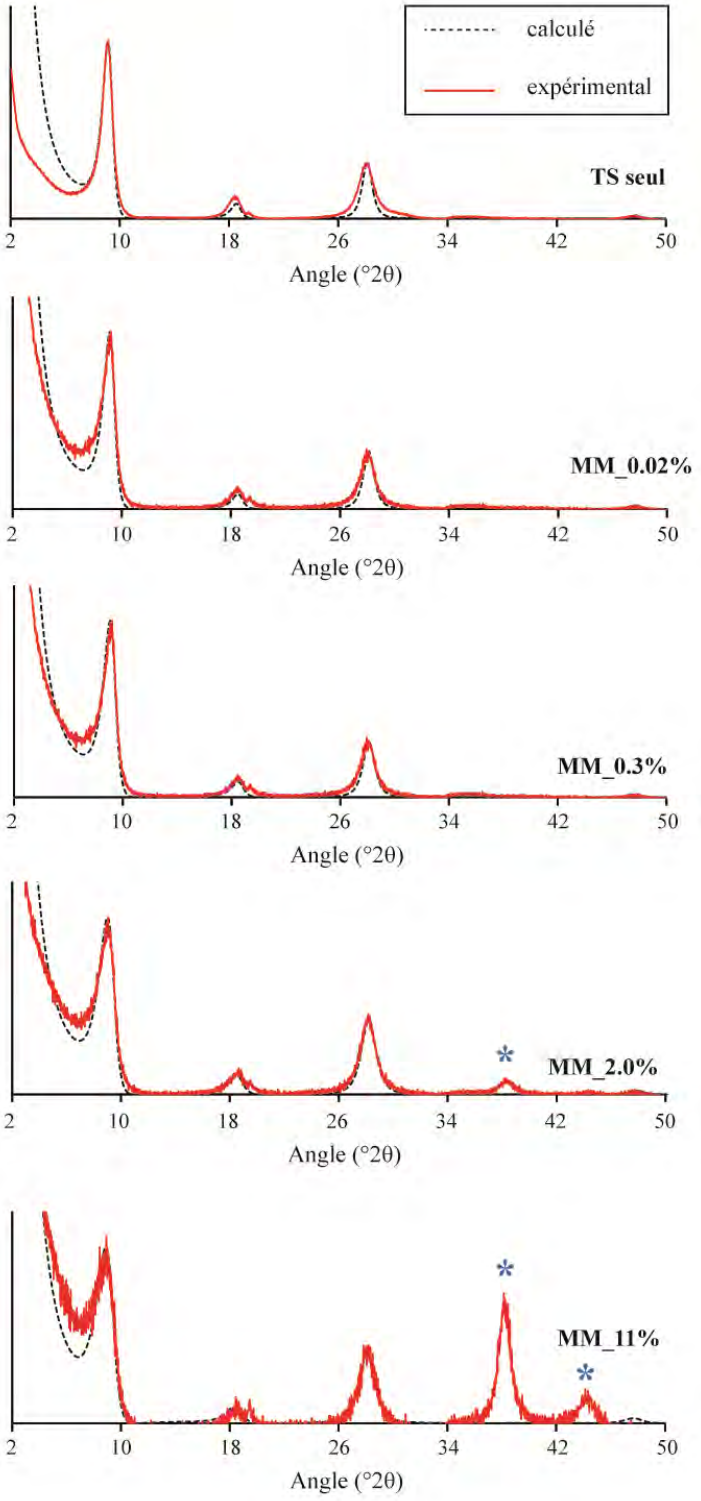


Figure 20 : Comparaison des diffractogrammes simulés et expérimentaux de la série MM, avec une valeur de d_{001} constante (9.52 Å) et une valeur de M variable. (étoiles bleues : raies de diffraction des AuNPs ; non prises en compte dans la simulation).

Tableau 2 : Valeurs des paramètres d_{001} et M utilisées dans les simulations de la Figure 20 et comparaison avec les valeurs expérimentales.

Echantillon	TS seul	MM_0.02%	MM_0.3%	MM_2.0%	MM_11%
d_{001} expérimentale (Å)	9.68	9.67	9.71	9.71	9.75
M expérimental	17	17	16	15	11
d_{001} calculée (Å)	9.52	9.52	9.52	9.52	9.52
M calculé	8.5	7.6	7.0	5.8	5.2

Les diffractogrammes simulés, obtenus en ne changeant que la taille des domaines cohérents des particules, s'ajustent bien aux diffractogrammes expérimentaux. Seul l'élargissement de la raie (001) vers les bas angles n'est pas bien pris en compte par le fit ; mais ceci était également le cas lorsque la valeur de la d_{001} était aussi modifiée. De ce fait, le décalage de la 'd_{001} expérimentale', observé sur la série MM, provient principalement d'une diminution de taille des domaines cohérents plutôt que d'un gonflement des feuillets par intercalation de AuNPs dans l'espace interfoliaire.

L'évolution de la distribution de taille des domaines cohérents au sein de ces échantillons est retranscrite sur la Figure 21. Les résultats montrent que les particules synthétiques « TS seul » se composent d'environ 1 à 28 feuillets empilés ; avec une valeur moyenne $\overline{M}$ de 8.5. Cette distribution tend ensuite à se réduire progressivement lorsque la concentration en AuNPs augmente. Ainsi, l'échantillon MM_11%, qui est l'hybride le plus concentré en AuNPs ne contient plus que 5.2 feuillets empilés, avec une distribution qui varie entre 1 à 15 feuillets.

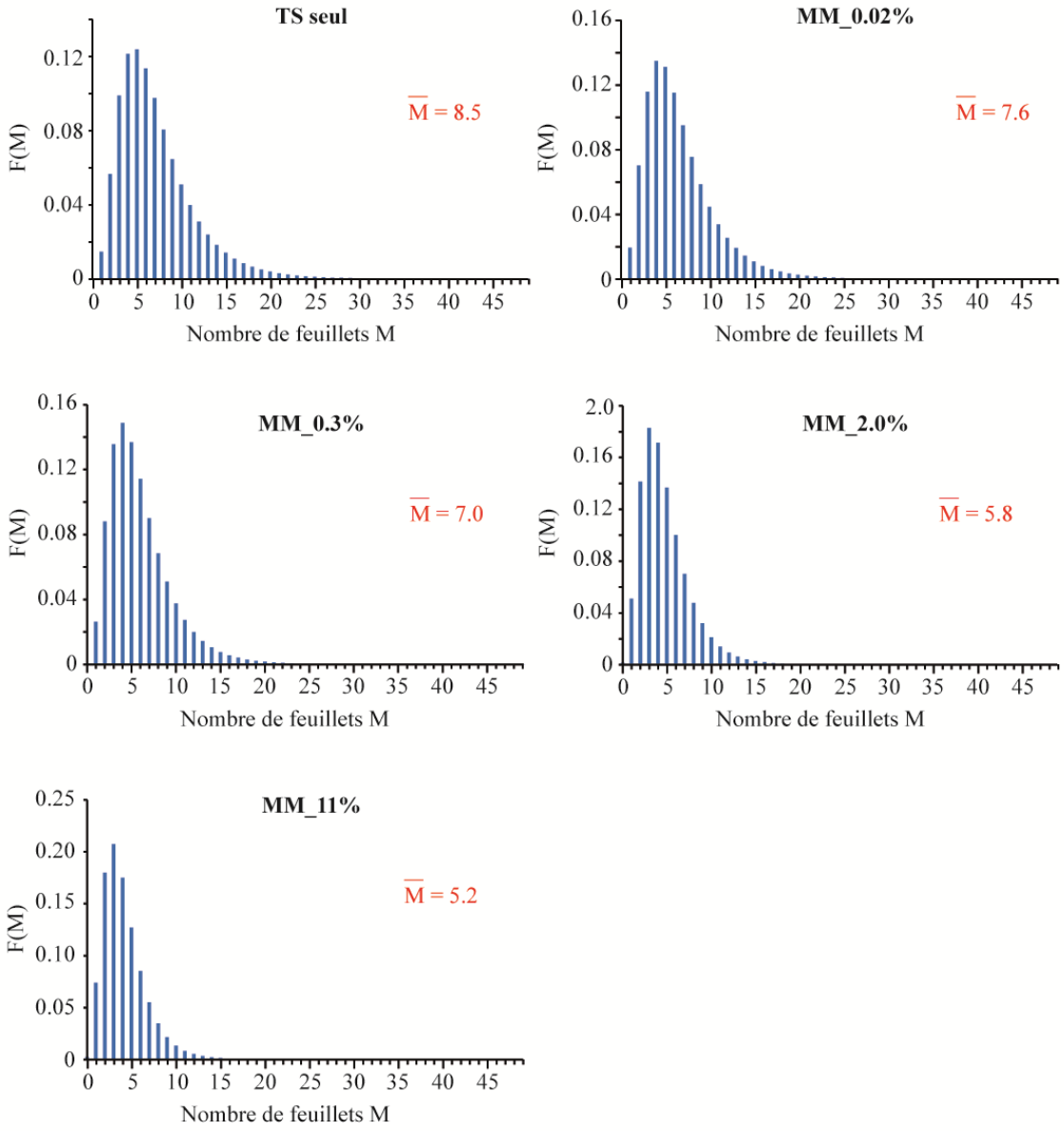


Figure 21 : Distribution de tailles des domaines cohérents de la série hybride MM.

Pour conclure, les échantillons hybrides 'talc synthétique – AuNPS', élaborés avec le protocole MM, montrent un comportement similaire aux hybrides 'organiques – inorganiques' du Chapitre 3 (même protocole utilisé). L'origine de ce phénomène reste encore incertaine mais nous pouvons néanmoins tenter de l'expliquer de la manière suivante. Lors du mélange du gel de talc synthétique avec la suspension de AuNPs (ou d'autres adsorbats organiques), une gangue de AuNPS se forme autour des particules de talc par interaction physique avec le minéral. Les particules synthétiques se composent alors à ce stade d'un très faible nombre de feuillets empilés, qui est probablement inférieur à 5. Cela a notamment été démontré par Claverie, 2018 qui a mis en évidence par analyses WAXS et SAXS *in situ*, que les particules de talc synthétique dans leur forme de gel, se composent de très peu de feuillets empilés du fait de l'absence de raie 00l. Une fois le mélange sorti de la centrifugeuse, le gel

fonctionnalisé est alors séché à l'étuve à une température comprise entre 80 et 120°C selon les expériences. Nous pensons alors que durant cette étape, les particules de talc synthétique s'empilent les unes sur les autres par diffusion et évaporation de l'eau à travers les pores. Dans le cas des hybrides, cet empilement est néanmoins très perturbé du fait de la présence des AuNPS sur le minéral qui empêchent un bon assemblage des particules suivant l'axe cristallographique c*. Les analyses DRX qui suivent, et qui sont réalisées sur les poudres, enregistrent donc des tailles de domaines cohérents plus faibles que dans le cas d'un talc synthétique *non fonctionnalisé*, où l'empilement a pu se faire durant le séchage.

b. Résultats DLS

Les analyses granulométriques effectuées sur la série MM sont présentées sur la Figure 22. L'échantillon MM_11% n'est pas représenté car nous n'avons pas réussi à obtenir un signal stable pour l'analyse statistique.

Les résultats obtenus sur la série montrent une augmentation de la taille des deux populations de particules lorsque la concentration en AuNPs augmente. La seconde population de particules, qui était minoritaire sur les échantillons les moins concentrés en AuNPs, devient largement majoritaire sur l'échantillon MM_2.0%. Ceci est possiblement dû à une agglomération des particules lors du mélange mécanique avec les AuNPs.

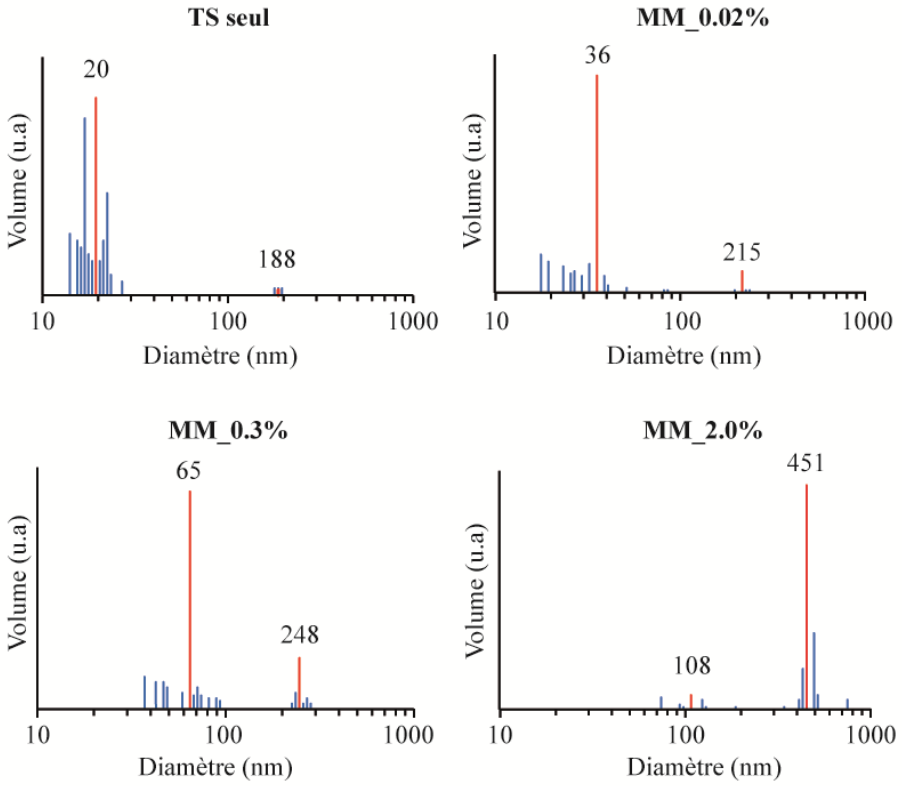


Figure 22 : Comparaison de la granulométrie des hybrides MM préparés à différentes concentrations en AuNPs. En bleu : les données de dispersion obtenues lors de l'analyse statistique. En rouge : les valeurs moyennes.

Une autre manière de représenter ces résultats est indiquée sur la Figure 23. Cette représentation met notamment en évidence l'augmentation de la dispersion de taille des particules autour de la moyenne lorsque la concentration en AuNPs augmente (barres d'erreur).

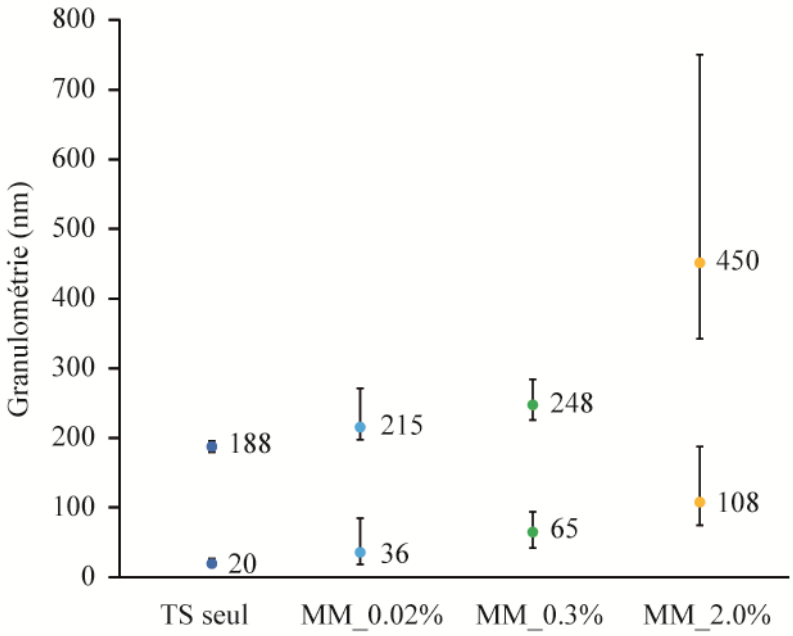


Figure 23 : Granulométrie des hybrides MM contenant différentes concentrations de AuNPs. Les résultats sont comparés à un échantillon de talc synthétique seul (TS seul) ne contenant aucune AuNPs.

Le protocole MM génère donc une agglomération non négligeable des particules de talc lorsque la concentration en AuNPS devient importante (2.0% masse).

c. Résultats MEB/MET

Des analyses MET et MEB ont été effectuées sur quelques échantillons hybrides afin de dimensionner la taille des AuNPs et d'observer leur répartition sur les particules de talc synthétique.

L'image MEB présentée sur la Figure 24.a révèle la présence de AuNPs (petits points brillants) uniformément dispersées sur les particules de talc. Les images MET, qui ont été obtenues à plus fort grossissement (Figure 24.b, c), confirment cette observation et mettent également en évidence des particules d'une forme globalement sphérique, avec une taille d'environ 15 nm de diamètre. Les AuNPs sont donc aussi grandes que les nanoparticules de talc qui sont utilisées pour le mélange mécanique.

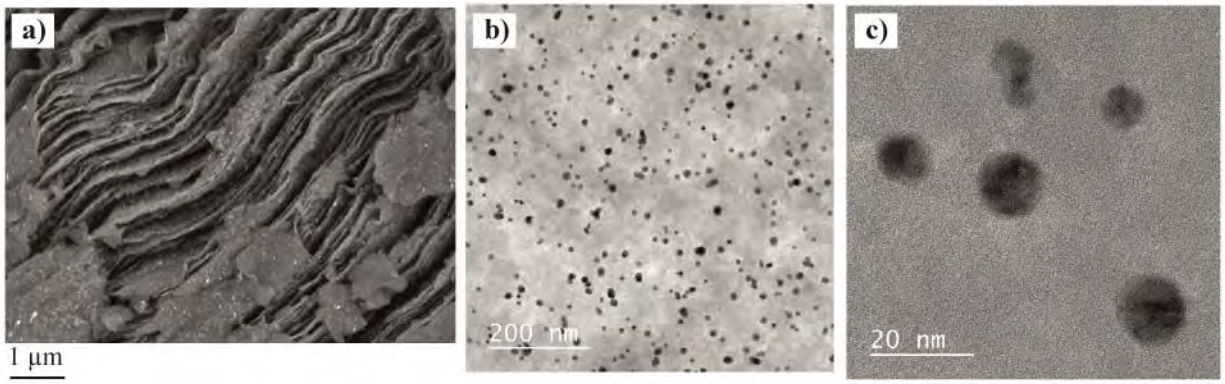


Figure 24 : a) Image MEB obtenue sur l'échantillon MM_11% ; b) et c) Images MET obtenues sur l'échantillon MM_2.0% mettant en évidence la répartition homogène des AuNPs à la surface du talc synthétique ainsi que leur taille et leur forme.

d. Résultats PIR

Les spectres PIR obtenus sur la série d'échantillons MM sont présentés sur la Figure 25. Les résultats montrent une augmentation de l'absorbance lorsque la concentration en AuNPs augmente. Ceci provient de la taille et de la forme des AuNPs, qui sont connues dans la littérature pour absorber ce rayonnement (Norman *et al.*, 2002; Lucas *et al.*, 2013; Mackey *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2017).

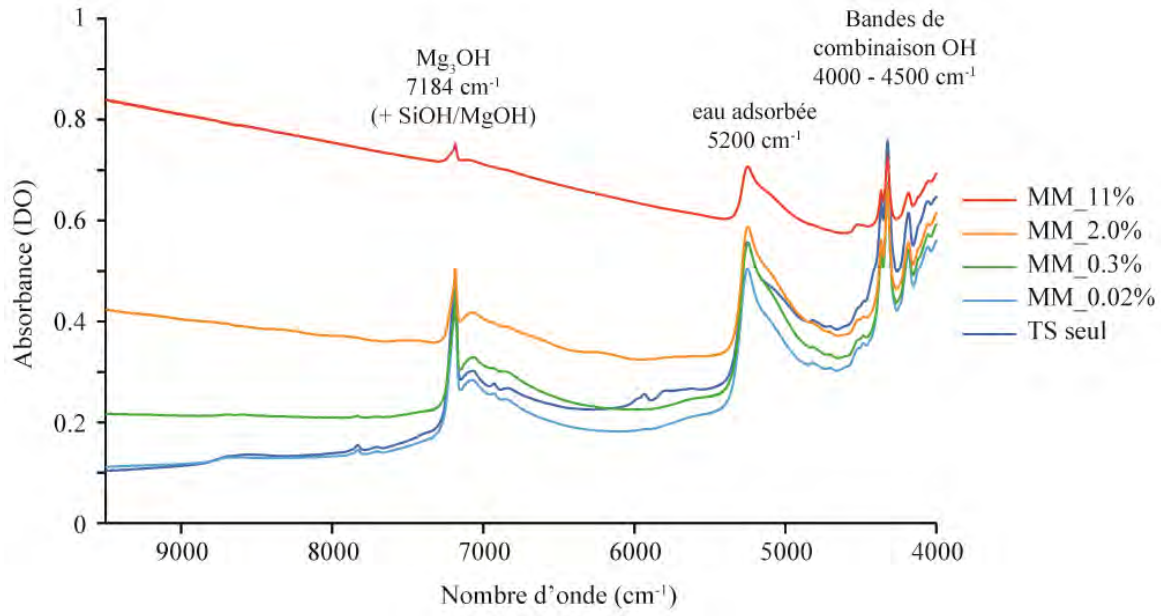


Figure 25 : Spectres proche infrarouges des échantillons hybrides préparés avec le protocole MM.

En retravaillant la région entre 7150 cm^{-1} et 7250 cm^{-1} (ligne de base redéfinie entre 6200 et 7400 cm^{-1} puis normalisation des spectres), il apparaît également que les bandes d'absorption des groupements SiOH et MgOH diminuent légèrement lorsque la concentration en AuNPs augmente

(Figure 26). Cette diminution n'est néanmoins pas graduelle puisque l'échantillon MM_2.0% présente une absorbance supérieure à celle de l'échantillon MM_0.3%.

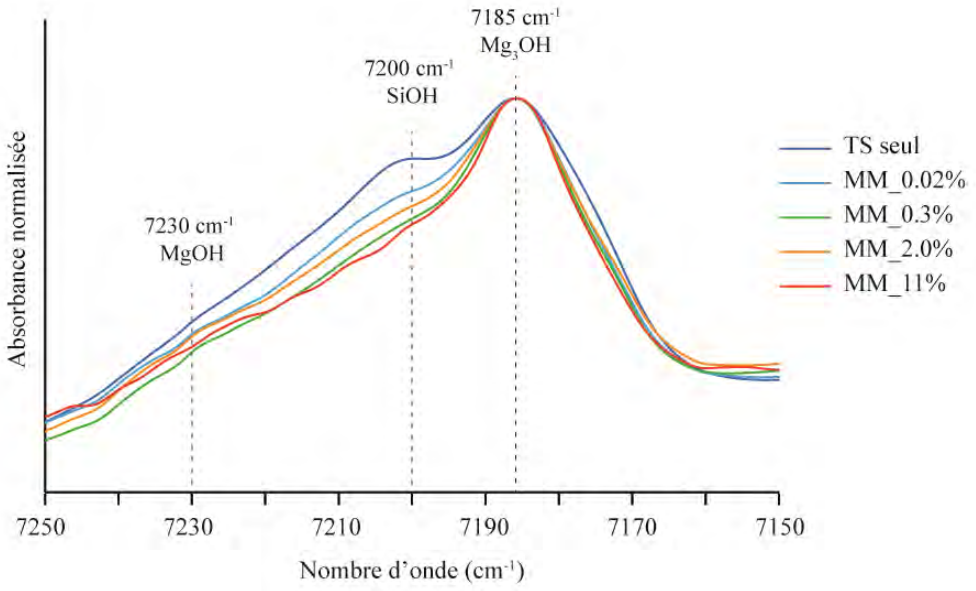


Figure 26 : Evolution des signaux SiOH et MgOH de bordure sur les spectres proche infrarouges des hybrides préparés avec le protocole MM.

e. Résultats RMN

L'étude des spectres RMN ^{1}H et ^{29}Si permet d'investiguer de plus près les processus qui se produisent à l'interface 'minéral –adsorbat'.

Les résultats obtenus sur les spectres RMN ^{1}H, normalisés sur les groupements 'OH structuraux' (Figure 27), montrent les phénomènes suivants :

- une diminution quasi-graduelle de la raie de 'l'eau adsorbée' lorsque la concentration en AuNPs augmente ;
- une diminution, voire une disparition, de la raie des groupements 'SiOH' lorsque la concentration en AuNPs augmente ;
- l'obtention d'un signal 'OH structuraux' constant sur toute la série étudiée. Ces environnements ne semblent donc pas impactés par la présence de AuNPs dans les échantillons.

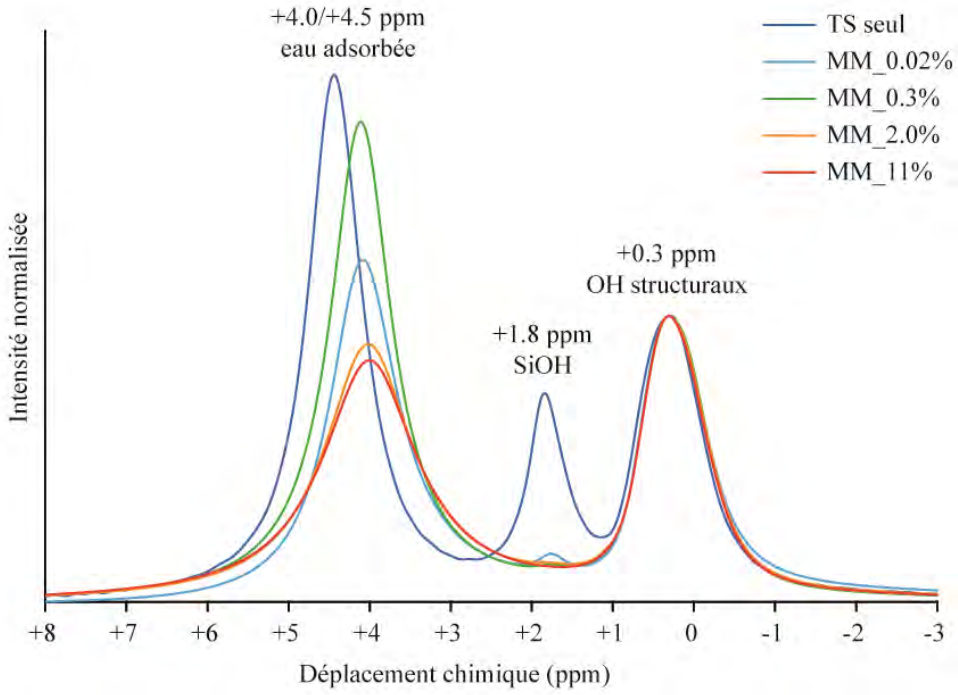


Figure 27 : Comparaison du spectre RMN 1H des échantillons hybrides élaborés avec le protocole MM.

Les résultats obtenus RMN ^{29}Si sont quant à eux présentés sur la Figure 28 (normalisation des environnements Q^3).

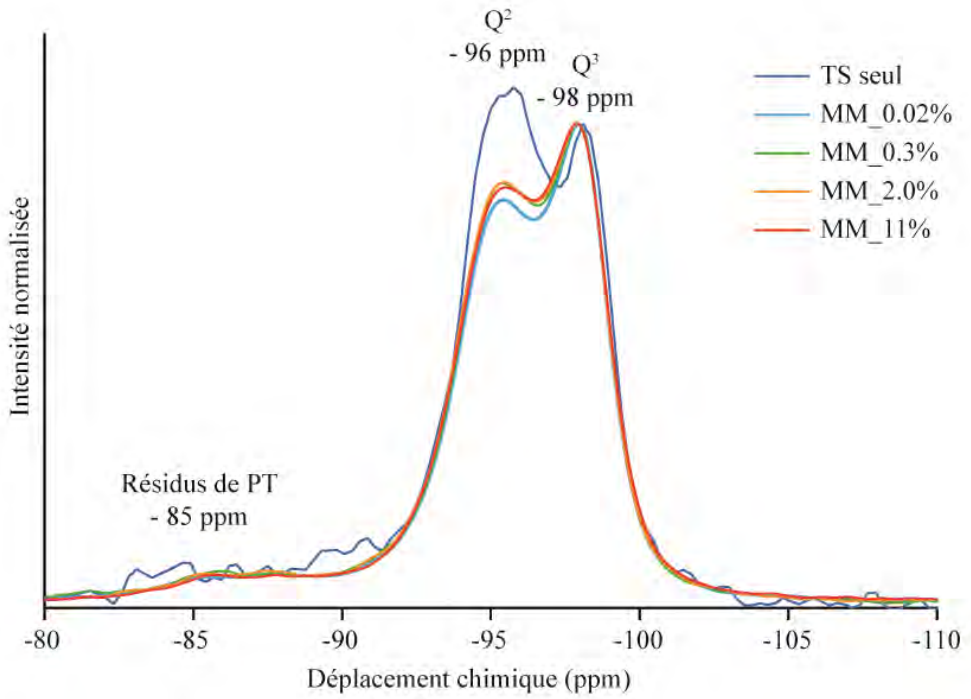


Figure 28 : Comparaison du spectre RMN 29Si des échantillons hybrides élaborés avec le protocole MM (PT : Prototalc).

Les spectres mettent en avant les informations suivantes sont observées :

- un signal Q^3 quasi-constant sur toute la série étudiée. Les environnements Q^3 semblent donc très peu impactés par la présence de AuNPs dans les échantillons ;
- une diminution non progressive des environnements Q^2 lorsque la teneur en AuNPs augmente. Tous les hybrides présentent en effet un même signal Q^2 qui est non proportionnel à la quantité de AuNPs qui a été introduite dans l'échantillon ;
- un signal 'résidus de prototalc' identique sur tous les hybrides étudiés.

Ces résultats mettent donc en évidence une perturbation des environnements de bordures 'SiOH' (+1.8 ppm en RMN ^{1}H) et 'Q^{2}' (-96 ppm en RMN ^{29}Si) lorsque la concentration en AuNPs augmente dans les échantillons. Néanmoins, si l'on considère que ces environnements de bordure correspondent aux sites d'adsorption sur lesquels viennent s'adsorber les AuNPs, il est étrange que leur signal ne diminue pas graduellement en fonction de la teneur en AuNPs. De ce fait, l'interprétation de ces résultats reste à ce stade énigmatique.

2.3. Conclusions

Le protocole de MM est un protocole très simple à mettre en œuvre pour obtenir des hybrides de type talc fonctionnalisés avec des AuNPs. En plus de sa simplicité, ce protocole permet d'obtenir des AuNPs qui ont une forme sphérique, une taille d'environ 15 nm de diamètre, qui sont uniformément dispersées sur le minéral. Toutes ces caractéristiques en font un procédé de choix pour être utilisé dans le monde industriel. Néanmoins, malgré ces avantages, le protocole MM présente aussi quelques inconvénients comme le fait d'être limité à des concentrations relativement basses en AuNPs, et de contenir des AuNPs non adsorbées dans le matériau. Par ailleurs, l'ajout de AuNPs perturbe la cristallinité des particules obtenues puisque la taille des domaines cohérents diminue significativement en présence des adsorbats.

Les investigations qui ont été menées pour étudier les mécanismes qui se produisent à l'interface 'minéral-adsorbat' montrent quant à eux un rôle probable des groupements SiOH et MgOH de bordure dans l'adsorption des AuNPs. Cependant, certains résultats PIR et RMN ont montré certaines incohérences concernant la relation entre l'intensité/l'aire du signal spectroscopique observé, et la teneur en AuNPs qui a été introduite. Ces résultats doivent donc être approfondis.

III. Le protocole de co-synthese hydrothermale : aperçu d'une serie de plus en plus concentree en AuNPs

3.1. Préparation des échantillons

Quatre échantillons de talc synthétique de plus en plus concentrés en AuNPs ont été élaborés avec le protocole de co-synthèse hydrothermale (CO-SYN) dans des concentrations de 0.01%, 0.1%, 1% et 10%. Ces hybrides sont respectivement appelés CO-SYN_0.01%, CO-SYN_0.1%, CO-SYN_1% et CO-SYN_10%. Les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages massiques, équivalents à des concentrations de 100 ppm, 1 000 ppm, 10 000 ppm et 100 000 ppm. Dans les résultats de caractérisation qui suivent, ces échantillons ont été comparés à un talc synthétique de référence, intitulé TS seul, qui a été élaboré dans des conditions similaires à savoir à 300°C, 86 bars pendant 6 heures.

Les échantillons hybrides ainsi obtenus sont présentés sur la Figure 29. Leur couleur varie du rose/rouge au violet/marron en fonction de la teneur en AuNPs. La couleur marronnée de l'échantillon CO-SYN_10% provient d'un mélange entre des particules d'or nanométriques (couleur rouge), et des particules d'or agglomérées (couleur jaune métallique), qui a été mis en évidence par centrifugation du gel à 8400 x g pendant 20 min.

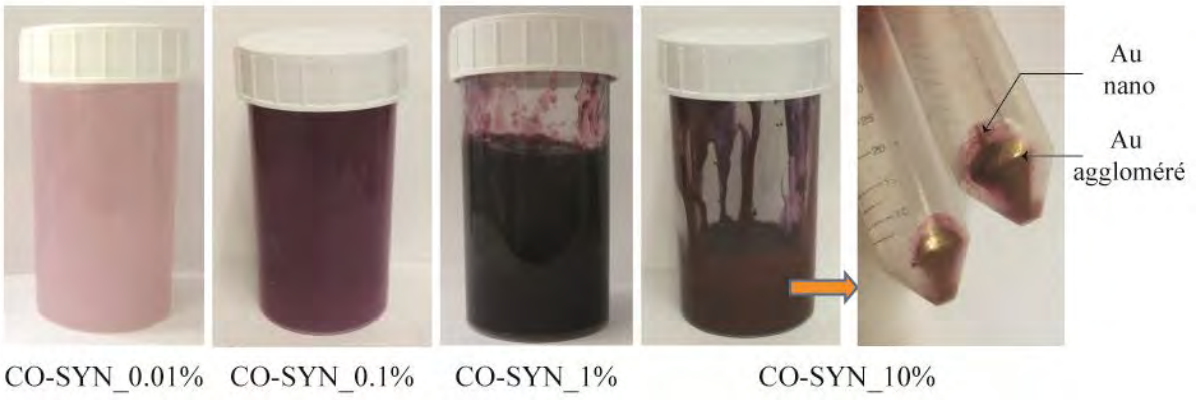


Figure 29 : Photos de la série d'échantillons hybrides préparés avec le protocole CO-SYN dans des concentrations de 0.01%, 0.1%, 1% et 10%. La photo la plus à droite met en évidence la présence de particules d'or nanométriques et agglomérées dans l'échantillon CO-SYN_10%.

3.2. Caractérisation de la série d'échantillons CO-SYN

a. Résultats DRX

La série d'échantillons CO-SYN a été caractérisée par DRX afin d'évaluer la cristallinité des hybrides obtenus. Les résultats montrent que tous les échantillons présentent des raies de diffraction caractéristiques du talc synthétique, avec un nombre de feuillets empilés sans défaut majeur plus ou moins équivalent déterminé via la méthode de Scherrer (Figure 30). Seul l'échantillon CO-SYN_10%

montre une cristallinité plus faible (12 feuillets empilés sans défaut), avec une raie (001) qui est largement décalée vers les bas angles. Cet échantillon met également en évidence une autre raie énigmatique vers 19 Å, ainsi que deux raies supplémentaires à 2.35 Å et 2.04 Å qui confirment la présence de AuNPs dans les échantillons.

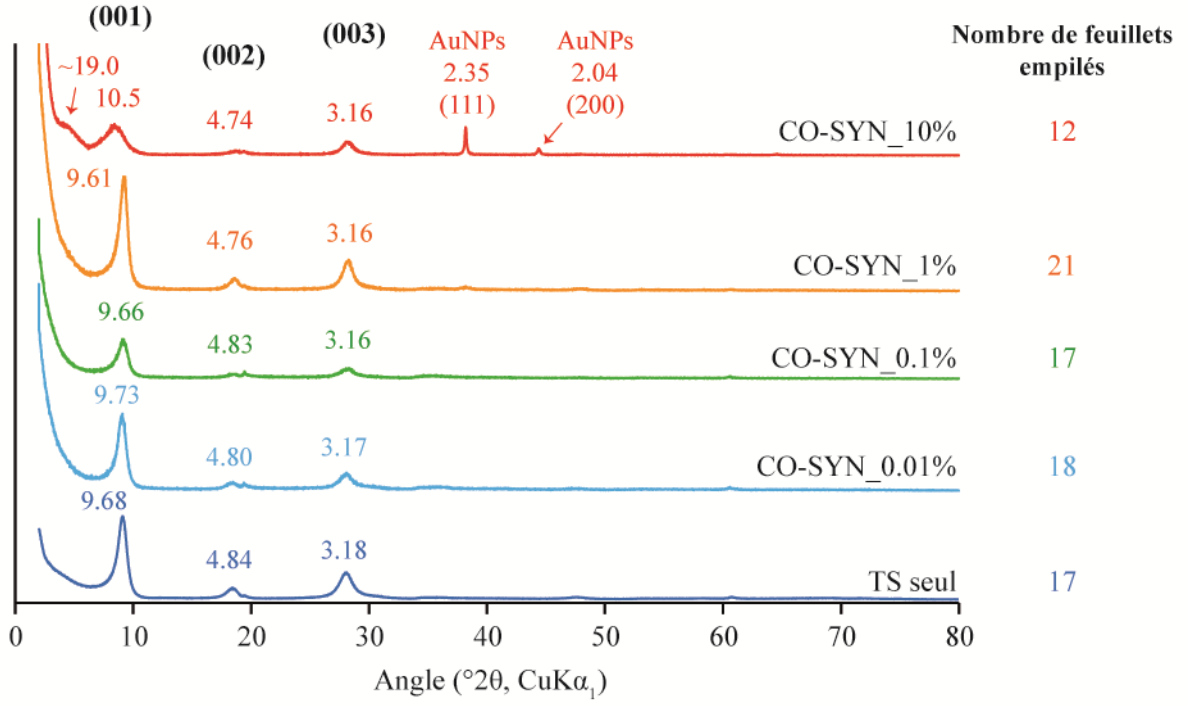


Figure 30 : Diffractogrammes des hybrides de talc synthétique concentrés à 0.01%, 0.1%, 1% et 10% en AuNPs et préparés avec le protocole CO-SYN.

En zoomant sur la région des bas angles, et en normalisant l'intensité au maximum, il apparaît que la raie (001) ne présente pas d'élargissement ni de décalage progressif comme ce qu'il était observé sur le protocole MM (Figure 31). Au contraire, les hybrides gardent une raie (001) standard, avec une position globalement stable sur toute la série. Seul l'hybride CO-SYN_10%, qui est le plus fortement concentré en AuNPs, montre un signal très perturbé. De ce fait, contrairement au protocole MM, les hybrides élaborés avec le protocole CO-SYN gardent une cristallinité classique jusqu'à des concentrations massiques en AuNPs d'environ 1%.

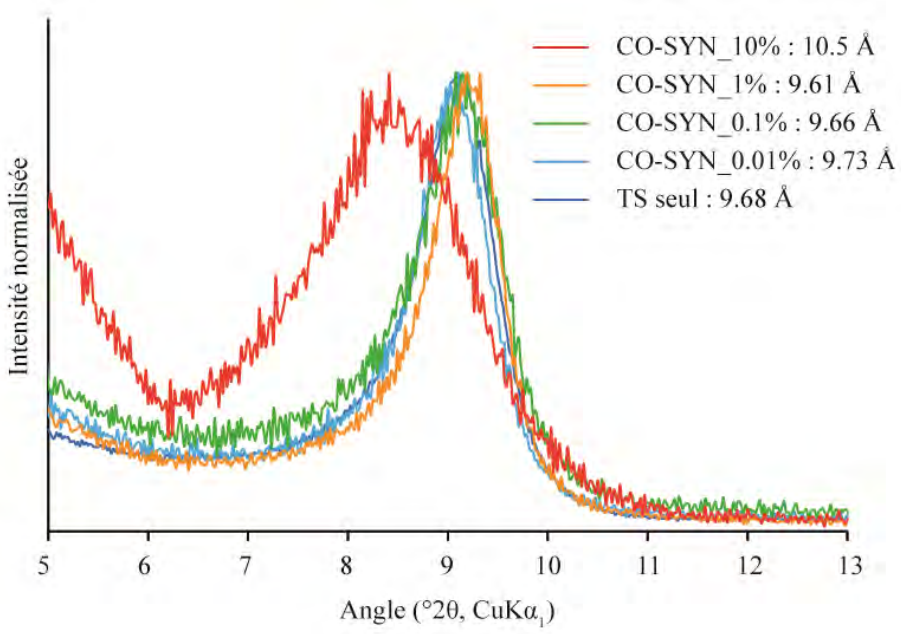


Figure 31 : Comparaison de la raie (001) sur les hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec le protocole CO-SYN.

Des simulations de DRX ont ainsi été effectuées sur toute la série afin d'évaluer la taille des domaines cohérents des échantillons, et de comprendre le phénomène observé sur l'hybride CO-SYN_10%. Contrairement aux simulations précédentes, les paramètres d_{001} et M ont ici tous les deux été laissés libres afin d'obtenir un bon ajustement des diffractogrammes. La raison pour cela est que les hybrides sont ici à chaque fois élaborés avec des synthèses différentes (à l'inverse du protocole MM où ils étaient élaborés à partir d'un *même* gel de talc synthétique), et que les particules peuvent de ce fait présenter quelques variations de d_{001} d'un échantillon à un autre. Ainsi, tous les essais de simulation qui ont été effectués avec un paramètre d_{001} constant n'ont pas abouti à de bons ajustements entre les diffractogrammes. En ce qui concerne l'échantillon CO-SYN_10%, qui présente un épaulement « anormal » vers 19 Å, deux phases minérales A et B, aux paramètres d_{001} et M différents, ont été introduites afin de simuler au mieux l'intégralité du diffractogramme expérimental. Les résultats obtenus sur chaque échantillon sont présentés sur la Figure 32, et les paramètres utilisés pour les simulations sont indiqués dans le Tableau 3.

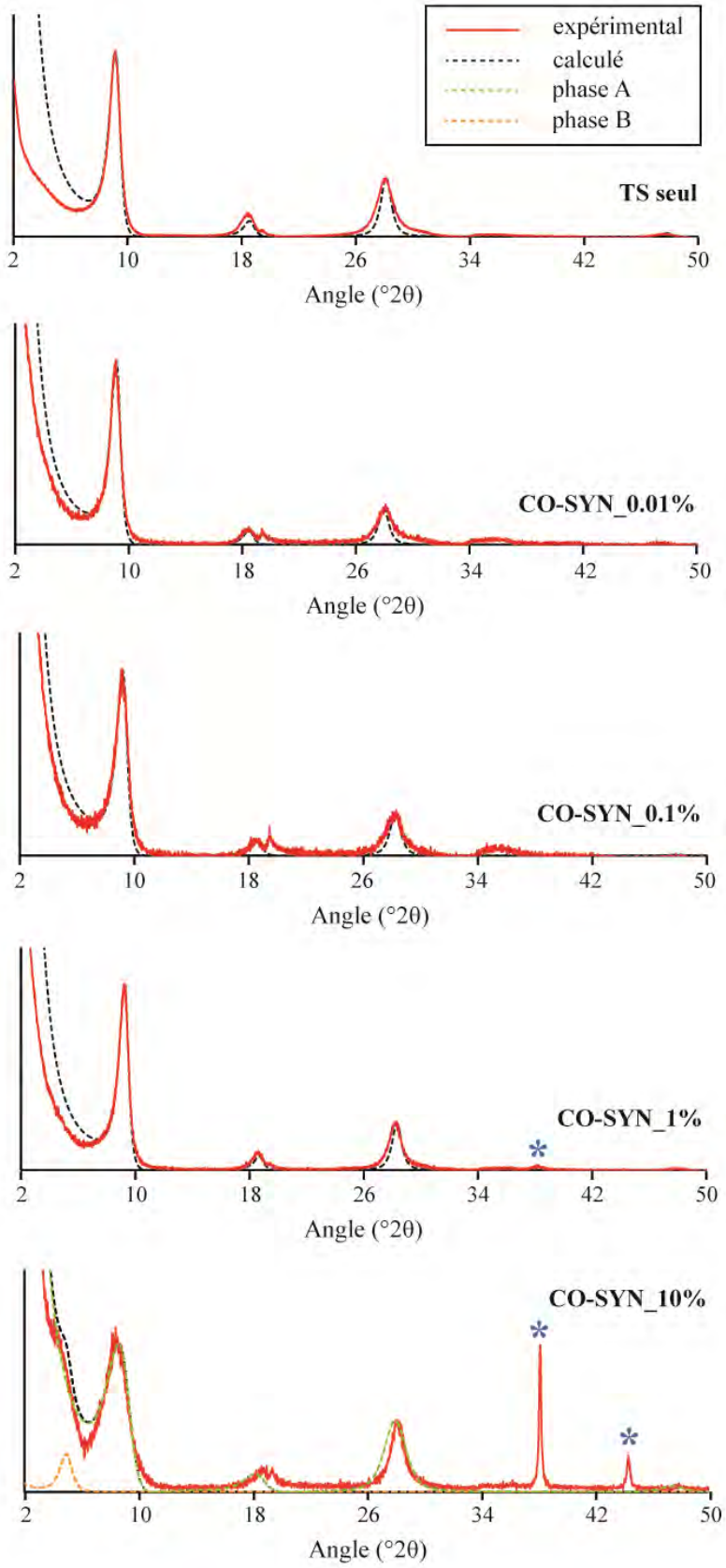


Figure 32 : Comparaison des diffractogrammes simulés et expérimentaux de la série CO-SYN, pour des valeurs de d_{001} et M variables. (étoiles bleues : raies de diffraction des AuNPs ; non prises en compte dans la simulation).

Tableau 3 : Valeurs des paramètres d_{001} et M utilisées dans les simulations de la Figure 32 et comparaison avec les valeurs expérimentales.

Echantillon	TS seul	CO-SYN_0.01%	CO-SYN_0.1%	CO-SYN_1%	CO-SYN_10%	
					Phase A	Phase B
d_{001} expé. (Å)	9.68	9.73	9.66	9.61	10.5	18.6
M expé.	17	18	17	21	12	/
d_{001} calc. (Å)	9.52	9.57	9.48	9.45	9.55	17.6
M calc.	8.5	8.6	8.3	9.2	4.1	4.0
Proportion (%)	100	100	100	100	98.8	1.2

Tous les échantillons hybrides présentent des valeurs de d_{001} et M *calculées* à peu près équivalentes (environ 9.51 Å pour 8.7 feuillets empilés), très proches de celles du talc synthétique de référence (9.52 Å pour 8.5 feuillets empilés). Seul l'échantillon CO-SYN_10%, le plus concentré en AuNPs, présente un nombre de feuillets empilés réduit de 4.1 feuillets. Ces observations démontrent de ce fait, que le protocole de synthèse CO-SYN produit des particules hybrides, dont les caractéristiques structurales sont identiques à celles observées sur un talc synthétique *pur* dès lors que la concentration en AuNPs ne dépasse pas les 1 à 10% de masse. Ceci s'observe parfaitement sur la Figure 33, où la distribution de taille des domaines cohérents des échantillons reste stable sur la série (entre 1 à 30 feuillets empilés), sauf pour l'échantillon CO-SYN_10% qui montre une distribution plus resserrée (entre 1 à 10 feuillets empilés uniquement).

Par ailleurs, il est intéressant de noter que l'épaulement situé vers 18.6 Å sur le diffractogramme de CO-SYN_10%, correspond une nouvelle fois à une phase mineure qui ne représente pas plus de 1.2% de l'échantillon. Les particules se caractérisent par une d_{001} d'environ 17.6 Å, avec un nombre de feuillets empilés sans défaut majeur proche de 4. Comme dans le cas des hybrides 'organiques – inorganiques' du Chapitre 3, il pourrait s'agir soit d'une phase gonflante de type smectite dont l'hydratation des cations interfoliaires (1 à 3 sphères d'eau) peut engendrer une d_{001} très élevée, soit d'autres phénomènes annexes comme des interstratifications à base de talc synthétique (Ferrage, 2016).

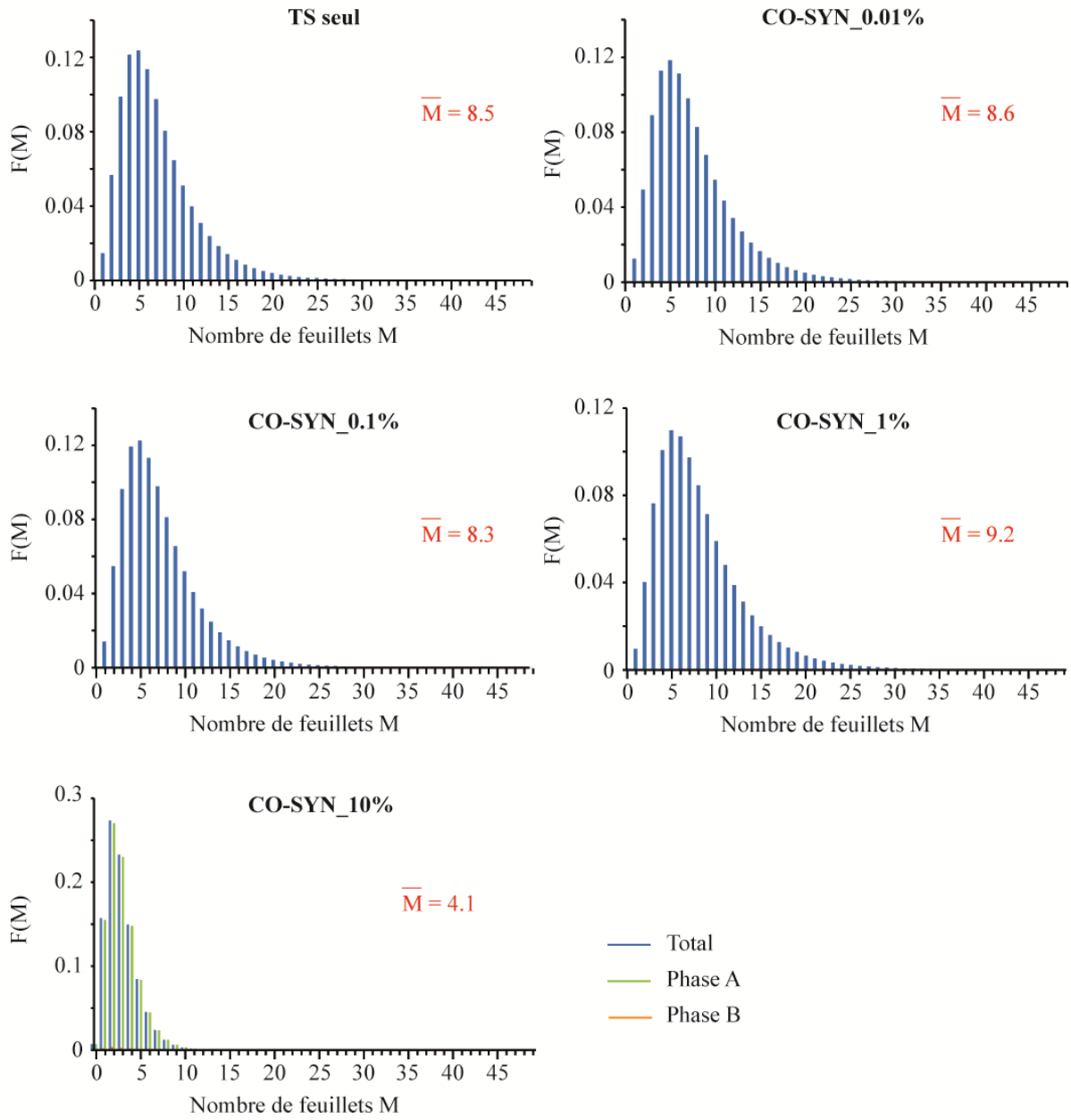


Figure 33 : Distribution de tailles des domaines cohérents de la série hybride CO-SYN.

b. Résultats DLS

Les analyses granulométriques effectuées sur la série CO-SYN sont présentées sur la Figure 34. Les résultats mettent en évidence une légère augmentation de la taille des particules sur les hybrides formés, qui reste malgré tout assez stable avec l'augmentation de la teneur en AuNPs dans les échantillons. Le résultat obtenu sur l'échantillon CO-SYN_10% doit néanmoins être pris avec précaution car de nombreuses mesures ont été rejetées lors de l'analyse statistique.

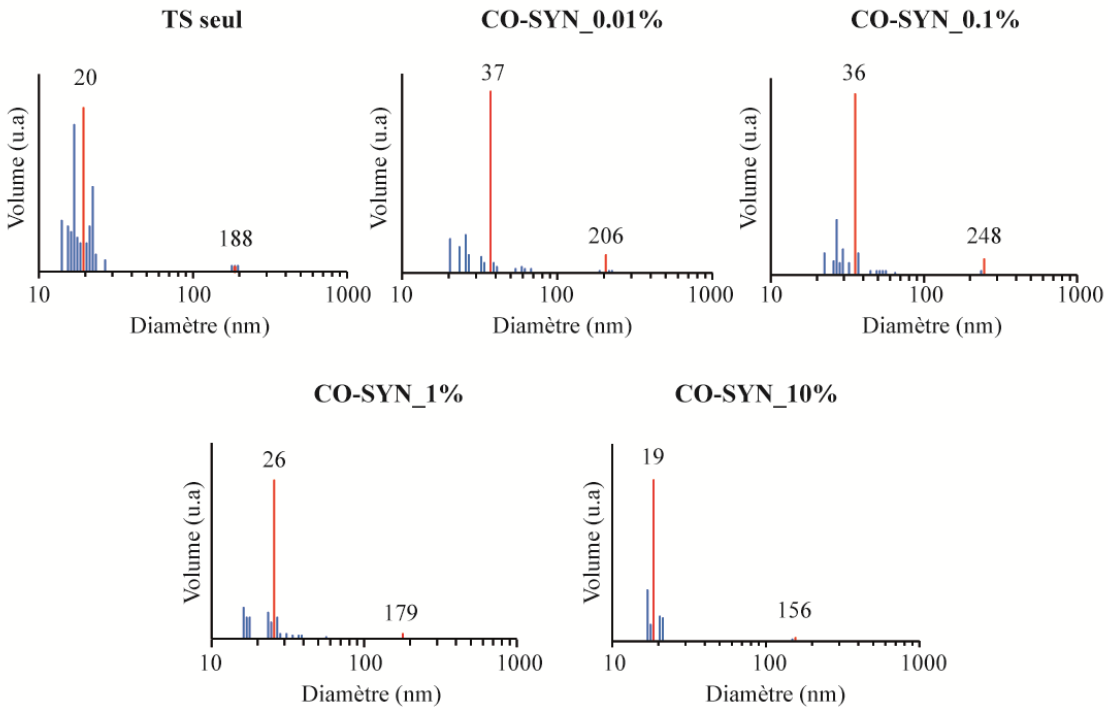


Figure 34 : Comparaison de la granulométrie des hybrides CO-SYN préparés à différentes concentrations en AuNPs. En bleu : les données de dispersion obtenues lors de l'analyse statistique. En rouge : les valeurs moyennes.

La Figure 35 ci-dessous permet de comparer plus simplement les données granulométriques avec celles qui ont été obtenues sur la série MM, et qui montraient une augmentation croissante de la taille des particules lors de l'ajout de AuNPs. Ici, l'augmentation de la concentration en AuNPs semble avoir un impact plus doux sur la granulométrie de l'hybride obtenu. La raison apportée à ce phénomène reste encore inconnue.

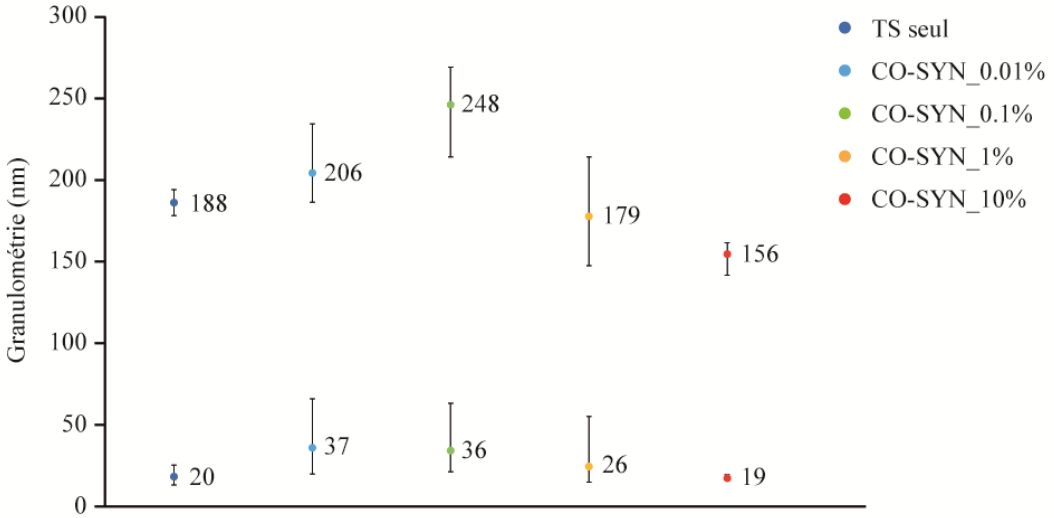


Figure 35 : Comparaison de la granulométrie des hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec le protocole CO-SYN.

c. Résultats MEB/MET

Les clichés de microscopies électroniques obtenus sur l'échantillon CO-SYN_1% permettent de déterminer la taille et la forme des AuNPs, et d'évaluer leur dispersion à la surface du minéral. Les images obtenues sont présentées sur la Figure 36.

Les images MEB mettent en évidence une majorité de AuNPs qui sont uniformément dispersées à la surface du minéral, avec néanmoins la présence de quelques agglomérats en certaines zones (Photo a). Les images MET montrent quant à elles des AuNPs d'une forme globalement sphérique, d'une taille d'environ 15 nm (photo c), avec néanmoins la présence de quelques particules difformes de plus grande taille (50 nm) (photo b).

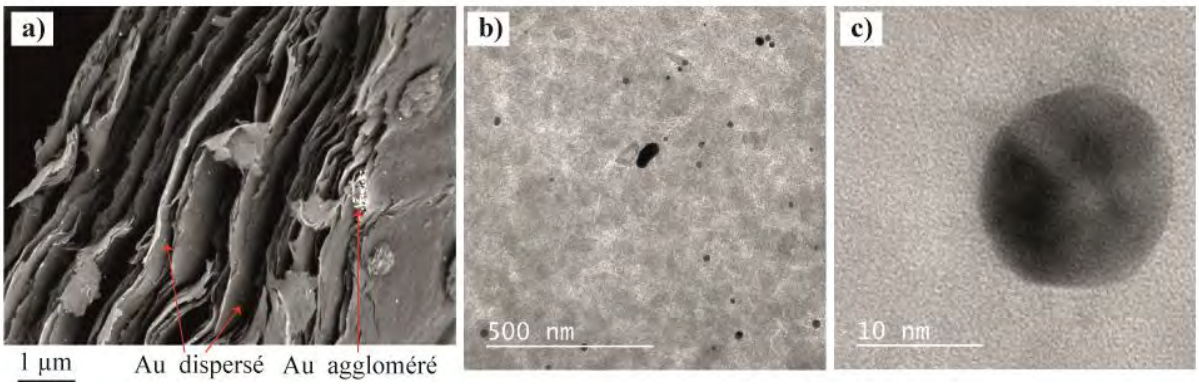


Figure 36 : a) Image MEB de l'hybride CO-SYN_1% mettant en évidence des AuNPs dispersées et agglomérées ; b) et c) Images MET de ce même échantillon montrant une hétérogénéité de taille des particules, avec néanmoins de nombreuses particules sphériques d'environ 15 nm de diamètre.

Les AuNPs formées avec ce protocole ont donc également une taille similaire voire supérieure aux particules de talc synthétique qui sont produites avec ce protocole.

d. Résultats PIR

Les résultats de spectroscopie PIR obtenus sur la série CO-SYN sont présentés sur la Figure 37. Les résultats mettent en évidence le même phénomène que celui qui était observé sur la série MM, à savoir une augmentation de l'absorbance lorsque la teneur en AuNPs augmente. Cette absorbance avoisine les 50% lorsque la teneur en AuNPs est de 10% (hybride CO-SYN_10%).

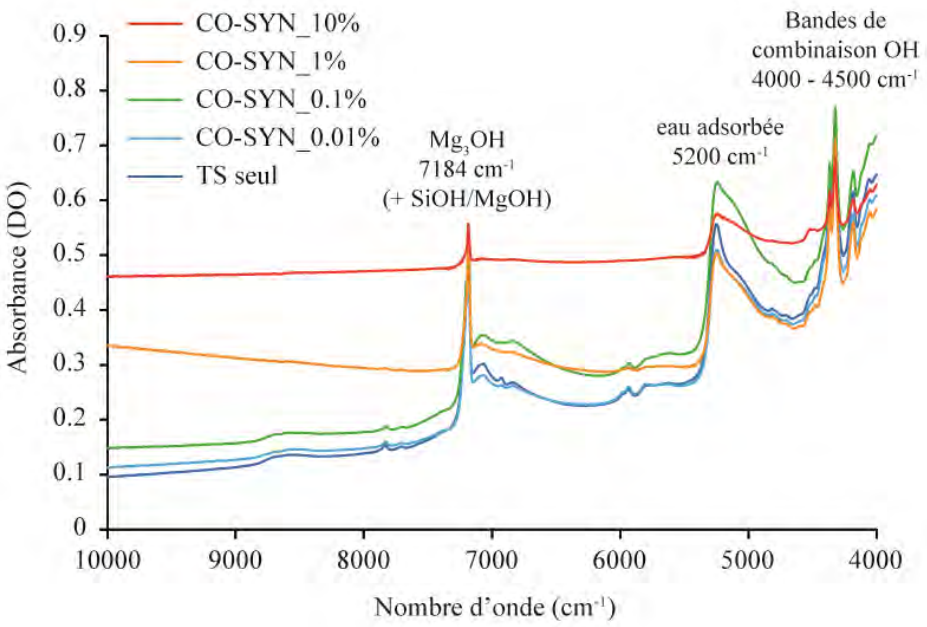


Figure 37 : Spectres proches infrarouges des échantillons hybrides de plus en plus concentrés en AuNPs et préparés avec le protocole CO-SYN.

L'analyse de l'évolution des signaux de bordure en fonction de la teneur en AuNPs montre quant à elle un comportement différent de celui qui était observé sur la série MM (Figure 38). En effet, ici les signaux de bordure décroissent de manière graduelle lorsque la teneur en AuNPs augmente. Ceci semble donc refléter une complexation progressive des sites de bordure lorsque la concentration en AuNPs augmente.

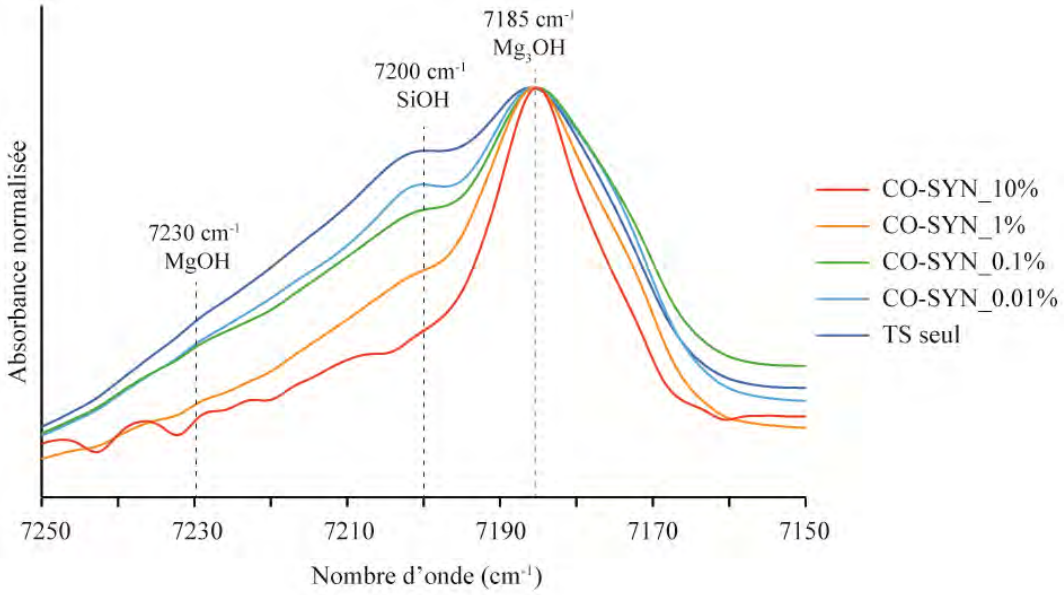


Figure 38 : Evolution des signaux de bordure proches infrarouges des hybrides CO-SYN en fonction de la teneur en AuNPs.

e. Résultats RMN

Pour finir, des analyses RMN ont également été réalisées afin d'observer l'évolution/le comportement des différents signaux lorsque la concentration en AuNPs augmente. Les résultats sont présentés sur les Figures 39 et 40. En RMN ^{1}H, les résultats montrent les phénomènes suivants (spectres normalisés sur les groupements 'OH structuraux') :

- le spectre du talc synthétique de référence 'TS seul' montre un décalage d'environ +0.2 ppm par rapport aux autres échantillons hybrides. Cela provient probablement d'un problème de calibration de la machine qui est dû à une différence de susceptibilité magnétique des échantillons étudiés. Ce phénomène est en effet fréquemment rencontré en RMN du solide du fait de l'absence de référence interne existant dans ces expériences ;
- observation d'une très faible diminution du signal 'eau adsorbée' sur tous les hybrides, sauf pour l'échantillon CO-SYN_0.01% où il est augmenté. Les trois autres hybrides présentent quant à eux un signal globalement constant ;
- observation d'une très faible diminution du signal 'SiOH' de bordure sur tous les échantillons hybrides, sauf pour l'échantillon CO-SYN_0.1% qui montre une nouvelle fois un signal plus important. Cette raie ne montre donc aucune évolution graduelle en fonction de la teneur en AuNPs, ce qui était pourtant observé en spectroscopie PIR ;
- observation d'une très faible variation des environnements 'OH structuraux', qui restent globalement identiques sur tous les échantillons hybrides étudiés. L'échantillon CO-SYN_0.01% montre néanmoins une forte asymétrie, qui est moins bien marquée mais tout de même présente, sur tous les autres échantillons.

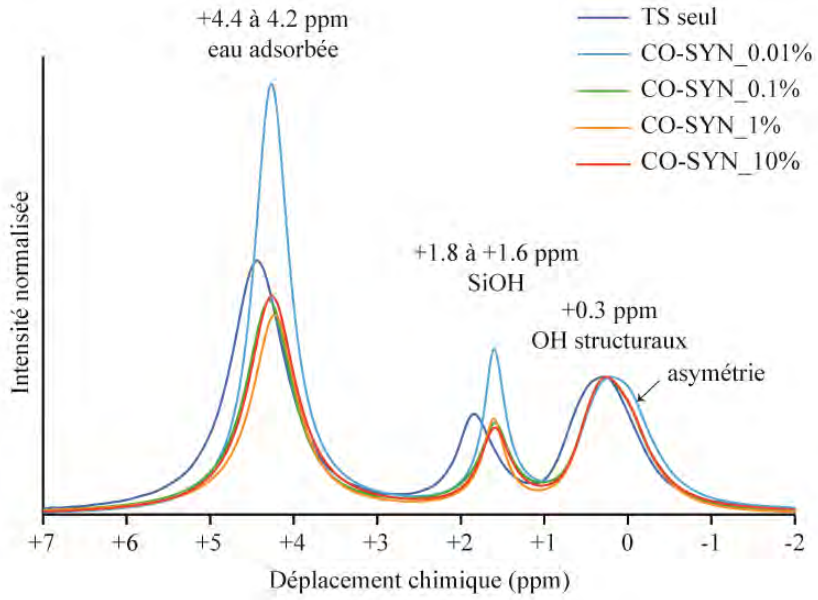


Figure 39 : Comparaison du spectre RMN ^{1}H des échantillons hybrides élaborés avec le protocole CO-SYN.

Ces résultats RMN ^{1}H peuvent être confrontés aux résultats RMN ^{29}Si enregistrés sur ces mêmes échantillons. Les spectres ont été ici normalisés sur la raie des environnements Q^3. Les observations majeures sont les suivantes :

- la raie des environnements Q^3, localisée à -98 ppm, est peu impactée par l'augmentation de la teneur en AuNPs ;
- la raie des environnements Q^2, localisée à -96 ppm, diminue graduellement en fonction de la teneur en AuNPs. Ce phénomène est identique à celui qui était observé en spectroscopie PIR, mais non retrouvé en RMN ^{1}H ;
- la raie des environnements 'résidus de PT', localisée à -85 ppm, diminue très légèrement quand la teneur en AuNPs augmente.

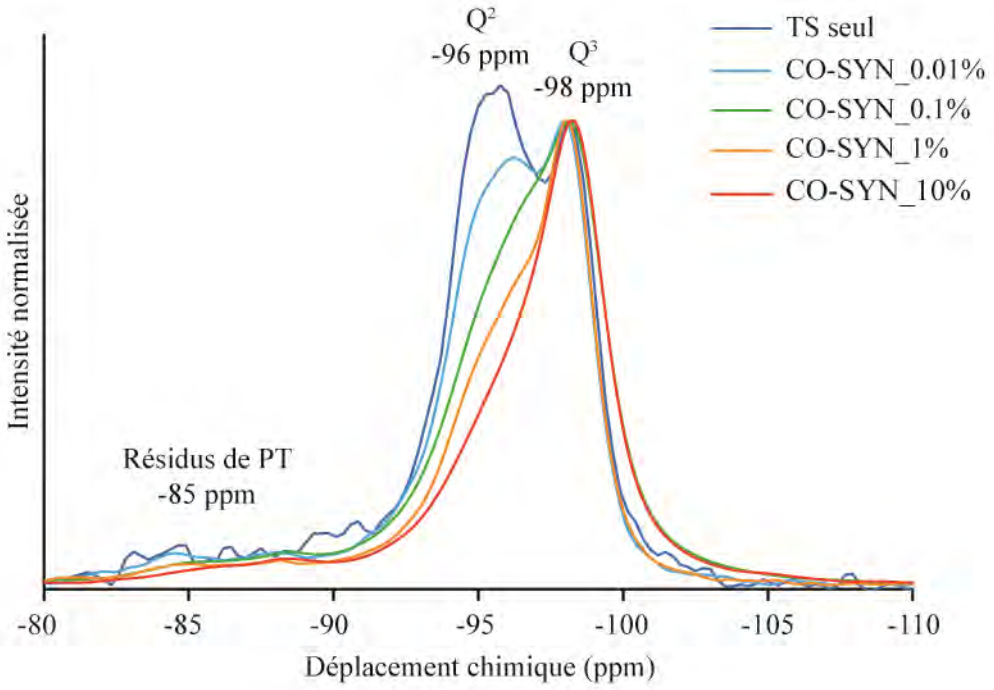


Figure 40 : Comparaison du spectre RMN 29Si des échantillons hybrides élaborés avec le protocole CO-SYN (PT : Prototalc).

D'après ces informations, il est difficile d'expliquer l'absence de corrélation entre la raie des groupements 'SiOH' à +1.8 ppm (RMN ^{1}H), et celle des environnements Q^2 à -96 ppm (RMN ^{29}Si). En effet, si ces deux signaux renseignent sur un même type d'environnement, ils devraient théoriquement avoir un comportement similaire face à l'augmentation de la teneur en AuNPs dans les échantillons. Par ailleurs, il faut noter que ces résultats sont totalement différents de ceux qui ont été obtenus sur la série MM (absence de pic 'SiOH' en RMN ^{1}H, stabilité des environnements 'Q^2' en RMN ^{29}Si lorsque la teneur en AuNPs augmente), ce qui rend difficile la compréhension des phénomènes observés. Au final, seuls les résultats s'accordent à dire que les signaux de cœur, à savoir les environnements 'Q^3' en RMN

^{29}Si et 'OH structuraux' en RMN ^{1}H, ne sont pas perturbés par la présence de AuNPs dans les échantillons.

3.3. Conclusions

Le protocole de synthèse CO-SYN est un protocole qui permet d'obtenir des hybrides 'inorganiques – inorganiques' par co-synthèse hydrothermale de talc synthétique et de AuNPs. Ce procédé présente l'avantage d'accueillir une quantité importante de AuNPs dans le matériau (jusqu'à 10% massique testé), tout en gardant une cristallinité et une granulométrie quasi-identique à celles d'un talc synthétique non fonctionnalisé (pas de diminution de la taille des domaines cohérents et peu d'agglomération). Néanmoins, il présente aussi l'inconvénient de générer des particules d'or d'un aspect parfois difforme, avec la formation de quelques agglomérats, réduisant la bonne dispersion des AuNPs sur le minéral.

Les processus de surface et bordures investigués par analyses PIR et RMN montrent un comportement très différent avec les échantillons de la série MM précédemment étudiée. En effet, les analyses RMN ^{29}Si et PIR montrent ici une perturbation progressive des sites de bordure, qui peut être mise en relation avec une complexation progressive lorsque la teneur en AuNPs augmente. Ce comportement n'est néanmoins pas retrouvé en RMN ^{1}H ce qui rend cette interprétation incertaine.

IV. EXPERIENCES EN CONDITIONS SUPERCRITIQUES

4.1. Préparation des hybrides

Pour finir, deux synthèses d'hybrides 'inorganiques – inorganiques' ont été réalisées en conditions supercritiques au laboratoire ICMCB de Bordeaux afin de tester la transférabilité du protocole CO-SYN dans le domaine continu. Pour cela, le même dispositif que celui qui était utilisé pour les synthèses de 'talc synthétique – Rhodamine B' a été employé (cf Chapitre 3, partie IV). La solution de Rhodamine B a simplement été remplacée par une solution diluée de $HAuCl_4$. $3H_2O$, pour obtenir une concentration finale de 0.1% et de 1% en AuNPs. Les échantillons produits sont respectivement appelés TSC_0.1% et TSC_1% (avec TSC : Talc SuperCritique). Les conditions de synthèse utilisées dans le premier réacteur (formation du talc synthétique) étaient de 400°C, 250 bars pendant 18 sec, tandis que celles utilisées dans le second réacteur (formation de l'hybride) étaient de 400°C, 250 bars pendant 18 sec.

Les résultats obtenus sont positifs puisque les produits récupérés en sortie de réacteur présentent tous une couleur rose/rouge caractéristique de la présence de AuNPs dans les échantillons. La synthèse supercritique a donc permis de réduire le précurseur d'or en AuNPs métalliques. Les produits ainsi obtenus sont présentés sur la Figure 41.

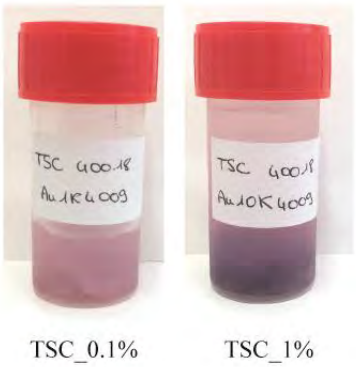


Figure 41 : Photos des échantillons hybrides 'TSC_0.1% et TSC_1% élaborés en conditions supercritiques.

4.2. Résultats DRX

Les diffractogrammes obtenus sur les échantillons hybrides sont présentés sur la Figure 42, et sont comparés à celui d'un talc supercritique *seul* (TSC seul), élaboré dans des conditions très proches (400°C, 250 bars, 20 sec). Les résultats confirment la nature minéralogique des échantillons produits, avec la présence de raies (00l) et (hkl) caractéristiques du talc synthétique. Les échantillons hybrides présentent néanmoins une raie (001) fortement atténuée voire quasiment absente, qui semble être décalée et donc confondue à la ligne de base du signal DRX. Ce comportement est donc similaire à celui qui était observé sur l'échantillon supercritique 'organique – inorganique' du Chapitre 3 (Partie IV).

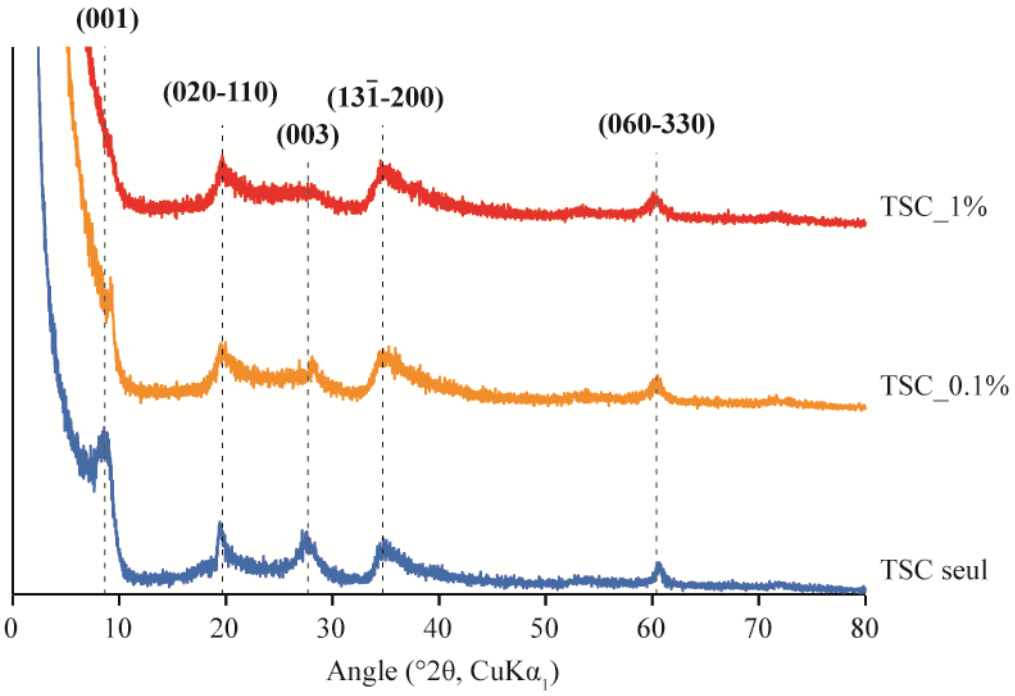


Figure 42 : Diffractogrammes des échantillons hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés sous conditions supercritiques.

Des simulations de diffractogrammes RX ont ainsi été entreprises afin de déterminer les valeurs réelles des paramètres d_{001} et M des trois échantillons. Néanmoins, étant donnée la très faible intensité des raies (00l) des hybrides, seul l'échantillon 'TSC seul' a pu être simulé. Les résultats de simulation sont présentés dans le Chapitre 3 (Partie IV, Figure 23) puisqu'il s'agit du même échantillon que celui qui était utilisé pour comparer l'hybride 'TSC + Rhodamine B'. Le lecteur est donc encouragé à se référer à cette partie pour visionner les résultats.

D'après les résultats de simulation, les particules 'TSC seul' se composent en moyenne de 4.2 feuillets empilés, qui sont espacés les uns des autres de 9.66 Å (d_{001}). Si l'on suppose que le décalage et l'élargissement de la raie (001) vers les bas angles sont dus à une diminution de la taille des domaines cohérents (hypothèse probable du fait des résultats précédents), alors cela signifie que les hybrides TSC_0.1% et TSC_1% se composent de très peu de feuillets empilés très proches du mono-feuillet (probablement 2 ou 3 feuillets empilés). Le procédé de synthèse supercritique produit donc des hybrides extrêmement peu cristallisés dans leur axe d'empilement c*.

V. CONCLUSIONS GENERALES ET REDIRECTION DU SUJET D'ETUDE

Dans ce chapitre, quatre protocoles de synthèse ont été mis en place afin d'élaborer des matériaux hybrides 'inorganiques – inorganiques' à base de talc synthétique et de nanoparticules métalliques (AuNPs). Les hybrides obtenus ont tous été caractérisés par divers outils analytiques, afin de les comparer en termes de cristallinité et de mécanismes se produisant à l'interface 'minéral-adsorbat'.

A la suite de ce premier travail, deux procédés de synthèse, intitulés MM et CO-SYN, ont été sélectionnés afin d'élaborer des hybrides de plus en plus concentrés en AuNPs. Les résultats montrent que le talc synthétique présente une grande capacité à adsorber les nanoparticules métalliques, jusqu'à des concentrations d'environ 10% massique pour le protocole CO-SYN. Les résultats de caractérisation ont quant à eux mis en évidence plusieurs phénomènes. Tout d'abord, le type de protocole utilisé pour élaborer les hybrides 'inorganiques – inorganiques' impacte directement la cristallinité des produits obtenus. Cela a notamment été observé par DRX et simulation, où les particules présentent des tailles de domaine cohérent différentes en fonction du type de procédé utilisé pour leur synthèse. Ensuite, les résultats de caractérisation ont mis en évidence de nombreuses incohérences quant au comportement des signaux de bordure PIR et RMN observés lors de l'augmentation de la concentration en AuNPs dans les échantillons. Ces incohérences sont telles qu'aucune interprétation plausible n'a pu être proposée en retour pour expliquer l'évolution des signaux. Parmi les questions fondamentales qui restent en suspens :

1. Comment expliquer en RMN ^{1}H et ^{29}Si les différences de signaux observées *entre les séries* MM et CO-SYN ?

2. Comment expliquer en RMN ^{1}H et ^{29}Si le manque de corrélation entre les signaux de bordure 'SiOH' et 'Q^2' *au sein d'une même série* ?

3. Comment mettre en relation ces observations avec les signaux PIR observés ?

Face à ces questionnements, nous avons choisi d'interrompre la caractérisation des matériaux hybrides pour nous recentrer sur le talc synthétique *seul*, *non fonctionnalisé*. Cette étape nous est en effet apparue indispensable car il était impossible d'interpréter convenablement les résultats obtenus, sans risquer de commettre des erreurs vue la complexité des signaux observés. De ce fait, de nombreuses investigations ont été menées, particulièrement en RMN, sur le talc synthétique *seul* pour mieux comprendre les informations recueillies avec cette technique, et interpréter correctement les résultats obtenus. Les premières interprétations proposées par Dumas *et al.*, 2013, 2016; Claverie *et al.*, 2018 ne permettaient en effet pas d'expliquer à elles seules les phénomènes d'adsorption observés.

VI. REFERENCES

Claverie, M. (2018) Synthèse en mode continu de phyllosilicates synthétiques en milieu solvothermal sous- et supercritique. Université de Bordeaux, 283 pp.

Claverie, M., Dumas, A., Carême, C., Poirier, M., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F. & Aymonier, C. (2018) Synthetic Talc and Talc-Like Structures: Preparation, Features and Applications. *Chemistry - A European Journal*, **24**, 519–542.

De Barros, A., Constantino, C.J.L., Bortoleto, J.R.R., Da Cruz, N.C. & Ferreira, M. (2016) Incorporation of gold nanoparticles into Langmuir-Blodgett films of polyaniline and montmorillonite for enhanced detection of metallic ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **236**, 408–417.

Drummy, L.F., Jones, S.E., Pandey, R.B., Farmer, B.L., Vaia, R.A. & Naik, R.R. (2010) Bioassembled Layered Silicate-Metal Nanoparticle Hybrids. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2**, 1492–1498.

Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendlé, J., Grauby, O. & Greenhill-Hooper, M. (2013) Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Physics and Chemistry of Minerals*, **40**, 361–373.

Dumas, A., Claverie, M., Slostowski, C., Aubert, G., Careme, C., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F. & Aymonier, C. (2016) Fast-Geomimicking using Chemistry in Supercritical Water. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 9868–9871.

Eguchi, M., Ito, M. & Ishibashi, T. (2014) Stabilization and Modification of Gold Nanocube Surfaces with Layered Silicate. *Chemistry Letters*, **43**, 140–142.

Ferrage, E. (2016) Investigation of the Interlayer Organization of Water and Ions In Smectite from the Combined Use of Diffraction Experiments And Molecular Simulations. A Review of Methodology, Applications, And Perspectives. *Clays and Clay Minerals*, **64**, 348–373.

Handley, D.A. (1989) *Colloidal gold - principles, methods, and applications*. P. in.: M.A. Hayat Academic Press, New York, 536 pp.

Kim, S.-E., Lee, B.-R., Lee, H., Jo, S.D., Kim, H., Won, Y.-Y. & Lee, J. (2017) Near-Infrared Plasmonic Assemblies of Gold Nanoparticles with Multimodal Function for Targeted Cancer Theragnosis. *Scientific Reports*, **7**, 1–10.

Letaief, S., Pell, W. & Detellier, C. (2011) Deposition of gold nanoparticles on organo-kaolinite — Application in electrocatalysis for carbon monoxide oxidation. *Canadian Journal of Chemistry*, **89**, 845–853.

Liao, J., Zhang, Y., Yu, W., Xu, L., Ge, C., Liu, J. & Gu, N. (2003) Linear aggregation of gold nanoparticles in ethanol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **223**, 177–183.

Lucas, T.M., Moiseeva, E.V., Zhang, G., Gobin, A.M. & Harnett, C.K. (2013) Thermal properties of infrared absorbent gold nanoparticle coatings for MEMS applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, **198**, 81–86.

Mackey, M.A., Ali, M.R.K., Austin, L.A., Near, R.D. & El-Sayed, M.A. (2014) The Most Effective Gold Nanorod Size for Plasmonic Photothermal Therapy: Theory and *In Vitro* Experiments. *The Journal of Physical Chemistry B*, **118**, 1319–1326.

Norman, T.J., Grant, C.D., Magana, D., Zhang, J.Z., Liu, J., Cao, D., Bridges, F. & Van Buuren, A. (2002) Near Infrared Optical Absorption of Gold Nanoparticle Aggregates. *The Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 7005–7012.

Pluchery, O. & Carrière, M. (2011) Nanoparticules d'or. *Techniques de l'ingénieur*, 1–23.

Poirier, M., Aymonier, C., Carême, C., Claverie, M., Féry-Forgues, S., Le Roux, C., Martin, F. & Micoud, P. (2019) Co-synthesis of phyllominerals with metallic particles and products obtained therefrom - WO 2019/122339 A1.

Sirajuddin, Mechler, A., Torriero, A.A.J., Nafady, A., Lee, C.-Y., Bond, A.M., O'Mullane, A.P. & Bhargava, S.K. (2010) The formation of gold nanoparticles using hydroquinone as a reducing agent through a localized pH change upon addition of NaOH to a solution of HAuCl4. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **370**, 35–41.

Zhu, L., Letaief, S., Liu, Y., Gervais, F. & Detellier, C. (2009) Clay mineral-supported gold nanoparticles. *Applied Clay Science*, **43**, 439–446.

CHAPITRE 5 :

ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DU TALC SYNTHETIQUE PAR SPECTROSCOPIE RMN DU SOLIDE

TABLE DES MATIERES

I. Prémisses d'une réévaluation globale des spectres RMN ^{1}H et ^{29}Si du talc synthétique .185
1.1. Constat de départ .185
1.2. Amélioration de la résolution du spectre RMN ^{1}H du talc synthétique .186
a. Influence de la vitesse de rotation MAS du rotor .186
b. Influence de la température .187
1.3. A la recherche de l'origine des nouvelles contributions observées en RMN ^{1}H .189
1.4. Lancement d'une nouvelle étude cristallochimique du talc synthétique .191
II. Article soumis au Journal of Physical Chemistry .192
2.1. Résumé de l'article .192
2.2. Corps du texte .196
III. Analyses complémentaires .241
3.1. Influence du champ magnétique en RMN ^{1}H .241
3.2. Influence de la calcination .242
a. RMN ^{1}H .242
b. RMN ^{29}Si .243
c. RMN ^{23}Na .244
3.3. Influence du lavage .245
a. RMN ^{1}H .245
b. RMN ^{29}Si .247
c. RMN ^{23}Na .248
3.4. Influence du pH .249
3.5. RMN ^{25}Mg .250
IV. Conclusions .252
V. Références .253

Face aux nombreuses incohérences relevées sur les spectres RMN ^{1}H et ^{29}Si des matériaux hybrides, une nouvelle étude cristallochimique du talc synthétique *seul* a été entreprise sur le matériau, afin de réinterpréter les raies RMN en termes d'environnements chimiques. Ce travail, conduit en partenariat avec le laboratoire LRS (Laboratoire de Réactivité de Surface) de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris, a abouti à une toute nouvelle conceptualisation de la structure et de la chimie des particules de talc synthétique, qui permet aujourd'hui de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption se produisant à l'interface 'minéral – adsorbat'. Ce chapitre s'articule donc en trois parties majeures, qui ont toutes pour objectif de présenter les différentes étapes ayant conduit à ces découvertes inattendues, depuis les toutes premières investigations entreprises au laboratoire, jusqu'à la rédaction d'un article scientifique soumis au Journal of Physical Chemistry en mai dernier.

I. PREMISSES D'UNE REEVALUATION GLOBALE DES SPECTRES RMN ^{1}H ET ^{29}Si DU TALC SYNTHETIQUE

1.1. Constat de départ

Lors de la caractérisation des matériaux hybrides (Chapitres 3 et 4), de nombreuses incohérences et questionnements ont été soulevés sur les spectres RMN ^{1}H et ^{29}Si du talc synthétique, à savoir :

- Pourquoi les signaux 'SiOH' à +1.8 ppm (RMN ^{1}H), et 'Q^{2}' à -96 ppm (RMN ^{29}Si), n'évoluent-ils pas de la même manière si l'on considère qu'ils renseignent tous les deux sur un même environnement chimique (environnements de bordure) ?
- Pourquoi la raie des groupements 'SiOH' à +1.8 ppm (RMN ^{1}H) varie-t-elle différemment (atténuation, augmentation, décalage…) en fonction du protocole de synthèse utilisé ?
- D'où provient l'asymétrie de la raie des groupements 'OH structuraux', observée sur tous les matériaux hybrides en RMN ^{1}H ?

Face à ces interrogations, nous avons choisi de réorienter le sujet d'étude vers le talc synthétique *seul*, *non fonctionnalisé*, afin de s'assurer que l'interprétation initiale qui avait été faite par (Dumas *et al.*, 2013) en termes d'environnements chimiques, n'était pas faussée. Pour ce faire, un travail de réévaluation des spectres a été amorcé, et un échantillon de talc synthétique *seul*, élaboré dans des conditions standards à 300°C, 86 bars pendant 6 heures a été sélectionné. Cet échantillon sera par la suite intitulé 'TS – standard'. Sur cette base, des investigations ont alors été menées en priorité sur le spectre RMN ^{1}H de l'échantillon, afin d'en améliorer sa résolution (affinement des raies). Cette étape nous est en effet apparue indispensable, car l'asymétrie qui était observée sur la raie des groupements 'OH structuraux' des hybrides suggérait fortement la présence d'une autre contribution en dessous du signal, qui pouvait être à l'origine de certaines des incohérences mentionnées précédemment.

De ce fait, afin d'améliorer la résolution du spectre RMN ^{1}H de l'échantillon 'TS – standard', deux stratégies différentes ont été adoptées :

- soit augmenter la vitesse de rotation MAS du rotor lors des analyses, pour obtenir un spectre RMN ^{1}H avec des raies affinées ;
- soit préchauffer l'échantillon à une température de 110°C, pour s'affranchir du signal de l'eau, et exalter ainsi les contributions des autres environnements chimiques.

Les résultats obtenus par ces deux stratégies sont présentés ci-dessous.

1.2. Amélioration de la résolution du spectre RMN ^{1}H du talc synthétique

a. Influence de la vitesse de rotation MAS du rotor

Jusqu'à présent, les analyses RMN ^{1}H du talc synthétique étaient systématiquement effectuées à faible vitesse MAS (8 kHz), ce qui engendrait la formation de spectres peu définis avec des raies RMN élargies. Afin de pallier ce problème, une analyse RMN ^{1}H effectuée à plus haute vitesse MAS (45 kHz) a été entreprise sur l'échantillon 'TS – standard', afin de diminuer le couplage entre les noyaux ^{1}H au sein du matériau (phénomène à l'origine de l'élargissement des raies), et d'obtenir ainsi un spectre RMN ^{1}H mieux résolu (Massiot, 2002).

Le résultat obtenu sur cette expérience est présenté sur la Figure 1, et est comparé à celui obtenu sur un échantillon analogue de talc synthétique, élaboré dans des conditions similaires (300°C, 86 bars, 6 heures), mais enregistré à plus faible vitesse MAS (8 kHz).

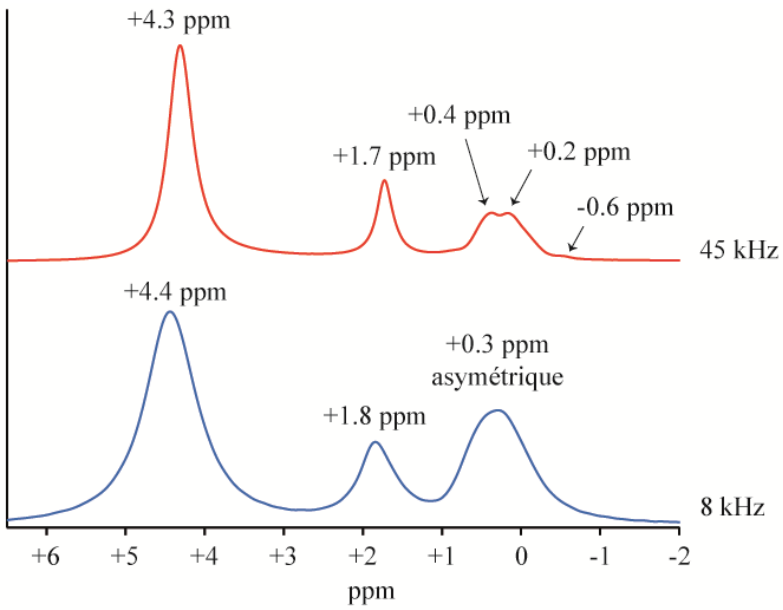


Figure 1 : Influence de la vitesse de rotation MAS du rotor sur le spectre RMN 1H d'un talc synthétique élaboré à 300°C, 86 bars pendant 6 heures.

D'après les résultats, l'augmentation de la vitesse MAS du rotor de 8 kHz à 45 kHz améliore considérablement la résolution du spectre RMN ^{1}H du talc synthétique. Les observations suivantes peuvent être faites :

- toutes les raies RMN obtenues sont affinées ;
- observation d'un dédoublement de la raie des environnements 'OH structuraux', qui passe d'une unique raie asymétrique située à +0.3 ppm (8 kHz), à deux raies majeures d'intensité équivalente à +0.4 ppm et +0.2 ppm (45 kHz). D'après la littérature (Oldfield *et al.*, 1983; Welch *et al.*, 1995; Alba *et al.*, 2000; Di Leo & Cuadros, 2003; Martin *et al.*, 2006), la raie localisée à +0.4 ppm correspond aux groupements 'OH structuraux' situés au cœur des particules de talc synthétique, tandis que celle située à +0.2 ppm garde à ce stade une origine inconnue ;
- observation d'une raie supplémentaire de faible intensité à -0.6 ppm, d'origine inconnue.

Aux vues de ces résultats, le spectre RMN ^{1}H du talc synthétique ne se compose donc pas uniquement de trois environnements chimiques, mais contient au moins cinq environnements chimiques qui suggèrent une structure plus complexe du matériau à l'échelle locale.

b. Influence de la température

Afin d'améliorer un peu plus la résolution du spectre RMN ^{1}H du talc synthétique, et de mettre en évidence les contributions situées à +0.4 ppm, +0.2 ppm et -0.6 ppm, une nouvelle expérience RMN ^{1}H a été entreprise à haute vitesse MAS (45 kHz) sur l'échantillon 'TS – standard', en ajoutant une étape de préchauffage de l'échantillon à 110°C avant son analyse. L'objectif est ici d'obtenir un spectre RMN ^{1}H encore mieux résolu, qui s'affranchit du signal de 'l'eau adsorbée', tout en exaltant les contributions d'intérêt.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 2 ci-dessous, et sont comparés à l'analyse précédente, effectuée à 45 kHz sans préchauffage de l'échantillon. Les résultats sont normalisés sur la raie des groupements 'OH structuraux', au maximum de leur intensité (raie « d »).

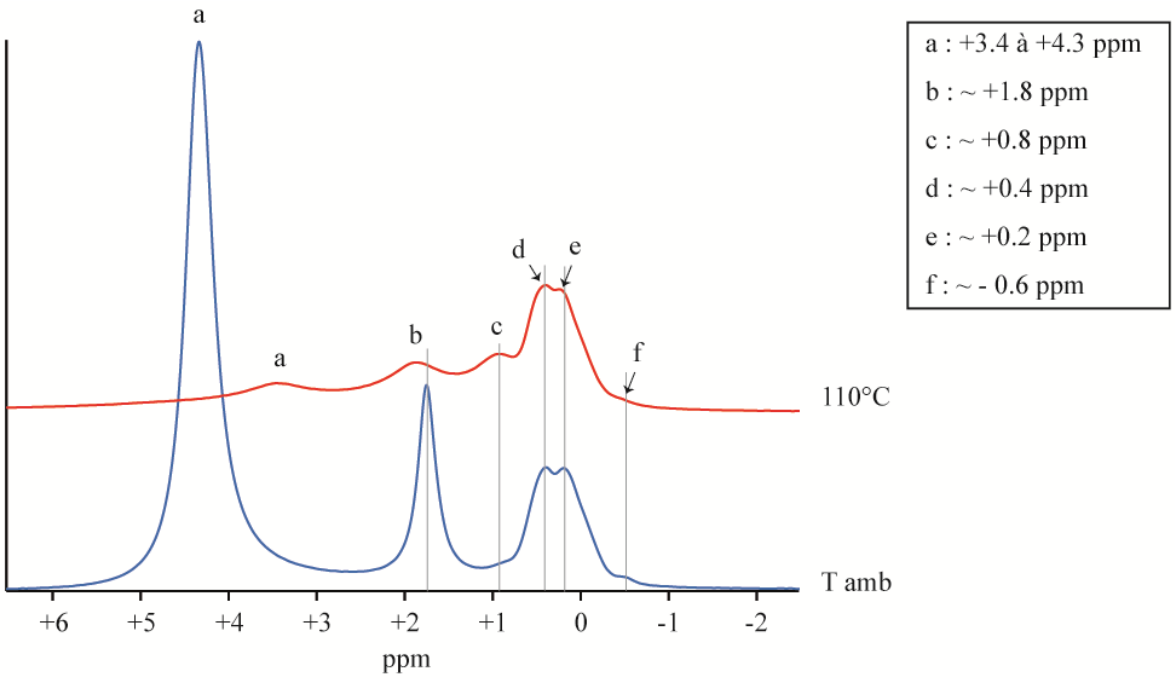


Figure 2 : Influence d'un préchauffage à 110°C sur le spectre RMN ^{1}H de l'échantillon 'TS – standard', enregistré à une vitesse MAS de 45 kHz.

D'après les résultats, plusieurs observations peuvent être apportées :

- observation d'une forte diminution de la raie de 'l'eau adsorbée' (raie « a »), qui s'élargit et se décale de +4.3 ppm à +3.4 ppm après préchauffage de l'échantillon (d'Espinose de la Caillerie *et al.*, 1997) ;
- observation d'une forte atténuation de la raie des groupements 'SiOH de bordure' (raie « b »), qui s'élargit et se décale de +1.7 ppm à +1.8 ppm, après préchauffage de l'échantillon à 110°C ;
- apparition d'une nouvelle contribution à +0.8 ppm (raie « c »), qui élève à 6 le nombre de contributions minimales présentes au sein du spectre RMN ^{1}H du talc synthétique. Il faut noter que cette raie a déjà été observée par Dumas *et al.*, 2016 sur un échantillon de talc synthétique supercritique, et a été interprétée comme étant due aux groupements 'MgOH' de bordure des particules. Cependant, aucune raison n'a été apportée à cette interprétation ;
- confirmation de la présence d'au moins trois environnements chimiques sous la raie des groupements 'OH structuraux', localisés à +0.4 ppm (raie « d »), +0.2 (raie « e ») et -0.6 ppm (raie « f »).

Aux vues de ces résultats, il apparaît que la vision originelle que nous avions du spectre RMN ^{1}H du talc synthétique est incomplète, car celui-ci se compose d'au moins six environnements chimiques, au lieu de trois pensés préliminairement. Le spectre RMN ^{1}H du matériau contient donc des informations structurales bien plus riches que prévues, et une étude RMN avancée devra être menée pour connaître la nature des groupements chimiques à l'origine des contributions localisées à +0.8 ppm, +0.2 ppm et -0.6 ppm.

1.3. A la recherche de l'origine des nouvelles contributions observées en RMN ^{1}H

Afin de déterminer l'origine des nouvelles contributions observées à +0.8 ppm, +0.2 ppm et -0.6 ppm, deux hypothèses de travail ont été pensées :

- soit l'une de ces contributions correspond aux groupements MgOH de bordure du talc synthétique, comme suggéré par Dumas *et al.*, 2016 pour la raie à +0.8 ppm ;
- soit l'une d'entre elles correspond à des résidus d'acétate de sodium issus du procédé de synthèse, qui ont persisté malgré les trois étapes de lavage réalisées sur le gel de talc synthétique (formule chimique de l'acétate de sodium : CH_3COONa)

Puisque la seconde hypothèse est facile à tester, des analyses RMN ^{1}H ont été effectuées sur une fraction du lot d'acétate de sodium ayant servi à l'élaboration de l'échantillon 'TS – standard', pour observer le déplacement chimique auquel résonnent les groupements méthyl sur le spectre. Les expériences ont ainsi été réalisées dans des conditions similaires aux analyses précédentes (cf Figures 1 et 2), à savoir à une vitesse de rotation MAS de 45 kHz, avec ou sans préchauffage de l'échantillon à 110°C. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3 ci-dessous, après normalisation des spectres.

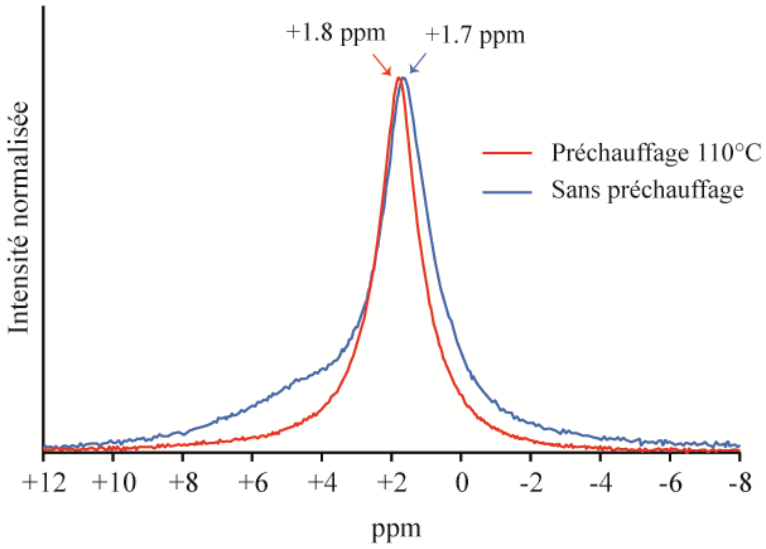


Figure 3 : Spectre RMN ^{1}H de l'acétate de sodium, enregistré à 45 kHz avec ou sans préchauffage à 110°C.

D'après les résultats, l'échantillon d'acétate de Na, utilisé pour synthétiser les échantillons de talc synthétique P3, présente à notre grand étonnement un signal RMN ^{1}H localisé non pas à +0.8 ppm, +0.2 ppm ou -0.6 ppm, mais localisé à *+1.8 ppm,* c'est-à-dire situé *au même endroit* que les groupements *'SiOH' de bordure* décrits par (Dumas *et al.*, 2013). De ce fait, la raie observée à +1.8 ppm sur le spectre RMN ^{1}H du talc synthétique pourrait bien correspondre à des résidus d'acétate de Na non éliminés lors des épisodes de lavage du matériau, et non pas à des groupements 'SiOH' de bordure.

Afin de vérifier cette hypothèse, une analyse RMN ^{1}H a donc été entreprise sur un nouvel échantillon de talc synthétique élaboré à 300°C, 86 bars pendant 6 heures, mais qui a été lavé 4 fois cette fois-ci au lieu de 3 pour éliminer un peu plus les éventuelles traces d'acétate de Na présentes dans l'échantillon. Pour rappel, ces lavages permettent bel et bien d'éliminer les sels d'acétate de Na du fait de leur très grande solubilité avec le solvant aqueux. L'analyse RMN ^{1}H a ainsi été enregistrée à 45 kHz, sans préchauffage de l'échantillon. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure 4, et est comparé à celui de l'échantillon 'TS – standard' qui n'a subi que 3 lavages. Les résultats sont normalisés au maximum de la raie des groupements 'OH structuraux', à environ +0.4 ppm.

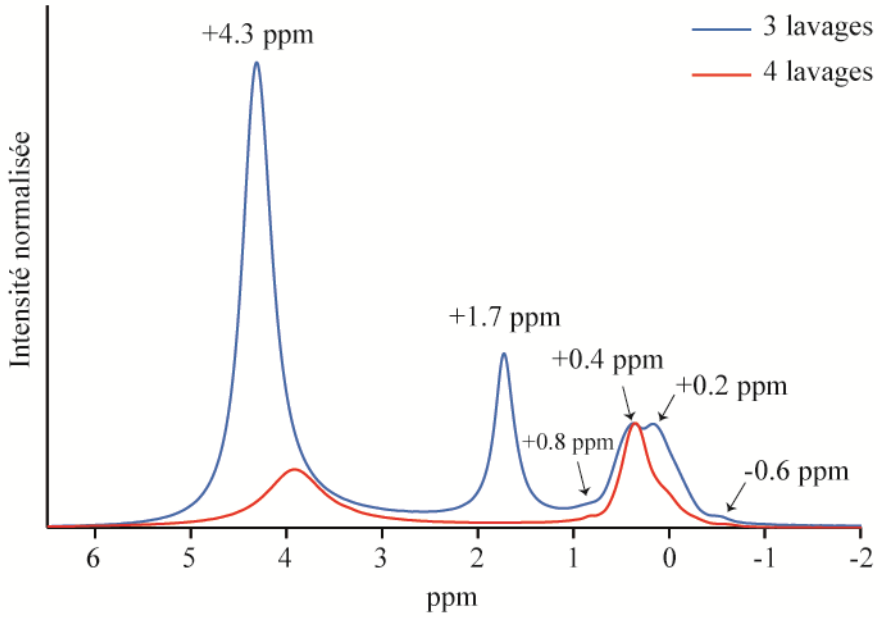


Figure 4 : Comparaison du spectre RMN ^{1}H d'un échantillon de talc synthétique de 6 heures de synthèse, ayant subi 3 ou 4 lavages à l'eau distillée.

D'après les résultats, la réalisation d'un lavage supplémentaire sur un gel de talc synthétique provoque une perte de la raie localisée à +1.8 ppm. Ceci signifie donc que la contribution à +1.7 ppm/+1.8 ppm provient principalement de la présence de résidus d'acétate de Na dans les échantillons, et non pas à de groupements 'SiOH' de bordure comme proposé par (Dumas *et al.*, 2013). Cette découverte est donc primordiale car elle permet d'expliquer à elle seule certaines des incohérences qui

étaient observées sur les matériaux hybrides 'organiques – inorganiques' et 'inorganiques – inorganiques'.

Une autre information importante à noter sur cette expérience est que le nombre de lavages influence également l'intensité de la raie située à +0.2 ppm, dont la nature reste toujours à ce stade inconnue. Ce phénomène sera discuté plus amplement dans la Partie III.3.3.a. de ce même chapitre.

1.4. Lancement d'une nouvelle étude cristallochimique du talc synthétique

Puisque les études précédentes ont montré que la raie localisée à +1.8 ppm correspondait non pas à des groupements 'SiOH' de bordure, mais à des traces d'acétate de Na résiduelles dans les échantillons, une nouvelle étude cristallochimique a été entreprise sur le talc synthétique *seul*, afin d'identifier les contributions 'SiOH' sur le spectre RMN ^{1}H du matériau.

Pour ce faire, une stratégie quasiment similaire à celle proposée par (Dumas *et al.*, 2013) a été entreprise, à savoir que cinq échantillons de talc synthétique ont été élaborés pendant différents temps de synthèse (2 heures, 6 heures, 1 jour, 2 semaines et 1 mois), afin de faire varier la taille des particules et d'obtenir ainsi une quantité différente d'environnements de bordure dans les échantillons. Seuls deux paramètres analytiques et expérimentaux ont été modifiés par rapport à l'étude de Dumas *et al.*, 2013, à savoir :

- le nombre de lavages : tous les échantillons ont été lavés 4 fois au lieu de 3, pour éliminer au mieux les éventuelles traces d'acétate de Na dans les échantillons pouvant perturber les signaux RMN ^{1}H observés ;
- la vitesse de rotation MAS du rotor : toutes les analyses ont été enregistrées à 45 kHz au lieu de 8 kHz, pour obtenir des spectres RMN ^{1}H mieux résolus.

La comparaison des spectres RMN ^{1}H de la série a alors permis d'investiguer les contributions de bordure au sein des échantillons, puisque ces signaux doivent logiquement décroître au fur et à mesure que la taille des particules augmente. Ces travaux, qui sont présentés dans la Partie II.2.2. de ce chapitre, ont par la suite été enrichis par de nombreuses analyses complémentaires grâce à la mise en place d'une collaboration étroite avec le laboratoire LRS (Laboratoire de Réactivité de Surface) de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris. Cette collaboration a ainsi eu pour objectifs majeurs de :

- compléter les analyses RMN ^{1}H de la série étudiée par de nouvelles analyses en RMN ^{29}Si et RMN ^{23}Na (car présence de résidus d'acétate de Na dans les échantillons) ;
- effectuer des analyses RMN 2D de type ^{1}H – ^{29}Si, ^{1}H – ^{23}Na et ^{23}Na – ^{29}Si, afin de définir des liens de proximité spatiale entre les différentes espèces composant les échantillons, et faciliter ainsi l'interprétation des résultats ;

- faire appel à la simulation DFT (partie réalisée par le Pr. Hervé Toulhoat), pour déterminer/vérifier certaines des attributions faites en termes d'environnement chimique sur les spectres RMN ^{1}H, ^{29}Si et ^{23}Na de la série d'échantillons.

L'ensemble de ces résultats a ainsi abouti à une toute nouvelle conceptualisation de la cristallochimie des particules de talc synthétique, qui a notamment fait l'objet d'un article scientifique soumis au Journal of Physical Chemistry en mai dernier. Cet article s'intitule ainsi "Conspiration of Density Functional Theory and Nuclear Magnetic Resonance Tools To Probe the Nano-Layered Silicates Surface Chemistry and Morphology". La partie qui suit a donc pour objectif de présenter ces travaux, en introduisant en amont les principaux résultats obtenus.

II. ARTICLE SOUMIS AU JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY

Mathilde Poirier, Yannick Millot, Elisa Silva Gomes, Maguy Jaber, Virginie Herledan, Guillaume Laugel, Pierre Micoud, François Martin, Hélène Lauron-Pernot et Hervé Toulhoat.

2.1. Résumé de l'article

Dans cet article, la chimie de surface du talc synthétique a été investiguée sur une série d'échantillons de différents temps de synthèse, afin de mettre en évidence les groupements de bordure pouvant être à l'origine des propriétés physico-chimiques étonnantes du nanomatériau (hydrophilie, capacité d'adsorption). Pour ce faire, une étude cristallochimique inédite, couplant analyses RMN expérimentales (RMN 1D, RMN 2D) et calculs DFT innovants (simulation de feuillets de talc '*normaux*' et de feuillets '*défectueux*') a été entreprise, afin d'interpréter intégralement les signaux RMN ^{1}H et ^{29}Si observés sur le matériau.

Les résultats finaux montrent les informations suivantes. Tout d'abord, tous les échantillons de talc synthétique se composent d'un assemblage de feuillets '*normaux*' et de feuillets '*défectueux*', qui sont à l'origine des différentes contributions observées sur les spectres RMN ^{1}H, ^{29}Si et ^{23}Na des échantillons. Pour des raisons de croissance cristalline, les feuillets défectueux sont rejetés aux *interfaces externes* des particules (i.e. à l'interface avec le milieu extérieur), tandis que les feuillets 'normaux' sont localisés dans leur *masse* (i.e. à l'*intérieur* des particules, dans le '*bulk*'). L'identification des contributions provenant des feuillets 'normaux' et des feuillets 'défectueux' sur les spectres RMN ^{1}H, ^{29}Si et ^{23}Na permet donc d'avoir un regard à la fois sur la *structure interne* du matériau, ainsi que sur sa *surface externe* en interaction avec le milieu environnant. Le type de configuration ainsi obtenu pour les particules synthétiques est représenté sur la Figure 5.a.

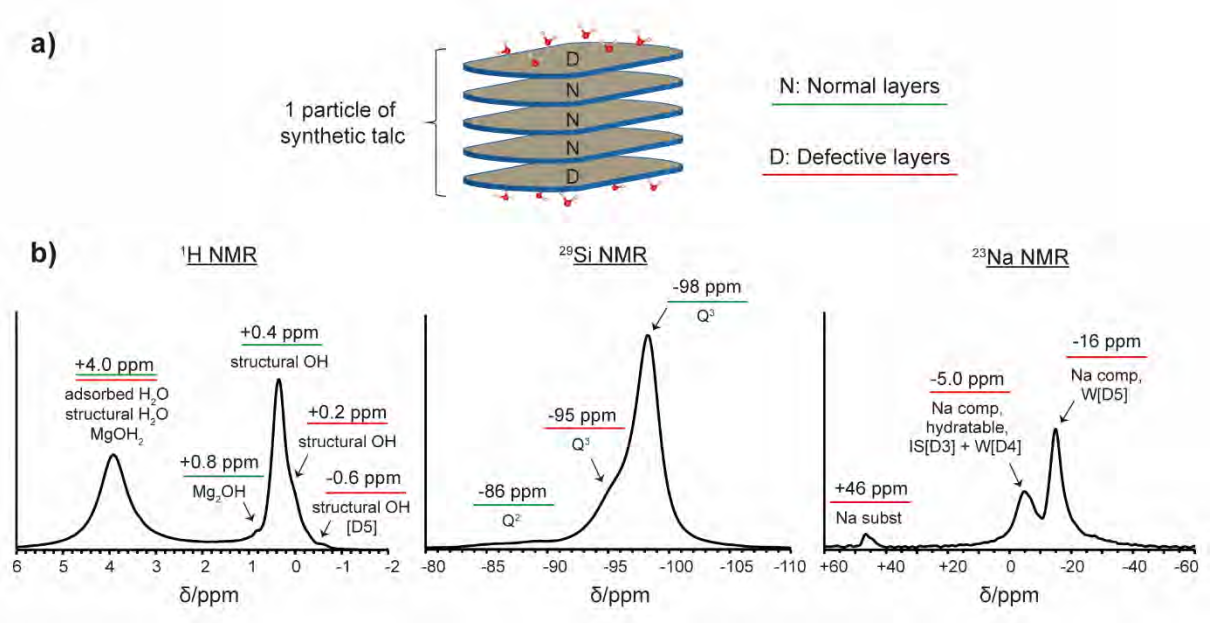


Figure 5 : a) Représentation d'une particule de talc synthétique avec positionnement externe des feuillets 'défectueux' et positionnement interne des feuillets 'normaux' ; b) nouvelle interprétation des signaux RMN ^{1}H, ^{29}Si et ^{23}Na du talc synthétique (Poirier *et al.*, 2019).

Un second résultat majeur mis en avant dans l'article est que les feuillets défectueux contiennent probablement trois types de défauts cristallins, à savoir :

- des substitutions de Mg^{2+} par Na^{+} en couche octaédrique, compensées par un cation Na^{+} d'un côté ou de l'autre du feuillet ;
- des vacances de Mg^{2+} en couche octaédrique, compensées par deux cations Na^{+} de part et d'autre du feuillet ;
- des vacances de Mg^{2+} en couche octaédrique, compensées par deux ions H^{+} de part et d'autre du feuillet, se recombinant à des groupements 'OH structuraux' pour former des molécules d'eau internes au feuillet (i.e. *eau structurale*).

L'ensemble de ces résultats (feuillets normaux et feuillets défectueux, avec différents défauts possibles) donne lieu à différentes contributions en RMN ^{1}H, ^{29}Si et ^{23}Na du talc synthétique, qui sont représentées sur la Figure 5.b et répertoriées dans le Tableau 1. Ces résultats sont par ailleurs accompagnés de la Figure 6, qui met en avant les différentes configurations structurales étant à l'origine des contributions RMN ^{1}H, ^{29}Si et ^{23}Na observées sur les spectres.

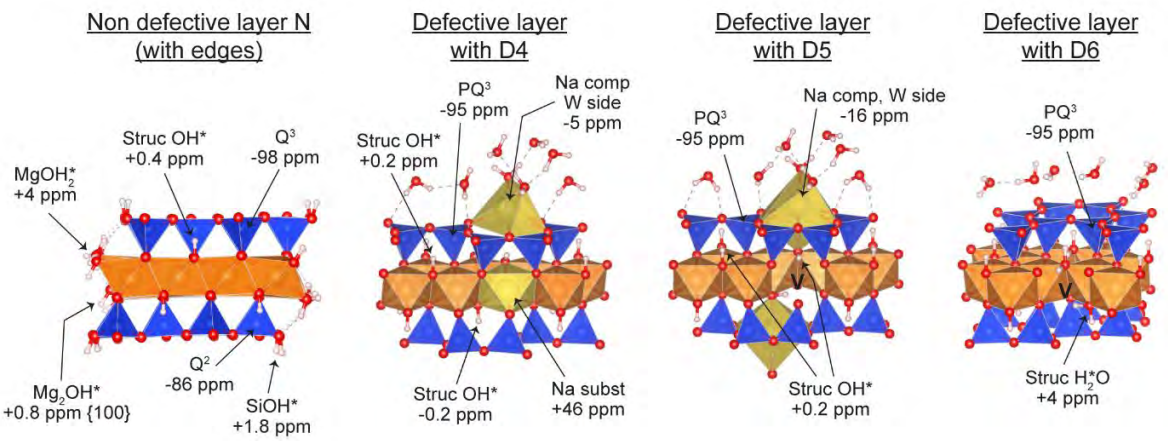


Figure 6 : Récapitulatif des différentes configurations structurales existant au sein du talc synthétique et de leurs signaux RMN ^{1}H, ^{29}Si et ^{23}Na respectifs (V : vacance octaédrique). Les défauts D4, D5 et D6 se réfèrent aux annotations décrites dans l'article (Poirier *et al.*, 2019).

Tableau 1 : Attribution des différents signaux RMN ^{1}H, ^{29}Si et ^{23}Na selon Dumas *et al.*, 2013 et Poirier *et al.*, 2019. [1]Groupements OH des feuillets défectueux plus éloignés des défauts (vacances et substitutions). [2]Groupements OH situés au plus proche d'un Na^{+} octaédrique. [3]Groupements OH situés au plus proche d'une vacance octaédrique. [4]Compensation d'une substitution de Mg^{2+} par Na^{+} en couche octaédrique. [5]Compensation d'une vacance de Mg^{2+} en couche octaédrique.

	raie RMN observée	Dumas et al., 2013	Poirier et al., 2019
RMN ^{1}H	+4.0 ppm	eau adsorbée	eau adsorbée; H_2O structurale; $Mg(OH)_2$
	+1.8 ppm	SiOH	Acétate de Na (visible) SiOH (invisible)
	+0.8 ppm	/	$Mg_2(OH)$
	+0.4 ppm	OH structuraux	OH structuraux (feuillets normaux)
	+0.2 ppm	/	OH structuraux (feuillets défectueux)[1]
	-0.2 ppm	/	OH structuraux (feuillets défectueux)[2]
	-0.6 ppm	/	OH structuraux (feuillets défectueux)[3]
RMN ^{29}Si	-98 ppm	Q^3	Q^3 de feuillets normaux
	-95 ppm	Q^2	Q^3 de feuillets défectueux
	-86 ppm	Résidus de prototalc	Q^2
RMN ^{23}Na	+46 ppm	/	Na^{+} octaédrique (feuillets défectueux)
	-5 ppm	/	Na^{+} compensateur (feuillets défectueux)[4]
	-16 ppm	/	Na^{+} compensateur (feuillets défectueux)[5]

Ainsi, parmi les informations les plus importantes à noter, il faut remarquer que :

- les feuillets normaux (i.e. du bulk) sont à l'origine des raies localisées à +0.4 ppm en RMN ^{1}H (groupements 'OH structuraux'), et -98 ppm en RMN ^{29}Si (environnements Q^3) ;
- les feuillets défectueux (i.e. à l'interface avec le milieu extérieur) sont à l'origine de trois raies localisées à +0.2 ppm, -0.2 ppm (nouvelle contribution) et -0.6 ppm en RMN ^{1}H (groupements 'OH structuraux'), et d'une raie localisée à -95 ppm en RMN ^{29}Si. La différence de déplacement chimique observée en RMN ^{1}H pour les environnements 'OH structuraux' s'explique par différentes configurations structurales possibles au sein des feuillets défectueux.
- les feuillets défectueux peuvent contenir jusqu'à trois environnements Na^+ différents dans leur structure (Na^+ octaédrique à +46 ppm, ou Na^+ de compensation à -5 et -16 ppm) ;
- les environnements de bordures 'SiOH' ne contribuent en réalité qu'à une infime partie des spectres RMN ^{1}H et ^{29}Si du talc synthétique, avec une raie probablement localisée à +1.8 ppm sur le spectre RMN ^{1}H (cf Partie 'Discussion' de l'article), et une raie localisée à -86 ppm en RMN ^{29}Si ;
- la raie de l'eau adsorbée située à +4.0 ppm en RMN ^{1}H contient en réalité plusieurs types de groupements chimiques *contenant aussi de l'eau*, à savoir des *groupements* $Mg(OH)_2$ de bordure, ou de l'*eau structurale* comme indiquée précédemment.

Cet article se termine enfin par une partie réalisée par le Pr. Hervé Toulhoat, qui a mis en évidence la possibilité de déterminer la taille des particules de talc synthétique à partir de l'analyse de leur spectre RMN ^{29}Si. En effet, puisque ce dernier contient des informations sur les noyaux provenant du *bulk* des particules, de la *surface basale externe* des particules, et des *bordures latérales*, alors il est possible de remonter à la morphologie globale des particules étudiées. Les résultats obtenus ont par ailleurs été mis en confrontation avec les valeurs de taille déterminées par les méthodes DRX (méthode de Scherrer), DLS et BET, et des corrélations ont ainsi pour la première fois été réalisées entre ces quatre techniques.

Le document « supporting information » relatif à l'article est disponible en annexe 8.

2.2. Corps du texte

Conspiration of Density Functional Theory and Nuclear Magnetic Resonance Tools To Probe the Nano-Layered Silicates Surface Chemistry and Morphology

Mathilde Poirier[1]*, Yannick Millot[2], Elisa Silva Gomes[2], Maguy Jaber[3], Virginie Herledan[2], Guillaume Laugel[2], Pierre Micoud[1], François Martin[1], Hélène Lauron-Pernot[2] and Hervé Toulhoat[2]*

[1] ERT Géomatériaux, GET, Université de Toulouse, CNRS, IRD, UPS, 14 Avenue Edouard Belin ; 31400 Toulouse, France

[2] Laboratoire de Réactivité de Surface UMR 7197 Sorbonne Université-CNRS, UPMC, 4 Place Jussieu ; 75005 Paris, France

[3] Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale UMR 8220 Sorbonne Université-CNRS, UPMC, 4 Place Jussieu ; 75005 Paris, France

* mathilde.l.poirier@gmail.com; (+33)787038049

* herve.toulhoat@orange.fr; (+33)6722766554

ABSTRACT

By combining experimental spectroscopic, structural and physical characterizations, and extensive Density Functional Theory (DFT) simulations, unprecedented insight is gained on the local surface properties of synthetic talc nanoparticles, their structure, morphology and particle size distribution. Basically, the Nuclear Magnetic Resonance (NMR) chemical shifts profiles of these nano-layered silicates were dissected thoroughly and revealed the existence of bulk and surface contributions in the ^{1}H and ^{29}Si spectra. Beyond the fact that a significant knowledge has been acquired on the overall structure of the synthetic talc nanoparticles (mixture of defective and non-defective layers, with defects rejected on the external interfaces), the highlighting of these signals enabled to access the average morphologies and particle sizes of the samples by decomposing the ^{29}Si NMR profiles into Lorentzian contributions. Finally, the particle size distributions in number were also described in terms of a Log-normal law. These distributions were confronted to the particle sizes obtained from X-ray Diffraction (XRD) and Dynamic Light Scattering (DLS) methods. The distributions of gyration radii determined by DLS are shown to match the distributions in size in consistence with the same morphology.

KEYWORDS: Solid-state NMR, DFT simulations, talc nanoparticles, surface chemistry, log-normal particle size distributions, XRD, DLS.

Nano-sized minerals, those tiny little particles no larger than a few tens of nanometers have astonishing physicochemical properties compared to larger-scale minerals. These properties arise from their great proportion of surface environments that generate unexpected chemical reactivity, mechanical behaviors, and electronic or molecular structures.[1–3]

Among all of the examples evidencing the role of the particle size on the physicochemical behavior of a mineral,[4–7] the case of "talc", a magnesium layered silicate with $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$ as chemical formula per half unit cell is particularly remarkable. It has indeed been noticed that the passage from micron-sized talc particles (natural particles) to nano-sized talc particles (synthetic particles) enabled to disrupt their usual physicochemical properties as the particles became hydrophilic and highly reactive towards charged organic molecules.[8,9] This was evidenced by Dumas and co-workers[10,11] who managed to synthetize hydrophilic talc particles of tunable nano-sizes by undergoing a hydrothermal route in sub- and supercritical conditions. Compared to natural micron-sized particles, the synthetic particles present also the theoretical advantage of being almost pure from a chemical and mineralogical point of view since neither cation substitutions nor other mineral phases occur in principle during the synthesis except for traces. The design of such particles thereby paved the way to new domains of applications, such as in the fields of polymers[12–16] and cosmetics (14 patents registered by L'Oréal).[17]

A deep understanding of the surface chemistry of nano-layered silicates is highly necessary for scientific and industrial purposes. In this study, solid-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopies such as ^{1}H and ^{29}Si were used to probe the molecular structure of synthetic talc nanoparticles. The minute size and synthetic character of the nano-mineral are here essential parameters because they allow to enhance the signals of surface species and enable to prevent the broadening of the NMR spectra due to paramagnetic impurities in natural materials[18–22]. For example, Dumas et al., 2013, 2016 identified two additional contributions in the ^{1}H NMR spectrum of synthetic talc compared to natural talc at +1.8 ppm and +4.0 ppm, as well as one in ^{29}Si NMR at -95 ppm. The authors attributed them respectively to silanols groups, adsorbed water, and Q^2-type species, thus in relation with the amount of lateral sheet edges. However, further work presented here, as one-dimensional and two-dimensional NMR analyses, revealed the presence of some inconsistencies in this primary interpretation, but no obvious alternative assignations could be proposed in return.

In order to overcome this impasse, Density Functional Theory (DFT) calculations were performed to help the interpretation of the experimental results. DFT is a powerful technique that enables to simulate the theoretical NMR chemical shifts of atoms belonging to a mineral structure according to their local environment. In this way, DFT allowed us to make an assignation of the experimental chemical shifts in terms of local structures by comparison with theoretical predictions from first principles. Moreover, some structural hypotheses concerning the surface chemistry of nano-layered silicates were screened by examining the types of configurations that are energetically favored in some

bulk and surface atomistic models. Finally, taking advantage of the equilibrium morphology of talc nanoparticles in presence of liquid water previously determined theoretically by some of us, the assignation of NMR signals to well-defined species belonging to expressed surfaces of various Miller indices allowed a quantitative interpretation of the experimental NMR spectra in terms of average sizes and morphologies of the nanocrystallites. This interpretation was compared to the information provided by Debye-Scherrer analysis of (001) XRD lines, by B.E.T. surface area measurements, and by Dynamic Light Scattering (DLS): we show for the first time how to reconcile the four approaches.

To sum up, this article aims at showing unprecedented information on morphology and surface chemistry of nano-layered silicates by combining NMR spectroscopy and DFT calculations.

EXPERIMENTAL RESULTS

Crystallinity and Particle Size of the Series of Nano-Sized Talc Samples. Talc ($Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$) is a trioctahedral magnesium layered silicate that presents a TOT structure. It is composed of one sheet of Mg octahedra surrounded by two sheets of Si tetrahedra. In this study, five synthetic talc samples of growing crystallinity were prepared through hydrothermal conditions to investigate the surface chemistry and morphology of nano-layered silicates. The as-produced talc particles are well-extended in the (ab) plane and give rise to strong 00l diffraction lines in XRD (Figure 1). Each sample evidences typical diffraction patterns of a talc structure, with *d* spacing values[23] of about 9.37 Å (001), 4.68 Å (002) and 3.13 Å (003). The results show a gradual increase of crystallinity related to the increase of the hydrothermal duration. In this way, ST-1M obtained after 1 month of hydrothermal treatment displays the most intense and sharpened diffraction lines, with a 001 reflection (d_{001} = 9.37 Å) very close to the one encountered in natural talc. On the contrary, ST-2H obtained after only 2 hours of synthesis is much less crystallized since it displays wide and weak diffraction lines, with a 001 reflection shifted by 0.18 Å (d_{001} = 9.55 Å) compared to ST-1M.[10]

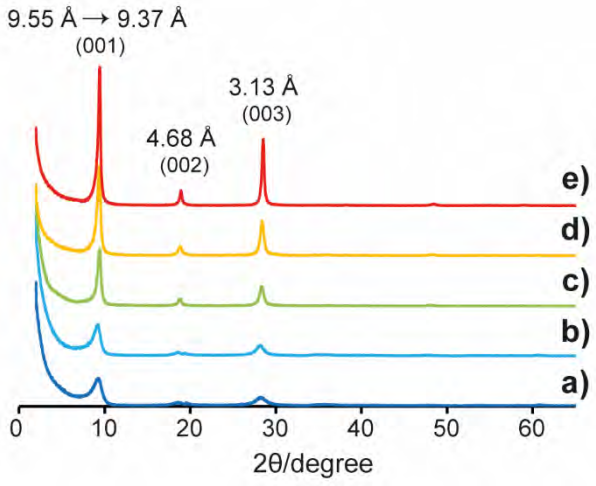


Figure 1. X-ray powder diffraction patterns of (a) ST-2H; (b) ST-6H; (c) ST-1D; (d) ST-2W; (e) ST-1M.

In terms of morphology and particle size, the samples can be compared to the ones described by Dumas et al. 2013 who worked on a similar series of nano-sized talc samples elaborated with the same protocol. The samples are composed of lamellar platelets whose size increases with the duration of synthesis (S1). This increase is accompanied by an increase in the size dispersion which we expect due to Ostwald ripening occurring during the hydrothermal treatment. This particularity was put to good use further in this paper to study the influence of the particle size on the ^{29}Si NMR spectra of synthetic talc. The particle sizes determined by DLS are listed in Table 1 and confirm the particle growth at the nanoscale. The results are given in number and the particle size distributions data are given in S2.

Table 1: Particle size of the series of synthetic talc samples determined by DLS (D50 value).

Sample	Average size (nm)
ST-2H	15
ST-6H	20
ST-1D	37
ST-2W	130
ST-1M	171

^{1}H, ^{29}Si and ^{23}Na Direct polarization NMR Signature of the Nano-Sized Talc Samples. ^{1}H direct polarization (DP) MAS NMR results of the synthetic talc samples are presented in Figure 2a.

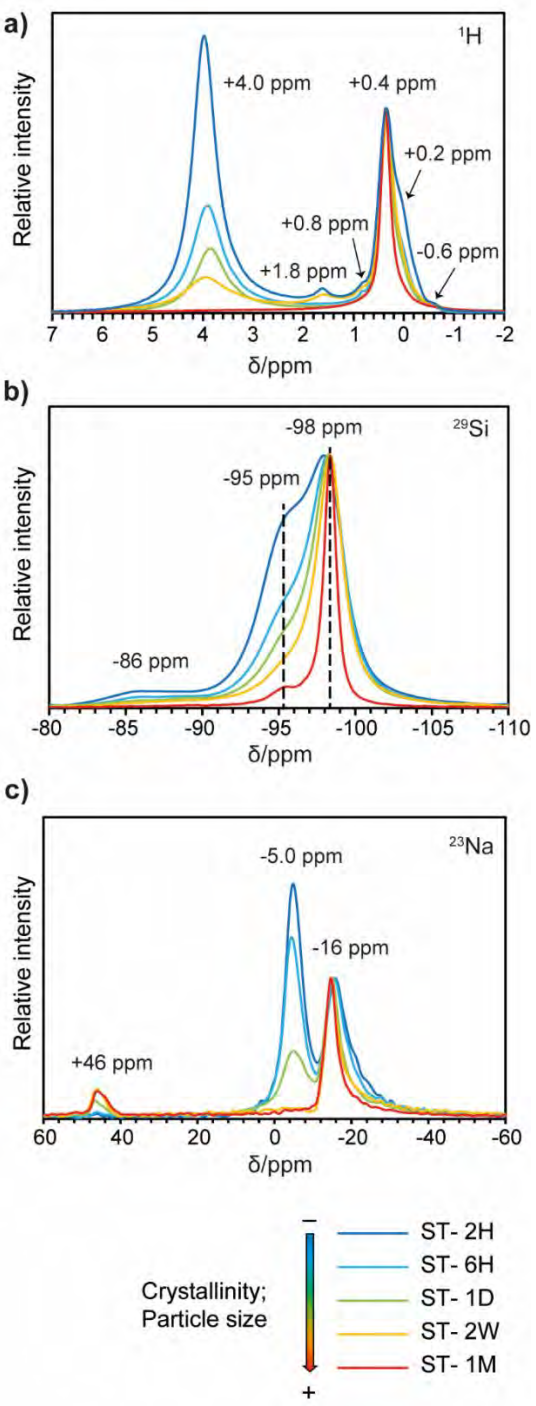


Figure 2. (a) ^{1}H, (b) ^{29}Si and (c) ^{23}Na DP-MAS NMR spectra obtained for the series of synthetic talc samples.

All of the samples present two major peaks at around +4.0 ppm and +0.4 ppm. According to Dumas et al, 2013,[10] these peaks correspond respectively to adsorbed water and structural hydrogens (Mg_3OH*), meaning H species that are attached to the Mg octahedra, and that are pointing up and down in the talc structure, inside the hexagonal rings of Si tetrahedra (Figure 3).

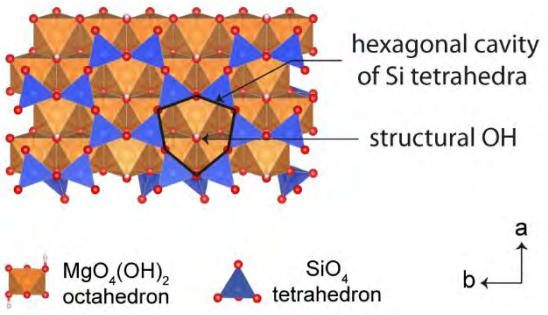


Figure 3. Hexagonal rings of Si tetrahedra with structural OH groups in the centers.

The decrease of the Full Width at Half Maximum (FWHM) of the "structural OH" species when the duration of synthesis increases testifies an increase of crystallinity of the samples as observed in the previous XRD results. Moreover, the authors[10] evidenced the presence of another peak at +1.8 ppm that they logically attributed to silanols groups located at the edges of the particles (SiOH*) as its area decreases when the particle size increases, and because the SiOH groups are reported to resonate at these frequencies.[24,25] However, in our study, this peak does not appear systematically even for very small particles where the amount of silanols edges is important (Figure 2a). To reconsider this attribution, the two synthesis protocols of both studies were meticulously compared. The only difference came from the number of washing steps (aiming at eliminating the excess of sodium acetate salts used in the synthesis) which was more important in our case (4 washings instead of 3). The ^{1}H DP-MAS NMR spectrum of sodium acetate was therefore recorded and showed a signal at +1.7 ppm located approximately at the same chemical shift than silanols (Figure 4). This observation led us to believe that the signal observed at +1.8 ppm in the talc nanoparticles was related to the presence of residual acetate species.

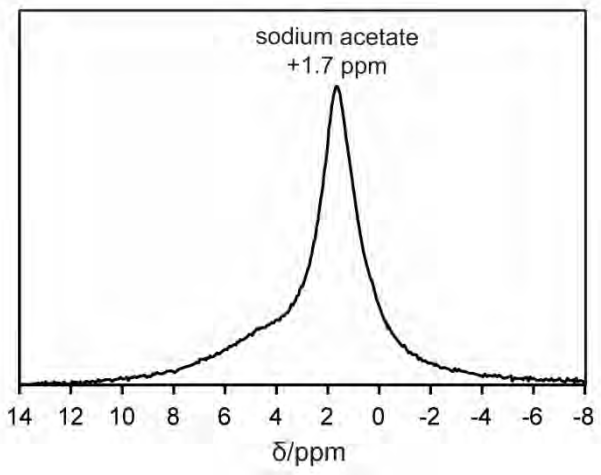


Figure 4. ^{1}H direct polarization MAS NMR spectrum of sodium acetate.

In order to test this hypothesis, a 2D {^{1}H} - ^{13}C HETCOR spectrum was recorded on the sample ST-AcONa (Figure 5) which contains a higher amount of sodium acetate salts than the other samples due to a reduced number of washing steps. The results evidence a correlation zone between the peak at +1.8 ppm in ^{1}H with the peak at +24 ppm in the ^{13}C NMR spectrum (the ^{1}H and ^{13}C DP-MAS NMR spectra were added to facilitate the reading). Since the sodium acetate salt is the only carbon-based compound used in the synthesis protocol, we can affirm that the peak at +1.8 ppm has a major contribution from sodium acetate residues, and not only from SiOH. The observed correlation is indeed induced by the CH_3 groups of sodium acetates, whose chemical shifts correspond to the expected values given by simulation softwares. This result evidences the importance of thoroughly washing the samples at the end of each synthesis to avoid traces of sodium acetate.

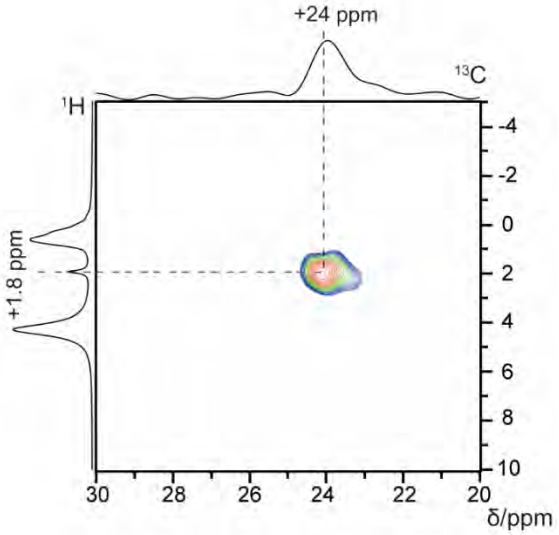


Figure 5. {^{1}H} – ^{13}C HETCOR spectra of ST-AcONa.

Other observations can be done on the ^{1}H NMR spectrum of the series of nano-sized talc samples (Figure 2a). Firstly, two shoulders located at around +0.2 ppm and -0.2 ppm appear in the spectra (S3). These had never been observed by the past because of the different analysis conditions that were used (the rotor was spun at 8 kHz instead of 45 kHz like in this work, generating a broadening of the ^{1}H NMR peaks). These shoulders seem to be related to the crystallinity since they have almost disappeared for ST-1M. However, a more precise interpretation cannot be done at this stage. Finally, two small peaks located at +0.8 ppm and -0.6 ppm are also visible in the spectra.

The DP-MAS NMR ^{29}Si spectra obtained on the same series are presented in Figure 2b. The nano-sized talc samples evidence three types of Si environments located at around -98 ppm, -95 ppm and -86 ppm. The major peak at -98 ppm is described by several authors,[18,26–29] and assigned to Q^3 species, that is Si atoms linked to three OSi within the tetrahedral sheet. In the series of synthetic talc, the FWHM of this signal diminishes when the duration of synthesis in the samples increases, confirming the progressive enhancement of crystallinity. The two other resonances at -95 ppm and -86 ppm were

considered by Dumas et al., 2016[11] and assigned respectively to Q^2 species (Si atoms linked to two OSi and one OH group) and talc precursor entities. As shown in the following, these interpretations will be reconsidered.

^{23}Na DP-MAS NMR analyses were performed because of the presence of sodium acetate traces in the nano-sized samples (as evidenced by ^{1}H NMR). Surprisingly, up to 3 environments of Na are observed: One at +46 ppm, one at -5 ppm and another one at -16 ppm (Figure 2c). The signal at +46 ppm appears only for synthesis duration of one day or more while the one at -5 ppm decreases when the synthesis time increases. The signal at -16 ppm remains stable whatever the duration of synthesis. These three signals can be compared to the ones observed by Cattaneo et al, 2011 on synthetic fluoromica.[30] The latter presents a structure very similar to synthetic talc as it is composed of one sheet of Mg octahedra surrounded by two sheets of Si tetrahedra. The difference comes only from limited partial substitution of Si by Al in the tetrahedral sheets, the presence of fluorine atoms in replacement of the structural OH groups, and from a net negative charge linked to magnesium vacancies and compensated by Na^+ ions in the interlayer space. The authors report an approximate composition of $Na_{0.66}Mg_{2.68}(Si_{3.98}Al_{0.02})O_{10.02}F_{1.96}$ from the chemical analyses of their fluoromica samples, to be compared with the theoretical stoichiometry for talc, $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$. Like in the case of synthetic talc, the authors observe three signals at +37 ppm, -2.3 ppm and -19.8 ppm, respectively attributed to nonexchangeable Na^+ ions (meaning octahedral Na), hydrated Na^+ ions and nonhydrated Na^+ ions. From the integration of the ^{23}Na MAS NMR spectrum, Cattaneo et al.[30] conclude that 80% of sodium ions are in the interlayer space, and 20%, i.e., 0.13 sodium ions per unit cell, are occupying Mg sites within the layers. The missing 0.19 sites to complete the stoichiometry to 3 Mg per unit cell must be described as Mg vacancy octahedral environment. The very similar structure of both materials, as well as the close positions of the NMR signals led us to consider an analogous assignment for the signals at +46 ppm, -5 ppm and -16 ppm observed here. Thus, the presence of exchangeable species in synthetic talc could come both from the substitution of Mg^{2+} ions by Na^+ ions and from octahedral vacancies, causing a deficit of charge in the TOT layer. This deficit would be compensated by the exchangeable species in the interlayer space or by adsorbed species on external basal planes. It has yet to be noticed that the percentage of Na in the samples of the present series remains extremely low (about 1 wt.% determined by microprobe analysis).

Two-Dimensional MAS NMR Experiments. 2D correlations techniques were used to evaluate the consistency of the interpretations made from the DP-MAS NMR experiments. The HETCOR and D-HMQC experiments correspond to heteronuclear correlations that probe the spatial proximity existing between different couples of species through dipolar coupling. The difference between the two is that the HETCOR concerns two spins ½ (^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si) while the D-HMQC concerns a spin ½ (^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si) and a quadrupolar spin (^{23}Na). To facilitate the reading of the results, the DP-MAS NMR spectra in each experiment were added.

The 2D {^{1}H} - ^{29}Si HETCOR spectrum recorded on ST-6H is presented on Figure 6a. Three groups of species cross-correlate: A first one between the species resonating at -98 ppm in the ^{29}Si dimension and +0.4 ppm in the ^{1}H dimension, and two other ones between the species resonating at -95 ppm in the ^{29}Si dimension and +0.2 ppm and -0.2 ppm in the ^{1}H dimension. The first correlation is consistent with the previous NMR assignments since the Q^3-type Si atoms (-98 ppm) are spatially close to the structural OH groups in the talc structure (+0.4 ppm). The two other correlations are however more enigmatic since the peak at -95 ppm (interpreted by Dumas and co-workers[10,11] as Q^2-type species, meaning Si*OH groups) does not fit with the expected chemical shift of H atoms in the same configuration (SiOH* groups). Indeed, according to the literature,[24,25] the latter should arise at around +1.8 ppm whereas here the correlation signal appears at +0.2 ppm and -0.2 ppm. These positions are very far from the theoretical range of silanols. The assignation made by Dumas et al, 2013, 2016[10,11] has to be consequently reconsidered.

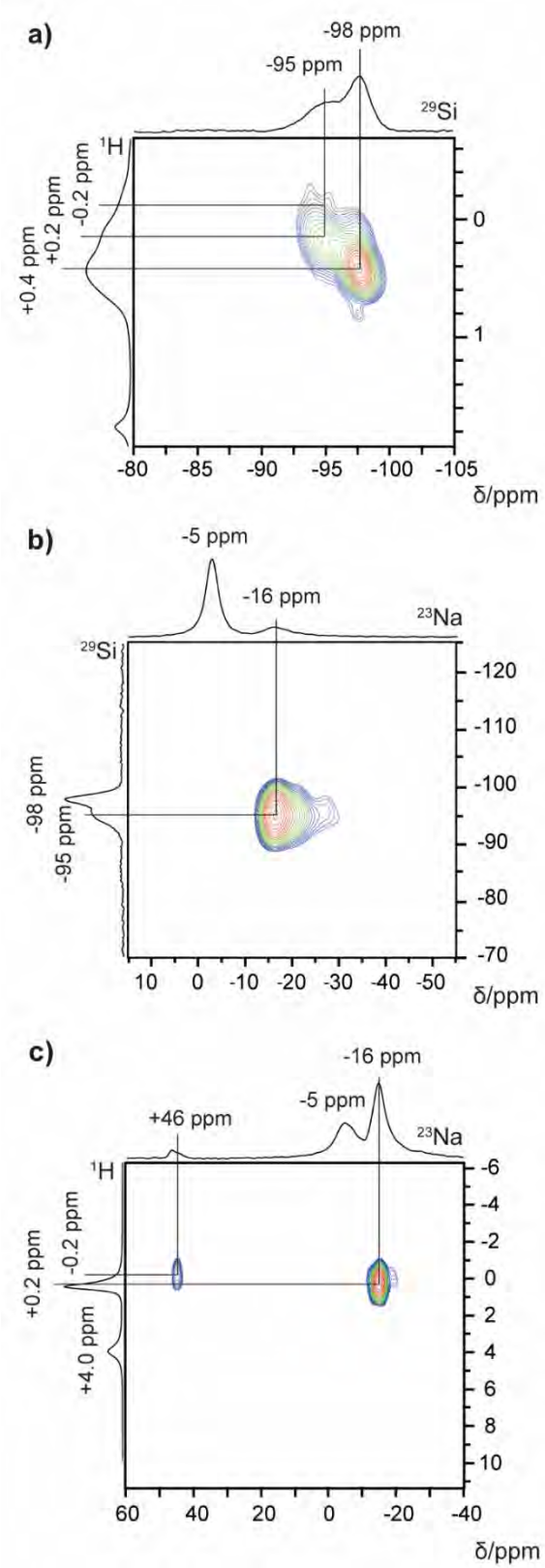


Figure 6. Two-dimensional (a) {^{1}H} – ^{29}Si HETCOR spectrum of ST-6H; (b) {^{29}Si} – ^{23}Na D-HMQC spectrum of ST-6H; (c) {^{1}H} – ^{23}Na D-HMQC spectrum of ST-1D.

The 2D {^{29}Si} - ^{23}Na D-HMQC MAS NMR spectrum recorded on ST-6H is presented on Figure 6b. It evidences a correlation between the species resonating at -95 ppm in ^{29}Si and the ones resonating at -16 ppm in ^{23}Na. The peak at -16 ppm was, according to Cattaneo et al.[30], attributed to nonhydrated exchangeable Na^+ ions located in the interlayer space. These species are thus close to the Si atoms resonating at -95 ppm. Although this observation brings new information on the nature of these Si environments, it is still not sufficient to know their exact location.

Finally, a 2D {^{1}H} – ^{23}Na D-HMQC MAS NMR spectrum was recorded on ST-1D (Figure 6c). This sample was selected because it contains the three types of Na environments possibly present in the talc structure (see Figure 2c). The results evidence two correlation zones: A first one between the species resonating at -0.2 ppm in the ^{1}H dimension and +46 ppm in the ^{23}Na dimension, and another one between the species resonating at +0.2 ppm in the ^{1}H dimension and -16 ppm in the ^{23}Na dimension. The Na species resonating at -5 ppm do not correlate with any H species. At this stage, these observations are difficult to interpret because of the lack of knowledge concerning the origin of the H environments.

This NMR study confirms the assignment of the main signals identified on large talc particles (-98 ppm in ^{29}Si and +0.4 ppm in ^{1}H) due to Q^3-type Si atoms and to structural OH groups. Nevertheless, the synthetic talc samples show clearly specific signals in each NMR spectrum (-86 and -95 ppm in ^{29}Si; -0.6 ppm, +0.2 ppm, -0.2 ppm and +0.8 ppm in ^{1}H; -5.0, -16 and +46 ppm in ^{23}Na) because of their small particle size and small content in Na^+ ions that can be hardly assigned on the sole basis of NMR results. DFT calculations were thus performed to model some likely structural configurations and their corresponding NMR signature.

COMPUTATIONAL RESULTS

Choice of Atomistic Models. The strategy adopted consists in the comparison of experimental with predicted NMR chemical shifts for the nuclei of interest in well-defined model situations: Bulk defect free crystals of talc and fluoromica, modelled by reference experimental unit-cells relaxed to a minimal total energy with respect to the DFT approximations adopted, bulk unit-cells including substitutional defects at octahedral sites and the associated charge compensations by Na^+ ions in the Interlayer Space (IS) between TOT layers, and surface models. Fluoromica models were considered in view of the former detailed experimental study by Cattaneo et al.[30] and their inspiring but incomplete assignations of the ^{23}Na signals observed for these talc derived materials.

As surface models, we have considered talc “edge” planes obtained by cleavage of the bulk along (h,k,0) planes, and the {001} basal plane: We report elsewhere[49] the results of a theoretical surface thermodynamic study showing that talc equilibrium morphology in presence of liquid water expresses exclusively {130}, {100} and the major {001} basal plane. The fully hydrated {130} and {100} surfaces

terminations involve as expected Q^2 Si atoms and silanols (#Si-OH) resulting from the dissociative chemisorption of H_2O, as well as five-fold coordinated Mg^{++} ions to adjacent structural $O^{=}$ and OH^- anions, plus a molecularly chemisorbed H_2O molecule completing each inner sphere surface complex. The {001} defect free basal surface does not chemisorb water, as expected from the well-known hydrophobicity of natural (micron-sized) talc, and involves only unperturbed Q^3 Si tetrahedral environments.

Moreover, we designed very insightful yet computationally tractable minimal models including water/basal planes interfaces with or without charge compensating substitutional defects. These models consist of 1x1x2 talc supercells, i.e. involving 4 TOT layers initially, from which 1 TOT layer has been removed and the void filled by 20 water molecules (Bulk water), so as to match the density of ordinary liquid water. The initial geometry and configuration of this model nanoliquid sample of liquid water was obtained from the DFT optimization of a cubic cell of side 1.5 nm previously filled to the required density at ambient temperature by a Monte-Carlo algorithm, intra- and intermolecular interactions being represented by the classical forcefield UFF. The "Amorphous Builder" module of the MAPS interface (see computational section) was used for that purpose.

Defect Free Talc. Figure 7 displays a picture of the reference talc unit-cell after optimization of atomic positions keeping unit-cell parameters to their experimental values.

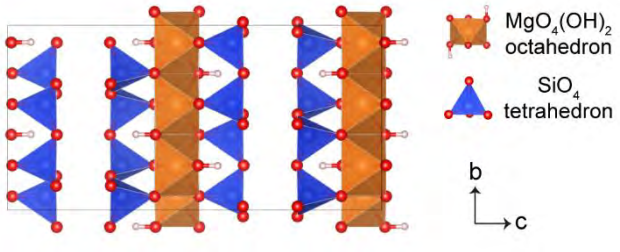


Figure 7. Unit-cell of the reference talc structure.

The predicted chemical shifts for this model are reported in Table 2, line 7. An excellent agreement is obtained with published values for natural talc[28], -98 ppm and +0.4 ppm for δ ^{29}Si and δ ^{1}H and our own experimental results.

Table 2. Predicted Chemical Shifts in ppm for Defective Bulk Talc and Fluoromica Models[a]

			defective TOT layer						normal TOT layer			
	mineral	defect	^{23}Na Subs	^{23}Na or *^{1}H* Comp	^{29}Si	^{1}H	^{25}Mg	^{19}F	^{29}Si	^{1}H	^{25}Mg	^{19}F
N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	talc	BD1-I	+41.7 ±0.00	-4.8 ±0.00	-95.8 ±1.81	-0.67 ±0.47	+20.4 ±0.50	-	-98.5 ±1.50	+0.36 ±0.29	+21.1 ±0.09	-
2		BD1-II	+41.4 ±0.00	-5.4 ±0.00	-96.1 ±1.94	-0.63 ±0.48	+20.3 ±0.44	-	-98.4 ±1.62	+0.35 ±0.31	+21.1 ±0.08	-
3		BD2-I	+42.9 ±0.0	*+5.3[b] ±0.84*	-96.8 ±1.04	+0.09 ±0.27	+23.7 ±2.00	-	-97.2 ±0.48	+0.38 ±0.07	+22.5 ±0.10	-
4		BD3-I	-	-0.76 ±0.31	-94.0 ±0.24	-0.34 ±0.62	+19.1 ±0.90	-	-98.5 ±1.08	+0.42 ±0.03	+21.1 ±0.12	-
5		BD3-II	-	-0.98 ±0.03	-94.0 ±0.16	-0.13 ±0.65	+19.3 ±0.34	-	-98.5 ±1.08	+0.41 ±0.07	+21.0 ±0.08	-
6		BD4	-	+3.90 ±0.00	-95.1 ±0.40[d]	-0.1[e] ±0.25	+24.8[f] ±0.28	-	-98.4 ±1.02	+0.36 ±0.17	+21.0 ±0.10	-
7		No	-	-	-	-	-	-	-98.0 ±0.01	+0.40 ±0.00	+21.1 ±0.17	-
8	fluoro-mica	BD1-I	+33.9 ±0.0	+1.28 ±0.0	-96.4 ±1.70	-	+20.2 ±0.34	-176.0 ±2.24[c]	-99.5 ±1.80	-	+21.4 ±0.47	-174.5 ±0.08
9		BD1-II	+34.2 ±0.0	-0.88 ±0.0	-96.6 ±1.89	-	+19.8 ±0.74	-177.3 ±1.84	-99.9 ±1.80	-	+19.9 ±0.16	-175.2 ±0.07
10		BD3-I	-	+16.1 ±3.9	-97.4 ±1.14	-	+13.9 ±1.26	-171.5 ±3.09	-99.0 ±1.03	-	+16.4 ±0.25	-174.8 ±0.20
11		BD3-II	-	+1.1 ±0.00	-93.3 ±0.29	-	+16.4 ±0.66	-175.8 ±0.03	-99.3 ±1.10	-	+20.4 ±0.20	-174.6 ±0.08
12		No	-	-	-	-	-	-	-99.4 ±0.01	-	+20.1 ±0.11	175.3 ±0.00

[a] Each unit-cell includes 2 TOT layers, and one of them is perturbed by the substitutional defect. Values reported are averages, and average deviations for the various nuclei and situations. IS: Interlayer Space. Shifts are referenced to TMS for ^{29}Si and ^{1}H, 1M NaCl aqueous solution for ^{23}Na, 1M $MgSO_4$ aqueous solution for ^{25}Mg, $CFCl_3$ for ^{19}F. [b]The charge is compensated by addition of a proton to a structural OH group resulting in a structural water molecule with δ ^{1}H = +4.47 and +6.15 ppm. [c] F opposed to Na^+ substituent has δ ^{23}Na = -180.4 ppm. [d] Value for Si on the Na side of the defective TOT layer, while same δ ^{29}Si as normal on the other side. [e] δ ^{21}H = -0.47 ppm on the Na side of the defective TOT Layer. [f] Value for Mg nearest to Na in the defective TOT layer, while same δ ^{25}Mg as normal for farthest.

Influence of Defects: Mg^{2+} Substitutions by Na^+ or Vacancies, Compensated by "Exchangeable" Na^+ Cations in Talc and Fluoromica, and OH Substitution by ONa in Talc. In order to complete as far as possible our sampling of possible environments for Na in synthetic talc and fluoromica, we have considered Mg^{2+} substitution by Na^+, with charge compensation by another Na^+ (BD1) or one H^+ (BD2) in IS, and a vacant Mg^{2+} site, with charge compensation by 2 vicinal Na^+ in IS (BD3). Since as pointed out by Cattaneo et al.[30] there are two unequivalent octahedral Mg^{2+} sites in talc and fluoromica, Mg(I) and Mg(II) according to the cis or trans positions of structural OH^- or F^- ions at summits of the corresponding octahedra, we have also compared defects for these configurations to some extent (BDi-I or BDi-II). In order to model fluoromica we simply substituted all structural OH^- anions by F^- in the reference talc unit-cell, then optimized cell parameters and atomic positions.

Additionally, we have considered substitutions of structural protons by Na^+ in talc (BD4). The results are summarized in Table 2. From the inspection of Table 2 we can conclude that:

(1) In general, our relatively simple 2 TOT layers model unit-cells are sufficient to distinguish clearly defective from normal layers. This was expected since in these layered materials, no strong chemical bonds couple successive TOT layers, which interact only through long range dispersive forces, unless charged defects are present. For both talc and fluoromica models, the computed NMR shifts for normal (non-defective) TOT layers differ hardly from those obtained for ideal crystals (columns 9 to 12 in Table 2, lines 1-6 referred to line 7, lines 8-11 referred to line 12). We notice however that defects affecting the adjacent TOT induce significant broadenings of δ ^{29}Si and δ ^{1}H ranges, while averages remain comparable to ideal references. For instance, the average deviation of ± 1.6 ppm in the non-defective layer for Mg(II) substitution by Na^+ in talc (line 2, column 9 of Table 2) reflects the fact that the computed δ ^{29}Si fluctuates between -100.2 and -95.9 ppm for sites in the normal layer closest to the compensating Na^+ ion located in IS (see Figure 8, ions Si27 and Si31 in the ideal and normal layer positions respectively). Hence, as expected, rather long-range electrostatic effects do affect shielding tensors through charge transfers.

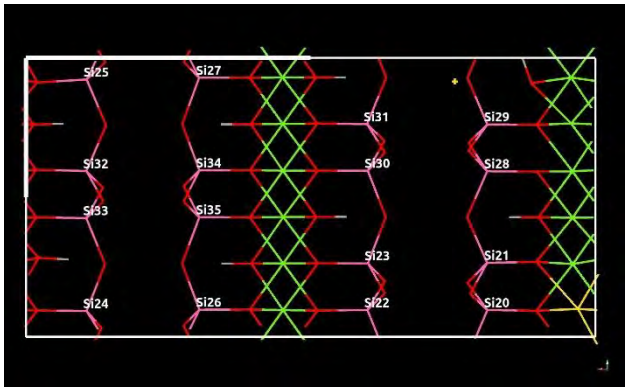


Figure 8. Unit-cell of the optimized $H_8Na_2O_{48}Mg_{11}Si_{16}$ talc structure viewed along the $\vec{a}$ axis: Color code: Na yellow, Mg green, H grey, O red, Si pink. The defective TOT layer (right and left part of the periodic box) has one Mg(II) substituted by one Na^+. The second Na^+ is stabilized in IS above the center of the hexagonal ring delineated by Si28, Si29, Si21, Si20 and their counterparts by symmetry.

(2) The best model for the experimental ^{23}Na signal we report for nanotalc at +46 ppm corresponds to the substitution of one Mg^{2+} by one Na^+ in an octahedral site (lines 1, 2 and 3 of Table 2). The fluoromica models however lead to values slightly lower (lines 8 and 9 of Table 2) than reported experimentally by Cattaneo et al.[30] (δ ^{23}Na = 37 ppm) for "nonexchangeable" Na. On the basis of modelling of their experimental ^{23}Na{^{19}F} REDOR curves, these authors claim that substitution at Mg(I) cis sites is preferred over that at Mg(II) trans sites. However, in our simulations, we find that the latter

is slightly favored at least in terms of total energy (by 0.03 and 0.34 eV/unit-cell for substituted talcs and fluoromicas respectively). Notice that for talc, charge compensation by H^+, i.e. replacing a structural hydroxyl group by a "structural" water molecule cannot be ruled out: in such case, the corresponding ^1H signal will not be distinguishable from that of residual adsorbed water.

(3) The substitution of one Mg^{2+} by one Na^+ in an octahedral site requires a charge compensation by a Na^+ or H^+ in the adjacent IS. Following chemical common sense, in our models we position these cations initially slightly above the center of one of the nearest hexagonal rings formed by the defective TOT topmost layer of O^- anions and allow ions relaxation. In this way, we do reproduce correctly the experimental signal found at -5 ppm on nanotalc (lines 1 and 2 of Table 2). Besides, our fluoromica models predict signals slightly less negative than found by Cattaneo et al.[30] for "exchangeable" Na(I) ions (δ ^{23}Na = -2.3 ppm). The best agreement is obtained for Mg(II) substitution (line 9 of Table 2), with δ ^{23}Na = -0.88 ppm for the compensation cation. Note however that in our case, this value is obtained for an anhydrous Na^+ cation whereas the authors report a hydrated Na^+ cation.

(4) Defective TOT layers show in general significant perturbations of the averages and ranges of NMR shifts for ^{29}Si, ^1H, ^{25}Mg and ^{19}F (columns 5 to 8 in Table 2, referred to lines 7 and 12). Shifts for Q^3 Si increase by circa 3 ppm as experimentally found, but for ^1H in talc they decrease by circa 1.0 ppm instead of circa 0.2 ppm in experiments. Combined with the fact that none of these models reproduces the δ ^{23}Na = -16 ppm clearly correlated to δ ^1H = +0.2 ppm in talc (or -19 ppm for exchangeable Na(II) in fluoromica), this discrepancy suffices to rule out all of these bulk models, excepted possibly for Na^+ substitution to Mg^{2+} compensated by H^+ linked to a structural OH^- group (line 3 in Table 2).

Examination of experimental trends in chemical shifts for the various nuclei considered here allow expecting for ^{29}Si, ^1H, ^{23}Na increased unshielding by strong Lewis bases as substituents in their coordination sphere at constant coordination number. For instance, δ ^{29}Si: TMS=$Si(CH_3)_4$> $Si(OH)_4$ > Q^2 > Q^3 > Q^4 > SiF_4 ; δ ^1H: H_2O >TMS; δ ^{23}Na: Na_2O (55) > NaOH(s) (21) > NaCl(s) (7.9 ppm) > dehydrated Na-X zeolite (-2.7 to -21 ppm) > ($NaClO_4$ (-20.4 ppm).[31,32] Therefore, the defects induced variations of shifts for the affected TOT layers in our models reflect certain amount of delocalized charge transfer towards O^{2-} anions in response to the substitution of Mg^{2+} cations by less attractive Na^+ or V centers (vacancies). However, the observed signal at δ ^{23}Na = -16 ppm must correspond to a situation comparable to that found for a Na exchanged very acidic zeolite proton where the bridging oxygen Si^{4+} and Al^{3+} is a very weak base, although confinement effects might also play a role in zeolite cages. With such a guideline and since bulk models proved unable to offer such a situation, we chose to explore models representing interfaces between liquid water and defective TOT layers, as mentioned above.

Interlayer Spaces and Interfaces of {001} Basal Planes with Water Including Charge Compensated Substitutions at Octahedral Sites. Figure 9a-e shows optimized configurations of

models involving two defective interfacial TOT layers and one normal "bulk" layer, with various defects. The notation W[Di]IS[N]IS[Dj]W stands for the periodic repeat along the $\vec{c}$ axis of: Bulk water, defective TOT layer with defect Di, Interlayer Space, Normal TOT layer, Interlayer Space, defective TOT layer with defect Dj, and Bulk water. Defects are defined as:

(1) D1: one structural OH substituted by ONa, IS side

(2) D2: one structural OH substituted by ONa, water side

(3) D3: one Mg(I) substituted by Na^+, compensated by one Na^+, IS side

(4) D4: one Mg(I) substituted by Na^+, compensated by one Na^+, water side

(5) D5: one Mg(I) substituted by a vacancy V, compensated by one Na^+ IS side and one Na^+ water side

(6) D6: one Mg(I) substituted by a vacancy V, compensated by one H^+ IS side and one H^+ water side

We have therefore: W[D1]IS[N]IS[D1]W shown on 9a, W[D2]IS[N]IS[D2]W shown on 9b, W[D4]IS[N]IS[D3]W shown on 9c, W[D5]IS[N]IS[D5]W shown on 9d, W[D6]IS[N]IS[D6]W shown on 9e.

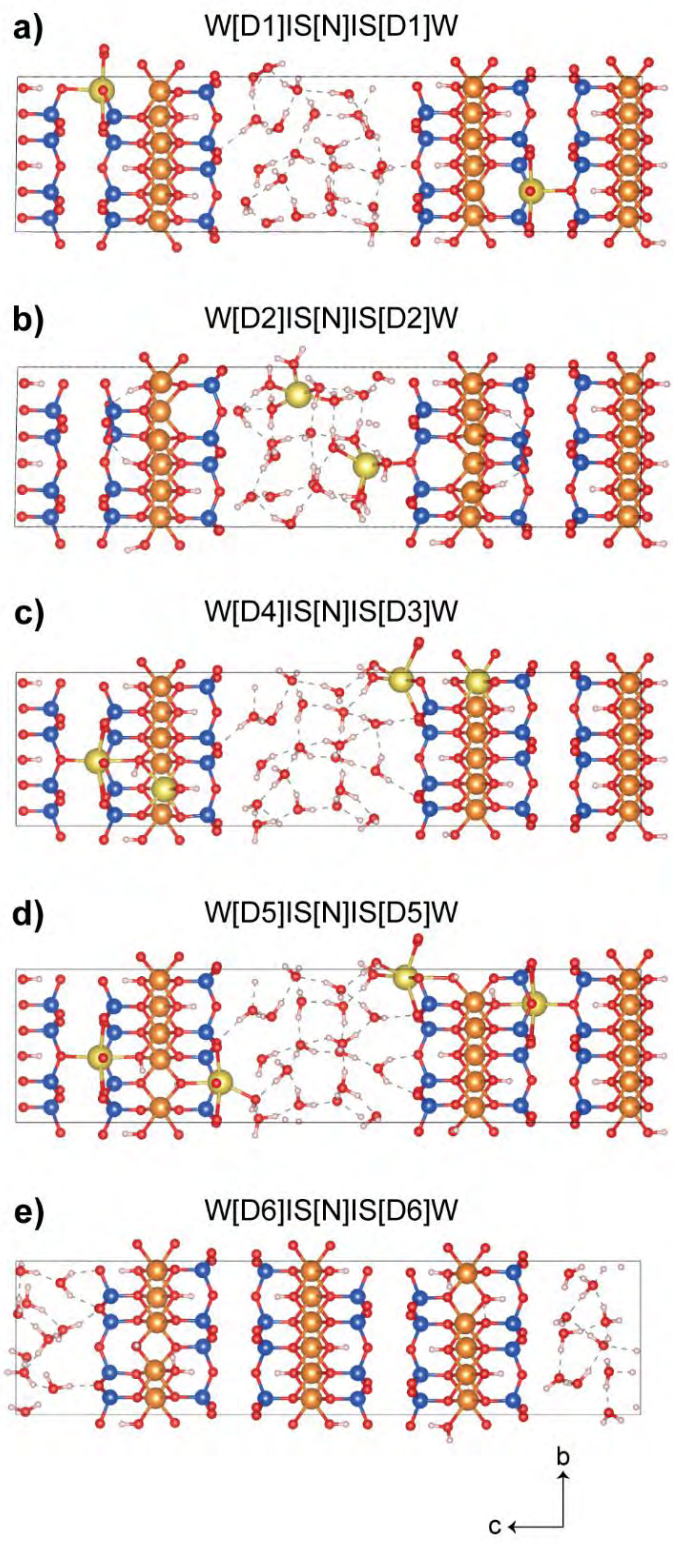


Figure 9. Optimized configurations of models involving a water layer, 2 defective interfacial TOT layers and one normal "bulk" layer, with various defects. Color code: Si blue, Mg orange, O red, H white, Na yellow.

Table 3 summarizes similarly to Table 2 the predicted chemical shifts obtained for these models.

Table 3. Predicted Chemical Shifts in ppm for Models Involving a Water Layer, 2 Defective Interfacial TOT Layers and One Normal "Bulk" Layer, with Various Defects (S: substituted; C: compensated)

TOT layer	model:	W[D1]IS [N] IS[D1]W	W[D2]IS [N] IS[D2]W	W[D4]IS [N] IS[D3]W	W[D5]IS [N] IS[D5]W	W[D6]IS [N] IS[D6]W
	figure:	9a)	9b)	9c)	9d)	9e)
W[Di]	^{23}Na S	-	-	+38.6 ±0.00	-	-
	^{23}Na/^{1}*H C*	-	+14.8 ±0.00[d]	-4.9 ±0.00	-9.8 ±0.00	*+4.2 ±3.9*[g]
	^{29}Si	-99.4 ±2.02	-100.3 ±0.45	-94.1 ±0.93	-94.5 ±0.92	-93.9 ±1.20
	^{1}H	+1.1 ±0.15	+0.63 ±0.00	-1.0 ±0.36	-0.18 ±0.5[e]	-0.04±0.31
	^{25}Mg	+29.9 ±6.24[b]	+35.5 ±12.1[c]	+20.8 ±1.02	+19.7 ±0.78	+19.8 ±1.1
[Di]IS	^{23}Na S	-	-	+38.6 ±0.00	-	-
	^{23}Na/^{1}*H C*	+16.9 ±0.00	-	-	-0.08 ±0.00	*+4.8 ±1.6*[g]
	^{29}Si	-95.1 ±0.36	-117.0 ±14.2	-97.3 ±0.35	-93.7 ±0.32	-95.9 ±0.53
	^{1}H	-0.36 ±0.00	+7.7 ±2.2	+0.11 ±0.24	+0.17 ±0.69	+0.42 ±0.00
	^{25}Mg	+29.9 ±6.24[b]	+35.5 ±12.1[c]	+20.8 ±1.02	+19.7 ±0.78	+19.8 ±1.1
IS[Dj]	^{23}Na S	-	-	+42.2 ±0.00	-	-
	^{23}Na/^{1}*H C*	+16.8 ±0.00	-	-3.6 ± 0.00	-0.57 ±0.00	*+5.1 ±1.4*[g]
	^{29}Si	-95.1 ±0.36	-117.2 ±14.2	-93.7 ±0.34	-93.4 ±0.23	-97.8 ±0.47
	^{1}H	-0.22 ±0.00	+7.7 ±2.4	-0.69 ±0.41	+0.11 ±0.59	+1.11 ±0.00
	^{25}Mg	+29.3 ±5.18[b]	+35.6 ±12.2[c]	+21.0 ±0.29	+19.7 ±0.63	+19.5 ±1.03
[Dj]W	^{23}Na S	-	-	+42.2 ±0.00	-	-
	^{23}Na/^{1}*H C*	-	+1.3 ±0.00[d]	-	+2.6 ±0.00	*+5.4 ±2.1*[g]
	^{29}Si	-99.4 ±2.02	-100.1 ±0.28	-97.2 ±1.43	-93.9 ±0.67	-95.6 ±0.53
	^{1}H	+1.1 ±0.15	+0.41 ±0.00	+0.02 ±0.16	-0.09 ±0.71[f]	+0.54 ±0.00
	^{25}Mg	+29.3 ±5.18[b]	+35.6 ±12.2[c]	+21.0 ±0.29	+19.7 ±0.63	+19.5 ±1.03
[N]	^{29}Si	-98.3 ±0.93	-98.2 ±0.31	-98.4 ±1.7	-98.2 ±1.09	-97.9 ±1.2
	^{1}H	+0.51 ±0.08	+0.33 ±0.04	+0.71 ±0.36	+0.78 ±0.07	+0.79 ±0.21
	^{25}Mg	+21.1 ±0.17	+21.4 ±0.09	+21.7 ±0.11	+21.6 ±0.13	+21.5 ±0.04

[a] Values reported are averages, and average deviations for the various nuclei. [b] In the two defective TOT layers, the structural OH groups initially replaced by ONa (Na on IS side) produce an indirect expulsion of O atoms towards the water phase by reconstruction of the layers, leaving Na^+ ions still in IS close to the center of a hexagonal window, facing a vacant OH site. 2 H_2O_2 molecules are formed in the water layer. The 6 Mg^{2+} ions vicinal to those sites in the 2 defective layers have $\delta\ ^{25}Mg = +35.3 \pm 1.97$ ppm, while the other 6 Mg^{2+} ions have nearly normal $\delta\ ^{25}Mg = +23.9 \pm 0.28$ ppm. Under-coordinated Mg^{2+} ions are therefore significantly unshielded. [c] In the two defective TOT layers, the structural OH groups initially replaced by ONa (Na on water side) produce an extraction of ONa groups towards the water phase, resulting in solvated Na^+ ions and a vacant OH site facing the water layer. The 6 undercoordinated Mg^{2+} ions vicinal to those sites in the 2 defective layers are highly unshielded with

$\delta\ ^{25}Mg = +47.7 \pm 1.14$, while the other 6 Mg^{2+} ions have nearly normal $\delta\ ^{25}Mg = +23.4 \pm 0.63$ ppm. [d] For this model, both Na^+ ions end up solvated (see [c] above) but not to the same extent: The average Na-O distance for Na which has $\delta\ ^{23}Na = +14.8$ ppm is 0.229 ± 0.004 nm (W[D2]), while that for Na which has $\delta\ ^{23}Na = +1.3$ ppm is 0.245 ± 0.010 nm ([D2]W). The first Na defect is 6-fold coordinated to 5 water molecules plus one bridging O of the defective TOT interface, while the second one is 5-fold coordinated to 5 water molecules far from the interface. This model W[D2]IS[N]IS[D2]W is more stable by circa 3.25 eV than model W[D1]IS[N]IS[D1]W after full relaxations. [e] $\delta\ ^1H = +0.32$ ppm for the proton of the structural OH interacting with the compensation Na^+ at $\delta\ ^{23}Na = -9.8$ ppm. A H_2O-Na^+····OH adsorbed structure is formed (see Figure 10, defect W[D5]). [f] $\delta\ ^1H = +0.62$ ppm for the proton of the structural OH interacting with the compensation Na^+ at $\delta\ ^{23}Na = +2.6$ ppm. A H_2O-Na^+····OH adsorbed structure *is not formed*. [g] Compensation proton binds to structural OH producing a structural water molecule with acidic protons. Notice that the geometry optimization of this model by DFT did not end into a fully symmetric configuration. Indeed, while the compensation protons do produce two structural water molecules at the IS [D6] interface (figure 9e right hand side defective TOT), only one appears at the [D6]IS interface and the other compensation proton has been captured by a bulk water molecule to form a compensating hydronium H_3O^+ at the W[D6] interface. This effective proton transfer supports the significant Brönsted acidity to be expected from such defective nanotalc basal planes, with consequences for instance on their catalytic properties.

From the examination of Table 3 we can draw the following conclusions:

(1) The close similarity of average chemical shifts for all nuclei of [N] layers confirms that they are hardly influenced by defects in adjacent layers and IS. Some influence however is perceptible from the larger average deviations on $\delta\ ^1H$ and $\delta\ ^{29}Si$ than for an ideal bulk model (Table 2, line 7).

(2) Models W[D1]IS[N]IS[D1]W and W[D2]IS[N]IS[D2]W can be ruled out since the deep restructuration following the extraction of O^- ions from Mg^{2+} coordination spheres in the interfacial O layers affects predicted chemical shifts to an extent incompatible with observations. At least, these models provide references for chemical shifts of hydrated Na^+ cations.

(3) Model W[D4]IS[N]IS[D3]W explains rather well observations of $\delta\ ^{23}Na = +46$ ppm, $\delta\ ^{23}Na = -5$ ppm, $\delta\ ^{29}Si = -95$ ppm, but not signals at $\delta\ ^1H = +0.2$ ppm and $\delta\ ^{23}Na = -16$ ppm and the intercorrelations of the latter with the signal at $\delta\ ^{29}Si = -95$ ppm. It must therefore be also ruled out for the latter. However, since it predicts $\delta\ ^1H$ signals between -0.6 and -1 ppm which are effectively observed although very weak, this model may account for a part of the low overall amount of residual Na in our washed samples. The absence of correlation between $\delta\ ^{23}Na = -5$ ppm and $\delta\ ^1H = -0.6$ ppm in the

HETCOR map (Figure 6c) may result from the significant mobility of the corresponding hydratable species at the water/basal planes interfaces.

(4) Model W[D5]IS[N]IS[D5]W is the first one explaining all observed signals, particularly providing a consistent semi-quantitative interpretation of the correlations between signals at $\delta\ ^{23}Na$ = -16 ppm, $\delta\ ^{29}Si$ = -95 ppm and $\delta\ ^{1}H$ = +0.2 ppm: The configuration of the defect involved on the W[D5] side is graphically represented on Figure 10. The frustrated configuration of an ion $(H_2O)_2$-Na^+ adsorbed above the center of a basal hexagonal window, and interacting with the corresponding structural OH group in partial charge compensation for the underlying Mg^{2+} vacancy indeed induces both Na shielding to ^{23}Na = -9.8 ppm and a slight increase of H shielding, since the interacting OH group becomes more basic, akin to that in aqueous NaOH. This model introduces a direct effect of the water face at the interface. Our simulations were merely geometry optimizations to the closest energy minimum at 0K: molecular dynamics at synthesis or ambient temperature would explore more exhaustively the configurational space, allowing for instance anharmonic vibrational elongation of the Na^+---OH bond and it is thus possible to understand that the experimental signal $\delta\ ^{23}Na$ for this particular site is even more shielded. Another explanation that can justify the difference between the theoretical and experimental values obtained for the -16 ppm signal consists in taking into account the quadripolar character of the Na nuclei, which may moves the experimental chemical shift towards lower values, whereas DFT calculations measure the theoretical isotropic value.

(5) Model W[D6]IS[N]IS[D6]W should be also considered, since while the D6 defects induce $\delta\ ^{29}Si$ = -95 ppm shifts for Q^3 Si in the interfacial layers, charge compensation protons binding to structural OH groups and producing a “structural water molecule” will not be differentiated from the contribution of other water species in the samples. Some correlation should however be observed by HETCOR between the two signals in that case, but again water mobility might induce signals decorrelation. The main interest of this particular model is to explain the quite significant fraction of Q^3 Si shifted at -95 ppm even for very low Na content in washed samples (e.g. Na/Si circa 0.01).

Table 4 provides an analysis of Na-O distances lower than 0.300 nm for different environments of Na^+ obtained from our DFT simulations and characterized as shielded (negative $\delta\ ^{23}Na$) to highly deshielded (positive $\delta\ ^{23}Na$). Figure 10 depict these various situations. Although some anticorrelation appears between the as defined coordination number Z_{NaO} and shielding, it appears that geometrical considerations alone cannot describe the trend trustfully. Indeed, as well known, shielding driven by induced electronic currents around nuclei depends subtly on electronic structure, therefore on the symmetry and more or less delocalized character of orbitals contributing to the wavefunction.

Table 4. Analysis of the First Coordination Spheres of Na^+ for the Situations Illustrated on Figure 10. Distances are given in nm

site:	W[D5]	W[D4]	[D5]IS	W[D2] [a]	[D2]W [b]	[D3]
δ^{23}Na (ppm)	-9.8	-4.8	-0.08	+1.3	+14.8	+42.2
d1	0.229(Na-OH_2)	0.214(Na-OH_2)	0.234(Na-OH)	0.232(Na-OH_2)	0.224(Na-OH_2)	0.214(Na-OH)
d2	0.246(Na-OH_2)	0.227(Na-OH_2)	0.244(Na-OSi_2)	0.237(Na-OH_2)	0.226(Na-OH_2)	0.248(Na-OH) [c]
d3	0.281(Na-OH)			0.241(Na-OH_2)	0.226(Na-OH_2)	
d4	0.249(Na-OSi_2)	0.257(Na-OSi_2)	0.243(Na-OSi_2)	0.243(Na-OH_2)	0.228(Na-OH_2)	0.214(Na-OMg)
d5	0.258(Na-OSi_2)	0.271(Na-OSi_2)	0.244(Na-OSi_2)	0.252(Na-OH_2)	0.238(Na-OH_2)	0.215(Na-OMg)
d6	0.270(Na-OSi_2)	0.282(Na-OSi_2)	0.246(Na-OSi_2)		-	0.225(Na-OMg)
d7	0.279(Na-OSi_2)	0.291(Na-OSi_2)	0.272(Na-OSi_2)	0.261(Na-OSi_2)	-	0.226(Na-OMg)
d8	0.287(Na-OSi_2)	0.292(Na-OSi_2)	0.278(Na-OSi_2)	-	-	
d9	0.297(Na-OSi_2)	-	0.283(Na-OSi_2)	-	-	-
Z_{NaO}	9	7	8	6	5	6
<d NaO>	0.266	0.262	0.256	0.244	0.229	0.224
<d NaO> intervals	0.022	0.031	0.019	0.077	0.052	0.013

[a] Solvated/adsorbed Na^+ at W[D2]. [b] Solvated Na^+ inside water layer. [c] OH group interacting with compensation Na^+ in IS. Coordination spheres are arbitrarily limited to a cutoff distance of 0.300 nm for Na-O.

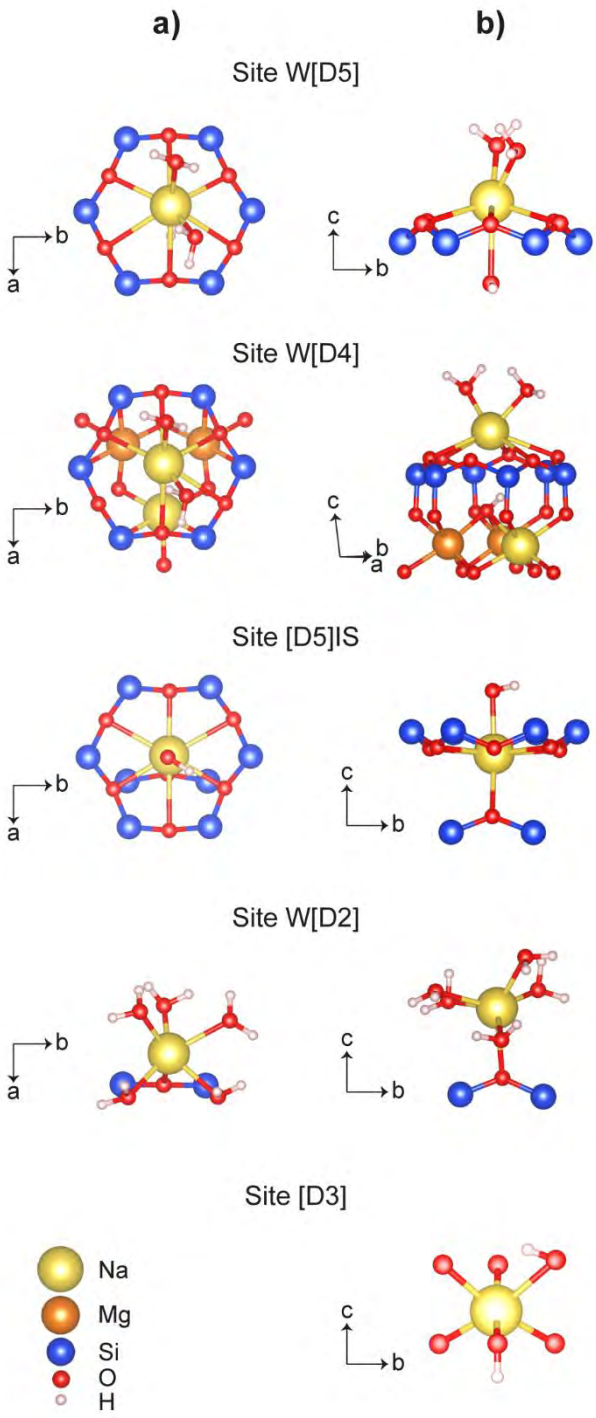


Figure 10. Types of Na defects: (a) top view; (b) side view. W[D5]: See Table 3 column 4, Figure 9d, and Table 4 column 1; W[D4]: See Table 3 column 3, Figure 9c and Table 4 column 2; [D5]IS: See Table 3 column 3, Figure 9d and Table 4 column 3; W[D2]: See Table 3 column 2, Figure 9b, and Table 4 column 4; [D3]: See Table 3 column 3, Figure 9c and Table 4 column 6.

Fully Hydrated {130} and {100} Talc Edge Planes. We merely summarize the results reported elsewhere[49] in order to facilitate the discussion which follows. Figures S4 and S5 present the configurations obtained for the fully hydrated {130} and {100} edge planes expressed together with the

{001} basal planes (hydrophobic if defectless) and the symmetry related facets in the equilibrium morphology in presence of liquid water and ambient temperature. This morphology is shown on Figure 11. The two facets {001} contribute for 83.70 %, the four facets {130} for 12.69 %, and the two facets {100} for 3.60 % to a particle surface area. A particle at equilibrium morphology has dimensions L_1/e = 4.050 and L_2/e = 7.135 relative to its thickness e, where L_1 is the length of a {100} facet and L_2 that of a {130} facet. Noteworthy, areal densities of Si for these surfaces are 8.3560, 2.3617 and 2.3368 Si.nm^{-2} for {001}, {130} and {100} respectively. Table 5 collects the predicted chemical shifts for these two models and nuclei ^{1}H, ^{29}Si and ^{25}Mg.

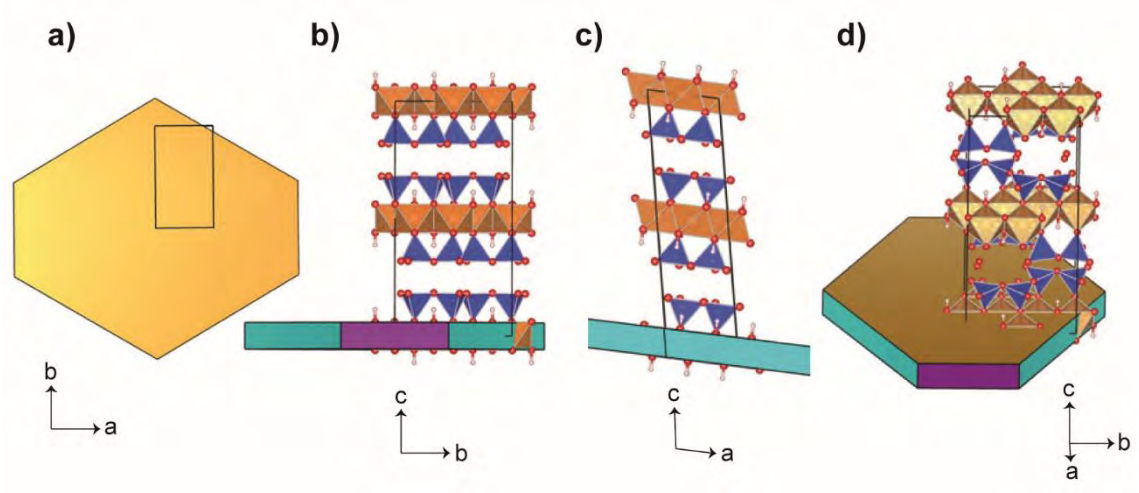


Figure 11. Equilibrium morphology of a fully hydrated talc crystallite: (a) view along $-\vec{c}$ axis; (b) view along $-\vec{a}$ axis; (c) view along $\vec{b}$ axis; (d) perspective view. Color code: facets {001} orange, facets {130} blue, facets {100} purple; tetrahedrons T in TOT layers dark blue, octahedrons O in TOT layers orange, oxygen atoms red, hydrogen atoms light grey.

Table 5. Predicted Average Chemicals Shifts in ppm for Fully Hydrated {130} and {100} Talc Edge Planes Models[49]

edge model	{130}	{100}
δ ^{29}Si bulk (Q^3)	-98.6 ±0.33	-96.4 ±0.49
δ ^{29}Si edge Si*-OH (Q^2)	-87.4 ±0.22	-85.6 ±1.02
δ ^{1}H bulk Mg_3-OH*	+0.67 ±0.06	+0.30 ±0.08
δ ^{1}H edge Si-OH*	+2.03 ±0.37	+2.02 ±0.46
δ ^{1}H edge Mg_2-OH*	+1.51 ±0.49	+0.82 ±0.30
δ ^{1}H edge Mg-OH_2*	+4.79 ±1.8	+4.90 ±1.68
δ ^{25}Mg bulk	+17.7 ±0.37	+19.7 ±0.27
δ ^{25}Mg edge Mg*-OH_2	+16.7 ±1.10	+20.1 ±0.24

DISCUSSION

Overall Structuration of the Synthetic Talc Nanoparticles. The experimental study carried out on the series of synthetic talc samples, as well as the results obtained by DFT calculations enable to get insights on the structure of the material: the particles are composed of a mixture of nano-sized defective TOT layers and non-defective TOT layers which explain the various contributions observed in the ^{1}H, ^{29}Si and ^{23}Na NMR spectra (Figure 12).

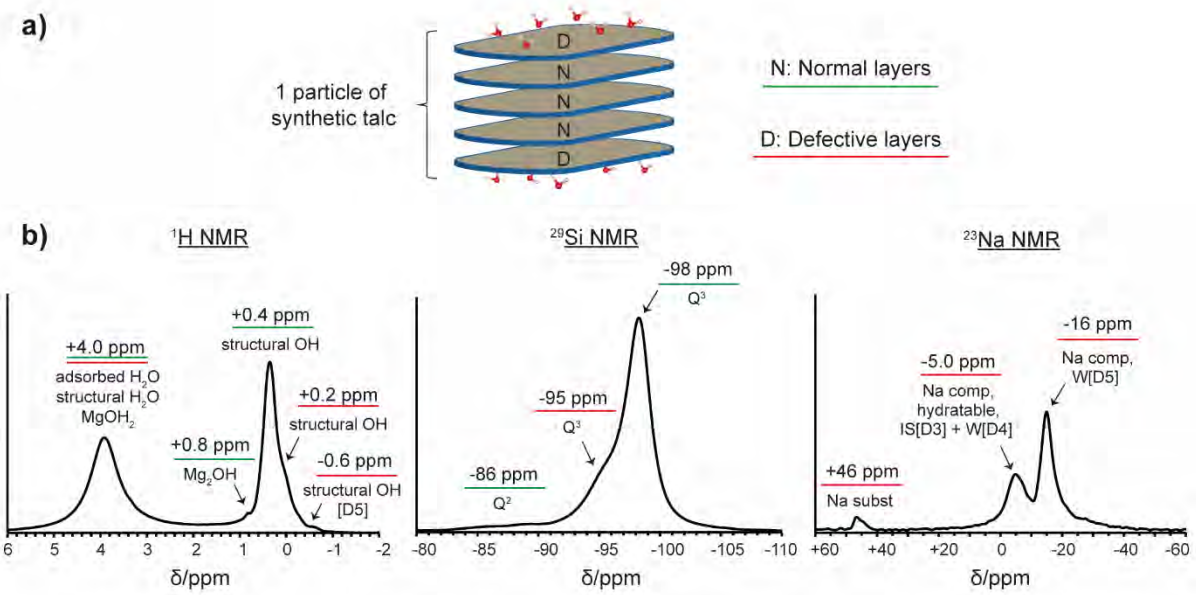


Figure 12. (a) Overall structuration of the talc particles, (b) NMR signals of normal and defective layers.

As well known in crystalline growth phenomena, the defective layers are in all likelihood rejected at interfaces, and therefore located on the external parts of the particles, whereas the normal ones are internal. The defects are of different natures (Na substitutions, Mg vacancies), and the proportion of defective layers decreases when the particles crystallinity increases (that is to say when the duration of synthesis increases). This shows the "curative" effect provided by the hydrothermal treatment. In the same manner, the lower crystallized fraction of a sample (i.e. smaller particles) is richer in defects than

the better crystallized fraction of the same sample (i.e. larger particles). This was evidenced on a synthetic talc sample of 2 weeks of synthesis where the fine and coarse fractions were isolated (ST-2W-F and ST-2W-C respectively) and analyzed by ^{29}Si NMR. The results are presented on Figure 13 and compared to the undivided fraction (ST-2W-mix). As expected, the finer fraction shows a larger proportion of defective layers than the coarser one, as evidenced by the higher proportion of Q^3 environments at -95 ppm, which we will denote further PQ^3 for Perturbed Q^3.

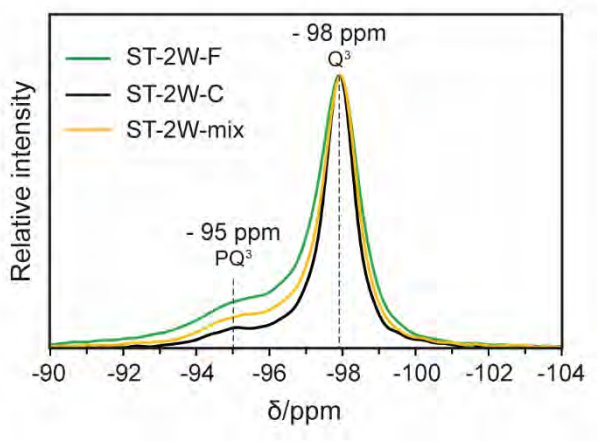


Figure 13. ^{29}Si MAS-NMR spectra of the fine and coarse fractions of a synthetic talc of two weeks of synthesis.

Re-Assignation of the Observed ^{1}H, ^{29}Si and ^{23}Na NMR Shifts and their Correlations on the Basis of DFT Calculations. The representation of all of the different plausible structural configurations of the synthetic talc particles and their corresponding NMR chemical shifts are reported on Figures 12 and 14. The non-defective layers present bulk signals at -98 ppm in ^{29}Si (Q^3 species) and +0.4 ppm in ^{1}H (structural OH) whereas the defective layers display bulk signals at -95 ppm (PQ^3) and +0.2 ppm. Since these two groups of species are spatially close to one another in the layers, this explains the correlation zones that are observed in the 2D {^{1}H} – ^{29}Si HETCOR spectrum (Figure 6a).

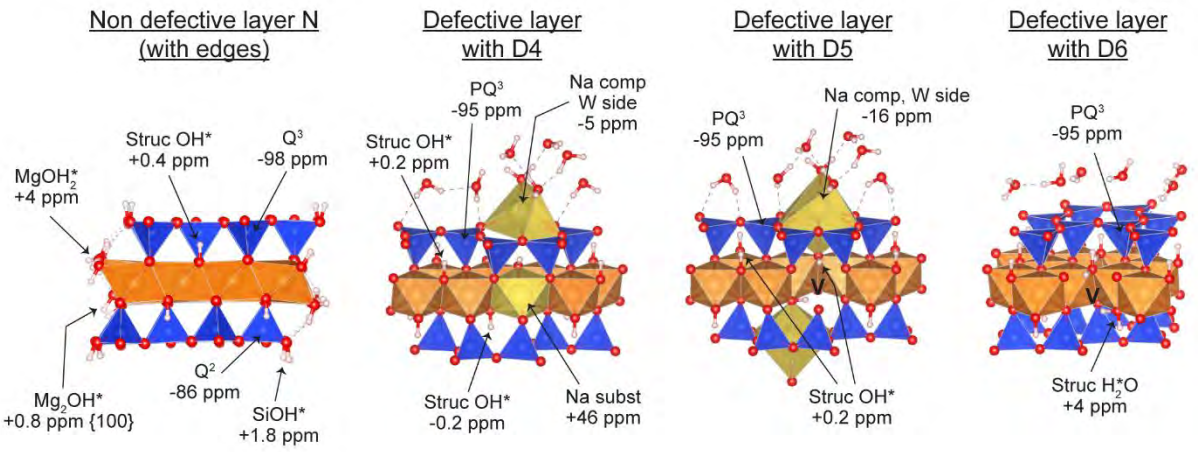


Figure 14. Summary of the various structural configurations present in synthetic talc and their corresponding ^{1}H, ^{29}Si and ^{23}Na NMR signals (V: vacancy).

The DFT approach also enabled to identify the three types of Na^+ species that are present in the defective layers (Figure 2c). The first one resonating at +46 ppm correspond to Na^+ cations substituting Mg^{2+} cations in the octahedral layer (defects D3 and D4). This environment becomes more and more important when the particles crystallinity increases, testifying the extension of the particles in the (ab) plane. The correlation with H species observed at -0.2 ppm (Figure 6c) probably indicates that the latter correspond to structural OH groups coming from the immediate environment of the Na octahedra. Although this correlation is not exactly reproduced by the DFT models (Table 3, defects D3 and D4), the $\delta^{1}H$ is still strongly shifted towards lower values compared to a normal TOT layer. The negative charge generated by the substitution of Mg^{2+} by Na^+ is compensated by Na^+ ions either in the interlayer space or in the external water/TOT interface, resulting in a second Na^+ signal around -5.0 ppm (Table 3, defects W[D4] and IS[D3]). However, since this signal gradually decreases with synthesis time (Figure 2c), meaning when the particle size increases, this suggests that the Na^+ ions are rather located at the water/TOT interface than in the IS, otherwise their relative abundance would remain stable whatever the sample's crystallinity. In such a configuration, the structural OH groups located to the closest position of the defects resonate at around -0.6 ppm, what is mostly confirmed by the DFT calculations. Finally, the third type of Na^+ species resonating at around -16 ppm are interpreted as 9-fold coordinated Na^+ ions located above the center of a Si tetrahedra hexagonal cavity, which interact with 2 water molecules at the interface and one underlying structural OH group, and which compensate a Mg^{2+} vacancy in the octahedral layer (defect D5). These third species are thus proximate to structural OH groups (resonating at +0.2 ppm) and PQ^3-type Si (resonating at -95 ppm) which justifies the correlations observed in the Figure 6b, c. When comparing these interpretations with our first assignments based on Cattaneo et al.[30], it appears that only the assignment of the octahedral Na^+ environment is maintained ($\delta^{23}Na$ = +46 ppm). Indeed, in the two other cases ($\delta^{23}Na$ = -5.0 and -16 ppm), the Na^+ ions correspond rather to external species located at the water/particle interface than to exchangeable Na^+ species located inside the IS, like reported by Cattaneo et al.[30] on fluoromicas. However, it is noteworthy that the sole presence of Na^+ ions cannot explain all of the defective layers present in the samples otherwise the percentage of Na recorded in the microprobe analysis would be much greater than 1 wt.%. Another model excluding any type of Na^+ ion must then be considered, and the model W[D6]IS[N]IS[D6]W is a good candidate for that. As a reminder, this model involves D6 defects, meaning Mg^{2+} vacancies compensated by H^+ ions on either side of the structure and which bind to adjacent structural OH groups to form internal water molecules (Figure 14, defect D6). This model is particularly relevant because H^+ ions may form during the formation of the defective talc layers by reaction between talc precursor entities and acetic acid, following this equation: $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2 + 2\ CH_3COOH \rightarrow Si_4Mg_2O_{10}(OH)_2 + (CH_3COO)_2Mg + 2\ H^+$. In such case, the formation of structural water

molecules would produce a ^{1}H NMR signal at around 4.0-5.0 ppm, which would merge with the signal of adsorbed water on the particles edges. This type of defective layer is thus probably the most widespread in the synthetic talc nanoparticles. However, the other models involving D3, D4, and D5-type defects have also to be considered in order to explain the presence of the three Na environments in the samples.

Our experimental and simulation studies also enabled to gain insights on the reactive surface sites chemistry composing the lateral edges of the synthetic talc particles (Figure 14, layer N). In the experimental NMR spectra, these groups are visible only on the smallest samples (ST-2H and ST-6H), particularly in ^{29}Si where Q^2-type species appear circa -86 ppm (Si*OH groups). In the ^{1}H NMR spectra, the identification of the edges contributions is much trickier because of the absence of clear diagnostic peaks. We notably expected to observe a signal at +1.8 ppm for the SiOH* groups but the experimental approach showed no evidence. This is particularly surprising considering the intensity of the Q^2-type signal whose species are much less sensitive than H atoms. However, since the DFT calculations as well as ^{1}H-^{1}H double quanta experiments (S6) have confirmed the presence of SiOH groups on the particles edges, these groups exist but may be masked for some reasons. One explanation could be related to their mobility and interaction with water molecules which decrease the intensity of the signal and widen the resonance frequency range (wide signal of low amplitude between 1.2-2.0 ppm). Another possibility would involve the presence of another component located inside the Q^2 peak at -86 ppm so that the proportion of silanols initially thought is much smaller. In this case, some synthesis residues like silicates oligomers could be contemplated because they use to form rapidly during synthesis processes and to resonate in this frequency range.[33–36] Other edges contributions were also pointed out through DFT in the ^{1}H spectrum: $Mg(OH)_2$ and Mg_2OH groups. These species had already been described in infrared spectroscopy on synthetic talc particles[37], but it is the first time they are clearly identified in ^{1}H NMR. According to the DFT results, the $Mg(OH^*)_2$ groups resonate at the same frequency than all of the other types of water present in the samples, that is to say at around 4.0-5.0 ppm (adsorbed water and structural water molecules as previously described). Concerning the Mg_2OH^* groups, they resonate at a distinct chemical shift depending on the surface terminations regarded: around +1.5 ppm for the {130} plane (not observed) and +0.8 ppm for the {100} plane (observed, see Figure 2a).

Application to Nanotalc Size and Aspect Ratio Determinations on the Basis of NMR Signals. We have found that NMR signals recorded for nanotalc samples present deviations from those recorded for micronic natural talc: in particular correlated supplementary ^{1}H peaks centered on +0.2 ppm and ^{29}Si peaks centered on -95.5 ppm appear in the former aside the +0.4 ppm and -98 ppm peaks respectively observed in the latter (Figure 2). Moreover nanotalc samples also present low amplitude broad peaks ^{29}Si centered on -86 ppm, and ^{1}H peaks centered on +4.0 and + 1.8 ppm (these two being hardly seen for the reasons given above) compatible with the predictions for edge surfaces presented in the previous section. Since the contributions of these extra peaks relative to those featured by micronic

talc decrease with increasing crystallinity and particle size as the time scale of synthesis increases from hours to months it is natural to interpret them as signatures of surface atoms conveying a quantitative information on crystallite average morphologies in the samples: For instance, the ^{29}Si contribution centered on -95 ppm signs the occurrence of perturbed Q^3 sites at the water/basal planes interfaces (PQ^3) , while that centered on -86 ppm signs the contribution of Q^2 sites at edge planes (confirmed by DFT, Table 5). Knowing the areal densities of Q^2 and PQ^3 sites, and the volumic density of normal Q^3 sites in the "bulk" it is possible to model the full ^{29}Si signal assuming areas are proportional to atoms concentrations as usual in NMR, and introducing as parameters the average dimensions of crystallites L_1, L_2, and e as defined in a previous section. Next, these dimensions can be extracted from the experimental chemical shift profiles by minimizing an objective function. To that end we propose the following formulation:

Assuming that atoms X_i present distinct chemical shifts in surface and in volume of a solid particle expressing P surfaces in its morphology. Let the latter be distinguished by the superscript j, $j = 1, \dots P$. The number N_i^j of atoms i in surface j is:

$$N_i^j = \rho_i^j S^j \qquad (1)$$

While the total number N_i^V of atoms i in the particle is:

$$N_i^V = \rho_i^V V \qquad (2)$$

Where ρ_i^j is the areal density of atoms i for surface j, of area S^j, ρ_i^V the number of atoms i per unit volume, and V the volume of the particle. Then, assuming that NMR signals are proportional to atomic concentrations of nuclei in the sample probed, the relative contribution r_i^j of surface j to the integral signal for nucleus i is:

$$r_i^j = \frac{I_i^j}{I_i^V + \sum_j I_i^j} = \frac{N_i^j}{N_i^V} \qquad (3)$$

Where I_i^j is the integral of the NMR signal for nucleus i and surface j, and I_i^V the integral of the NMR signal for nucleus i and volume V. The relative contribution of nuclei i in bulk belonging to no surface is:

$$r_i^B = \frac{N_i^V - \sum_j N_i^j}{N_i^V} = 1 - \sum_j r_i^j \qquad (4)$$

Notice that assuming PQ^3 is mostly determined by defects of type [D6] and [D5] in interfacial TOT layers (cf Table 3), which affects Si nuclei on both sides, for the {001} surface contributions, we have to replace equation (1) in that case by:

$$N_i^{001} = 2\rho_i^{001} S^{001} \qquad (5)$$

At this point, a geometrical model of the particle, a nanocrystallite, must be introduced so as to define surfaces, their relative extensions in the morphology and the particle size. The equilibrium morphology, if known, can be taken as a template since it is well known that individual nanoparticles growing from large concentrations of nuclei early reach their equilibrium morphologies, and further increase in size by Ostwald ripening.[38] Therefore in the case of nanotalc, we considered model particles expressing exclusively the {001}, {130} and {100} facets. The particle thickness e, length L_1 of a {100} facet and length L_2 of a {130} facet, may be expressed as multiples of the bulk unit-cell parameters c, b and a respectively:

$$e = K\frac{c}{2} \quad (6)$$

$$L_1 = Lb \quad (7)$$

$$L_2 = Ma \quad (8)$$

With K, L, M integers. Notice that K is the number of stacked TOT + Interlayer space layers along the $\vec{c}$ axis. Areas S^j and volume V of nanoparticles can be expressed as functions of L_1 and L_2 as:

$$S^{001} = L_2\sqrt{3}(L_2 + 2L_1) \quad (9)$$

$$S^{130} = 4L_2 e \quad (10)$$

$$S^{100} = 2L_1 e \quad (11)$$

$$V = \frac{S^{001}}{2} e \quad (12)$$

Moreover, as mentioned in a previous section, a talc nanoparticle at equilibrium morphology is characterized by:

$$L_1 = 4.05e \quad (13)$$

$$L_2 = 7.135e \quad (14)$$

The distribution of NMR signals $P_i^{j,V}(\delta_i)$ will be as usual assumed to be Lorentzian and therefore fully determined by two parameters, the peak chemical shift $\langle\delta_i^{j,V}\rangle$ and its full width at half maximum (FWHM) $\Gamma_i^{j,V}$. The superscript j, V encompasses facets j and volume V. Since the integral of the Lorentzian distribution function is equal to unity and using our definition of $I_i^{j,V}$ as a weight we obtain:

$$P_i^{j,V}(\delta_i) = I_i^{j,V} \frac{\frac{\Gamma_i^{j,V}}{2\pi}}{\left(\delta_i^j - \langle\delta_i^{j,V}\rangle\right)^2 + \left(\frac{\Gamma_i^{j,V}}{2}\right)^2} \quad (15)$$

So that:

$$\sum_{j,V} \int P_i^{j,V}(\delta_i) = 1 \quad (16)$$

The densities ρ_i^j and ρ_i^V are deduced from our knowledge of the talc unit-cell (see previous section). The peak chemical shifts $\langle \delta_i^{j,V} \rangle$ can be either identified to the DFT predictions for surfaces j or to the experimental values used directly and compared to the DFT predictions. Parameters FWHM $\Gamma_i^{j,V}$ should sum up an experiment dependent contribution $\Gamma_{i,e}^{j,V}$ and an intrinsic contribution $\Gamma_i^{j,V,I}$ reflecting the diversity of chemical environments for nuclei at the considered positions as predicted by DFT.

In order to compare this model to our experiments we choose to minimize objective functions defined as:

$$O_i = \sum_{i,k} \left(\sum_{j,V} P_i^{j,V}(\delta_{i,k}) - S_i^{Exp}(\delta_{i,k}) \right)^2 \quad (17)$$

Where the subscript k labels an element of the set of chemical shifts $\delta_{i,k}$ corresponding to the discretization of the experimental signal into the set $S_i^{Exp}(\delta_{i,k})$ of S values, $k = 1, \ldots S$. For each sample investigated, this objective function is minimized with respect to e and $\Gamma_{i,e}^V$, assuming $\Gamma_{i,e}^{j,V} = \Gamma_{i,e}^V \ \forall j$, all other parameters in the model being fixed by DFT predictions. The goodness of the fit can be evaluated by the root mean square deviation (rmsd):

$$rmsd = \sqrt{\frac{min(O_i)}{S}} \quad (18)$$

Table 6 summarizes the results of these optimizations, and the corresponding ^{29}Si NMR profiles are presented on Figure 15, in comparison to the experimental profiles already presented in Figure 2. The detailed decomposed profiles are given in Supplementary Information, S7.

Table 6. Identification of Nanotalc Morphologies from Experimental ^{29}Si NMR Signals.[a]

sample	t	rmsd x10^3	$\Gamma^V_{Si,e}$	e_{NMR}	L_1	L_2	K	L	M	e_{XRD}
ST-2H	2	2.22	2.22	3.35	13.6	23.9	3	23	45	14.5
ST-6H	6	1.96	2.22	5.61	22.7	40.0	6	38	76	15.4
ST-1D	24	1.43	2.16	7.98	32.3	56.9	9	55	108	22.8
ST-2W	336	1.08	2.03	13.63	55.2	97.2	15	93	185	35.9
ST-1M	720	3.20	0.93	17.23	69.8	123.0	19	118	234	54.4
ST-2W-F	336	7.66	1.08	10.69	43.3	76.3	12	73	145	17.0
ST-2W-C	336	8.26	0.82	24.02	97.3	171.4	27	165	326	55.2

[a] Inputs: Q^2, PQ^3 and Q^3 ^{29}Si signals recorded experimentally peaking at -86, -95.5 and -98.2 ppm respectively, areal and volumic densities reported in the previous sections, $\rho_{Si}^{001} =$

$8.356\ Si.nm^{-2}$, $\rho_{Si}^{130} = 2.362\ Si.nm^{-2}$, $\rho_{Si}^{100} = 2.337\ Si.nm^{-2}$ and $\rho_{Si}^{V} = 18.735\ Si.nm^{-3}$, and from Table 3 and 5, intrinsic fwhm values $\Gamma_{Si}^{001,I} = 1\ ppm$, $\Gamma_{Si}^{130,I} = 0.2\ ppm$, $\Gamma_{Si}^{100,I} = 1\ ppm$. Outputs are the experimental FWHM $\Gamma_{Si,e}^{V}$, in ppm, and the average thickness e_{NMR}. Lengths L_1 , L_2 derived from equations (13) and (14) and integers K, L, M rounded up from equations (6), (7), (8) are also reported. The last column reports for comparison e_{XRD} resulting from a Debye-Scherrer analysis of the (001) lines of the experimental XRD diffractograms shown on Figure 1. Lengths e_{NMR} , L_1 , L_2 , and e_{XRD} in nm. Synthesis duration time t in hours is recalled in the first column.

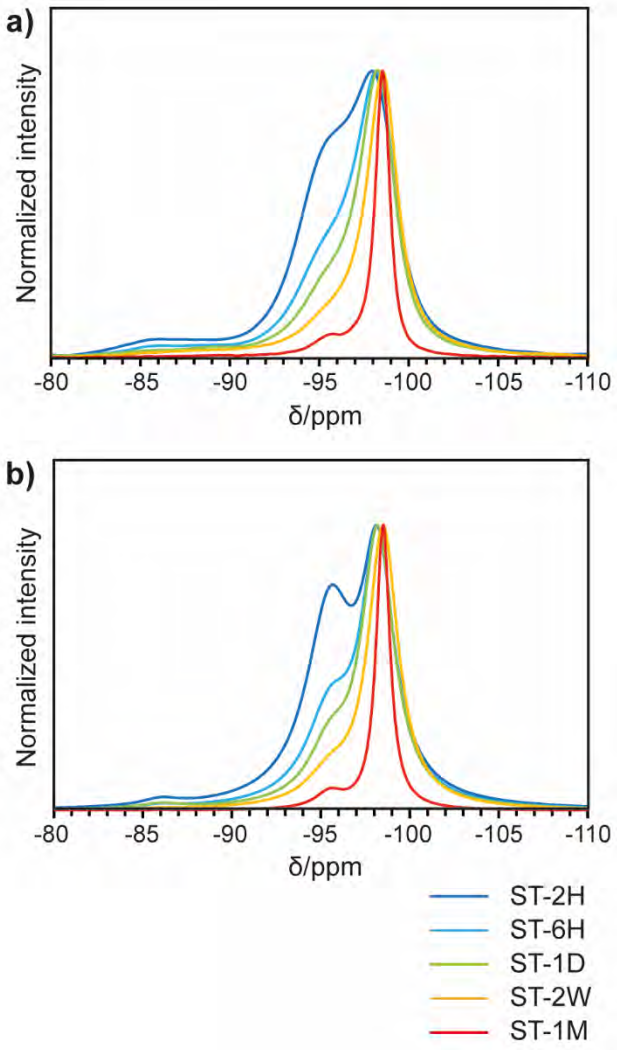


Figure 15. (a) Experiments (same as on Figure 2) and (b) simulated ^{29}Si NMR signals for the nano-sized talc samples of this study according to the parameters displayed in Table 6.

Since experiments record average dimensions, we allowed thicknesses e to take any real value, instead of constraining it to remain an integer multiple of one TOT+IS layer thickness as specified in

equation (6). We report however in Table 6 for K, L, M the closest integers to the real values resulting from the fits.

Table 6 reveals that our interpretation of ^{29}Si NMR signals in terms of morphology and size does reflects the expected regular increase of average nanoparticle sizes with increasing synthesis time. The separation in size resulting from centrifugation of sample ST-2W is also correctly recorded. The discrepancy with Debye-Scherrer analysis of XRD (001) line is however striking: actually, both estimates are closely linearly correlated, as shown on Figure 16. In what follows, we propose an interpretation of this discrepancy.

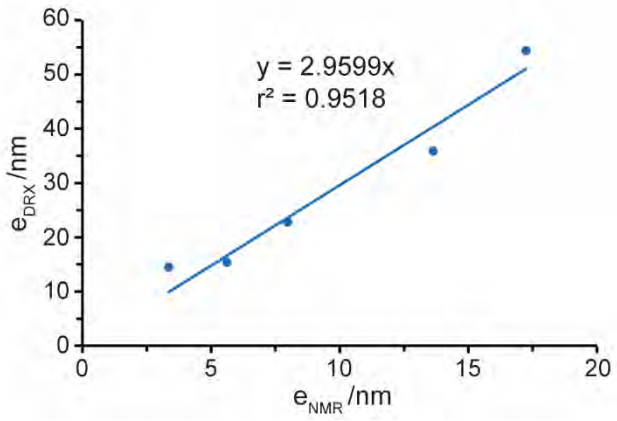


Figure 16. Correlation obtained between e_{XRD} and e_{NMR} for samples ST-2H to ST-1M.

Both NMR and XRD techniques record averages of actual distributions in sizes, but are blind for different ranges of sizes: XRD is blind for the smallest domains of coherence, while NMR becomes blind when surface/volume ratios fall below some thresholds. Signals over noise ratios can be expressed straightforwardly for the detection of talc nanoparticles thickness e along the $\vec{c}$ axis. Indeed, in the NMR case, the exploitable signals $S(e)$ is proportional to I_i^{001}, therefore to $\frac{1}{e}$, while in the XRD case, $S(e)$ is inversely proportional to the (001) line FWHM, therefore proportional to e. Ratios of signals $S(e)$ to noises N can then be expressed as:

$$\frac{S(e)}{N}_{NMR} = \frac{e_M}{e} \quad (19)$$

and:

$$\frac{S(e)}{N}_{XRD} = \frac{e}{e_m} \quad (20)$$

Where e_M and e_m are respectively the maximum thickness detectable by NMR, and the minimum thickness detectable by XRD, which in both cases correspond to $\frac{S(e)}{N} = 1$.

Next, it is well known that nanoparticles sizes are generally distributed according to a Log-normal law.[39,40] Assuming that it is the case for nanotalc prepared according to our synthesis protocol, the real Particle Size Distribution (PSD) can be expressed as function of e as:

$$\wp(e) = \frac{1}{e\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{(\ln e-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (21)$$

Where σ is the standard deviation and μ the mean of $\ln e$. The mean of e in the same unit is expressed by:

$$\langle e\rangle = exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (22)$$

Then, according to the definitions given above, e_{NMR} and e_{XRD} turn out to be respectively the conditional expectations $E[e/e < e_M]$ and $E[e/e > e_m]$ which have the following analytical expressions:

$$e_{NMR}=<e>\frac{\Phi\left[\frac{\ln e_M-\mu-\sigma^2}{\sigma}\right]}{\Phi\left[\frac{\ln e_M-\mu}{\sigma}\right]} \quad (23)$$

$$e_{XRD}=<e>\frac{\Phi\left[\frac{-\ln e_m+\mu+\sigma^2}{\sigma}\right]}{1-\Phi\left[\frac{\ln e_m-\mu}{\sigma}\right]} \quad (24)$$

With Φ the normal cumulative distribution function, expressed by:

$$\Phi(x) = \frac{1}{2}\left[1 + erf\left(\frac{x}{\sqrt{2}}\right)\right] \quad (25)$$

We recover therefore for a Log-normal distributed PSD the proportionality observed on Figure 16.

Moreover, proper estimates of e_M and e_m in the conditions of measurements allow solving the system of equations (23) and (24) for σ and μ against the observed e_{NMR} and e_{XRD}, hence determining the real PSD $\wp(e)$ for each sample. From the analysis of experimental signals to noise ratios, and the independent information provided by BET areas measurements (see below) we have obtained $e_M = 20.3\ nm$ and $e_m = 9.2\ nm$. Table 7 reports the resulting numerical solutions for the various samples investigated, and Figures 17 and 18 the corresponding Log-normal PSDs.

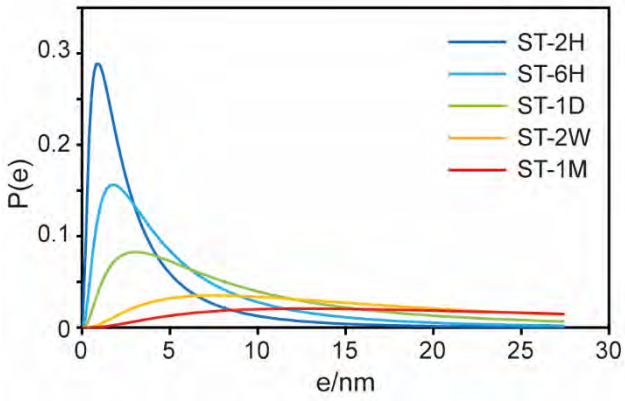


Figure 17. Log-normal Particle Size Distributions corresponding to parameters reported in Table 7 for increasing time of synthesis.

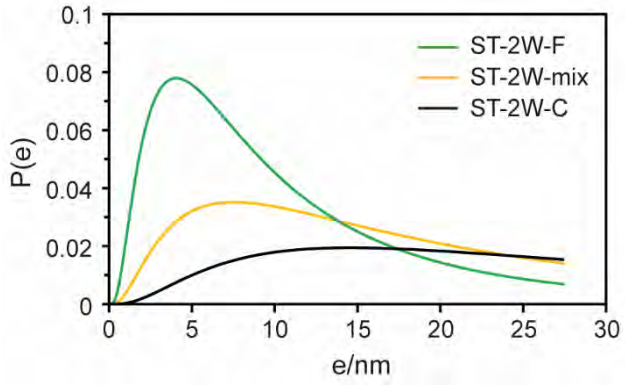


Figure 18. Log-normal Particle Size Distributions corresponding to parameters reported in Table 7 showing the effect of separation by centrifugation.

Table 7. Parameters of Log-Normal Pore Size Distributions Obtained by Solving Numerically Equations (23) and (24) of the Conditional Expectations $E[e/e < e_M]$ and $E[e/e > e_m]$ for $e_M = 18\ nm$, $e_m = 6\ nm$, and the Values of e_{NMR} and e_{XRD} Reported in Table 6. t in hours, all other columns in nm. SAth is the predicted according to equation (26), and SAobs measured surface area in $m^2.g^{-1}$. (*) Reproduced twice at 1 week interval.

sample	t	e_{NMR}	e_{XRD}	σ	μ	⟨e⟩	SAth	SAobs
ST-2H	2	3.35	14.5	0.967	0.821	3.63	232	218
ST-6H	6	5.61	15.4	0.934	1.440	6.53	129	124
ST-1D	24	7.98	22.8	0.980	2.074	12.87	65	74(*)
ST-2W	336	13.63	35.9	0.955	2.932	29.59	28	36
ST-1M	720	17.23	54.4	0.957	3.455	50.02	17	29
ST-2W-F	336	10.69	17.0	0.867	2.152	12.53	67	59
ST-2W-C	336	24.02	55.2	0.923	3.529	52.17	16	26

Inspection of Table 7 reveals that σ and μ and $\langle e \rangle$ evolve continuously with increasing time of synthesis: σ is fluctuating slightly around an average value, while μ increases logarithmically, and $\langle e \rangle$ increases according to a power law (see S8a-b). The centrifugal separation of sample ST-2W into a fine (ST-2W-F) and a coarse (ST-2W-C) fraction results as expected in PSDs and $\langle e \rangle$ "bracketing" that of the initial sample. Finally, e_{NMR} underestimates, and e_{XRD} overestimates $\langle e \rangle$, but the former is a better estimate at short synthesis times, or $\langle e \rangle < 10\ nm$, and the latter a better estimate at long synthesis times or $\langle e \rangle > 20\ nm$.

Since the surface area of a nanotalc particle at equilibrium is inversely proportional to e, the surface area SA of an ensemble of Log-normal distributed nanotalc particles is proportional to the inverse mean of this PSD, i.e.:

$$SA = \frac{\chi}{d} exp\left(-\frac{\sigma^2}{2} - \mu\right) = \frac{\chi}{<e>d} \qquad (26)$$

Where χ is an adimensional shape factor easily deduced from the combination of equations (9) to (14), and d is the bulk density of talc (2.841 g.cm^{-3}). The predicted values of SA are given in the 8th column of Table 7, to be compared to experimental values reported in the last column. Our first estimates for e_m and e_M based on the sole consideration of $S(e)$ to noises N lead us to 6 and 18 nm respectively, but then a systematic deviation by 15% of predicted versus experimental SA was obtained. We decided therefore to use this extra information from BET measurements, and constrained this deviation to be minimal in the numerical solution of equations (24 and (24), allowing e_m and e_M to vary. The final solution led to the slightly corrected values $e_m = 9.2\ nm$ and $e_M = 20.3\ nm$.

Figure 19 presents the parity diagram thus achieved between predicted and experimental SA as listed in Table 6 above. The regression line has a slope of 1.034, and the squared coefficient of correlation is 0.9844, almost undistinguishable from the first bisector.

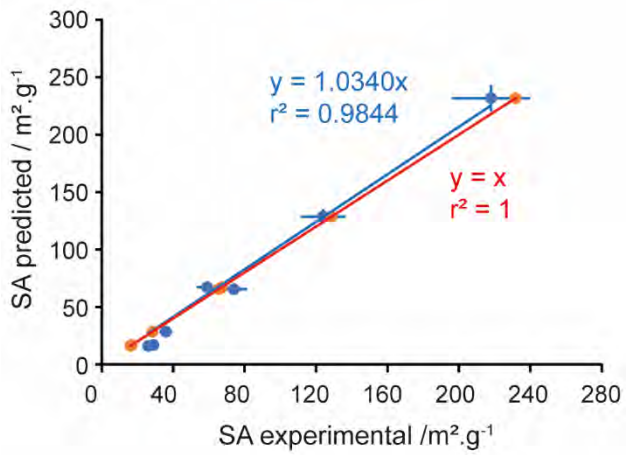


Figure 19. Correlation between predicted surface area from equation (26) and experimental measurements (blue dots and blue line). For the latter, a 10% relative error is assumed as usually expected for BET.

Finally, let us compare these results with the particle sizes determined by DLS: one should bear in mind that DLS actually measures exponential decays of light scattering signals related to diffusion coefficients of scatterers. The latter as interpreted as particle sizes through the Stokes-Einstein equation, however, these sizes are actually hydrodynamic radii, assimilated to radii of gyration. We have computed as function of L_1, L_2 and e the radius of gyration of an equilibrium talc nanoparticle such as represented on Figure 11.

The algorithm is classical, involving the calculation of the moments of inertia I_i for $i = x, y, z$ where x, y, z denote the principal symmetry axes crossing at the center of gravity. Details of this calculation are provided in S9. Moreover, using equations (13) and (14) for a hydrated talc particle at morphology equilibrium we predict:

$$R_H = R_g = 3.443\ e \qquad (27)$$

We provide on Figure 20 the observed linear correlation between the experimental mean hydrodynamic diameters measured by DLS and $<e>$: the slope of 3.71 and coefficient of correlation $R^2 = 0.9572$ indicate an excellent agreement with the theoretical prediction, furnishing a nice proof that individual talc nanoparticles have reached equilibrium morphology with equations (13) and (14) verified within better than 0.5%. Moreover, an analysis of the distributions in numbers of hydrodynamic radii provided by the Laplace-Padé analysis of DLS experiments also restitute the expected Log-normal distributions (see S10).

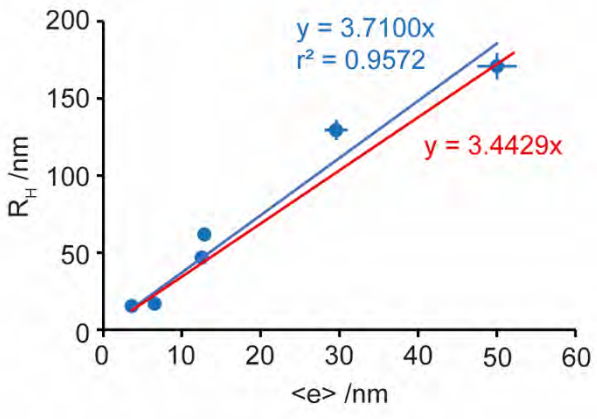


Figure 20. Correlation between the mean R_H obtained by DLS and $< e >$ (in blue) compared to the predicted correlation (in orange) for talc nanoparticles at equilibrium morphology in presence of water.

CONCLUSIONS

Combining experimental characterizations by solid-state multi-nuclear NMR, XRD, DLS, SEM, B.E.T surface area measurement, and first principles (DFT) simulations, we report for a set of talc nanoparticles prepared at iso-conditions and synthesis times varying between 2h and 1 month:

(1) A complete consistent assignation of observed ^{29}Si, ^{1}H, ^{25}Mg and ^{23}Na NMR chemical shifts of synthetic talc nanoparticles based on a strong experimental study coupled with microscopic models of the various surface and bulk configurations.

(2) The identification of surface reactive sites and defective layers which may explain the surprising physico-chemical properties encountered in the nano-sized synthetic talc particles.

(3) The successful decomposition of ^{29}Si chemical shifts profiles in terms of distinct Lorentzian contributions of nuclei at surfaces and in the bulk, reflecting the morphology and average dimensions of nanoparticles at equilibrium morphology in presence of water for each sample.

(4) An identification of the respective windows of sight in nanoparticle sizes determinations by our surface sensitive NMR approach and the Debye-Scherrer analysis of XRD lines.

(5) The reconciliation of PSD and morphology determinations by NMR, XRD and DLS assuming Log-normal distributions in number.

We expect these findings will prove very helpful in the precise control of synthetic talc nanoparticles geometric and physico-chemical properties, with wide range applications in colloid and surface science and technologies. We anticipate moreover fruitful transpositions of our approach to other nanoparticular systems.

EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL SECTIONS

Preparation of a Series of Nano-Sized Talc Samples. All chemical products were purchased from Sigma Aldrich and five nano-sized talc samples were synthetized as followed: 0.1 mole of sodium metasilicate pentahydrate (Na_2SiO_3. $5H_2O$) and 0.075 mole of magnesium acetate tetrahydrate ($(CH_3COO)_2Mg$. $4H_2O$) were dissolved respectively in 80 mL of deionized water (beaker A) and 50 mL of 1N acid acetic (beaker B). 50 g of anhydrous sodium acetate (CH_3COONa) were added in beaker A. The two beakers were then mixed together to form a white precipitate: An amorphous talc precursor. The total volume was completed to 210 mL with deionized water. The crystallization of the talc precursor into pristine talc particles was performed in a stainless steel autoclave under hydrothermal conditions at 300°C, 86 bar for a variable time. The as-produced gel of nano-sized talc particles was then washed 4 times to remove the excess of sodium acetate salts. Each washing consisted in dispersing the talc gel in 700 mL of deionized water, then centrifuging it at 13000 rpm during 30 min and removing the Na-enriched supernatant. Five samples were prepared in this way by tailoring the hydrothermal synthesis duration to vary their crystallinity and particle size. They are referred to as ST-2H, ST-6H, ST-1D, ST-2W and ST-1M for synthetic talcs (ST) of 2 hours, 6 hours, 1 day, 2 weeks and 1 month of synthesis respectively. Noteworthy that another sample prepared in the same conditions than ST-6H was washed only 3 times instead of 4 to increase the proportion of sodium acetate in the sample. It is referred to as ST-AcONa.

Separation of the fine and coarse fractions was achieved by centrifuging a ST gel of 2 weeks of synthesis at 12000 rpm during 1 hour. The centrifugation enabled to separate the particles in relation to their sizes (large particles at the bottom of the pot; small particles on the top). The efficiency of the separation was controlled by XRD and DLS measurements. The fine fraction exhibits a particle size of 47 nm while the coarser one of 473 nm (both determined by DLS, D50 values). The two products were dried at 110°C for analysis and given the names of ST-2W-F and ST-2W-C for the fine and coarse fractions respectively.

X-ray Diffraction Analyses. Diffractograms were recorded on disoriented talc powders using a Bruker D2 Phaser diffractometer operating under the reflection of the $CuK\alpha_{1+2}$ radiation (GET laboratory, Toulouse, France). Measurements were performed over the 0-80°2θ range, with a step size of 0.02°2θ and a count time per step of 0.5 s.

Dynamic Light Scattering Analyses. DLS was used to determine the size of the particles in their colloidal form. Preparation consisted in dispersing 0.5 g of synthetic talc gel in 20 mL of deionized water under magnetic stirring and ultrasounds during 1 min. Measurements were recorded on a Cordouan Technology VASCO-2 at the GET laboratory of Toulouse (France). A statistical analysis was performed on each sample using the multi-acquisition mode of the NanoQ software of VASCO to get information on their size dispersion. All of the samples were measured 20 times during 60 s (for ST-2H,

ST-6H and ST-1D) or 120 s (for ST-2W and ST-1M). The correlogram acquisitions were processed by the Padé-Laplace inversion algorithm.

Solid-State NMR. ^{1}H and ^{29}Si direct polarization solid-state NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III 400 MHz spectrometer in a static field of 9.4 T (LCC laboratory, Toulouse, France). All chemical shifts are relative to tetramethylsilane (TMS). Measurements were performed on synthetic talc powders in ZrO_2 rotors. The ^{1}H NMR experiments were obtained using a 1.3 mm probe operating at 399.6 MHz and the rotors were spun at 45 kHz to attenuate the dipolar coupling effects. The spectra were recorded using a small flip angle of 30° (RF impulsion of 1.15 µs), with 8 accumulations and a recycle delay of 5 s. The ^{29}Si NMR experiments were obtained using a 4 mm probe operating at 79.39 MHz. Rotors were spun at 8 kHz and the spectra were recorded under high-power proton decoupling conditions using a small flip angle of 30° (RF impulsion of 3 µs), with 960 accumulations and a recycle delay of 60 s.

^{23}Na direct polarization and two dimensions (2D) experiments were obtained using a Bruker Avance spectrometer operating in a static field of 11.7 T (LRS, Paris, France). The resonance frequency of ^{1}H, ^{23}Na, ^{13}C and ^{29}Si were 500.16, 132.30, 125.77 and 99.36 MHz, respectively. A Bruker 4 mm standard and triple channels MAS probes were used to perform all the experiments at a spinning speed of 12.5 kHz. The ^{1}H, ^{23}Na, ^{13}C and ^{29}Si chemical shifts were referenced to external standards of TMS, NaCl aqueous solution (1M), adamantane and TMS, respectively. ^{23}Na direct polarization MAS NMR spectra were recorded by small-flip-angle technique with a pulse of 1 µs ($\pi/8$), 3 s for the recycle delay and 1024 accumulations.

The 2D $\{^{1}H\}$ - ^{13}C HETCOR (HETeronuclear CORrelation) MAS NMR spectra with CP polarization transfer were acquired with 3.5 µs for proton 90° pulse duration, a contact time and recycle delay of 2 ms and 2 s, respectively. We used 48 t_1 increments of 80 µs for F1 dimension acquisition and 2048 scans. The $\{^{1}H\}$ - ^{29}Si HETCOR MAS NMR spectra with CP polarization transfer were acquired with 3.3 µs for proton 90° pulse duration, a contact time and recycle delay of 3 ms and 2 s, respectively. We used 160 t_1 increments of 40 µs for F1 dimension acquisition and 640 scans.

The 2D $\{^{29}Si\}$ - ^{23}Na D-HMQC (Dipolar-Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence) MAS NMR experiments were obtained with rf nutation frequencies of 8 and 25 kHz for ^{23}Na and ^{29}Si, respectively. $SR4_1^2$ was used as the recoupling sequence to re-introduce ^{23}Na-^{29}Si dipolar interaction with a rf field strength of 25 kHz (=2*νrot) during 2880 µs. Spectra result from averaging 12000 transients for each of 66 t_1 increments with t_1= 25 µs and a recycle delay of 0.25 s.

The 2D $\{^{1}H\}$ - ^{23}Na D-HMQC MAS NMR experiments were obtained with rf nutation frequencies of 8 and 80 kHz for ^{23}Na and ^{1}H, respectively. $SR4_1^2$ was used as the recoupling sequence to re-introduce ^{23}Na-^{1}H dipolar interaction with a rf field strength of 25 kHz (=2*νrot) during 1440 µs.

Spectra result from averaging 6144 transients for each of 50 t_1 increments with t_1= 50µs and a recycle delay of 0.25 s.

Density Functional Theory calculations. DFT calculations were performed through the MAPS interface.[41] The bulk talc structure was recovered as file 9008040.cif[42] from the Crystallography Open Database.[43] Total energy calculations were performed with the VASP version 5.4.1 software[44] within the density functional theory, using projected augmented wavefunctions, the PBE functional[45] in the generalized gradient approximation and periodic boundary conditions. Atomic positions, and eventually unit-cell parameters, were optimized in order to minimize the total energy within the approximation chosen for the various atomistic models considered, taking advantage of symmetries. In all simulations, an energy cutoff of 400 eV was fixed for the planewave basis set. SCF cycles were converged to 10^{-4} eV, and ionic relaxation to 5.10^{-2} eV.Å^{-1}. Van der Waals corrections to the total energy were applied according to the zero damping DFT-D3 method of Grimme.[46] Brillouin zone sampling was performed according to the automatic generation scheme implemented in VASP, or limited to the gamma point for the larger unit-cells. NMR chemical shifts tensors were computed for previously relaxed models according to the linear response method.[47,48] Isotropic chemical shifts δ for ^{1}H, ^{29}Si, ^{23}Na and ^{25}Mg nuclei were predicted from calculated on site shielding constants σ using the linear correlations obtained with respect to experimental references. Calculated absolute isotropic shielding constants including G=0 contributions for valence and core electrons were systematically considered for these calibrations.

AUTHORS CONTRIBUTIONS

MP prepared and characterized the samples by NMR, XRD, SEM, DLS, and drafted the report. HT designed and performed all DFT simulations and theoretical calculations. YM, VH and MP performed together the 2D NMR characterizations and interpretations of raw NMR datas. ESG and GL measured the BET areas. MJ initiated the LRS/GET/LAMS collaboration, FM and HLP organized and planned the collaboration. PM helped the interpretation of the results. All authors were involved in numerous meetings which drove this research and allowed in depth discussions of intermediate results. All authors reviewed and discussed the final version submitted.

ACKNOWLEDGMENT

This work was partially supported by French state funds managed by the ANR within the Investissements d'Avenir programme under reference ANR-11-IDEX-0004-02, and more specifically within the framework of the Cluster of Excellence MATISSE led by Sorbonne Universités. We also thank Yannick Coppel from the Laboratoire de Chimie de Coordination of Toulouse (France) for recording the ^{1}H and ^{29}Si DP-MAS NMR spectra.

SUPPORTING INFORMATION DESCRIPTION

- S1. SEM images of the nano-sized talc samples with increasing crystallinity.
- S2. DLS size distribution of the series of the nano-sized synthetic talc samples in number.
- S3. Example of deconvolution of a ^{1}H DP MAS-NMR.
- S4. Slab model for the fully hydrated (130) talc edge
- S5. Slab model for the fully hydrated (100) talc edge
- S6. ^{1}H DQ-SQ PC7 spectrum of ST-6H.
- S7. Decompositions of ^{29}Si NMR chemical shifts profiles.
- S8. (a) Variation of the mean talc nanoparticle thickness with synthesis time and (b) variation of σ, the standard deviation of Ln(e) with synthesis time.
- S9. Calculation of the hydrodynamic radius of a talc nanocrystallite at equilibrium morphology
- S10. Example of Log-normal distributions fitting DLS data

REFERENCES

(1) Waychunas, G. A.; Zhang, H. Structure, Chemistry, and Properties of Mineral Nanoparticles. *Elements* **2008**, *4* (6), 381–387. https://doi.org/10.2113/gselements.4.6.381.

(2) Hochella, M. F.; Lower, S. K.; Maurice, P. A.; Penn, R. L.; Sahai, N.; Sparks, D. L.; Twining, B. S. Nanominerals, Mineral Nanoparticles, and Earth Systems. *Science* **2008**, *319* (5870), 1631–1635. https://doi.org/10.1126/science.1141134.

(3) Caraballo, M. A.; Michel, F. M.; Hochella, M. F. The Rapid Expansion of Environmental Mineralogy in Unconventional Ways: Beyond the Accepted Definition of a Mineral, the Latest Technology, and Using Nature as Our Guide. *Am. Mineral.* **2015**, *100* (1), 14–25. https://doi.org/10.2138/am-2015-4749.

(4) Madden, A. S.; Hochella, M. F. A Test of Geochemical Reactivity as a Function of Mineral Size: Manganese Oxidation Promoted by Hematite Nanoparticles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, *69* (2), 389–398. https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.06.035.

(5) Anschutz, A. J. Reduction of Crystalline Iron(III) Oxyhydroxides Using Hydroquinone: Influence of Phase and Particle Size. *Geochem. Trans.* **2005**, *6* (3), 60. https://doi.org/10.1063/1.2037887.

(6) Madden, A. S.; Hochella, M. F.; Luxton, T. P. Insights for Size-Dependent Reactivity of Hematite Nanomineral Surfaces through Cu2+ Sorption. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70* (16), 4095–4104. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1366.

(7) Hochella, M. F. Nanogeoscience: From Origins to Cutting-Edge Applications. *Elements* **2008**, *4* (6), 373–379. https://doi.org/10.2113/gselements.4.6.373.

(8) Aymonier, C.; Fery-Forgues, S.; Le Roux, C.; Martin, F.; Micoud, P.; Poirier, M. Photoluminescent hybrid organic/inorganic materials and method for preparing same. WO 2018/138153 A2, August 2, 2018.

(9) Aymonier, C.; Fery-Forgues, S.; Le Roux, C.; Martin, F.; Micoud, P.; Poirier, M. Coloured organic/inorganic hybrid materials and method for preparing same. WO 2018/138148 A1, August 2, 2018.

(10) Dumas, A.; Martin, F.; Le Roux, C.; Micoud, P.; Petit, S.; Ferrage, E.; Brendlé, J.; Grauby, O.; Greenhill-Hooper, M. Phyllosilicates Synthesis: A Way of Accessing Edges Contributions in NMR and FTIR Spectroscopies. Example of Synthetic Talc. *Phys. Chem. Miner.* **2013**, *40* (4), 361–373. https://doi.org/10.1007/s00269-013-0577-5.

(11) Dumas, A.; Claverie, M.; Slostowski, C.; Aubert, G.; Careme, C.; Le Roux, C.; Micoud, P.; Martin, F.; Aymonier, C. Fast-Geomimicking Using Chemistry in Supercritical Water. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (34), 9868–9871. https://doi.org/10.1002/anie.201604096.

(12) Dias, G.; Prado, M.; Ligabue, R.; Poirier, M.; Le Roux, C.; Micoud, P.; Martin, F.; Einloft, S. Hybrid Pu/Synthetic Talc/Organic Clay Ternary Nanocomposites: Thermal, Mechanical and Morphological Properties. *Polym. Polym. Compos.* **2018**, *26* (2), 127.

(13) Dias, G.; Prado, M.; Ligabue, R.; Poirier, M.; Le Roux, C.; Martin, F.; Fery-Forgues, S.; Einloft, S. Synthetic Talc as a New Platform for Producing Fluorescent Clay Polyurethane Nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **2018**, *158*, 37–45. https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.012.

(14) Yousfi, M.; Livi, S.; Dumas, A.; Le Roux, C.; Crépin-Leblond, J.; Greenhill-Hooper, M.; Duchet-Rumeau, J. Use of New Synthetic Talc as Reinforcing Nanofillers for Polypropylene and Polyamide 6 Systems: Thermal and Mechanical Properties. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *403*, 29–42. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.04.019.

(15) Yousfi, M.; Livi, S.; Dumas, A.; Crépin-Leblond, J.; Greenhill-Hooper, M.; Duchet-Rumeau, J. Compatibilization of Polypropylene/Polyamide 6 Blends Using New Synthetic Nanosized Talc Fillers: Morphology, Thermal, and Mechanical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (13), n/a-n/a. https://doi.org/10.1002/app.40453.

(16) Yousfi, M.; Livi, S.; Dumas, A.; Crépin-Leblond, J.; Greenhill-Hooper, M.; Duchet-Rumeau, J. Ionic Compatibilization of Polypropylene/Polyamide 6 Blends Using an Ionic Liquids/Nanotalc Filler Combination: Morphology, Thermal and Mechanical Properties. *RSC Adv.* **2015**, *5* (57), 46197–46205. https://doi.org/10.1039/C5RA00816F.

(17) Claverie, M.; Dumas, A.; Carême, C.; Poirier, M.; Le Roux, C.; Micoud, P.; Martin, F.; Aymonier, C. Synthetic Talc and Talc-Like Structures: Preparation, Features and Applications. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24* (3), 519–542. https://doi.org/10.1002/chem.201702763.

(18) Martin, F.; Ferrage, E.; Petit, S.; de Parseval, P.; Delmotte, L.; Ferret, J.; Arseguel, D.; Salvi, S. Fine-Probing the Crystal-Chemistry of Talc by MAS-NMR Spectroscopy. *Eur. J. Mineral.* **2006**, *18* (5), 641–651. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0641.

(19) Oldfield, E.; Kinsey, R. A.; Smith, K. A.; Nichols, J. A.; Kirkpatrick, R. J. High-Resolution NMR of Inorganic Solids. Influence of Magnetic Centers on Magic-Angle Sample-Spinning Lineshapes in Some Natural Aluminosilicates. *J. Magn. Reson. 1969* **1983**, *51* (2), 325–329.

(20) Thompson, J. G. 29Si and 27Al Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of 2: 1 Clay Minerals. *Clay Miner.* **1984**, *19*, 229–236.

(21) Morris, H. D.; Bank, S.; Ellis, P. D. Aluminum-27 NMR Spectroscopy of Iron-Bearing Montmorillonite Clays. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (7), 3121–3129. https://doi.org/10.1021/j100370a069.

(22) Dumas, A. Elaboration de Nouveaux Procédés de Synthèse et Caractérisation de Talcs Sub-Microniques: De La Recherche Fondamentale Vers Des Applications Industrielles. PhD Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.

(23) Brindley, G.; Brown, G. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, Mineralogical Society.; London, 1980; Vol. 5.

(24) d'Espinose de la Caillerie, J.-B.; Aimeur, M. R.; Kortobi, Y. E.; Legrand, A. P. Water Adsorption on Pyrogenic Silica Followed By1H MAS NMR. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *194* (2), 434–439. https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5126.

(25) Trébosc, J.; Wiench, J. W.; Huh, S.; Lin, V. S.-Y.; Pruski, M. Solid-State NMR Study of MCM-41-Type Mesoporous Silica Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (9), 3057–3068. https://doi.org/10.1021/ja043567e.

(26) Lippmaa, E.; Maegi, M. +; Samoson, A.; Engelhardt, G.; Grimmer, A. R. Structural Studies of Silicates by Solid-State High-Resolution Silicon-29 NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (15), 4889–4893.

(27) Sanz, J.; Serratosa, J. M. Silicon-29 and Aluminum-27 High-Resolution MAS-NMR Spectra of Phyllosilicates. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (17), 4790–4793.

(28) Tateyama, H.; Nishimura, S.; Tsunematsu, K.; Jinnai, K.; Adachi, Y.; Kimura, M. Synthesis of Expandable Fluorine Mica from Talc. *Clays Clay Miner.* **1992**, *40* (2), 180–185.

(29) Mägi, M.; Lippmaa, E.; Samoson, A. Solid-State High-Resolution Silicon-29 Chemical Shifts in Silicates. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1518–1522.

(30) Cattaneo, A. S.; Bracco, S.; Comotti, A.; Galimberti, M.; Sozzani, P.; Eckert, H. Structural Characterization of Pristine and Modified Fluoromica Using Multinuclear Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (25), 12517–12529. https://doi.org/10.1021/jp2020676.

(31) Freude, D.; Haase, J. Quadrupole Effects in Solid-State Nuclear Magnetic Resonance. In *Special Applications*; Pfeifer, H., Barker, P., Eds.; Diehl, P., Fluck, E., Günther, H., Kosfeld, R., Seelig, J., Series Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1993; Vol. 29, pp 1–90. https://doi.org/10.1007/978-3-642-50046-6_1.

(32) Freude, D.; Haase, J. Quadrupole Effects in Solid-State NMR, Basic Principles and Experimental Techniques for Nuclei with Half-Integer Spins. *Wwwquad-Nmrde* **2013**.

(33) Rakić, S.; Kahlenberg, V.; Weidenthaler, C.; Zibrowius, B. Structural Characterization of High-Pressure C-Na2Si2O5 by Single-Crystal Diffraction and 29Si MAS NMR. *Phys. Chem. Miner.* **2002**, *29*, 477–484. https://doi.org/10.1007/s00269-002-0259-1.

(34) Cho, H.; Felmy, A. R.; Craciun, R.; Keenum, J. P.; Shah, N.; Dixon, D. A. Solution State Structure Determination of Silicate Oligomers by ^{29} Si NMR Spectroscopy and Molecular Modeling. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (7), 2324–2335. https://doi.org/10.1021/ja0559202.

(35) Kobera, L.; Slavík, R.; Kolousek, D.; Urbanová, M.; Kotek, J.; Brus, J. Structural Stability of Aluminosilicate Inorganic Polymers: Influence of the Preparation Procedure. *Ceram.-Silik.* **2011**, *55* (4), 343–354.

(36) Yuan, J.; Yang, J.; Ma, H.; Liu, C.; Zhao, C. Hydrothermal Synthesis of Analcime and Hydroxycancrinite from K-Feldspar in Na 2 SiO 3 Solution: Characterization and Reaction Mechanism. *RSC Adv.* **2016**, *6* (59), 54503–54509.

(37) Blanchard, M.; Méheut, M.; Delon, L.; Poirier, M.; Micoud, P.; Le Roux, C.; Martin, F. Infrared Spectroscopic Study of the Synthetic Mg–Ni Talc Series. *Phys. Chem. Miner.* **2018**, *45* (9), 843–854. https://doi.org/10.1007/s00269-018-0966-x.

(38) Henry, C. R. Morphology of Supported Nanoparticles. *Prog. Surf. Sci.* **2005**, *80* (3–4), 92–116. https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.004.

(39) Granqvist, C. G.; Buhrman, R. A. Ultrafine Metal Particles. *J. Appl. Phys.* **1976**, *47* (5), 2200–2219.

(40) Datye, A. K.; Xu, Q.; Kharas, K. C.; McCarty, J. M. Particle Size Distributions in Heterogeneous Catalysts: What Do They Tell Us about the Sintering Mechanism? *Catal. Today* **2006**, *111* (1–2), 59–67. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.013.

(41) The MAPS Platform from SCIENOMICS (Http://Www.Scienomics.Com) Was Provided to LRS According to Its Participation to the Scienomics Group of Scientific Excellence (SGSE).

(42) Gruner, J. W. The Crystal Structures of Talc and Pyrophyllite Locality: Hardford County, Maryland, USA. *Z. Krist.* **1934**, *88*, 412–419.

(43) Gražulis, S.; Chateigner, D.; Downs, R. T.; Yokochi, A. F. T.; Quirós, M.; Lutterotti, L.; Manakova, E.; Butkus, J.; Moeck, P.; Le Bail, A. Crystallography Open Database – an Open-

Access Collection of Crystal Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (4), 726–729. https://doi.org/10.1107/S0021889809016690.

(44) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (16), 11169.

(45) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.

(46) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate *Ab Initio* Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104. https://doi.org/10.1063/1.3382344.

(47) Pickard, C. J.; Mauri, F. All-Electron Magnetic Response with Pseudopotentials: NMR Chemical Shifts. *Phys. Rev. B* **2001**, *63* (24). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.245101.

(48) Yates, J. R.; Pickard, C. J.; Mauri, F. Calculation of NMR Chemical Shifts for Extended Systems Using Ultrasoft Pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (2). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.024401.

(49) Toulhoat, H.; Lin, L.; Brouri, D.; Krafft, J.M.; Millot, Y.; Laugel, G.; Lauron-Pernot, H. Nanosized layered TOT magnesium-silicates: equilibrium morphologies and surface speciation, a computational and experimental study, Submitted, **2019**.

III. ANALYSES COMPLEMENTAIRES

Cette partie a pour objectif de présenter des résultats complémentaires ayant été acquis pendant ou après à la rédaction de l'article. Ces résultats concernent trois analyses principales, à savoir :

- l'enregistrement d'un spectre RMN ^{1}H à haut champ magnétique (700 MHz au lieu de 400 MHz), pour obtenir un spectre RMN ^{1}H encore mieux résolu ;
- l'enregistrement de spectres RMN ^{1}H et ^{29}Si obtenus sur des talcs synthétiques ayant subi différents traitements post-synthèses (calcination, lavage, pH) ;
- l'enregistrement de spectres RMN ^{25}Mg sur des talcs synthétiques présentant différents temps de synthèse (série identique à celle de l'article de Poirier *et al.*, 2019).

Il faut noter que les résultats qui suivent sont purement descriptifs car d'autres analyses devront vraisemblablement être effectuées pour proposer des interprétations pertinentes.

3.1. Influence du champ magnétique en RMN ^{1}H

Afin d'améliorer un peu plus la résolution du spectre RMN ^{1}H du talc synthétique, une analyse RMN ^{1}H a été effectuée sur l'échantillon 'TS – standard', en augmentant le champ principal de 400 MHz (comme utilisé jusqu'à présent) à 700 MHz, tout en gardant une vitesse de rotation MAS élevée à 40 kHz. Pour rappel, cet échantillon a été lavé 4 fois afin d'éliminer toutes traces d'acétate de sodium résiduelles. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure 7 ci-dessous, et est comparé à celui obtenu sur le même échantillon mais avec un champ principal de 400 MHz et une vitesse de rotation de 45 kHz.

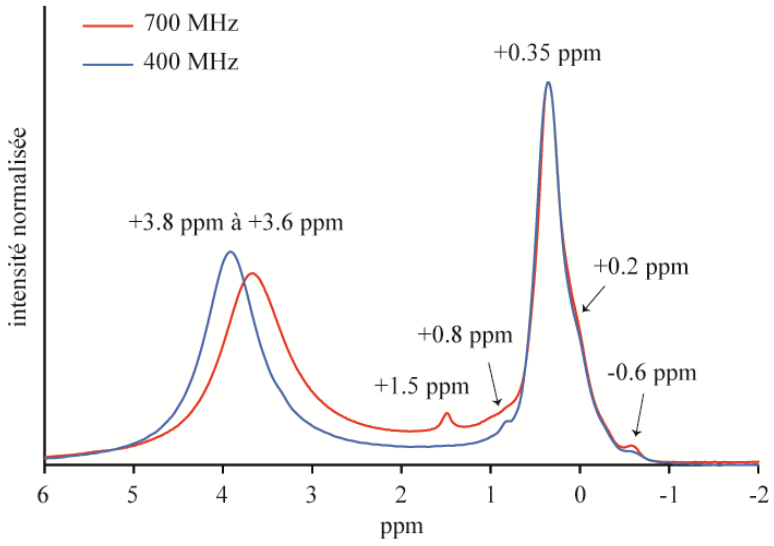


Figure 7 : Influence du champ magnétique principal B_0 sur le spectre RMN ^{1}H de l'échantillon 'TS – standard'.

D'après les résultats obtenus, le spectre RMN ^{1}H de l'échantillon de talc synthétique enregistré à haut champ et haute vitesse MAS met en avant les phénomènes suivants :

- une faible atténuation et un décalage de la raie des espèces contenant de l'eau (eau adsorbée, eau structurale, groupements $Mg(OH)_2$ de bordure), qui se décale de +3.8 ppm à +3.6 ppm ;
- l'apparition d'une contribution à +1.5 ppm qui n'était pas observée sur le spectre à 400 MHz. Cela signifie donc que (i) soit la portion de matière analysée est ici plus riche en acétate de Na que celle de l'analyse à 400 MHz, ce qui expliquerait l'apparition de la raie à +1.5 ppm ; (ii) soit l'utilisation d'un haut champ met à jour les groupements 'SiOH' de bordure qui ont jusqu'à présent été soupçonnés mais difficilement observés ;
- aucune perturbation des groupements 'OH structuraux' des feuillets normaux (+0.35 ppm) et défectueux (+0.2 ppm, -0.2 ppm et -0.6 ppm). L'analyse à haut champ n'a donc pas permis de séparer davantage les raies, ce qui signifie que les largeurs observées sont dues à l'échantillon lui-même et non pas à des paramètres analytiques externes.
-

3.2. Influence de la calcination

Les toutes premières investigations menées sur le spectre RMN ^{1}H du talc synthétique ont mis en évidence que l'acétate de Na influençait fortement certaines des contributions observées, du fait de la disparition de la raie à +1.8 ppm et de l'atténuation de la raie à +0.2 ppm. Face à ce constat, nous avons voulu savoir à quoi ressembleraient les spectres RMN ^{1}H, ^{29}Si et ^{23}Na d'un talc synthétique ne contenant plus aucune trace d'acétate de Na, et c'est pourquoi des expériences de calcination ont été entreprises sur le matériau.

Pour ce faire, un échantillon de talc synthétique élaboré à 300°C, 86 bars, pendant 6 heures, lavé 3 fois, a été calciné pendant 5 heures à 450 °C afin d'éliminer/de dégrader tous les sels d'acétate de Na dans l'échantillon. Cet échantillon sera appelé 'TS – calcination'. Des analyses RMN ^{1}H, ^{29}Si et ^{23}Na ont alors été enregistrées avant et après calcination afin de comparer les résultats.

a. RMN ^{1}H

Les résultats obtenus par spectroscopie RMN ^{1}H sur l'échantillon 'TS – calcination' sont présentés sur la Figure 8 ci-dessous.

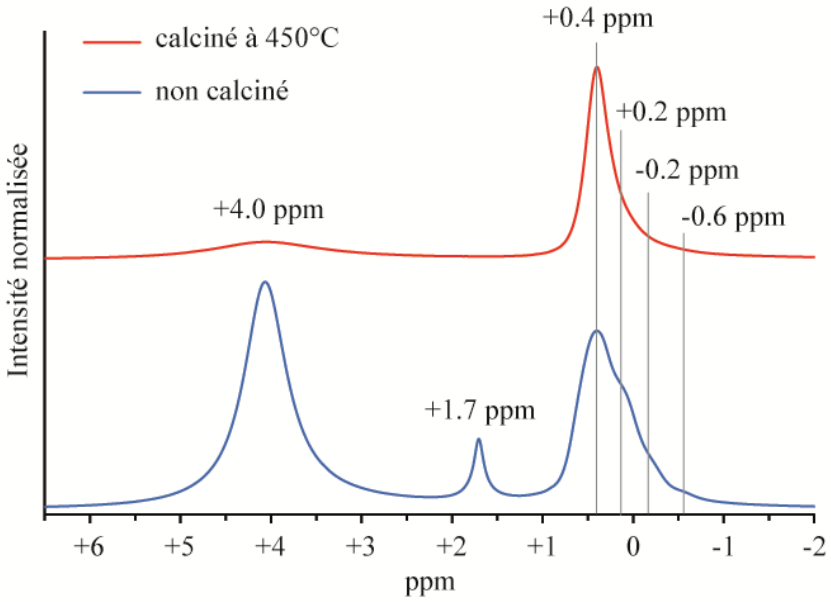


Figure 8 : Influence de la calcination sur le spectre RMN ^{1}H de l'échantillon 'TS – calcination' (vitesse MAS : 45 kHz).

D'après les résultats obtenus, la calcination permet bel et bien d'éliminer/de décomposer les sels d'acétate de sodium du fait de la disparition de la raie localisée à +1.7 ppm. Cette disparition s'accompagne également d'une diminution des contributions des feuillets défectueux à +0.2 ppm, -0.2 ppm et -0.6 ppm, qui aboutit à un affinement général du signal. La raie des espèces contenant de l'eau, localisée à +4.0 ppm, présente quant à elle une diminution importante qui ne se décale pas vers les basses fréquences contrairement aux autres analyses réalisées jusqu'à présent.

b. RMN ^{29}Si

Les résultats obtenus en RMN ^{29}Si sont présentés sur la Figure 9. D'après ces résultats, la calcination (i.e. les sels d'acétate de Na) influence principalement les environnements Q^3 des feuillets défectueux, car ce signal diminue fortement en intensité par rapport à l'échantillon de référence non calciné. Les environnements Q^3 des feuillets normaux, et les environnements Q^2 de bordure, ne sont quant à eux pas ou très peu impactés par l'élimination des sels d'acétate de Na, car leur signal reste stable avec ou sans traitement.

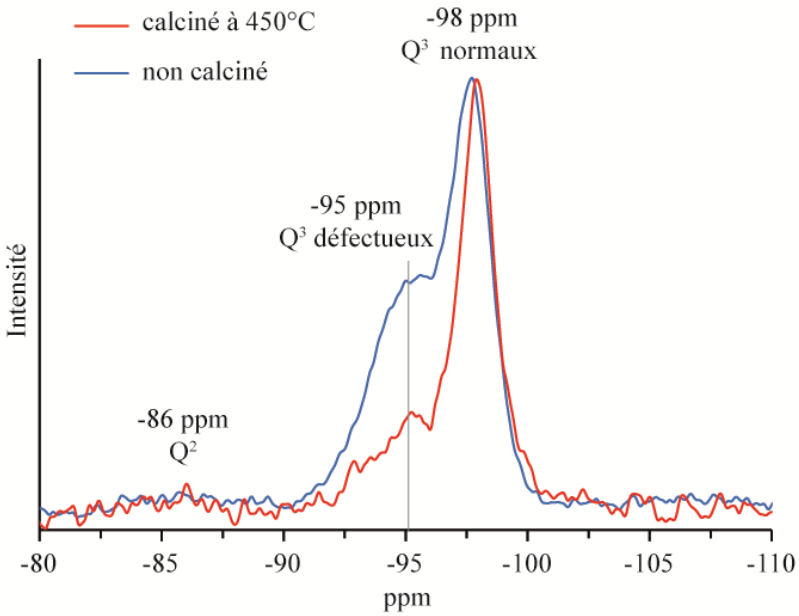


Figure 9 : Influence de la calcination sur le spectre RMN ^{29}Si de l'échantillon 'TS – calcination' (vitesse MAS : 8 kHz).

c. RMN ^{23}Na

Pour finir, les analyses RMN ^{23}Na effectuées sur l'échantillon 'TS-calcination' sont présentées sur la Figure 10 ci-dessous.

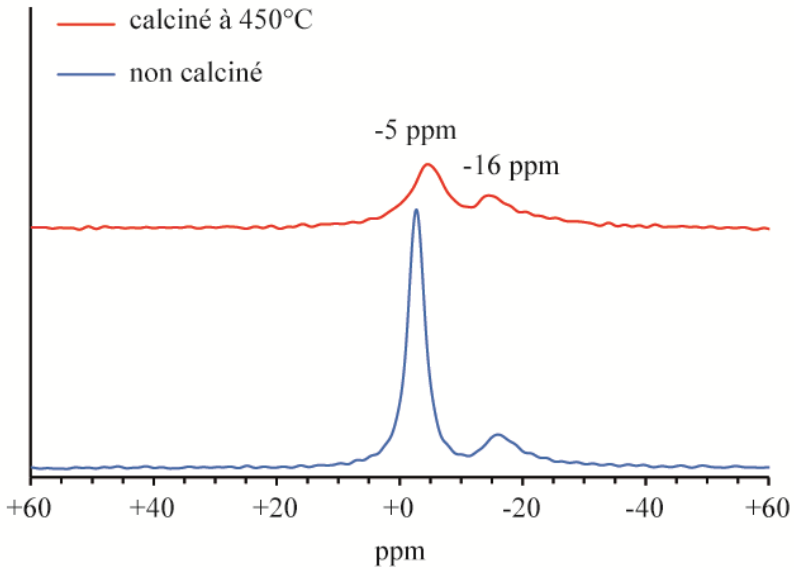


Figure 10 : Influence de la calcination sur le spectre RMN ^{23}Na de l'échantillon 'TS – calcination' (vitesse MAS : 12.5 kHz).

D'après les résultats, l'élimination des sels d'acétate de Na impacte fortement la raie localisée à -5 ppm, puisque celle-ci diminue fortement en intensité, et se décale vers les basses fréquences de -3

ppm à -5 ppm. La raie située à -16 ppm n'est quant à elle pas du tout impactée par le procédé de calcination.

Aux vues des résultats, il apparaît donc que la raie située à '-5 ppm' se compose en réalité de deux contributions, l'une provenant de résidus d'acétate de Na présents au sein de l'échantillon (pouvant être éliminée par calcination), et l'autre provenant d'ions Na^+ non éliminés lors du processus de chauffe. D'après l'article soumis au Journal of Physical Chemistry, ces derniers correspondraient alors à des ions compensateurs de charge, compensant une substitution de Mg^{2+} par un Na^+ en couche octaédrique.

3.3. Influence du lavage

Dans une optique similaire à la précédente, des analyses RMN ^1H, ^{29}Si et ^{23}Na ont été réalisées sur une série d'échantillons de talc synthétique présentant différents degrés de lavage, afin d'observer l'évolution des signaux ^1H, ^{29}Si et ^{23}Na, lorsque la teneur en acétate de Na diminue (i.e. lorsque le nombre de lavages augmente).

Pour ce faire, un gel de talc synthétique non lavé, élaboré à 300°C, 86 bars pendant 6 heures, a été choisi comme produit de départ, puis une partie du gel a été récupérée entre chaque épisode de lavage (jusqu'à 5 lavages effectués) pour obtenir une série de moins en moins concentrée en acétate de Na. Les échantillons ainsi obtenus sont appelés 'TS – *x* lavages', ou *x* représente le nombre de lavages effectué sur l'échantillon. Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans les parties ci-dessous.

a. RMN ^1H

En spectroscopie RMN ^1H, les résultats obtenus sur la série d'échantillons sont présentés sur la Figure 11.

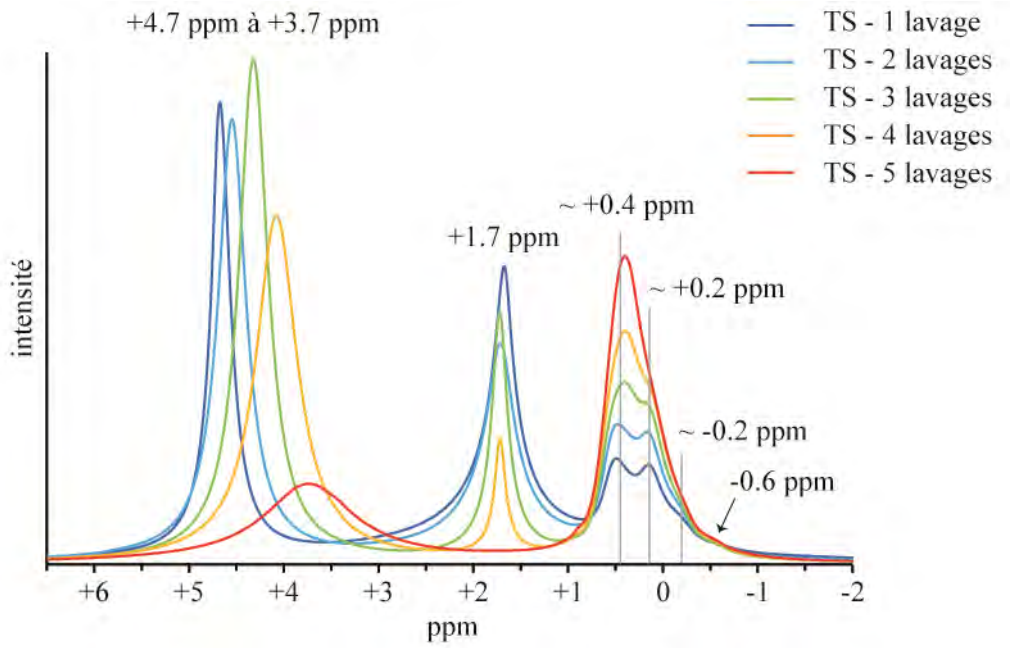


Figure 11 : Influence du lavage sur le spectre RMN ^{1}H de la série 'TS – x lavages' (vitesse MAS : 45 kHz).

Ces résultats montrent trois phénomènes principaux :

- la raie des espèces contenant de l'eau (eau adsorbée, eau structurale, $Mg(OH)_2$ de bordure) diminue en intensité et se décale progressivement de +4.7 ppm à +3.7 ppm, lorsque le nombre de lavages augmente (i.e. lorsque la teneur en acétate de Na diminue). D'après d'Espinose de la Caillerie *et al.*, 1997, ce phénomène est lié à une diminution du contenu en eau dans les échantillons ;
- la raie de l'acétate de Na, située à +1.7 ppm, diminue progressivement en intensité puis disparaît complètement du spectre RMN ^{1}H, lorsque le nombre de lavages augmente dans le matériau. A noter que cette disparition ne se produit ici qu'à partir du 5ème lavage, tandis qu'elle avait été observée dès 4 lavages dans les expériences précédentes (cf Partie I.1.3. et article Journal of Physical Chemistry) ;
- la raie des groupements 'OH structuraux' des feuillets normaux (+0.4 ppm) est peu influencée par le nombre de lavages ; tandis que celles observées sur les feuillets défectueux (+0.2 ppm, -0.2ppm) diminuent progressivement lorsque la teneur en acétate de Na diminue (à l'exception de la raie à -0.6 ppm). Ce phénomène pourrait donc indiquer que les sels d'acétate de Na exacerbent « fictivement » les contributions des feuillets défectueux, du fait de leur position à l'interface avec le milieu extérieur, qui permet de nombreuses interactions.

b. RMN ^{29}Si

Les analyses enregistrées en RMN ^{29}Si sur cette même série sont présentées sur la Figure 12.

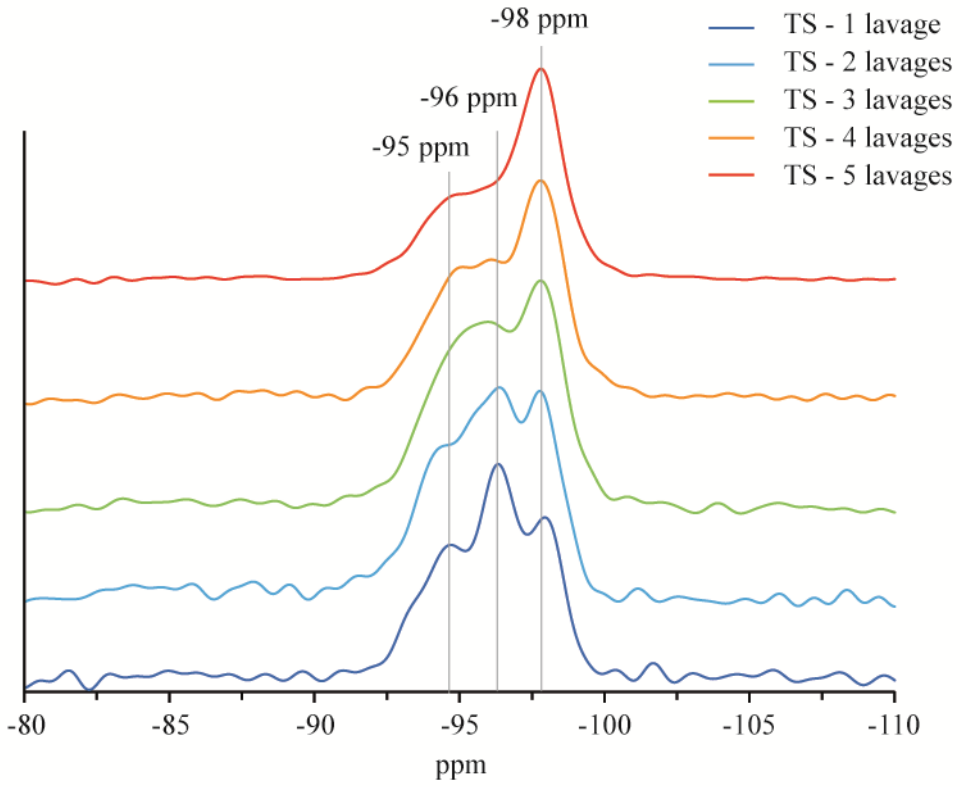


Figure 12 : Influence du lavage sur le spectre RMN 29Si de la série 'TS – x lavages' (vitesse MAS : 8 kHz).

Les résultats obtenus montrent que le spectre RMN ^{29}Si du talc synthétique se compose au minimum de trois contributions, localisées à -95 ppm (Q^3 des feuillets défectueux), -96 ppm (origine inconnue) et -98 ppm (Q^3 des feuillets normaux). Ces contributions sont particulièrement bien visibles sur le spectre RMN ^{29}Si de l'échantillon 'TS – 1 lavage', c'est-à-dire sur l'échantillon le moins bien lavé. Il est important de noter ici que l'acétate de Na ne contient aucun noyau ^{29}Si dans sa structure, et que de ce fait, les variations d'intensité/d'aire qui sont observées sur le spectre RMN ^{29}Si sont probablement liées à des interactions entre l'acétate de Na et le talc synthétique, et non pas à des résidus d'acétate de Na *isolés*, comme c'était le cas pour la raie à +1.8 ppm en RMN ^{1}H.

Les résultats montrent également que l'augmentation du nombre de lavages dans la série entraîne une diminution conjointe des contributions localisées à -95 ppm (Q^3 des feuillets défectueux) et -96 ppm (origine inconnue) lorsque la teneur en acétate de Na diminue. Ceci tend donc à indiquer que les groupements chimiques étant à l'origine de la contribution à -96 ppm, se localisent probablement à l'interface externe des particules de talc synthétique, comme cela est le cas pour la raie à -95 ppm. A l'inverse, la contribution située à -98 ppm (Q^3 des feuillets normaux) n'est pas du tout influencée par la

teneur en acétate de Na, ce qui confirme la position de ces groupements chimiques dans le bulk des particules de talc synthétique.

Pour finir, il est intéressant de noter que l'évolution des contributions à -95 ppm et -96 ppm semble identique à celle observée en RMN ^{1}H, sur les contributions à +0.2 ppm et -0.2 ppm (OH structuraux des feuillets défectueux). Aux vues de ces résultats, il apparaît donc que la position *externe* des feuillets défectueux joue un rôle primordial sur l'intensité/l'aire des raies observées. L'acétate de Na semble ainsi exacerber « fictivement » ces contributions du fait de son interaction avec ces groupements.

c. RMN ^{23}Na

Pour finir, les analyses RMN ^{23}Na effectuées sur la série 'TS – *x* lavages' sont présentées sur la Figure 13 ci-dessous.

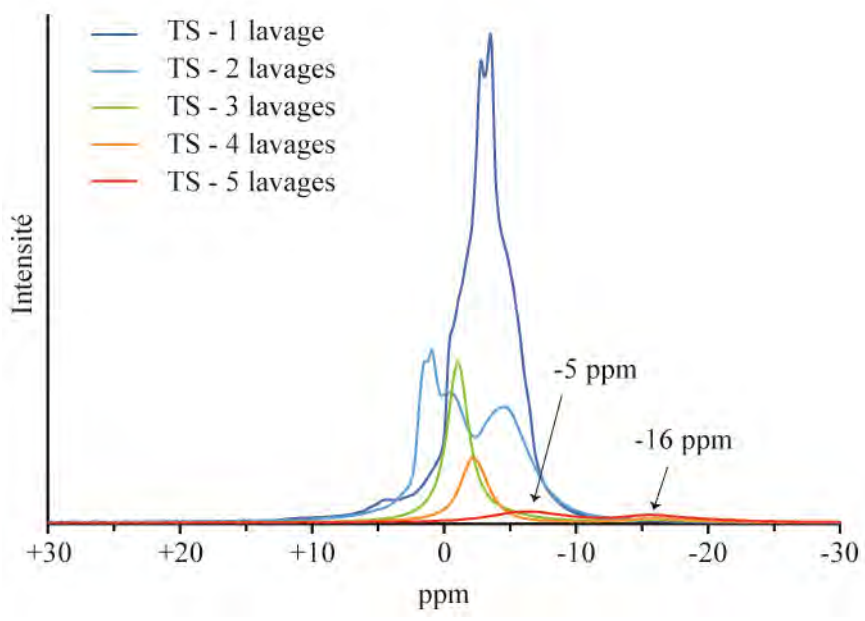


Figure 13 : Influence du lavage sur le spectre RMN ^{23}Na de la série 'TS – x lavages' (vitesse MAS : 12.5 kHz).

Les résultats obtenus montrent les phénomènes suivants. Tout d'abord, il faut attendre au minimum trois lavages pour obtenir un spectre RMN ^{23}Na simplifié, présentant uniquement deux contributions à 0/-5 ppm, et -16 ppm. La contribution à +46 ppm (Na^{+} octaédrique) n'est ici pas représentée, car l'échantillon présente un temps de synthèse très court (6 heures) qui ne permet pas d'observer ce signal.

Aux vues des résultats, il apparaît que l'acétate Na influence principalement la raie localisée à 0/-5 ppm, puisque celle-ci diminue fortement en intensité, et se décale vers les basses fréquences lorsque la teneur en acétate de Na diminue. Ces résultats confirment donc les résultats obtenus lors des

expériences de calcination, où seule la raie située à -5 ppm était influencée par la dégradation de l'acétate de Na dans l'échantillon.

3.4. Influence du pH

Des analyses RMN ^{1}H, ^{29}Si et ^{23}Na ont été effectuées sur un échantillon de talc synthétique mis en suspension dans des milieux à pH = 5, ou à pH = 11.8, afin d'observer l'impact de tels traitements sur les raies RMN observées. Pour ce faire, un échantillon de talc synthétique standard (pH = 9), élaboré à 300°C, 86 bars, pendant 6 heures, ayant subi 5 lavages, a été placé à pH = 5 par HCl ou à pH = 11.8 par de la soude pour obtenir des suspensions de particules présentant le pH souhaité. Après centrifugation (13000 tpm pendant 1 heure), les échantillons ont par la suite été séchés à l'étuve à 110°C, puis broyés au mortier pour permettre les analyses. Les résultats ainsi obtenus sur ces trois échantillons (pH =5 ; pH = 9 et pH = 11.8) sont présentés dans la Figure 14 (RMN ^{1}H et RMN ^{29}Si) et la Figure 15 (RMN ^{23}Na).

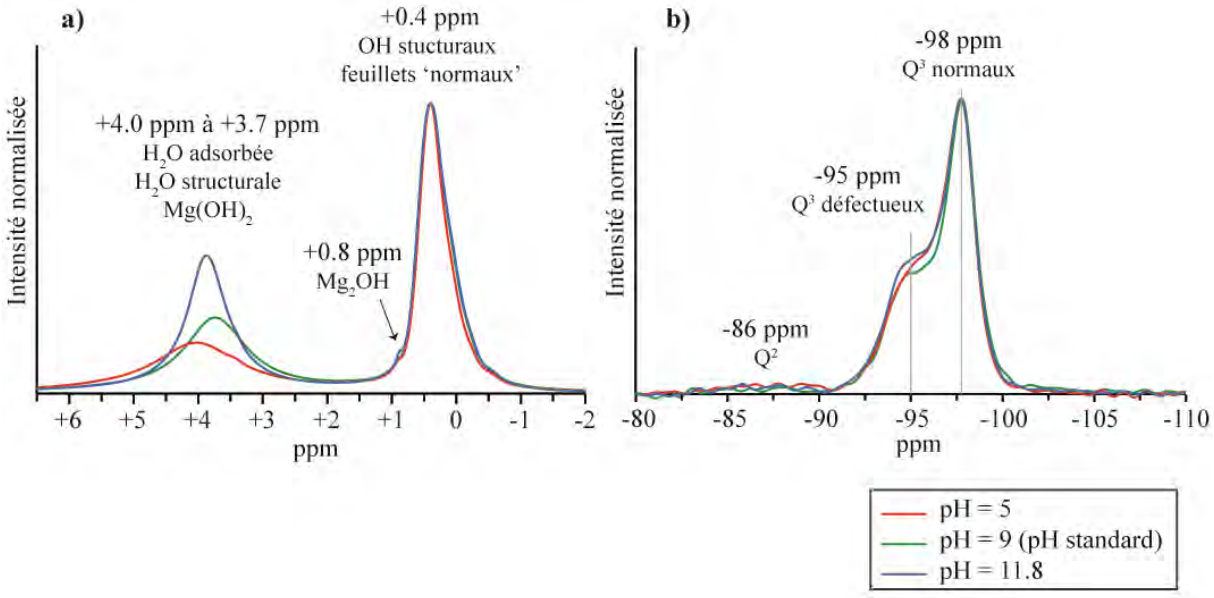


Figure 14 : Influence du pH sur a) le spectre RMN ^{1}H et b) le spectre RMN ^{29}Si d'un échantillon de talc synthétique standard élaboré à 300°C, 86 bars pendant 6 heures (vitesse MAS de 45 kHz et 8 kHz respectivement).

D'après les résultats obtenus (Figure 14), les spectres RMN ^{1}H et ^{29}Si du talc synthétique sont peu influencés par les variations de pH, puisque tous les signaux restent identiques par rapport au talc synthétique de référence à pH = 9. Seule la raie située à environ +4.0 ppm sur le spectre RMN ^{1}H varie légèrement. L'origine de ces fluctuations reste énigmatique du fait de la diversité des contributions observées dans ce signal.

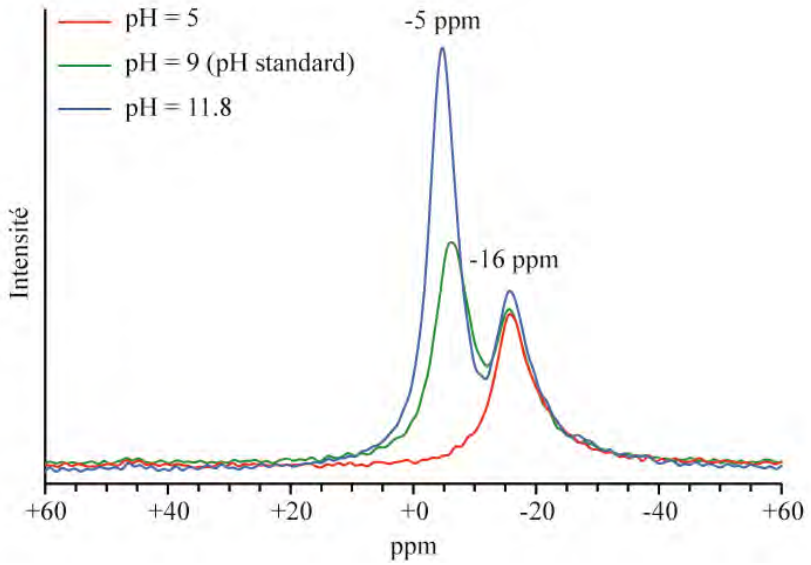


Figure 15 : Influence du pH sur le spectre RMN ^{23}Na d'un échantillon de talc synthétique standard élaboré à 300°C, 86 bars pendant 6 heures (vitesse MAS : 12.5 kHz).

En ce qui concerne les analyses RMN ^{23}Na (Figure 15), des informations plus intéressantes sont observées. En effet, il apparaît ici que la réalisation d'un traitement basique sur un échantillon de talc synthétique standard entraîne une augmentation du signal à -5 ppm (ions Na^+ compensant un déficit de charge provenant d'une substitution de Mg^{2+} par Na^+), tandis qu'un traitement à l'acide entraîne une disparition de ce signal. A l'inverse, les espèces Na^+ résonnant à -16 ppm (ions Na^+ compensant un déficit de charge provenant d'une vacance de Mg^{2+}) ne sont pas impactées par le traitement à la soude, ni par le traitement à l'acide. Ce signal n'a donc jusqu'à présent jamais été impacté par quelconques traitements, que ce soit en termes de calcination à 450°C, de lavage des échantillons, ou de pH. Une étude plus avancée devra donc être menée pour comprendre l'origine de ces observations.

3.5. RMN ^{25}Mg

Pour finir, des analyses RMN ^{25}Mg ont pour la première fois été réalisées sur des échantillons de talc synthétique, afin d'observer l'évolution du signal RMN ^{25}Mg sur une série présentant différents degrés de cristallinité. Il faut noter que ce type d'analyse est généralement très peu répandu du fait du caractère quadripolaire du noyau ^{25}Mg, qui engendre la formation de spectres très élargis et peu résolus. Néanmoins, des analyses ont ici été essayées afin d'observer de possibles évolutions sur le spectre en fonction de la cristallinité des échantillons. Pour cela, sept échantillons ont été sélectionnés pour les expériences :

- un échantillon de prototalc amorphe (PT) ;

- cinq échantillons de talc synthétique de cristallinité croissante : 2 heures de synthèse (TS – 2H), 6 heures (TS – 6H), 1 jour (TS – 1J), 2 semaines (TS – 2S) et 1 mois (TS – 1M). Cette série est identique à celle qui a été utilisée pour l'article de Poirier *et al.*, 2019 ;
- un échantillon de talc naturel (TN) provenant de la carrière de Luzenac (France).

Les résultats ainsi obtenus avec ou sans normalisation des spectres sont présentés sur la Figure 16.

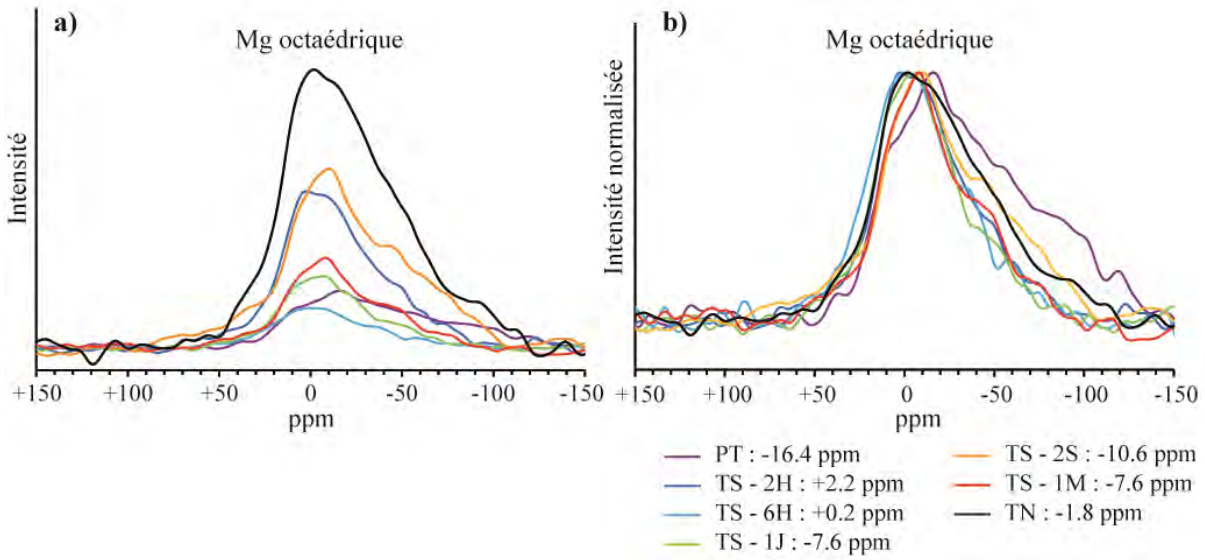


Figure 16 : Influence de la cristallinité sur le spectre RMN ^{25}Mg du talc synthétique a) avant et b) après normalisation. Les résultats sont comparés à un prototalc amorphe(PT) et un talc naturel (TN).

D'après les résultats obtenus, le spectre RMN ^{25}Mg du talc synthétique est, comme attendu, très large, et se compose d'un unique signal localisé entre -16.4 ppm et +2.2 ppm selon les échantillons. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par MacKenzie & Meinhold, 1994, qui ont observé une raie majeure très large à +4.0 ppm sur un échantillon de talc naturel provenant de la province Three Springs en Australie. Ces résultats ne permettent néanmoins pas de mettre en évidence quelconque relation entre la position du signal et la cristallinité des échantillons, puisque celle-ci varie aléatoirement et de manière conséquente sur la série étudiée. Seul l'échantillon amorphe 'PT' semble se distinguer légèrement des autres, avec une raie plus élargie et un déplacement chimique un peu plus négatif.

Ces résultats peuvent être comparés aux données théoriques calculées dans l'article de Poirier *et al.*, 2019. Cette comparaison montre alors que les données expérimentales sont éloignées des données théoriques, puisque les déplacements chimiques obtenus par DFT sont très positifs avec des valeurs centrées autour de +20 ppm ou +35 ppm. La différence de valeur observée peut néanmoins s'expliquer par des effets de couplage quadripolaire, qui justifieraient que le déplacement chimique expérimental soit différent du déplacement chimique isotrope calculé par DFT.

Etant donnée la très faible résolution du spectre RMN ^{25}Mg des échantillons, aucune interprétation ne peut donc être apportée aux résultats observés.

IV. CONCLUSIONS

Les nombreuses incohérences relevées sur les spectres RMN ^{1}H et ^{29}Si des matériaux hybrides, ainsi que la vaste étude cristallochimique qui a été entreprise en partenariat avec le laboratoire LRS sur le talc synthétique *seul*, *non fonctionnalisé*, ont conduit à deux résultats majeurs :

(1) Une toute nouvelle conceptualisation de la cristallochimie globale du talc synthétique : les particules se composent d'un assemblage de feuillets *normaux* et de feuillets *défectueux*, dont ces derniers sont rejetés aux *interfaces externes* des particules et interagissent avec le milieu environnant. Ces feuillets défectueux correspondent à des feuillets TOT contenant différents défauts cristallins, à savoir des vacances octaédriques ou des substitutions de Mg^{2+} par Na^{+}, qui expliquent à eux seuls la présence de trois environnements chimiques Na^{+} différents au sein des particules talqueuses.

(2) Une toute nouvelle lecture des spectres RMN ^{1}H et ^{29}Si du talc synthétique : les spectres se composent de diverses contributions qui renseignent (i) soit sur l'intérieur des particules (i.e. le bulk), (ii) soit sur leur interface avec le milieu extérieur. Cette nouvelle vision met donc en avant la présence de signaux de '*surfaces basales*' provenant du *bulk*, de signaux de '*surfaces basales*' provenant de l'*interface externe*, et de signaux de '*bordures*' provenant des *extrémités latérales* des particules de talc synthétique.

Un point également important à noter est que la simulation DFT ainsi que les outils de corrélation RMN 2D sont primordiaux pour investiguer la cristallochimie de surface des particules nanométriques. De nombreuses questions restent malgré tout en suspens après ces caractérisations, et de nouvelles expériences RMN et calculs DFT devront être réalisés afin de comprendre encore mieux certains des phénomènes observés.

V. REFERENCES

Alba, M.D., Becerro, A.I., Castro, M.A. & Perdigón, A.C. (2000) High-resolution 1H MAS NMR spectra of 2：1 phyllosilicates. *Chemical Communications*, **1**, 37–38.

d'Espinose de la Caillerie, J.-B., Aimeur, M.R., Kortobi, Y.E. & Legrand, A.P. (1997) Water Adsorption on Pyrogenic Silica Followed by1H MAS NMR. *Journal of Colloid and Interface Science*, **194**, 434–439.

Di Leo, P. & Cuadros, J. (2003) Cd-113, H-1 MAS NMR and FTIR analysis of Cd2+ adsorption on dioctahedral and tiroctahedral smectite. *Clays and Clay Minerals*, **51**, 403–414.

Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendlé, J., Grauby, O. & Greenhill-Hooper, M. (2013) Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Physics and Chemistry of Minerals*, **40**, 361–373.

Dumas, A., Claverie, M., Slostowski, C., Aubert, G., Careme, C., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F. & Aymonier, C. (2016) Fast-Geomimicking using Chemistry in Supercritical Water. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 9868–9871.

MacKenzie, K.J.D. & Meinhold, R.H. (1994) The thermal reactions of talc studied by 29Si and 25Mg MAS NMR. *Thermochimica Acta*, **244**, 195–203.

Martin, F., Ferrage, E., Petit, S., de Parseval, P., Delmotte, L., Ferret, J., Arseguel, D. & Salvi, S. (2006) Fine-probing the crystal-chemistry of talc by MAS-NMR spectroscopy. *European Journal of Mineralogy*, **18**, 641–651.

Massiot, D. (2002) Progrès récents de la résonance magnétique nucléaire du solide pour la caractérisation structurale de matériaux.pdf. *Spectra analyse*, **21**, 27–33.

Oldfield, E., Kinsey, R.A., Smith, K.A., Nichols, J.A. & Kirkpatrick, R.J. (1983) High-resolution NMR of inorganic solids. Influence of magnetic centers on magic-angle sample-spinning lineshapes in some natural aluminosilicates. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, **51**, 325–329.

Poirier, M., Millot, Y., Silva Gomes, E., Jaber, M., Herledan, V., Laugel, G., Micoud, P., Martin, F., Lauron-Pernot, H. & Toulhoat, H. (2019) Conspiration of density functional theory and nuclear magnetic resonance tools to probe the nano-layered silicates surface chemistry and morphology. *Soumis au Journal of Physical Chemistry*.

Welch, M.D., Barras, J. & Klinowski, J. (1995) A multinuclear NMR study of clinochlore. *American Mineralogist*, **80**, 441–447.

CHAPITRE 6 :

CRISTALLOCHIMIE DU TALC SYNTHETIQUE PAR SPECTROSCOPIE XAS AUX SEUILS K DU Mg ET DU Si

TABLE DES MATIERES

I. Stratégie employée et objectifs attendus 257
1.1. Echantillons 257
1.2. Objectifs 258
II. Expériences au seuil K du Mg 259
2.1. Pré-requis 259
2.2. Région XANES 260
a. Observations générales 260
b. Evolution des pics d'absorption en fonction de la cristallinité des échantillons 262
2.3. Région EXAFS 264
a. Observations générales 264
b. Détermination des distances interatomiques par simulation 266
c. Influence de l'orientation : analyse d'un gel de talc synthétique 272
III. Expériences au seuil K du Si 275
3.1. Pré-requis 275
3.2. Région XANES 276
3.3. Région EXAFS 279
a. Observations générales 279
b. Détermination des distances interatomiques par simulation 280
IV. Conclusions 283
V. Références 285

Après avoir établi un nouveau concept cristallochimique des particules de talc synthétique par spectroscopie RMN, une étude complémentaire par Spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS) a été menée aux seuils K du Mg et du Si, pour acquérir des informations supplémentaires sur la structure générale du matériau *non fonctionnalisé* (distances atomiques, ordre cristallin à différentes échelles…). Ce chapitre s'inscrit dans la continuité du chapitre précédent, mais a pour objectif d'étudier la cristallochimie du talc synthétique à travers un volet plus *structural*, qui permettra de compléter notre connaissance globale des particules. Le matériau sera notamment étudié sous trois formes principales, à savoir le 'prototalc amorphe', le 'talc synthétique sous-critique' (procédé batch P3) et le 'talc synthétique supercritique' (procédé en flux continu), afin de comparer qualitativement la « *qualité* » du réseau cristallin de ces trois matériaux. Les résultats ainsi obtenus permettront d'affiner notre connaissance des particules synthétiques, et nous aideront à mieux comprendre les phénomènes d'adsorption observés sur les matériaux hybrides des Chapitres 3 et 4.

I. STRATEGIE EMPLOYEE ET OBJECTIFS ATTENDUS

1.1. Echantillons

Afin de mener à bien l'étude cristallochimique du talc synthétique *non fonctionnalisé* par spectroscopie XAS aux seuils K du Mg et du Si, sept échantillons de cristallinité variable ont été sélectionnés, à savoir :

- un échantillon de prototalc amorphe (appelé PT) ;
- cinq échantillons de talcs synthétiques *sous-critiques P3*, de cristallinité *croissante*, élaborés à 300°C, 86 bars, pendant 2 heures (TS – 2H), 6 heures (TS – 6H), 1 jour (TS – 1J), 2 semaines (TS – 2S) et 1 mois (TS – 1M). Ces échantillons correspondent aux échantillons étudiés dans l'article de Poirier *et al.*, 2019;
- un échantillon de talc synthétique *supercritique,* de faible cristallinité, élaboré sous flux continu à 400°C, 250 bars, pendant 20 sec (appelé TSC).

Tous les échantillons ont été utilisés sous forme de poudres et préparés sous forme de pastilles. D'autres échantillons ont également été choisis comme références pour mener à bien l'interprétation des résultats. Parmi ceux-ci, le talc naturel (TN), la brucite ($Mg(OH)_2$), et l'oxyde de magnésium nanométrique (MgO nano) ont été utilisés pour les expériences au seuil K du Mg, tandis que le talc naturel (TN) et la fumée de silice (Fumée Si) ont été utilisés pour les analyses au seuil K du Si. Les spectres obtenus ont par la suite été analysés aussi bien dans la région XANES (jusqu'à 50 eV après le seuil) que dans la région EXAFS (de 50 eV jusqu'à la fin des oscillations). Plus de détails sur les conditions d'analyses employées lors de ces expériences sont disponibles dans le Chapitre 2, Partie VI.6.4.

1.2. Objectifs

Dans la littérature, les analyses XAS sont communément effectuées au voisinage de métaux lourds, car les spectres sont de bien meilleure qualité que ceux obtenus sur les éléments légers. Dans le cas du talc synthétique, réaliser ces expériences aux seuils K du Mg et du Si (éléments légers) devait néanmoins être réalisé, car très peu de données XAS existent actuellement dans la littérature sur les phyllosilicates magnésiens, et car ces analyses sont l'unique possibilité de connaître plus en détail la structure globale du talc synthétique *magnésien*, non substitué en éléments lourds. Plusieurs études ont en effet déjà analysé la structure du matériau par spectroscopie XAS, mais à chaque fois une partie ou l'intégralité des atomes de Mg et de Si ont été remplacés par des éléments lourds comme le Ge, le Ga, ou le Ni (Martin, 1994; Martin *et al.*, 1996; Dumas *et al.*, 2015). De telles incorporations permettent alors certes d'améliorer la résolution des spectres obtenus, mais elles impliquent également de travailler avec des matériaux qui présentent des caractéristiques structurales potentiellement différentes de celles des matériaux non modifiés. Ceci est d'autant plus vrai que Dumas, 2013 a démontré que la substitution de Mg ou de Si par du Ni, Zn, Co ou Ge engendrait systématiquement une augmentation de la cristallinité des particules de talc, qui peut donc sensiblement modifier les paramètres structuraux du matériau (arrangement des atomes ou désordre différent…). Il est par ailleurs toujours important de rappeler que d'un point de vue industriel, il est plus intéressant de caractériser la structure du talc synthétique *magnésien*, car c'est *ce* matériau qui est commercialisable et qui offre un large choix d'applications industrielles (la présence de Ni dans le matériau peut par exemple causer des risques d'allergies dans le secteur des cosmétiques).

En ce qui concerne notre étude sur les (proto)-talcs synthétiques magnésiens, les résultats majeurs particulièrement attendus étaient les suivants :

(1) Evaluer la qualité structurale du réseau cristallin du 'prototalc amorphe', du 'talc synthétique supercritique', et des 'talcs synthétiques sous-critiques' de différentes durées de synthèse (jusqu'à ~ 4 Å), afin de déterminer les différences structurales existant entre ces trois matériaux. Cette étude permettra notamment d'avoir un regard cristallographique sur la qualité des particules qui sont formées par le procédé de synthèse supercritique, à visée industrielle.

(2) Déterminer les valeurs des distances interatomiques du plus grand nombre de voisins possibles de Mg et de Si, pour compléter notre connaissance cristallochimique des échantillons de (proto)-talcs synthétiques.

Les résultats des analyses XANES et EXAFS ainsi obtenus sont présentés dans la suite de ce manuscrit.

II. EXPERIENCES AU SEUIL K DU Mg

2.1. Pré-requis

Afin de faciliter la compréhension des résultats XANES et EXAFS qui suivent, quelques rappels concernant la structure cristallographique du talc sont présentés ci-dessous.

Pour rappel, les analyses XAS fournissent des informations sur l'organisation structurale du réseau cristallin dans l'environnement proche des atomes absorbeurs, à savoir les atomes de Mg (nature des atomes voisins, leur nombre, leur distance, le désordre structural et thermique…). Le périmètre sur lequel plusieurs atomes X se situent à une *même* distance R de l'atome absorbeur est appelé *sphère de coordination*. Dans le cas du minéral « talc », les 5 premières sphères de coordination, situées au plus proche de l'atome absorbeur Mg, sont les suivantes :

- 1ère sphère de coordination (i.e. les 1ers voisins) : 6 atomes d'O composant les octaèdres de Mg ($R_{Mg\text{-}O\ (théorique)}$ = 2.08 Å) ;
- 2ème sphère de coordination (i.e. les 2nds voisins) : 6 atomes de Mg constituant les octaèdres de Mg adjacents à l'octaèdre de l'atome absorbeur ($R_{Mg\text{-}Mg\ (théorique)}$ = 3.06 Å) ;
- 3ème sphère de coordination (i.e. les 3èmes voisins) : 4 atomes de Si constituant les tétraèdres des couches sus- et sous-jacentes ($R_{Mg\text{-}Si\ (théorique)}$ = 3.24 Å) ;
- 4ème sphère de coordination (i.e. les 4èmes voisins) : 2 atomes d'O (appelés $O_{(2)}$) constituant les oxygènes des couches tétraédriques sus- et sous-jacentes, situés au plus proche de l'atome absorbeur ($R_{Mg\text{-}O(2)\ (théorique)}$ = 3.35 Å) ;
- 5ème sphère de coordination (i.e. les 5èmes voisins) : 6 atomes d'O (appelés $O_{(3)}$) appartenant aux octaèdres de Mg adjacents à l'octaèdre de l'atome absorbeur ($R_{Mg\text{-}O(3)\ (théorique)}$ = 3.68 Å).

Pour faciliter la visualisation de ces environnements structuraux, des schémas explicatifs sont présentés sur la Figure 1 ci-dessous.

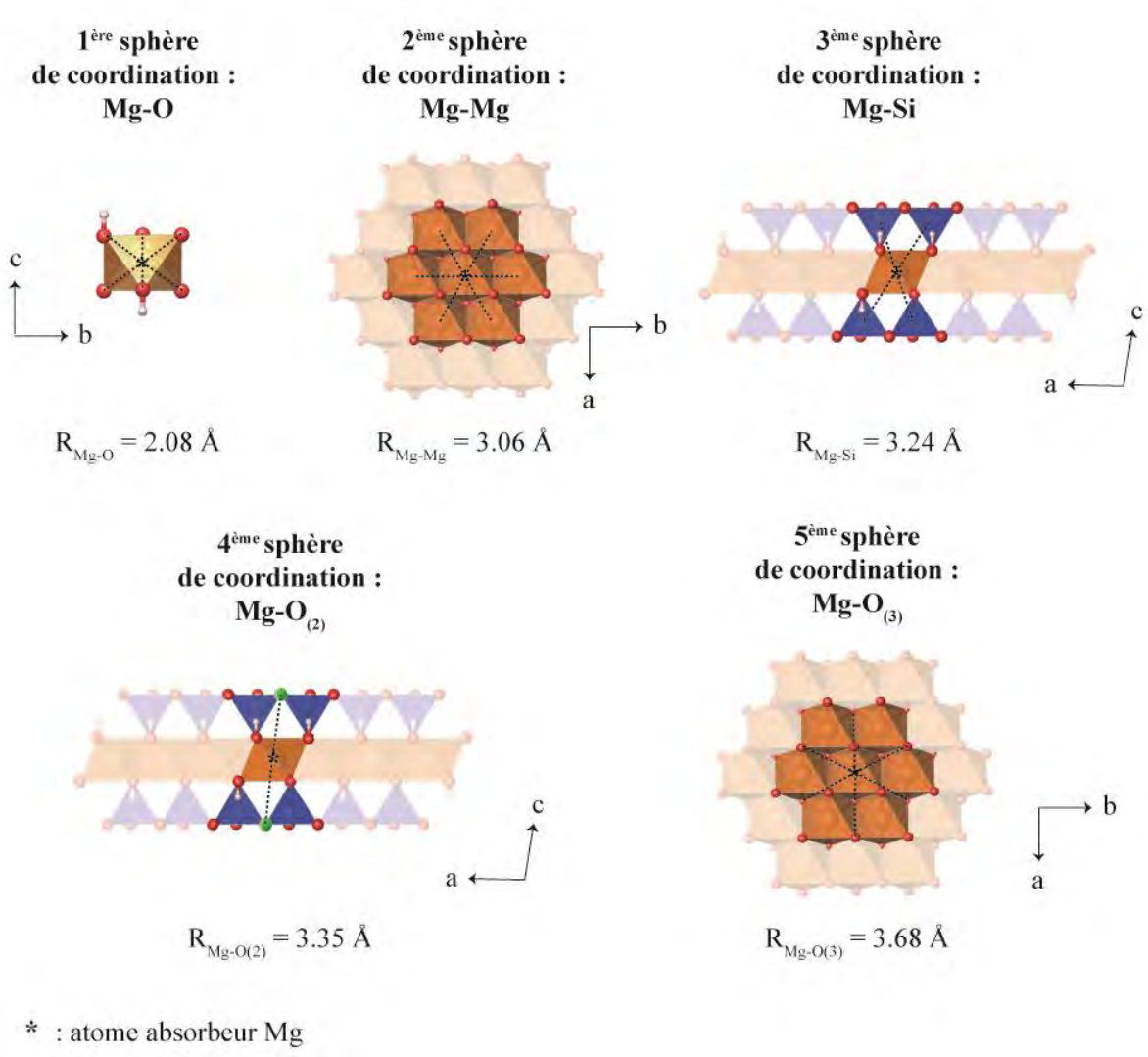


Figure 1 : Représentation des 5 sphères de coordination les plus proches de l'atome absorbeur Mg. Les couches tétraédriques des 2nde et 3ème sphères de coordination ont volontairement été masquées afin de faciliter la visualisation des voisins Mg et O(3).

Ces sphères de coordination (ainsi que les sphères encore plus lointaines) sont ainsi observées d'un point de vue structural (ordre structural, homogénéité de distribution des distances autour des atomes absorbeurs) lors des analyses XANES et EXAFS.

2.2. Région XANES

a. Observations générales

Les spectres XANES des échantillons de (proto)-talcs synthétiques, enregistrés au seuil K du Mg en mode fluorescence sur des pastilles, sont présentés sur les Figures 2 (spectres superposés) et 3 (spectres comparés). Les valeurs maximales précises des pics d'absorption obtenues sur chaque spectre sont répertoriées dans le Tableau 1.

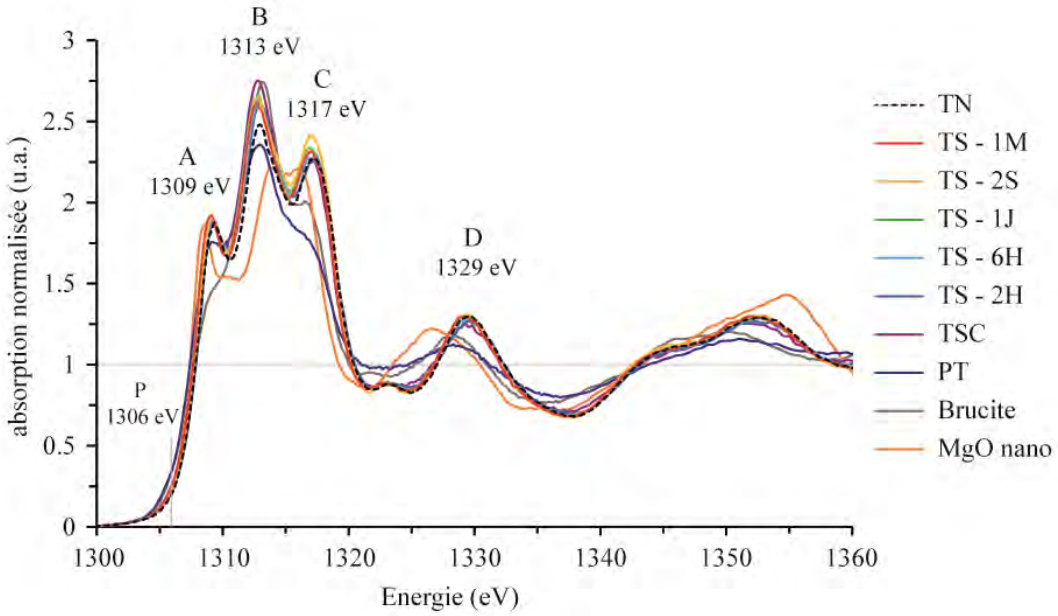


Figure 2 : Spectres XANES enregistrés en mode fluorescence au seuil K du Mg des échantillons de (proto)-talcs synthétiques et de leurs références magnésiennes.

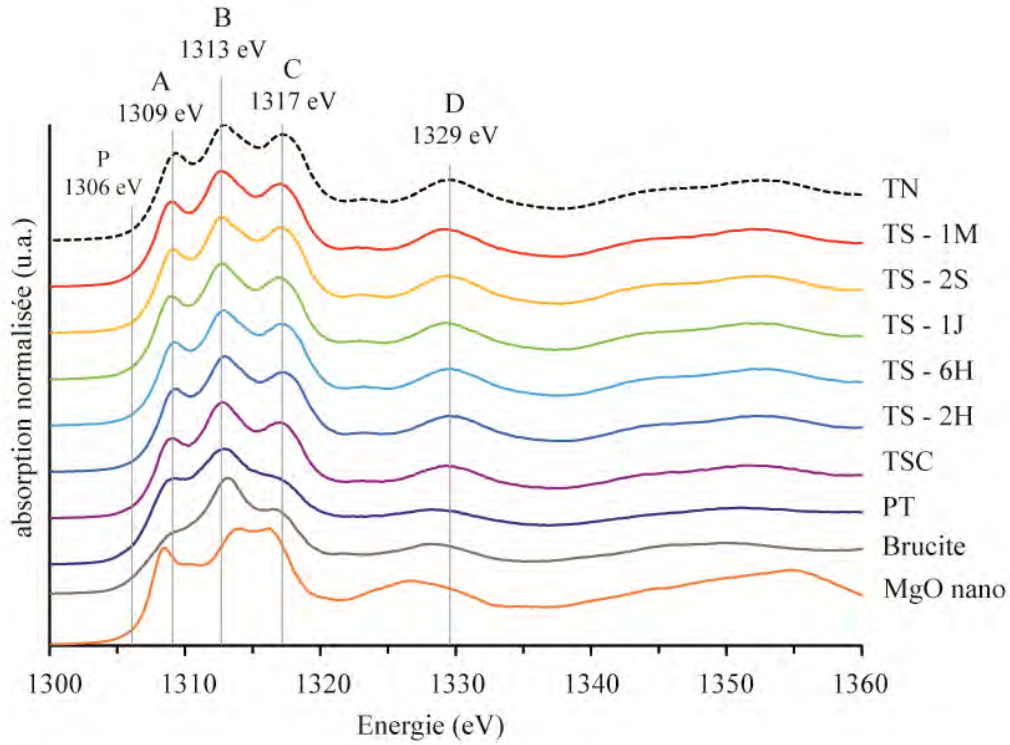


Figure 3 : Comparaison des spectres XANES enregistrés en mode fluorescence au seuil K du Mg des échantillons de (proto)-talcs synthétiques et de leurs références.

Tableau 1 : Positions des pics d'absorption A, B, C, et D obtenues sur les spectres XANES des échantillons de (proto)-talcs synthétiques sous- et supercritiques, et sur leurs références magnésiennes (seuil K du Mg). Les valeurs sont données en eV (± 0.1 eV).

	PT	TSC	TS - 2H	TS - 6H	TS - 1J	TS - 2S	TS - 1M	TN	Brucite	MgO nano
Pic A	1309.1	1309.1	1309.3	1309.3	1308.9	1309.1	1309.1	1309.3	/	1308.5
Pic B	1312.9	1312.9	1312.9	1312.9	1312.9	1312.7	1312.7	1312.9	1313.1	1309.1
Pic C	/	1317.1	1317.3	1317.1	1316.9	1316.9	1317.1	1317.3	1316.5	1314.1
Pic D	1328.3	1329.3	1329.5	1329.7	1329.3	1329.3	1329.1	1329.7	1328.1	1326.5

Tous les échantillons de (proto)-talcs synthétiques se composent de 4 pics majeurs localisés à environ 1309 eV (pic A), 1313 eV (pic B), 1317 eV (pic C), et 1329 eV (pic D). Ces spectres sont en adéquation avec ceux obtenus par Li *et al.*, 1999 et Trcera *et al.*, 2009 sur des échantillons de talcs naturels, et sont mieux définis que ceux obtenus par Miehé-Brendlé *et al.*, 2010 sur des échantillons de talcs synthétiques hybrides, fonctionnalisés avec des organoalcoxysilanes. Seul un pré-pic P, décrit par Trcera *et al.*, 2009 à 1306.1 eV, n'est pas observé sur nos échantillons. Cela provient probablement du fait que le monochromateur utilisé soit différent dans nos expériences (MGM), que celui utilisé dans leur article (Be à deux cristaux et KTP). D'après ces derniers, ce pré-pic proviendrait (i) soit de l'asymétrie des octaèdres de Mg, du fait de la présence de groupements OH dans leur structure, (ii) soit du facteur d'orientation des particules phyllosilicatées (particules lamellaires).

Une autre observation notoire concerne le spectre XANES du prototalc amorphe (PT). Ce dernier présente en effet des oscillations bien plus amorties que les autres échantillons de talc synthétique, qui se rapprochent fortement de celles de la brucite. Cette observation est fondamentale car la brucite se compose exclusivement d'une couche octaédrique magnésienne, qui n'est pas contrainte transversalement par des couches tétraédriques de Si. De ce fait, si le prototalc présente un spectre XANES intermédiaire à celui de la brucite et des talcs naturels et synthétiques, alors cela signifie que sa structure contient probablement un nombre réduit d'unités TOT élémentaires, et/ou des couches tétraédriques non complètement accolées à la couche octaédrique.

b. Evolution des pics d'absorption en fonction de la cristallinité des échantillons

En s'intéressant de plus près à l'évolution de chaque pic d'absorption lors de l'augmentation de cristallinité des échantillons, plusieurs observations structurales peuvent être faites.

Tout d'abord, les pics A et B, qui renseignent tous les deux sur la 1ère sphère de coordination des atomes de Mg (Li *et al.*, 1999; Trcera *et al.*, 2009), montrent peu de variations sur les différents

échantillons (positions de pics quasiment équivalentes, intensités proches). Cela signifie donc que tous les échantillons de talcs sous-critiques, supercritiques, et naturels contiennent des environnements octaédriques similaires. Seul le prototalc amorphe montre un pic A légèrement amorti, qui témoigne d'un environnement structural légèrement différent des octaèdres de Mg (moins de contrainte structurale suivant l'axe c*).

En ce qui concerne le pic C, qui est lié aux phénomènes de diffusion multiple des sphères de coordination plus éloignées de l'atome absorbeur (au-delà de la 1ère sphère de coordination Mg-O) (Li *et al.*, 1999), une évolution notoire dépendant du degré de cristallinité des échantillons est notée. En effet, l'intensité relative du pic C, par rapport au pic B, augmente progressivement quand la cristallinité de l'échantillon s'améliore (cf Figure 4). Cette augmentation se produit dans l'ordre des échantillons suivant : le prototalc amorphe, le talc supercritique, la série de talcs sous-critiques de durée de synthèse croissante, et enfin le talc naturel. Il apparaît donc que l'arrangement cristallin au-delà de la 1ère sphère de coordination grandit progressivement suivant cet ordre sur la série étudiée. Il apparaît donc que le procédé de synthèse supercritique génère des particules de talc synthétique d'un ordre cristallin plus limité dans l'espace (axe c* et plan (ab)) que les échantillons de talcs sous-critiques (pic C compris entre les échantillons PT et TS–2H).

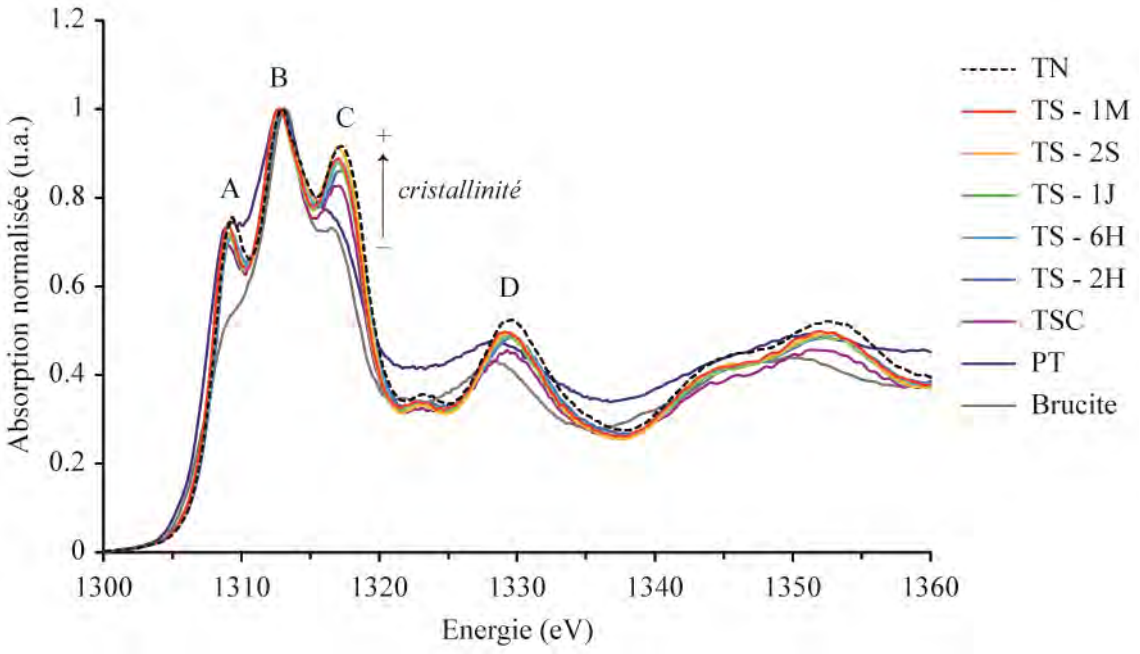


Figure 4 : Evolution graduelle du pic C par rapport B lorsque la cristallinité des échantillons de (proto)-talcs synthétiques augmente.

Pour finir, le pic D, qui renseigne également sur les phénomènes de diffusion multiple des sphères de coordination éloignées (au-delà de la 1ère sphère de coordination), montre des informations identiques au pic C, à savoir une amélioration de l'arrangement cristallin au-delà de la 1ère sphère de coordination dans l'ordre du prototalc amorphe, du talc supercritique, des talcs sous-critiques de durée de synthèse croissante, et du talc naturel. Cela se manifeste sur le spectre XANES par une augmentation progressive de l'amplitude du pic D. Le talc naturel constitue donc l'échantillon qui présente le plus grand ordre cristallin dans ses sphères de coordination éloignées.

2.3. Région EXAFS

a. Observations générales

Afin d'obtenir des informations structurales complémentaires sur les échantillons de (proto)-talcs synthétiques (distances interatomiques, nombre de coordination, désordre structural et thermique), une attention particulière a été portée sur les spectres d'absorption dans la région EXAFS. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5 (oscillations EXAFS et fonction de pseudo-distribution radiale (Radial Distribution Function RDF), et sont comparés à ceux de l'échantillon de référence TN.

Pour rappel, chaque pic observé sur la RDF (Figure 5.b.) renseigne sur les distances entre l'atome absorbeur (Mg) et ses atomes voisins (distance non corrigée du déphasage de rétrodiffusion). Les résultats de simulation obtenus sur les échantillons de (proto)-talcs synthétiques seront présentés dans la suite de ce manuscrit (Tableau 2), mais quelques informations peuvent être déjà notées.

Tout d'abord, tous les échantillons de talcs synthétiques sous- et supercritiques présentent des pics de RDF situés aux mêmes distances *apparentes* que le talc naturel. Ces trois matériaux présentent donc une structure cristallographique similaire, avec des distances interatomiques globalement identiques (à affiner par simulation). Le prototalc amorphe présente quant à lui des oscillations EXAFS beaucoup plus amorties (Figure 5.a.), ce qui se traduit sur la RDF par des pics beaucoup plus bruités que les autres échantillons, à grandes comme petites distances (Figure 5.b.). Le prototalc amorphe présente donc un arrangement structural peu ordonné à « grande » distance, qui se limite principalement autour des premières sphères de coordination (jusqu'à 4.8 Å).

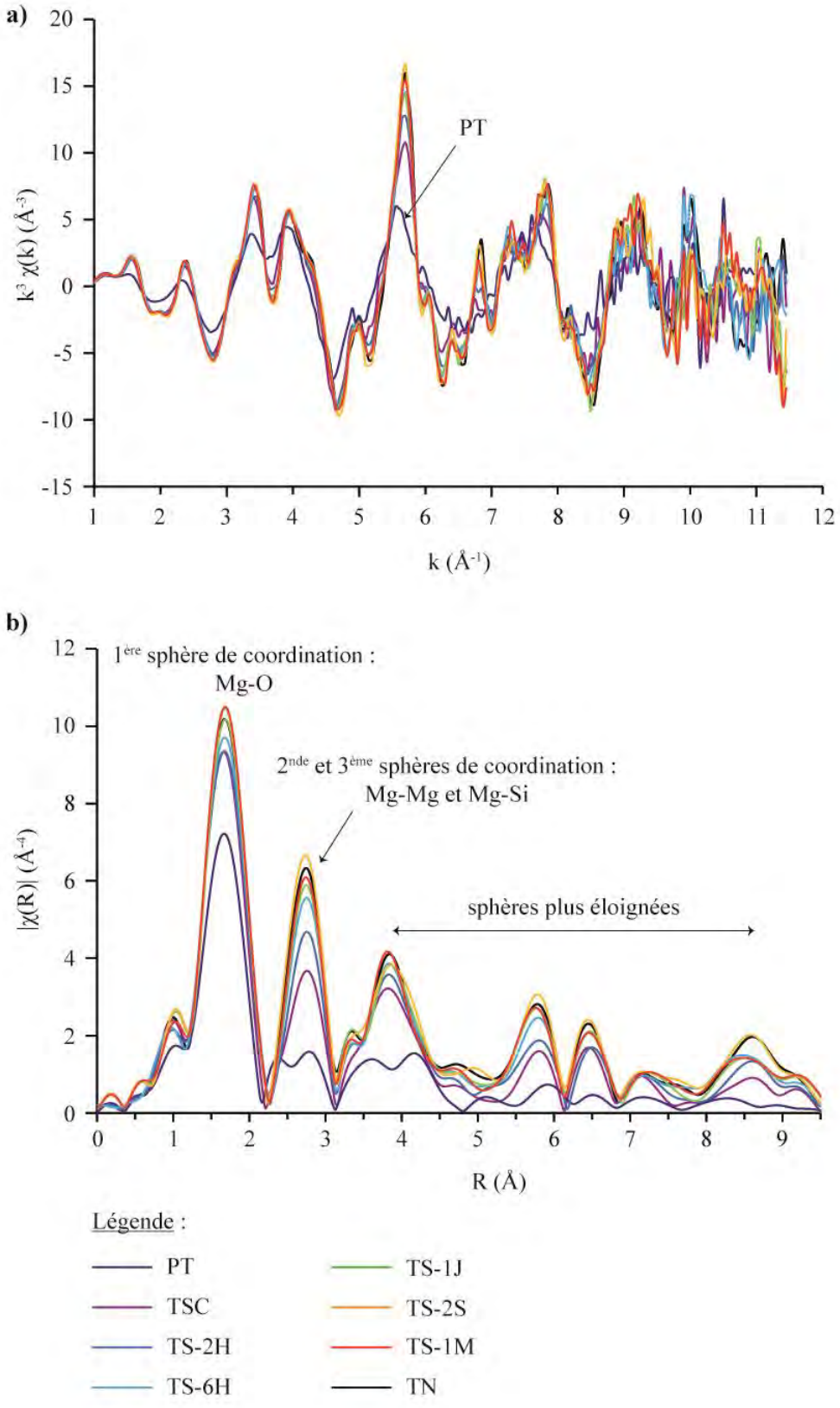


Figure 5 : (a) Extraction des oscillations EXAFS et (b) RDF des échantillons de (proto)-talcs synthétiques enregistrés au seuil K du Mg (mode fluorescence).

D'autres informations utiles peuvent également être obtenues à partir des RDF en comparant l'amplitude des signaux pour les différents échantillons. En effet, toute chose égale par ailleurs, l'amplitude du signal RDF dépend de deux facteurs principaux, à savoir :

- le *nombre de voisins* autour de l'atome absorbeur (e.g. 6 oxygènes pour les octaèdres de Mg constituant la 1ère sphère de coordination) ;
- et le paramètre de *désordre* (structural et/ou thermique).

De ce fait, à *voisins identiques* (ce qui est le cas pour nos échantillons puisqu'ils grandissent tous dans une même structure cristalline), si un échantillon présente un pic RDF plus ample qu'un autre échantillon, alors cela signifie que le désordre au sein de la sphère de coordination observée est plus faible (peu de distribution des distances interatomiques). A l'inverse, si un échantillon présente un pic RDF moins ample qu'un autre échantillon, alors cela signifie que le désordre au sein de la sphère de coordination observée est plus important (distribution des distances interatomiques plus importante). Ces affirmations sont d'autant vraies que tous les échantillons ont été préparés dans des conditions similaires. Les résultats ainsi présentés dans la Figure 5.b. montrent les informations suivantes :

(1) Tout d'abord, tous les échantillons montrent une 1ère sphère de coordination quasiment identique, que ce soit en termes d'amplitude de signal ou de position. Seul le prototalc amorphe montre une amplitude plus faible, ce qui témoigne d'un désordre structural et/ou thermique plus important au sein des octaèdres de Mg (distribution de distances plus importante autour des atomes absorbeurs). Le prototalc amorphe présente donc un désordre plus important dès sa 1ère sphère de coordination. Ce désordre tend ensuite à diminuer progressivement dans les autres échantillons suivant le même ordre que déterminé précédemment, à savoir le talc supercritique, puis la série de talcs sous-critiques de durée de synthèse croissante.

(2) Pour les sphères de coordination plus éloignées, des variations plus marquées apparaissent dès 2.2 Å. En effet, l'amplitude du signal RDF augmente progressivement en fonction de la cristallinité des échantillons, suivant l'ordre « PT < TSC < TS – 2H < talcs sous-critiques restants et TN ». Le désordre diminue donc progressivement dans cet ordre dans cette série d'échantillons. Le procédé de synthèse supercritique génère donc des particules qui sont plus désordonnées d'un point de vue structural que les particules de talc sous-critiques, tandis que ces dernières présentent un ordre structural croissant en fonction du temps passé en synthèse hydrothermale : un traitement hydrothermal prolongé (TS–1M) favorise un bon arrangement des atomes à « grande distance » (de 2.2 Å à 9.5 Å), tandis qu'un traitement hydrothermal court (TS–2H) augmente le désordre au sein de la matière.

b. Détermination des distances interatomiques par simulation

Afin de connaitre les valeurs *réelles* des distances interatomiques au sein des échantillons de (proto)-talcs synthétiques, plusieurs simulations ont été effectuées grâce au logiciel Artemis dans la

région entre 1.0 Å et 3.3 Å (i.e. simulation sur les 5 premières sphères de coordination). Le détail de la méthodologie employée est indiqué dans le Chapitre 2, Partie VI.6.4. Pour cela, quatre échantillons de (proto)-talcs synthétiques ont été sélectionnés, à savoir :

- le prototalc amorphe (PT) ;
- le talc supercritique (TSC) ;
- le talc sous-critique de plus *faible* temps de synthèse (TS-2H) ;
- et le talc sous-critique de plus *long* temps de synthèse (TS-1M).

Le talc naturel (TN) a également été simulé afin de vérifier la conformité des distances interatomiques obtenues avec celles décrites dans la littérature (Perdikatsis & Burzlaff, 1981).

Les résultats de simulation obtenus sur les cinq échantillons sont présentés sur la Figure 6. Chaque graphique compare les parties imaginaires (en bas) et les amplitudes (en haut) des courbes expérimentales (en bleu) et simulées (en rouge). Les valeurs des paramètres CN (nombre de coordination), $R_{Mg\text{-}X}$ (distance interatomique entre l'atome absorbeur Mg et son voisin X) et σ^2 (facteur de Debye-Waller, c'est-à-dire le paramètre de désordre) obtenues par la simulation sont indiquées dans le Tableau 2, et sont comparées à celles de la littérature (Perdikatsis & Burzlaff, 1981).

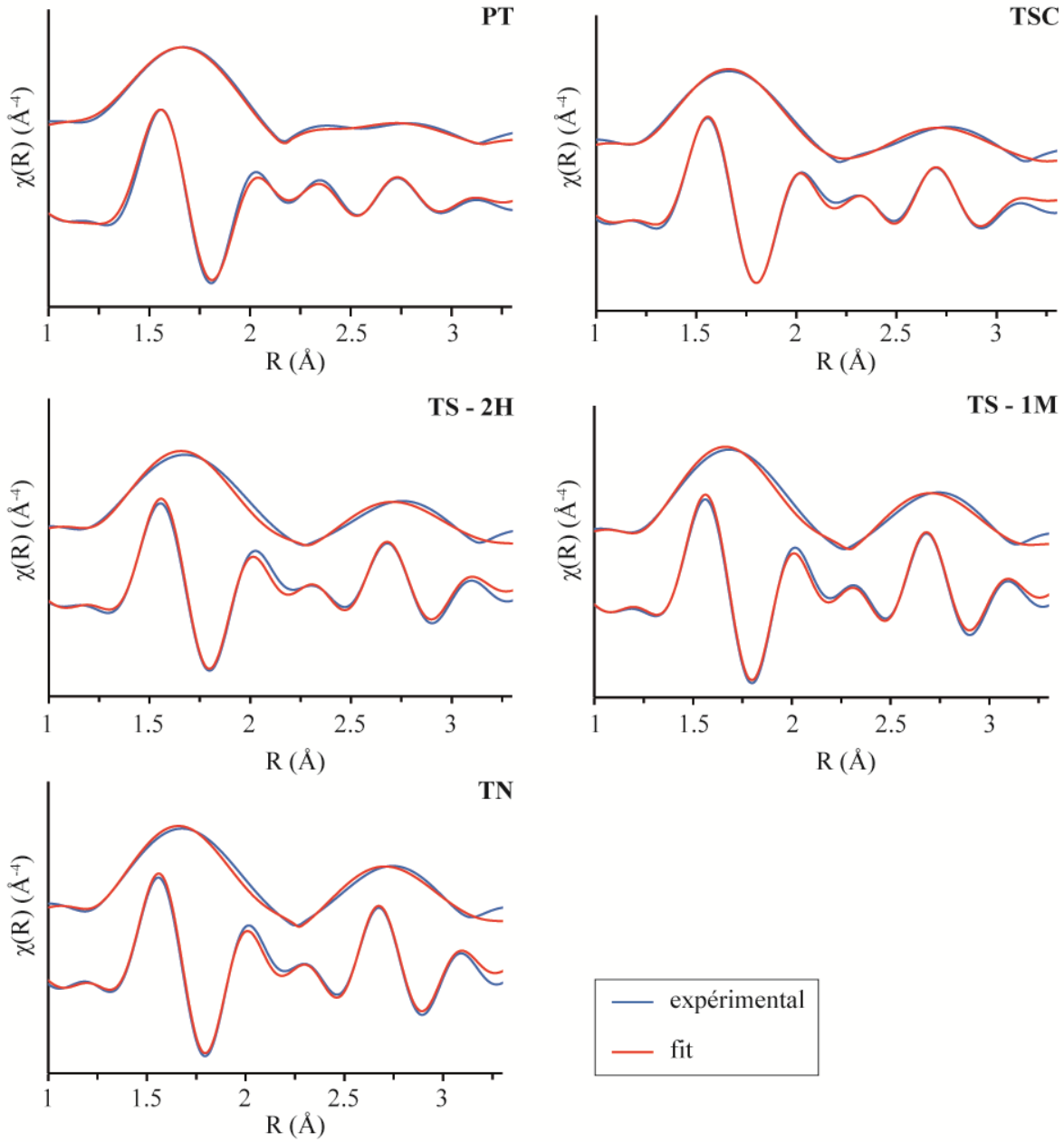


Figure 6 : Simulation des RDF des échantillons de (proto)-talcs synthétiques enregistrés au seuil K du Mg (mode fluorescence). Chaque graphique compare les courbes expérimentales (en bleu) et simulées (en rouge) d'un échantillon, avec la partie imaginaire (en bas) et l'amplitude (en haut) représentées.

Tableau 2 : Valeurs des paramètres structuraux obtenues par simulation EXAFS au seuil K du Mg dans la région de 1.0 Å à 3.3 Å (CN : nombre de coordination, R : distance interatomique, σ^2 :

facteur de Debye-Waller). Les paramètres $S0^2$ (facteur de réduction d'amplitude) et ΔE_0 (décalage de phase) ont été gardés constants dans chaque simulation ($S0^2$ = 0.87 ; ΔE_0 = 1.43 eV). Les barres d'erreur sont indiquées entre parenthèse. L'extraction des oscillations EXAFS a été réalisée sur une gamme k de 2.0 à 9.5 $Å^{-1}$. (Réf. : Perdikatsis & Burzlaff, 1981).

	Mg–O			**Mg–Mg**			**Mg–Si**		
éch.	CN_{Mg-O}	R_{Mg-O} (Å)	σ^2 (Å²)	CN_{Mg-Mg}	R_{Mg-Mg} (Å)	σ^2 (Å²)	CN_{Mg-Si}	R_{Mg-Si} (Å)	σ^2 (Å²)
PT	5.7 (0.2)	2.07 (0.003)	0.008 (0.001)	5.9 (0.5)	3.17 (0.01)	0.012 (0.001)	4.0 (0.4)	3.37 (0.01)	0.007 (0.001)
TSC	6.0 (0.2)	2.06 (0.003)	0.005 (0.000)	6.1 (0.6)	3.09 (0.01)	0.011 (0.001)	4.0 (1.0)	3.35 (0.02)	0.018 (0.004)
TS-2H	6.0 (0.3)	2.06 (0.004)	0.005 (0.001)	6.1 (0.6)	3.07 (0.01)	0.009 (0.001)	3.6 (0.9)	3.38 (0.02)	0.012 (0.006)
TS-1M	6.0 (0.2)	2.06 (0.003)	0.004 (0.000)	6.0 (0.5)	3.06 (0.01)	0.007 (0.001)	3.9 (0.7)	3.40 (0.02)	0.010 (0.002)
TN	6.0 (0.2)	2.06 (0.003)	0.004 (0.000)	6.0 (0.4)	3.05 (0.01)	0.006 (0.001)	4.0 (0.7)	3.40 (0.01)	0.009 (0.002)
Réf.	6.0	2.08	/	6.0	3.06	/	4.0	3.24	/

suite

	$Mg–O_{(2)}$			**$Mg–O_{(3)}$**			**Reduced Chi²**
éch.	$CN_{Mg-O(2)}$	$R_{Mg-O(2)}$ (Å)	σ^2 (Å²)	$CN_{Mg-O(3)}$	$R_{Mg-O(3)}$ (Å)	σ^2 (Å²)	
PT	2.0 (0.5)	3.34 (0.02)	0.003 (0.003)	6.4 (2.1)	3.76 (0.04)	0.022 (0.009)	3.29
TSC	1.9 (1.0)	3.34 (0.05)	0.012 (0.008)	6.5 (1.8)	3.72 (0.03)	0.016 (0.006)	7.88
TS-2H	2.0 (0.7)	3.36 (0.03)	0.003 (0.004)	8.1 (4.1)	3.73 (0.09)	0.029 (0.018)	12.4
TS-1M	2.1 (0.7)	3.39 (0.03)	0.003 (0.004)	6.6 (2.2)	3.77 (0.04)	0.015 (0.007)	6.55
TN	2.0 (0.7)	3.36 (0.03)	0.004 (0.004)	7.4 (2.8)	3.72 (0.05)	0.021 (0.010)	13.8
Réf.	2.0	3.35	/	6.0	3.68	/	/

Les résultats obtenus montrent les phénomènes suivants :

(1) Tout d'abord, tous les échantillons de talcs synthétiques montrent une 1ère sphère de coordination Mg–O identique, avec un nombre de coordination CN de 6.0 et une distance $R_{Mg–O}$ de 2.06 Å. Seul le prototalc amorphe montre une distance $R_{Mg–O}$ légèrement supérieure de 2.07 Å, avec un CN de 5.7. Le paramètre de désordre σ^2 diminue quant à lui progressivement de 0.008 Å² à 0.004 Å² sur toute la série étudiée, ce qui témoigne d'une amélioration de l'arrangement structural au sein des octaèdres de Mg lors de l'augmentation de cristallinité des échantillons (diminution des distributions de distances autour de l'atome absorbeur) (Dumas *et al.*, 2015).

(2) La 2nde sphère de coordination Mg-Mg montre que tous les échantillons ont une valeur de CN proche de 5.9–6.1, avec une valeur de distance $R_{Mg–Mg}$ qui diminue progressivement de 3.17 Å à 3.05 Å sur

toute la série. La valeur du facteur de Debye-Waller diminue simultanément de 0.012 Å² à 0.006 Å², ce qui témoigne d'une amélioration de l'arrangement structural des atomes lors du raccourcissement des distances Mg-Mg. D'après Dumas *et al.*, 2015, ce raccourcissement est dû à des ajustements structuraux au sein de la couche octaédrique, qui permettent une meilleure adaptation des dimensions latérales de celle-ci avec la couche tétraédrique.

(3) La 3ème sphère de coordination Mg-Si montre quant à elle des résultats un peu plus étonnants. En effet, bien que les nombres de coordination calculés soient identiques ou très proches de la valeur théorique (CN = 4.0), les distances $R_{Mg–Si}$ obtenues sont légèrement supérieures aux valeurs attendues (environ 3.38 Å au lieu de 3.24 Å). Ces valeurs sont accompagnées d'un facteur de Debye-Waller variable, qui ne montre aucune dépendance avec le degré de cristallinité des échantillons. Deux explications justifiant ces écarts seront proposées dans le paragraphe suivant. Parallèlement à ces observations, une information importante concernant le prototalc amorphe doit être soulignée. En effet, celui-ci présente des caractéristiques structurales identiques aux autres échantillons de talc synthétique au niveau de sa 3ème sphère de coordination Si-Mg. Cela signifie donc que le matériau se compose déjà d'unités TOT élémentaires préformées, qui seront vraisemblablement réarrangées et/ou soudées postérieurement à plus grande échelle par le procédé de synthèse hydrothermal sous- ou supercritique.

(4) La 4ème sphère de coordination Mg-$O_{(2)}$ reproduit sensiblement bien les valeurs théoriques de Perdikatsis & Burzlaff, 1981 (CN = 2.0 et $R_{Mg-O(2)}$ = 3.35 Å), avec un paramètre CN variant de 1.9 à 2.1, et une distance $R_{Mg-O(2)}$ comprise entre 3.34 Å et 3.39 Å. Il est néanmoins important de noter ici que les valeurs de distances calculées sont inférieures à celles obtenues sur la 3ème sphère de coordination (Mg-Si) des échantillons, ce qui est anormal puisque les 4èmes voisins $O_{(2)}$ sont théoriquement plus éloignés des atomes absorbeurs que les 3èmes voisins Si. Deux explications peuvent néanmoins justifier ces observations. Tout d'abord, les atomes Si et $O_{(2)}$ sont des éléments légers qui se situent à des distances R_{Mg-Si} et $R_{Mg-O(2)}$ quasiment identiques de l'atome absorbeur (distances théoriques respectives de 3.24 Å et 3.35 Å). Le logiciel de simulation ne peut donc vraisemblablement pas faire la distinction entre ces deux contributions, ce qui génère des distances erronées dans la 3ème sphère de coordination des échantillons. La Figure 7 ci-dessous montre en effet la proximité spatiale de ces deux atomes dans la structure du talc.

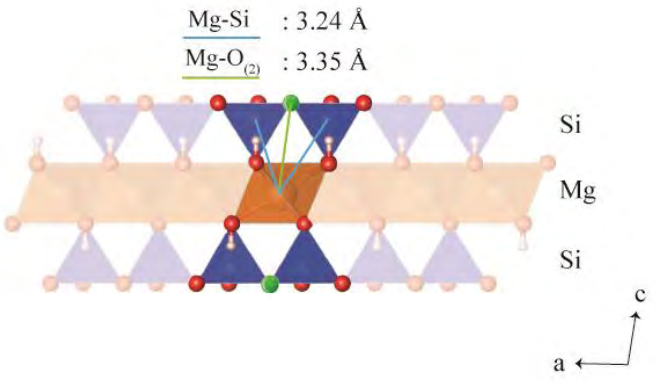


Figure 7 : Représentation des 3èmes voisins Si (CN = 4) et 4èmes voisins O (CN = 2) situés à une distance respective de 3.25 Å et 3.35 Å de l'atome absorbeur Mg.

Une autre explication justifiant ces écarts peut impliquer un effet d'orientation des particules synthétiques (qui a probablement été exacerbé par le mode de préparation sous forme de pastilles des échantillons). Il est en effet connu dans la littérature que certains signaux EXAFS des matériaux lamellaires peuvent être minimisés sur les spectres du fait du caractère anisotrope des particules, et du caractère polarisé du faisceau incident (Manceau *et al.*, 1999; Dähn *et al.*, 2002). Le type de contribution EXAFS impactée dépend alors du degré d'orientation des particules par rapport au faisceau incident (Figure 8). Dans le cas de nos échantillons, les particules sont orientées suivant leur plan (ab) du fait de leur préparation en pastilles, et le faisceau incident vient frapper l'échantillon à un angle de 85°. Dans une telle configuration, ce sont les contributions provenant des couches tétraédriques (atomes Si) qui sont minimisées par rapport à celles des couches octaédriques (atomes Mg) (Manceau *et al.*, 1999; Dähn *et al.*, 2002). De ce fait, les écarts de distances observés sur nos résultats dans la 3ème sphère de coordination pourraient bien provenir d'un facteur d'orientation des particules. Pour tester cette hypothèse, des analyses EXAFS ont été réalisées sur des gels colloïdaux de particules désorientées pour comparer les valeurs des distances $R_{Mg\text{-}Si}$ obtenues avec celles des poudres. Ces résultats seront présentés dans la suite de ce manuscrit (cf Partie 2.3.c.).

(5) Pour finir, la 5ème sphère de coordination Mg-$O_{(3)}$ montre des valeurs de CN et de distance $R_{Mg\text{-}O(3)}$ surestimées par rapport aux valeurs théoriques. Les valeurs de CN varient en effet de 6.4 à 8.1 au lieu de 6.0 sur la série d'échantillons, et la distance $R_{Mg\text{-}O(3)}$ est comprise entre 3.72 Å et 3.77 Å au lieu de 3.68 Å pour la théorie. Les valeurs de désordre σ^2 varient quant à elle de 0.015 à 0.029 (valeurs sensiblement élevées), avec des barres d'erreur plus larges que dans le cas des 1ères sphères de coordination. Ces résultats sont donc plus éloignés des valeurs théoriques que les autres sphères de coordination, mais restent tout de même dans le domaine de l'acceptable. Les écarts observés proviennent probablement du fait que la contribution des 5èmes voisins $O_{(3)}$ se situe à la limite externe de la fenêtre de simulation, et soit donc impactée par d'autres contributions plus lointaines.

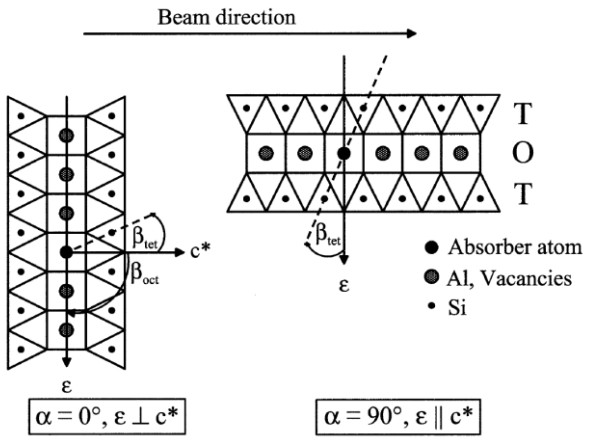


Figure 8 : Orientation d'un phyllosilicate TOT par rapport au faisceau incident. Dans le cas où le plan (ab) est orienté perpendiculairement au faisceau incident (i.e. plan (ab) parallèle au vecteur de champ électrique ε), la contribution des cations des couches tétraédriques (Si) est minimisée sur le signal EXAFS (cas de notre étude). Dans le cas où le plan (ab) est orienté parallèlement au faisceau incident (i.e. plan (ab) perpendiculaire au vecteur de champ électrique ε), la contribution des atomes des cations des couches octaédriques (Mg) est éteinte. Schéma issu de Schlegel *et al.*, 1999a et repris par Dähn *et al.*, 2002.

c. Influence de l'orientation : analyse d'un gel de talc synthétique

Comme énoncé précédemment, l'enregistrement de spectres EXAFS sur des matériaux lamellaires peut engendrer l'obtention de distances interatomiques 'Mg-Si' erronées du fait de l'atténuation des contributions des 3èmes voisins situés en dehors du plan de polarisation du faisceau incident. Afin de tester cette hypothèse, des analyses EXAFS ont été effectuées sur le gel colloïdal de l'échantillon 'TS-2H', pour enregistrer le signal sur des particules *désorientées*. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 9, et sont comparés à ceux obtenus sur le même échantillon sous forme de poudre.

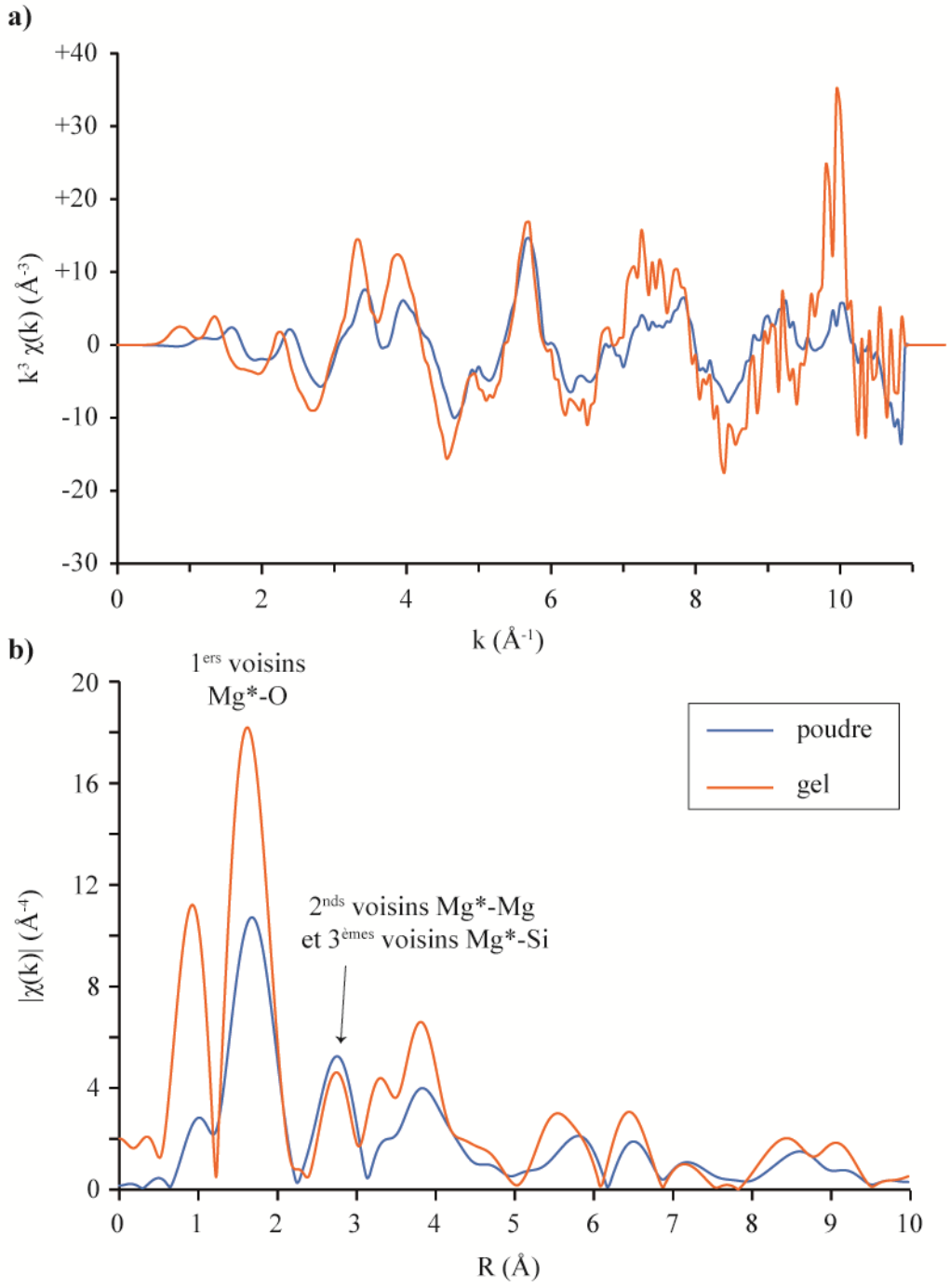


Figure 9 : Comparaison a) des oscillations EXAFS et b) du spectre RDF de l'échantillon 'TS-2H' enregistré au seuil K du Mg sous forme de gel (particules désorientées), ou sous forme de poudre (particules orientées).

Les résultats montrent que les oscillations EXAFS de l'échantillon de gel sont plus bruitées et plus amples que celles obtenues sur la poudre (Figure 9.a.). Cela se répercute sur le spectre RDF par l'obtention d'un signal plus intense (Figure 9.b.), qui exacerbe notamment les artéfacts dans la région de 0 à 1.2 Å (apparition d'un pic artificiel). Ce mauvais rapport « signal/bruit » provient probablement d'un déficit de matière analysée pendant l'expérience, car le gel se compose à 95% d'eau et 5% de

particules synthétiques uniquement qui produisent un signal EXAFS (contre 100% dans le cas de la poudre). Le signal contient donc moins d'informations structurales que les analyses précédentes, et est donc par conséquent plus bruité.

Les essais de simulation effectués sur le spectre de l'échantillon 'TS – 2H (gel)' sont présentés sur la Figure 10, et sont comparés à ceux réalisés sur le même échantillon sous forme de poudre. Les simulations ont été effectuées sur les 3 premières sphères de coordination uniquement, car l'ajout de contributions plus lointaines, comme les voisins $O_{(2)}$ ou $O_{(3)}$, entrainait systématiquement l'apparition de valeurs de σ^2 négatives dans le cas du gel. Les deux échantillons ont donc été simulés dans des conditions similaires afin de pouvoir comparer les résultats.

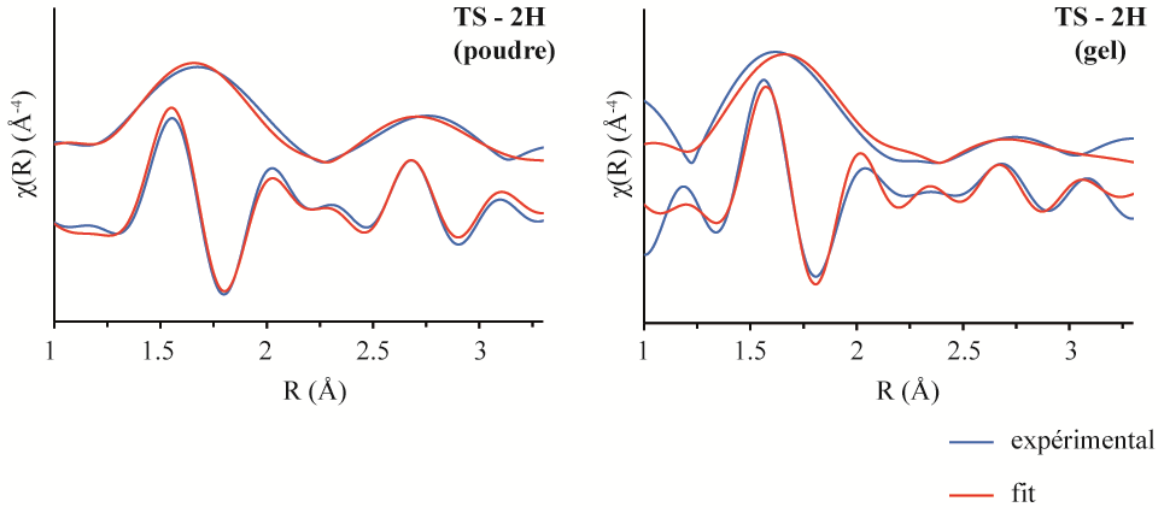


Figure 10 : Comparaison des résultats de simulation obtenus sur l'échantillon 'TS-2H' sous forme de gel et de poudre.

D'après les résultats, les ajustements obtenus dans le gel sont clairement de moins bonne qualité que ceux de la poudre, car une partie des oscillations comprises entre 1.8 et 2.5 Å est difficilement modélisable. Les valeurs des paramètres CN, $R_{Mg\text{-}X}$, et σ^2 obtenues sont répertoriées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Comparaison des valeurs de paramètres structuraux obtenues par simulation EXAFS de l'échantillon 'TS-2H' sous forme de gel ou de poudre (seuil K du Mg). Les barres d'erreur sont indiquées entre parenthèses. (Réf. : Perdikatsis & Burzlaff, 1981).

	Mg–O			Mg–Mg			Mg–Si			Red. Chi²
éch.	CN_{Mg-O}	R_{Mg-O} (Å)	σ^2 (Å²)	CN_{Mg-Mg}	R_{Mg-Mg} (Å)	σ^2 (Å²)	CN_{Mg-Si}	R_{Mg-Si} (Å)	σ^2 (Å²)	
TS-2H (gel)	6.4 (0.5)	2.07 (0.01)	0.002 (0.001)	5.6 (2.0)	3.05 (0.03)	0.014 (0.005)	4.1 (2.9)	3.32 (0.07)	0.017 (0.011)	28.8
TS-2H (poudre)	5.6 (0.3)	2.06 (0.01)	0.008 (0.001)	6.0 (0.8)	3.06 (0.01)	0.012 (0.002)	4.1 (1.4)	3.36 (0.01)	0.018 (0.006)	8.8
Réf.	6.0	2.08	/	6.0	3.06	/	4.0	3.24	/	/

Les résultats obtenus sur des particules désorientées montrent des valeurs globalement similaires à celles obtenues sur la poudre orientée. Les valeurs obtenues sur la 3ème sphère de coordination Mg-Si confirment les résultats précédents, puisque la distance R_{Mg-Si} est surestimée (3.32 Å) par rapport à la valeur de référence de 3.24 Å. Ces résultats semblent donc indiquer que la surestimation des distances Mg-Si n'est pas due à un phénomène d'orientation des particules, car les valeurs obtenues sont très proches à celles des poudres. Ces résultats doivent néanmoins être pris avec grande précaution car la qualité des ajustements obtenus est insuffisante pour certifier les valeurs. Il est par ailleurs important de noter que toutes les barres d'erreur obtenues sur le gel sont systématiquement plus élevées que dans le cas de la poudre, ce qui témoigne de la moins bonne qualité des résultats.

III. EXPERIENCES AU SEUIL K DU Si

Afin de compléter les analyses obtenues au seuil K du Mg et de contrôler simultanément l'évolution de la couche tétraédrique au sein des échantillons, des expériences XAS ont été réalisées sur la même série d'échantillons mais au seuil K du Si. Cette étude complémentaire permettra de recouper les informations précédemment obtenues, pour améliorer notre connaissance cristallochimique sur les particules de (proto)-talcs synthétiques.

3.1. Pré-requis

Avant de débuter la présentation des résultats XANES et EXAFS obtenus au seuil K du Si, il est nécessaire de rappeler succinctement les principaux environnements structuraux qui seront regardés sur le talc lors de ces analyses :

- 1ère sphère de coordination (i.e. 1ers voisins) : 4 atomes d'O constituant les tétraèdres de Si ($R_{Si-O\ (théorique)}$ = 1.62 Å) ;

- 2nde sphère de coordination (i.e. 2nds voisins) : 3 atomes de Si constituant les tétraèdres adjacents de l'atome absorbeur ($R_{Si\text{-}Si\ (théorique)}$ = 3.06 Å) ;
- 3ème sphère de coordination (i.e. 3èmes voisins) : 3 atomes de Mg constituant les octaèdres de la couche sous-jacente ($R_{Si\text{-}Mg\ (théorique)}$ = 3.24 Å).

Des schémas explicatifs représentant ces différents environnements structuraux sont présentés sur la Figure 11 ci-dessous.

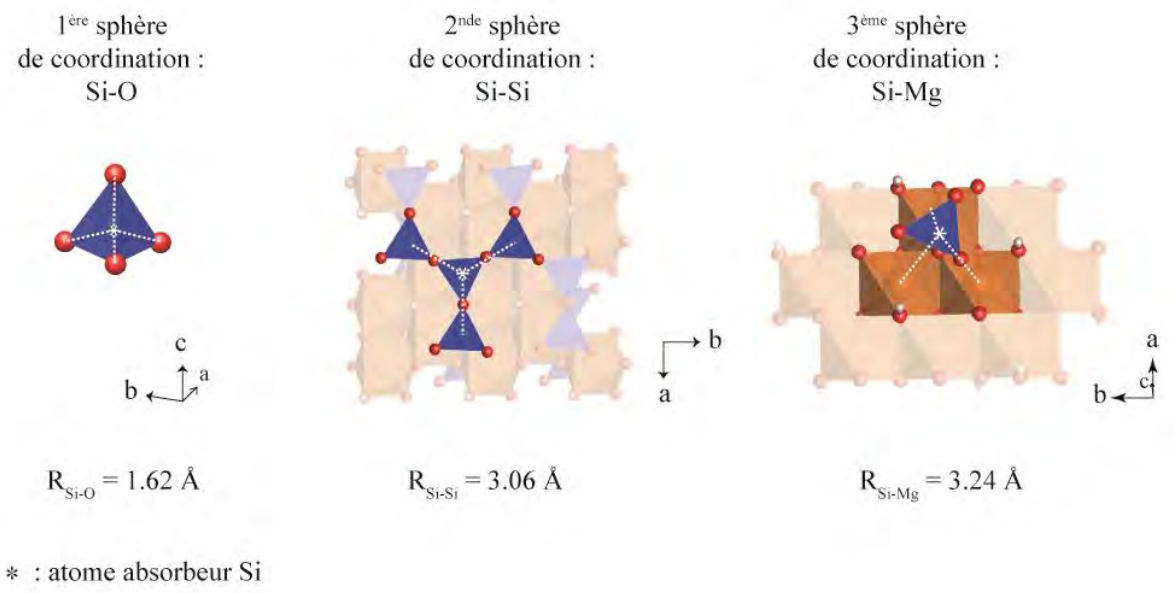


Figure 11 : Représentation des 3 sphères de coordination les plus proches des atomes absorbeurs Si. Dans un souci de clarté, un seul tétraèdre de Si a été représenté sur le schéma de la 3ème sphère de coordination Si-Mg.

3.2. Région XANES

Les spectres XANES enregistrés au seuil K du Si sur les échantillons de (proto)-talcs synthétiques sont présentés sur la Figures 12. Les valeurs maximales des pics d'absorption obtenues sur chaque échantillon sont répertoriées dans le Tableau 4. Toutes les analyses ont été enregistrées en mode détections d'électrons (TEY), sauf pour l'échantillon TN qui a été enregistré en mode fluorescence (FY) (l'échantillon n'est pas conducteur).

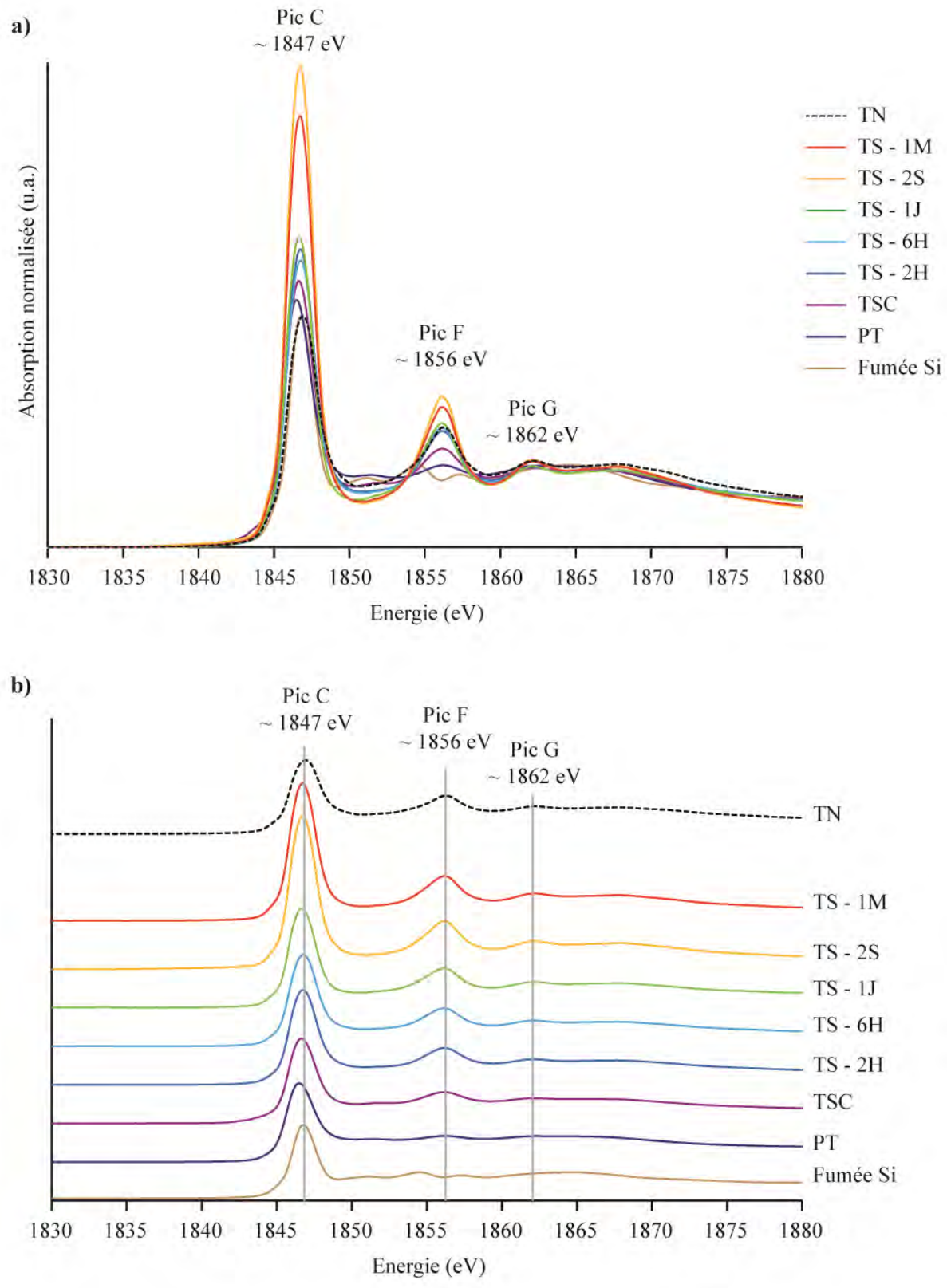


Figure 12 : a) Superposition et b) comparaison des spectres XANES des échantillons de (proto)-talcs synthétiques enregistrés en mode TEY au seuil K du Si (sauf TN : mode FY).

Tableau 4 : Positions des pics d'absorption C, F et G obtenues sur les spectres XANES des échantillons de (proto)-talcs synthétiques sous- et supercritiques, et sur la référence siliceuse (seuil K du Si). Les valeurs sont données en eV (± 0.1 eV).

	PT	TSC	TS - 2H	TS - 6H	TS - 1J	TS - 2S	TS - 1M	TN	Fumée Si
Pic C	1846.38	1846.58	1846.78	1846.78	1846.58	1846.78	1846.78	1846.98	1846.78
Pic F	1856.08	1856.08	1856.08	1856.08	1856.08	1856.08	1856.08	1856.08	1856.08
Pic G	1862.08	1862.08	1862.08	1862.08	1862.08	1862.08	1862.08	1862.08	-

Les spectres XANES des échantillons de (proto)-talcs synthétiques se composent de 3 pics d'absorption, localisés à environ 1847 eV, 1856 eV, et 1862 eV. Ces pics sont respectivement appelés pics C, F et G en relation à la nomenclature adoptée par Li *et al.*, 1995. Deux observations majeures sont faites en regardant l'évolution de ces pics en fonction de la cristallinité des échantillons.

Tout d'abord, il apparaît que le pic C, qui est lié aux transitions électroniques de l'orbitale 1s vers les orbitales 3p anti-liantes du Si, se décale progressivement de 1846.38 eV (prototalc amorphe) à 1846.98 eV (talc naturel). D'après Li *et al.*, 1995, un tel décalage vers les grandes énergies traduit une diminution du rapport O:Si dans les échantillons, et donc une augmentation du degré de polymérisation des tétraèdres de Si. De ce fait, l'organisation structurale au sein de la couche tétraédrique (i.e. connexion des tétraèdres en unités Q^3) tend donc à s'améliorer dans le matériau suivant l'ordre des échantillons suivants : le prototalc amorphe, le talc supercritique, les talcs sous-critiques et enfin le talc naturel. Ces informations confirment donc les observations obtenues précédemment au seuil K du Mg, où une amélioration de la structure a été également observée sur la même série d'échantillons.

Une deuxième observation notoire concernant le spectre XANES des échantillons de (proto)-talcs synthétique concerne le pic F et son évolution avec la cristallinité des échantillons. En effet, l'amplitude de ce pic augmente progressivement dans l'ordre des échantillons suivants : le prototalc amorphe, le talc supercritique, et les talcs sous-critiques de cristallinité croissante. Seul le talc naturel montre une amplitude anormalement faible, qui est vraisemblablement liée au mode d'enregistrement (FY) de cet échantillon (le spectre peut être amorti par perte de linéarité du détecteur, ou par phénomène d'auto-absorption). Puisque le pic F est attribué par Li *et al.*, 1995 aux phénomènes de diffusion multiple provenant des sphères de coordination éloignées de l'atome absorbeur, l'arrangement structural au sein de la série étudiée devient donc de mieux en mieux ordonné à grande échelle (dans le plan (ab) et suivant l'axe c*) au sein des échantillons. Ces résultats confirment donc une nouvelle fois les observations faites précédemment au seuil K du Mg.

Pour finir, le pic G, qui est lié à des transitions électroniques au sein des orbitales 1s et t_2 des atomes de Si (Li *et al.*, 1995), n'est quant à lui pas influencé par de possibles changements structuraux au sein des échantillons. Il ne présente en effet aucune variation sur la série étudiée.

3.3. Région EXAFS

a. Observations générales

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur l'organisation du réseau cristallin des (proto)-talcs synthétiques (pastilles), des analyses ont été réalisées dans la région EXAFS sur les spectres d'absorption (mode fluorescence). Les oscillations extraites de cette région sont présentées sur la Figure 13.a., et les pseudo distribution radiales RDF obtenues par transformée de Fourier sont présentés sur la Figure 13.b.

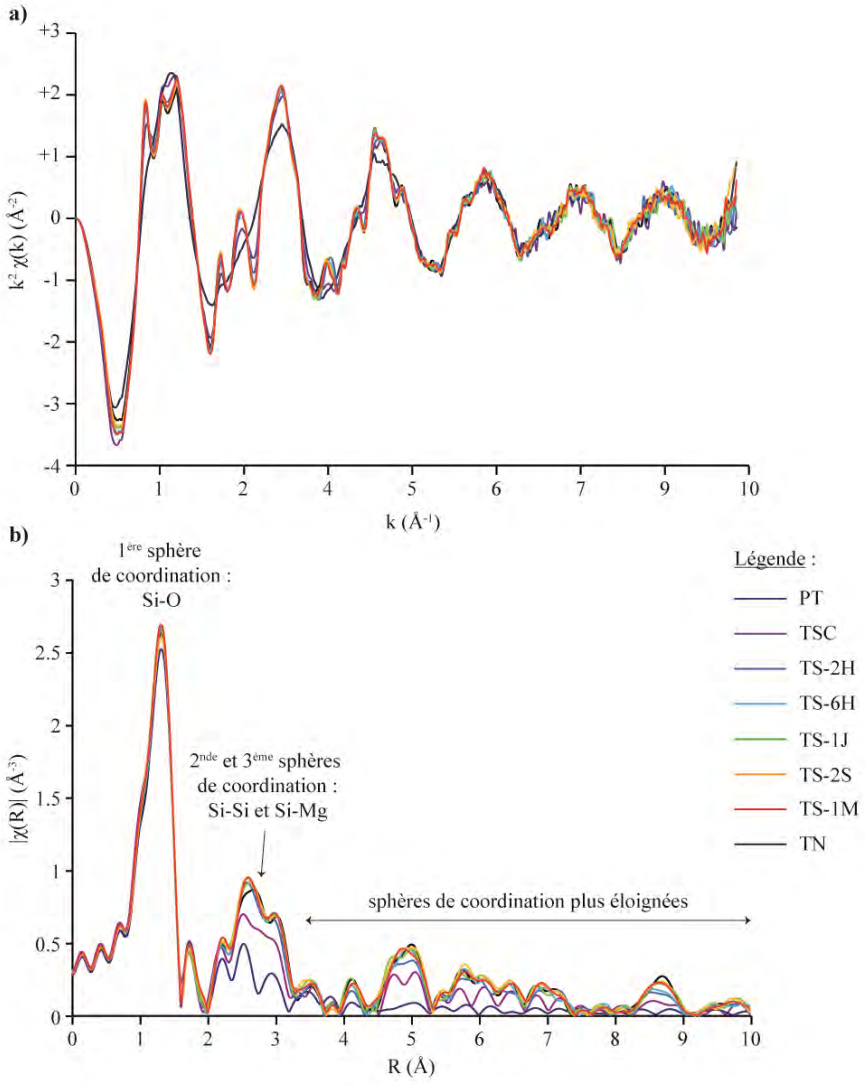


Figure 13 : a) Extraction des oscillations EXAFS et b) RDF des échantillons de (proto)-talcs synthétiques enregistrés au seuil K du Si en mode fluorescence.

Il faut noter ici que l'amplitude du signal RDF est inévitablement moins intense que celui obtenu au seuil K du Mg, car les atomes absorbeurs de Si se situent en position externe des feuillets, et reçoivent donc deux fois moins d'informations que les atomes de Mg positionnés en couche octaédrique (2 fois plus de voisins). Quelques informations peuvent néanmoins d'ores et déjà être tirées des spectres, notamment en ce qui concerne l'évolution des deux pics principaux localisés à 1.3 Å (1ère sphère de coordination Si-O) et entre 2–3 Å (2nde et 3ème sphères de coordination Si-Si et Si-Mg).

Tout d'abord, tous les échantillons de (proto)-talcs synthétiques présentent une 1ère sphère de coordination Si-O identique, avec un signal RDF très similaire en amplitude et en position. Tous les échantillons se composent donc d'une même entité tétraédrique élémentaire, qui est constituée de 4 atomes d'oxygènes pareillement distribués autour du cation central Si.

Les sphères de coordination suivantes montrent quant à elles des signaux beaucoup plus variables en fonction du degré de cristallinité des échantillons. En effet, le signal RDF du prototalc amorphe présente tout d'abord des oscillations très peu intenses, qui ne permettent pas de définir de réels pics. Ce matériau se compose donc vraisemblablement d'un réseau cristallin très peu ordonné à « grande » échelle, ce qui confirme les observations faites précédemment dans la région XANES et au seuil K du Mg. Le talc supercritique présente quant à lui un signal qui est compris entre celui du prototalc amorphe et ceux des talcs synthétiques sous-critiques. Cela confirme donc une fois de plus l'organisation structurale intermédiaire de ces particules par rapport aux deux autres matériaux. Enfin, tous les échantillons de talcs sous-critiques montrent un signal RDF quasiment identique à celui du talc naturel. Ceci témoigne donc une nouvelle fois de la bonne organisation structurale de ces particules, même si aucun lien ne peut ici mettre en relation la qualité de l'arrangement cristallin des particules avec leur temps passé en synthèse hydrothermal.

b. Détermination des distances interatomiques par simulation

La Figure 14 ci-dessous compare ainsi les amplitudes (en haut) et les parties imaginaires (en bas) obtenues sur les courbes expérimentales (en bleu) et simulées (en rouge) de chaque échantillon. Les ajustements sont de faible qualité en comparaison aux simulations faites au seuil K du Mg, car une partie de la fenêtre analysée entre 1.5 Å et 2.5 Å, n'est jamais prise en compte par le logiciel de simulation. Par ailleurs, seules les 3 premières sphères de coordination ont pu être simulées car l'ajout de contributions plus lointaines engendrait systématiquement l'apparition de valeurs de σ^2 négatives.

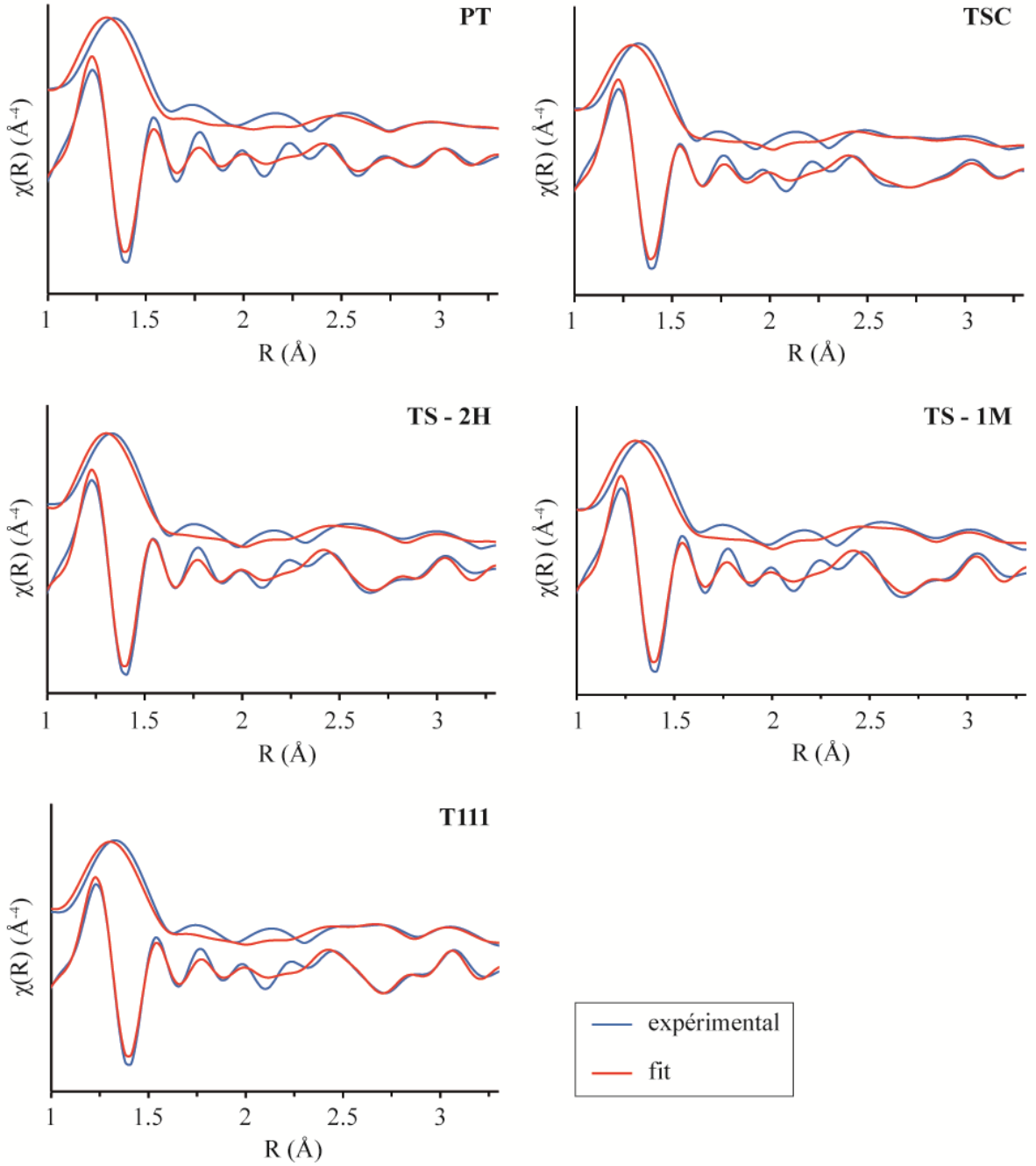


Figure 14 : Simulation des RDF des échantillons de (proto)-talcs synthétiques enregistrés au seuil K du Si (mode fluorescence). Chaque graphique compare la courbe expérimentale (en bleu) et simulée (en rouge) d'un échantillon, avec la partie imaginaire (en bas) et l'amplitude (en haut) représentées.

Les valeurs des paramètres structuraux CN, R_{Si-X} et σ^2 obtenues par ces ajustements sont présentées sur le Tableau 5 ci-dessous, et sont comparées aux valeurs référentes de Perdikatsis & Burzlaff, 1981.

Tableau 5 : Valeurs des paramètres structuraux obtenues par simulation EXAFS au seuil K du Si dans la région de 1.0 Å à 3.3 Å (CN : nombre de coordination, R : distance interatomique, σ² : facteur de Debye-Waller). Les paramètres $S0^2$ (facteur de réduction d'amplitude) et ΔE_0 (décalage de phase) ont été gardés constants dans chaque simulation ($S0^2$ = 0.87 ; ΔE_0 = 1.00 eV). Les barres d'erreur sont indiquées entre parenthèse. L'extraction des oscillations EXAFS a été réalisée sur une gamme k de 2.7 à 14.5 $Å^{-1}$. (Réf. : Perdikatsis & Burzlaff, 1981).

	Si–O			Si–Si			Si–Mg			Reduced Chi²
éch.	CN_{Si-O}	R_{Si-O} (Å)	σ² (Å²)	CN_{Si-Si}	R_{Si-Si} (Å)	σ² (Å²)	CN_{Si-Mg}	R_{Si-Mg} (Å)	σ² (Å²)	
PT	3.8 (0.2)	1.62 (0.00)	0.002 (0.000)	2.9 (0.8)	3.00 (0.02)	0.007 (0.002)	3.1 (1.2)	3.29 (0.03)	0.007 (0.003)	53.6
TSC	4.0 (0.2)	1.62 (0.00)	0.002 (0.000)	3.0 (1.3)	3.09 (0.04)	0.013 (0.005)	3.0 (1.0)	3.31 (0.02)	0.006 (0.003)	15.5
TS-2H	4.0 (0.2)	1.62 (0.00)	0.002 (0.000)	2.9 (1.1)	3.09 (0.03)	0.009 (0.004)	2.8 (0.8)	3.32 (0.02)	0.004 (0.002)	21.2
TS-1M	3.9 (0.2)	1.62 (0.00)	0.002 (0.000)	3.0 (1.2)	3.09 (0.03)	0.009 (0.004)	3.3 (0.9)	3.32 (0.02)	0.004 (0.002)	77.3
TN	3.8 (0.2)	1.62 (0.00)	0.002 (0.000)	3.1 (0.9)	3.11 (0.02)	0.009 (0.003)	3.0 (0.7)	3.34 (0.02)	0.003 (0.002)	17.6
Réf.	4.0	1.62	/	3.0	3.06	/	3.0	3.24	/	/

Les résultats obtenus montrent les informations suivantes :

(1) Tout d'abord, tous les échantillons de (proto)-talcs synthétiques présentent une 1ère sphère de coordination Si-O identique, avec un nombre de coordination CN de 3.8 – 4.0, et une distance R_{Si-O} de 1.62 Å. Contrairement aux expériences réalisées au seuil K du Mg, aucune évolution n'est ici observée entre le paramètre de désordre σ^2 (constant) et la cristallinité des échantillons. L'arrangement structural au sein des tétraèdres de Si semble donc identique sur tous les échantillons de la série, à l'inverse des octaèdres de Mg qui présentaient une amélioration certaine.

(2) La 2nde sphère de coordination Si-Si montre quant à elle des valeurs de CN égale à la valeur théorique (entre 2.9–3.1 pour 3.0), avec des distances R_{Si-Si} néanmoins un peu plus éloignées de la référence (entre 3.00–3.09 Å contre 3.11 Å). La valeur du facteur de Debye-Waller varie quant à lui aléatoirement entre 0.007 Å² et 0.013 Å² sur la série, et ne montre aucune corrélation avec le degré de cristallinité des échantillons. Aucune tendance structurale ne peut donc être faite entre les distances interatomiques Si-Si, le paramètre de désordre σ^2, et la cristallinité des échantillons. Ces observations sont surprenantes car les résultats XANES précédents ont montré systématiquement une amélioration de l'arrangement structural au sein des sphères de coordinations éloignées (dont la 2nde sphère de coordination Si-Si) sur la série « prototalc amorphe < talc supercritique < talcs sous-critiques ». La non-reproductibilité de ces résultats est probablement liée ici au moins bon ajustement des simulations, qui impose nécessairement un regard critique sur les valeurs de CN_{Si-Si}, R_{Si-Si} et σ^2 obtenues.

(3) Pour finir, les échantillons de (proto)-talcs synthétiques montrent des valeurs de CN proches de la valeur théorique (entre 2.8–3.3 contre 3.0), avec des distances R_{Si-Mg} surestimées par rapport à la référence Perdikatsis & Burzlaff, 1981 (entre 3.29–3.34 Å contre 3.24 Å). En toute logique, ces valeurs devraient être identiques à celles obtenues au seuil K du Mg (voisins Mg-Si), puisqu'il s'agit de la même distance Si-Mg (versus Mg-Si) observée. Les valeurs diffèrent néanmoins par un facteur d'environ 0.06 Å, ce qui témoigne d'un biais dans les distances Si-Mg calculées. Ces écarts peuvent être liés (i) au facteur d'orientation des particules (sous-estimation des distances Si-Mg en dehors du plan de polarisation), (ii) à la nature des éléments absorbeurs sondés (éléments légers), ou (iii) à la mauvaise qualité des ajustements de simulation effectués à ce seuil.

Etant donnée la difficulté à simuler correctement les spectres au seuil K du Si, aucune simulation n'a été effectuée sur le gel de talc synthétique 'TS-2H' car cela impliquerait de travailler avec des signaux encore plus bruités. La diversité des résultats obtenus permet néanmoins de proposer à présent un modèle de structure global des particules, qui est présenté dans la partie suivante.

IV. CONCLUSIONS

Les analyses XAS enregistrées aux seuils K du Mg et du Si montrent les résultats majeurs suivants. Tout d'abord, la cristallinité des échantillons augmente suivant l'ordre des échantillons : le prototalc amorphe < le talc supercritique < les talcs sous-critiques de durée de synthèse croissante < et le talc naturel (Figure 15).

Suite aux problématiques de départ, il apparaît que le précurseur de talc amorphe se compose d'unités TOT très peu développées dans le plan (ab) et suivant l'axe cristallographique c*. Un passage sous conditions hydrothermales (sous- ou supercritiques) permet de transformer ce matériau sous forme de particules cristallines, dont l'arrangement atomique est amélioré à longue distance (au-delà de la 3ème sphère de coordination). Une synthèse en domaine supercritique génère néanmoins des particules moins bien ordonnées d'un point de vue structural que les particules sous-critiques (procédé batch), probablement du fait de la croissance accélérée des particules dans ces conditions drastiques (400°C, 250 bars, 20 sec). Une synthèse en domaine sous-critique permet quant à elle de générer des particules mieux organisées d'un point de vue structural, à condition que le temps de synthèse programmé soit suffisamment long pour permettre un bon arrangement des atomes à grande échelle (Figure 15).

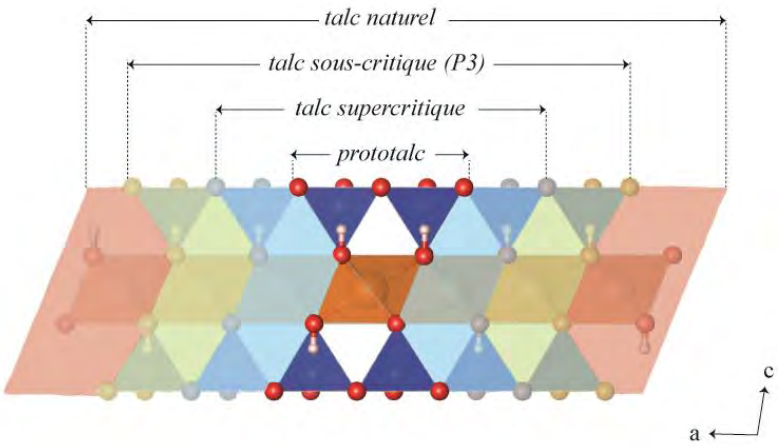


Figure 15 : Amélioration progressive de la qualité du réseau structural dans les échantillons de (proto)-talcs synthétiques (schéma conceptuel dans le plan (ab)).

D'un point de vue local, l'amélioration de la cristallinité au sein des échantillons se manifeste de la manière suivante :

(1) Dans la couche octaédrique, les distances Mg-Mg entre octaèdres adjacents diminuent de 3.17 Å à 3.05 Å et le paramètre de désordre diminue simultanément. La couche octaédrique devient ainsi de plus en plus contrainte latéralement, ce qui lui permet de mieux s'emboîter avec les couches tétraédriques sous- et sus-jacentes.

(2) Dans la couche tétraédrique, les tétraèdres de Si se connectent progressivement les uns aux autres sous formes d'unités Q^3. Chaque tétraèdre de Si contient 4 atomes d'oxygènes espacés de 1.62 Å du cation central, et est espacé d'un tétraèdre Si adjacent d'une distance Si-Si d'environ 3.06 Å.

(3) A plus grande échelle, l'organisation globale du réseau cristallin devient de mieux en mieux ordonnée aussi bien dans le plan (ab) que suivant l'axe cristallographique c*. Le désordre structural et/ou thermique diminue au sein des échantillons, et la distribution de distances autour des atomes absorbeurs Si et Mg se resserre simultanément.

V. REFERENCES

Dähn, R., Scheidegger, A.M., Manceau, A., Schlegel, M.L., Baeyens, B., Bradbury, M.H. & Morales, M. (2002) Neoformation of Ni phyllosilicate upon Ni uptake on montmorillonite: a kinetics study by powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 2335–2347.

Dumas, A. (2013) Elaboration de nouveaux procédés de synthèse et caractérisation de talcs sub-microniques: de la recherche fondamentale vers des applications industrielles. Université Paul Sabatier Toulouse 3, 1-236 pp.

Dumas, A., Mizrahi, M., Martin, F. & Requejo, F.G. (2015) Local and Extended-Order Evolution of Synthetic Talc during Hydrothermal Synthesis: Extended X-ray Absorption Fine Structure, X-ray Diffraction, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies. *Crystal Growth & Design*, **15**, 5451–5463.

Li, D., Bancroft, G.M., Fleet, M.E. & Feng, W.H. (1995) Silicon K-edge XANES spectra of silicate minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, **22**, 115–122.

Li, D., Peng, M. & Murata, T. (1999) Coordination and local struture of magnesium in silicate minerals and glasses: Mg K-EDGE XANES study. *The Canadian Mineralogist*, **37**, 199–206.

Manceau, A., Schlegel, M., Chateigner, D., Lanson, B., Bartoli, C. & Gates, W. (1999) Application of polarized EXAFS to fine-grained layered minerals. Pp. 68–114 in: *CMS Workshop Lectures*.

Martin, F. (1994) Etude cristallographique et cristallochimique de l'incorporation du germanium et du gallium dans les phyllosilicates. Approche par synthèse minérale. Thèse, Aix-Marseille III, Faculté des sciences et techniques de Saint-Jérôme. Université Aix-Marseille III, Faculté des sciences et techniques de Saint-Jérome.

Martin, F., Ildefonse, P., Hazemann, J.-L., Petit, S., Grauby, O. & Decarreau, A. (1996) Random distribution of Ge and Si in synthetic talc_An EXAFS and FTIR study. *European Journal of Mineralogy*, **8**, 289–299.

Miehé-Brendlé, J., Tuilier, M.-H., Marichal, C., Gallego, J.-C. & Reinholdt, M. (2010) Mg Environments in the Octahedral Sheet of 2:1 Talc-Like Hybrid Phyllosilicates: A Comparative XAFS Study. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 5587–5591.

Perdikatsis & Burzlaff. (1981) Strukturverfeinerung am talk Mg3[(OH)2Si4O10]. *Zeitschrift für Kristallographie*, **156**, 177–186.

Poirier, M., Millot, Y., Silva Gomes, E., Jaber, M., Herledan, V., Laugel, G., Micoud, P., Martin, F., Lauron-Pernot, H. & Toulhoat, H. (2019) Conspiration of density functional theory and nuclear magnetic resonance tools to probe the nano-layered silicates surface chemistry and morphology. *Soumis au Journal of Physical Chemistry*.

Schlegel, M.L., Manceau, A., Chateigner, D. & Charlet, L. (1999a) Sorption of metal ions on clays minerals: 1. Polarized EXAFS evidence for the adsorption of Co on the edges of hectorite particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, **215**, 140–158.

Trcera, N., Cabaret, D., Rossano, S., Farges, F., Flank, A.-M. & Lagarde, P. (2009) Experimental and theoretical study of the structural environment of magnesium in minerals and silicate glasses using X-ray absorption near-edge structure. *Physics and Chemistry of Minerals*, **36**, 241–257.

CHAPITRE 7 :

DISCUSSION ET PERSPECTIVES

TABLE DES MATIERES

I. Le talc synthétique non fonctionnalisé....289
1.1. Le prototalc amorphe....289
1.2. Le gel de talc synthétique....290
1.3. Les poudres de talc synthétique....292
a. DRX....292
b. RMN ^{1}H et ^{29}Si....296
c. XAS....297
II. Les matériaux hybrides élaborés par mélange mécanique (protocole MM)....297
2.1. Mécanismes d'adsorption dans le gel....297
2.2. Caractérisation des poudres....299
a. DRX....299
b. RMN ^{1}H et ^{29}Si....300
c. PIR....302
III. Les matériaux hybrides élaborés par ajout d'adsorbats métalliques avant l'étape de synthèse hydrothermale (protocole CO-SYN)....304
3.1. Mécanismes d'adsorption dans le gel....304
3.2. Caractérisation des poudres....305
a. DRX....305
b. RMN ^{1}H et ^{29}Si....306
c. PIR....308
IV. Le talc synthétique supercritique....309
V. Conclusions générales....311
VI. Références....312

L'étude cristallochimique qui a été entreprise sur le talc synthétique *non fonctionnalisé* permet à présent de proposer un modèle global qui retrace l'histoire de la formation des particules de talc submicroniques, jusqu'à la formation de nouveaux matériaux hybrides 'organiques – inorganiques' et 'inorganiques – inorganiques'. Cette discussion s'articule ainsi en quatre parties, qui ont toutes pour objectif de comprendre et/ou de réattribuer les signaux qui ont été observés lors des résultats de caractérisation. Ces parties sont les suivantes :

- le talc synthétique non fonctionnalisé ;
- les matériaux hybrides élaborés par mélange mécanique (protocole MM) ;
- les matériaux hybrides élaborés par ajout d'adsorbats métalliques avant l'étape de synthèse hydrothermale (protocole CO-SYN) ;
- le talc synthétique supercritique.

I. LE TALC SYNTHETIQUE NON FONCTIONNALISE

1.1. Le prototalc amorphe

La formation du talc synthétique submicronique commence par la formation du précurseur de talc amorphe, par mélange entre une source de Si (métasilicate de Na pentahydraté) et une source de Mg (acétate de Mg tétrahydraté), en présence d'eau, d'acétate de Na et d'acide acétique. Lors de ce mélange, la précipitation instantanée du prototalc génère la formation d'unités TOT « normales », et d'unités TOT « défectueuses ». Dans les deux cas, ces unités présentent un ordre cristallin très limité dans l'espace, qui se limite principalement autour des premières sphères de coordination du Mg et du Si (cf résultats XAS, Chapitre 6). Les unités TOT « défectueuses » contiennent quant à elles trois types de défauts, qui ont été mis en évidence par spectroscopie RMN et DFT :

- des défauts [D4], qui correspondent des substitutions de cations Mg^{2+} par des cations Na^{+} en couche octaédrique, qui sont compensées par des ions Na^{+} à l'interface externe des particules en interaction avec l'eau ;
- des défauts [D5], qui correspondent à des vacances de Mg^{2+} en couche octaédrique, qui sont compensées par deux cations Na^{+} de part et d'autre de l'unité TOT ;
- des défauts [D6], qui correspondent à des vacances de Mg^{2+} en couche octaédrique, qui sont compensés par deux ions H^{+} et qui se recombinent aux groupements « OH structuraux » pour former des molécules d'eau internes.

Les réactions chimiques expliquant la formation de ces défauts sont alors potentiellement les suivantes :

(1) [N] + 2 CH_3COOH → [D6] + $Mg(CH_3COO)_2$;

[N] + 2 acide acétique → [D6] + acetate de Mg

(2) [N] + 2 CH_3COONa → [D5] + $Mg(CH_3COO)_2$;

[N] + 2 acétate de Na → [D5] + acetate de Mg

(3) [N] + 2 CH_3COONa → [D4] + $Mg(CH_3COO)_2$;

[N] + 2 acétate de Na → [D4] + acetate de Mg

où [N] correspond à une entité TOT normale, et [Dx] correspond à une entité TOT défectueuse contenant le défaut x.

En d'autres termes, la rencontre entre des unités TOT normales et un excédent d'acide acétique, ou un excédent d'acétate de Na, provoque vraisemblablement la formation d'unités TOT défectueuses aux défauts [D4], [D5] et [D6]. Pour tester cette hypothèse, il serait alors intéressant de réaliser dans le futur une analyse chimique du surnageant issu de la précipitation du prototalc, afin de regarder si des concentrations anormalement élevées en acétate de Mg sont présentes dans celui-ci (tout en sachant que le procédé P3 implique une réaction totale, et que l'intégralité des atomes de Mg doivent donc se retrouver dans la structure (Claverie, 2018)).

Une fois le prototalc élaboré, la suspension est passée en synthèse hydrothermale à 300°C, 86 bars, pendant une durée variable, pour transformer les particules amorphes sous forme de particules cristallines. Plus le temps de synthèse est long, plus la cristallinité des particules est importante. La croissance des particules est plus rapide dans le plan (ab) que suivant l'axe cristallographique c* (Dumas *et al.*, 2013), probablement à cause des défauts cristallins qui bloquent la croissance des particules aux interfaces externes. La présence d'acétate de Na joue par ailleurs un rôle primordial pour augmenter la cristallinité des particules. Celui-ci devra par la suite être éliminé par 4 lavages (au moins) pour obtenir un gel de talc synthétique purifié.

1.2. Le gel de talc synthétique

Le gel colloïdal de talc synthétique se compose de particules extrêmement peu empilées. Ceci a notamment été mis en évidence par Claverie, 2018, qui a démontré l'absence de raie (00l) sur un gel de talc synthétique supercritique, par analyses WAXS et SAXS (Figure 1). Cette information est extrêmement importante car elle met en évidence le très faible empilement des particules dans la suspension colloïdal, qui se limite probablement autour de deux ou trois feuillets empilés.

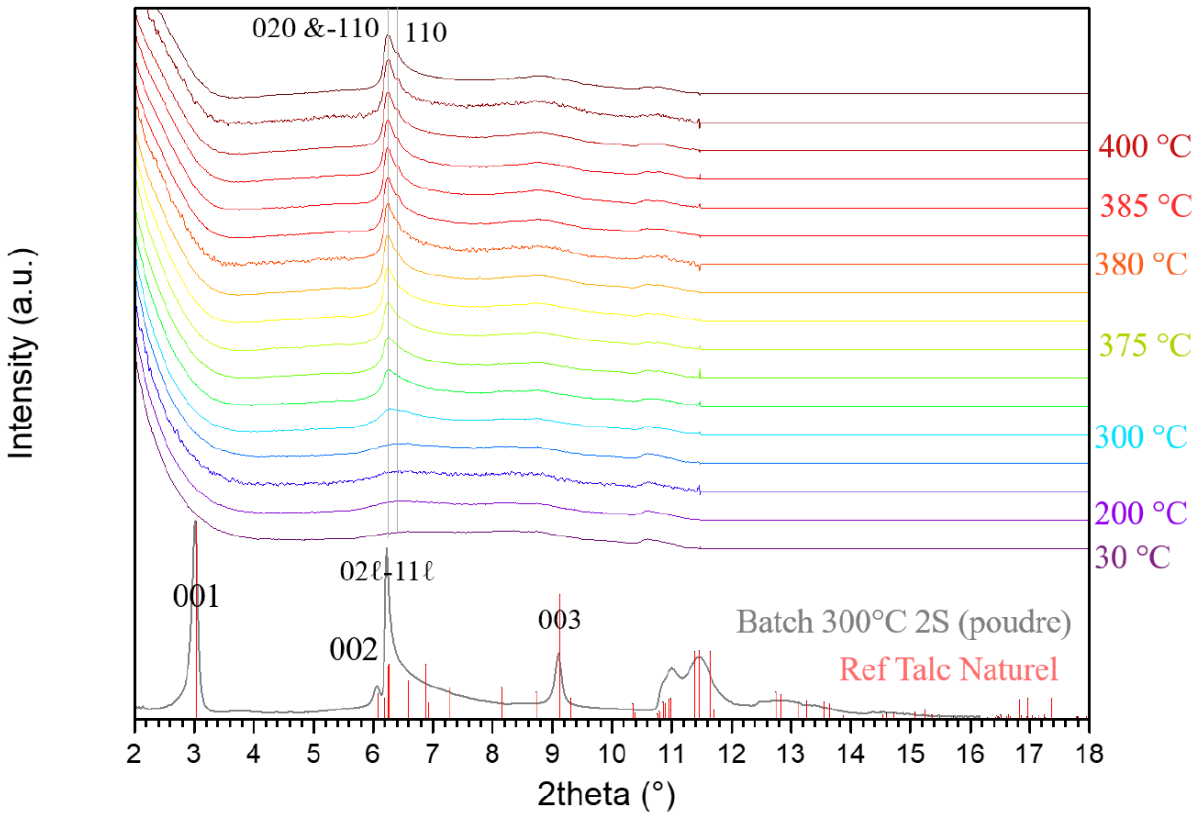


Figure 1 : Absence de raie (00l) sur le diffractogramme d'un gel de talc synthétique. Le diffractogramme a été enregistré par analyse in situ lors d'une montée en température de 30°C à 400 °C, avec une pression constante de 25 MPa (d'après Claverie, 2018).

Les particules constituant le gel présentent par ailleurs une taille qui est dépendante du temps passé en synthèse hydrothermale (Figure 2). Des particules de talc de 2 heures de synthèse présentent par exemple une taille de 20 nm, tandis que des particules d'1 mois de synthèse présentent une taille de 250 nm (en *nombre* de particules). La distribution de taille de particules n'est cependant pas homogène, puisque les analyses DLS mettent presque systématiquement en évidence une seconde population de particules, qui est néanmoins largement minoritaire par rapport à la première population. La présence de cette population est probablement liée à des hétérogénéités de croissance des particules qui se produisent lorsque le temps de synthèse hydrothermal devient important, et la présence de défauts structuraux au sein des particules peut également jouer le rôle de facteur bloquant.

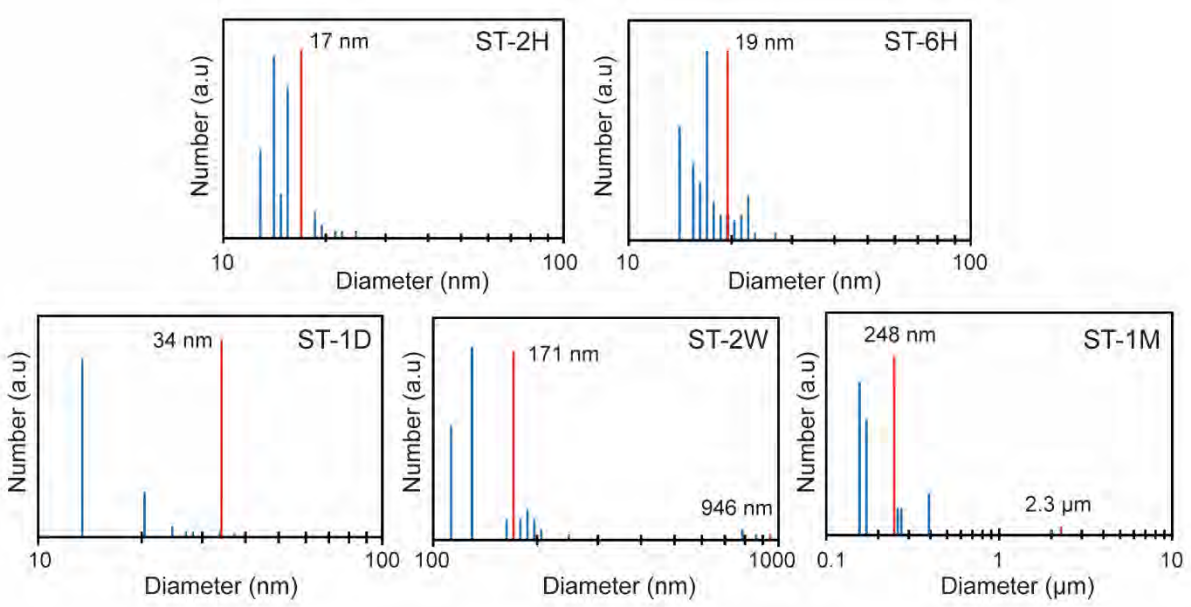


Figure 2 : Evolution de la granulométrie d'un gel de talc synthétique élaboré à 300°C, 86 bars pendant a) 2 heures, b) 6 heures, c) 1 jour, d) 2 semaines, e) 1 mois.

1.3. Les poudres de talc synthétique

a. DRX

Afin de caractériser le matériau par divers outils analytiques, le gel de talc synthétique est ensuite séché à l'étuve à 110°C, puis broyé au mortier sous forme d'une fine poudre blanche. Il est important de noter que durant cette étape de séchage, les particules s'empilent vraisemblablement suivant leur axe cristallographique c*, puisque le diffractogramme obtenu sur les poudres présente dorénavant des raies de diffraction (00l) bien marquées (Figure 3). Cela témoigne donc d'une amélioration de la périodicité cristalline par rapport au gel, avec des particules qui se composent d'un plus grand nombre de feuillets empilés.

Par ailleurs, plus le temps de synthèse hydrothermale est long, plus le matériau devient cristallin. Cela se manifeste sur le diffractogramme par une augmentation de l'intensité des raies de diffraction, et une raie (001) qui se rapproche de celle du talc naturel (9.34 Å). Ces observations traduisent ainsi une augmentation de la taille des domaines cohérents des particules, avec un nombre de feuillets empilés qui s'accroît de 6 à 18 entre un échantillon de 2 heures de synthèse et un échantillon d'1 mois de synthèse.

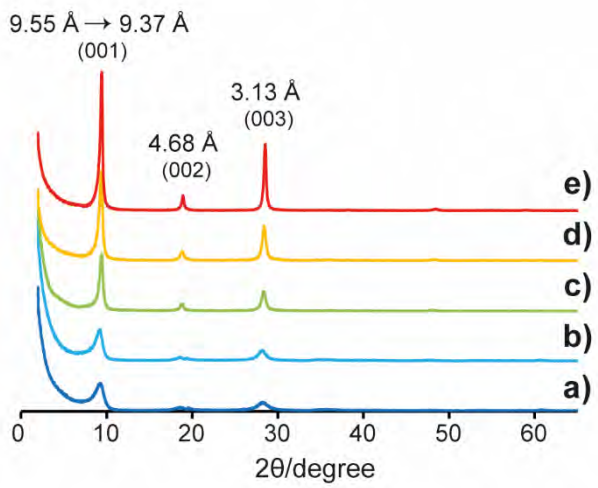
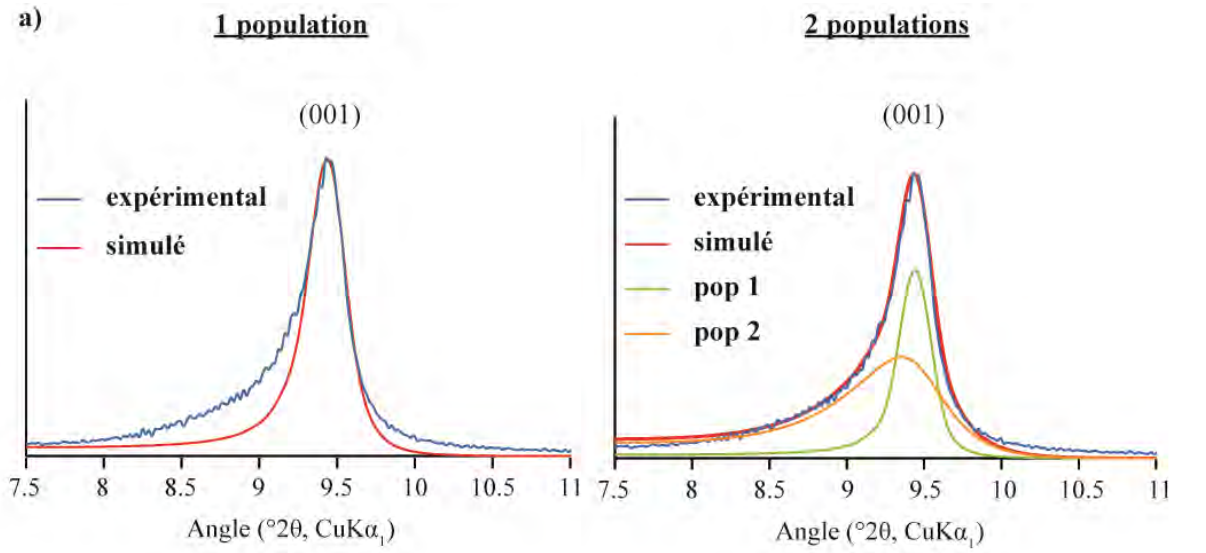


Figure 3 : Influence du temps de synthèse sur le diffractogramme d'un talc synthétique élaboré en conditions P3 à 300°C, 86 bars, pendant a) 2 heures, b) 6 heures, c) 1 jour, d) 2 semaines et e) 1 mois (d'après Poirier *et al.*, 2019).

Il est important de rappeler ici que les valeurs des paramètres d_{001} (distance entre deux feuillets adjacents) et CSC (nombre de feuillets empilés) ne doivent pas être mesurées avec les méthodes traditionnellement utilisées en DRX, car la taille nanométrique des particules influence grandement la position et la forme de la raie (001) sur les diffractogrammes. Il est alors nécessaire de faire appel à la simulation numérique pour calculer des diffractogrammes théoriques, et retrouver ainsi les valeurs réelles des paramètres d_{001} et CSC (Ferrage, 2016). Ces analyses peuvent parfois laisser place à quelques surprises, puisque dans notre cas, elles ont permis de mettre en lumière certains mécanismes de croissance des particules lors de leur synthèse. Ces résultats, qui ont fraîchement été acquis et ne sont par conséquent pas présentés dans les chapitres précédents, montrent les phénomènes suivants. Tout d'abord, il apparaît que la raie (001) d'un talc synthétique d'1 mois de synthèse (TS – 1M) ne peut pas être correctement simulée si une seule population de particules est utilisée lors de la simulation (Figure 4). Pour prendre en compte l'intégralité de la raie (001) expérimentale, il faut ajouter une seconde population de particules, qui garde une valeur de d_{001} identique, mais qui présente une taille de domaine cohérent plus petite.

a)



b)

d_{001} expé. (Å)	M expé.	d_{001} calc. (Å)	M calc.
9.37	59	9.35	29

d_{001} expé. (Å)	M expé.	d_{001} calc. (Å) pop 1	M calc. pop 1	d_{001} calc. (Å) pop 2	M calc. pop 2
9.37	59	9.35	45	9.35	10

Figure 4 : a) Simulation de la raie (001) d'un talc synthétique d'1 mois de synthèse (TS – 1M) en prenant en compte une population ou deux populations de particules de CSC différentes. b) Valeurs des paramètres d_{001} et M (nombre de feuillets empilés moyens) obtenus par la simulation.

Des simulations incluant deux populations de particules ont alors été effectuées sur toute la série d'échantillons de cristallinité croissante (de 2 heures à 1 mois de synthèse), pour observer l'évolution de la distribution de tailles des domaines cohérents de ces deux populations. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5, et montrent un phénomène très intéressant. En effet, pour des temps de synthèse courts, les deux populations de particules sont quasiment confondues, et montrent des distributions de tailles de domaines cohérents très similaires, centrées autour de 6-7 feuillets empilés. Cependant, plus le temps de synthèse augmente, plus les deux populations se séparent, et plus l'une d'entre elle prend le dessus sur l'autre en augmentant son nombre de feuillets empilés moyens de 7 à 45. L'autre population reste quant à elle bloquée à son stade initial, avec un nombre de feuillets empilés autour de 10. Ces résultats semblent donc montrer que durant la synthèse hydrothermale, certaines particules de talc synthétique ne peuvent accroître leur cristallinité, tandis que d'autres peuvent grandir continuellement. Des recherches plus avancées devront être menées sur ces résultats, afin de les mettre en relation avec les résultats de granulométrie observés sur les gels, et pour mieux comprendre les phénomènes de croissance se produisant durant la synthèse hydrothermale. Il se pourrait par exemple que la présence de défauts cristallins au sein d'une certaine population de particules bloquent leur croissance cristalline, ce qui expliquerait qu'elles ne puissent pas grandir malgré l'augmentation du temps de synthèse hydrothermal.

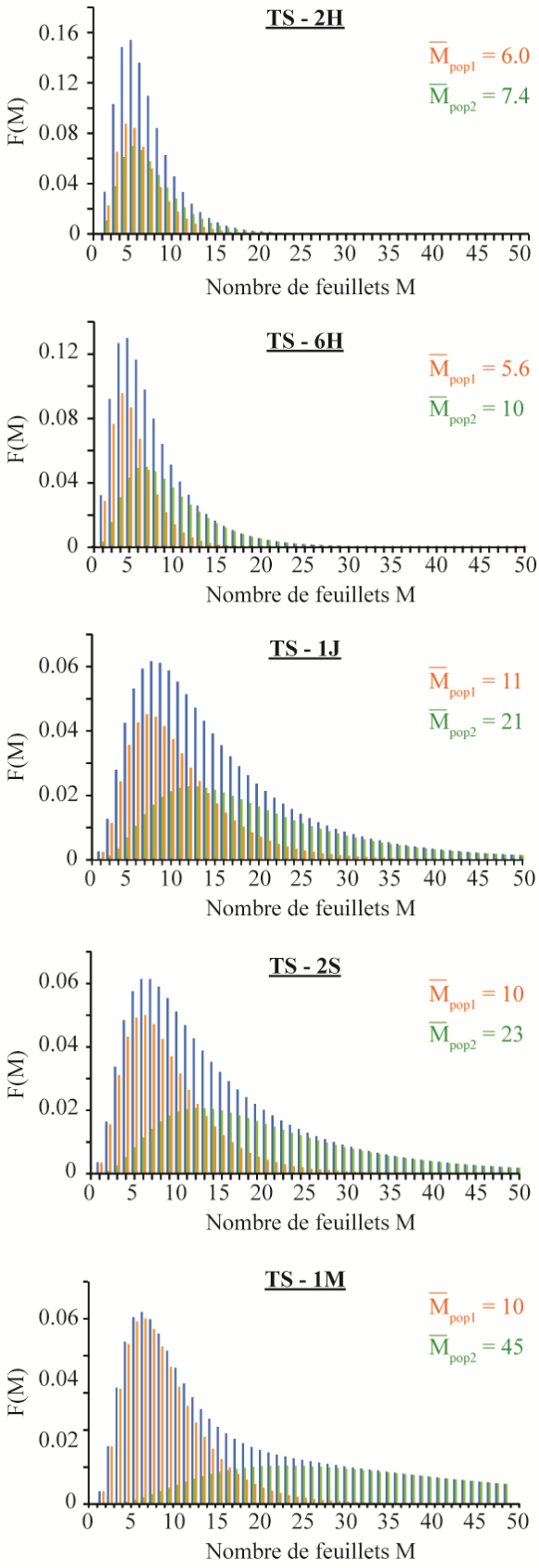


Figure 5 : Evolution de la distribution de taille des domaines cohérents des deux populations de particules sur des échantillons de cristallinité croissante (2 heures, 6 heures, 1 jour, 2 semaines, et 1 mois de synthèse hydrothermale).

b. RMN ^{1}H et ^{29}Si

En RMN, l'augmentation de cristallinité au sein des échantillons se manifeste par une diminution des contributions de surface, au profit des contributions de bulk (Figure 6). En d'autres termes, le nombre de feuillets TOT normaux, localisé dans la masse interne des particules, s'accroit ce qui provoque une augmentation et un affinement des signaux localisés à -98 ppm (RMN ^{29}Si) et +0.4 ppm (RMN ^{1}H). A l'inverse, les feuillets TOT défectueux, rejetés exclusivement aux interfaces externes des particules, deviennent proportionnellement moins importants, ce qui provoque une atténuation des raies localisés à -95 ppm (RMN ^{29}Si) et +0.2 ppm, -0.2 ppm et -0.6 ppm (RMN ^{1}H).

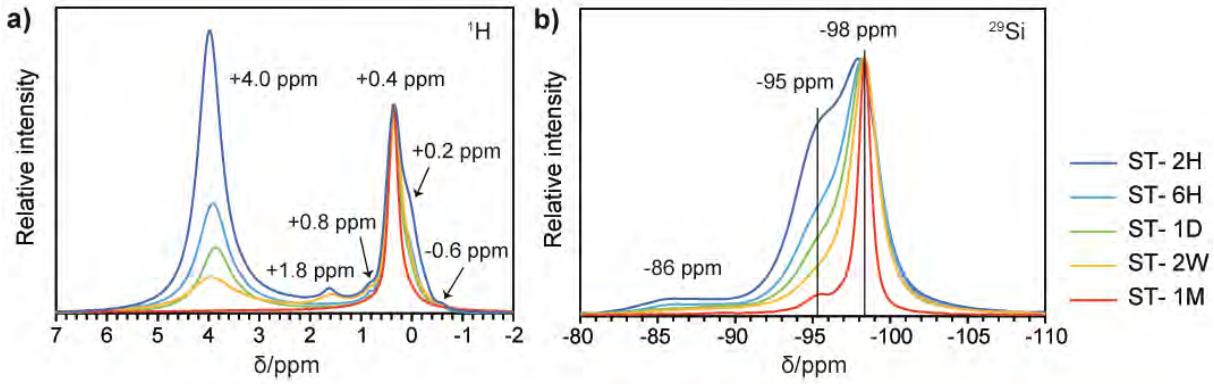


Figure 6 : Influence du temps de synthèse sur les spectres RMN ^{1}H et ^{29}Si de talcs synthétiques de 2 heures (ST – 2H), 6 heures (ST – 6H), 1 jour (ST – 1D), deux semaines (ST – 2W), et 1 mois (ST – 1M) de synthèse hydrothermale (d'après Poirier *et al.*, 2019).

Il faut noter que l'attribution des raies RMN en termes d'environnements chimiques n'aurait pas été possible sans l'aide de la DFT. Cette technique constitue en effet un outil indispensable pour interpréter la majeure partie des signaux en termes d'environnements chimiques. Dans le futur, il serait intéressant de compléter ces analyses en utilisant d'autres configurations structurales, comme par exemple des vacances ou des substitutions en sites tétraédriques, pour observer à quels déplacements chimiques résonnent les espèces ^{1}H, ^{29}Si et ^{23}Na. Il faut néanmoins noter que ces défauts sont probablement moins abondants que les défauts octaédriques, car la substitution ou la vacance d'un cation Si^{4+} engendre systématiquement une compensation de charge deux fois plus élevée que dans le cas du Mg^{2+}. Cela implique donc de travailler avec des taux de compensation en Na^{+} plus importants, qui ne reflètent pas les teneurs enregistrées en microsonde électronique (< 1 % en masse de Na_2O).

Un autre type d'expérience également intéressant à réaliser serait d'effectuer une simulation sur une cellule unitaire plus étendue dans le plan (ab), pour étudier l'impact qu'engendrent les défauts cristallins sur les noyaux plus éloignés du feuillet. Cela permettrait ainsi de savoir si tous les noyaux d'un même environnement chimiques (ex : environnements Q^3) dans les feuillets défectueux participent

à un même signal à -95 ppm, ou si certains noyaux plus éloignés du défaut gardent la signature chimique à -98 ppm.

c. XAS

Pour finir, les analyses XAS effectuées sur la ligne de lumière LUCIA au synchrotron SOLEIL ont montré que l'augmentation de cristallinité au sein des échantillons se manifeste par (i) une réduction des distances Mg-Mg entre les octaèdres de Mg, (ii) une augmentation du degré de polymérisation des tétraèdres de Si en couche tétraédrique, et (iii) un meilleur arrangement des atomes au sein de la matière (arrangement de mieux en mieux ordonné dans le plan (ab) et suivant l'axe cristallographique c*). Ces ajustements permettent ainsi d'améliorer l'assemblage entre les couches tétraédriques et octaédriques, et participent de ce fait à mieux contraindre les particules d'un point du vue structural.

II. LES MATERIAUX HYBRIDES ELABORES PAR MELANGE MECANIQUE (PROTOCOLE MM)

Le tout premier protocole qui a été mis en place pour adsorber des composés organiques (colorés et/ou fluorescents) ou inorganiques (nanoparticules métalliques (protocole MM)), consiste à effectuer un simple mélange mécanique entre un gel de talc synthétique et une solution aqueuse contenant l'adsorbat souhaité. La caractérisation de ces produits, qui a suscité quelques problèmes d'interprétation, peut à présent être expliquée de la manière suivante.

2.1. Mécanismes d'adsorption dans le gel

Il faut tout d'abord garder en mémoire que le mélange entre le gel de talc synthétique et l'adsorbat organique/inorganique se produit en milieu dilué, dans un volume final de 400 mL d'eau. Cette préparation équivaut donc pour le gel de talc synthétique à un lavage supplémentaire. Lors du mélange entre les deux composants, une interaction immédiate se produit entre les particules minérales et les composés organiques (composés planaires, chargés positivement ou négativement), ou inorganiques (nanoparticules d'Au sphériques chargées négativement). Cela se manifeste en DLS par une augmentation de la granulométrie des particules, qui traduit un phénomène d'agrégation. Le mécanisme exact d'adsorption reste encore incertain, mais quelques suggestions peuvent néanmoins être apportées aux vues des résultats de caractérisation cristallochimique obtenus sur le talc synthétique.

Tout d'abord, les bordures latérales, qui mettent à disposition des groupements polarisables SiOH, MgOH, Mg_2OH et $Mg(OH)_2$, constituent de bons sites d'adsorption potentiels. La capacité de ces sites à pouvoir interagir avec des molécules organiques a notamment été mise en évidence dans le Chapitre 3, où un monocristal de talc naturel, mis en immersion dans une solution de Rhodamine B puis observé

sous lampe UV, présentait une fluorescence intense au niveau de ces sites. Il est donc vraisemblable qu'un phénomène identique se produise sur le talc synthétique, au niveau des bordures latérales.

Ensuite, l'étude expérimentale RMN, combinée à l'étude théorique par DFT, a démontré la présence de défauts cristallins sur les feuillets externes des particules de talc synthétique. Ces défauts, qui génèrent des charges négatives au sein des feuillets, doivent donc être compensés par l'arrivée de charges positives à leur interface. Il est ainsi tout à fait possible que certains composés organiques, chargés positivement, puissent interagir avec les feuillets défectueux aux abords externes des particules. Les analyses XAS ont par ailleurs mis en évidence un faible degré de polymérisation des tétraèdres de Si sur les particules de courte durée de synthèse hydrothermale (2 heures, 6 heures), ce qui suggère également la présence de groupements SiOH réactifs sur les surfaces basales externes des particules (en plus des ions compensateurs de charge).

D'après ces résultats, l'intégralité des surfaces externes des particules (surfaces basales externes et bordures latérales) constitue donc un bon potentiel site d'adsorption pour les composés organiques et inorganiques. Les mécanismes d'interaction les plus probables sont vraisemblablement des interactions de type électrostatiques et/ou des liaisons hydrogènes. Seuls les espaces interfoliaires des feuillets internes aux particules (bulk) n'interagissent pas avec les composés. Si tel était le cas, les diffractogrammes des matériaux hybrides auraient en effet présenté un déplacement de la raie (001) vers les petits angles, qui n'a pas été observé sur les résultats de simulation. L'intégralité de l'adsorption se produit donc sur les surfaces externes des particules, et les composés organiques englobent vraisemblablement les particules synthétiques sous la forme d'une « gangue ». La Figure 7 ci-dessous propose un schéma récapitulatif de ces différents sites d'adsorption, avec un exemple d'interaction dans le cas d'un composé organique chargé positivement et d'un composé organique chargé négativement.

En perspectives, une recherche plus approfondie des mécanismes d'adsorption devra être conduite pour mieux comprendre la « double » interaction des composés organiques (négatifs et positifs) avec le matériau. Pour cela, il serait intéressant d'effectuer des tests d'adsorption en stabilisant la suspension colloïdale sous différents pH. Cela permettrait de regarder plus amplement l'influence des charges de bordures sur l'adsorption des composés testés. Il serait par ailleurs intéressant de déterminer la capacité d'adsorption maximale du talc synthétique vis-à-vis des composés organiques et inorganiques testés. Pour cela, il faudrait néanmoins faire appel à une méthode différente de celle qui est classiquement utilisée sur les matériaux naturels (spectroscopie d'absorption UV-visible sur le surnageant issu du mélange 'adsorbant-adsorbant' après centrifugation), car les expériences réalisées sur le talc synthétiques n'ont pas abouti à cause de la taille nanométrique des particules (les particules restent en suspension dans le surnageant même après filtration et perturbent ainsi les analyses spectroscopiques).

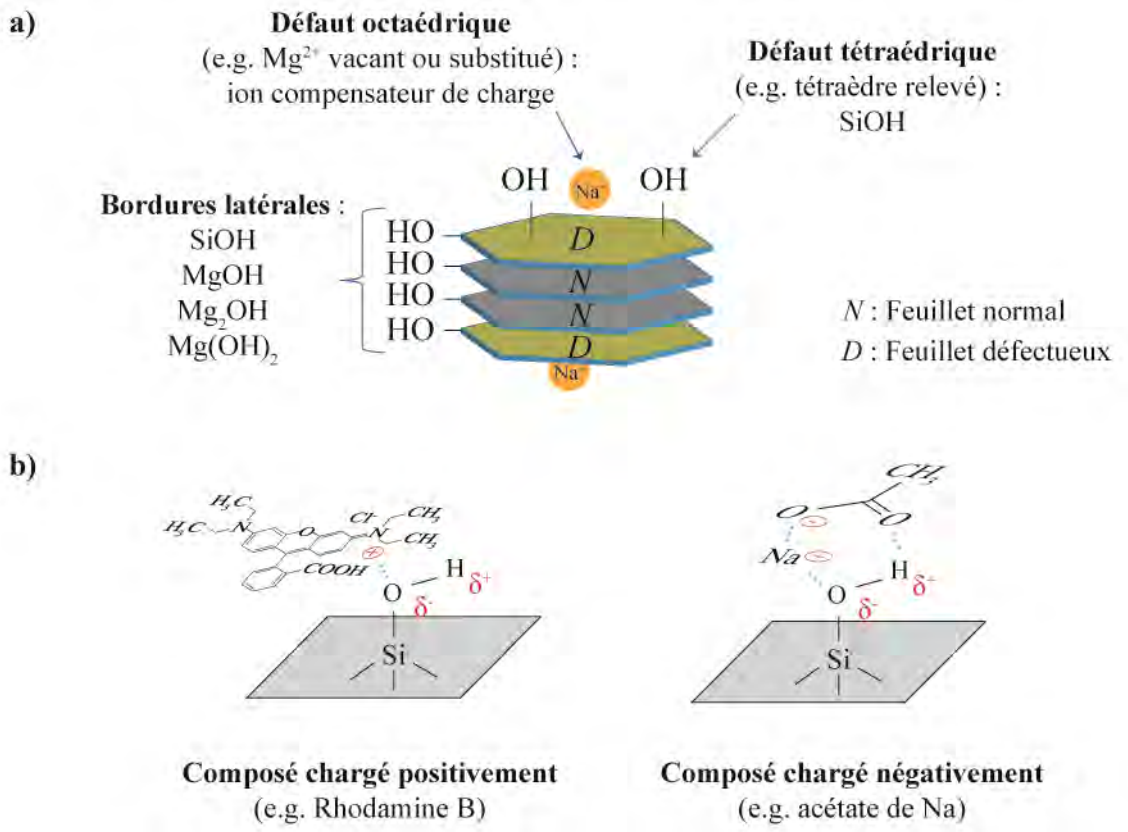


Figure 7 : a) Sites d'adsorption possibles du talc synthétique. b) exemples d'interaction électrostatique entre des composés organiques chargés positivement (Rhodamine B) ou négative (acétate de Na) et les groupements OH du talc synthétique.

2.2. Caractérisation des poudres

a. DRX

Une fois que le gel de talc synthétique est mélangé à la solution de composé organique/inorganique souhaitée, le mélange est ensuite passé à la centrifugeuse pour récupérer un gel de talc synthétique fonctionnalisé. Ce produit est alors séché à l'étuve, puis broyé finement au mortier pour être caractérisé.

Les résultats de DRX obtenus sur ces matériaux hybrides montrent alors systématiquement une diminution de l'intensité de la raie (001) par rapport au talc synthétique *non fonctionnalisé*. Cette diminution s'accompagne également d'un décalage et d'un élargissement de la raie (001) vers les bas angles. D'après les résultats de simulation, ce comportement est lié à une diminution de la taille des domaines cohérents des particules, et non à un gonflement des feuillets (non à une intercalation du composé organique/inorganique dans l'espace interfoliaire). L'origine de ce phénomène provient probablement de la présence des composés (in)-organiques autour du matériau, qui durant l'étape de séchage, gênent un bon empilement des particules suivant leur axe cristallographique c* (Figure 8). La taille du domaine cohérent mesurée par DRX se trouve ainsi inférieure à celle d'un talc synthétique *non*

fonctionnalisé, et cela se manifeste sur le diffractogramme par une diminution, un décalage, et un élargissement de la raie (001) vers les bas angles. En d'autres termes, la valeur de la CSC obtenue sur les matériaux hybrides se rapproche donc de celle observée sur les gels.

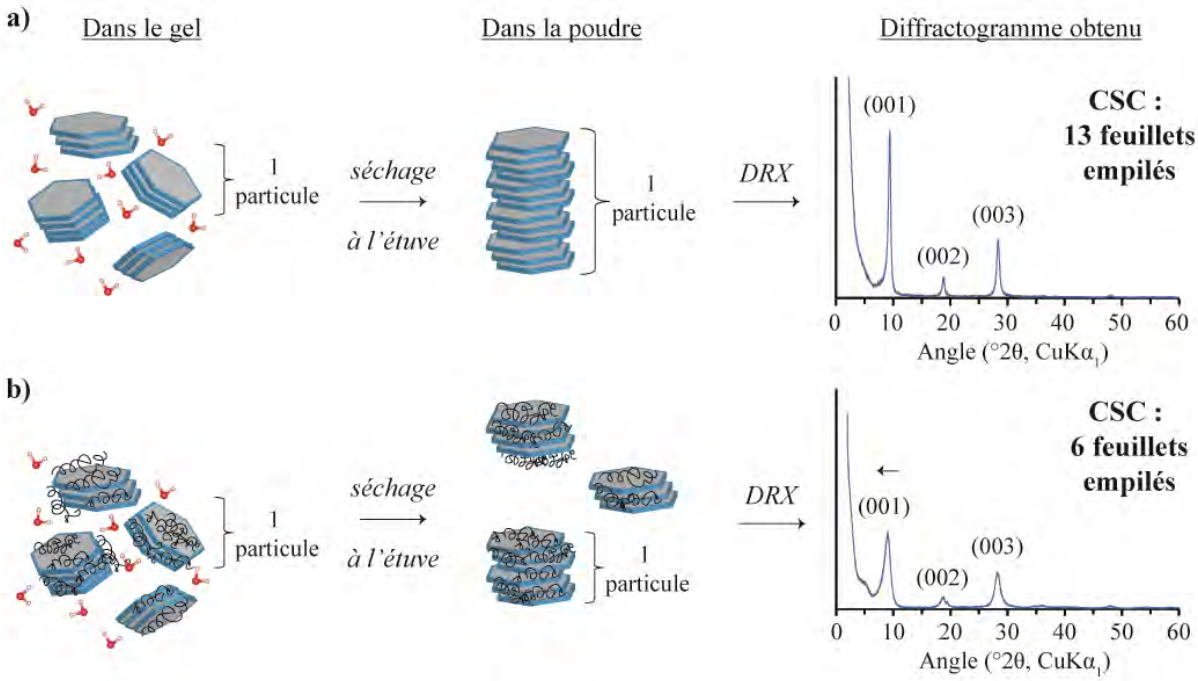


Figure 8 : Modèle évoquant l'influence du séchage sur l'empilement de particules de talc synthétique a) non fonctionnalisées, et b) fonctionnalisées par un adsorbat organique ou inorganique.

b. RMN ^{1}H et ^{29}Si

En RMN ^{1}H, les matériaux hybrides 'organiques – inorganiques', et 'inorganiques – inorganiques' présentent une forte diminution des signaux localisés à +4.0 ppm et +1.8 ppm. Ces signaux sont respectivement attribués à l'eau adsorbée et aux groupements SiOH de bordure par Dumas *et al.*, 2013. Une légère asymétrie de la raie localisée +0.4 ppm, attribuée aux groupements OH structuraux, a également été observée sur certains échantillons. Par ailleurs, en RMN ^{29}Si, nous avions observé une légère diminution du signal à -96 ppm, attribué par Dumas *et al.*, 2013 aux groupements Q^2 de bordure. Cette diminution n'était par ailleurs pas proportionnelle à la quantité d'adsorbat introduite, ce qui nous avait interrogé étant données les larges variations de concentrations. Les résultats récemment obtenus en RMN et DFT permettent alors de réinterpréter ces résultats de la manière suivante (Figure 9).

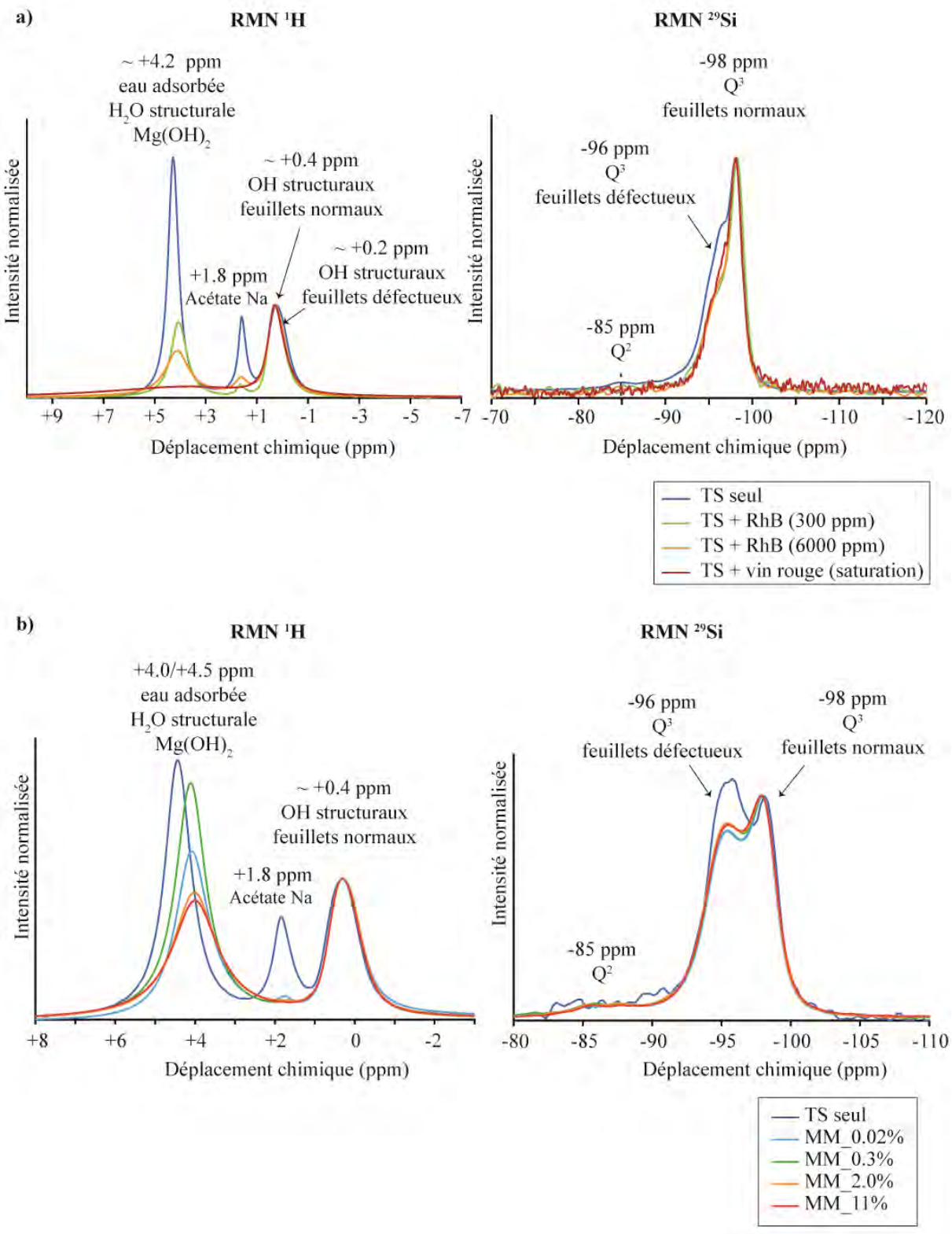


Figure 9 : Nouvelle interprétation des spectres RMN ^{1}H et ^{29}Si a) des hybrides 'organiques – inorganiques' (talc synthétique d'1 jour de synthèse) et b) des hybrides 'inorganiques – inorganiques' (talc synthétique de 6 heures de synthèse) élaborés via le protocole de mélange mécanique (cf Chapitre 3 et Chapitre 4, Partie II).

En RMN ^{1}H, la forte diminution de la raie localisée à +1.8 ppm est liée à une diminution de la teneur en acétate de Na dans les échantillons. Cette diminution provient du procédé de préparation des matériaux hybrides, puisque celui-ci équivaut à un lavage supplémentaire pour les échantillons. La diminution simultanée de la raie à +4.0 ppm est quant à elle probablement liée au retrait de l'acétate de Na, qui est connu pour présenter un fort caractère hygroscopique.

Enfin, en RMN ^{29}Si, la légère diminution de la raie localisée à -96 ppm, corrélée par RMN 2D à l'asymétrie de +0.2 ppm (spectre HETCOR $\{^{1}H\} - ^{29}Si$), peut potentiellement marquer une interaction entre les adsorbats organiques et les feuillets défectueux des particules. Néanmoins, étant donnés les résultats obtenus sur les tests d'influence du lavage (une dépendance a été mise en évidence entre ces contributions et la teneur en acétate de Na dans les échantillons (cf Chapitre 5, Partie III.3.3.)), ces diminutions sont plus probablement liées à une baisse du contenu en acétate de Na et non à une interaction avec les adsorbats. Cette affirmation est d'autant plus vraie que dans le cas inverse, on s'attendrait à voir une diminution du signal à -96 ppm qui est graduelle avec l'augmentation progressive de la teneur en AuNPs dans le matériau.

c. PIR

Pour finir, les résultats PIR montrent une légère diminution des bandes situées à 7200 cm^{-1} et 7230 cm^{-1}, qui est non dépendante de la quantité d'adsorbats organiques ou inorganiques introduite (Figure 10). Ces contributions ont été respectivement attribuées par Dumas *et al.*, 2013 aux groupements SiOH et MgOH de bordure, ce qui a été confirmé plus tard par Blanchard *et al.*, 2018 par calculs DFT.

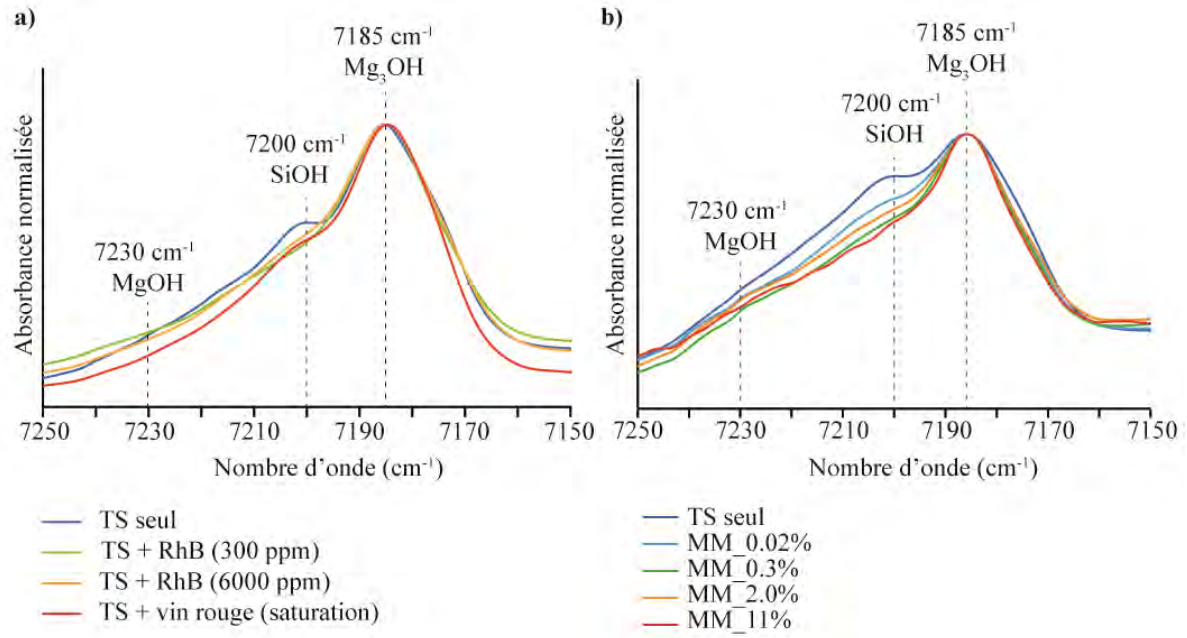


Figure 10 : Evolution des bandes SiOH et MgOH proches infrarouges sur a) des hybrides 'organiques – inorganiques' (RhB : Rhodamine B) et b) des hybrides 'inorganiques – inorganiques' (AuNPs) à base de talc synthétique (TS).

Ces évolutions témoignent donc potentiellement d'une adsorption des composés (in)-organiques au niveau des groupements OH des particules synthétiques. Néanmoins, étant donné que ces signaux n'évoluent pas de manière graduelle en fonction de la quantité d'adsorbat introduite, cette interprétation reste incertaine.

Dans le futur, nous pensons qu'il serait intéressant d'effectuer une nouvelle étude cristallochimique du talc synthétique par spectroscopie PIR, car les signaux de bordure observés à 7200 cm $^{-1}$ et 7230 cm^{-1} montrent une réelle similitude avec ceux observés à +0.2 ppm (RMN ^{1}H) et -96 ppm (RMN ^{29}Si). Puisque ces derniers ont récemment été attribués aux espèces chimiques provenant des feuillets défectueux externes des particules, il serait alors intéressant de faire une étude pour voir si la spectroscopie PIR permet également de différencier les groupements chimiques provenant du cœur des particules (groupements Mg_3OH des feuillets normaux par exemple), de ceux provenant de l'interface externe des particules (groupements Mg_3OH feuillets défectueux).

La Figure 11 ci-dessous montre en effet la similitude entre les signaux PIR et RMN qui évoluent d'une manière identique lorsque la durée de synthèse augmente dans les échantillons (c'est-à-dire quand la proportion d'environnements de « bulk » devient de plus en plus importante par rapport aux environnements de surface).

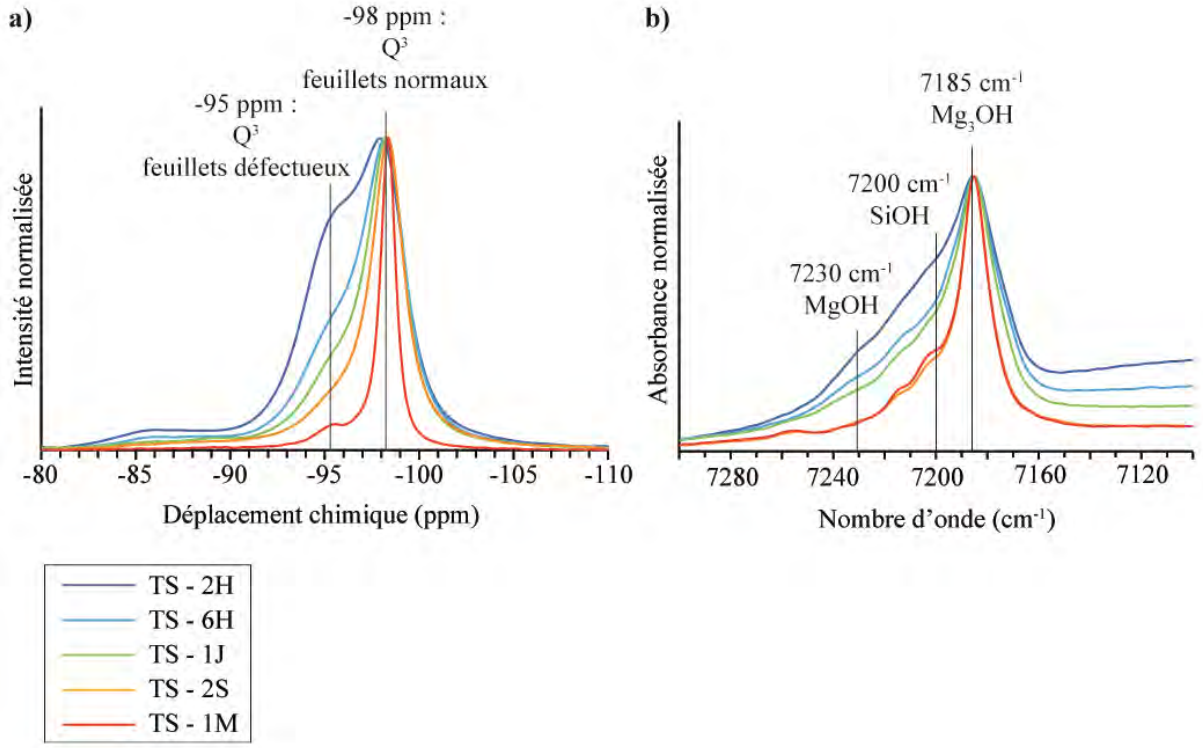


Figure 11 : Comparaison de l'évolution du spectre RMN 29Si et du spectre PIR de talcs synthétiques de 2 heures (TS – 2H), 6 heures (TS – 6H), 1 jour (TS – 1J), 2 semaines (TS – 2S) et 1 mois (TS – 1M) de synthèse hydrothermale.

III. LES MATERIAUX HYBRIDES ELABORES PAR AJOUT D'ADSORBATS METALLIQUES AVANT L'ETAPE DE SYNTHESE HYDROTHERMALE (PROTOCOLE CO-SYN)

Le second protocole qui permet de former des hybrides 'inorganiques – inorganiques' à base de talc synthétique, consiste à ajouter un adsorbat métallique (sel métallique) durant l'étape de préparation du prototalc, en amont de la synthèse hydrothermale. Ce protocole, appelé CO-SYN, a été largement caractérisé dans le Chapitre 4 (Partie III), sur une série d'échantillons de plus en plus concentrés en nanoparticules d'Au (AuNPs). De nombreux signaux spectroscopiques étaient alors difficilement interprétables, du fait des nombreuses incohérences rencontrées lors des caractérisations. L'étude cristallochimique entreprise sur le talc synthétique *non fonctionnalisé*, permet dorénavant de réinterpréter ces résultats.

3.1. Mécanismes d'adsorption dans le gel

Le protocole de synthèse 'CO-SYN' a pour objectif d'ajouter le sel métallique $HAuCl_4$. $3H_2O$ (couleur jaune) du côté de la source de Mg (acétate de Mg tétrahydraté), puis de mélanger cette source au métasilicate de Na pentahydraté (source de Si). La précipitation de ces deux solutions génère alors instantanément un prototalc amorphe contenant l'adsorbat souhaité. Le tout est passé en synthèse hydrothermale pour (i) transformer le prototalc amorphe en particules cristallines, et (ii) réduire le sel d'Au en nanoparticules métalliques (AuNPs). Le gel de talc synthétique fonctionnalisé présente alors une couleur rouge/rosé, dont les AuNPs ont une taille d'environ 15 à 100 nm de diamètre et une forme plus ou moins sphérique (parfois difforme).

Le mécanisme de réduction et d'interaction des AuNPs à la surface du talc synthétique reste à ce jour encore incertain, mais pourrait être expliqué de la manière suivante. Tout d'abord, nous pensons que le mélange entre la source de Mg et la source de Si induit une réaction entre le métasilicate de Na et le sel métallique '$HAuCl_4$. $3H_2O$'. Ceci est envisagé car nous avons observé lors du mélange entre ces deux solutions une décoloration instantanée du précurseur d'Au, traduisant une réaction chimique entre ces deux composés. Cette réaction génère alors possiblement des sels NaCl en solution, ainsi que des enchaînements 'Si-O-Au' au niveau des unités de « prototalc ». Puisque la liaison 'SiO-Au' est intrinsèquement instable (mauvais recouvrement des orbitales atomiques du fait de la différence de rayon ionique entre les deux éléments), une rupture homolytique pourrait se produire au niveau des liaisons 'O-Au', ce qui libèrerait en solution des radicaux Au pouvant s'agréger pour obtenir des nanoparticules métalliques. D'autre part, l'acétate de Na pourrait lui-même servie d'agent réducteur puisque celui-ci a déjà été utilisé comme tel pour la synthèse de nanoparticules d'Ag (Kumar *et al.*, 2017). Ce composé pourrait par ailleurs également jouer le rôle d'agent stabilisant des AuNPs durant la synthèse (Venkateswarlu *et al.*, 2014; Shahjahan, 2017).

3.2. Caractérisation des poudres

a. DRX

Les gels hybrides 'CO-SYN' ont par la suite été lavés par trois fois à la centrifugeuse, puis ont été séchés à l'étuve à 110°C pour permettre les caractérisations.

Les résultats DRX obtenus ont montré que le protocole de synthèse CO-SYN génère des particules hybrides d'une cristallinité similaire aux particules *non fonctionnalisées*. Les diffractogrammes obtenus présentent en effet des raies standards, qui ne sont pas impactées par la présence de AuNPs dans les échantillons. Ces résultats sont ainsi totalement différents de ceux observés sur la série MM, où une atténuation, un décalage et un élargissement de la raie (001) avait été observé systématiquement sur ces matériaux (Figure 12). Les tailles de domaines cohérents calculées par simulation des hybrides CO-SYN montrent par ailleurs des valeurs identiques à celles obtenues sur un talc synthétique « pur ». Seules des concentrations supérieures à 10% en AuNPs perturbent la cristallinité des échantillons.

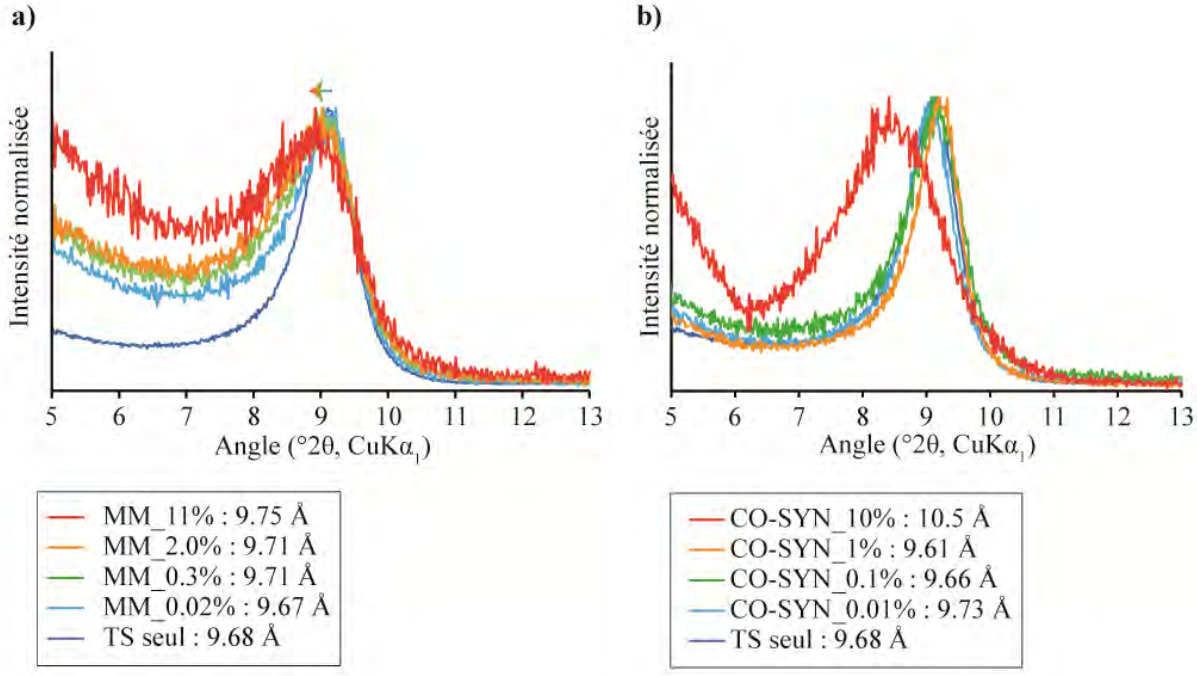


Figure 12 : Comparaison de l'évolution de la raie (001) sur a) la série hybride MM, et b) la série hybride CO-SYN, des matériaux hybrides 'talc synthétique – AuNPs' concentrés en AuNPs. Les pourcentages indiqués dans la légende correspondent aux teneurs massiques en AuNPs introduites dans les échantillons.

Ces différences de comportement observées entre les protocoles CO-SYN et MM pourraient être liées à la différence de taille et de dispersion des AuNPs à la surface du matériau. (cf images MET et MET du Chapitre 4). En effet, dans le protocole MM, les AuNPs montrent une taille toutes de 15 nm,

avec une distribution uniforme à la surface des particules de talc synthétique. Leur présence peut donc considérablement gêner l'empilement des particules lors du séchage du gel. Dans le cas du protocole CO-SYN, les AuNPs ont ici une taille plus importante de 15 à 100 nm, et sont par ailleurs distribuées de façon hétérogène à la surface du matériau. De ce fait, cette *ségrégation* entre particules de talc synthétique, et AuNPs, gêne probablement moins l'empilement des particules lors du processus de séchage, ce qui se répercute par des signaux DRX moins impactés dans les échantillons (sauf pour des concentrations importantes en AuNPs).

b. RMN ^{1}H et ^{29}Si

Les spectres RMN ^{1}H et RMN ^{29}Si obtenus sur les matériaux hybrides de la série CO-SYN, ont posé quelques problèmes d'interprétation lors des résultats de caractérisation du Chapitre 4. En effet, en RMN ^{1}H, la raie localisée à +1.8 ppm, attribuée par Dumas *et al.*, 2013 aux groupements SiOH de bordure, restait constante et ne diminuait pas malgré l'augmentation de la teneur en AuNPs dans les échantillons. A l'inverse, la raie localisée à -96 ppm, attribuée aux environnements Q^2 de bordure par ces mêmes auteurs, montrait une diminution progressive du signal lorsque la teneur en AuNPs augmentait dans les échantillons. Ce manque de corrélation nous paraissait curieux puisque ces deux signaux renseignaient sur des mêmes environnements chimiques, et devaient donc évoluer d'une manière équivalente.

L'étude cristallochimique qui a été menée par spectroscopie RMN et DFT sur le talc synthétique *non fonctionnalisé* permet alors de mieux comprendre ces résultats (Figure 13).

En RMN ^{1}H, la non diminution de la raie située à +1.8 ppm provient du fait qu'elle soit liée non pas à des groupements SiOH de bordure, mais à des résidus d'acétate de Na non éliminés durant le lavage du matériau. Puisque les échantillons ont tous subi trois lavages similaires, ceci explique la stabilité du signal sur la série étudiée.

En RMN ^{29}Si, la diminution progressive de la raie localisée à -96 ppm, récemment attribuée aux environnements Q^3 des feuillets défectueux, marque une interaction entre les AuNPs et les surfaces basales externes des particules. Contrairement au protocole MM présenté précédemment (cf Partie II.2.2.b), cette diminution ne semble pas liée à une diminution du contenu en acétate de Na car tous les échantillons ont été lavés dans des conditions similaires. Ils doivent donc contenir une quantité équivalente d'acétate de Na, et marquent donc potentiellement une interaction entre les AuNPs et les surfaces basales externes des particules de talc synthétique. Les signaux de bordure Q^2 semblent quant à eux peu affectés par l'augmentation de la teneur en AuNPs, ce qui suggère une plus faible adsorption des AuNPs au niveau de ces sites.

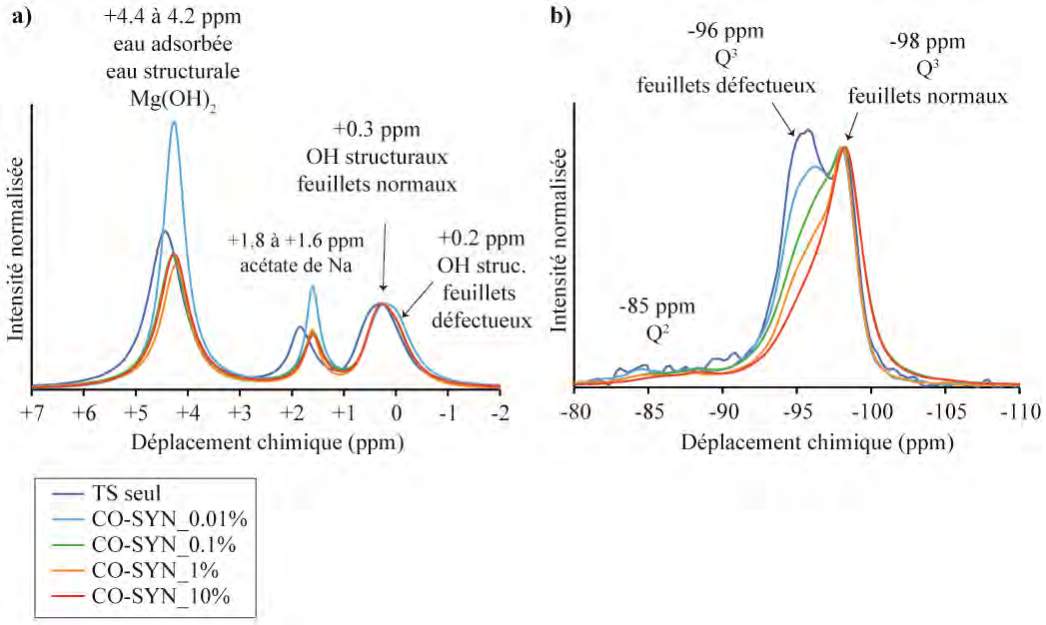


Figure 13 : Nouvelle interprétation a) des spectres RMN ^{1}H et b) RMN ^{29}Si des hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec le protocole CO-SYN (vitesses MAS : 8 kHz). Les pourcentages indiqués dans la légende correspondent à la concentration massique de AuNP introduite dans les échantillons.

Puisqu'une corrélation 2D a été mise en évidence par expériences HETCOR {^{1}H} – ^{29}Si entre les signaux à +0.2 ppm (RMN ^{1}H) et -96 ppm (RMN ^{29}Si), des nouvelles analyses RMN ^{1}H ont été enregistrées sur cette série, mais en utilisant cette fois-ci une vitesse de rotation MAS plus élevée (45 kHz pour affiner les raies). Les résultats obtenus après normalisation du signal à +0.4 ppm sont présentés sur la Figure 14 ci-dessous.

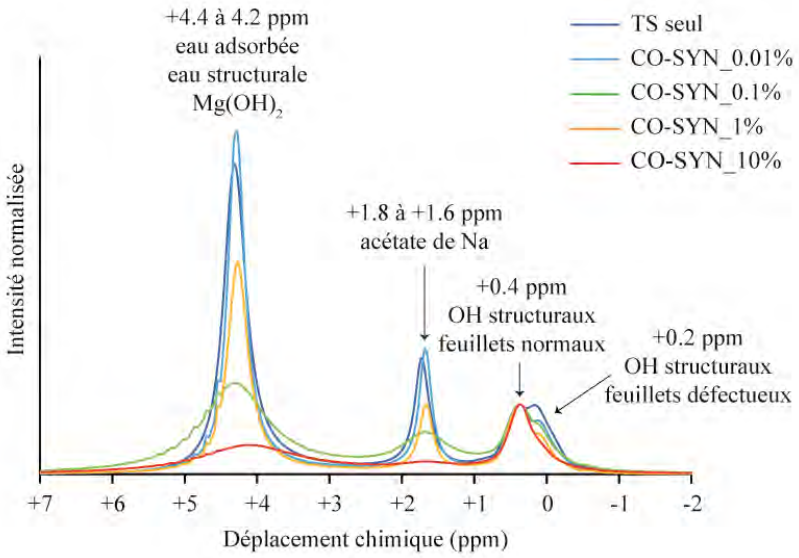


Figure 14 : Spectres RMN ^{1}H de la série d'échantillons CO-SYN enregistrés à une vitesse MAS de 45 kHz.

Les résultats montrent une nouvelle fois que les contributions des feuillets défectueux sont impactées par la présence de AuNPs dans les échantillons, car le signal situé à +0.2 ppm diminue progressivement lorsque la teneur en AuNPs augmente. Néanmoins, il est important de noter ici que le signal observé à +1.8 ppm (acétate de Na) montre également une diminution d'intensité lors de l'augmentation de la teneur en AuNPs. Cette observation met donc à mal les interprétations faites précédemment, puisque la baisse du signal à +0.2 ppm peut également être liée à une diminution du contenu en acétate de Na dans les échantillons (les tests d'influence du lavage, présentés dans le Chapitre 5, Partie III.3.3., ont mis en évidence le rôle de l'acétate de Na sur l'intensité des contributions à +0.2 ppm (RMN ^{1}H) et -96 ppm (RMN ^{29}Si).

De ce fait, il nous semble primordial de réenregistrer les spectres RMN ^{1}H et ^{29}Si des échantillons hybrides, mais en lavant cette fois-ci une quatrième fois les matériaux pour s'affranchir du signal de l'acétate de Na. Cela permettra ainsi de voir si une réelle interaction se produit entre les AuNPs et les feuillets défectueux situés à l'interface externe des particules, ou si la diminution des contributions est simplement liée à une diminution du contenu en acétate de Na.

c. PIR

Pour finir, les résultats PIR et RMN ^{29}Si montrent une nouvelle fois une similitude dans l'évolution des signaux localisés à 7200 cm^{-1} et 7230 cm $^{-1}$ (PIR) et -96 ppm (RMN ^{29}Si) (Figure 15). En effet, contrairement au protocole MM où ces signaux étaient « figés » à une intensité constante (cf Partie II.2.2.c), ces derniers présentent ici une diminution graduelle en fonction de la teneur en AuNPs introduite.

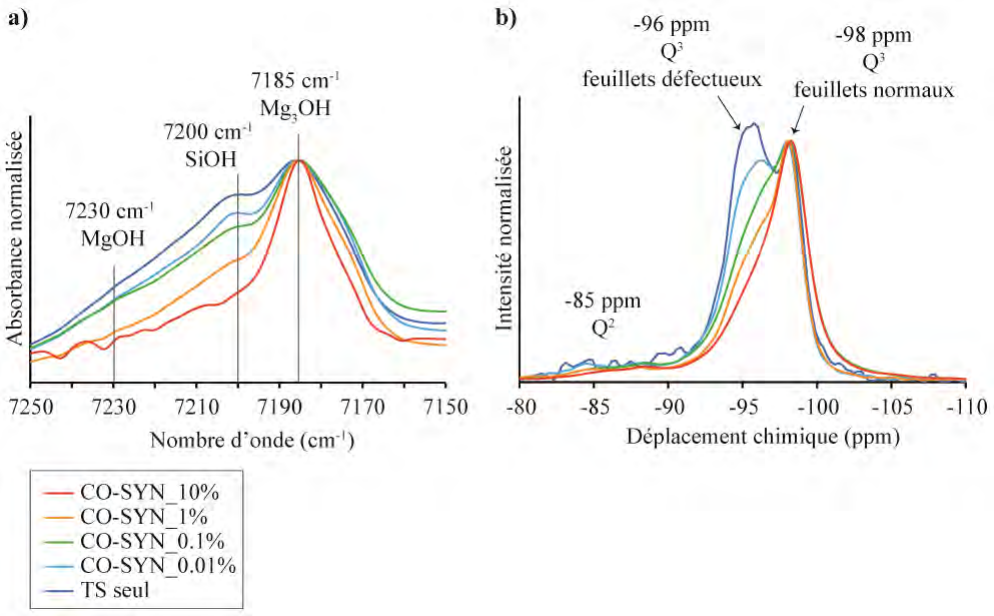


Figure 15 : Comparaison de l'évolution du spectre PIR et du spectre RMN ^{29}Si de la série de talcs synthétiques CO-SYN fonctionnalisés avec des AuNPs.

Cette similitude incite donc une nouvelle fois à réaliser une étude cristallochimique avancée du talc synthétique par spectroscopie PIR, afin d'évaluer si les contributions observées à 7200 cm^{-1} et 7230 cm^{-1} pourraient correspondre à des groupements Mg_3OH de feuillets défectueux, situés à l'interface externe des particules synthétiques. Il serait par ailleurs intéressant de regarder si les sels d'acétate de Na contribuent également ou non à l'augmentation de ces deux signaux, comme ce qui a été observé pour le signal à -96 ppm en RMN ^{29}Si. Pour cela, il suffirait par exemple d'enregistrer le spectre PIR de plusieurs échantillons de talcs synthétiques aux degrés de lavage différents. Ces études permettront alors de mieux évaluer si l'adsorption des AuNPs se produit au niveau des bordures latérales des particules (comme sous-entendu par Dumas *et al.*, 2013), ou si elle se produit en surface basale externe des particules.

IV. LE TALC SYNTHETIQUE SUPERCRITIQUE

Cette thèse a également permis de caractériser plus amplement la cristallochimie et le potentiel d'adsorption du talc synthétique supercritique, élaboré à 400°C, 250 bars, pendant 20 sec en flux continu, qui sera commercialisé par IMERYS.

Les résultats obtenus montrent que les particules supercritiques se composent d'environ 4 feuillets empilés (cf simulation DRX, Chapitre 3, Partie IV), et présentent une cristallinité locale intermédiaire à celle d'un précurseur de talc amorphe, et celle d'un talc sous-critique de 2 heures de synthèse. Cela a notamment été observé par spectroscopie XAS (Figure 16), où le matériau présente un signal EXAFS compris entre celui des deux matériaux (plus proche néanmoins de celui du talc de 2 heures de synthèse).

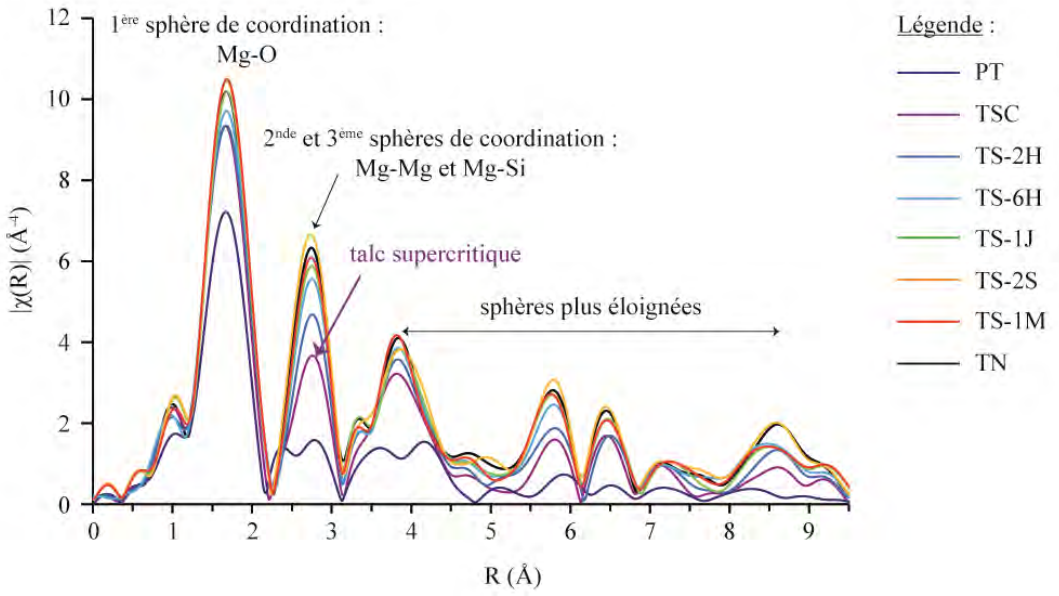


Figure 16 : Spectres RDF enregistrés au seuil K du Mg de différents échantillons de talc de cristallinité croissante (PT : prototalc, TSC : talc supercritique, TS : talc sous-critique, TN : talc naturel).

Cela a Les analyses RMN ^{29}Si, effectuées par Dumas *et al.*, 2016, mettent par ailleurs en évidence un signal à -95 ppm qui est prépondérant par rapport à celui du signal à -98 ppm (Figure 17). Cela suggère donc la présence de feuillets défectueux en grande quantité au sein du matériau. Ces feuillets défectueux, ainsi que le faible arrangement cristallin du matériau, sont probablement liées à la croissance accélérée des particules (20 sec uniquement), qui ne leur permet pas de « guérir » de leurs défauts.

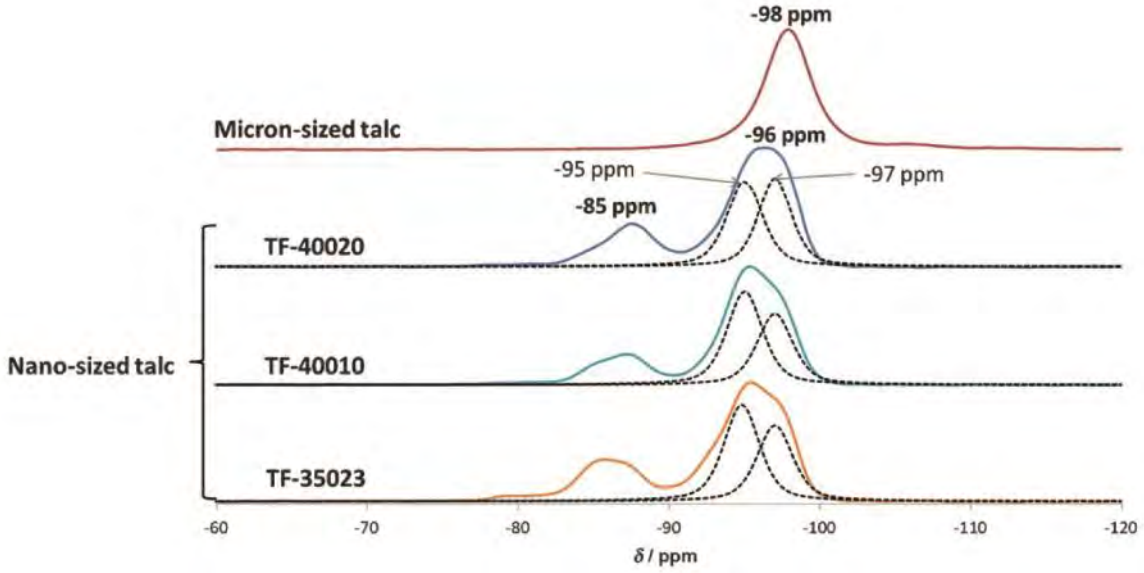


Figure 17 : Spectre RMN ^{29}Si de talcs synthétiques supercritiques et comparaison avec le talc naturel (d'après Dumas *et al.*, 2016).

La fonctionnalisation du talc supercritique avec différents composés organiques et inorganiques a par ailleurs permis de tester la transférabilité de ces expériences à l'échelle semi-industrielle. Pour cela, le dispositif expérimental a été adapté en intégrant une nouvelle ligne d'injection, qui permet d'insérer l'adsorbat (in)organique directement durant la synthèse (cf Chapitre 3, Partie IV)). Les résultats sont positifs puisque le court passage en conditions supercritiques ne dégrade pas le colorant organique testé lors de ces expériences (Rhodamine B), et permet de réduire le sel métallique $HAuCl_4.3H_2O$ en des AuNPs métalliques. La validation de ces synthèses ouvre ainsi la voie à tout un panel d'applications innovantes, et permet d'envisager une multitude de nouveaux matériaux fonctionnels. De nouvelles expériences devront néanmoins être réalisées afin de tester la reproductibilité de ces expériences avec d'autres composés organiques ou inorganiques souhaités.

V. CONCLUSIONS GENERALES

Ces travaux de thèse ont permis d'améliorer considérablement la connaissance du talc synthétique submicronique, sous un aspect cristallochimique et de fonctionnalisation. Les résultats majeurs obtenus lors de ces trois années peuvent être résumés de la manière suivante :

(1) mise en évidence de la grande capacité d'adsorption du matériau vis-à-vis des composés organiques (colorés et fluorescents) et inorganiques (nanoparticules métalliques) ;

(2) identification des sites d'adsorption à la surface du matériau (bordures latérales et surfaces basales externes des particules) ;

(3) mise en place d'un nouveau modèle cristallochimique des particules de talc synthétique, qui consiste en un cœur interne de feuillets « normaux », et une surface externe de feuillets « défectueux » ;

(4) réévaluation intégrale des spectres RMN ^{1}H et ^{29}Si du talc synthétique, et mise à jour de nouvelles contributions en RMN ^{23}Na ;

(5) évaluation de la cristallinité des talcs synthétiques sous-critiques et supercritiques par spectroscopie XAS au seuil K du Mg et du Si.

En complément de ces résultats, ces travaux de thèse ont permis d'attirer notre attention sur le fait que les techniques analytiques qui sont communément utilisées pour la caractérisation des argiles (DRX, RMN), ne doivent pas être employées de la même façon sur les matériaux synthétiques, du fait de leur taille nanométrique. Ce paramètre complexifie en effet et/ou modifie fortement les signaux rencontrés par ces outils, ce qui rend l'interprétation des résultats beaucoup plus délicate.

VI. REFERENCES

Blanchard, M., Méheut, M., Delon, L., Poirier, M., Micoud, P., Le Roux, C. & Martin, F. (2018) Infrared spectroscopic study of the synthetic Mg–Ni talc series. *Physics and Chemistry of Minerals*, **45**, 843–854.

Claverie, M. (2018) Synthèse en mode continu de phyllosilicates synthétiques en milieu solvothermal sous- et supercritique. Université de Bordeaux, 283 pp.

Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendlé, J., Grauby, O. & Greenhill-Hooper, M. (2013) Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Physics and Chemistry of Minerals*, **40**, 361–373.

Dumas, A., Claverie, M., Slostowski, C., Aubert, G., Careme, C., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F. & Aymonier, C. (2016) Fast-Geomimicking using Chemistry in Supercritical Water. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 9868–9871.

Ferrage, E. (2016) Investigation of the Interlayer Organization of Water and Ions In Smectite from the Combined Use of Diffraction Experiments And Molecular Simulations. A Review of Methodology, Applications, And Perspectives. *Clays and Clay Minerals*, **64**, 348–373.

Kumar, M., Bala, R., Singh, V., Chhibber, S., Sharma, K. & Wangoo, N. (2017) Efficient, green and one pot synthesis of sodium acetate functionalized silver nanoparticles and their potential applications as food preservative. *BioNanoScience*, **7**, 521–529.

Poirier, M., Millot, Y., Silva Gomes, E., Jaber, M., Herledan, V., Laugel, G., Micoud, P., Martin, F., Lauron-Pernot, H. & Toulhoat, H. (2019) Conspiration of density functional theory and nuclear magnetic resonance tools to probe the nano-layered silicates surface chemistry and morphology. *Soumis au Journal of Physical Chemistry*.

Shahjahan, M. (2017) Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles by Sol-Gel Technique. *Nanoscience and Nanometrology*, **3**, 34–39.

Venkateswarlu, S., Natesh Kumar, B., Prasad, C.H., Venkateswarlu, P. & Jyothi, N.V.V. (2014) Bio-inspired green synthesis of Fe3O4 spherical magnetic nanoparticles using Syzygium cumini seed extract. *Physica B: Condensed Matter*, **449**, 67–71.

TABLE DES ILLUSTRATIONS

CHAPITRE 1 : PANORAMA SUR LE TALC NATUREL ET SYNTHETIQUE

Liste des figures

Figure 1 : Classification ancienne et actuelle des minéraux.

Figure 2 : Représentation des phyllosilicates à différentes échelles.

Figure 3 : Représentation de la couche tétraédrique des phyllosilicates.

Figure 4 : Représentation d'une couche octaédrique (a) dioctaédrique et (b) trioctaédrique chez les phyllosilicates.

Figure 5 : Les trois familles de phyllosilicates.

Figure 6 : Représentation d'un feuillet de talc et de pyrophillite selon l'axe c* et dans le plan (ab).

Figure 7 : Représentation d'un feuillet de mica (phlogopite) selon l'axe c* et dans le plan (ab).

Figure 8 : Représentation d'un feuillet de smectite (montmorillonite) selon l'axe c* et dans le plan (ab).

Figure 9 : Structure d'un feuillet de talc selon l'axe c* et dans le plan (ab).

Figure 10 : Sites hydrophobes et hydrophiles chez le talc.

Figure 11 : Maille élémentaire du talc selon Gruner, 1934 et Perdikatsis & Burzlaff, 1981. L'empilement de plusieurs mailles élémentaires forme à plus grande échelle la structure du minéral.

Figure 12 : Ajustement structural par rotation α des tétraèdres de Si dans le plan (ab).

Figure 13 : Ajustement structural par inclinaison des tétraèdres de Si en dehors du plan (ab).

Figure 14 : Configuration optimale d'un empilement de feuillet pour un compactage maximal et une répulsion Si-Si minimale (Brindley & Brown, 1980).

Figure 15 : Représentation d'une particule de talc naturel.

Figure 16 : Clichés de microscopie optique obtenus sur la surface (a) d'une matrice Zn-Ni et (b) d'une matrice Zn-Ni chargée en talc naturel, obtenue après le passage répété d'une bille de corindon (Dumas, 2013a).

Figure 17 : Etapes de synthèse du protocole de Decarreau, 1989.

Figure 18 : Etapes de synthèse du protocole P1.

Figure 19 : Exemples de talcs synthétiques colorés obtenus par substitution partielle ou entière du Mg en couche octaédrique (Martin *et al.*, 2019).

Figure 20 : Etapes de synthèse du protocole P2.

Figure 21 : Etapes de synthèse du protocole P3.

Figure 22 : Schématisation d'un cycle de lavage.

Figure 23 : Schéma du dispositif permettant la synthèse de talc en conditions supercritiques.

Figure 24 : Influence de la taille des particules sur le caractère hydrophile ou hydrophobe du talc.

Figure 25 : Peinture murale utilisant le pigment Bleu Maya pour représenter un quetzal sur le site archéologique de Cacaxtla au Mexique (José-Yacamán *et al.*, 1996).

Figure 26 : Greffage d'un organoalkoxysilane sur un feuillet de talc avec a) l'étape d'hydrolyse de l'organoalkoxysilane et b) sa condensation en bordure du talc (Claverie *et al.*, 2018).

Figure 27 : Représentation structure a) d'un talc et b) d'un hybride obtenu par greffage d'un organoalcoxysilane via la méthode sol-gel (Fukushima & Tani, 1995).

Liste des tableaux

Tableau 1 : Classification des silicates.

Tableau 2 : Les principaux groupes de phyllosilicates TOT.

Tableau 3 : Production mondiale de talc durant l'année 2017.

Tableau 4 : Récapitulatif des études témoignant de la structure cristallographique du talc de 1934 à 2013 (Dumas, 2013a).

CHAPITRE 2 : METHODES DE CARACTERISATION DU TALC SYNTHETIQUE ET DE SES HYBRIDES

Liste des figures

Figure 1 : Principe de la diffraction des rayons x avec a) la formation d'un réseau diffracté et b) l'interférence d'ondes constructive par deux plan atomiques.

Figure 2 : Ficher JCPDS du talc naturel.

Figure 3 : Diffractogramme sur poudre désorientée d'un talc naturel et synthétique.

Figure 4 : Diffractogrammes de talc obtenus pour différentes tailles de domaines cohérents variant de 2 à 50 (Dumas, 2013b).

Figure 5 : Analyse granulométrique a) en nombre, b) en volume de particule d'un talc synthétique de 6 heures de synthèse (en rouge : la moyenne de l'analyse statistique; en bleu : les différentes acquisitions).

Figure 6 : Comparaison du spectre expérimental d'un talc synthétique de 6 heures de synthèse avec un diffractogramme simulé.

Figure 7 : Images obtenues a) par MEB sur échantillon de talc synthétique d'1 jour de synthèse et b) par MET sur un talc fonctionnalisé avec des nanoparticules d'or.

Figure 8 : Image obtenue par microscopie de fluorescence d'un hybride « talc naturel – Rhodamine B » (λ_{exc} = 530 nm)

Figure 9 : Comparaison du spectre proche infrarouge du talc naturel et du talc synthétique avec attribution des différentes bandes en termes d'environnements chimiques.

Figure 10 : Déconvolution du spectre proche infrarouge d'un talc synthétique (6 heures de synthèse) dans la région 6000 – 8000 cm^{-1} et mise en évidence des signaux de bordure à 7200 cm^{-1} (SiOH) et 7230 cm^{-1} (MgOH) (Dumas *et al.*, 2013).

Figure 11 : Principe de la spectroscopie RMN : a) Séparation des moments magnétiques de spin sur deux niveaux d'énergie et formation d'une aimantation macroscopique résultante $_0$; b) Basculement et enregistrement du signal RMN ; c) Transformation du signal temporel and signal fréquenciel par transformée de Fourier.

Figure 12 : a) Représentation des tétraèdres de Si en configuration Q^1, Q^2, Q^3 et Q^4 et b) exemple de la couche tétraédrique du talc.

Figure 13 : Comparaison du spectre RMN ^{29}Si du talc naturel et du talc synthétique.

Figure **14** : a) Comparaison du spectre RMN 1H du talc naturel et du talc synthétique ; b) représentations structurales des trois environnements structuraux responsables des pics observés.

Figure 15 : Exemple d'expérience de RMN 2D avec corrélation entre les espèces B et D.

Figure 16 : Spectre XAS présentant l'évolution du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie E du faisceau de rayons X incident.

Figure 17 : Etapes de traitement du signal EXAFS.

Figure 18 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du Mg sur divers minéraux magnésiens dont du talc naturel (Trcera *et al.*, 2009).

Figure 19 : Spectres XANES enregistrés au seuil K du Si sur divers silicates dont de la pyrophillite (Li *et al.*, 1995).

Figure 20 : Distances des plus proches voisins d'un atome absorbeur de Ni (en vert) dans la structure d'un talc synthétique nickélifère.

Figure 21 : Spectres RDF obtenus sur des talcs synthétiques nickélifères de 1 heure et 6 heures de synthèse par Dumas *et al.*, 2015.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Paramètres structuraux utilisés pour calculer le diffractogramme d'un talc.

CHAPITRE 3 : LES MATERIAUX HYBRIDES 'ORGANIQUES – INORGANIQUES' : PREPARATION DE PARTICULES DE TALC SYNTHETIQUE COLOREES ET/OU FLUORESCENTES

Liste des figures

Figure 1 : Structure moléculaire des composés organiques colorés et/ou fluorescents utilisés pour former les hybrides 'organiques – inorganiques' à base de talc synthétique.

Figure 2 : Protocole du test d'adsorption du colorant « Rhodamine B » sur un gel de talc synthétique.

Figure 3 : Résultat du test d'adsorption obtenu sur un hybride « talc naturel – vin rouge » avec a) la couleur du surnageant obtenue après une centrifugation, (b) deux centrifugations, (c) trois centrifugations, et (d) la couleur de l'hybride obtenu

Figure 4 : Comparaison du pouvoir d'adsorption du talc naturel et synthétique vis-à-vis de différentes molécules organiques colorées et/ou fluorescentes (Av.C : Avant centrifugation ; Ap. C1 : Après une centrifugation ; Ap. C2 : Après deux centrifugations).

Figure 5 : Analyse granulométrique du talc naturel utilisé pour les tests d'adsorption.

Figure 6 : Résultat du test d'adsorption obtenu sur un hybride « talc synthétique – vin rouge » avec a) la couleur du surnageant obtenue après une centrifugation, (b) deux centrifugation, et (c) la couleur de l'hybride obtenu.

Figure 7 : Diffractogrammes des hybrides de talc synthétique (TS) obtenus avec divers composés organiques (CV : Crystal Violet ; VM : Vert Malachite ; FB220 : Fluorescent Brightener 220 ; RhB : Rhodamine B). Les résultats sont comparés au diffractogramme du talc synthétique « source » ayant servi à leur préparation.

Figure 8 : Zoom de la région 6 – 12°2θ des hybrides de talc synthétique (TS) obtenus avec divers composés organiques (CV : Crystal Violet ; VM : Vert Malachite ; FB220 : Fluorescent Brightener 220 ; RhB : Rhodamine B).

Figure 9 : Comparaison des diffractogrammes expérimentaux et simulés obtenus par la méthodologie de Ferrage, 2016.

Figure 10 : Comparaison de la distribution de taille des domaines cohérents obtenue à partir des diffractogrammes simulés des échantillons hybrides 'organiques – inorganiques'.

Figure 11 : Simulation des diffractogrammes « TS seul » et « TS + vin rouge (saturation) » en intégrant deux phases minérales A et B à d_{001} distinctes.

Figure 12 : Comparaison des résultats d'analyse granulométrique sur les hybrides de talc synthétique (TS) obtenus avec divers composés organiques (CV : Crystal Violet ; VM : Vert Malachite ; FB220 : Fluorescent Brightener 220 ; RhB : Rhodamine B). En rouge : les valeurs moyennes obtenues lors de l'analyse statistique. En bleu : les différentes acquisitions enregistrées.

Figure 13 : Evolution de la taille granulométrique du talc synthétique (TS) lors de l'ajout de divers composés organiques (CV : Crystal Violet ; VM : Vert Malachite ; FB220 : Fluorescent Brightener 220 ; RhB : Rhodamine B). Les marqueurs carrés correspondent aux moyennes obtenues sur les analyses et les barres d'erreur correspondent aux valeurs minimales et maximales enregistrées lors de l'analyse statistique.

Figure 14 : Clichés de microscopie de fluorescence obtenus sur des hybrides a) de talc synthétique et b) et c) de talc naturel, fonctionnalisés avec le colorant fluorescent Rhodamine B ($\lambda_{excitation}$ = 530 nm).

Figure 15 : Monocristal de talc naturel barboté dans une solution de Rhodamine B et observé sous a) lumière naturelle et b) lampe UV ($\lambda_{excitation}$ = 365 nm).

Figure 16 : Spectres RMN ^{1}H des hybrides de talc synthétique (TS) obtenus avec les composés organiques 'Rhodamine B' (RhB) et 'vin rouge'.

Figure 17 : Spectres RMN ^{29}Si des hybrides de talc synthétique (TS) obtenus avec les composés organiques 'Rhodamine B' (RhB) et 'vin rouge'.

Figure 18 : Spectre proche infrarouge des hybrides de talc synthétique (TS) obtenus avec les composés organiques 'Rhodamine B' (RhB) et 'vin rouge'.

Figure 19 : Zoom de la région 7150 cm-1 – 7250 cm-1 sur les hybrides de talc synthétique (TS) obtenus avec les composés organiques 'Rhodamine B' (RhB) et 'vin rouge'.

Figure 20 : a) Schématisation du dispositif expérimental ayant servi à la préparation d'un hybride 'talc synthétique – Rhodamine B' en conditions supercritiques. b) Photo du dispositif mettant en évidence les deux réacteurs supercritiques.

Figure 21 : Photos d'un hybride de talc supercritique fonctionnalisé avec de la Rhodamine B a) sous lumière naturelle et b) sous excitation UV (λ_{exc} = 365 nm).

Figure 22 : Comparaison du diffractogramme d'un talc supercritique (TSC) *seul* et d'un talc supercritique fonctionnalisé avec de la Rhodamine B.

Figure 23 : a) Comparaison du diffractogramme 'simulé' et 'expérimental' de l'échantillon de référence 'TSC seul'; b) Paramètres d_{001} et M utilisés pour le fit et comparaison avec les valeurs expérimentales ; c) Distribution de taille des domaines cohérents correspondante.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Résultats des tests d'adsorption effectués sur le talc synthétique avec différents composés organiques colorés et/ou fluorescents testés.

Tableau 2 : Taille des domaines cohérents (CSC) mesurés sur les diffractogrammes expérimentaux du talc synthétique (TS) et divers hybrides 'organiques – inorganiques' (CV : Crystal Violet ; VM : Vert Malachite ; FB220 : Fluorescent Brightener 220 ; RhB : Rhodamine B).

Tableau 3 : Comparaison des valeurs de d_{001} et M des hybrides 'organiques –inorganiques' déterminées à partir des diffractogrammes expérimentaux ou par simulation (Ferrage, 2016).

Tableau 4 : Valeurs des paramètres d_{001}, M, et proportions des phases A et B utilisées dans les diffractogrammes simulés présentés en Figure 11.

CHAPITRE 4 : LES MATERIAUX HYBRIDES 'INORGANIQUES – INORGANIQUES' : PREPARATION DE PARTICULES DE TALC SYNTHETIQUE FONCTIONNALISEES AVEC DES NANOPARTICULES METALLIQUES

Liste des figures

Figure 1 : Récapitulatif des quatre protocoles ayant servi à l'élaboration des hybrides 'inorganiques – inorganiques' à base de talc synthétique et de nanoparticules métalliques (NP : Nanoparticules). Exemples de synthèse avec des nanoparticules d'or (AuNPs).

Figure 2 : Résultat des tests d'adsorption obtenus après mélange mécanique d'un talc naturel et d'un talc synthétique avec une suspension de AuNPs.

Figure 3 : Schéma explicatif du protocole SH-NP.

Figure 4 : Schéma explicatif du protocole Co-Syn.

Figure 5 : Gels de talc synthétique fonctionnalisés par différents métaux nobles. Les solutions en encart correspondent aux solutions précurseurs ayant servi à leur préparation.

Figure 6 : Diffractogrammes des hybrides 'talc synthétique – AuNPs' obtenus avec les différents protocoles (concentration : 210 ppm). Les valeurs des raies de diffraction sont données en Å.

Figure 7 : Zoom sur la raie (001) des hybrides 'talc synthétique – AuNPs' obtenus avec les quatre protocoles (concentration : 210 ppm).

Figure 8 : Comparaison des diffractogrammes simulés et expérimentaux des échantillons hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec les quatre protocoles. La valeur de d_{001} est gardée constante (9.52 Å) tandis que la valeur de M est variable.

Figure 9 : Distribution de tailles des domaines cohérents des échantillons hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec les 4 protocoles de synthèse MM, 2SH, SH-NP et CO-SYN.

Figure 10 : Comparaison de la granulométrie des hybrides 'talc synthétique – AuNPs' obtenus avec les protocoles MM, 2SH, SH-NP et CO-SYN. En bleu : les données de dispersion obtenues lors de l'analyse statistique. En rouge : les valeurs moyennes.

Figure 11 : Granulométrie des hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec les quatre protocoles de synthèse dans des concentrations de 210 ppm en Au^0. Les résultats sont comparés à un échantillon de talc synthétique seul (TS seul) ne contenant aucune AuNPs.

Figure 12 : Spectres proche infrarouges des hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec les quatre protocoles de synthèse dans des concentrations de 210 ppm. Les résultats sont comparés à un échantillon de talc synthétique seul (TS seul) ne contenant aucune AuNPs.

Figure 13 : Evolution des signaux de bordure SiOH et MgOH entre un talc synthétique seul (TS seul) et des hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec les 4 protocoles dans des concentrations de 210 ppm.

Figure 14 : Comparaison du spectre RMN ^{1}H entre un talc synthétique seul (TS seul) et plusieurs hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec 4 protocoles dans des concentrations de 210 ppm.

Figure 15 : Comparaison du spectre RMN ^{29}Si entre un talc synthétique seul (TS seul) et plusieurs hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec 4 protocoles dans des concentrations de 210 ppm. (PT : Prototalc)

Figure 16 : Résultats des tests d'adsorption obtenus sur une série de plus en plus concentrée en AuNPs élaborée à partir du protocole MM.

Figure 17 : Résultat obtenu après centrifugation d'une suspension de AuNPs *seule*, préparée par le protocole de Liao *et al.*, 2003, à 8400 x g pendant 1h30.

Figure 18 : Diffractogrammes des hybrides de plus en plus concentrés en AuNPs élaborés avec le protocole MM.

Figure 19 : Zoom sur la raie (001) sur des hybrides de plus en plus concentrés en AuNPs et élaborés par le protocole MM.

Figure 20 : Comparaison des diffractogrammes simulés et expérimentaux de la série MM, avec une valeur de d_{001} constante (9.52 Å) et une valeur de M variable. (étoiles bleues : raies de diffraction des AuNPs ; non prises en compte dans la simulation).

Figure 21 : Distribution de tailles des domaines cohérents de la série hybride MM.

Figure 22 : Comparaison de la granulométrie des hybrides MM préparés à différentes concentrations en AuNPs. En bleu : les données de dispersion obtenues lors de l'analyse statistique. En rouge : les valeurs moyennes.

Figure 23 : Granulométrie des hybrides MM contenant différentes concentrations de AuNPs. Les résultats sont comparés à un échantillon de talc synthétique seul (TS seul) ne contenant aucune AuNPs.

Figure 24 : a) Image MEB obtenue sur l'échantillon MM_11% ; b) et c) Images MET obtenues sur l'échantillon MM_2.0% mettant en évidence la répartition homogène des AuNPs à la surface du talc synthétique ainsi que leur taille et leur forme.

Figure 25 : Spectres proche infrarouges des échantillons hybrides préparés avec le protocole MM.

Figure 26 : Evolution des signaux SiOH et MgOH de bordure sur les spectres proche infrarouges des hybrides préparés avec le protocole MM.

Figure 27 : Comparaison du spectre RMN ^{1}H des échantillons hybrides élaborés avec le protocole MM

Figure 28 : Comparaison du spectre RMN ^{29}Si des échantillons hybrides élaborés avec le protocole MM (PT : Prototalc).

Figure 29 : Photos de la série d'échantillons hybrides préparés avec le protocole CO-SYN dans des concentrations de 0.01%, 0.1%, 1% et 10%. La photo la plus à droite met en évidence la présence de particules d'or nanométriques et agglomérées dans l'échantillon CO-SYN_10%.

Figure 30 : Diffractogrammes des hybrides de talc synthétique concentrés à 0.01%, 0.1%, 1% et 10% en AuNPs et préparés avec le protocole CO-SYN.

Figure 31 : Comparaison de la raie (001) sur les hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec le protocole CO-SYN.

Figure 32 : Comparaison des diffractogrammes simulés et expérimentaux de la série CO-SYN, pour des valeurs de d_{001} et M variables. (étoiles bleues : raies de diffraction des AuNPs ; non prises en compte dans la simulation).

Figure 33 : Distribution de tailles des domaines cohérents de la série hybride CO-SYN.

Figure 34 : Comparaison de la granulométrie des hybrides CO-SYN préparés à différentes concentrations en AuNPs. En bleu : les données de dispersion obtenues lors de l'analyse statistique. En rouge : les valeurs moyennes.

Figure 35 : Comparaison de la granulométrie des hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec le protocole CO-SYN.

Figure 36 : a) Image MEB de l'hybride CO-SYN_1% mettant en évidence des AuNPs dispersées et agglomérées ; b) et c) Images MET de ce même échantillon montrant une hétérogénéité de taille des particules, avec néanmoins de nombreuses particules sphériques d'environ 15 nm de diamètre.

Figure 37 : Spectres proches infrarouges des échantillons hybrides de plus en plus concentrés en AuNPs et préparés avec le protocole CO-SYN.

Figure 38 : Evolution des signaux de bordure proches infrarouges des hybrides CO-SYN en fonction de la teneur en AuNPs.

Figure 39 : Comparaison du spectre RMN ^{1}H des échantillons hybrides élaborés avec le protocole CO-SYN.

Figure 40 : Comparaison du spectre RMN ^{29}Si des échantillons hybrides élaborés avec le protocole CO-SYN (PT : Prototalc).

Figure 41 : Photos des échantillons hybrides 'TSC_0.1% et TSC_1% élaborés en conditions supercritiques.

Figure 42 : Diffractogrammes des échantillons hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés sous conditions supercritiques.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Valeurs des paramètres d_{001} et M utilisées dans les simulations de la Figure 8 et comparaison avec les valeurs expérimentales.

Tableau 2 : Valeurs des paramètres d_{001} et M utilisées dans les simulations de la Figure 20 et comparaison avec les valeurs expérimentales.

Tableau 3 : Valeurs des paramètres d_{001} et M utilisées dans les simulations de la Figure 32 et comparaison avec les valeurs expérimentales.

CHAPITRE 5 : ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DU TALC SYNTHETIQUE PAR SPECTROSCOPIE RMN DU SOLIDE

Liste des figures

Figure 1 : Influence de la vitesse de rotation MAS du rotor sur le spectre RMN ^{1}H d'un talc synthétique élaboré à 300°C, 86 bars pendant 6 heures.

Figure 2 : Influence d'un préchauffage à 110°C sur le spectre RMN ^{1}H de l'échantillon 'TS – standard', enregistré à une vitesse MAS de 45 kHz.

Figure 3 : Spectre RMN ^{1}H de l'acétate de sodium, enregistré à 45 kHz avec ou sans préchauffage à 110°C.

Figure 4 : Comparaison du spectre RMN ^{1}H d'un échantillon de talc synthétique de 6 heures de synthèse, ayant subi 3 ou 4 lavages à l'eau distillée.

Figure 5 : a) Représentation d'une particule de talc synthétique avec positionnement *externe* des feuillets 'défectueux' et positionnement *interne* des feuillets 'normaux' ; b) nouvelle interprétation des signaux RMN ^{1}H, ^{29}Si et ^{23}Na du talc synthétique (Poirier *et al.*, 2019).

Figure 6 : Récapitulatif des différentes configurations structurales existant au sein du talc synthétique et de leurs signaux RMN 1H, 29Si et 23 Na respectifs (V : vacance octaédrique). Les défauts D4, D5 et D6 se réfèrent aux annotations décrites dans l'article (Poirier *et al.*, 2019).

Figure 7 : Influence du champ magnétique principal B_0 sur le spectre RMN ^{1}H de l'échantillon 'TS – standard'.

Figure 8 : Influence de la calcination sur le spectre RMN ^{1}H de l'échantillon 'TS – calcination' (vitesse MAS : 45 kHz).

Figure 9 : Influence de la calcination sur le spectre RMN ^{29}Si de l'échantillon 'TS – calcination' (vitesse MAS : 8 kHz).

Figure 10 : Influence de la calcination sur le spectre RMN ^{23}Na de l'échantillon 'TS – calcination' (vitesse MAS : 12.5 kHz).

Figure 11 : Influence du lavage sur le spectre RMN ^{1}H de la série 'TS – *x* lavages' (vitesse MAS : 45 kHz).

Figure 12 : Influence du lavage sur le spectre RMN ^{29}Si de la série 'TS – *x* lavages' (vitesse MAS : 8 kHz).

Figure 13 : Influence du lavage sur le spectre RMN ^{23}Na de la série 'TS – *x* lavages' (vitesse MAS : 12.5 kHz).

Figure 14 : Influence du pH sur a) le spectre RMN ^{1}H et b) le spectre RMN ^{29}Si d'un échantillon de talc synthétique standard élaboré à 300°C, 86 bars pendant 6 heures (vitesse MAS de 45 kHz et 8 kHz respectivement).

Figure 15 : Influence du pH sur le spectre RMN ^{23}Na d'un échantillon de talc synthétique standard élaboré à 300°C, 86 bars pendant 6 heures (vitesse MAS : 12.5 kHz).

Figure 16 : Influence de la cristallinité sur le spectre RMN ^{25}Mg du talc synthétique a) avant et b) après normalisation. Les résultats sont comparés à un prototalc amorphe(PT) et un talc naturel (TN).

Liste des tableaux

Tableau 1 : Attribution des différents signaux RMN ^{1}H, ^{29}Si et ^{23}Na selon Dumas *et al.*, 2013 et Poirier *et al.*, 2019. ^{1}Groupements OH des feuillets défectueux plus éloignés des défauts (vacances et substitutions). ^{2}Groupements OH situés au plus proche d'un Na^{+} octaédrique. ^{3}Groupements OH situés au plus proche d'une vacance octaédrique.^{4}Compensation d'une substitution de Mg^{2+} par Na^{+} en couche octaédrique. ^{5}Compensation d'une vacance de Mg^{2+} en couche octaédrique.*

CHAPITRE 6 : CRISTALLOCHIMIE DU TALC SYNTHETIQUE PAR SPECTROSCOPIE XAS AUX SEUILS K DU Mg ET DU Si

Liste des figures

Figure 1 : Représentation des 5 sphères de coordination les plus proches de l'atome absorbeur Mg. Les couches tétraédriques des 2nde et 3ème sphères de coordination ont volontairement été masquées afin de faciliter la visualisation des voisins Mg et $O_{(3)}$.

Figure 2 : Spectres XANES enregistrés en mode fluorescence au seuil K du Mg des échantillons de (proto)-talcs synthétiques et de leurs références magnésiennes.

Figure 3 : Comparaison des spectres XANES enregistrés en mode fluorescence au seuil K du Mg des échantillons de (proto)-talcs synthétiques et de leurs références.

Figure 4 : Evolution graduelle du pic C par rapport B lorsque la cristallinité des échantillons de (proto)-talcs synthétiques augmente.

Figure 5 : (a) Extraction des oscillations EXAFS et (b) RDF des échantillons de (proto)-talcs synthétiques enregistrés au seuil K du Mg (mode fluorescence).

Figure 6 : Simulation des RDF des échantillons de (proto)-talcs synthétiques enregistrés au seuil K du Mg (mode fluorescence). Chaque graphique compare les courbes expérimentales (en bleu) et simulées (en rouge) d'un échantillon, avec la partie imaginaire (en bas) et l'amplitude (en haut) représentées.

Figure 7 : Représentation des 3èmes voisins Si (CN = 4) et 4èmes voisins O (CN = 2) situés à une distance respective de 3.25 Å et 3.35 Å de l'atome absorbeur Mg.

Figure 8 : Orientation d'un phyllosilicate TOT par rapport au faisceau incident. Dans le cas où le plan (ab) est orienté perpendiculairement au faisceau incident (i.e. plan (ab) parallèle au vecteur de champ électrique ε), la contribution des cations des couches tétraédriques (Si) est minimisée sur le signal EXAFS (cas de notre étude). Dans le cas où le plan (ab) est orienté parallèlement au faisceau incident (i.e. plan (ab) perpendiculaire au vecteur de champ électrique ε), la contribution des atomes des cations des couches octaédriques (Mg) est éteinte. Schéma issu de Schlegel *et al.*, 1999a et repris par Dähn *et al.*, 2002.

Figure 9 : Comparaison a) des oscillations EXAFS et b) du spectre RDF de l'échantillon 'TS-2H' enregistré au seuil K du Mg sous forme de gel (particules désorientées), ou sous forme de poudre (particules orientées).

Figure 10 : Comparaison des résultats de simulation obtenus sur l'échantillon 'TS-2H' sous forme de gel et de poudre.

Figure 11 : Représentation des 3 sphères de coordination les plus proches des atomes absorbeurs Si. Dans un souci de clarté, un seul tétraèdre de Si a été représenté sur le schéma de la 3ème sphère de coordination Si-Mg.

Figure 12 : a) Superposition et b) comparaison des spectres XANES des échantillons de (proto)-talcs synthétiques enregistrés en mode TEY au seuil K du Si (sauf TN : mode FY).

Figure 13 : a) Extraction des oscillations EXAFS et b) RDF des échantillons de (proto)-talcs synthétiques enregistrés au seuil K du Si en mode fluorescence.

Figure 14 : Simulation des RDF des échantillons de (proto)-talcs synthétiques enregistrés au seuil K du Si (mode fluorescence). Chaque graphique compare la courbe expérimentale (en bleu) et simulée (en rouge) d'un échantillon, avec la partie imaginaire (en bas) et l'amplitude (en haut) représentées.

Figure 15 : Amélioration progressive de la qualité du réseau structural dans les échantillons de (proto)-talcs synthétiques (schéma conceptuel dans le plan (ab)).

Liste des tableaux

Tableau 1 : Positions des pics d'absorption A, B, C, et D obtenues sur les spectres XANES des échantillons de (proto)-talcs synthétiques sous- et supercritiques, et sur leurs références magnésiennes (seuil K du Mg). Les valeurs sont données en eV (± 0.1 eV).

Tableau 2 : Valeurs des paramètres structuraux obtenues par simulation EXAFS au seuil K du Mg dans la région de 1.0 Å à 3.3 Å (CN : nombre de coordination, R : distance interatomique, σ^2 : facteur de Debye-Waller). Les paramètres $S0^2$ (facteur de réduction d'amplitude) et ΔE_0 (décalage de phase) ont été gardés constants dans chaque simulation ($S0^2$ = 0.87 ; ΔE_0 = 1.43 eV). Les barres d'erreur sont indiquées entre parenthèse. L'extraction des oscillations EXAFS a été réalisée sur une gamme k de 2.0 à 9.5 Å^{-1}. (Réf. : Perdikatsis & Burzlaff, 1981).

Tableau 3 : Comparaison des valeurs de paramètres structuraux obtenues par simulation EXAFS de l'échantillon 'TS-2H' sous forme de gel ou de poudre (seuil K du Mg). Les paramètres $S0^2$ et ΔE_0 ont été gardés constants sur les deux simulations ($S0^2$ = 1.17 ; ΔE_0 = 0.77 eV). Les barres d'erreur sont indiquées entre parenthèses. L'extraction des oscillations EXAFS a été réalisée sur une gamme k de 2.0 à 9.5 $Å^{-1}$. (Réf. : Perdikatsis & Burzlaff, 1981).

Tableau 4 : Positions des pics d'absorption C, F et G obtenues sur les spectres XANES des échantillons de (proto)-talcs synthétiques sous- et supercritiques, et sur la référence siliceuse (seuil K du Si). Les valeurs sont données en eV (± 0.1 eV).

Tableau 5 : Valeurs des paramètres structuraux obtenues par simulation EXAFS au seuil K du Si dans la région de 1.0 Å à 3.3 Å (CN : nombre de coordination, R : distance interatomique, σ^2 : facteur de Debye-Waller). Les paramètres $S0^2$ (facteur de réduction d'amplitude) et ΔE_0 (décalage de phase) ont été gardés constants dans chaque simulation ($S0^2$ = 0.87 ; ΔE_0 = 1.00 eV). Les barres d'erreur sont indiquées entre parenthèse. L'extraction des oscillations EXAFS a été réalisée sur une gamme k de 2.7 à 14.5 $Å^{-1}$. (Réf. : Perdikatsis & Burzlaff, 1981).

CHAPITRE 7 : DISCUSSION ET PERSPECTIVES

Liste des figures

Figure 1 : Absence de raie (00l) sur le diffractogramme d'un gel de talc synthétique. Le diffractogramme a été enregistré par analyse *in situ* lors d'une montée en température de 30°C à 400 °C, avec une pression constante de 25 MPa (d'après Claverie, 2018).

Figure 2 : Evolution de la granulométrie d'un gel de talc synthétique élaboré à 300°C, 86 bars pendant a) 2 heures, b) 6 heures, c) 1 jour, d) 2 semaines, e) 1 mois.

Figure 3 : Influence du temps de synthèse sur le diffractogramme d'un talc synthétique élaboré en conditions P3 à 300°C, 86 bars, pendant a) 2 heures, b) 6 heures, c) 1 jour, d) 2 semaines et e) 1 mois (d'après Poirier *et al.*, 2019).

Figure 4 : a) Simulation de la raie (001) d'un talc synthétique d'1 mois de synthèse (TS – 1M) en prenant en compte une population ou deux populations de particules de CSC différentes. b) Valeurs des paramètres d_{001} et M (nombre de feuillets empilés moyens) obtenus par la simulation.

Figure 5 : Evolution de la distribution de taille des domaines cohérents des deux populations de particules sur des échantillons de cristallinité croissante (2 heures, 6 heures, 1 jour, 2 semaines, et 1 mois de synthèse hydrothermale).

Figure 6 : Influence du temps de synthèse sur les spectres RMN ^1H et ^{29}Si de talcs synthétiques de 2 heures (ST – 2H), 6 heures (ST – 6H), 1 jour (ST – 1D), deux semaines (ST – 2W), et 1 mois (ST – 1M) de synthèse hydrothermale (d'après (Poirier *et al.*, 2019)).

Figure 7 : a) Sites d'adsorption possibles du talc synthétique. b) exemples d'interaction électrostatique entre des composés organiques chargés positivement (Rhodamine B) ou négative (acétate de Na) et les groupements OH du talc synthétique.

Figure 8 : Modèle évoquant l'influence du séchage sur l'empilement de particules de talc synthétique a) non fonctionnalisées, et b) fonctionnalisées par un adsorbat organique ou inorganique.

Figure 9 : Nouvelle interprétation des spectres RMN ^1H et ^{29}Si a) des hybrides 'organiques – inorganiques' (talc synthétique d'1 jour de synthèse) et b) des hybrides 'inorganiques – inorganiques' (talc synthétique de 6 heures de synthèse) élaborés via le protocole de mélange mécanique (cf Chapitre 3 et Chapitre 4, Partie II).

Figure 10 : Evolution des bandes SiOH et MgOH proches infrarouges sur a) des hybrides 'organiques – inorganiques' (RhB : Rhodamine B) et b) des hybrides 'inorganiques – inorganiques' (AuNPs) à base de talc synthétique (TS).

Figure 11 : Comparaison de l'évolution du spectre RMN ^{29}Si et du spectre PIR de talcs synthétiques de 2 heures (TS – 2H), 6 heures (TS – 6H), 1 jour (TS – 1J), 2 semaines (TS – 2S) et 1 mois (TS – 1M) de synthèse hydrothermale.

Figure 12 : Comparaison de l'évolution de la raie (001) sur a) la série hybride MM, et b) la série hybride CO-SYN, des matériaux hybrides 'talc synthétique – AuNPs' concentrés en AuNPs. Les pourcentages indiqués dans la légende correspondent aux teneurs massiques en AuNPs introduites dans les échantillons.

Figure 13 : Nouvelle interprétation a) des spectres RMN ^{1}H et b) RMN ^{29}Si des hybrides 'talc synthétique – AuNPs' élaborés avec le protocole CO-SYN (vitesses MAS : 8 kHz). Les pourcentages indiqués dans la légende correspondent à la concentration massique de AuNPs introduite dans les échantillons.

Figure 14 : Spectres RMN ^{1}H de la série d'échantillons CO-SYN enregistrés à une vitesse MAS de 45 kHz.

Figure 15 : Comparaison de l'évolution du spectre PIR et du spectre RMN ^{29}Si de la série de talcs synthétiques CO-SYN fonctionnalisés avec des AuNPs.

Figure 16 : Spectres RDF enregistrés au seuil K du Mg de différents échantillons de talc de cristallinité croissante (PT : prototalc, TSC : talc supercritique, TS : talc sous-critique, TN : talc naturel).

Figure 17 : Spectre RMN ^{29}Si de talcs synthétiques supercritiques et comparaison avec le talc naturel (d'après Dumas *et al.*, 2016).

Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré p r l!Univer"ité Toulou"e # $ % ul S b tier

%ré"entée et "outenue p r

& t'ilde %OIRIER

Le 30 septembre 2019

(on)tionn li" tion et)ri"t llo)'i*ie de t l)" "+nt'éti,ue"
"ub*i)roni,ue"

Ecole doctorale : SDU-E $ S)ien)e" de l!Univer". de l!Environne*ent et de l!E"p)e

Spécialité : S)ien)e" de l Terre et de" %l n/te" Solide"

Unité de recherche :
0ET $ 0eo")ien)e" Environne*ent Toulou"e

Thèse dirigée par
(r n1oi" &ARTIN et Su2 nne (ER3$(OR0UES

J r!

Mme Jocelyne BRENDLé, Rapporteure
M. Laurent MICHOT, Rapporteur
M. Eric FERRA E, Examinateur
M. le! "O#RO$%#I, Examinateur
M. Fran&oi' MARTIN, Directeur de thèse
Mme %u(anne FER)*FOR +E%, Co-directrice de thèse

ANNEXES

1- Poirier M., Boulingui J.E., Martin F., Mbina Mounguengui M., Nkoumbou C., Thomas F., Cathelineau M., Yvon J. (2019) Mineralogical and crystal-chemical characterization of the talc ore deposit of Minzanzala, Gabon. Clay Minerals. 10.1180/clm.2019.30

2- Poirier M., Aymonier C., Féry-Forgues S., Le Roux C., Martin F., Micoud P. (2017) Matériaux hybrides organiques/inorganiques colorés et procédé pour leur préparation. Demande de brevet d'invention français déposée le 25/01/2017 sous le n° FR 17/50613, et publiée le 02/08/2018 sous le n° FR 3062074 A1, aux noms du Centre National de la Recherche Scientifique et de l'Université Paul Sabatier Toulouse III.

3- Poirier M., Aymonier C., Féry-Forgues S., Le Roux C., Martin F., Micoud P. (2017) Matériaux hybrides organiques/inorganiques photoluminescents et procédé pour leur préparation. Demande de brevet d'invention français déposée le 25/01/2017 sous le n° FR 17/50612, et publiée le 02/08/2018 sous le n° FR 3062073 A1, aux noms du Centre National de la Recherche Scientifique et de l'Université Paul Sabatier Toulouse III.

4- Poirier M., Aymonier C., Carême C., Claverie M., Féry-Forgues S., Le Roux C., Martin F., Micoud P. (2017) Co-Synthesis of phyllominerals with metallic particles and products obtained therefrom. Demande de brevet d'invention européen déposée le 22/12/2017 sous le n° EP 17306919.6, et publiée le 26/06/2019 sous le n° EP 3502056 A1 aux noms d'Imertech SAS, du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et de l'Université Paul Sabatier Toulouse III.

5- Poirier M., Aymonier C., Féry-Forgues S., Le Roux C., Martin F., Micoud P. (2018) Coloured organic/inorganic hybrid materials and method for preparing same. Demande de brevet d'invention internationale déposée le 24/01/2018 sous le n° PCT/EP2018/051728, et publiée le 02/08/2018 sous le n° WO 2018/138148 A2, aux noms du Centre National de la Recherche Scientifique et de l'Université Paul Sabatier Toulouse III.

6- Poirier M., Aymonier C., Féry-Forgues S., Le Roux C., Martin F., Micoud P. (2018) Photoluminescent hybrid organic/inorganic materials and method for preparing same. Demande de brevet d'invention internationale déposée le 24/01/2018 sous le n° PCT/EP2018/051736, et publiée le 02/08/2018 sous le n° WO 2018/138153 A2, aux noms du Centre National de la Recherche Scientifique et de l'Université Paul Sabatier Toulouse III.

7- Poirier M., Aymonier C., Carême C., Claverie M., Féry-Forgues S., Le Roux C., Martin F., Micoud P. (2018) Co-Synthesis of phyllominerals with metallic particles and products obtained therefrom. Demande de brevet d'invention internationale déposée le 21/12/2018 sous le n° PCT/EP2018/086611, et publiée le 27/06/2019 sous le n° WO 2019/122339 A1, aux noms d'Imertech SAS, du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et de l'Université Paul Sabatier Toulouse III.

8- Poirier M., Millot Y., Silva Gomes E., Jaber M., Herledan V., Laugel G., Micoud P., Martin F., Lauron-Pernot H., Toulhoat H. (2019) Conspiration of density functional theory and nuclear magnetic resonance tools to probe the nano-layered silicates surface chemistry and morphology. Journal of Physical Chemistry C. Supporting Information.

9- Martin F., Aymonier C., Einloft S., Carême C., Poirier M., Claverie M., Prado M.A., Dias G., Quilfen C., Aubert G., Micoud P., Le Roux C., Salvi S., Dumas A., Féry-Forgues S. (2019) A review of Ni and Co incorporation during talc synthesis: Applications to crystal chemistry, industrial compounds and natural Ni- and Co-rich ore. Journal of Geochemical Exploration 200:27-36. 10.1016/j.gexplo.2019.02.002

10- Claverie M., Dumas A., Carême C., Poirier M., Le Roux C., Micoud P., Martin F., Aymonier C. (2018) Synthetic talc and talc-like structures: preparation, features and applications. Chemistry: A European Journal 24(3):519-542. 10.1002/chem.201702763

11- Blanchard M., Méheut M., Delon L., Poirier M., Micoud P., Le Roux C., Martin F. (2018) Infrared spectroscopic study of the synthetic Mg-Ni talc series. Physics & Chemistry of Minerals 45(9):843-854. 10.1007/s00269-018-0966-x

12- Dias G., Prado M., Le Roux C., Poirier M., Micoud P., Ligabue R., Martin F., Einloft S. (2019) Synthetic talc as catalyst and filler for waterborne polyurethane-based nanocomposite synthesis. Polymer Bulletin. 10.1007/s00289-019-02789-w

13- Dias G., Prado M., Le Roux C., Poirier M., Micoud P., Ligabue R., Martin F., Einloft S. (2018) Analyzing the influence of different synthetic talcs in waterborne polyurethane nanocomposites obtainment. Journal of Applied Polymer Science 135(14):46107. 10.1002/app.46107

14- Dias G., Prado M., Ligabue R., Poirier M., Le Roux C., Micoud P., Martin F., Einloft S. (2018) Hybrid PU/synthetic talc/organic clay ternary nanocomposites: thermal, mechanical and morphological properties. Polymers & Polymer Composites 26(2):127-140. - (10.1177/096739111802600201 ?)

15- Dias G., Prado M., Ligabue R., Poirier M., Le Roux C., Martin F., Fery-Forgues S., Einloft S. (2018) Synthetic talc as a new platform for producing fluorescent clay polyurethane nanocomposites. Applied Clay Science 158:37-45. 10.1016/j.clay.2018.03.012

ANNEXE 1

Clay Minerals (2019), 1–10
doi:10.1180/clm.2019.30

CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS

Article

Mineralogical and crystal-chemical characterization of the talc ore deposit of Minzanzala, Gabon

M. Poirier[1]*, J.E. Boulingui[2,3], F. Martin[1], M. Mbina Mounguengui[4], C. Nkoumbou[5], F. Thomas[3], M. Cathelineau[6] and J. Yvon[5]

[1]Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse UMR 5563, UPS-CNRS-IRD-CNES, ERT 1074 'Géomatériaux', 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France; [2]Laboratoire des Sciences de la Vie et de la Terre, Ecole Normale Supérieure, B.P. 17009 Libreville, Gabon; [3]Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux UMR CNRS7360, Université de Lorraine, 15 Avenue du Charmois, B.P. 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France; [4]Faculté des Sciences de l'Université des Sciences et Techniques de Masuku, USTM B.P. 943 Franceville, Gabon; [5]Département des Sciences de la Terre, Université de Yaoundé I, Faculté des Sciences, B.P. 812 Yaoundé, Cameroon and [6]Laboratoire GeoRessources UMR CNRS7359, Université de Lorraine, Rue du Doyen Roubault B.P. 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

Abstract

This research aims to characterize the mineralogical and crystal-chemical purity of two samples of natural talc (BTT6, BTT7) from the occurrence 'Ecole1' in the deposit of Minzanzala, southwest Gabon. X-ray diffraction and modal composition calculations demonstrated the presence of quartz and Al–Fe-bearing phases (kaolinite and/or chlorite and/or Al–Fe oxyhydroxides) as accessory minerals in both ores. In contrast, the chemical and spectroscopic characterizations of the talc component revealed remarkable chemical purity expressed by very low Fe contents. According to these results, the talc of Minzanzala might be used as a filler in a wide range of industrial applications, such as in cosmetics, paints, polymers or ceramics.

Keywords: crystal-chemistry, Gabon, mineralogy, talc, Tchibanga

(Received 11 July 2018; accepted 18 April 2019; Accepted Manuscript online: ???; Version of Record online: ???; Associate Editor: Lawrence Warr)

Talc is a magnesium sheet silicate that is valued for its low price, lamellar structure, softness, biocompatibility, thermal stability and chemical inertness, making it a material of choice for many industrial applications (Dumas, 2013). Talc is largely used as a filler in paper factories (Chauhan & Bhardwaj, 2017) and ceramics (Chandra et al., 2004), as a thickener or viscosity enhancer in paints and coatings (Tothill et al., 1993), as a stabilizer in polymers (Kocic et al., 2012), as an additive in agri-food (Mallet et al., 2005) and cosmetics (Zazenski et al., 1995; López-Galindo et al., 2007; Carretero & Pozo, 2010) and as a pleurodesis agent in medicine (Viallat & Boutin, 1998; Maskell et al., 2004).

In 1948, prospecting campaigns led to the discovery of steatite, a rock mainly composed of talc, near the city of Tchibanga in the southwest Gabon (Lissoulour & Barras, 1948). Thereafter, large volumes of talc were discovered in the same region all around the Nyanga syncline (Bellivier, 1977; Boutin, 1985; Boutin et al., 2001; Martini & Makanga, 2001). It remains to be determined whether these deposits might be exploited in future. In order to answer this question, one approach consists of determining the commercial quality of this talc. To this end, the following questions need to be answered: (1) What kinds of minerals are associated with the talc crystals and in what proportions (in order to determine whether mining of the talc deposit is commercially viable)? (2) What is the chemical composition of the talc mineral itself (in order to determine whether or not chemical substitutions in the crystal lattice are present)? The answers to these questions are indeed essential to determining the potential industrial application domains of the present ore (Dumas et al., 2015). For example, a talc containing some Al, Fe or Ca due to the presence of hydrophilic minerals (chlorite and carbonates) will be used preferably in polar media, whereas a chemically purer talc is more hydrophobic and can be used in non-polar media as polyolefins or in cordierite-based ceramics.

This research aims to characterize the mineralogy and crystal-chemistry of the talc ore of the Minzanzala area in the southwest part of the Nyanga syncline, Gabon. Its characterization will permit the investigation of its potential applications.

Geological setting

The talc ore deposit of Minzanzala is located in southwest Gabon, near the city of Tchibanga (latitude 02°90′487″S, longitude 10°99′161″E). It is part of the large Nyanga syncline, which corresponds to the northern extremity of a Precambrian sedimentary basin extending from Angola to Gabon. The talc mineralization is included in the upper part of a calc-schist formation and is covered by a lateritic layer that is >600 km long and from one to several kilometres wide (Fig. 1).

Sampling

Two different talc samples were recovered from the slopes of Minzanzala in a massive outcrop made of fine sands and clays

*E-mail: mathilde.l.poirier@gmail.com

Cite this article: Poirier M, Boulingui JE, Martin F, Mounguengui MM, Nkoumbou C, Thomas F, Cathelineau M, Yvon J. Mineralogical and crystal-chemical characterization of the talc ore deposit of Minzanzala, Gabon. Clay Minerals. https://doi.org/10.1180/clm.2019.30

Copyright © Mineralogical Society of Great Britain and Ireland 2019

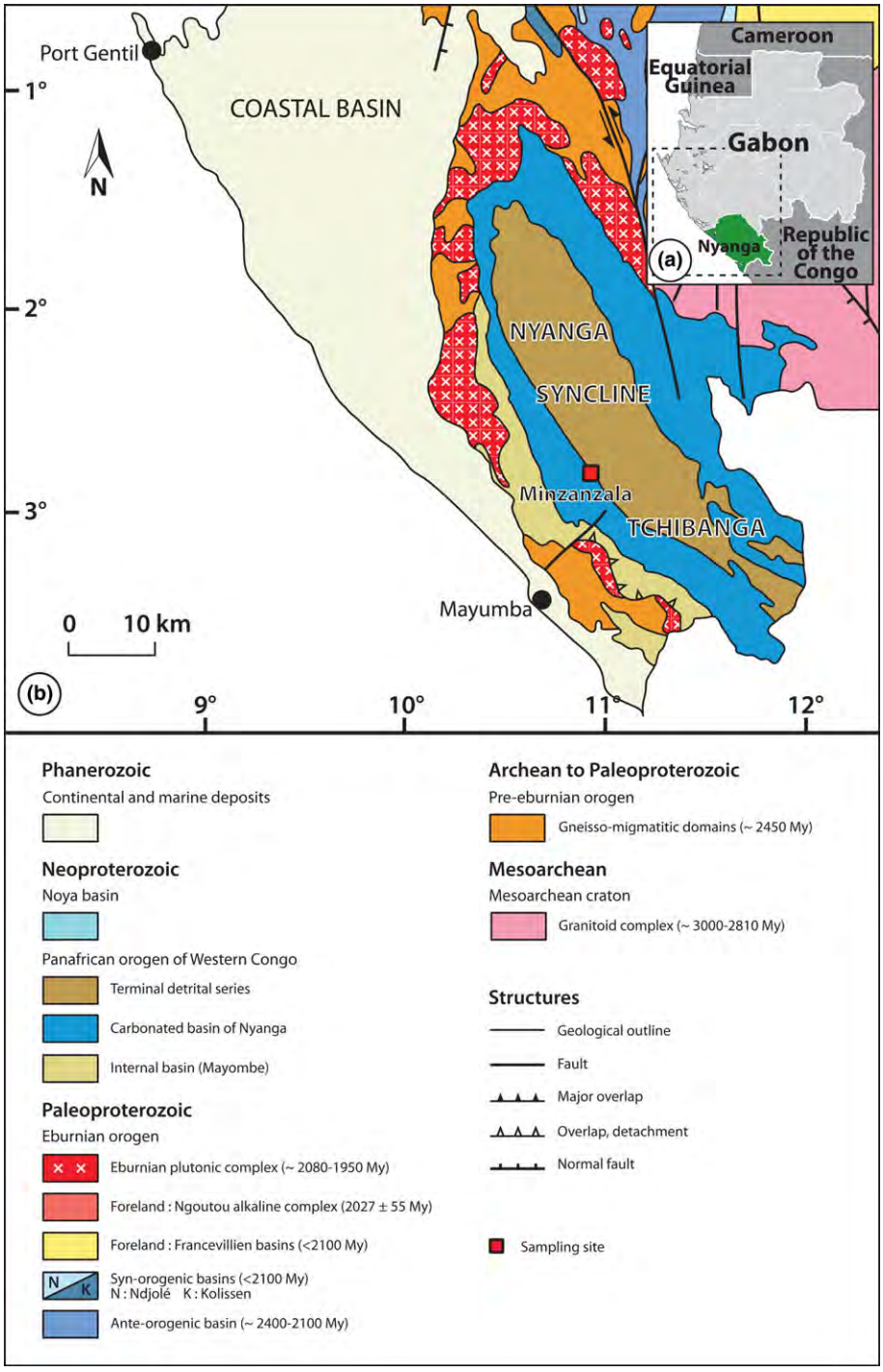


Fig. 1. (a) Location of the study area. (b) Geological map showing the Minzanzala talc deposit.

Fig. 1 - Colour online, Colour in print

(Fig. 2). The outcrop was stripped with a hand shovel to obtain an unaltered surface. This surface had white to yellowish colouration, and two blocks were extracted in the core of these zones to collect the samples. They are referred to as BTT6 (yellowish) and BTT7 (whitish). The samples were then crushed, ground and sieved to three powder fractions (<50, <250 and <500 µm).

Another natural talc, called talc of Luzenac, coming from the French quarry of Trimouns in the Pyrenees, was used as a comparative sample (Imerys talc donation). This talc was received as a finely ground white powder and was selected for its high crystal order and low Fe content (0.68 wt.% Fe_2O_3; Martin et al., 2006).

Methods

X-ray diffraction (XRD) analysis was performed on random talc powders at the LIEC laboratory of Nancy (France) with a Q4 Jobin-Yvon Sigma 2080 diffractometer using Co-Kα_1 radiation ($\lambda = 1.789$ Å). The fraction finer than 250 µm was selected for the analysis. The XRD traces were recorded over the 0–60°2θ range, with a step size of 0.034608°2θ and a count time per step of 0.32 s. Indexation of the XRD peaks was performed with the 'Powder Diffraction File' available from the International Center for Diffraction Data (ICDD) website. The XRD measurements

Fig. 2 - Colour online, Colour in print

Fig. 2. View of the outcrop.

were also performed on a finer size fraction to avoid a preferential orientation of the talc particles, which might mask mineral impurities in the samples. The initial powders (<500 μm) were ground to 40 μm for BTT6 and 20 μm for BTT7 for 90 min at 25 Hz, using a MM200 mixer mill. The particle size was controlled by laser diffraction using a Beckman Coulter LS100Q device and the LS32 software. Four measurements were registered and averaged for each sample. The XRD traces of the finely Q5 ground samples were recorded at the GET laboratory of Toulouse (France) with a Bruker D2 Phaser diffractometer operating using Cu-Kα_{1+2} radiation over the 0–80°2θ range, with a step size of 0.02°2θ and a count time per step of 0.5 s.

Modal composition calculations were performed in order to determine the percentage of each phase in both samples. These calculations are based on the mineralogy obtained by XRD and on the whole-rock chemical analysis. On this basis, the modal compositions of the samples may be calculated by using the multilinear method described by Njopwouo (1984) and Yvon et al. (1990) by means of the following formula:

$$T(a) = \sum_{1}^{n} Mi \times Pi(a)$$

Where T(a) represents the content (%) of the chemical element 'a' in the rock; Mi represents the content (%) of the mineral 'i' in the rock and Pi(a) represents the proportion of the element 'a' in the mineral 'i'. Only theoretical mineral compositions were used for the calculations, as the chemical compositions of each phase were not available. MgO was assigned to talc (major phase), the remaining SiO_2 was assigned to quartz (second major phase) and the low amounts of Al_2O_3 and FeO were allocated to Al–Fe-bearing phases (kaolinite, chlorite, Al–Fe oxyhydroxides). The MgO and SiO_2 contents of talc and quartz were adjusted accordingly. Kaolinite, chlorite and Al–Fe oxyhydroxides were included in the same 'Al–Fe-bearing phases' group because of the limitations of XRD in terms of separating these phases.

Whole-rock chemical analysis was performed at the CRPG Q6 laboratory of Nancy (France) to quantify the major and trace elements in the finer fraction of the samples (<250 μm). The preparation involved alkali fusion followed by HNO_3 acid etching to dissolve the obtained glass. The major elements were quantified with an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer coupled with a Jobin-Yvon 70-P quantometer and trace elements were determined by an inductively coupled plasma mass spectrometer coupled with a Perkin Elmer Elan 500 instrument. Q7

Quantitative chemical analyses were performed on the talc particles (<500 μm fraction) using a CAMECA SXFive microprobe at the Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing of Toulouse (France) with a 15 kV acceleration voltage, a 10 nA sample current and a defocused beam with a diameter of 2 μm. Talc powders were compressed into pellets with a hand-operated press and their structural formula was calculated based on 22 oxygen atoms. Natural and synthetic minerals were used as standards for calibration (Si: wollastonite; Mg: periclase; Fe: hematite; Al: corundum; Cl: tugtupite; Na: albite; Ca: wollastonite; F: topaz). The Si occupancy was systematically higher than the ideal 8, possibly because of the layer structure of talc coupled with the enrichment in Si during the analysis due to the migration of other elements (Müller et al., 2005). This explanation was favoured because the analyses were only focused on large talc platelets, excluding the presence of quartz admixtures.

Near-infrared (NIR) spectroscopy was performed on talc powders using a Thermo Nicolet Fourier-transform infrared spectrometer (ICT laboratory, University of Toulouse) equipped with Q8 a smart NIR integrating sphere (IngaAs detector). Diffuse reflection spectra were recorded between 4000 and 10,000 cm^{-1} at a resolution of 4 cm^{-1} with 32 scans. The <500 μm fraction was ground in an agate mortar and the powders were placed without further treatment.

^{29}Si and ^{1}H solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker Avance III 400 NMR spectrometer at the LCC laboratory of Toulouse (France). All of the Q9 samples were spun at 8 kHz at the magic angle using ZrO_2 rotors. For ^{29}Si magic angle spinning (MAS) NMR experiments, a 4 mm probe was used operating at 79.39 MHz. The spectra were recorded under high-power proton decoupling conditions using a small flip angle of 30° and a long recycle delay of 60 s. For the ^{1}H MAS-NMR experiments, a 4 mm probe was employed operating at 399.60 MHz. The spectra were obtained using a small flip angle of 30° and a recycle delay of 5 s. All of the chemical shifts were referenced externally to tetramethylsilane.

Scanning electron microscopy (SEM) was performed in the SCMEM department of Nancy (France) using a Hitashi FEG Q10 S-4800 apparatus equipped with an energy-dispersive spectrometer (Si-Li Thermo-Noran equipment) and a backscattered electron detector. The SEM images were recorded on carbon-coated <50 μm fractions using a 15 kV acceleration voltage. Double-faced graphited tape was used as an adhesive.

Colorimetric measurement analyses were recorded on the <500 μm fraction with a Minolta 3700d spectrocolorimeter (Imerys, Toulouse, France). A D65 light source was used with an incidence angle of 10°. The three parameters L* (luminance on a scale of 0–100), a* (on a scale of redness to greenness) and b* (on a scale of yellowness to blueness) were determined based on X, Y and Z tristimulus values (Billmeyer & Saltzman, 1981; Christidis & Scott, 1997).

Results

Morphological characterization

The SEM images of BTT6 and BTT7 are presented in Fig. 3. The talc particles present a characteristic lamellar shape with particle sizes >100 μm. The lamellar morphology allows particle stacking

Fig. 3 - B/W online, B/W in print

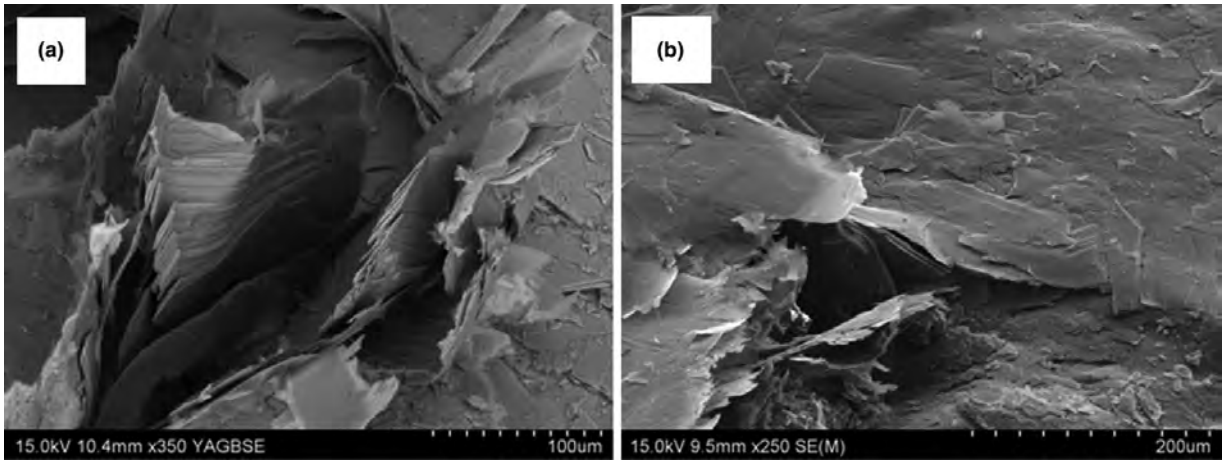


Fig. 3. SEM images of (a) BTT6 and (b) BTT7.

Fig. 4 - Colour online, Colour in print

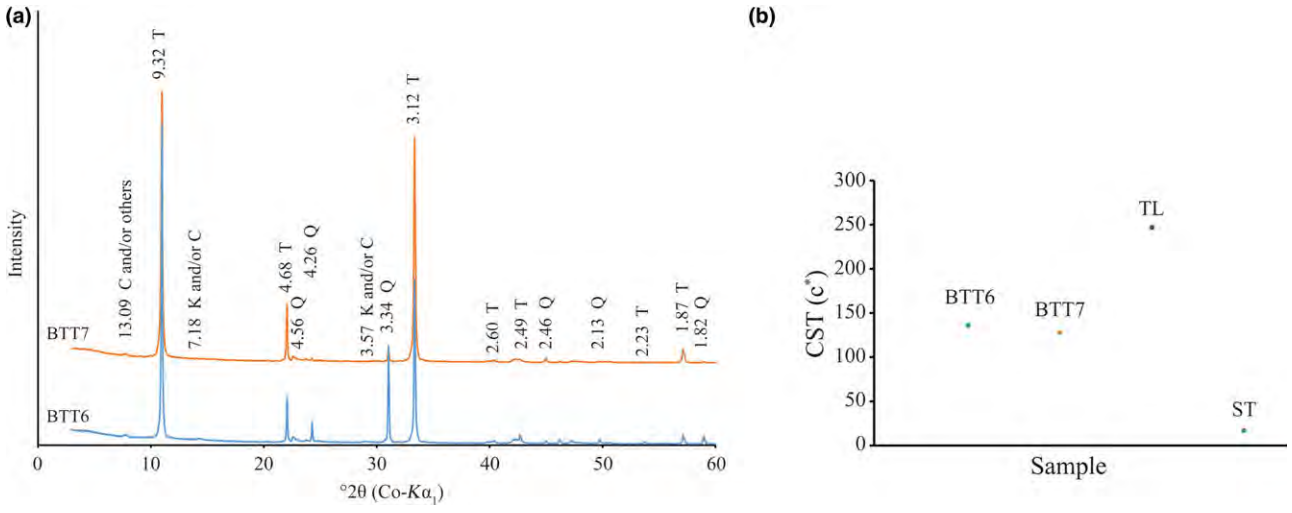


Fig. 4. (a) XRD patterns of BTT6 and BTT7 of the coarse fraction (<250 µm; T = talc; Q = quartz; K = kaolinite; C = chlorite). (b) Crystal size thickness (CST) of the BTT samples compared to the natural talc of Luzenac (TL) and a synthetic talc (ST).

along the c* axis through Van der Waals interactions (Alcover & Giese, 1986). This weak packing cohesion leads to partial exfoliation favouring delamination under grinding (Fig. 3a).

Mineralogical characterization

X-ray diffraction.

The XRD traces of the BTT samples are shown in Fig. 4a (Boulingui, 2015). Talc is present in the samples, with main typical basal d-spacings at 9.32 Å (001), 4.68 Å (002) and 3.12 Å (003) (Brindley & Brown, 1980). Quartz is also present in both samples, being more abundant in BTT6 compared to BTT7 based on the intensity of the diffraction lines. Finally, two small peaks at 13.09 and 7.18 Å reveal traces of chlorite and/or kaolinite, respectively. For chlorite, the 13.09 Å d-spacing may indicate the presence of Fe and other substitutions in the lattice (Brindley & Gillery, 1956), but the presence of Al–Fe oxyhydroxide interlayers is not excluded either. The identification of the Al–Fe-bearing phases is ambiguous because of their very small proportion in the samples. The BTT6 and BTT7 samples were ground to ▫40 and ▫20 µm, respectively, with a mixer mill to avoid orientation effects and to intensify the signals of the accessory minerals.

The particle size distribution and XRD results are presented in Fig. 5a,b. The two samples contain comparable amounts of quartz. The bulk mineralogy remains unchanged, with the samples containing talc, quartz and traces of Al–Fe-bearing phases. The identification of the Al–Fe-bearing phases remained complex after grinding because the main diffraction maxima of these phases did not increase. Although the peak at 13.09 Å disappeared after excessive grinding, the samples contain chlorite because the (002) reflection occurs at the same position as the (001) reflection of kaolinite (7.19 Å). It is suggested that the Al–Fe-bearing phase may be kaolinite, chlorite, Al–Fe oxyhydroxides and/or interstratified phase. The extremely low proportion of these phases makes it difficult to conclusively identify them.

The analysis of the full width at half maximum (FWHM) of the talc diffraction lines enabled estimation of crystal size from the coherent scattering thickness of the talc particles along the c* axis of the two samples with the Scherrer equation (Scherrer, 1918). BTT6 and BTT7 are composed of 136 and 128 stacked layers, respectively, crystallized perfectly along the c* direction

Fig. 5 - Colour online, Colour in print

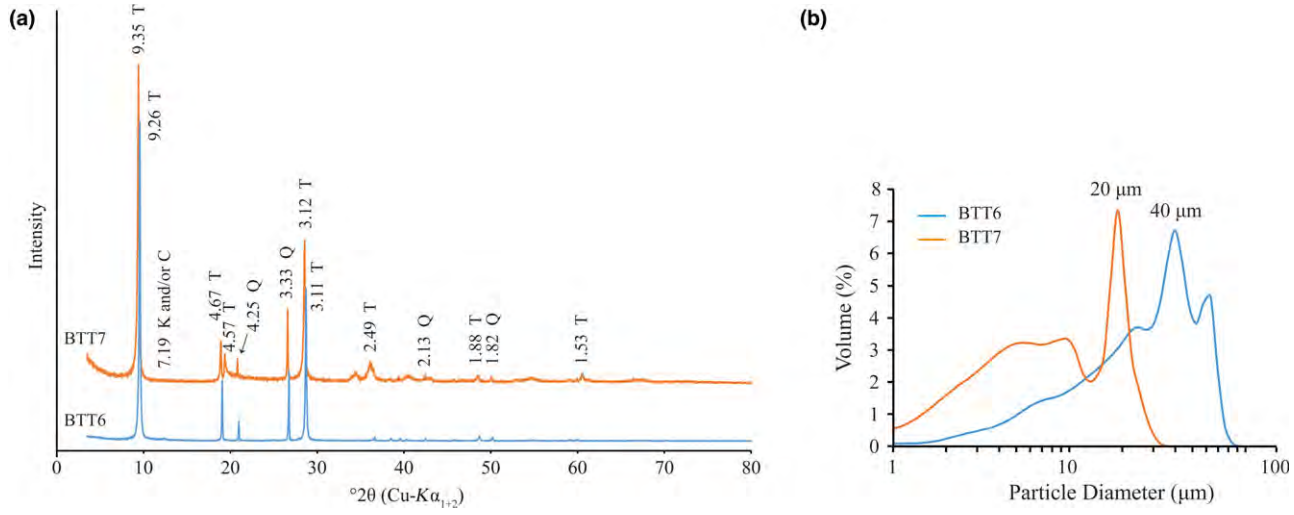


Fig. 5. (a) XRD patterns (T = talc; Q = quartz; K = kaolinite; C = chlorite) and (b) particle-size distribution recorded on the fine fractions of BTT6 and BTT7.

Table 1. Modal composition of the BTT samples (Njopwouo, 1984; Boulingui, 2015).

Sample	Minerals	Theoretical chemical formula	Mass content (%)	Total (%)
BTT6	Talc	$Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$	66.2	99.5
	Quartz	SiO_2	29.3	
	Kaolinite, chlorite and/or Al–Fe oxyhydroxides	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Mg(Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$ FeO(OH), AlO(OH)	4.0	
	Others			0.5
BTT7	Talc	$Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$	89.2	98.4
	Quartz	SiO_2	7.9	
	Kaolinite, chlorite and/or Al–Fe oxyhydroxides	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Mg(Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$ FeO(OH), AlO(OH)	1.3	
	Others			1.6

(Fig. 4b). These values correspond to a talc of intermediate crystal order in comparison with a well-crystallized natural talc (247 stacked layers, Trimouns quarry, Luzenac, France) or a poorly crystallized synthetic talc (10 stacked layers; Dumas et al., 2016).

Weight content calculations.

Modal compositions enabled the establishment of the percentage of each phase in the samples (Yvon et al., 1990). The method has been used extensively in the past (Njoya et al., 2006; Nkoumbou et al., 2006; Boulingui et al., 2015). Sample BTT7 is very pure mineralogically as it contains 90.0 wt.% talc, with minor quartz (7.9 wt.%) and trace Al–Fe-bearing phases (1.3 wt.%) (Table 1). Sample BTT6 contains only 66.0 wt.% of talc with a higher proportion of quartz (29.0 wt.%) and Al–Fe-bearing phases (4.0 wt.%). This outcome should be correlated generally to the XRD results, but some variations may exist because of some experimental factors, such as the mineralogy of the analysed fraction or the mineral orientation during the XRD analysis.

Chemical characterization

Whole-rock chemical analysis.

The whole-rock chemical results are in good agreement with the XRD data (Table 2). Indeed, BTT6 and BTT7 exhibit an excess of SiO_2 related to the presence of quartz in both samples. Sample BTT6 is richer in SiO_2, in accord with the greater amount of quartz in the sample. The samples also contain small amounts of Al_2O_3 (<1 wt.%; Table 2) and traces of Fe_2O_3 related to the trace presence of Al–Fe-bearing phases in the samples. The SiO_2/MgO ratio of BTT7 is very close to the theoretical composition of talc (Ersoy et al., 2013). This highlights the greater mineralogical purity of this sample compared to BTT6. Finally, the values obtained for trace elements (Table 3) show high proportions of lithophile (Ce), chalcophile (Zn) and siderophile elements (Cr, V).

Table 2. Bulk chemical composition (wt.%) of the BTT samples (major elements).

Compound	BTT6	BTT7	Theoretical value for a pure talc
SiO_2	72.59	64.93	63.5
Al_2O_3	0.77	0.34	0
Fe_2O_3	0.20	0.05	0
MnO	0.00	0.00	0
MgO	21.80	28.65	31.7
CaO	0.04	<LD	0
Na_2O	0.08	0.11	0
K_2O	0.01	0.01	0
TiO_2	0.03	<LD	0
P_2O_5	<LD	<LD	0
L.O.I.	4.33	5.17	4.8
Total	99.85	99.25	100

<LD = below limit of detection; LOI = loss on ignition at 1050°C.

Table 3. Bulk minor and trace elemental composition (ppm) of the BTT samples.

Element	BTT6	BTT7
As	<LD	<LD
Ba	3.935	2.783
Be	<LD	<LD
Bi	<LD	<LD
Cd	<LD	<LD
Ce	8.950	0.370
Co	0.351	0.218
Cr	20.420	13.440
Cs	<LD	<LD
Cu	<LD	<LD
Dy	0.590	0.319
Er	0.302	0.207
Eu	0.186	0.076
Ga	0.954	0.209
Gd	0.776	0.333
Ge	<LD	<LD
Hf	0.148	0.053
Ho	0.111	0.070
In	<LD	<LD
La	5.751	0.952
Lu	0.044	0.039
Mo	<LD	<LD
Nb	0.482	0.140
Nd	5.658	1.535
Ni	<LD	<LD
Pb	1.784	<LD
Pr	1.425	0.331
Rb	0.410	<LD
Sc	1.230	<LD
Sb	<LD	<LD
Sm	1.008	0.364
Sn	<LD	<LD
Sr	<LD	<LD
Ta	0.042	0.010
Tb	0.107	0.051
Th	0.486	0.153
Tm	0.046	0.032
U	0.307	0.159
V	8.921	6.641
W	0.520	0.363
Y	3.242	1.929
Yb	0.291	0.235
Zn	11.370	<LD
Zr	5.691	2.010

<LD = below limit of detection.

Talc crystal chemistry.

Microprobe analyses on the pressed powder pellets of samples BTT6 and BTT7 (Table 4) showed that the SiO_2/MgO wt.% ratios (R) were 2.22 and 2.09 in BTT6 and BTT7, respectively, with the latter being very close to R = 2.00 (i.e. the theoretical talc composition; Ersoy et al., 2013). Therefore, the microprobe analysis recorded the chemical composition of the talc particles rather than the bulk composition due to the preferential orientation of the talc particles along their ab plane, concealing at the same time the mineral impurities present in lower quantities in the samples. Moreover, all of the measurements were focused on large talc particles in order to avoid the analysis of accessory minerals. On this basis, it is reasonable to assume that the remaining metal oxides recorded in the analysis (e.g. Fe_2O_3) originate from the talc crystal lattice rather than from impurities (Al–Fe-bearing phases). Indeed, Fe atoms may substitute for Si or Mg atoms located in the tetrahedral and octahedral sheets of sheet silicates (Martin et al., 1999). This was particularly demonstrated by Petit et al. (2004), who revealed the presence of Fe

Table 4. Microprobe analyses and structural formulae of the talc particles.

Compound	BTT6	BTT7	Theoretical value
wt.%			
SiO_2	64.72	64.00	63.5
Na_2O	0.09	0.09	
Al_2O_3	0.97	0.23	
Fe_2O_3	0.16	0.04	
CaO	0.01	–0.01	
MgO	29.13	30.62	31.7
Cl	0.01	0.01	
F	1.41	1.44	
H_2O	4.01	3.98	4.8
O = F, Cl	0.60	0.61	
Total	99.89	99.79	100
Structural formulae of talc based on 22 oxygen equivalents			
Si	8.22	8.16	8.00
Na	0.02	0.02	
Al	0.15	0.03	
Fe	0.02	0.01	
Ca	0.00	0.00	
Mg	5.58	5.89	6.00
Cl	0.00	0.00	
F	0.57	0.59	
OH	3.42	3.43	4.00

substitutions in the crystal lattices of 15 natural talcs. Among them, the talc of Luzenac, which corresponds to our natural talc of reference, contains 0.68 wt.% Fe_2O_3 in its crystal lattice. This amount is much greater than those obtained in the talcs from Gabon (0.16 wt.% for BTT6 and 0.04 wt.% for BTT7). Hence, the talcs of Minzanzala are chemically very pure despite their association with other mineral impurities in the samples.

In addition, F is present in relatively high proportions in the two talc samples (1.41 wt.% in BTT6 and 1.44 wt.% in BTT7). This F content is quite important compared to other talc samples coming from various provinces in the world (Petit et al., 2004), and its presence is characteristic of natural environments in which the F atoms can substitute for the OH groups, pointing towards the hexagonal cavities of Si tetrahedra (Ross & Smith, 1968; Abercrombie et al., 1987). We can be confident that this F is not derived from other mineral phases because the microprobe analysis was specifically focused on large talc platelets, as noted above.

Crystal-chemical characterization

Talc particles.

The ^{29}Si and ^{1}H NMR spectra enabled the evaluation of the crystal-chemistry of the two talc samples and permitted the determination of the possible presence of Fe substitutions in the crystal lattice by measuring the FWHM of the main NMR peaks. A talc with large amounts of Fe substitutions exhibits wide peaks in the ^{1}H and ^{29}Si MAS-NMR spectra, whereas a chemically very pure talc will exhibit narrow peaks (Martin et al., 2006).

In our case, the ^{29}Si MAS-NMR spectra of BTT6 and BTT7 are composed of a symmetrical narrow peak at approximately –98 ppm, attributed to Q^3 species (Lippmaa et al., 1980) (Fig. 6a), which indicates that the samples are very pure chemically. This assumption was validated by comparing their spectra with that of the talc of Luzenac, which contains more Fe substitutions. The differences in the FWHM between the three samples clearly demonstrate the chemical purity of the talcs of Minzanzala

Fig. 6 - Colour online, Colour in print

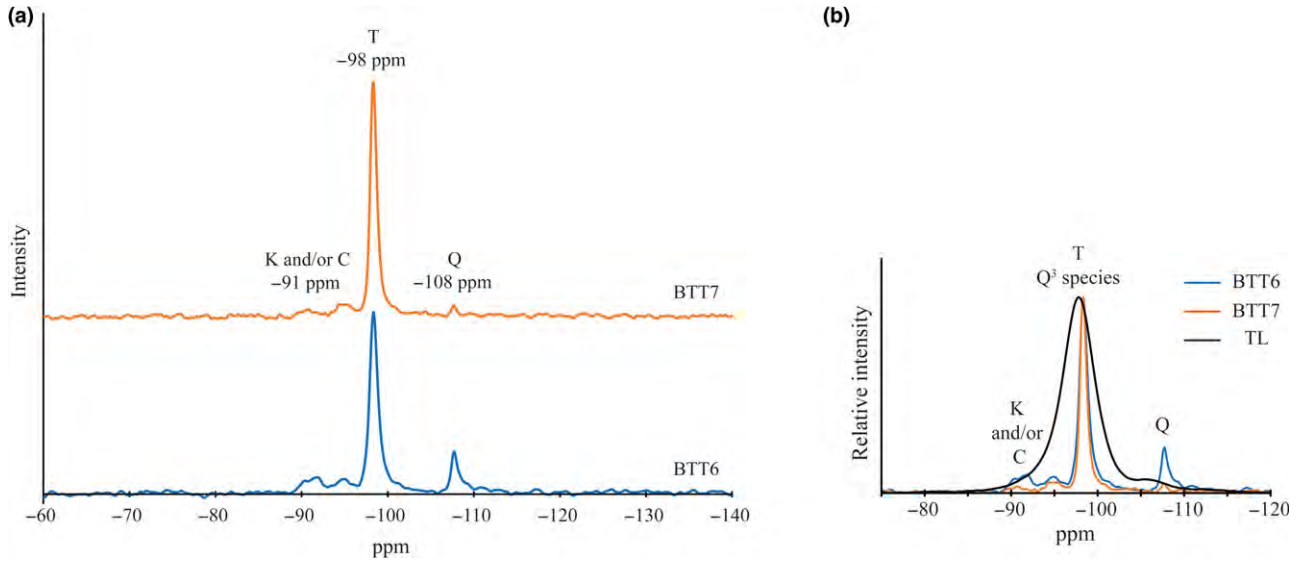


Fig. 6. (a) Solid-state ^{29}Si MAS-NMR spectra of BTT6 and BTT7 (T = talc; Q = quartz; K = kaolinite; C = chlorite) and (b) comparison with the natural talc of Luzenac (TL).

Fig. 7 - Colour online, Colour in print

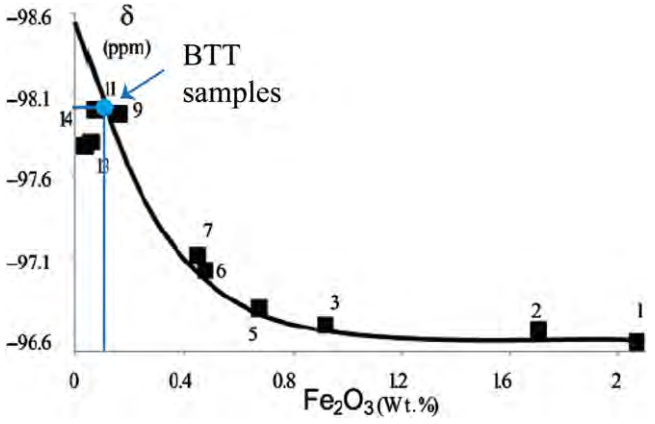


Fig. 7. Chemical shift (δ) versus Fe_2O_3 diagram, allowing the estimation of the Fe_2O_3 content of the BTT samples (according to the correlation line of Martin et al., 2006).

(Fig. 6b), which is in full agreement with the microprobe analysis. Martin et al. (2006) have demonstrated that the position of this same peak can be correlated to the amount of Fe_2O_3 present in the sample. Projection of the –98 ppm position in a correlation line (Fig. 7) shows that the two samples have very low Fe_2O_3 contents (◻ 0.1 wt.%), which is also in agreement with the microprobe results. The ^{29}Si MAS-NMR spectra also provided evidence of a potential small fraction of nano-sized talc particles in the samples located at –95 ppm. This resonance has been attributed to nano-sized synthetic talc particles (Dumas et al., 2016) rather than quartz, kaolinite or chlorite because their ^{29}Si chemical shifts are located elsewhere (–108 ppm for quartz; –91 ppm for kaolinite and chlorite).

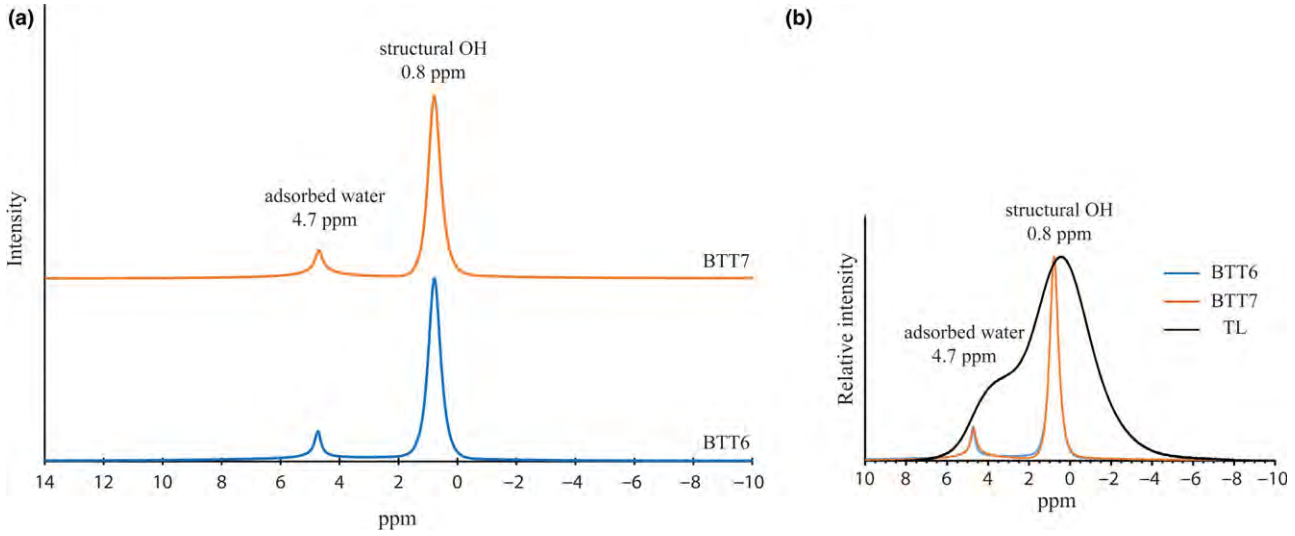
The chemical purity of BTT6 and BTT7 was also confirmed by the ^{1}H MAS-NMR spectra (Fig. 8a). The samples display a major symmetrical peak at 0.8 ppm corresponding to H atoms located within the hexagonal cavities of the talc structure (Martin et al., 2006). The narrowness of this peak indicates that the talcs are chemically very pure, otherwise their FWHM would be greater. The comparison of the ^{1}H NMR spectra of BTT6 and BTT7 with the talc of Luzenac (rich in Fe substitutions) confirmed once again the chemical purity of the Gabonese talc (Fig. 8b). Finally, the presence of the smaller peak at 4.7 ppm in the ^{1}H MAS-NMR spectra of the two samples demonstrates the presence of residual physisorbed water on the talc particle edges (Dumas et al., 2013).

The NIR spectra of BTT6 and BTT7 are shown in Fig. 9a. Low contents of Fe substitutions yield bands at 7156 cm^{-1} (2υMg_2FeOH), 7118 cm^{-1} (2υ$MgFe_2OH$) and 7073 cm^{-1} (2υFe_3OH) (Petit et al., 2004). In the present study, these bands are absent from the NIR spectra, corroborating the very good chemical purity of the talcs (Fig. 9b), which is in agreement with the previous microprobe and MAS-NMR results. The band at 5240 cm^{-1} (Fig. 9a) confirms the presence of physisorbed water on the talc particle edges (Dumas et al., 2013). In summary, the NIR spectra of the Minzanzala talcs show the typical vibration bands of a very pure talc structure, with major bands located at 7184 cm^{-1} for the 2υMg_3OH vibration and at 4051, 4180, 4323 and 4367 cm^{-1} for the OH combination bands (Zhang et al., 2006).

Evidence for accessory minerals.

The presence of accessory minerals was examined by ^{29}Si MAS-NMR and NIR spectroscopies (Figs 6a, 9b). The peak of low intensity at –91 ppm in the ^{29}Si MAS-NMR spectra indicates the presence of kaolinite and/or chlorite in the two samples (Massiot et al., 1995; Zazzi et al., 2006). This observation is supported by the weak band at 7065 cm^{-1} in the NIR spectra, attributed to the 2υAl_2OH vibration of kaolinite (Petit et al., 1999). In addition, the band at 4525 cm^{-1} corresponds to the combination of the 2δAl_2OH and 2υAl_2OH vibrations of kaolinite and/or chlorite (Yang et al., 2018). The presence of chlorite might be verified by the presence of two diagnostic bands at 4280 and 4440 cm^{-1}. In the present study, these bands are absent, suggesting that chlorite might not exist in the Minzanzala samples. Nevertheless, the presence of chlorite should not be excluded, because of the existence of the peak at 13.09 Å in the XRD traces. Obviously, the Minzanzala talc samples do contain some traces of kaolinite, but the presence of chlorite is questionable and may vary from one sample to another.

Fig. 8 - Colour online, Colour in print



Q14 Fig. 8. (a) Solid-state ^{1}H MAS-NMR spectra of BTT6 and BTT7 and (b) comparison with the natural talc of Luzenac (TL).

Fig. 9 - Colour online, Colour in print

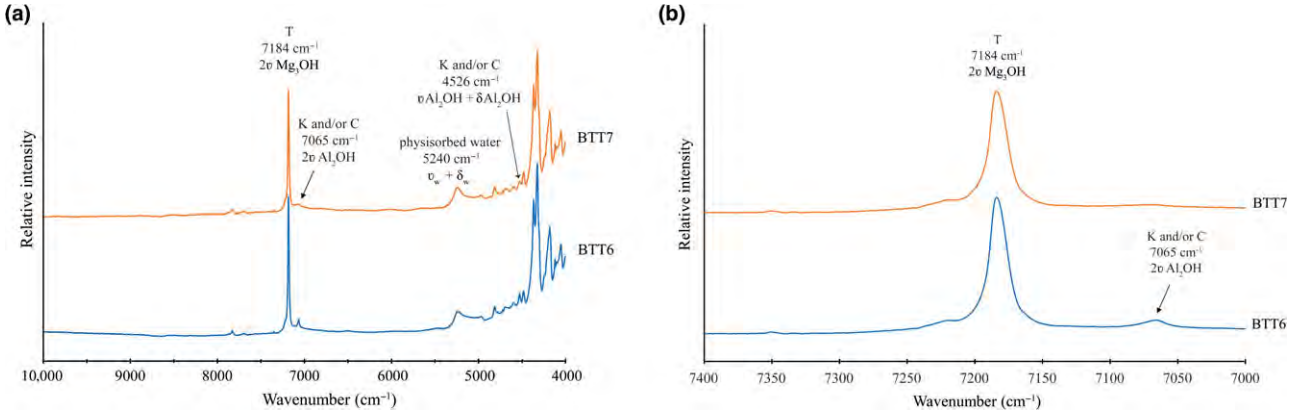


Fig. 9. (a) NIR spectra recorded on BTT6 and BTT7 samples (T = talc; K = kaolinite; C = chlorite) and (b) enhancement of the 7000–7400 cm^{-1} range, confirming the absence of Fe substitution in the talc crystal lattice.

The presence of quartz was indicated by a thin peak at –108 ppm on the ^{29}Si MAS-NMR spectra of the two samples. Comparison of the peak areas in BTT6 and BTT7 confirms that BTT6 is richer in accessory minerals (quartz, Al–Fe-bearing phases) than BTT7.

Colour properties

Table 5 lists the colour properties of the two Gabonese talcs. The talcs are white (high L* values) with a low red hue (a* parameter). They nevertheless present a yellowish hue according to the higher b* parameter values. This value is more important for BTT6, which confirms the observations made with the naked eye. The colour could be attributed to the presence of accessory chlorite or to traces of Fe oxyhydroxides.

Table 5. Colour properties of the talc samples from Gabon.

Sample	L*	a*	b*
BTT6	90.51	1.05	12.15
BTT7	94.78	0.59	5.65

Potential applications

The remarkable chemical purity of the talc particles combined with the small percentage of accessory minerals in the deposit (especially for BTT7) suggest applications in cosmetics. The cosmetics industry requires talc deposits of very high quality, as up to 90% should be composed of talc and should be free of fibrous or asbestos-form minerals (Fiume et al., 2015). The talc particles should also have very low Pb (<20 ppm) and As contents (<3 ppm), and they should be free of quartz. When looking at these specifications (cf. Tables 1, 3), the BTT7 sample satisfies these requirements except for the presence of quartz in the sample. Nevertheless, quartz may be easily removed by flotation (use of pine oil as a frother) or by mechanical processes (i.e. cyclonic sedimentation). Moreover, if necessary, acid leaching may be used to remove impurities such as CaO, Fe_2O_3 or Al_2O_3 (Barani & Aghazadeh, 2018). Based on these results, the Minzanzala talc ore is a potential candidate for supplying cosmetic talc to the global market.

In addition, the Gabonese talcs might be used in the ceramic or paint industries to produce catalytic converters or matte paints (even if the quartz fraction is not removed). Moreover, they might be employed as fillers in hydrophobic polymers for enhancing the mechanical and thermal properties of the composites. In this case, the particle size should be reduced by milling in order to enhance the dispersion of the talc particles in the polymers (Yousfi et al., 2013). In contrast, the Minzanzala talcs may be less appropriate for the paper and white ceramic industries (primarily BTT6) because of their yellowish hue and mineral impurities, which would tarnish the sought-after whiteness of the products.

Conclusions

Two talc samples from the Minzanzala deposit of Gabon were characterized in order to determine their crystal-chemistry and mineralogy. The samples contain quartz and Al–Fe-bearing phase impurities (kaolinite, chlorite and/or Al–Fe oxyhydroxides) in comparable proportions. However, despite the presence of impurities, the talc particles have high chemical quality, as was determined by several analytical methods (microprobe analysis, ^{1}H and ^{29}Si MAS-NMR spectroscopy and NIR spectroscopy) that provided evidence of a very low Fe content in the talc lattice. Finally, colour measurements demonstrated a yellowish hue in both samples, which is probably related to the presence of chlorite and/or Al–Fe oxyhydroxides. It is suggested that the talc deposit of Minzanzala may be used in several applications, especially in the fields of cosmetics, paints, polymers and ceramics (production of catalytic converters) due to its high chemical quality. However, some applications should be avoided (papers and white ceramics) because of their yellowish hue (especially BTT6) and the presence of other mineral phases, which might deteriorate the whiteness of the final product. Finally, special attention should be paid to the presence of significant amounts of quartz, which would increase abrasiveness.

Author ORCIDs. M. Poirier, 0000-0001-7917-2080.

Acknowledgements. The authors thank the Ecole Normale Supérieure of Libreville (Gabon) and the Université de Lorraine (France) for their support and welcome as part of this work. They also thank Christel Carême for the colourimetry measurements (Imerys, France) and Philippe de Parseval for the microprobe analysis (Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing, Toulouse, France).

References

Abercrombie H.J., Skippen G.B. & Marshall D.D. (1987) F–OH substitution in natural tremolite, talc, and phlogopite. Contributions to Mineralogy and Petrology, 97, 305–312.

Alcover J.F. & Giese R.F. (1986) Energie de liaison des feuillets de talc, pyrophyllite, muscovite et phlogopite. Clay Minerals, 21, 159–169.

Barani K. & Aghazadeh V. (2018) Removal of impurities from talc ore by leaching method. Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 53, 296–300.

Bellivier F. (1977) Prospection de talc dans la région de Ndendé. Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Orléans, France.

Billmeyer F.W. & Saltzman M. (1981) Principles of Color Technology, 2nd edn. Wiley-Interscience, New York, NY, USA.

Boulingui J.-E. (2015) Inventaire des ressources en argiles du Gabon et leurs utilisations conventionnelles ou non dans les régions de Libreville de Tchibanga. Doctoral thesis. Université de Lorraine, Nancy, France, and Université de Yaoundé, Yaoundé, Cameroon.

Boulingui J.E., Nkoumbou C., Njoya D., Thomas F. & Yvon J. (2015) Characterization of clays from Mezafe and Mengono (NE-Libreville, Gabon) for potential uses in fired products. Applied Clay Science, 115, 132–144.

Boutin P. (1985) Talc du synclinal de la Nyanga (Gabon). Synthèse des travaux fin 1984. Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Orléans, France.

Boutin P., Récoché G., Perrin J., Spencer C. & Bouchot V. (2001) Développement et mise en valeur des ressources naturelles de la province de la Nyanga (Gabon) – Programme de promotion des ressources minérales du synclinal de la Nyanga. Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Orléans, France.

Brindley G. & Gillery F. (1956) X-ray identification of chlorite species. American Mineralogist, 41, 169–186.

Carretero M.I. & Pozo M. (2010) Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. Applied Clay Science, 47, 171–181.

Chandra N., Agnihotri N. & Bhasin S.K. (2004) Sintering characteristics of talc in the presence of phosphatic and alkali carbonate sintering activators. Ceramics International, 30, 643–652.

Chauhan V.S. & Bhardwaj N.K. (2017) Efficacy of dispersion of magnesium silicate (talc) in papermaking. Arabian Journal of Chemistry, 10, S1059–S1066.

Christidis G.E. & Scott P.W. (1997) Origin and colour properties of white bentonite: a case study from the Aegean Islands of Milos and Kimolos, Greece. Mineralium Deposita, 32, 271–279.

Dumas A. (2013) Elaboration de nouveaux procédés de synthèse et caractérisation de talcs sub-microniques: de la recherche fondamentale vers des applications industrielles. Doctoral thesis. Université Toulouse III – Paul Sabatier, Toulouse, France. Q12

Dumas A., Martin F., Le Roux C., Micoud P., Petit S., Ferrage E., Brendlé J., Grauby O. & Greenhill-Hooper M. (2013) Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. Physics and Chemistry of Minerals, 40, 361–373.

Dumas A., Martin F., Ngo Ke T., Nguyen Van H., Nguyen Viet D., Nguyen Tat V., Kieu Quy N., Micoud P. & de Parseval P. (2015) The crystal-chemistry of Vietnamese talcs from the Thanh Son district (Phu Tho province, Vietnam). Clay Minerals, 50, 607–617.

Dumas A., Claverie M., Slostowski C., Aubert G., Careme C., Le Roux C., Micoud P., Martin F. & Aymonier C. (2016) Fast-geomimicking using chemistry in supercritical water. Angewandte Chemie International Edition, 55, 9868–9871.

Ersoy B., Dikmen S., Yildiz A., Gören R. & Elitok Ö. (2013) Mineralogical and physicochemical properties of talc from Emirdağ, Afyonkarahisar, Turkey. Turkish Journal of Earth Sciences, 22, 632–644.

Fiume M.M., Boyer I., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Hill R.A., Klaassen C.D., Liebler D.C., Marks J.G., Shank R.C., Slaga T.J., Snyder P.W. & Andersen F.A. (2015) Safety assessment of talc as used in cosmetics. International Journal of Toxicology, 34, 66S–129S.

Kocic N., Kretschmer K., Bastian M. & Heidemeyer P. (2012) The influence of talc as a nucleation agent on the nonisothermal crystallization and morphology of isotactic polypropylene: the application of the Lauritzen–Hoffmann, Avrami, and Ozawa theories. Journal of Applied Polymer Science, 126, 1207–1217.

Lippmaa E., Mägi M., Samoson A., Engelhardt G. & Grimmer A.R. (1980) Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR. Journal of the American Chemical Society, 102, 4889–4893.

Lissoulour X. & Barras X. (1948) Prospection de la région de la Nyanga et de la basse Nyanga Group VII. Document COGEME-CEA 48 GAB RSP-3. Q13

López-Galindo A., Viseras C. & Cerezo P. (2007) Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. Applied Clay Science, 36, 51–63.

Mallet S., Delord P., Juin H. & Lessire M. (2005) Effect of in feed talc supplementation on broiler performance. Animal Research, 54, 485–492.

Martin F., Micoud P., Delmotte L., Marichal C., Le Dred R., de Parseval P., Mari A., Fortuné J.P., Salvi S. & Béziat D. (1999) The structural formula of talc from the Trimouns deposit, Pyrénées, France. Canadian Mineralogist, 37, 997–1006.

Martin F., Ferrage E., Petit S., de Parseval P., Delmotte L., Ferret J., Arseguel D. & Salvi S. (2006) Fine-probing the crystal-chemistry of talc by MAS-NMR spectroscopy. European Journal of Mineralogy, 18, 641–651.

Martini J. & Makanga J.F. (2001) Carte métallogénique de la République Gabonaise. Council for Geoscience, Pretoria, South Africa.

Maskell N.A., Lee Y.C.G., Gleeson F.V., Hedley E.L., Pengelly G. & Davies R.J.O. (2004) Randomized trials describing lung inflammation after pleurodesis with talc of varying particle size. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 170, 377–382.

Massiot D., Dion P., Alcover J.F. & Bergaya F. (1995) ^{27}Al and ^{29}Si NMR study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal analysis. Journal of the American Ceramic Society, 78, 2940–2944.

Müller A., Breiter K., Seltmann R. & Pécskay Z. (2005) Quartz and feldspar zoning in the eastern Erzgebirge volcano–plutonic complex (Germany, Czech Republic): evidence of multiple magma mixing. Lithos, 80, 201–227.

Njopwouo D. (1984) Minéralogie et physico-chimie des argiles de Bomkoul et de Balengou (Cameroun). Utilisation dans la polymérisation du styrène et dans le renforcement du caoutchouc naturel. Doctoral thesis, Université de Yaoundé, Yaoundé, Cameroon.

Njoya A., Nkoumbou C., Grosbois C., Njopwouo D., Njoya D., Courtinnomade A., Yvon J. & Martin F. (2006) Genesis of Mayouom kaolin deposit (western Cameroon). Applied Clay Science, 32, 125–140.

Nkoumbou C., Njopwouo D., Villiéras F., Njoya A., Yonta Ngouné C., Ngo Ndjock L., Tchoua F.M. & Yvon J. (2006) Talc indices from Boumnyebel (central Cameroon), physico-chemical characteristics and geochemistry. Journal of African Earth Sciences, 45, 61–73.

Petit S., Madejová J., Decarreau A. & Martin F. (1999) Characterization of octahedral substitutions in kaolinites using near infrared spectroscopy. Clays and Clay Minerals, 47, 103–108.

Petit S., Martin F., Wiewiora A., de Parseval P. & Decarreau A. (2004) Crystal-chemistry of talc: a near infrared (NIR) spectroscopy study. American Mineralogist, 89, 319–326.

Ross M. & Smith W.L. (1968) Triclinic talc and associated amphiboles from Gouverneur Mining District, New York. American Mineralogist, 53, 751–769.

Tothill I.E., Best D.J. & Seal K.J. (1993) Studies on the inhibitory effect of paint raw materials on cellulolytic enzymes present in waterborne paint. International Biodeterioration and Biodegradation, 32, 233–242.

Viallat J.R. & Boutin C. (1998) Épanchements pleuraux malins: le recours précoce au talcage. La Revue de Médecine Interne, 19, 811–818.

Yang M., Ye M., Han H., Ren G., Han L. & Zhang Z. (2018) Near-infrared spectroscopic study of chlorite minerals. Journal of Spectroscopy, 2018, 6958260.

Yousfi M., Livi S., Dumas A., Le Roux C., Crépin-Leblond J., Greenhill-Hooper M. & Duchet-Rumeau J. (2013) Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: thermal and mechanical properties. Journal of Colloid and Interface Science, 403, 29–42.

Yvon J., Baudracco J., Cases J.M. & Weiss J. (1990) Eléments de minéralogie quantitative en micro-analyse des argiles. Pp. 473–489 in: Matériaux Argileux, Structures, Propriétés et Applications (A. Decarreau, editor). Société Française de Minéralogie et de Cristallographie–Groupe Français des Argiles, Paris, France.

Zazenski R., Ashton W.H., Briggs D., Chudkowski M., Kelse J.W., MacEachern L., McCarthy E.F., Nordhauser M.A., Roddy M.T., Teetsel N.M., Wells A.B. & Gettings S.D. (1995) Talc: occurrence, characterization, and consumer applications. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 21, 218–229.

Zazzi Å., Hirsch T.K., Leonova E., Kaikkonen A., Grins J., Annersten H. & Edén M. (2006) Structural investigations of natural and synthetic chlorite minerals by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and solid-state nuclear magnetic resonance. Clays and Clay Minerals, 54, 252–265.

Zhang M., Hui Q., Lou X.-J., Redfern S.A.T., Salje E.K.H. & Tarantino S. (2006) Dehydroxylation, proton migration, and structural changes in heated talc: an infrared spectroscopic study. American Mineralogist, 91, 816–825.

ANNEXE 2

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 062 074**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **17 50613**

(51) Int Cl[8] : ***B 01 J 13/00*** *(2017.01), C 09 C 1/28, 3/06, B 82 Y 40/00, 5/00, G 01 N 33/53, A 61 P 39/00*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 25.01.17.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 27.07.18 Bulletin 18/30.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

( ) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public* — FR et *UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III Etablissement public* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** MARTIN FRANCOIS, LE ROUX CHRISTOPHE, MICOUD PIERRE, FERY-FORGUES SUZANNE, AYMONIER CYRIL et POIRIER MATHILDE.

(73) **Titulaire(s) :** CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public, UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III Etablissement public.

(74) **Mandataire(s) :** CABINET LAVOIX Société par actions simplifiée.

(54) MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES COLORES ET PROCEDE POUR LEUR PREPARATION.

(57) Procédé de préparation d'une composition hybride organique/inorganique comprenant des nanoparticules minérales fonctionnalisées par au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées colorées, ce procédé comprenant la fourniture d'une solution (a) d'au moins une molécule organique chargée colorée, la fourniture d'une suspension (b) de nanoparticules de phyllosilicates non gonflants, la mise en contact de la solution (a) et de la suspension (b), les nanoparticules de phyllosilicate non gonflants ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm.

Composition de nanoparticules colorées hybrides organique/inorganique obtenues par ce procédé.

FR 3 062 074 - A1

MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES COLORÉS ET PROCÉDÉ POUR LEUR PRÉPARATION

La présente invention concerne des charges minérales nanométriques synthétiques de type phyllosilicates (silicates lamellaires) non gonflants telles que par exemple talc, mica, kaolinite, sur lesquelles sont adsorbés des composés organiques chargés, colorés. L'invention concerne également un procédé pour la préparation de ces charges et leurs utilisations.

Etat de la technique antérieure

Les composés organiques colorés dans le visible sont connus pour de nombreuses applications, notamment pour le marquage, la coloration, la teinture et la détection des matériaux auxquels ils sont associés. Il peut s'agir de matériaux tels que des polymères, des particules minérales, des verres etc.... Certains matériaux colorés sont également utilisables dans le domaine cosmétique, et peuvent présenter à la fois des propriétés de coloration et de soin de la peau, comme par exemple les anthocyanines qui sont connues pour leur rôle d'agents antioxydants. Ainsi les anthocyanines sont utilisables en cosmétique pour prévenir ou retarder l'apparition des signes du vieillissement. Des applications de tels matériaux sont également connues dans les domaines de la catalyse ou de la papeterie.

Toutefois, certains composés organiques colorés peuvent être dégradés dans les conditions dans lesquelles ils sont mis en œuvre et leurs propriétés s'en trouvent réduites. La coloration de matériaux par une molécule organique nécessite habituellement la formation d'une liaison covalente entre le composé à marquer et la molécule organique colorée. Une telle étape est souvent compliquée et coûteuse, elle est susceptible de modifier le comportement de la particule marquée.

Si certains talcs naturels (stéatites) présentent des couleurs variées telles que rose, gris ou vert, lorsqu'ils sont en forme de blocs tels qu'obtenus directement après extraction, leur broyage en fines particules (entre 2 et 200 µm) conduit irrémédiablement à l'obtention de poudres de couleur blanche à grisâtre, la couleur du talc naturel étant uniquement due à des agencements spécifiques des particules de talc les unes par rapport aux autres. Le broyage de tels talcs naturels conduit donc irrémédiablement à une perte de la coloration éventuellement rosée ou verdâtre naturelle initiale du talc.

Les particules minérales fonctionnalisées par au moins un groupement organique ou « particules hybrides organiques-inorganiques » présentent un intérêt croissant dans divers domaines de la chimie, de par leur capacité à combiner certains avantages des composés organiques et des composés inorganiques. La création d'interactions fortes

entre des composés organiques et inorganiques permet une immobilisation durable d'espèces organiques sur des composés inorganiques, procurant aux espèces organiques l'ordre structural des composés inorganiques.

Il est connu de WO2014/049250 d'associer des particules minérales silicatées et des molécules colorantes pour donner des particules silicatées colorées. Les molécules colorantes mises en œuvre dans ce document sont des cations métalliques. Les sels métalliques de métaux de transition adsorbés sur des phyllosilicates nanométriques confèrent à ceux-ci une coloration, mais de plus faible intensité qu'avec les colorants organiques

Les sels métalliques ont un comportement différent des molécules organiques, leurs propriétés respectives n'étant pas extrapolables d'une famille de composés à l'autre. Par exemple, on n'observe pratiquement aucune adsorption de sels métalliques sur des phyllosilicates de taille micronique, tandis que les molécules organiques colorées chargées peuvent s'adsorber partiellement sur des phyllosilicates de taille micronique. Toutefois, les inventeurs ont constaté de façon surprenante une adsorption beaucoup plus importante des molécules organiques colorées chargées sur des phyllosilicates nanométriques comparativement à des phyllosilicates micrométriques.

On connaît de WO2014/207397 un procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales fonctionnalisées, dans lequel on met en contact une composition phyllosilicatée comprenant des particules minérales appartenant à la famille des silicates lamellaires, avec une solution comprenant un agent de fonctionnalisation hydrosoluble choisi dans le groupe formé des oxysilanes et des oxygermanes présentant au moins un groupement organique. Ce procédé requiert une étape de fonctionnalisation du groupement organique par un oxysilane et/ou un oxygermane. Les matériaux hybrides organiques-inorganiques ainsi obtenus ne permettent pas d'atteindre des taux de greffage satisfaisants.

Comme autre alternative à la préparation d'hybrides organiques-inorganiques, on connait également des méthodes de synthèse directe de tels matériaux par voie sol-gel. Cependant, ces matériaux présentent des propriétés cristallines très faibles et des propriétés structurales très éloignées de celles des phyllosilicates naturels ou synthétiques non hybrides. En outre, ces synthèses par voie sol-gel ne peuvent en général pas être réalisées en milieu aqueux.

On connaît par le document WO2014/202920 un procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales silico/germano-métalliques fonctionnalisées par au moins un groupement organique dans lequel on réalise un traitement hydrothermal d'un hydrogel précurseur des particules minérales silico/germano-métalliques. Le procédé se caractérise en ce que l'on utilise un

hydrogel comprenant des particules silico/germano-métalliques fonctionnalisées par au moins un groupement organique.

On connaît de l'art antérieur V.M. Martinez, Langmuir 2004, 20, 5709-5717, des matériaux hybrides à base d'argile et de Rhodamine 6G. A la différence de l'invention, les argiles utilisées sont des matériaux gonflants. L'intercalation de Rhodamine 6G ou d'autres colorants dans une argile gonflante se produit par un mécanisme d'échange d'ions entre le ou les cation(s) interfoliaire(s) hydraté(s) et la molécule organique.

On connait de WO2016/083404 des compositions comprenant un nanotalc de synthèse et des actifs cosmétiques, comme par exemple des filtres UV. On connait de WO2016/083418 des compositions comprenant un nanotalc de synthèse et des actifs cosmétiques de type électrolytes ou polyélectrolytes. Toutefois, ces actifs ne sont pas des molécules colorées au sens de la présente invention. Par ailleurs, ces documents ne mentionnent pas la capacité des molécules colorées chargées à s'adsorber de façon irréversible sur un nanotalc de synthèse.

Le document Rahman A. et al., Water and Environnement Journal 29 (2015) 375-382 décrit l'utilisation de particules d'argile naturelle ou de synthèse pour retirer des colorants anioniques d'un milieu. L'application visée est la dépollution des effluents des industries textiles. Les matériaux utilisés sont micrométriques et présentent une faible cristallinité.

L'invention vise à proposer un procédé permettant de préparer, de façon simple et rapide, une composition comprenant des particules minérales silicatées, les particules présentant des propriétés de coloration.

L'invention vise également à proposer un procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées, les particules présentant des propriétés de coloration non seulement modulables selon la nuance et l'intensité de la couleur voulues mais également durables et stables dans le temps, à partir d'une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées déjà synthétisées.

Une telle composition capable de faire office à la fois de charge minérale fonctionnelle et de pigment, présente un intérêt majeur dans de nombreux domaines, tels que celui des cosmétiques, de la biologie, ou encore des charges minérales pour les peintures, des polymères, des matériaux optiques, du marquage biologique, ainsi que les encres. On peut également employer de telles compositions comme charge dans la composition de la pâte à papier.

L'invention vise à proposer un tel procédé dont la mise en œuvre est simple et rapide, et est compatible avec les contraintes d'une exploitation industrielle.

L'invention a aussi pour objectif de proposer un procédé permettant de préparer une grande diversité chimique de compositions comprenant des particules minérales de structure et de propriétés similaires à celles des talcs, des micas ou des kaolinites naturels, et dont les propriétés de coloration peuvent être contrôlées et modifiées aisément.

La capacité des nanoparticules de phyllosilicates à fixer de façon irréversible des molécules organiques colorées chargées peut également être utilisée pour extraire d'un milieu des composés colorés.

Résumé de l'invention

Un premier objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'une composition hybride organique/inorganique comprenant des nanoparticules minérales fonctionnalisées par au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées colorées, ce procédé comprenant au moins la mise en contact, dans un milieu solvant monophasique, d'au moins une molécule organique chargée colorée et de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé comprend au moins les étapes suivantes :

(i) Fourniture d'une solution (a) d'au moins une molécule organique chargée colorée dans au moins un solvant,

(ii) Fourniture d'une suspension (b) de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant dans au moins un solvant,

(iii) Mise en contact de la solution (a) et de la suspension (b).

Selon un mode de réalisation avantageux, le procédé comprend en outre les étapes suivantes :

- Elimination de la phase solvant,
- Récupération des nanoparticules.

Selon un mode de réalisation préféré, le solvant de la solution (a) et le solvant de la suspension (b) sont miscibles.

L'invention concerne également une composition de nanoparticules hybrides comprenant au moins un phyllosilicate non gonflant et au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées colorées, ladite molécule organique étant

adsorbée sur le phyllosilicate, cette composition étant susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention tel que décrit ci-dessus et de façon détaillée ci-dessous.

Selon un mode de réalisation préféré, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant présentent une taille de particule allant de 1 nm à 10 µm.

Selon un mode de réalisation préféré, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant présentent une épaisseur comprise entre 1 nm et 100 nm, et une plus grande dimension comprise entre 10 nm et 10 µm.

Selon un mode de réalisation préféré, les phyllosilicate non gonflant sont choisis parmi le talc, le mica, les kaolinites et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants répondent à la formule chimique suivante :

■ $(Si_xGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$, (I) dans laquelle :

- x est un nombre réel de l'intervalle [0 ;1],

- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} yi = 1$.

Selon un autre mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants répondent à la formule chimique suivante :

■ $(Al_{y'}M'_{(1-y')})_2(Si_{x'}Ge_{(1-x')})_2O_5(OH)_4$, (II) dans laquelle :

- M' désigne au moins un métal trivalent choisi dans le groupe formé du gallium et des terres rares,

- y' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- x' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

Selon encore un autre mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants répondent à la formule chimique suivante :

■ $A_t(Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4M''_kO_{10}(OH)_2$, (III) dans laquelle :

- A désigne au moins un cation monovalent d'un élément métallique ayant pour formule $Li_{w1}Na_{w2}K_{w3}Rb_{w4}Cs_{w5}$, chaque wi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ;1] tel que $\sum_{i-1}^{5} wi = 1$.

- x'' est un nombre réel de l'intervalle [0 ;1],

- M'' désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice ji représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} ji = 1$,

- k est un nombre réel de l'intervalle [2,50 ;2,85],

- t+2k est un nombre réel de l'intervalle [5,3 ;6,0].

Selon un mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et répondent à la formule chimique suivante :

■ $(SixGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$, (I) dans laquelle :

- x est un nombre réel de l'intervalle [0 ;1],

- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} yi = 1$.

Selon un autre mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 1:1 et répondent à la formule chimique suivante :

■ $(Aly'M'_{(1-y')})_2(Six'Ge_{(1-x')})_2O_5(OH)_4$, (II) dans laquelle :

- M' désigne au moins un métal trivalent choisi dans le groupe formé du gallium et des terres rares,

- y' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- x' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

Selon encore un autre mode de réalisation préféré, les phyllosilicatess non gonflants sont formées d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et répondent à la formule chimique suivante :

■ $At(Six''Ge_{(1-x'')})_4M''_kO_{10}(OH)_2$, (III) dans laquelle :

- A désigne au moins un cation monovalent d'un élément métallique ayant pour formule $Li_{w1}Na_{w2}K_{w3}Rb_{w4}Cs_{w5}$, chaque wi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ;1] tel que $\sum_{i-1}^{5} wi = 1$.

- x'' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M'' désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice ji représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} ji = 1$,

- k est un nombre réel de l'intervalle [2,50 ; 2,85],

- t+2k est un nombre réel de l'intervalle [5,3 ; 6,0].

Selon un mode de réalisation encore préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires :

■ de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $Si_4M_3O_{10}(OH)_2$, plus particulièrement de formule chimique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$.

Selon un mode de réalisation encore préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires :

■ de type phyllosilicate 1:1 et de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

Selon un mode de réalisation encore préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires :

■ de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $K\ Si_4\ Mg_{2,5}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIId) ou $K_{0,8}\ Si_4\ Mg_{2,6}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIIf)

Selon un mode de réalisation, la molécule organique colorée est choisie parmi celles présentant une absorption dans le domaine visible (longueur d'onde allant de 380 à 780 nm).

Selon un mode de réalisation, la solution (a) comprend en outre au moins une molécule organique photoluminescente chargée choisie parmi celles présentant une absorption dans le domaine ultraviolet (longueur d'onde allant de 200 à 380 nm) ou le visible (longueur d'onde allant de 380 à 780 nm), et ré-émettant l'énergie absorbée sous forme lumineuse.

Selon un mode de réalisation encore préféré, la molécule organique colorée est choisie parmi :

● les polyphénols, en particulier les anthocyanes, tels que la pélargonidine, la cyanidine, la péonidine, la delphinidine, la pétunidine, la malvidine, l'apigénidine, la lutéolidine, la tricétinidine, la 6-hydroxypélargonidine, la 6-hydroxy cyanidine, la 6-hydroxy delphinidine, l'europinidine, la rosinidine, la capensinidine, la pulchéllidine, l'hirsutidine, la 5-méthylcyanidine, la fisétinidine, ainsi que les mélanines telles que eumélanine et phéomélanine, et leurs dérivés, y compris les analogues synthétiques, les acides humiques,

● le bleu de méthylène ou chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazine-5-ylium, le cristal violet ou chlorure de tris (4-(dimethylamino)phenyl)methylium, le rouge congo ou acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique, les

porphyrines, notamment la porphine, l'éosine Y ou acide bromofluorescéique, l'éosine B ou rouge impérial, l'orange thiazole ou *p*-tosylate de 1-méthyl-4-[(3-methyl-2(3*H*)-benzothiazolylidène)méthyl]quinolinium, l'Acid black 1 (CAS 1064-48-8), l'Acid black 2 (CAS 8005-03-6), le noir ériochrome T ou (4Z)-4-[(1-hydroxynaphthalén-2-yl- hydrazinylidène]-7-nitro-3-oxo Y-naphtalène-1-sulfonate de sodium, le bleu patenté V (CAS 20262-76-4 et 3536-49-0),

- un extrait aqueux d'une fraction végétale colorée, comme par exemple un extrait aqueux de raisin, de sureau, de grenade, d'açaï, de pétales de pavots, de mauves, de pivoines ou de betterave,
- un extrait aqueux d'une fraction animale colorée, comme par exemple un extrait de cochenille,
- un produit dérivé de ces extraits végétaux et animaux, comme par exemple du vin,
- les mélanges de ces composés.

Selon un mode de réalisation préféré, le ratio molécule organique colorée/phyllosilicate est de 0,001 % à 10 % en masse de carbone rapportée à la masse de phyllosilicate, de préférence de 0,01 % à 5 % en masse de carbone, rapportée à la masse de phyllosilicate.

Selon un mode de réalisation, la composition de nanoparticules hybrides est une composition solide, comme par exemple une poudre.

Selon ce mode de réalisation, de préférence la composition de nanoparticules hybrides consiste essentiellement en un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants et une ou plusieurs molécules choisies parmi les molécules organiques chargées colorées.

Selon ce mode de réalisation, avantageusement la composition de nanoparticules hybrides consiste en un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants et une ou plusieurs molécules choisies parmi les molécules organiques chargées colorées.

Selon un autre mode de réalisation, la composition de nanoparticules hybrides est une composition fluide, telle que par exemple une solution, une suspension, une dispersion ou un gel.

Selon ce mode de réalisation, avantageusement, la composition de nanoparticules hybrides comprend un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants, au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées colorées et au moins un solvant choisi parmi l'eau, les solvants organiques, et les mélanges d'eau et de solvants miscibles avec l'eau.

Selon un mode de réalisation, la composition de nanoparticules hybrides consiste essentiellement en un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants, une ou plusieurs molécules choisies parmi les molécules organiques chargées colorées et au moins un solvant choisi parmi l'eau, les solvants organiques, et les mélanges d'eau et de solvants miscibles avec l'eau.

Selon un mode de réalisation, la composition de nanoparticules hybrides consiste en un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants, une ou plusieurs molécules choisies parmi les molécules organiques chargées colorées et un solvant choisi parmi l'eau, les solvants organiques, et les mélanges d'eau et de solvants miscibles avec l'eau.

L'invention a également pour objet l'utilisation de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant pour extraire d'un environnement une molécule organique chargée colorée, étant entendu que lorsque ledit environnement est un tissu biologique, il s'agit d'un tissu biologique isolé ou cultivé.

L'invention a également pour objet des nanoparticules de phyllosilicate non gonflant pour leur utilisation médicale pour extraire une molécule organique chargée colorée d'un individu ou d'un animal contaminé par une telle molécule.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé d'extraction d'une molécule organique chargée colorée à partir d'un environnement dans laquelle la molécule organique chargée colorée est présente, ce procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

(1) Fourniture d'une suspension (b) de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant,

(2) Mise en contact de la suspension (b) et de l'environnement,

étant entendu que lorsque ledit environnement est un tissu biologique, il s'agit d'un tissu biologique isolé ou cultivé.

Le procédé de l'invention présente l'avantage de permettre la formation du composite directement à partir d'une molécule organique colorée sans nécessiter de

fonctionnalisation de cette molécule ou de la nanoparticule de phyllosilicate par des groupements métalliques ou par d'autres agents de liaison. La formation du composite repose en effet sur l'adsorption de la molécule organique chargée sur le phyllosilicate non gonflant. Ce procédé peut être mis en œuvre en milieu aqueux ou organique. Il peut être mis en œuvre à partir d'une composition de nanoparticules minérales avec différentes molécules colorées, sans qu'il soit nécessaire de former des précurseurs hybrides organique/inorganique préalablement à la production des nanoparticules. Cette façon de procéder confère à la méthode de l'invention plus de souplesse que certaines méthodes antérieures pour la préparation de matériaux de couleurs variées.

De façon surprenante, les inventeurs ont observé que des particules de phyllosilicate non gonflant, de dimension nanométrique, présentent une grande aptitude à adsorber des molécules organiques colorées dans la mesure où ces dernières sont porteuses de charges. La très forte adsorption des composés organiques colorés sur les nanocharges rend quasi impossible la diffusion des molécules colorées dans le milieu et conduit à des composés hybrides très stables. Ces propriétés sont d'autant plus surprenantes que, comparativement, les phyllosilicates de taille micronique montrent une capacité d'adsorption extrêmement faible.

L'association de molécules organiques chargées à des minéraux non gonflants lamellaires permet d'obtenir un matériau hybride organo-minéral présentant des propriétés de coloration choisies, modulables en intensité et en teinte.

Les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant utilisées dans le procédé de l'invention présentent une capacité d'adsorption des molécules organiques colorantes chargées très supérieure à celle des phyllosilicates non gonflants naturels.

Par rapport aux phyllosilicates gonflants tels que certaines argiles, les nanoparticules de phyllosilicates non gonflants utilisées dans le procédé de l'invention présentent une coloration d'intensité comparable, avec une moindre quantité de colorant. Aussi, dans le cas de colorants coûteux, le rendu de couleur peut être identique à celui d'un composite à base d'argile gonflante, avec un coût de matière première bien inférieur.

Dans le cas où des marqueurs colorés toxiques sont utilisés en laboratoire, une manipulation maladroite peut conduire à un contact avec la peau ou les muqueuses du manipulateur, voire à une ingestion du produit. Une composition à base de nanoparticules de phyllosilicate peut, par sa capacité d'adsorption très forte de telles molécules, être utilisée pour fixer de façon irréversible de tels composés toxiques et faciliter leur élimination.

Dans la présente description, l'expression « compris entre X et Y » est entendue comme incluant les bornes, c'est-à-dire que le paramètre peut prendre les valeurs X, Y ou toute valeur entre X et Y.

L'expression « consiste essentiellement en » suivie d'une ou plusieurs caractéristiques, signifie que peuvent être inclus dans le procédé ou le matériau de l'invention, outre les composants ou étapes explicitement énumérés, des composants ou des étapes qui ne modifient pas significativement les propriétés et caractéristiques de l'invention.

Dans l'ensemble de la description, les termes « composite » et « hybride » sont employés indifféremment pour désigner un matériau mixte organique/inorganique.

Dans l'ensemble de la description, on désigne par « particule phyllominérale » toute particule minérale présentant une structure cristalline comprenant au moins une couche tétraédrique et au moins une couche octaédrique. Il peut s'agir par exemple de phyllosilicates.

Lorsque l'on indique que deux solvants sont miscibles, on entend qu'ils sont miscibles en toutes proportions lorsqu'ils sont à la température ambiante, c'est-à-dire à une température allant de 20°C à 25°C.

Description détaillée

Les inventeurs ont constaté avec surprise qu'un procédé selon l'invention permet de colorer une composition de phyllosilicate non gonflant de façon simple, rapide, mais néanmoins durable. Ainsi, une simple mise en contact de ladite composition de phyllosilicate dans une solution colorante comprenant des ions d'au moins un élément choisi parmi les molécules organiques colorées chargées, permet d'obtenir une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées. Un tel procédé selon l'invention permet aussi d'obtenir une composition de particules minérales phyllosilicatées présentant des propriétés de coloration désirées à la façon d'un pigment, qui sont aisément ajustables en intensité et en nuance, qui permettent de couvrir toutes les couleurs du spectre visible, et restent ensuite stables dans le temps.

Le caractère surprenant de cette coloration réside notamment dans le fait qu'avec des particules différentes des particules minérales silicatées selon l'invention, de taille micrométrique, une très faible coloration des particules est obtenue. La durabilité et le caractère irréversible d'une telle étape de coloration restent à ce jour encore inexpliqués, de même que la facilité avec laquelle cette coloration est rendue possible.

Les nanoparticules de phyllosilicate

Les phyllosilicates sont des minéraux lamellaires largement répandus à la surface de la Terre. Ces minéraux sont constitués d'un empilement de feuillets suivant l'axe cristallographique c* et sont connus pour certains pour leur grande capacité d'adsorption.

Les phyllosilicates sont constitués par un empilement régulier de feuillets élémentaires de structure cristalline, dont le nombre varie de quelques unités à plusieurs milliers d'unités. Parmi les phyllosilicates (silicates lamellaires), le groupe comprenant notamment le talc, le mica et les smectites est caractérisé par le fait que chaque feuillet élémentaire est constitué par l'association de deux couches de tétraèdres situées de part et d'autre d'une couche d'octaèdres. Ce groupe correspond aux phyllosilicates 2:1. Au vu de leur structure, les phyllosilicates 2:1 sont également qualifiées de type T.O.T. (tétraèdre-octaèdre-tétraèdre). Le talc naturel, qui est un silicate de magnésium hydroxylé de formule $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$, appartient à la famille des phyllosilicates.

La couche octaédrique des phyllosilicates 2:1 est formée de deux plans d'ions O^{2-} et OH^- (dans la proportion molaire O^{2-}/OH^- de 2/1). De part et d'autre de cette couche médiane viennent s'agencer des réseaux bidimensionnels de tétraèdres dont un des sommets est occupé par un oxygène de la couche octaédrique, tandis que les trois autres le sont par des oxygènes sensiblement coplanaires.

Certains phyllosilicates, tels que les smectites, se caractérisent par la présence, entre les feuillets élémentaires, d'espaces interfoliaires qui renferment de l'eau et des cations et qui forment une phase gonflante du minéral. Les smectites sont donc qualifiées de type T.O.T. gonflant. Cette phase échangeable, gonflante, n'est pas présente dans les phyllosilicates non gonflants mis en œuvre dans la présente invention.

Les micas se caractérisent notamment par la présence de cations interfoliaires dans des espaces, dits espaces interfoliaires, situés entre les feuillets élémentaires. À la différence des smectites, les micas sont dits non gonflants et se caractérisent par l'absence de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires, les molécules d'eau impliquant notamment une propriété de gonflement du minéral.

Comme cela est défini dans la publication scientifique intitulée « Nomenclature of Micas » de Rieder et al. (The Canadian Mineralogist, 1998, Vol. 36, pp 41-48), la formule simplifiée des micas est la suivante :

$$I\, M_{2-3}\, \square_{1-0}\, T_4\, O_{10}\, A_2$$

dans laquelle I désigne un cation interfoliaire (généralement K, Na ou Ca par exemple) ; M est généralement choisi parmi Li, Fe, Mg, Al ou encore Ti ; □ représente

une vacance, T est généralement choisi parmi Al, Fe (trivalent) ou encore Si, et A est généralement choisi parmi F et OH notamment.

Les micas comprennent donc généralement de nombreux éléments chimiques dont du silicium, de l'aluminium ou encore du fer dans les sites tétraédriques (T dans la formule générale de Rieder et al.) et du lithium, du fer, du magnésium, de l'aluminium ou encore du titane dans les sites octaédriques (M dans la formule générale de Rieder et al.).

Les micas sont également caractérisés par une raie de diffraction aux rayons X caractéristique d'un plan (001) situé à une distance comprise entre 9,80Å et 10,30Å.

Les kaolinites appartiennent aussi à la famille des phyllosilicates. Parmi les phyllosilicates, le groupe comprenant notamment la kaolinite et la serpentine est caractérisé par le fait que chaque feuillet élémentaire est constitué par l'association d'une couche de tétraèdres et d'une couche d'octaèdres. La couche octaédrique des phyllosilicates 1:1 est formée d'un plan d'ions O^{2-} et OH^- (dans la proportion molaire O_2^-/OH^- de 1/1). Chaque couche tétraédrique forme un réseau bidimensionnel de tétraèdres dont un des sommets est occupé par un oxygène de la couche octaédrique, tandis que les trois autres le sont par des oxygènes sensiblement coplanaires. Ce groupe correspond aux phyllosilicates 1:1. Au vu de leur structure, les phyllosilicates 1:1 sont également qualifiés de type T.O. (tétraèdre-octaèdre). Comme le talc et le mica, les kaolinites sont dites non gonflantes et se caractérisent par l'absence de molécules d'eau et de cations dans les espaces interfoliaires (espaces situés entre chaque feuillet élémentaire).

Selon l'invention on entend par « particules phyllosilicatées » des particules appartenant au groupe formé des silicates lamellaires, des germanates lamellaires, des germanosilicates lamellaires et de leurs mélanges.

Avantageusement l'invention concerne les silicates lamellaires.

Les phyllosilicates mis en œuvre dans la présente invention appartiennent à la catégorie des phyllosilicates non gonflants.

Dans la présente invention, on désigne par « non gonflant(e) », tout phyllosilicate dont la raie de diffraction (001) n'est pas affectée par un traitement par mise en contact avec de l'éthylène glycol ou du glycol, c'est-à-dire dont la distance interatomique correspondant à la raie de diffraction (001) (aux rayons X) n'augmente pas après avoir été mis(e) en contact avec de l'éthylène glycol ou du glycol. Les phyllosilicates 2/ 1, à l'exception des smectites, sont non gonflants, il s'agit par exemple du talc ou d'autres phyllosilicates appartenant au groupe des micas tel que la muscovite. Les kaolinites également appartiennent à la catégorie des phyllosilicates non gonflants.

En particulier, la composition de nanoparticules de phyllosilicate utilisable dans le procédé de l'invention ne présente pas, en diffraction des rayons X, de raie de diffraction caractéristique d'un plan situé à une distance comprise entre 12,00 Å et 18,00 Å, caractéristique d'une phase gonflante.

De façon avantageuse, les phyllosilicates non gonflants utilisés dans la présente invention sont choisis parmi le talc synthétique, le mica synthétique, les kaolinites synthétiques et leurs mélanges.

De façon avantageuse, les phyllosilicates non gonflants utilisés dans la présente invention répondent à l'une des formules chimiques suivantes :

■ $(Si_xGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$, (I) dans laquelle :

- x est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} yi = 1$,

ou

■ $(Al_{y'}M'_{(1-y')})_2(Si_{x'}Ge_{(1-x')})_2O_5(OH)_4$, (II) dans laquelle :

- M' désigne au moins un métal trivalent choisi dans le groupe formé du gallium et des terres rares,

- y' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- x' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

ou

■ $At(Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4M''_kO_{10}(OH)_2$, (III) dans laquelle :

- A désigne au moins un cation monovalent d'un élément métallique ayant pour formule $Li_{w1}Na_{w2}K_{w3}Rb_{w4}Cs_{w5}$, Li désignant le lithium, Na désignant le sodium, K désignant le potassium, Rb désignant le rubidium, Cs désignant le césium et chaque wi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1] tel que $\sum_{i-1}^{5} wi = 1$.

- x'' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M'' désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice ji représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} ji = 1$,

- k est un nombre réel de l'intervalle [2,50 ;2,85],

- t+2k est un nombre réel de l'intervalle [5,3 ;6,0].

De façon encore plus avantageuse, les phyllosilicates non gonflants utilisés dans la présente invention présentent au moins :

- une phase formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $Si_4M_3O_{10}(OH)_2$, dans laquelle M a la même définition que ci-dessus, et plus particulièrement de formule chimique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$, ou
- une phase formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 1:1 et de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

Selon une autre variante avantageuse, lorsque les phyllosilicates non gonflants utilisés dans la présente invention présentent au moins une phase formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique (III), l'une au moins des conditions suivantes est vérifiée :

• Avantageusement, ils sont exempts d'au moins un élément choisi parmi le fer, le zinc et le manganèse. En particulier, avantageusement, un phyllosilicate utilisé selon l'invention est exempt de fer.

• Dans une variante avantageuse de la formule (III), t est un nombre réel de l'intervalle [0,8 ; 1], k est un nombre réel de l'intervalle [2,5 ; 2,6].

• Dans une autre variante avantageuse de la formule (III), la formule (III) est telle que $t + 2k = 6$.

• Dans une variante avantageuse de la formule (III), $x'' = 1$, le composé (III) ne comprend pas de Ge.

• Dans une variante avantageuse de la formule (III), le composé (III) peut comprendre, en sites octaédriques, un métal divalent de formule M''. M'' peut donc être choisi dans le groupe formé du magnésium, du cobalt, du zinc, du cuivre, du manganèse, du fer, du nickel et du chrome. Dans une variante particulièrement avantageuse d'un composé selon l'invention, M'' est uniquement du magnésium (M''=Mg). Dans ce cas, le composé répond à la formule (IIIa) suivante :

$$A_t\,(Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4\,Mg_k\,O_{10}\,(OH)_2 \quad \text{(IIIa)}$$

• Dans d'autres variantes avantageuses d'un composé (III), M'' comprend du magnésium et au moins un autre métal tel que Mn ou Ni.

• En particulier, dans une variante de réalisation d'un composé (III), j3 est différent de 1. Plus particulièrement, dans une variante d'un composé (III), ledit composé est dénué de zinc et j3 est égal à zéro.

• En particulier, dans une variante de réalisation d'un composé (III), j6 est différent de 1. Plus particulièrement, dans une variante du composé (III), ledit composé est dénué de fer et j6 est égal à zéro. En effet, il peut être avantageux, dans certaines applications de disposer de composés dénués de fer ou dont la teneur en fer est limitée.

• Avantageusement et selon l'invention, dans la formule (III), A désigne au moins un élément chimique choisi dans le groupe formé du lithium (Li), du sodium (Na), du potassium (K), du rubidium (Rb) et du césium (Cs). Selon un mode de réalisation, A désigne l'un ou l'autre des éléments chimiques choisis dans le groupe formé du lithium (Li), du sodium (Na), du potassium (K), du rubidium (Rb) et du césium (Cs) (tel que w1 = 1, w2 = 1, w3 = 1, w4 = 1 ou w5 = 1 respectivement).

Dans la formule (III), A désigne un cation métallique disposé dans les espaces interfoliaires (entre les feuillets) dudit composé, chaque feuillet comprenant une succession d'une couche tétraédrique, d'une couche octaédrique puis d'une deuxième couche tétraédrique (soit une structure de type TOT, T désignant une couche tétraédrique et O désignant une couche octaédrique). Ainsi, avantageusement, un composé de formule (III) s'organise selon une structure solide formée de feuillets superposés les uns aux autres et séparés les uns des autres par au moins un espace, dit espace interfoliaire, chaque cation A étant disposé dans lesdits espaces interfoliaires.

En particulier, avantageusement et selon l'invention, A est un cation interfoliaire non échangeable, c'est-à-dire qu'il est associé de façon stable et durable à la structure du mica synthétique. Cela signifie notamment qu'il reste associé audit composé lorsque le composé est mis en suspension dans de l'eau pure par exemple, ou dans de l'eau saturée en un cation différent de A, comme par exemple le calcium.

• Selon une variante particulièrement avantageuse d'un composé de formule (III), A désigne le potassium. Dans ce cas, le composé présente la formule (IIIb) suivante :

$$K_t\,(Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4\,M_k\,O_{10}\,(OH)_2 \quad \text{(IIIb)}$$

Conformément à la formule (III), le composé mica synthétique présente un coefficient stœchiométrique t relatif à la proportion stœchiométrique de A compris entre 0,30 et 1 (valeurs comprises), et en particulier entre 0,80 et 1 (valeurs comprises). Le coefficient stœchiométrique t est lié à la proportion stœchiométrique de métal M'' dont le coefficient stœchiométrique est k.

• Dans une variante avantageuse d'un composé de formule (III), ledit composé est tel que t=1 et k=2,5 et présente la formule (IIIc) suivante :

$A\ (Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4\ M''_{2,5}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIIc)

Lorsque, dans la formule (IIIc) précédente, A est le potassium, qu'aucun germanium ne se substitue au silicium et que M'' est du magnésium, le composé selon l'invention présente la formule (IIId) suivante :

$K\ Si_4\ Mg_{2,5}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIId)

• Dans une autre variante avantageuse d'un composé de formule (III), ledit composé est tel que t=0,8 et k=2,6 et présente la formule (IIIe) suivante :

$A_{0,8}\ (Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4\ M''_{2,6}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIIe)

Lorsque, dans la formule (IIIe) précédente, A est le potassium, qu'aucun germanium ne se substitue au silicium et que M'' est du magnésium, le composé selon l'invention présente la formule (IIIf) suivante :

$K_{0,8}\ Si_4\ Mg_{2,6}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIIf)

Il est à noter qu'un composé de formule (III) est exempt d'aluminium et de fluor. En particulier, avantageusement, la composition de phyllosilicate est également exempte d'au moins un élément choisi parmi l'aluminium et le fluor. De telles compositions peuvent être particulièrement avantageuses dans certaines applications, par exemple des applications cosmétiques (en particulier en ce qui concerne l'aluminium).

Les phyllosilicates non gonflants utilisés dans le procédé de l'invention sont mis en œuvre sous forme de nanoparticules. Avantageusement, on utilise des nanoparticules de dimension allant de 1 nm à 10 µm. De préférence, les nanoparticules de phyllosilicate utilisables dans l'invention présentent une épaisseur comprise entre 1 nm et 100 nm, et une plus grande dimension comprise entre 10 nm et 10 µm, l'épaisseur et la plus grande dimension étant évaluées par microscopie électronique.

Dans la présente invention, on désigne par « épaisseur » des particules minérales silicatées la plus petite dimension desdites particules, soit la dimension desdites particules selon la direction c* du réseau cristallin desdites particules minérales silicatées.

Dans la présente invention, on désigne par « plus grande dimension » des particules minérales silicatées, la dimension la plus grande desdites particules dans le plan (a, b) du réseau cristallin desdites particules minérales silicatées.

L'épaisseur et la plus grande dimension des particules minérales silicatées sont mesurées par observation par microscopie électronique à balayage (MEB) ou par microscopie électronique en transmission (MET) suivant des méthodes qui sont exposées dans la partie expérimentale.

Avantageusement et selon l'invention, lorsque l'on utilise les particules de formule (I), celles-ci présentent une épaisseur comprise entre 1 nm et 100 nm, en particulier entre 5 nm et 50 nm, et une plus grande dimension comprise entre 20 nm et 10 µm.

Avantageusement, lorsque l'on utilise des nanoparticules de formule (II), celles-ci présentent une taille moyenne comprise entre 20 nm et 600 nm, telle qu'observée par microscopie électronique.

Avantageusement et selon l'invention, lesdites particules minérales synthétiques de formule (II) présentent une épaisseur comprise entre 1 nm et 50 nm, en particulier entre 2 nm et 30 nm, par exemple de l'ordre de 10 nm.

Avantageusement et selon l'invention, la plus grande dimension des nanoparticules de formule (II) est comprise entre 10 nm et 600 nm, en particulier entre 20 nm et 500 nm et plus particulièrement entre 20 nm et 300 nm.

Avantageusement, lorsque l'on utilise des nanoparticules de formule (III), elles présentent une taille moyenne inférieure à 500 nm, notamment une taille moyenne comprise entre 10 nm et 400 nm (par exemple telle qu'observée par microscopie électronique).

Les particules de phyllosilicate de l'invention lorsqu'elles sont mises en présence d'un colorant organique chargé, permettent de former un matériau hybride phyllosilicate/colorant organique présentant une coloration intense.

Les inventeurs ont constaté que la taille des particules minérales silicatées est un facteur primordial pour permettre une telle coloration. Ainsi, les inventeurs ont observé que lorsque l'on applique un procédé selon l'invention à des particules de talc naturel présentant une épaisseur supérieure à 200 nm, l'épaisseur des talcs naturels les plus fins étant comprise entre 200 nm et 300 nm, seule une coloration de très faible intensité est obtenue.

Les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant utilisables dans le procédé de l'invention peuvent être obtenues de la façon suivante :

- Procédé de préparation d'un phyllosilicate choisi parmi le talc :

Dans le cas du talc synthétique, on peut procéder suivant les méthodes décrites dans les demandes WO2013/004979 et WO2015/159006.

La demande WO2013/004979 décrit un procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques, dans lequel on prépare

un hydrogel précurseur desdites particules minérales synthétiques, par une réaction de co-précipitation entre :

- au moins un composé comprenant du silicium, et
- au moins un composé comprenant au moins un élément métallique, ladite réaction de co-précipitation ayant lieu en présence d'au moins un sel carboxylate de formule R_2-COOM'' dans laquelle
- M'' désigne un métal choisi dans le groupe formé de Na et K, et
- R_2 est choisi parmi H et les groupements alkyles comprenant moins de 5 atomes de carbone.

A titre de composé comprenant au moins un élément métallique, on peut utiliser tout composé métallique adapté pour réagir dans ladite réaction de co-précipitation dudit hydrogel précurseur desdites particules minérales synthétiques. Avantageusement, ledit composé comprenant au moins un élément métallique est un sel dicarboxylate de formule $M(R_1\text{-}COO)_2$ dans laquelle :

- R_1 est choisi parmi H et les groupements alkyles comprenant moins de 5 atomes de carbone et,
- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} yi = 1$.

L'hydrogel est ensuite soumis à tout traitement adapté pour permettre d'obtenir lesdites particules minérales synthétiques de phyllosilicate, par exemple un traitement hydrothermal de type batch. Par exemple, on soumet ensuite l'hydrogel à un traitement hydrothermal à une température comprise entre 150°C et 400°C, pour obtenir lesdites particules de phyllosilicate.

Les groupements R_1 et R_2 peuvent être identiques ou différents, ils peuvent être choisis dans le groupe formé de CH_3-, CH_3-CH_2- et CH_3-CH_2-CH_2-.

Avantageusement, on utilise, à titre de composé comprenant du silicium, tout composé comprenant au moins un atome de silicium adapté pour réagir dans ladite réaction de co-précipitation dudit hydrogel précurseur desdites particules minérales synthétiques. En particulier, ledit composé comprenant du silicium est choisi dans le groupe constitué des silicates de sodium et des silices (dioxydes de silicium).

Avantageusement, on utilise du métasilicate de sodium à titre de composé comprenant du silicium. Avantageusement, ledit hydrogel précurseur desdites particules minérales synthétiques est un hydrogel silico/germano-métallique, de formule $(SixGe_{(1-x)})_4M_3O_{11}$, $n'H_2O$:

- x étant un nombre réel de l'intervalle [0 ;1],

- n' étant relatif à un nombre de molécule(s) d'eau associée(s) audit hydrogel silico/germano-métallique. Préférentiellement, ledit hydrogel silico/germano-métallique a pour formule $Si_4M_3O_{11}$, $n'H_2O$. Dans ce cas, ledit hydrogel silico/germano-métallique de formule $Si_4M_3O_{11}$, $n'H_2O$ est un hydrogel silico-métallique.

Les particules minérales phyllosilicatées présentent au moins une phase non gonflante formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $(Si_xGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$. En particulier, dans un mode de réalisation particulièrement avantageux d'un procédé selon l'invention, ladite phase non gonflante peut être formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $Si_4M_3O_{10}(OH)_2$, et plus particulièrement de formule chimique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$ (M désignant alors le magnésium).

Au terme du traitement hydrothermal, on obtient une composition se présentant sous la forme d'une solution colloïdale renfermant des particules minérales phyllosilicatées présentant au moins une phase non gonflante.

A l'issue du traitement hydrothermal, on récupère une composition colloïdale comprenant des particules minérales synthétiques en suspension dans une solution aqueuse de sel(s) carboxylate(s). Ladite composition colloïdale peut ensuite être soumise à une étape de séchage, après une éventuelle étape de lavage à l'eau de façon à éliminer au moins en partie le(s)dit(s) sel(s) carboxylate(s). Une telle étape de lavage comprend au moins un cycle de lavage/centrifugation de ladite composition colloïdale.

Ladite composition comprenant des particules minérales synthétiques obtenue par un procédé selon l'invention peut être séchée par toute technique de séchage de poudre. Avantageusement, consécutivement audit traitement hydrothermal, on sèche lesdites particules minérales synthétiques obtenues par lyophilisation. Le séchage peut également être réalisé au moyen d'une étuve, par exemple à une température comprise entre 60°C et 130°C, pendant 1 heure à 48 heures, sous irradiation de micro-ondes, ou encore par atomisation.

En outre, il est possible de soumettre la composition comprenant des particules minérales synthétiques obtenue après traitement hydrothermal à un traitement thermique anhydre, dans l'air, à une température supérieure à 350°C et inférieure à la température de dégradation des particules minérales synthétiques. Avantageusement, on soumet une composition comprenant des particules minérales synthétiques obtenue après traitement hydrothermal à un traitement thermique anhydre, à une température comprise entre 350°C et 850°C, en particulier entre 400°C et 750°C et en particulier entre 450°C et 600°C, par exemple pendant une durée comprise entre 30 minutes et 24 heures. Avantageusement, après ledit traitement hydrothermal, on soumet la

composition comprenant des particules minérales synthétiques à un traitement thermique anhydre. Un tel traitement thermique ou « recuit » permet une augmentation supplémentaire de la cristallinité des particules obtenues.

Selon cette variante, le procédé de l'invention fournit des nanoparticules de phyllosilicate caractérisées en ce qu'elles présentent, en diffraction des rayons X, des raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance comprise entre 9,40 Å et 9,90 Å ;
- un plan (002) situé à une distance comprise entre 4,60 Å et 4,80 Å ;
- un plan (003) situé à une distance comprise entre 3,10 Å et 3,20 Å ;
- un plan (060) situé à une distance comprise entre 1,51 Å et 1,53 Å,

l'intensité de la raie de diffraction caractéristique d'un plan (002) étant supérieure à l'intensité du signal correspondant à un plan (020) situé à une distance comprise entre 4,40 Å et 4,60 Å, et, le rapport entre l'intensité de la raie de diffraction caractéristique d'un plan (001) et l'intensité de la raie de diffraction caractéristique d'un plan (003) étant compris entre 0,60 et 1,50.

La demande WO2015/159006 décrit un procédé de préparation de nanoparticules phyllosilicatées simple et rapide, compatible avec une exploitation à l'échelle industrielle, produisant des particules synthétiques phyllominérales de grande pureté, à caractère lamellaire, et présentant une granulométrie fine et de faible dispersion, ainsi qu'une structure cristalline très proches de celles des phyllominéraux naturels, notamment des phyllosilicates naturels, et en particulier du talc naturel. De telles nanoparticules sont utilisables dans le procédé de l'invention.

Le procédé de préparation de particules de phyllosilicates est réalisé par traitement solvothermal, d'un milieu réactionnel comprenant un milieu liquide et contenant en proportions stœchiométriques les éléments chimiques constitutifs desdites particules : on réalise ce traitement solvothermal en continu à une pression supérieure à 1 MPa et à une température comprise entre 100°C et 600°C, on fait circuler le milieu réactionnel en continu dans une zone, dite zone de traitement solvothermal, d'un réacteur continu avec un temps de séjour du milieu réactionnel dans la zone de traitement solvothermal adapté pour obtenir en continu, en sortie de la zone de traitement solvothermal, une suspension comprenant les particules de phyllosilicates.

De préférence, le traitement solvothermal est mis en œuvre à une pression comprise entre 2 MPa et 50 MPa.

Le traitement solvothermal peut être appliqué à un gel précurseur comprenant les proportions stoechiométriques des éléments chimiques constitutifs des particules

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

phyllosilicate, la transformation de ce gel précurseur produisant les particules phyllominérales à l'issue du traitement solvothermal.

Avantageusement on utilise, à titre de gel précurseur, un hydrogel silico/germano-métallique précurseur, et on réalise ledit traitement solvothermal sous la forme d'un traitement hydrothermal en continu de cet hydrogel silico/germano-métallique précurseur.

Un hydrogel précurseur peut être obtenu, comme décrit ci-dessus suivant le procédé enseigné par WO2013/004979.

Selon cette variante, les particules phyllosilicatées utilisables dans le procédé de l'invention et obtenues par le procédé enseigné par WO2015/159006, présentent, en diffraction des rayons X, des raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance comprise entre 9,40 Å et 12,50 Å ;
- un plan (003) situé à une distance comprise entre 3,10 Å et 3,30 Å ;
- un plan (060) situé à une distance comprise entre 1,51 Å et 1 ,53 Å.

Plus particulièrement, les particules phyllosilicatées obtenues par un procédé enseigné par WO2015/159006, présentent, en diffraction des rayons X, des raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance comprise entre 9,40 Å et 12,50 Å ;
- un plan (002) situé à une distance comprise entre 4,60 Å et 5,00 Å ;
- un plan (003) situé à une distance comprise entre 3,10 Å et 3,30 Å ;
- un plan (060) situé à une distance comprise entre 1,51 Å et 1,53 Å.

- Procédé de préparation d'un phyllosilicate de type kaolinite :

Selon une seconde variante, les nanoparticules sont des kaolinites synthétiques et sont préparées par un procédé décrit dans la demande FR15/59125 dans lequel :

- on prépare un gel précurseur desdites particules minérales synthétiques de formule (II), par une réaction de co-précipitation entre :

o au moins un sel d'un métal choisi dans le groupe formé de l'aluminium et de M', M' étant choisi parmi le fer, le galium et les terres rares,

o au moins une source d'au moins un élément chimique choisi dans le groupe formé du silicium et du germanium, ladite source dudit élément chimique choisi dans le groupe formé du silicium et du germanium étant choisie dans le groupe formé du métasilicate de potassium, du métasilicate de sodium, du métagermanate de potassium et du métagermanate de sodium,

o la proportion molaire $(Aly'M'_{(1-y')})/(Six'Ge_{(1-x')})$ au cours de la préparation dudit gel précurseur étant égale à 1,

- on réalise un traitement solvothermal dudit gel précurseur à une température

comprise entre 250°C et 600°C pendant une durée choisie de façon à permettre l'obtention de particules minérales synthétiques de formule (II).

En mettant en présence les réactifs ci-dessus et en respectant les proportions stoechiométriques du composé de formule (II) en ce qui concerne le rapport molaire entre l'aluminium et/ou M' et le silicium et/ou le germanium $(Al_{y'}M'_{(1-y')})/(Si_{x'}Ge_{(1-x')})$, on obtient un gel précurseur permettant d'obtenir, après traitement solvothermal, des particules minérales synthétiques de formule (II). Ce procédé permet d'obtenir un minéral synthétique non gonflant. Il n'est pas nécessaire de sécher le gel précurseur avant de réaliser le traitement solvothermal. Il n'est toutefois pas exclu de réaliser un tel séchage si l'on souhaite disposer ou conserver le gel précurseur sous la forme d'une poudre. En particulier, avantageusement, on réalise le traitement solvothermal dudit gel précurseur sans sécher préalablement le gel précurseur préparé.

Les particules minérales synthétiques obtenues par le procédé décrit ci-dessus ne gonflent pas en présence d'éthylène glycol ni de glycol. Les kaolinites synthétiques obtenues par ce procédé sont donc non gonflantes, comme les kaolinites naturelles, et présentent une charge électrique nulle.

Les kaolinites se caractérisent également par une grande stabilité thermique. Les particules minérales synthétiques obtenues par ce procédé présentent également une grande stabilité thermique, notamment jusqu'à 400°C. En particulier, avantageusement, une telle kaolinite synthétique est thermiquement stable jusqu'à 450°C (notamment dans l'air).

Avantageusement, les particules minérales synthétiques obtenues par le procédé décrit dans la demande FR15/59125 présentent, en diffraction des rayons X, au moins une raie de diffraction caractéristique d'un plan (001) situé à une distance comprise entre 7,00 Å et 7,30 Å, notamment à une distance comprise entre 7,00 Å et 7,20 Å.

Les particules minérales synthétiques obtenues par le procédé décrit dans la demande FR15/59125 présentent, en moyen infrarouge quatre bandes de vibration entre 3610 cm^{-1} et 3700 cm^{-1}, représentatives des vibrations d'élongation de groupements hydroxyle (-OH).

Tout réactif contenant de l'aluminium, du gallium ou un métal appartenant au groupe des terres rares, susceptible de permettre la préparation de particules minérales synthétiques selon la formule (II) (en particulier tout réactif pouvant être solubilisé dans un solvant, par exemple dans l'eau ou dans un alcool) peut être utilisé à titre de source d'aluminium ou de métal M' dans un procédé décrit dans la demande FR15/59125 de préparation des composés de formule (II). En particulier, avantageusement, ledit sel d'aluminium est choisi dans le groupe formé du sulfate d'aluminium, du nitrate d'aluminium, du chlorure d'aluminium et du phosphate

d'aluminium.

Plus particulièrement, ledit sel d'aluminium est choisi dans le groupe formé du chlorure d'aluminium et du nitrate d'aluminium.

Dans une variante de réalisation avantageuse de ce procédé de préparation des composés de formule (II), M' désigne au moins un métal trivalent (c'est-à-dire présentant au moins un état d'oxydation de 3) choisi dans le groupe formé du fer, du gallium et des terres rares. En particulier, dans une variante de réalisation de ce procédé dans lequel M' comprend du fer, on réalise ledit traitement solvothermal en continu et pendant une durée inférieure à 12 heures, notamment inférieure à 6 heures.

Plus particulièrement, M' désigne au moins un métal ayant pour formule :

$Ga_{z(1)}Sc_{z(2)}Y_{z(3)}La_{z(4)}Ce_{z(5)}Pr_{z(6)}Nd_{z(7)}Pm_{z(8)}Sm_{z(9)}Eu_{z(10)}Gd_{z(11)}Tb_{z(12)}Dy_{z(13)}Ho_{z(14)}Er_{z(15)}Tm_{z(16)}Yb_{z(17)}Lu_{z(18)}$

dans laquelle chaque z(i) représente un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], tel que $\sum_{i-1}^{18} z(i) = 1$

Dans tout le texte, on désigne par terres rares les métaux choisis dans le groupe formé du scandium (Sc), de l'yttrium (Y), du lanthane (La), du cérium (Ce), du praséodyme (Pr), du néodyme (Nd), du prométhium (Pm), du samarium (Sm), de l'europium (Eu), du gadolinium (Gd), du terbium (Tb), du dysprosium (Dy), de l'holmium (Ho), de l'erbium (Er), du thulium (Tm), de l'ytterbium (Yb) et du lutécium (Lu).

Avantageusement, dans le procédé de production des composés de formule (II), une base, et en particulier une base forte, est ajoutée au cours de la réaction de co-précipitation dudit gel précurseur. Plus particulièrement, avantageusement et selon l'invention, au cours de la réaction de co-précipitation dudit gel précurseur, on ajoute une base choisie dans le groupe formé de NaOH (soude) et de KOH (potasse).

On réalise ledit traitement solvothermal pendant une durée permettant l'obtention de particules minérales synthétiques selon la formule (II). La durée du traitement solvothermal est choisie en fonction de la température et de la pression au cours du traitement solvothermal ainsi que des conditions dans lesquelles il est réalisé (batch, continu.) et éventuellement de la nature du solvant utilisé. En particulier, des particules minérales synthétiques selon la formule (II) peuvent être obtenues au bout de quelques minutes, voire au bout de quelques secondes de traitement solvothermal. La durée du traitement solvothermal est par exemple supérieure à 10 secondes et inférieure à 6 heures, et par exemple inférieure à 1 heure dans le cas d'une préparation en continu. En particulier, avantageusement, on réalise ledit traitement solvothermal pendant une durée inférieure à 48 heures, notamment inférieure à 24 heures. Plus

particulièrement, on réalise ledit traitement solvothermal pendant une durée inférieure à 20 heures, notamment inférieure à 18 heures et par exemple inférieure à 12 heures.

Le traitement solvothermal peut être réalisé dans un réacteur fermé étanche (autoclave par exemple) ou encore de façon continue. Dans une variante particulièrement avantageuse, on réalise ledit traitement solvothermal en continu, en particulier en utilisant un réacteur continu. Tout réacteur continu connu peut être utilisé dans un procédé tel que décrit ci-dessus. Ainsi, avantageusement, ledit réacteur continu est un réacteur continu à volume constant. Dans une variante particulièrement avantageuse de ce procédé, on utilise un réacteur continu choisi dans le groupe formé des réacteurs piston (ou réacteurs à écoulement de type piston). Il peut par exemple s'agir de réacteurs tubulaires dans lesquels l'écoulement du milieu réactionnel s'effectue en régime laminaire, turbulent ou intermédiaire. En outre, il est possible d'utiliser tout réacteur continu à co-courant ou à contre-courant en ce qui concerne l'introduction et la mise en contact des différentes compositions et/ou milieux liquides mis en contact dans ce procédé.

On réalise le traitement solvothermal d'un milieu réactionnel comprenant ledit gel précurseur dans une zone de traitement solvothermal du réacteur à une température adaptée pour permettre l'obtention desdites particules synthétiques, en fonction notamment de la pression et de la durée du traitement solvothermal. Avantageusement et selon l'invention, on réalise ledit traitement solvothermal à une température comprise entre 280°C et 450°C. Plus particulièrement, avantageusement et selon l'invention, on réalise ledit traitement solvothermal à une température comprise entre 290°C et 420°C, notamment entre 290°C et 400°C, et en particulier entre 295°C et 375°C.

On réalise le traitement solvothermal d'un milieu réactionnel comprenant ledit gel précurseur dans une zone de traitement solvothermal du réacteur à une pression adaptée pour permettre l'obtention desdites particules synthétiques, en fonction notamment de la température et de la durée du traitement solvothermal. Avantageusement, on réalise ledit traitement solvothermal à une pression supérieure à 1 MPa. Plus particulièrement, on réalise ledit traitement solvothermal à une pression comprise entre 2 MPa et 50 MPa, notamment entre 8 MPa et 40 MPa, et en particulier entre 22 MPa et 30 MPa. Il s'agit en particulier de la pression de vapeur saturante à la température à laquelle est réalisé le traitement solvothermal, si le solvant est l'eau. Dans une variante particulièrement avantageuse de ce procédé, on réalise ledit traitement solvothermal en milieu aqueux. Il s'agit alors d'un traitement hydrothermal. L'eau peut être utilisée comme unique solvant ou diluant ou encore en mélange avec tout autre fluide.

Avantageusement et selon l'invention, il est possible d'utiliser comme formule chimique pour ledit gel précurseur, la formule chimique (IIbis) suivante :

$2\ (Aly'M'_{(1-y')})\ \ 2\ (Six'Ge_{(1-x')})\ \ (5-\varepsilon)\ O\ \ (4+2\varepsilon)\ OH$ (IIbis),

dans laquelle ε est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 5[.

Une autre formule chimique est parfois également utilisée pour définir ledit gel précurseur, il s'agit de la formule suivante : $(Aly'M'_{(1-y')})_2\ (Six'Ge_{(1-x')})_2\ O_7$, ou encore en ce qui concerne un gel précurseur pour la préparation d'une kaolinite synthétique avec x'=1, y'=1 : $Al_2Si_2O_7$.

- Procédé de préparation d'un phyllosilicate de type mica :

Selon une troisième variante, les nanoparticules sont des micas et sont préparées par un procédé décrit dans la demande FR15/59129 comprenant les étapes suivantes :

1/ Préparation d'un gel précurseur d'un composé de formule (III)

Le gel précurseur d'un composé de formule (III) peut être préparé par une réaction de coprécipitation impliquant, à titre de réactif, au moins une source de silicium et/ou au moins une source de germanium, choisie(s) dans le groupe formé du métasilicate de potassium et du métagermanate de potassium, et au moins un sel métallique d'un métal divalent M'', M'' désignant au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}\ Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice *ji* représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} ji = 1$, (Mg désignant le magnésium, Co désignant le cobalt, Zn désignant le zinc, Cu désignant le cuivre, Mn désignant le manganèse, Fe désignant le fer, Ni désignant le nickel et Cr désignant le chrome) et chaque *ji* représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], tel que $\sum_{i-1}^{8} ji = 1$.

Cette réaction de coprécipitation permet d'obtenir un gel précurseur présentant la stœchiométrie d'un mica synthétique répondant à la formule (III).

Le gel précurseur est préparé par une réaction de coprécipitation mise en œuvre à partir de :

- une solution aqueuse dans laquelle est dissout au moins un sel métallique d'un métal divalent M'', par exemple une solution aqueuse d'un sulfate métallique ($M''SO_4$),
- une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4), et
- une solution aqueuse de métasilicate de potassium ou une solution aqueuse de métagermanate de potassium, ou un mélange de ces deux solutions dans les proportions molaires *x''*/(1-*x''*).

La proportion molaire $(Six''Ge_{(1-x'')})/M''$ au cours de la préparation de ce gel précurseur est comprise dans l'intervalle [2/1,425 ; 1,6], et en particulier dans l'intervalle [2/1,3 ; 1,6].

La préparation de ce gel précurseur est réalisée en suivant le protocole suivant :

On mélange la solution comprenant au moins un sel métallique avec la solution d'acide sulfurique, on y ajoute ensuite la solution aqueuse de métasilicate de potassium et/ou de métagermanate de potassium ; le gel précurseur se forme instantanément.

La suspension obtenue comprenant le gel précurseur peut être soumise à une agitation à température ambiante (par exemple à 22,5°C) pendant 5 à 30 minutes puis être soumise à plusieurs cycles de lavage et de centrifugation ou être directement soumise à ces cycles de lavage et de centrifugation.

Le gel précurseur peut également être récupéré après centrifugation (par exemple entre 3000 et 15000 tours par minute, pendant 5 à 60 minutes) et élimination du surnageant (solution de sulfate de potassium) et lavage à l'eau déminéralisée (par exemple trois lavages et centrifugations successifs).

Le gel précurseur lavé et séparé de la solution comprenant du sulfate de potassium est ensuite soumis à un traitement solvothermal tel qu'obtenu à l'issue de la dernière centrifugation ou éventuellement après avoir été séché (par exemple dans une étuve ou encore par lyophilisation).

On ajoute ensuite audit gel précurseur au moins un hydroxyde de formule AOH de façon à ce que la proportion molaire A/M'' soit au moins égale à t/k.

On obtient ainsi une suspension de gel précurseur et d'hydroxyde AOH.

2/ - Traitement solvothermal dudit gel précurseur

Le gel précurseur tel que précédemment obtenu (après l'ajout de l'hydroxyde AOH) est soumis à un traitement solvothermal à une température comprise notamment entre 300°C et 600°C.

Dans une première variante, le traitement solvothermal du gel précurseur est réalisé dans un réacteur fermé.

Pour ce faire on place le gel précurseur dans un réacteur/autoclave que l'on place à l'intérieur d'un four ou d'une étuve, à une température de réaction prédéterminée (établie entre 300°C et 600°C), pendant toute la durée du traitement solvothermal.

Au préalable, on ajuste éventuellement le rapport liquide/solide à une valeur comprise entre 2 et 80, notamment entre 5 et 50 (la quantité de liquide étant exprimée en cm^3, et la quantité de solide, en grammes, et désignant la quantité de gel sec uniquement).

En particulier, il est préférable de placer le réacteur ou l'autoclave dans les conditions de température et de pression du traitement solvothermal moins de 6

heures, notamment moins de 3 heures, et plus particulièrement moins d'une heure, après avoir ajouté l'hydroxyde de formule AOH au gel précurseur.

Au cours du traitement hydrothermal, le gel précurseur acquiert progressivement une consistance gélatineuse. La composition obtenue à l'issue du traitement solvothermal présente une cristallinité observable en diffraction des rayons X, cette cristallinité augmentant avec la durée du traitement solvothermal et se traduisant sur les diffractogrammes correspondants par l'apparition rapide de raies caractéristiques qui s'affinent et s'intensifient rapidement au cours du traitement.

À l'issue de ce traitement solvothermal, on obtient une composition comprenant des particules minérales de mica synthétique conforme à la formule (III) en suspension dans une solution, en particulier une solution aqueuse. Au terme de ce traitement solvothermal, la composition contenue dans le réacteur est récupérée par centrifugation (entre 3000 et 15000 tours par minute, pendant 5 à 60 minutes) puis élimination du surnageant.

La composition comprenant des particules minérales récupérée après la dernière centrifugation peut ensuite être séchée :

- à l'étuve à une température comprise entre 60°C et 130°C, pendant 1 à 24 heures, ou encore,
- par lyophilisation, par exemple dans un lyophilisateur de type CHRIST ALPHA® 1-2 LD Plus, pendant 48 heures à 72 heures,
- ou encore par atomisation.

Dans une deuxième variante, le traitement solvothermal du gel précurseur est réalisé en continu.

Dans un procédé dans lequel le traitement solvothermal est réalisé en continu, on utilise un réacteur 15 de préparation de particules minérales d'un composé selon l'invention en continu (tel qu'illustré à la figure 4) comprenant :

- une première portion 11 de conduit dans laquelle on introduit une première solution 20 aqueuse comprenant le gel précurseur,
- une deuxième portion 12 de conduit dans laquelle on introduit une deuxième solution 21 aqueuse comprenant au moins un hydroxyde de formule AOH (KOH par exemple),
- une troisième portion 13 de conduit disposée après la première portion 11 de conduit et la deuxième portion 12 de conduit et se prolongeant jusqu'à une entrée 9 d'une enceinte 16 de réaction, la première portion 11 de conduit et la deuxième portion 12 de conduit se rejoignant en un point 17 à partir duquel commence la troisième portion 13 de conduit,
- un conduit 14 réactionnel s'étendant à partir de l'entrée 9 dans l'enceinte 16 de

réaction, et après la troisième portion 13 de conduit.

Une pompe péristaltique 18 permet d'alimenter en continu sous pression la première portion 11 de conduit avec la première solution 20 aqueuse contenue dans un réservoir 30 sous agitation. Une deuxième pompe péristaltique 19 permet d'alimenter en continu sous pression la deuxième portion 12 de conduit avec la deuxième solution 21 aqueuse contenue dans un réservoir 31 sous agitation.

Aux fins de contrôler la température au sein du conduit 14 réactionnel, l'enceinte 16 de réaction est un four comprenant un manchon chauffant comprenant des résistances en matériau céramique. Le conduit 14 réactionnel est en forme générale de serpentin enroulé en de multiples spires à l'intérieur du manchon chauffant, jusqu'à sortir de cette dernière par une sortie 8 constituant la sortie de l'enceinte 16 de réaction.

Le mélange à l'intérieur de la troisième portion 13 de conduit est proche de la température ambiante. La troisième portion 13 de conduit est facultative, le point 17 et l'entrée 9 pouvant être confondus. Dans le mode de réalisation tel que représenté en figure 4 la troisième portion 13 de conduit présente par exemple une longueur comprise entre 10 cm et 20 cm.

Le temps de séjour total dans le dispositif pour préparer des particules synthétiques minérales par un procédé selon l'invention est inférieur à 30 minutes, et en particulier inférieur à 15 minutes voire de moins de 5 minutes ou de l'ordre d'une minute.

En outre, il est possible d'introduire d'autres solutions et notamment d'ajuster la quantité de solvant à différents niveaux du dispositif par exemple à l'aide d'entrées 4, 5 situées avant la zone de traitement solvothermal, l'entrée 4 étant située avant le point 17, l'entrée 6 étant située au niveau de la zone de traitement solvothermal, l'entrée 7 étant située après la sortie de la zone de traitement solvothermal et avant la sortie de la suspension obtenue.

Un régulateur 2 de pression est disposé en aval de l'enceinte 16 de réaction en liaison avec une cinquième portion 10 de conduit s'étendant de la sortie 8 du conduit 14 réactionnel et de l'enceinte 16 de réaction jusqu'à un récipient 25 dans lequel on récupère une suspension comprenant les particules minérales obtenues.

La fermeture d'une vanne 32 interposée sur la cinquième portion 10 de conduit permet de faire circuler la suspension obtenue à la sortie 8 du conduit 14 réactionnel dans un circuit 33 dérivé permettant de faire passer cette suspension à travers un fritté poreux 34 adapté pour retenir les particules et permettre leur récupération. Le fritté poreux 34 est plongé dans un bac à glace 35 permettant de refroidir la suspension sortant du réacteur. Dans ce cas, des vannes 36 et 37 disposées sur le circuit 33 dérivé

sont ouvertes. Le fritté poreux 34 est choisi de façon à retenir les particules minérales synthétisées en les séparant du milieu liquide qui les transporte. Le fritté est par exemple réalisé en inox 316L, avec une taille de porosité de 50 µm. Lorsque le fritté 34 poreux est colmaté par des particules minérales, il suffit d'ouvrir la vanne 32 et de fermer les vannes 36 et 37, pour récupérer directement la suspension dans le récipient 25, cette suspension étant refroidie en passant par le bac à glace 35, puis lavée et centrifugée plusieurs fois pour récupérer les particules minérales qui peuvent être ensuite séchées, par exemple à l'étuve. Dans une autre variante (non représentée), il est bien sûr également possible de prévoir plusieurs frittés en parallèle, ce qui permet de diriger la suspension obtenue à la sortie du conduit 14 réactionnel vers un autre fritté dès que le précédent est colmaté par les particules minérales.

En variante, dans le cas où on prépare initialement une solution comprenant le gel précurseur et l'hydroxyde AOH, une même et unique portion de conduit remplace la première portion 11 de conduit et la deuxième portion 12 de conduit. Dans une autre variante, il est également possible que le réservoir 30 contienne une solution comprenant le gel précurseur et que le réservoir 31 contienne l'hydroxyde AOH.

Dans chaque cas, il est important de contrôler la dilution du gel précurseur introduit dans chaque portion de conduit et dans le conduit 14 réactionnel de façon à permettre une circulation en continu du milieu réactionnel dans le conduit 14 réactionnel, et dans l'ensemble des conduits d'amenée de ladite composition de gel précurseur jusqu'à l'entrée 9 de l'enceinte 16 de réaction. La concentration en gel précurseur dans ladite composition de gel précurseur introduite à l'entrée de l'enceinte 16 de réaction est avantageusement comprise entre 10^{-3} mol/L et plusieurs mol/L, par exemple de l'ordre de 0,01 mol/L. Cette concentration est beaucoup plus faible que les concentrations utilisées dans les procédés de préparation de particules synthétiques minérales telles que des phyllosilicates de l'état de la technique.

Le traitement solvothermal réalisé dans le conduit 14 réactionnel est un traitement solvothermal qui peut en particulier être réalisé dans des conditions supercritiques ou sous-critiques, et en particulier sous-critiques homogènes. Ainsi, on peut choisir la température et la pression auxquelles on réalise ce traitement solvothermal de façon à ce que la composition de gel précurseur introduite à l'entrée du réacteur, et en particulier le (ou les) solvant(s) qu'elle comprend, se trouve(nt) dans des conditions supercritiques ou dans des conditions sous-critiques homogènes, c'est-à-dire au-dessus de la courbe d'équilibre liquide-gaz du solvant, et de façon à ce que le solvant se présente à l'état liquide et non sous la forme d'un mélange liquide-gaz, ni de gaz seul.

À l'issue de ce traitement solvothermal, on obtient une suspension comprenant

des particules minérales en solution, notamment en solution aqueuse. Au terme de ce traitement solvothermal, la suspension obtenue est récupérée par filtration, par exemple à l'aide d'un fritté en céramique, ou encore par centrifugation (entre 3000 et 15000 tours par minute, pendant 5 à 60 minutes) puis élimination du surnageant.

La composition comprenant des particules minérales récupérée peut éventuellement être lavée avec de l'eau, en particulier avec de l'eau distillée ou osmosée, en effectuant par exemple un ou deux cycles de lavage/centrifugation.

La composition comprenant des particules minérales récupérée après la dernière centrifugation peut ensuite être séchée :

- à l'étuve à une température comprise entre 60°C et 130°C, pendant 1 à 24 heures, ou encore,
- par lyophilisation, par exemple dans un lyophilisateur de type CHRIST ALPHA® 1-2 LD Plus, pendant 48 heures à 72 heures,
- par irradiation de micro-ondes,
- par atomisation,
- ou encore par toute autre technique de séchage de poudre.

La composition de particules minérales (b) issue d'un procédé solvothermal, avantageusement choisi parmi ceux décrits ci-dessus pour chacune des 3 variantes (talc, kaolinite, mica), peut être utilisée sous forme de suspension aqueuse directement issue du procédé solvothermal, avec éventuellement l'ajout d'un ou de plusieurs co-solvants. Les particules minérales peuvent aussi être dispersées dans un solvant organique, après séchage de la phase aqueuse, en vue de leur utilisation dans le procédé de l'invention. Parmi les solvants organiques utilisables, on peut mentionner des alcools ou des polyols, comme par exemple du méthanol, de l'éthanol, du glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Avantageusement, la composition de particules minérales (b) est sous forme d'une suspension aqueuse ou une suspension hydro-organique comprenant comme solvant un mélange d'eau et d'un ou plusieurs co-solvants tels que des alcools ou des polyols, comme par exemple du méthanol, de l'éthanol, du glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Encore plus avantageusement, la composition de particules minérales (b) utilisable dans le procédé de l'invention est une suspension aqueuse.

Molécule organique chargée colorée

Selon l'invention, on entend par molécule colorée ou molécule de colorant une molécule dont la coloration apparaît et est observable dans le domaine visible (longueur d'onde allant de 380 à 780 nm).

Selon un mode de réalisation, l'invention concerne des molécules colorées choisies parmi celles présentant une absorption dans le domaine visible (longueur d'onde allant de 380 à 780 nm).

Une molécule colorée ou molécule de colorant est toute molécule porteuse d'au moins un fragment chromophore présentant une absorption dans le domaine visible (longueur d'onde allant de 380 à 780 nm) et dont le coefficient d'extinction molaire ε est supérieur ou égal à 1000 $m^2.mol^{-1}$, la mesure du coefficient d'extinction molaire précité étant effectuée à une température de 25°C dans l'eau, à la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale de la molécule considérée et à une concentration à laquelle le colorant est totalement soluble dans le milieu .

On peut utiliser des mélanges de molécules chargées colorées.

Par molécule organique colorée on entend toute molécule qui comprend au moins un fragment chromophore. La molécule colorée peut être entièrement constituée d'un fragment chromophore.

Avantageusement, selon l'invention, le fragment chromophore de ladite molécule contient un nombre suffisant de doubles liaisons conjuguées induisant le pouvoir chromophore.

Le fragment chromophore de ladite molécule peut aussi contenir des hétéroatomes (B, N, O, S, P...) induisant ou modifiant le pouvoir chromophore.

Avantageusement, selon l'invention, le fragment chromophore de ladite molécule contient un nombre suffisant de doubles liaisons conjuguées pour conférer un caractère planaire ou sensiblement planaire au fragment chromophore de ladite molécule.

Les molécules colorées de l'invention présentent avantageusement un caractère planaire, c'est-à-dire qu'une partie au moins de ces molécules est plane ou sensiblement plane.

Par sensiblement plane on entend toute molécule (ou fragment de molécule) pour laquelle la déviation d'un ou de plusieurs atomes est inférieure à 15 picomètres par rapport au plan moyen, cette déviation pouvant être mesurée par diffraction de rayons X (mesure réalisée sur un monocristal) ou par suite d'une modélisation moléculaire dans le cas ou l'obtention d'un monocristal de ladite molécule n'a pu être possible, au moyen du logiciel i) Accelrys (Discovery Studio Modeling Environment, Release 4.0, San Diego: Accelrys Software Inc., 2013) et ii) Discovery Studio Visualizer 4.0 (DSV).

Par molécule comportant une partie plane, on entend une molécule dont au moins 4 atomes reliés entre eux sont placés dans le même plan.

Par molécule comportant une partie plane, on entend avantageusement une molécule dont au moins 4 atomes forment une structure comportant au moins deux liaisons multiples conjuguées.

Par liaisons multiples on entend des liaisons choisies parmi les liaisons doubles (par exemple C=C ou N=N) et les liaisons triples.

Selon un mode de réalisation, la molécule comportant une partie plane comprend au moins 5 atomes qui forment une structure comportant au moins deux liaisons multiples conjuguées et au moins un atome porteur d'un doublet d'électrons.

Selon un mode de réalisation, la molécule comportant une partie plane comprend au moins 6 atomes qui forment un cycle aromatique.

Les molécules de type polycyclique aromatique forment un système Π conjugué et sont planes. Les molécules hétérocycliques aromatiques conjuguées présentent généralement une structure sensiblement plane.

Par molécule chargée on entend :

i) toute molécule (ou fragment de molécule) porteuse d'au moins une fonction ionisable ou ionisée
   - sous la forme d'un sel avec un métal choisi de préférence parmi les métaux alcalins, alcalino-terreux, les métaux de transition et les terres rares ou leurs mélanges, ou
   - sous la forme d'un sel organique tels que les sels d'acides carboxyliques ou d'acides sulfoniques ;

Ainsi que

ii) toute molécule (ou fragment de molécule) porteuse d'au moins un hétéroatome (N, P, S, O) ionisé, comme par exemple la berbérine ou le bleu de méthylène,

iii) toute molécule porteuse d'une ou plusieurs fonctions ionisables ou ionisées et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes ionisé(s).

Par fonction ionisable on entend une fonction acide carboxylique, acide phosphonique, une fonction C-SO_3H, ainsi que les phénols. Le fragment chargé de la molécule peut éventuellement être distinct du fragment chromophore de ladite molécule.

Parmi les molécules colorées visibles utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer :

Les anthocyanes : les anthocyanes font partie de la famille des polyphénols et sont responsables de la coloration des feuilles, tiges et racines de nombreuses espèces végétales comme par exemple dans le cas de la couleur violette des raisins rouges. On peut citer parmi les anthocyanes : la pélargonidine, la cyanidine, la péonidine, la

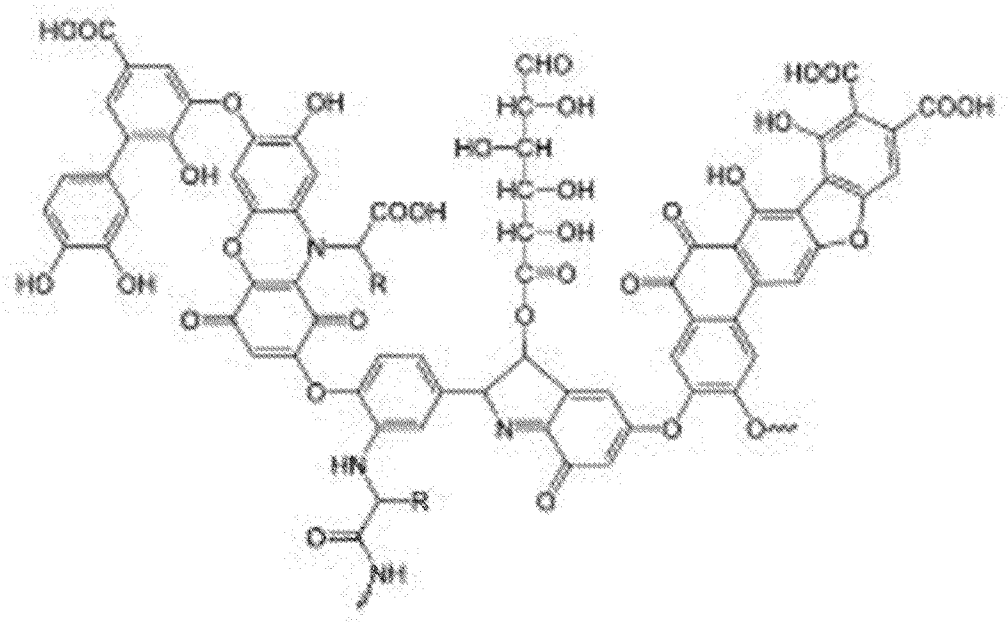
delphinidine, la pétunidine, la malvidine, l'apigénidine, la lutéolidine, la tricétinidine, la 6-hydroxypélargonidine, la 6-hydroxy cyanidine, la 6-hydroxy delphinidine, l'europinidine, la rosinidine, la capensinidine, la pulchéllidine, l'hirsutidine, la 5-méthylcyanidine, la fisétinidine.

Ces composés anthocyanes peuvent être mis en œuvre sous forme simple ou sous forme d'hétérosides qui sont la forme la plus fréquemment rencontrée dans la nature.

On peut aussi citer parmi les molécules colorées visibles utilisables dans le procédé de l'invention les mélanines (telles que eumélanine et phéomélanine) par exemple celles présentes dans l'encre de certains céphalopodes comme la seiche, et ses dérivés y compris les analogues synthétiques.

On peut encore citer les acides humiques qui sont des dérivés de polyphénols porteurs de fonctions acide carboxylique ionisables, et ionisées à certains pH. Ce sont des polymères à haut poids moléculaire, chargés négativement, résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques et liés à des acides aminés, à des peptides, et à des des polysaccharides.

Un exemple de structure de type acide humique est illustré ci-dessous :



On peut également citer parmi les molécules colorées visibles utilisables dans le procédé de l'invention : le bleu de méthylène ou chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazine-5-ylium, le cristal violet ou chlorure de tris (4-(diméthylamino)phényl)méthylium, le rouge congo ou acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique, les porphyrines, notamment la porphine, l'éosine Y ou acide bromofluorescéique, l'éosine B ou rouge impérial, l'orange thiazole ou *p*-tosylate de 1-méthyl-4-[(3-methyl-2(3*H*)-benzothiazolylidène)méthyl]quinolinium,

l'Acid black 1 (CAS 1064-48-8) et l'Acid black 2 (CAS 8005-03-6), le noir ériochrome T ou (4Z)-4-[(1-hydroxynaphthalèn-2-yl- hydrazinylidène]-7-nitro-3-oxo Y-naphtalène-1-sulfonate de sodium, le bleu patenté V (CAS 20262-76-4 et 3536-49-0).

La solution d'au moins une molécule organique chargée colorée utilisable dans le procédé de l'invention peut consister en une solution d'une molécule organique chargée colorée seule, ou d'un mélange de molécules colorées dans un solvant.

Selon une variante de l'invention, on peut prévoir d'utiliser comme solution d'au moins une molécule organique chargée colorée, un extrait, en particulier un extrait aqueux, d'une fraction végétale colorée, comme par exemple un extrait aqueux de fruits tel que le raisin, le sureau, la grenade, l'açaï, un extrait aqueux de pétales de fleurs comme par exemple les pavots, les mauves ou les pivoines, un extrait aqueux de légumes comme la betterave, un extrait aqueux d'une fraction animale colorée, comme par exemple un extrait de cochenille..., un produit dérivé de ces extraits végétaux et animaux, comme par exemple du vin qui est issu du jus de raisin par fermentation alcoolique.

Dans le cas où l'on utilise un extrait animal ou végétal coloré, la totalité des molécules organiques colorées n'est pas nécessairement adsorbée sur le phyllosilicate non gonflant. En effet, seules les molécules chargées s'adsorbent sur le phyllosilicate non gonflant.

On peut également utiliser des mélanges de molécules chargées colorées dans le domaine visible, soit à une longueur d'onde allant de 380 à 780 nm, et de molécules chargées photoluminescentes.

On entend par molécule photoluminescente une molécule qui absorbe dans le domaine ultra-violet, soit à une longueur d'onde allant de 200 à 380 nm, ou dans le visible, soit à une longueur d'onde comprise entre 380 et 780 nm, et qui ré-émet l'énergie absorbée sous forme lumineuse.

Lorsque l'on utilise un mélange de molécules photoluminescentes et de molécules colorées dans le domaine visible, avantageusement, la ou les molécules photoluminescentes sont chargées et une partie de la structure est plane ou sensiblement plane.

Parmi les molécules photoluminescentes utilisables de façon optionnelle dans le procédé de l'invention, on peut citer :

La Rhodamine B ou chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium - ou toute autre forme de Rhodamine B comme par exemple le perchlorate de Rhodamine B - , le bromure d'éthydium ou bromure de 3,8-diamino-1-éthyl-6-phénylphénanthridinium, l'iodure de propidium ou di-iodure de

3,8-diamino-5-[3-(diéthylméthylammonio)propyl]-6-phénylphénantridinium, le chlorure de 1,1'-diéthyl-2,2'-cyanine (CAS : 2402-42-8), le iodure de 1,1'-diéthyl-2,2'-dicarbocyanine (CAS : 14187-31-6).

La molécule organique colorée utilisable dans la présente invention est chargée, et la fonction ionique ou ionisable de ladite molécule peut être de nature cationique ou anionique.

Chaque molécule colorée est choisie en fonction du résultat désiré, en termes de composition chimique de la composition de phyllosilicate colorée et en particulier de la coloration attendue.

La solution (a) d'au moins une molécule organique chargée colorée utilisable dans le procédé de l'invention peut être une solution aqueuse, une solution organique ou une solution hydro-organique. Parmi les solvants organiques utilisables on peut citer le méthanol, l'éthanol, le glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Avantageusement, la solution d'au moins une molécule organique chargée colorée utilisable dans le procédé de l'invention est une solution aqueuse ou une solution hydro-organique comprenant comme solvant un mélange d'eau et d'un ou plusieurs co-solvants tels que des alcools ou des polyols, comme par exemple du méthanol, de l'éthanol, du glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Encore plus avantageusement, la solution d'au moins une molécule organique chargée colorée utilisable dans le procédé de l'invention est une solution aqueuse.

<u>Préparation de la composition de nanoparticules colorées</u>

Le procédé de l'invention comprend la mise en contact, dans un milieu solvant monophasique, d'au moins une molécule organique chargée colorée et de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm.

Selon l'invention, on entend par « milieu solvant monophasique » un solvant ou un mélange de solvants miscibles entre eux. De tels solvants ne forment qu'une seule phase et ne se séparent pas après être restés sans agitation. La miscibilité est évaluée à la température ambiante.

Avantageusement, on choisit un solvant ou un mélange de solvants dans lesquels la molécule organique chargée colorée est soluble et dans lequel les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant sont dispersibles.

Avantageusement, on choisit comme solvant un mélange d'eau et d'un ou plusieurs co-solvants tels que des alcools ou des polyols, comme par exemple du

méthanol, de l'éthanol, du glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Encore plus avantageusement, le solvant utilisé dans le procédé de l'invention est de l'eau.

Selon un premier mode de réalisation, les deux composants : la molécule organique chargée colorée et les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant, sont introduits sous forme de poudre dans un milieu solvant monophasique et dispersés sous agitation.

Selon un second mode de réalisation, la molécule organique chargée colorée est mise en œuvre sous forme d'une solution (a) dans au moins un solvant, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant sont introduites sous forme de poudre dans la solution (a). On disperse les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant dans la solution (a) sous agitation.

Selon un troisième mode de réalisation, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant sont mises en œuvre sous forme de dispersion (b) dans au moins un solvant et la molécule organique chargée colorée est introduite sous forme de poudre dans la dispersion (b).

Selon un quatrième mode de réalisation, qui est le mode de réalisation préféré, la molécule organique chargée colorée est fournie sous forme d'une solution (a) dans au moins un solvant, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant sont fournies sous forme d'une suspension (b) dans au moins un solvant, puis la solution (a) et la suspension (b) sont mises en contact.

Dans un procédé selon l'invention, la durée de l'étape (iii) pendant laquelle on met en contact la composition (b) comprenant des particules minérales phyllosilicatées avec la solution (a) comprenant au moins un composé organique colorant chargé, la concentration de chaque composé organique colorant chargé dans la solution colorante (a) et la température à laquelle a lieu cette étape, sont adaptées pour permettre une fixation du composé organique coloré chargé sur les nanoparticules phyllosilicatées et donc une coloration de la composition de nanoparticules phyllosilicatées.

Avantageusement et selon l'invention, la durée pendant laquelle on met en contact ladite composition de nanoparticules phyllosilicatées (b) avec la solution colorante (a) est suffisante pour permettre l'obtention de particules phyllosilicatées colorées. Une durée de quelques secondes peut être suffisante dans certains cas pour obtenir une bonne coloration, notamment à une température suffisante et en présence d'une concentration en composé colorant suffisante et éventuellement en soumettant le

mélange comprenant la solution colorante (a) et la composition de nanoparticules phyllosilicatées (b) aux ultrasons. Avantageusement et selon l'invention, la durée pendant laquelle on met en contact la composition de nanoparticules phyllosilicatées (b) avec une solution colorante (a), est supérieure à 2 secondes, notamment comprise entre 2 secondes et 7 jours, en particulier entre 2 secondes et 24 heures, par exemple entre 5 minutes et 1 heure.

Avantageusement, la concentration de la molécule organique colorée chargée présente dans la solution colorante (a) est choisie en tenant compte notamment de la température, de la durée de mise en contact avec la composition de nanoparticules de phyllosilicate (b), de la nature de la composition de nanoparticules de phyllosilicate (b) et de la nature de la ou des molécule(s) organique(s) colorée(s) chargée(s) utilisée(s), ladite concentration étant choisie de façon à être suffisante pour permettre l'obtention de particules minérales phyllosilicatées colorées. Pour la mise en œuvre du procédé de l'invention, on utilise avantageusement une solution (a) d'au moins une molécule organique chargée colorée de concentration allant de 0,1 mmol/L à 0,1 mol/L.

L'étape de coloration peut être réalisée à toute température à laquelle la solution colorante est à l'état liquide et permettant l'obtention de particules minérales phyllosilicatées colorées. Avantageusement et selon l'invention, cette étape de coloration a lieu à une température comprise entre 5°C et 100°C. La mise en contact qui a lieu dans cette étape d'un procédé selon l'invention peut par exemple être opérée à température ambiante (20°C à 25°C) ou encore à une température légèrement supérieure à la température ambiante, notamment entre 30°C et 90°C et par exemple entre 40°C et 70°C, en fonction de la nature des molécule(s) organique(s) colorée(s) chargée(s) utilisée(s) et des particules minérales phyllosilicatées à colorer, ainsi que de la nuance et l'intensité de la couleur souhaitée.

L'étape de coloration peut être réalisée en agitant ou non la solution colorante (a) dans laquelle est ajoutée la composition de particules minérales phyllosilicatées (b). Il est par exemple possible de n'agiter que quelques instants manuellement (par exemple à l'aide d'une tige métallique) la solution colorante au moment de l'ajout de la composition de particules minérales phyllosilicatées (b) à la solution colorante (a), puis de la laisser au repos le reste de l'étape de coloration. Avantageusement et selon l'invention, on met en contact ladite composition de particules minérales phyllosilicatées (b) comprenant des particules minérales phyllosilicatées avec la solution colorante (a) sous agitation, par exemple sous agitation magnétique à l'aide d'un agitateur magnétique. Par exemple, une vitesse d'agitation lente est généralement suffisante pour permettre une mise en contact entre la (ou les) molécule(s)

organique(s) colorante(s) chargée(s) et la composition de particules minérales phyllosilicatées (b) permettant l'obtention de particules minérales phyllosilicatées colorées.

À l'issue de cette étape (iii) de coloration du procédé selon l'invention, la composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées peut être récupérée par élimination de la phase liquide. La phase liquide peut par exemple être éliminée après décantation naturelle de la composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées ou encore par centrifugation de la suspension comprenant la composition colorée obtenue. La composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées récupérée peut ensuite être rincée de manière à éliminer les colorants ou autres composants non adsorbés sur des particules minérales phyllosilicatées. La composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées récupérée peut également être conservée et utilisée sans être rincée. Ainsi, avantageusement, dans un procédé selon l'invention, consécutivement à l'étape de coloration, on rince les particules minérales phyllosilicatées colorées obtenues à l'aide d'une solution organique ou aqueuse dénuée de composé organique coloré chargé.

À l'issue de cette étape (iii) de coloration selon l'invention, la composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées peut être conservée ou utilisée en l'état, sous forme de gel ou de suspension aqueuse ou organique ou hydro-organique, ou encore être séchée de manière à éliminer au moins en partie, le solvant, notamment l'eau, encore présent. Avantageusement, on sèche les particules minérales phyllosilicatées colorées obtenues après les étapes (i) à (iii) du procédé de l'invention, et avant ou après un éventuel rinçage. Ce séchage peut être effectué par tout moyen de séchage permettant l'élimination de ce solvant, notamment de cette phase aqueuse. Le séchage peut par exemple être opéré directement dans une étuve (par exemple à une température de l'ordre de 100°C), par atomisation, par séchage par irradiation aux micro-ondes ou encore par lyophilisation. Avantageusement et selon l'invention, on sèche la composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées à une température comprise entre 60°C et 200°C.

En particulier, une étape de séchage dans une étuve à une température de l'ordre de 100°C ou 120°C permet d'intensifier ou de nuancer de façon plus ou moins importante, selon la nature du composé organique coloré notamment, la couleur des particules minérales phyllosilicatées colorées.

En outre, il est possible de réitérer au moins une fois l'étape (iii) de coloration au cours de laquelle la composition de particules minérales phyllosilicatées (b) est mise en contact avec la solution colorante (a), soit avec une solution contenant le même

composé coloré, soit avec une solution colorante comprenant un composé organique coloré différent. De cette façon, il est possible de modifier ou de nuancer de façon plus ou moins importante la couleur d'une telle composition de manière à obtenir la coloration voulue.

Avantageusement, les nanoparticules hybrides de l'invention présentent un ratio molécule organique colorée/phyllosilicate allant de 0,001 % de carbone à 10 % de carbone, de préférence de 0,01 % de carbone à 5 % de carbone en masse de carbone rapportée à la masse de composé phyllosilicate.

Dans le cas où l'on a employé un composé organique coloré visible, la couleur d'une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées obtenue par un procédé selon l'invention peut être visible à l'œil nu sous tout type d'éclairage en lumière visible et/ou à l'aide d'un instrument de détection tel qu'un spectrocolorimètre, les particules minérales phyllosilicatées pouvant absorber une partie du spectre visible, et en réfléchir une autre.

Dans le cas où l'on a employé un composé organique coloré photoluminescent, la couleur d'une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées obtenue par un procédé selon l'invention peut être visible à l'œil nu sous un éclairage en lumière ultra-violette.

Une composition selon l'invention présente une stabilité chimique importante. En outre, de telles compositions peuvent présenter diverses couleurs, selon la nature chimique des composés organiques colorés fixés aux particules minérales phyllosilicatées. Des compositions comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées, selon l'invention, peuvent être de toutes couleurs, plus ou moins claires ou foncées et plus ou moins intenses.

Extraction de composés colorés

La capacité des nanoparticules de phyllosilicates à fixer de façon irréversible des molécules organiques colorées chargées peut également être utilisée pour extraire d'un milieu des composés colorés, notamment des composés toxiques. Il peut s'agir par exemple, des composés colorés tels que le bromure d'éthydium. Lorsque de tels composés sont dispersés dans un environnement : plan de travail, matériel de laboratoire, peau, muqueuse, il est souhaitable de les collecter en évitant une contamination plus importante. On peut alors utiliser une dispersion aqueuse de nanoparticules de phyllosilicates, que l'on met en contact avec l'environnement contaminé. Les composés organiques chargés ayant une affinité pour les phyllosilicates non gonflants, ceux-ci les fixent de façon irréversible. Le caractère

solide des nanoparticules permet une élimination plus facile, plus efficace, dans de meilleures conditions de sécurité, de ces composés organiques.

Les nanoparticules peuvent également être utilisées pour le traitement d'effluents aqueux chargés de colorants, comme par exemple des effluents des industries chimiques, des industries textiles, des industries du cuir.

Dans le cas où un individu ou un animal aurait absorbé un composé organique chargé coloré, notamment toxique, l'absorption par cet individu ou cet animal d'une dispersion aqueuse de nanoparticules de phyllosilicates peut permettre de neutraliser in vivo ces molécules toxiques.

Parmi les molécules organiques chargées concernées par cette application on peut citer notamment le bromure d'éthydium.

Figures :

Figure 1 : Diffractogrammes des rayons X de talc nanométrique (----) et d'un produit hybride préparé suivant le protocole de l'exemple 1 (trait continu). L'intensité est représentée en ordonnées en fonction de la distance, exprimée en Angstrom, en abscisses.

Figure 2 : Granulométrie du talc synthétique (échantillon 1 - ■) lors de l'ajout de vin rouge (échantillon 2 - ▲). La granulométrie (en nm) figure en ordonnées en fonction des numéros d'échantillons en abscisses.

Figure 3 : Spectre RMN ^{1}H du talc synthétique (gris foncé) et de l'hybride "talc synthétique - vin rouge" (gris clair). L'intensité normalisée est représentée en ordonnées. On note les pics d'eau physisorbée à 4,70 ppm et 4,43 ppm, les fonctions silanols à 2,05 ppm et les H structuraux à 0,69 ppm et 0,88 ppm.

Figure 4 : Vue schématique d'un dispositif permettant de mettre en œuvre un procédé de préparation d'un phyllosilicate de synthèse dans lequel le traitement solvothermal est réalisé en continu.

Partie expérimentale :

I- Matériel et méthodes

I.A. Matériel

- Cristal violet : disponible commercialement auprès de la société Aldrich sous la référence C6158-50G

- Vert malachite : disponible commercialement auprès de la société Aldrich sous la référence M9015-25G

- Vin rouge : disponible commercialement auprès de la société « Domaine Py » sous la référence « Merlot vieilles vignes », bouteille de 75 cl cuvée 2014.

- Talc naturel : il provient de la carrière Trimouns à Luzenac dans les Pyrénées ariégeoises. Il a été ramassé manuellement, par sélection sur place de la meilleure qualité possible de minerai, du point de vue de la pureté minéralogique (≥ 99 % de talc).

- Talc nanométrique de synthèse : il a été fabriqué suivant le protocole décrit à l'exemple 1 de la demande WO2013/004979.

- Kaolinite nanométrique de synthèse :

On prépare une solution de nitrate d'aluminium avec 37,51 g (0,1 mole) de nitrate d'aluminium nonahydrate dans 200 mL d'eau pure.

On prépare également une solution de métasilicate de potassium à partir de 29,67 g d'une solution aqueuse de métasilicate de potassium (K_2SiO_3) présentant un extrait sec de 52 % (soit 0,1 mole de métasilicate de potassium), de 100 mL de potasse (KOH) à 1 M et de 200 mL d'eau pure.

La première solution de nitrate d'aluminium est ajoutée sous agitation à la solution de métasilicate de potassium et un précipité blanc se forme instantanément.

On agite la suspension obtenue pendant 5 minutes. On réalise ensuite trois cycles de lavage avec de l'eau distillée et de centrifugation à 8000 tr/min pendant 10 minutes à chaque nouvelle centrifugation. Ces lavages successifs avec élimination de la solution surnageante après chaque centrifugation permettent d'éliminer le nitrate de potassium formé au cours de la réaction de précipitation du gel précurseur. On soumet ensuite le gel précurseur placé dans un réacteur en titane clos disposé dans un four à un traitement hydrothermal à une température de 300°C pendant 24 heures sous la pression de vapeur saturante de l'eau dans le réacteur. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, le réacteur est ouvert et la suspension obtenue est centrifugée. Après centrifugation, on récupère une composition comprenant des particules de composé de formule $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. La composition de particules récupérées après centrifugation est séchée à l'étuve (120°C, 12 heures) puis broyée au mortier. La composition obtenue se présente sous la forme d'une poudre de couleur blanche.

Le diffractogramme des rayons X de cette composition présente les raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance de 7,15 Å ;
- un plan (020) situé à une distance de 4,46 Å ;
- un plan (110) situé à une distance de 4,37 Å ;
- un plan (111) situé à une distance de 4,16 Å ;
- un plan (021) situé à une distance de 3,80 Å ;
- un plan (002) situé à une distance de 3,56 Å ;

- un plan (130) et un plan (201) situés à une distance de 2,56 Å ;
- un plan (131) et un plan (200) situés à une distance de 2,50 Å ;
- un plan (202) et un plan (131) situés à une distance de 2,33 Å ;
- un plan (060), un plan (331) et un plan (331) situés à une distance de 1,49 Å.

Le spectre en moyen infrarouge de la composition de kaolinite synthétique obtenue présente quatre bandes de vibration à 3620 cm^{-1}, à 3651 cm^{-1}, à 3667 cm^{-1} et à 3693 cm^{-1} représentatives des vibrations d'élongation des groupements hydroxyle (-OH) de la kaolinite synthétique.

- Mica nanométrique de synthèse :

On prépare 300 mL d'une solution aqueuse de sulfate de magnésium (33,27 g soit 0,135 mole) et d'acide sulfurique (120 g d'une solution à 0,5 M).

On prépare ensuite une solution de métasilicate de potassium en diluant 59,35 g (soit 0,2 mole) d'une solution aqueuse de métasilicate de potassium (K_2SiO_3) à 52 % d'extrait sec dans 150 mL d'eau déminéralisée. Cette solution de métasilicate de potassium est ajoutée à la solution précédente et un précipité blanc se forme instantanément.

On agite la suspension obtenue pendant 5 minutes. On réalise ensuite trois cycles de lavage avec de l'eau distillée et de centrifugation à 8000 tours/min pendant 10 minutes à chaque nouvelle centrifugation. Ces lavages successifs avec élimination de la solution surnageante après chaque centrifugation permettent d'éliminer le sulfate de potassium formé au cours de la réaction de précipitation du gel précurseur. Enfin, le précipité blanc récupéré est mis en suspension dans de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume final de 500 ml et soumis aux ultrasons sous agitation magnétique pendant 10 minutes jusqu'à obtention d'une suspension homogène, de couleur blanche, de gel précurseur.

On ajoute ensuite au gel précurseur 988 mg de potasse KOH hydratée (contenant 85 % de potasse et 15 % d'eau, soit 0,015 mole de potasse pure ajoutée) préalablement diluée dans 30 mL d'eau déminéralisée, et on agite magnétiquement la suspension obtenue pendant 5 minutes à la température ambiante (22,5°C).

On soumet ensuite le gel précurseur placé dans un réacteur en titane clos disposé dans un four à un traitement hydrothermal à une température de 300°C pendant 24 heures sous la pression de vapeur saturante de l'eau dans le réacteur.

Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, le réacteur est ouvert et la suspension obtenue est centrifugée. Après centrifugation, on récupère une composition comprenant au moins 80 % en poids de particules de composé de formule $K_{0,3}\,Si_4\,Mg_{2,7}\,O_{10}\,(OH)_2$.

La composition de particules récupérées après centrifugation est séchée à l'étuve pendant 12 heures à 120°C puis broyée dans un mortier. La composition obtenue se présente sous la forme d'une poudre de couleur blanche.

Le diffractogramme des rayons X de la composition de particules de composé de formule $K_{0,3}$ Si_4 $Mg_{2,7}$ O_{10} $(OH)_2$, ainsi obtenue présente les raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance de 10,15 Å ;
- un plan (002) situé à une distance de 5,03 Å ;
- un plan (020) situé à une distance de 4,53 Å ;
- des plans (003) et (022) situés à une distance de 3,34 Å ;
- un plan (131) situé à une distance de 2,60 Å ;
- un plan (005) situé à une distance de 2,01 Å ;
- un plan (060) situé à une distance de 1,52 Å.

On soumet ensuite la composition à un traitement thermique anhydre à 550°C dans un four pendant 5 heures. La composition obtenue après le traitement thermique anhydre reste blanche.

Le diffractogramme des rayons X de la composition de particules de composé de formule $K_{0,3}$ Si_4 $Mg_{2,7}$ O_{10} $(OH)_2$ obtenue après un traitement thermique anhydre à 550°C présente, après le traitement thermique anhydre, les raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance de 10,24 Å ;
- un plan (002) situé à une distance de 5,02 Å ;
- un plan (020) situé à une distance de 4,56 Å ;
- des plans (003) et (022) situés à une distance de 3,37 Å ;
- un plan $(13\bar{1})$ situé à une distance de 2,60 Å ;
- un plan (005) situé à une distance de 2,02 Å ;
- un plan (060) situé à une distance de 1,52 Å.

I.B. Méthodes

I.B.1. Synthèses

Exemple 1 : Synthèse de la composition de nanomatériau hybride à base de talc de synthèse et de vin rouge :

40 millilitres de vin rouge sont ajoutés à température ambiante à une suspension de 1 g de nanotalc dans 100 mL d'eau pure. La suspension rose est agitée sous sonication pendant 5 minutes puis centrifugée à 14000 tr/min pendant 20 min. On note que le surnageant est légèrement coloré ce qui traduit l'adsorption partielle des

colorants du vin sur le minéral. Le culot est constitué d'une pâte de couleur rose. Cette pâte peut être séchée sous étuve (60°C pendant 12h) ou par lyophylisation ou toute autre technique de séchage.

Exemple 2 : Synthèse de la composition de nanomatériau hybride à base de kaolinite de synthèse et de vin rouge :

On a appliqué le même protocole qu'à l'exemple 1, en utilisant la kaolinite de synthèse dont la préparation est détaillée ci-dessus.

Exemple 3 : Synthèse de la composition de nanomatériau hybride à base de mica de synthèse et de vin rouge :

On a appliqué le même protocole qu'à l'exemple 1, en utilisant le mica de synthèse dont la préparation est détaillée ci-dessus.

I.B.2. Tests

Caractérisation – test n°1 : Test d'adsorption :

a) Protocole général

Afin de mettre en évidence le fort pouvoir adsorbant des minéraux de synthèse ainsi que le mode d'interaction des molécules organiques avec le talc, différents tests d'adsorption ont été réalisés. Dans un bécher, on mélange un minéral sous forme de suspension aqueuse avec un colorant dissous dans un solvant. Si nécessaire, on ajoute de l'eau pour que le mélange soit suffisamment liquide. Le tout est ensuite été agité et passé sous ultrasons jusqu'à ce que le mélange soit homogène et sans agglomérat visible. L'ultime étape consiste à centrifuger le mélange à 9000 tours/min pendant environ 20 minutes. A l'issue de cela, le minéral se retrouve plaqué au fond du pot surmonté du surnageant. De ce fait, si le minéral a totalement adsorbé le colorant, il se trouve coloré au fond du pot et le surnageant est incolore et limpide. Au contraire, s'il n'a pas adsorbé le colorant, le minéral garde sa couleur initiale et le surnageant est coloré. Si à la fin de cette première centrifugation le surnageant est coloré et que le minéral l'est aussi, cela signifie que le minéral n'a pas adsorbé la totalité du colorant. Le surnageant est alors remplacé par de l'eau désionisée dans le pot pour une seconde centrifugation. Cette opération permet de voir si l'adsorption est forte ou si le minéral rejette le colorant (leaching). Cette étape de remise en centrifugation est réalisée autant de fois que nécessaire.

b) Test de comparaison du pouvoir adsorbant du talc naturel et synthétique

Tout d'abord, des tests d'adsorption ont été réalisés pour comparer le pouvoir adsorbant du talc de synthèse avec celui du talc naturel. Pour cela, différents colorants organiques ont été choisi, à savoir le cristal violet, le vert malachite, le vin rouge. Ces derniers ont été mis en contact avec du talc synthétique ou du talc naturel dans un même rapport « quantité de colorant/quantité de minéral » pour une meilleure comparaison des résultats. A l'issue de la centrifugation, la couleur des minéraux et du surnageant sont comparées pour évaluer le pouvoir adsorbant du minéral.

Ces colorants ont été choisis car ils présentent tous une charge positive ou négative en surface.

Différents tests ayant été réalisés avec des colorants non chargés (β-carotène, curcumine, non rapportés ici) ont montrés des résultats négatifs dans le test d'adsorption sur le talc de synthèse.

Caractérisation – Tests N°2 : Méthodes de caractérisation

a) Diffraction des rayons X

Les analyses DRX ont été réalisées sur un appareil de type D2 Phaser de la société Bruker, avec une longueur d'onde de 1,54060 (λ_{Cu}), sur un domaine d'angle de diffraction allant de 0 à 80 °2θ. Par ailleurs, l'étude des diffractogrammes a permis de déterminer le domaine de cohérence du minéral, c'est-à-dire le nombre de feuillets TOT empilés selon l'axe c* sans défaut majeur. Ce domaine de cohérence a été calculé grâce à la formule de Scherrer :

$L = \frac{0{,}91\ x\ \lambda}{B\ x \cos(\theta)}$ où L correspond à la taille du domaine cohérent (Å), λ à la longueur d'onde du rayonnement, B à la largeur du pic à mi-hauteur (rad) et θ l'angle de la raie de diffraction.

b) Granulométrie

Les mesures de granulométrie du talc synthétique ont été réalisées avec un granulomètre Vasco-2 de Cordouan Technologies, spécifique pour la détection de nanoparticules. Les résultats d'analyse correspondent à une étude statistique comprenant 20 mesures avec un temps d'acquisition d'une minute par mesure.

c) Résonance Magnétique Nucléaire du ^1H

Une analyse RMN ^1H a été réalisée au moyen d'un spectromètre Bruker Avance 400 équipé d'une sonde 4 mm opérant à 399,60 MHz pour le proton ^1H.

f) Analyseur de carbone

Enfin, un analyseur de carbone a été utilisé afin de mesurer la quantité de carbone qui s'est adsorbée sur les nanoparticules de talc synthétique lors des tests

d'adsorption (pour un même rapport « quantité de colorant/quantité de minéral »). Les mesures ont été réalisées sur un appareil HORIBA – Carbon/Sulfur analyzer du modèle EMIA – 320V. L'échantillon est disposé dans un creuset qui est mis à chauffer pendant 110 secondes dans un four avec une rampe de température de 0 à 1500°C. Lors de ce chauffage, l'échantillon est vaporisé et se transforme en gaz (dont le CO_2). Un détecteur infrarouge mesure alors le pourcentage de carbone provenant de l'échantillon. Lors de la manipulation, le standard NCS HC16024 contenant 3,59 % de C a été passé en entrée et en sortie d'analyse afin de valider les résultats.

I.B. Résultats

I.B.1. Résultats des tests d'adsorption

a) Pouvoir adsorbant du talc de synthèse

Les résultats des tests d'adsorption du talc naturel et du talc synthétique sont les suivants : Dans tous les cas, on remarque qu'après le passage à la centrifugeuse, le mélange qui était homogène et coloré dans son ensemble présente deux phases distinctes : un précipité de talc coloré au fond du pot et un surnageant plus ou moins coloré. Dans le cas du talc naturel, le surnageant est à chaque fois un peu coloré ce qui signifie que le minéral n'a pas totalement adsorbé le colorant. Au contraire, dans le cas du talc synthétique, le surnageant est à chaque fois parfaitement incolore et limpide ce qui signifie que le minéral a complètement adsorbé le colorant. Une exception provient du test au vin où le talc synthétique n'adsorbe pas l'intégralité des composés mais seulement une partie des colorants du vin.

I.B.2. Caractérisation de l'interaction « Talc synthétique – vin rouge »

a) DRX

En présence de vin rouge, la raie (001) du talc se décale vers les petits angles, marquant ainsi une augmentation de la distance inter-réticulaire entre les feuillets (figure 1). Il semblerait donc que les colorants rouges du vin (anthocyanes) s'adsorbent également sur les surfaces basales du talc.

b) Granulométrie

Suite à l'adsorption des anthocyanes du vin rouge, les deux populations de particules de talc qui avaient une taille moyenne de 45 nm et 259 nm voient leur taille augmenter à 65 nm et 543 nm (figure 2) du fait d'une probable agglomération des particules due à l'interaction des anthocyanes entre-elles.

c) RMN

Les résultats RMN du ^{1}H sur l'hybride « talc synthétique – vin rouge » (figure 3) montrent qu'en présence d'anthocyanes dans le système, le spectre RMN ne présente pas le pic caractéristique des fonctions silanols Si – OH centré à 2,05 ppm. Cela indiquerait que le colorant a interagi avec ces fonctions ce qui a modifié l'environnement chimique autour de l'atome d'hydrogène.

d) Analyse du Carbone

Enfin, une analyse de carbone a été réalisée afin de comparer la quantité de colorant qui a été adsorbée entre le talc synthétique et le talc naturel lors des tests d'adsorption. Les résultats d'analyse ont été validés par le standard NCS HC16024 contenant 3,59 %. Le tableau 1 ci-dessous montre les résultats obtenus.

	Talc naturel + vin	Talc synthétique + vin	NCS HC16024 « entrée »	NCS HC16024 « sortie »
% C	0,8304	4,3028	3,61	3,55

Tableau 1

Ces résultats montrent que le talc synthétique a adsorbé environ 5 fois plus de colorants que le talc naturel. Cette analyse met donc bien en avant le fort pouvoir d'adsorption du minéral de synthèse.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition hybride organique/inorganique comprenant des nanoparticules minérales fonctionnalisées par au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées colorées, ce procédé comprenant au moins la mise en contact, dans un milieu solvant monophasique, d'au moins une molécule organique chargée colorée et de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm.

2. Procédé selon la revendication 1, qui comprend au moins les étapes suivantes :

(i) Fourniture d'une solution (a) d'au moins une molécule organique chargée colorée dans au moins un solvant,

(ii) Fourniture d'une suspension (b) de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant dans au moins un solvant,

(iii) Mise en contact de la solution (a) et de la suspension (b),

les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm.

3. Procédé selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, qui comprend en outre les étapes suivantes :

- Elimination de la phase solvant,
- Récupération des nanoparticules.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les phyllosilicates non gonflants répondent à l'une des formules chimiques suivantes :

■ $(Si_xGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$, (I) dans laquelle :

- x est un nombre réel de l'intervalle [0 ;1],
- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} yi = 1$,

ou

■ $(Al_{y'}M'_{(1-y')})_2(Si_{x'}Ge_{(1-x')})_2O_5(OH)_4$, (II) dans laquelle :

- M' désigne au moins un métal trivalent choisi dans le groupe formé du gallium et des terres rares,
- y' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- x' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

ou

■ $At(Six''Ge_{(1-x'')})_4M''_kO_{10}(OH)_2$, (III) dans laquelle :

- A désigne au moins un cation monovalent d'un élément métallique ayant pour formule $Li_{w1}Na_{w2}K_{w3}Rb_{w4}Cs_{w5}$, chaque wi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ;1] tel que $\sum_{i-1}^{5} wi = 1$.

- x'' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M'' désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice ji représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} ji = 1$,

- k est un nombre réel de l'intervalle [2,50 ; 2,85],

- t+2k est un nombre réel de l'intervalle [5,3 ; 6,0]

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires :

■ de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $Si_4M_3O_{10}(OH)_2$, plus particulièrement de formule chimique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$,

ou

■ de type phyllosilicate 1:1 et de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$,

ou

■ de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $K\ Si_4\ Mg_{2,5}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIId) ou $K_{0,8}\ Si_4\ Mg_{2,6}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIIf).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la molécule organique colorée est choisie parmi :

● les polyphénols, en particulier les anthocyanes, tels que la pélargonidine, la cyanidine, la péonidine, la delphinidine, la pétunidine, la malvidine, l'apigénidine, la lutéolidine, la tricétinidine, la 6-hydroxypélargonidine, la 6-hydroxy cyanidine, la 6-hydroxy delphinidine, l'europinidine, la rosinidine, la capensinidine, la pulchéllidine, l'hirsutidine, la 5-méthylcyanidine, la fisétinidine, les mélanines (telles que eumélanine et phéomélanine) et leurs dérivés, y compris synthétiques, les acides humiques,

● le bleu de méthylène ou chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazine-5-ylium, le cristal violet ou chlorure de tris (4-(diméthylamino)phényl)méthylium, le rouge congo ou acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique, les porphyrines, notamment la porphine, l'éosine Y ou acide bromofluorescéique, l'éosine B ou rouge impérial, l'orange thiazole ou *p*-tosylate de 1-méthyl-4-[(3-methyl-2(3*H*)-

benzothiazolylidène)méthyl]quinolinium, l'Acid black 1 (CAS 1064-48-8) et l'Acid black 2 (CAS 8005-03-6), le noir ériochrome T ou (4Z)-4-[(1-hydroxynaphthalén-2-yl- hydrazinylidène]-7-nitro-3-oxo Y-naphtalène-1-sulfonate de sodium, le bleu patenté V (CAS 20262-76-4 et 3536-49-0),

- un extrait aqueux d'une fraction végétale colorée, comme par exemple un extrait aqueux de raisin, de sureau, de grenade, d'açaï, de pétales de pavots, de mauves, de pivoines ou de betterave,
- un extrait aqueux d'une fraction animale colorée, comme par exemple un extrait de cochenille,
- un produit dérivé de ces extraits végétaux et animaux, comme par exemple du vin,
- les mélanges de ces composés

7. Composition de nanoparticules hybrides comprenant au moins un phyllosilicate non gonflant et au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées colorées, ladite molécule organique étant adsorbée sur le phyllosilicate, cette composition étant susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle le ratio molécule organique colorée/phyllosilicate est de 0.001 % de carbone à 10 % de carbone, de préférence de 0.01 % de carbone à 5 % de carbone, en masse de carbone rapportée à la masse de phyllosilicate.

9. Utilisation de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant, ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm, pour extraire d'un environnement une molécule organique chargée colorée, étant entendu que lorsque ledit environnement est un tissu biologique, il s'agit d'un tissu biologique isolé ou cultivé.

10. Nanoparticules de phyllosilicate non gonflant, ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm, pour leur utilisation médicale pour extraire une molécule organique chargée colorée d'un individu ou d'un animal contaminé par une telle molécule.

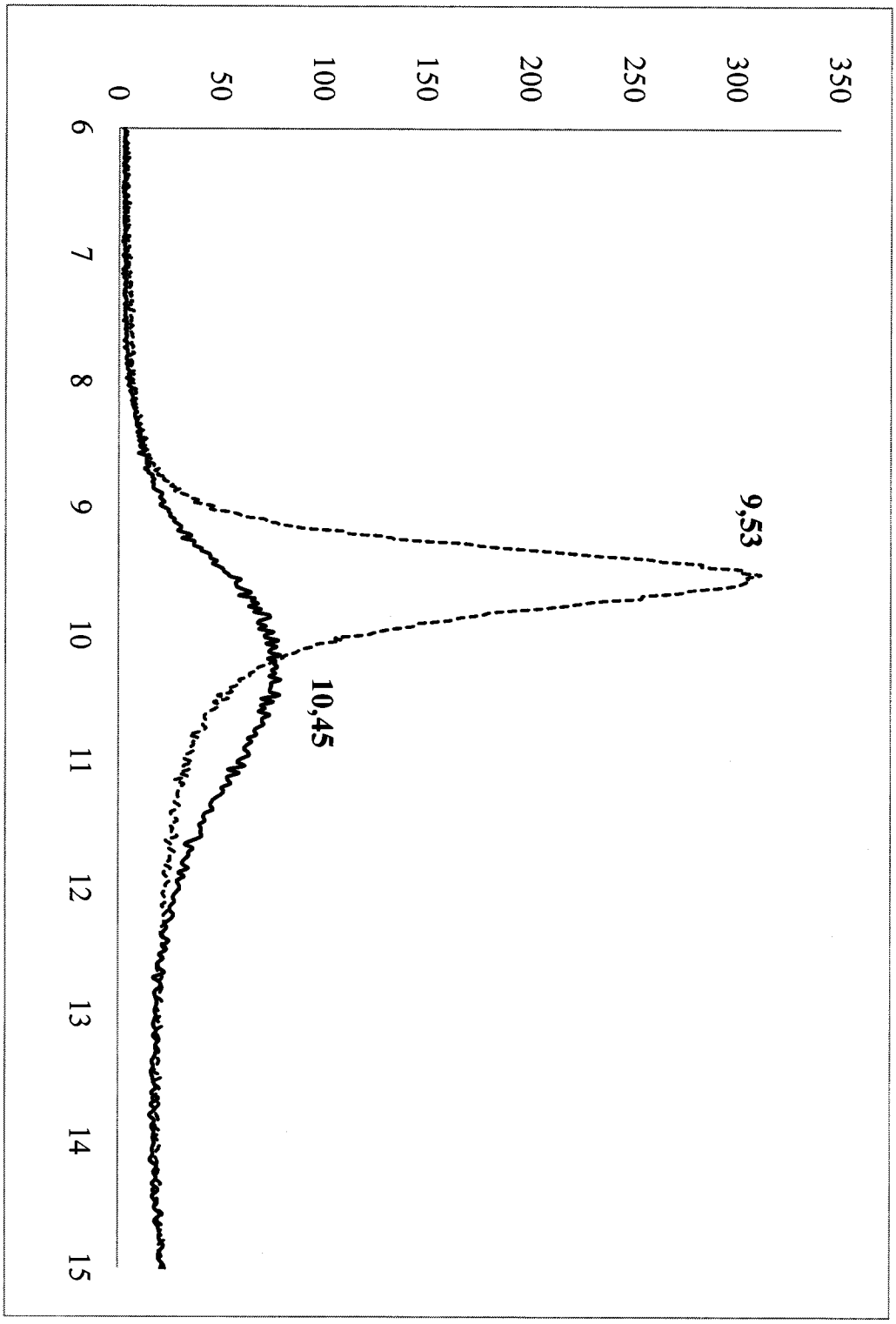


Figure 1

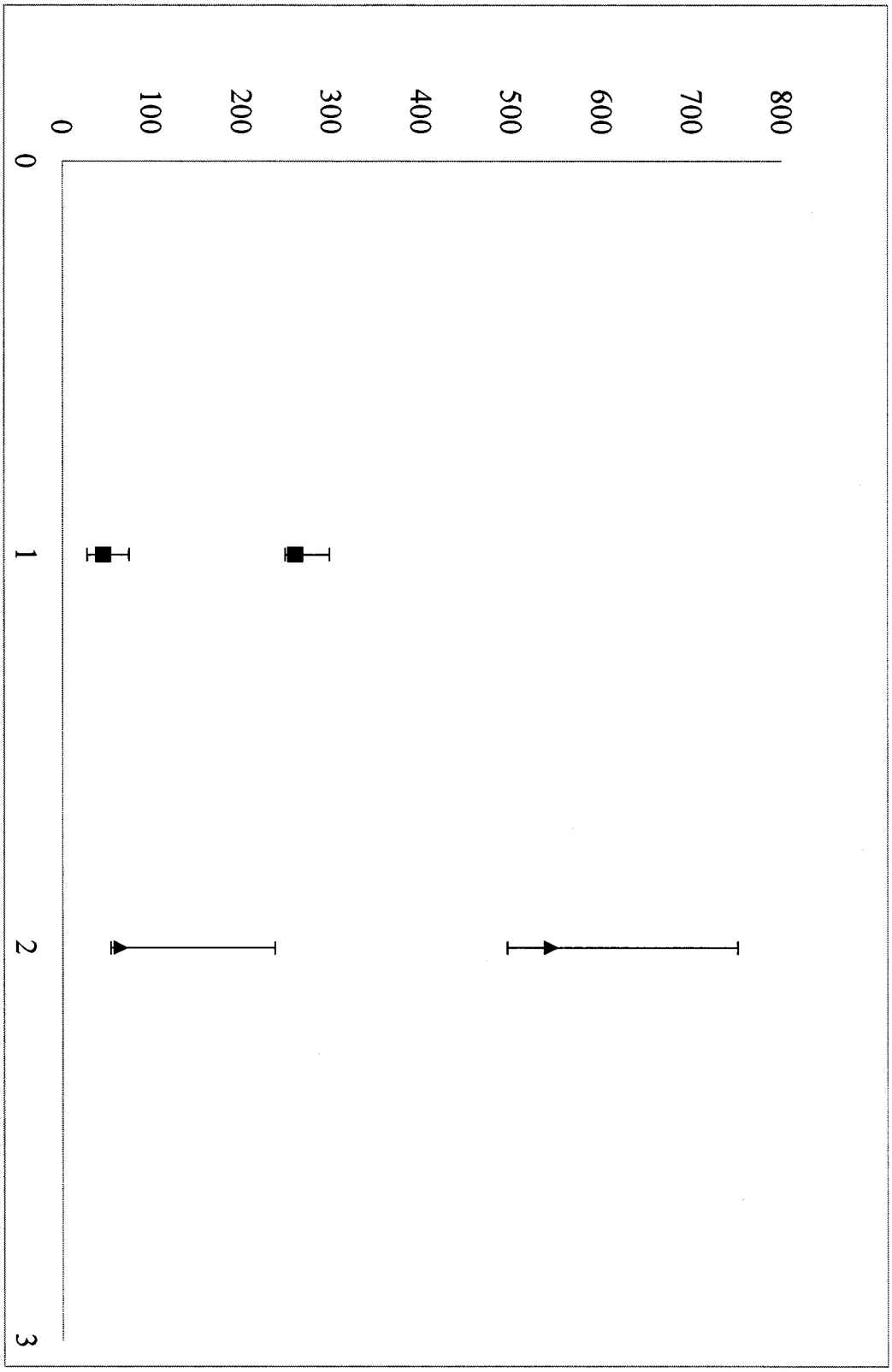


Figure 2

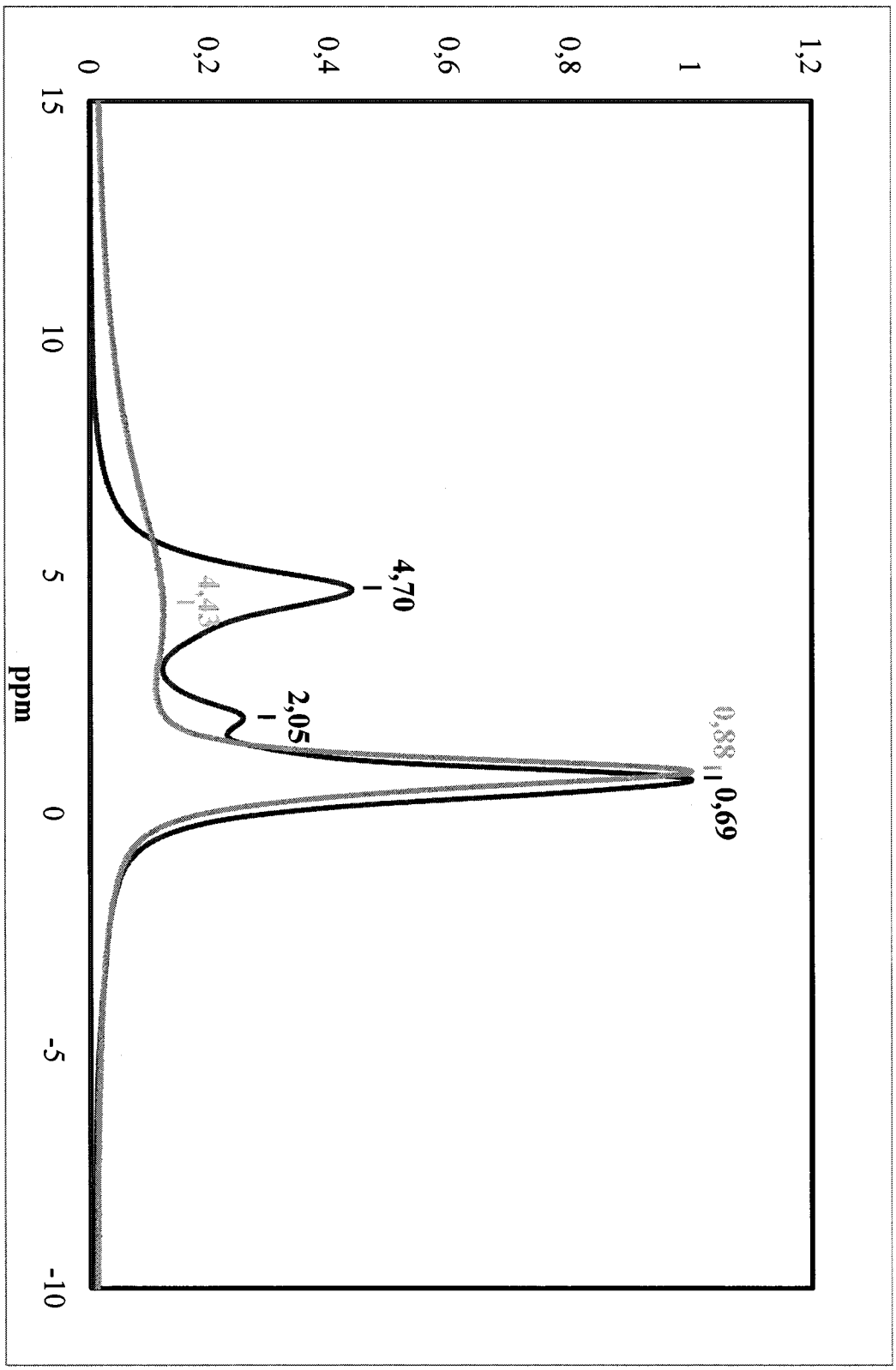


Figure 3

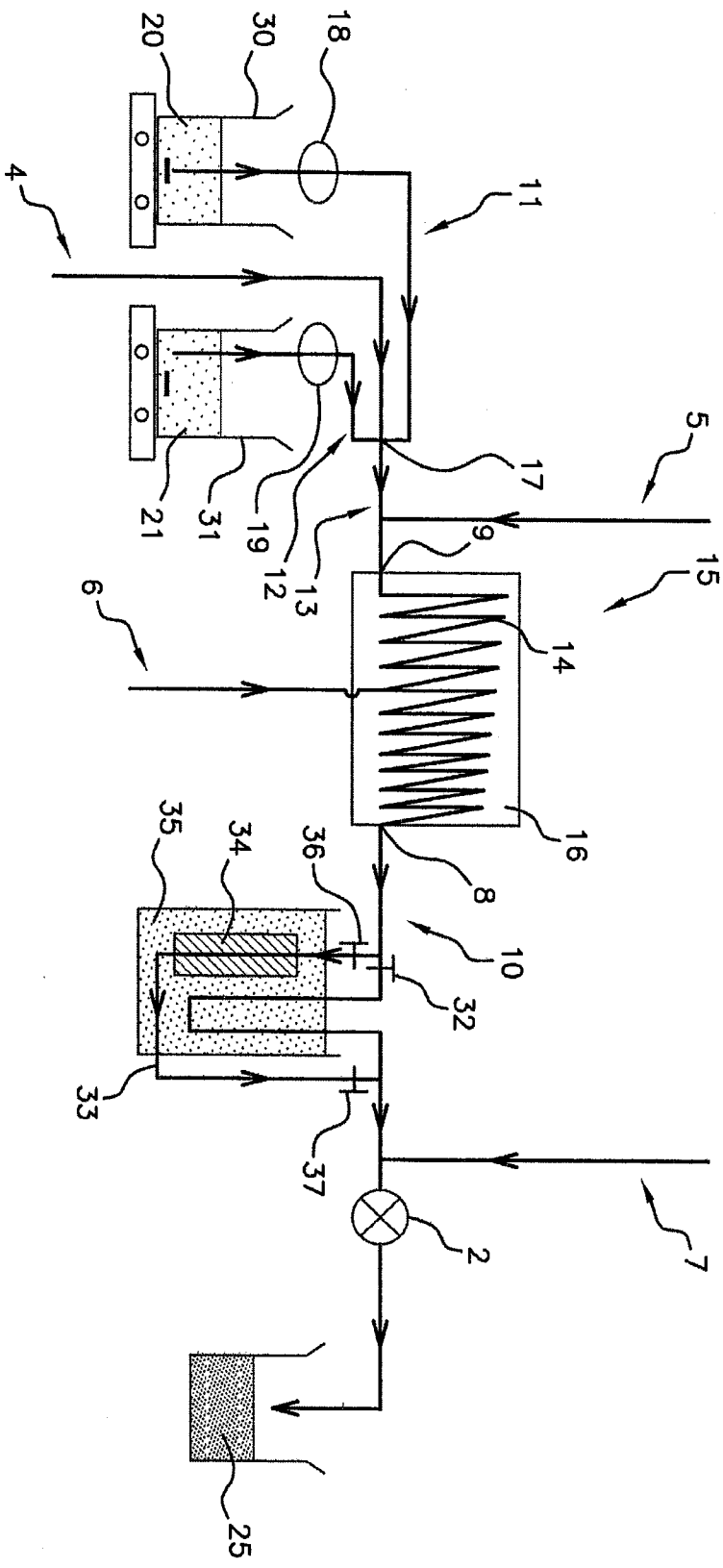


Figure 4

ANNEXE 3

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 062 073**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **17 50612**

(51) Int Cl[8] : ***B 01 J 13/00*** *(2017.01), C 09 K 11/08, 11/06, B 82 Y 40/00, 5/00, G 01 N 33/53*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 25.01.17.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 27.07.18 Bulletin 18/30.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

( ) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public* — FR et *UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III Etablissement public* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** MARTIN FRANCOIS, LE ROUX CHRISTOPHE, MICOUD PIERRE, FERY-FORGUES SUZANNE, AYMONIER CYRIL et POIRIER MATHILDE.

(73) **Titulaire(s) :** CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public, UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III Etablissement public.

(74) **Mandataire(s) :** CABINET LAVOIX Société par actions simplifiée.

(54) MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES PHOTOLUMINESCENTS ET PROCEDE POUR LEUR PREPARATION.

(57) Procédé de préparation d'une composition hybride organique/inorganique comprenant des nanoparticules minérales fonctionnalisées par au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes, ce procédé comprenant la mise en contact, dans un milieu solvant monophasique, d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente et de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm.

Composition de nanoparticules photoluminescentes hybrides organiques/inorganiques obtenues par ce procédé.

FR 3 062 073 - A1

MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES PHOTOLUMINESCENTS ET PROCÉDÉ POUR LEUR PRÉPARATION

La présente invention concerne des charges minérales nanométriques synthétiques de type phyllosilicates (silicates lamellaires) non gonflants telles que par exemple talc, mica, kaolinite, sur lesquelles sont adsorbés des composés organiques chargés, photoluminescents. L'invention concerne également un procédé pour la préparation de ces charges et leurs utilisations.

Etat de la technique antérieure

Les composés organiques colorés dans le visible ou les composés photoluminescents (composés fluorescents ou phosphorescents qui absorbent de la lumière UV ou visible puis ré-émettent cette énergie sous forme lumineuse) sont connus pour de nombreuses applications, notamment pour le marquage et la détection des matériaux auxquels ils sont associés. Il peut s'agir de matériaux tels que des polymères, des particules minérales, des verres etc.... Des applications de tels matériaux sont également connues dans les domaines de la catalyse ou de la papeterie.

Toutefois, certains composés organiques photoluminescents peuvent être dégradés dans les conditions dans lesquelles ils sont mis en œuvre et leurs propriétés s'en trouvent réduites. Le marquage par des composés photoluminescents nécessite habituellement la formation d'une liaison covalente entre le composé à marquer et la molécule organique photoluminescente. Une telle étape est souvent compliquée et coûteuse, elle est susceptible de modifier le comportement de la particule marquée.

Si certains talcs naturels (stéatites) présentent des couleurs variées telles que rose, gris ou vert, lorsqu'ils sont en forme de blocs tels qu'obtenus directement après extraction, leur broyage en fines particules (entre 2 et 200 µm) conduit irrémédiablement à l'obtention de poudres de couleur blanche à grisâtre, la couleur du talc naturel étant uniquement due à des agencements spécifiques des particules de talc les unes par rapport aux autres. Le broyage de tels talcs naturels conduit donc irrémédiablement à une perte de la coloration éventuellement rosée ou verdâtre naturelle initiale du talc.

Les particules minérales fonctionnalisées par au moins un groupement organique ou « particules hybrides organiques-inorganiques » présentent un intérêt croissant dans divers domaines de la chimie, de par leur capacité à combiner certains avantages des composés organiques et des composés inorganiques. La création d'interactions fortes entre des composés organiques et inorganiques permet une immobilisation durable d'espèces organiques sur des composés inorganiques, procurant aux espèces organiques l'ordre structural des composés inorganiques.

Il est connu de WO2014/049250 d'associer des particules minérales silicatées et des molécules colorantes pour donner des particules silicatées colorées. Les molécules colorantes mises en œuvre dans ce document sont des cations métalliques. Les sels métalliques de métaux de transition adsorbés sur des phyllosilicates nanométriques confèrent à ceux-ci une coloration, mais de plus faible intensité qu'avec les colorants organiques.

Les sels métalliques ont un comportement différent des molécules organiques, leurs propriétés respectives n'étant pas extrapolables d'une famille de composés à l'autre. Par exemple, on n'observe pratiquement aucune adsorption de sels métalliques sur des phyllosilicates de taille micronique, tandis que les molécules organiques colorées chargées peuvent s'adsorber partiellement sur des phyllosilicates de taille micronique. Toutefois, les inventeurs ont constaté de façon surprenante une adsorption beaucoup plus importante des molécules organiques photoluminescentes chargées sur des phyllosilicates nanométriques comparativement à des phyllosilicates micrométriques.

On connaît de WO2014/207397 un procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales fonctionnalisées, dans lequel on met en contact une composition phyllosilicatée comprenant des particules minérales appartenant à la famille des silicates lamellaires, avec une solution comprenant un agent de fonctionnalisation hydrosoluble choisi dans le groupe formé des oxysilanes et des oxygermanes présentant au moins un groupement organique. Ce procédé requiert une étape de fonctionnalisation du groupement organique par un oxysilane et/ou un oxygermane. Les matériaux hybrides organiques-inorganiques ainsi obtenus ne permettent pas d'atteindre des taux de greffage satisfaisants.

Comme autre alternative à la préparation d'hybrides organiques-inorganiques, on connait également des méthodes de synthèse directe de tels matériaux par voie sol-gel. Cependant, ces matériaux présentent des propriétés cristallines très faibles et des propriétés structurales très éloignées de celles des phyllosilicates naturels ou synthétiques non hybrides. En outre, ces synthèses par voie sol-gel ne peuvent en général pas être réalisées en milieu aqueux.

On connaît par le document WO2014/202920 un procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales silico/germano-métalliques fonctionnalisées par au moins un groupement organique dans lequel on réalise un traitement hydrothermal d'un hydrogel précurseur des particules minérales silico/germano-métalliques. Le procédé se caractérise en ce que l'on utilise un hydrogel comprenant des particules silico/germano-métalliques fonctionnalisées par au moins un groupement organique.

On connaît de l'art antérieur V.M. Martinez, Langmuir 2004, 20, 5709-5717, des matériaux hybrides à base d'argile et de Rhodamine 6G. A la différence de l'invention, les argiles utilisées sont des matériaux gonflants. L'intercalation de Rhodamine 6G ou d'autres colorants dans une argile gonflante se produit par un mécanisme d'échange cationique entre le ou les cation(s) interfoliaire(s) hydraté(s) de l'argile gonflante et la molécule organique. Les phyllosilicates non gonflants sont caractérisés soit par un espace interfoliaire sans cation (cas par exemple du talc ou des kaolinites), soit par la présence dans l'espace interfoliaire de cations non hydratés (par exemple dans le cas des micas). À la différence des argiles gonflantes, il n'est donc pas possible d'intercaler par échange cationique des molécules chargées dans l'espace interfoliaire des phyllosilicates non gonflants.

On connait de WO2016/083404 des compositions comprenant un nanotalc de synthèse et des actifs cosmétiques, comme par exemple des filtres UV. On connait de WO2016/083418 des compositions comprenant un nanotalc de synthèse et des actifs cosmétiques de type électrolytes ou polyélectrolytes. Toutefois, ces actifs ne sont pas des molécules photoluminescentes. Par ailleurs ces documents ne mentionnent pas la capacité des molécules photoluminescentes chargées à s'adsorber de façon irréversible sur un nanotalc de synthèse.

Le document Rahman A. et al., Water and Environnement Journal 29 (2015) 375-382 décrit l'utilisation de particules d'argile naturelle ou de synthèse pour retirer des colorants anioniques d'un milieu. L'application visée est la dépollution des effluents des industries textiles. Les matériaux utilisés sont micrométriques et présentent une faible cristallinité.

L'invention vise à proposer un procédé permettant de préparer, de façon simple et rapide, une composition comprenant des particules minérales silicatées présentant des propriétés de photoluminescence.

L'invention vise également à proposer un procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées, les particules présentant des propriétés de photoluminescence non seulement modulables selon la nuance et l'intensité de la couleur voulues mais également durables et stables dans le temps, à partir d'une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées déjà synthétisées.

Une telle composition capable de faire office à la fois de charge minérale fonctionnelle et de pigment photoluminescent, présente un intérêt majeur dans de nombreux domaines, tels que celui des azurants optiques, de la biologie, des cosmétiques ou encore des charges minérales pour les peintures, des polymères, des matériaux optiques, du marquage biologique, ainsi que les encres. On peut également

employer de telles compositions comme charge dans la composition de la pâte à papier.

L'invention vise à proposer un tel procédé dont la mise en œuvre est simple et rapide, et est compatible avec les contraintes d'une exploitation industrielle.

L'invention a aussi pour objectif de proposer un procédé permettant de préparer une grande diversité chimique de compositions comprenant des particules minérales de structure et de propriétés similaires à celles des talcs, des micas ou des kaolinites naturels, et dont les propriétés de photoluminescence peuvent être contrôlées et modifiées aisément.

La capacité des nanoparticules de phyllosilicates à fixer de façon irréversible des molécules organiques photoluminescentes chargées peut également être utilisée pour extraire d'un milieu des composés photoluminescents.

Résumé de l'invention

Un premier objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'une composition hybride organique/inorganique comprenant des nanoparticules minérales fonctionnalisées par au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes, ce procédé comprenant au moins la mise en contact, dans un milieu solvant monophasique, d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente et de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé comprend au moins les étapes suivantes :

(i) Fourniture d'une solution (a) d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente dans au moins un solvant,

(ii) Fourniture d'une suspension (b) de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant dans au moins un solvant,

(iii) Mise en contact de la solution (a) et de la suspension (b).

Selon un mode de réalisation avantageux, le procédé comprend en outre les étapes suivantes :

- Elimination de la phase solvant,
- Récupération des nanoparticules.

Selon un mode de réalisation préféré, le solvant de la solution (a) et le solvant de la suspension (b) sont miscibles.

L'invention concerne également une composition de nanoparticules hybrides comprenant au moins un phyllosilicate non gonflant et au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes, ladite molécule organique étant adsorbée sur le phyllosilicate, cette composition étant susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention tel que décrit ci-dessus et de façon détaillée ci-dessous.

Selon un mode de réalisation préféré, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant présentent une taille de particule allant de 1 nm à 10 µm.

Selon un mode de réalisation préféré, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant présentent une épaisseur comprise entre 1 nm et 100 nm, et une plus grande dimension est comprise entre 10 nm et 10 µm.

Selon un mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants sont choisis parmi le talc, les micas, les kaolinites et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants répondent à la formule chimique suivante :

■ $(Si_xGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$, (I) dans laquelle :

- x est un nombre réel de l'intervalle [0 ;1],

- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} yi = 1$.

Selon un autre mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants répondent à la formule chimique suivante :

■ $(Al_{y'}M'_{(1-y')})_2(Si_{x'}Ge_{(1-x')})_2O_5(OH)_4$, (II) dans laquelle :

- M' désigne au moins un métal trivalent choisi dans le groupe formé du gallium et des terres rares,

- y' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- x' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

Selon encore un autre mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants répondent à la formule chimique suivante :

■ $At(Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4M''_kO_{10}(OH)_2$, (III) dans laquelle :

- A désigne au moins un cation monovalent d'un élément métallique ayant pour formule $Li_{w1}Na_{w2}K_{w3}Rb_{w4}Cs_{w5}$, chaque wi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1] tel que $\sum_{i-1}^{5} wi = 1$.

- x'' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M'' désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice ji représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} ji = 1$,

- k est un nombre réel de l'intervalle [2,50 ; 2,85],

- t+2k est un nombre réel de l'intervalle [5,3 ; 6,0].

Selon un mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et répondent à la formule chimique suivante :

■ $(SixGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$, (I) dans laquelle :

- x est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} yi = 1$.

Selon un autre mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 1:1 et répondent à la formule chimique suivante :

■ $(Aly'M'_{(1-y')})_2(Six'Ge_{(1-x')})_2O_5(OH)_4$, (II) dans laquelle :

- M' désigne au moins un métal trivalent choisi dans le groupe formé du gallium et des terres rares,

- y' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- x' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

Selon encore un autre mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et répondent à la formule chimique suivante :

■ $At(Six''Ge_{(1-x'')})_4M''_kO_{10}(OH)_2$, (III) dans laquelle :

- A désigne au moins un cation monovalent d'un élément métallique ayant pour formule $Li_{w1}Na_{w2}K_{w3}Rb_{w4}Cs_{w5}$, chaque wi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ;1] tel que $\sum_{i-1}^{5} wi = 1$.

- x'' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M'' désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice ji représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} ji = 1$,

- k est un nombre réel de l'intervalle [2,50 ; 2,85],

- t+2k est un nombre réel de l'intervalle [5,3 ; 6,0].

Selon un mode de réalisation encore préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires :

■ de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $Si_4M_3O_{10}(OH)_2$, plus particulièrement de formule chimique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$.

Selon un mode de réalisation encore préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires :

■ de type phyllosilicate 1:1 et de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

Selon un mode de réalisation encore préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires :

■ de type phyllosilicate 2 :1 et de formule chimique $KSi_4Mg_{2,5}O_{10}(OH)_2$ (IIId) ou $K_{0,8}Si_4Mg_{2,6}O_{10}(OH)_2$ (IIIf)

Selon un mode de réalisation, la molécule organique photoluminescente est choisie parmi celles présentant une absorption dans le domaine ultraviolet (longueur d'onde allant de 200 à 380 nm) ou le visible (longueur d'onde allant de 380 à 780 nm), et ré-émettant l'énergie absorbée sous forme lumineuse.

Selon un mode de réalisation, la solution (a) comprend en outre au moins une molécule organique colorée chargée choisie parmi celles présentant une absorption dans le domaine visible (longueur d'onde allant de 380 à 780 nm).

Selon un mode de réalisation encore préféré, la molécule organique photoluminescente est choisie parmi :

● la Rhodamine B, ou chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium - ou toute autre forme de Rhodamine B comme par exemple le perchlorate de Rhodamine B -, le bromure d'éthydium ou bromure de 3,8-diamino-1-éthyl-6-phénylphénanthridinium, l'iodure de propidium ou di-iodure de 3,8-diamino-5-[3-(diéthylméthylammonio)propyl]-6-phénylphénantridinium, le composé fluorescent brightener 220 (CAS 16470-24-9/49549-42-5), le composé

fluorescent brightener 251 (CAS 16324-27-9), le composé fluorescent brightener 351 (CAS 27344-41-8), le chlorure de 1,1'-diéthyl-2,2'-cyanine (CAS : 2402-42-8), l'iodure de 1,1'-diéthyl-2,2'-dicarbocyanine (CAS : 14187-31-6),

- les mélanges de ces composés.

Selon un mode de réalisation préféré, le ratio molécule organique photoluminescente/phyllosilicate est de 0.001 % à 10 % en masse de carbone rapportée à la masse de phyllosilicate, de préférence de 0.01 % à 5 % en masse de carbone rapportée à la masse de phyllosilicate.

Selon un mode de réalisation, la composition de nanoparticules hybrides est une composition solide, comme par exemple une poudre.

Selon ce mode de réalisation, de préférence la composition de nanoparticules hybrides consiste essentiellement en un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants et une ou plusieurs molécules choisies parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes.

Selon ce mode de réalisation, avantageusement la composition de nanoparticules hybrides consiste en un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants et une ou plusieurs molécules choisies parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes.

Selon un autre mode de réalisation, la composition de nanoparticules hybrides est une composition fluide, telle que par exemple une solution, une suspension, une dispersion ou un gel.

Selon ce mode de réalisation, avantageusement, la composition de nanoparticules hybrides comprend un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants, au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes et au moins un solvant choisi parmi l'eau, les solvants organiques, et les mélanges d'eau et de solvants miscibles avec l'eau.

Selon un mode de réalisation, la composition de nanoparticules hybrides consiste essentiellement en un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants, une ou plusieurs molécules choisies parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes et au moins un solvant choisi parmi l'eau, les solvants organiques, et les mélanges d'eau et de solvants miscibles avec l'eau.

Selon un mode de réalisation, la composition de nanoparticules hybrides consiste en un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants, une ou plusieurs molécules choisies parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes et au moins un solvant choisi parmi l'eau, les solvants organiques, et les mélanges d'eau et de solvants miscibles avec l'eau.

L'invention a également pour objet l'utilisation de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant pour extraire d'un environnement une molécule organique chargée photoluminescente, étant entendu que lorsque ledit environnement est un tissu biologique, il s'agit d'un tissu biologique isolé ou cultivé.

L'invention a également pour objet des nanoparticules de phyllosilicate non gonflant pour leur utilisation médicale pour extraire une molécule organique chargée photoluminescente d'un individu ou d'un animal contaminé par une telle molécule.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé d'extraction d'une molécule organique chargée photoluminescente à partir d'un environnement dans laquelle la molécule organique chargée photoluminescente est présente, ce procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

(1) Fourniture d'une suspension (b) de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant,

(2) Mise en contact de la suspension (b) et de l'environnement,

étant entendu que lorsque ledit environnement est un tissu biologique, il s'agit d'un tissu biologique isolé ou cultivé.

Le procédé de l'invention présente l'avantage de permettre la formation du composite directement à partir d'une molécule organique photoluminescente sans nécessiter de fonctionnalisation de cette molécule ou de la nanoparticule de phyllosilicate par des groupements métalliques ou par d'autres agents de liaison. La formation du composite repose en effet sur l'adsorption de la molécule organique chargée sur le phyllosilicate non gonflant. Ce procédé peut être mis en œuvre en milieu aqueux. Il peut être mis en œuvre à partir d'une composition de nanoparticules minérales avec différentes molécules photoluminescentes, sans qu'il soit nécessaire de former des précurseurs hybrides organiques/inorganiques préalablement à la production des nanoparticules. Cette façon de procéder confère à la méthode de l'invention plus de souplesse que certaines méthodes antérieures pour la préparation de matériaux photoluminescents variés.

De façon surprenante, les inventeurs ont observé que des particules de phyllosilicate non gonflant, de dimension nanométrique, présentent une grande aptitude à adsorber des molécules organiques photoluminescentes dans la mesure où ces dernières sont porteuses de charges. La très forte adsorption des composés organiques photoluminescents sur les nanocharges rend quasi impossible la diffusion des molécules photoluminescentes dans le milieu et conduit à des composés hybrides très stables. Ces propriétés sont d'autant plus surprenantes que, comparativement, les phyllosilicates de taille micronique montrent une capacité d'adsorption beaucoup plus faible.

L'association de molécules organiques chargées à des minéraux non gonflants lamellaires permet d'obtenir un matériau hybride organo-minéral présentant des propriétés de photoluminescence choisies, modulables en intensité et en teinte.

Les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant utilisées dans le procédé de l'invention présentent une capacité d'adsorption des molécules organiques photoluminescentes chargées très supérieure à celle des phyllosilicates non gonflants naturels.

Par rapport aux phyllosilicates gonflants tels que certaines argiles, les nanoparticules de phyllosilicates non gonflants utilisées dans le procédé de l'invention présentent une photoluminescence d'intensité comparable, avec une moindre quantité d'agent photoluminescent. Aussi, dans le cas d'agents photoluminescents coûteux, le rendu de photoluminescence peut être identique à celui d'un composite à base d'argile gonflante, avec un coût de matière première bien inférieur.

Dans le cas où des marqueurs photoluminescents toxiques sont utilisés en laboratoire, une manipulation maladroite peut conduire à un contact avec la peau ou les muqueuses du manipulateur, voire à une ingestion du produit. Une composition à base de nanoparticules de phyllosilicate peut, par sa capacité d'adsorption très forte de telles molécules, être utilisée pour fixer de façon irréversible de tels composés toxiques et faciliter leur élimination.

Dans la présente description, l'expression « compris entre X et Y » est entendue comme incluant les bornes, c'est-à-dire que le paramètre peut prendre les valeurs X, Y ou toute valeur entre X et Y.

L'expression « consiste essentiellement en » suivie d'une ou plusieurs caractéristiques, signifie que peuvent être inclus dans le procédé ou le matériau de l'invention, outre les composants ou étapes explicitement énumérés, des composants ou des étapes qui ne modifient pas significativement les propriétés et caractéristiques de l'invention.

Dans l'ensemble de la description, les termes « composite » et « hybride » sont employés indifféremment pour désigner un matériau mixte organique/inorganique.

Dans l'ensemble de la description, on désigne par « particule phyllominérale » toute particule minérale présentant une structure cristalline comprenant au moins une couche tétraédrique et au moins une couche octaédrique. Il peut s'agir par exemple de phyllosilicates.

Lorsque l'on indique que deux solvants sont miscibles, on entend qu'ils sont miscibles en toutes proportions lorsqu'ils sont à la température ambiante, c'est-à-dire à une température allant de 20°C à 25°C.

Description détaillée

Les inventeurs ont constaté avec surprise qu'un procédé selon l'invention permet de conférer un caractère photoluminescent à une composition de phyllosilicate non gonflant de façon simple, rapide, mais néanmoins durable. Ainsi, une simple mise en contact de ladite composition de phyllosilicate dans une solution photoluminescente comprenant des ions d'au moins un élément choisi parmi les molécules organiques photoluminescentes chargées, permet d'obtenir une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes. Un tel procédé selon l'invention permet aussi d'obtenir une composition de particules minérales phyllosilicatées présentant des propriétés de photoluminescence désirées à la façon d'un pigment, qui sont aisément ajustables en intensité et en nuance, qui permettent de couvrir l'ensemble du spectre de l'ultra-violet et du visible, et restent ensuite stables dans le temps.

Le caractère surprenant de cette photoluminescence réside notamment dans le fait qu'avec des particules différentes des particules minérales silicatées selon l'invention, de taille micrométrique, une très faible photoluminescence des particules est obtenue. La durabilité et le caractère irréversible d'une telle étape d'adsorption restent à ce jour encore inexpliqués, de même que la facilité avec laquelle cette adsorption est rendue possible.

Les nanoparticules de phyllosilicate

Les phyllosilicates sont des minéraux lamellaires largement répandus à la surface de la terre. Ces minéraux sont constitués d'un empilement de feuillets suivant l'axe cristallographique c* et sont connus pour certains pour leur grande capacité d'adsorption.

Les phyllosilicates sont constitués par un empilement régulier de feuillets élémentaires de structure cristalline, dont le nombre varie de quelques unités à

plusieurs milliers d'unités. Parmi les phyllosilicates (silicates lamellaires), le groupe comprenant notamment le talc, le mica et les smectites est caractérisé par le fait que chaque feuillet élémentaire est constitué par l'association de deux couches de tétraèdres situées de part et d'autre d'une couche d'octaèdres. Ce groupe correspond aux phyllosilicates 2:1. Au vu de leur structure, les phyllosilicates 2:1 sont également qualifiées de type T.O.T. (tétraèdre-octaèdre-tétraèdre). Le talc naturel, qui est un silicate de magnésium hydroxylé de formule $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$, appartient à la famille des phyllosilicates.

La couche octaédrique des phyllosilicates 2:1 est formée de deux plans d'ions O^{2-} et OH^- (dans la proportion molaire O^{2-}/OH^- de 2/1). De part et d'autre de cette couche médiane viennent s'agencer des réseaux bidimensionnels de tétraèdres dont un des sommets est occupé par un oxygène de la couche octaédrique, tandis que les trois autres le sont par des oxygènes sensiblement coplanaires.

Certains phyllosilicates, tels que les smectites, se caractérisent par la présence, entre les feuillets élémentaires, d'espaces interfoliaires qui renferment de l'eau et des cations et qui forment une phase gonflante du minéral. Les smectites sont donc qualifiées de type T.O.T. gonflant. Cette phase échangeable, gonflante, n'est pas présente dans les phyllosilicates non gonflants mis en œuvre dans la présente invention.

Les micas se caractérisent notamment par la présence de cations interfoliaires dans des espaces, dits espaces interfoliaires, situés entre les feuillets élémentaires. À la différence des smectites, les micas sont dits non gonflants et se caractérisent par l'absence de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires, les molécules d'eau impliquant notamment une propriété de gonflement du minéral.

Comme cela est défini dans la publication scientifique intitulée « Nomenclature of Micas » de Rieder et al. (The Canadian Mineralogist, 1998, Vol. 36, pp 41-48), la formule simplifiée des micas est la suivante :

$$I\ M_{2-3}\ \square_{1-0}\ T_4\ O_{10}\ A_2$$

dans laquelle I désigne un cation interfoliaire (généralement K, Na ou Ca par exemple) ; M est généralement choisi parmi Li, Fe, Mg, Al ou encore Ti ; □ représente une vacance, T est généralement choisi parmi Al, Fe (trivalent) ou encore Si, et A est généralement choisi parmi F et OH notamment.

Les micas comprennent donc généralement de nombreux éléments chimiques dont du silicium, de l'aluminium ou encore du fer dans les sites tétraédriques (T dans la formule générale de Rieder et al.) et du lithium, du fer, du magnésium, de l'aluminium ou encore du titane dans les sites octaédriques (M dans la formule générale de Rieder et al.).

Les micas sont également caractérisés par une raie de diffraction aux rayons X caractéristique d'un plan (001) situé à une distance comprise entre 9,80Å et 10,30Å.

Les kaolinites appartiennent aussi à la famille des phyllosilicates. Parmi les phyllosilicates, le groupe comprenant notamment la kaolinite et la serpentine est caractérisé par le fait que chaque feuillet élémentaire est constitué par l'association d'une couche de tétraèdres et d'une couche d'octaèdres. La couche octaédrique des phyllosilicates 1:1 est formée d'un plan d'ions O^{2-} et OH^- (dans la proportion molaire O^{2-}/OH^- de 1/1). Chaque couche tétraédrique forme un réseau bidimensionnel de tétraèdres dont un des sommets est occupé par un oxygène de la couche octaédrique, tandis que les trois autres le sont par des oxygènes sensiblement coplanaires.

Ce groupe correspond aux phyllosilicates 1:1. Au vu de leur structure, les phyllosilicates 1:1 sont également qualifiés de type T.O. (tétraèdre-octaèdre). Comme le talc et le mica, les kaolinites sont dites non gonflantes. Elles se caractérisent par l'absence de molécules d'eau et de cations dans les espaces interfoliaires (espaces situés entre chaque feuillet élémentaire).

Selon l'invention, on entend par « particules phyllosilicatées » des particules appartenant au groupe formé des silicates lamellaires, des germanates lamellaires, des germanosilicates lamellaires et de leurs mélanges.

Avantageusement l'invention concerne les silicates lamellaires.

Les phyllosilicates mis en œuvre dans la présente invention appartiennent à la catégorie des phyllosilicates non gonflants.

Dans la présente invention, on désigne par « non gonflant(e) », tout phyllosilicate dont la raie de diffraction (001) n'est pas affectée par un traitement par mise en contact avec de l'éthylène glycol ou du glycol, c'est-à-dire dont la distance interatomique correspondant à la raie de diffraction (001) (aux rayons X) n'augmente pas après avoir été mis(e) en contact avec de l'éthylène glycol ou du glycol. Les phyllosilicates 2:1, à l'exception des smectites, sont non gonflants, il s'agit par exemple du talc ou d'autres phyllosilicates appartenant au groupe des micas telle que la muscovite. Les kaolinites également appartiennent à la catégorie des phyllosilicates non gonflants.

En particulier, la composition de nanoparticules de phyllosilicate utilisable dans le procédé de l'invention ne présente pas, en diffraction des rayons X, de raie de diffraction caractéristique d'un plan situé à une distance comprise entre 12,00 Å et 18,00 Å, caractéristique d'une phase gonflante.

De façon avantageuse, les phyllosilicates non gonflants utilisés dans la présente invention sont choisis parmi le talc synthétique, le mica synthétique, les kaolinites synthétiques et leurs mélanges.

De façon avantageuse, les phyllosilicates non gonflants utilisés dans la présente invention répondent à l'une des formules chimiques suivantes :

■ $(SixGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$, (I) dans laquelle :

- x est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} yi = 1$,

ou

■ $(Aly'M'_{(1-y')})_2(Six'Ge_{(1-x')})_2O_5(OH)_4$, (II) dans laquelle :

- M' désigne au moins un métal trivalent choisi dans le groupe formé du gallium et des terres rares,

- y' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- x' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

ou

■ $At(Six''Ge_{(1-x'')})_4M''_kO_{10}(OH)_2$, (III) dans laquelle :

- A désigne au moins un cation monovalent d'un élément métallique ayant pour formule $Li_{w1}Na_{w2}K_{w3}Rb_{w4}Cs_{w5}$, Li désignant le lithium, Na désignant le sodium, K désignant le potassium, Rb désignant le rubidium, Cs désignant le césium et chaque wi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1] tel que $\sum_{i-1}^{5} wi = 1$.

- x'' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M'' désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice ji représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} ji = 1$,

- k est un nombre réel de l'intervalle [2,50 ; 2,85],

- t+2k est un nombre réel de l'intervalle [5,3 ; 6,0].

De façon encore plus avantageuse, les phyllosilicates non gonflants utilisés dans la présente invention présentent au moins :

- une phase formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $Si_4M_3O_{10}(OH)_2$, dans laquelle M a la même définition que ci-dessus, et plus particulièrement de formule chimique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$, ou

- une phase formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 1:1 et de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

Selon une autre variante avantageuse, lorsque les phyllosilicates non gonflants utilisés dans la présente invention présentent au moins une phase formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique (III), l'une au moins des conditions suivantes est vérifiée :

• Avantageusement, ils sont exempts d'au moins un élément choisi parmi le fer, le zinc et le manganèse. En particulier, avantageusement, un phyllosilicate utilisé selon l'invention est exempt de fer.

• Dans une variante avantageuse de la formule (III), t est un nombre réel de l'intervalle [0,8 ; 1], k est un nombre réel de l'intervalle [2,5 ; 2,6].

• Dans une autre variante avantageuse de la formule (III), la formule (III) est telle que $t + 2k = 6$.

• Dans une variante avantageuse de la formule (III), $x'' = 1$, le composé (III) ne comprend pas de germanium.

• Dans une variante avantageuse de la formule (III), le composé (III) peut comprendre, en sites octaédriques, un métal divalent de formule M''. M'' peut donc être choisi dans le groupe formé du magnésium, du cobalt, du zinc, du cuivre, du manganèse, du fer, du nickel et du chrome. Dans une variante particulièrement avantageuse d'un composé selon l'invention, M'' est uniquement du magnésium (M''=Mg). Dans ce cas, le composé répond à la formule (IIIa) suivante :

$$At\,(Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4\,Mg_k\,O_{10}\,(OH)_2 \quad (IIIa)$$

• Dans d'autres variantes avantageuses d'un composé (III), M'' comprend du magnésium et au moins un autre métal tel que Mn ou Ni.

• En particulier, dans une variante de réalisation d'un composé (III), $j3$ est différent de 1. Plus particulièrement, dans une variante d'un composé (III), ledit composé est dénué de zinc et $j3$ est égal à zéro.

• En particulier, dans une variante de réalisation d'un composé (III), $j6$ est différent de 1. Plus particulièrement, dans une variante du composé (III), ledit composé est dénué de fer et $j6$ est égal à zéro. En effet, il peut être avantageux, dans certaines applications de disposer de composés dénués de fer ou dont la teneur en fer est limitée.

• Avantageusement et selon l'invention, dans la formule (III), A désigne au moins un élément chimique choisi dans le groupe formé du lithium (Li), du sodium (Na), du potassium (K), du rubidium (Rb) et du césium (Cs). Selon un mode de réalisation, A désigne l'un ou l'autre des éléments chimiques choisis dans le groupe formé du lithium (Li), du sodium (Na), du potassium (K), du rubidium (Rb) et du césium (Cs) (tel que w1 = 1, w2 = 1, w3 = 1, w4 = 1 ou w5 = 1 respectivement).

Dans la formule (III), A désigne un cation métallique disposé dans les espaces interfoliaires (entre les feuillets) dudit composé, chaque feuillet comprenant une succession d'une couche tétraédrique, d'une couche octaédrique puis d'une deuxième couche tétraédrique (soit une structure de type TOT, T désignant une couche tétraédrique et O désignant une couche octaédrique). Ainsi, avantageusement, un composé de formule (III) s'organise selon une structure solide formée de feuillets superposés les uns aux autres et séparés les uns des autres par au moins un espace, dit espace interfoliaire, chaque cation A étant disposé dans lesdits espaces interfoliaires.

En particulier, avantageusement et selon l'invention, A est un cation interfoliaire non échangeable, c'est-à-dire qu'il est associé de façon stable et durable à la structure du mica synthétique. Cela signifie notamment qu'il reste associé audit composé lorsque le composé est mis en suspension dans de l'eau pure par exemple, ou dans de l'eau saturée en un cation différent de A, comme par exemple le calcium.

• Selon une variante particulièrement avantageuse d'un composé de formule (III), A désigne le potassium. Dans ce cas, le composé présente la formule (IIIb) suivante :

$$K_t\,(Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4\,M''_k\,O_{10}\,(OH)_2 \quad \text{(IIIb)}$$

Conformément à la formule (III), le composé mica synthétique présente un coefficient stœchiométrique t relatif à la proportion stœchiométrique de A compris entre 0,30 et 1 (valeurs comprises), et en particulier entre 0,80 et 1 (valeurs comprises). Le coefficient stœchiométrique t est lié à la proportion stœchiométrique de métal M'' dont le coefficient stœchiométrique est k.

• Dans une variante avantageuse d'un composé de formule (III), ledit composé est tel que t=1 et k=2,5 et présente la formule (IIIc) suivante :

$$A(Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4\,M''_{2,5}\,O_{10}\,(OH)_2 \quad \text{(IIIc)}$$

Lorsque, dans la formule (IIIc) précédente, A est le potassium, qu'aucun germanium ne se substitue au silicium et que M'' est du magnésium, le composé selon l'invention présente la formule (IIId) suivante :

$$K\ Si_4\ Mg_{2,5}\ O_{10}\ (OH)_2 \quad (IIId)$$

• Dans une autre variante avantageuse d'un composé de formule (III), ledit composé est tel que t=0,8 et k=2,6 et présente la formule (IIIe) suivante :

$$A_{0,8}\ (Si_{x''}Ge_{1-x''})_4\ M''_{2,6}\ O_{10}\ (OH)_2 \quad (IIIe)$$

Lorsque, dans la formule (IIIe) précédente, A est le potassium, qu'aucun germanium ne se substitue au silicium et que M'' est du magnésium, le composé selon l'invention présente la formule (IIIf) suivante :

$$K_{0,8}\ Si_4\ Mg_{2,6}\ O_{10}\ (OH)_2 \quad (IIIf)$$

Il est à noter qu'un composé de formule (III) est exempt d'aluminium et de fluor. En particulier, avantageusement, la composition de phyllosilicate est également exempte d'au moins un élément choisi parmi l'aluminium et le fluor. De telles compositions peuvent être particulièrement avantageuses dans certaines applications, par exemple des applications cosmétiques (en particulier en ce qui concerne l'aluminium).

Les phyllosilicates non gonflants utilisés dans le procédé de l'invention sont mis en œuvre sous forme de nanoparticules. Avantageusement, on utilise des nanoparticules de dimension allant de 1 nm à 10 µm. De préférence, les nanoparticules de phyllosilicate utilisables dans l'invention présentent une épaisseur comprise entre 1 nm et 100 nm, et une plus grande dimension est comprise entre 10 nm et 10 µm, l'épaisseur et la plus grande dimension étant évaluées par microscopie électronique.

Dans la présente invention, on désigne par « épaisseur » des particules minérales silicatées la plus petite dimension desdites particules, soit la dimension desdites particules selon la direction c* du réseau cristallin desdites particules minérales silicatées.

Dans la présente invention, on désigne par « plus grande dimension » des particules minérales silicatées, la dimension la plus grande desdites particules dans le plan (a, b) du réseau cristallin desdites particules minérales silicatées.

L'épaisseur et la plus grande dimension des particules minérales silicatées sont mesurées par observation par microscopie électronique à balayage (MEB) ou par microscopie électronique en transmission (MET) suivant des méthodes qui sont exposées dans la partie expérimentale.

Avantageusement et selon l'invention, lorsque l'on utilise les particules de formule (I), celles-ci présentent une épaisseur comprise entre 1 nm et 100 nm, en particulier entre 5 nm et 50 nm, et une plus grande dimension comprise entre 20 nm et 10 µm.

Avantageusement, lorsque l'on utilise des nanoparticules de formule (II), celles-ci présentent une taille moyenne comprise entre 20 nm et 600 nm, telle qu'observée par microscopie électronique.

Avantageusement et selon l'invention, lesdites particules minérales synthétiques de formule (II) présentent une épaisseur comprise entre 1 nm et 50 nm, en particulier entre 2 nm et 30 nm, par exemple de l'ordre de 10nm.

Avantageusement et selon l'invention, la plus grande dimension des nanoparticules de formule (II) est comprise entre 10 nm et 600 nm, en particulier entre 20 nm et 500 nm et plus particulièrement entre 20 nm et 300 nm.

Avantageusement, lorsque l'on utilise des nanoparticules de formule (III), elles présentent une taille moyenne inférieure à 500 nm, notamment une taille moyenne comprise entre 10 nm et 400 nm (par exemple telle qu'observée par microscopie électronique).

Les particules de phyllosilicate de l'invention lorsqu'elles sont mises en présence d'un agent photoluminescent organique chargé, permettent de former un matériau hybride phyllosilicate/ agent photoluminescent organique présentant une photoluminescence intense.

Les inventeurs ont constaté que la taille des particules minérales silicatées est un facteur primordial pour permettre une telle photoluminescence. Ainsi, les inventeurs ont observé que lorsque l'on applique un procédé selon l'invention à des particules de talc naturel présentant une épaisseur supérieure à 200 nm, l'épaisseur des talcs naturels les plus fins étant comprise entre 200 nm et 300 nm, une photoluminescence de plus faible intensité est obtenue.

Les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant utilisables dans le procédé de l'invention peuvent être obtenues de la façon suivante :

- Procédé de préparation d'un phyllosilicate de type talc :

Dans le cas du talc synthétique, on peut procéder suivant les méthodes décrites dans les demandes WO2013/004979 et WO2015/159006.

La demande WO2013/004979 décrit un procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques, dans lequel on prépare un hydrogel précurseur desdites particules minérales synthétiques, par une réaction de co-précipitation entre :

- au moins un composé comprenant du silicium, et

- au moins un composé comprenant au moins un élément métallique, ladite réaction de co-précipitation ayant lieu en présence d'au moins un sel carboxylate de formule R_2-COOM'' dans laquelle

- M'' désigne un métal choisi dans le groupe formé de Na et K, et

- R_2 est choisi parmi H et les groupements alkyles comprenant moins de 5 atomes de carbone.

A titre de composé comprenant au moins un élément métallique, on peut utiliser tout composé métallique adapté pour réagir dans ladite réaction de co-précipitation dudit hydrogel précurseur desdites particules minérales synthétiques. Avantageusement, ledit composé comprenant au moins un élément métallique est un sel dicarboxylate de formule $M(R_1\text{-}COO)_2$ dans laquelle :

- R_1 est choisi parmi H et les groupements alkyles comprenant moins de 5 atomes de carbone et,

- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} yi = 1$.

L'hydrogel est ensuite soumis à tout traitement adapté pour permettre d'obtenir lesdites particules minérales synthétiques de phyllosilicate, par exemple un traitement hydrothermal de type batch. Par exemple, on soumet ensuite l'hydrogel à un traitement hydrothermal à une température comprise entre 150°C et 400°C, pour obtenir lesdites particules de phyllosilicate.

Les groupements R_1 et R_2 peuvent être identiques ou différents, ils peuvent être choisis dans le groupe formé de CH_3-, CH_3-CH_2- et CH_3-CH_2-CH_2-.

Avantageusement, on utilise, à titre de composé comprenant du silicium, tout composé comprenant au moins un atome de silicium adapté pour réagir dans ladite réaction de co-précipitation dudit hydrogel précurseur desdites particules minérales synthétiques. En particulier, ledit composé comprenant du silicium est choisi dans le groupe constitué des silicates de sodium et des silices (dioxydes de silicium).

Avantageusement, on utilise du métasilicate de sodium à titre de composé comprenant du silicium. Avantageusement, ledit hydrogel précurseur desdites particules minérales synthétiques est un hydrogel silico/germano-métallique, de formule $(Si_xGe_{(1-x)})_4M_3O_{11}$, n'$H_2O$:

- x étant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- n' étant relatif à un nombre de molécule(s) d'eau associée(s) audit hydrogel silico/germano-métallique. Préférentiellement, ledit hydrogel silico/germano-métallique a pour formule $Si_4M_3O_{11}$, n'H_2O. Dans ce cas, ledit hydrogel

silico/germano-métallique de formule $Si_4M_3O_{11}$, $n'H_2O$ est un hydrogel silico-métallique.

Les particules minérales phyllosilicatées présentent au moins une phase non gonflante formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $(SixGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$. En particulier, dans un mode de réalisation particulièrement avantageux d'un procédé selon l'invention, ladite phase non gonflante peut être formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $Si_4M_3O_{10}(OH)_2$, et plus particulièrement de formule chimique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$ (M désignant alors le magnésium).

Au terme du traitement hydrothermal, on obtient une composition se présentant sous la forme d'une solution colloïdale renfermant des particules minérales phyllosilicatées présentant au moins une phase non gonflante.

A l'issue du traitement hydrothermal, on récupère une composition colloïdale comprenant des particules minérales synthétiques en suspension dans une solution aqueuse de sel(s) carboxylate(s). Ladite composition colloïdale peut ensuite être soumise à une étape de séchage, après une éventuelle étape de lavage à l'eau de façon à éliminer au moins en partie le(s)dit(s) sel(s) carboxylate(s). Une telle étape de lavage comprend au moins un cycle de lavage/centrifugation de ladite composition colloïdale.

Ladite composition comprenant des particules minérales synthétiques obtenue par un procédé selon l'invention peut être séchée par toute technique de séchage de poudre. Avantageusement, consécutivement audit traitement hydrothermal, on sèche lesdites particules minérales synthétiques obtenues par lyophilisation. Le séchage peut également être réalisé au moyen d'une étuve, par exemple à une température comprise entre 60°C et 130°C, pendant 1 heure à 48 heures, sous irradiation de micro-ondes, ou encore par atomisation.

En outre, il est possible de soumettre la composition comprenant des particules minérales synthétiques obtenue après traitement hydrothermal à un traitement thermique anhydre, dans l'air, à une température supérieure à 350°C et inférieure à la température de dégradation des particules minérales synthétiques. Avantageusement, on soumet une composition comprenant des particules minérales synthétiques obtenue après traitement hydrothermal à un traitement thermique anhydre, à une température comprise entre 350°C et 850°C, en particulier entre 400°C et 750°C et en particulier entre 450°C et 600°C, par exemple pendant une durée comprise entre 30 minutes et 24 heures. Avantageusement, après ledit traitement hydrothermal, on soumet la composition comprenant des particules minérales synthétiques à un traitement thermique anhydre. Un tel traitement thermique ou « recuit » permet une augmentation supplémentaire de la cristallinité des particules obtenues.

Selon cette variante, le procédé de l'invention fournit des nanoparticules de phyllosilicate caractérisées en ce qu'elles présentent, en diffraction des rayons X, des raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance comprise entre 9,40 Å et 9,90 Å ;
- un plan (002) situé à une distance comprise entre 4,60 Å et 4,80 Å ;
- un plan (003) situé à une distance comprise entre 3,10 Å et 3,20 Å ;
- un plan (060) situé à une distance comprise entre 1,51 Å et 1,53 Å,

l'intensité de la raie de diffraction caractéristique d'un plan (002) étant supérieure à l'intensité du signal correspondant à un plan (020) situé à une distance comprise entre 4,40 Å et 4,60 Å, et, le rapport entre l'intensité de la raie de diffraction caractéristique d'un plan (001) et l'intensité de la raie de diffraction caractéristique d'un plan (003) étant compris entre 0,60 et 1,50.

La demande WO2015/159006 décrit un procédé de préparation de nanoparticules phyllosilicatées simple et rapide, compatible avec une exploitation à l'échelle industrielle, produisant des particules synthétiques phyllominérales de grande pureté, à caractère lamellaire, et présentant une granulométrie fine et de faible dispersion, ainsi qu'une structure cristalline très proches de celles des phyllominéraux naturels, notamment des phyllosilicates naturels, et en particulier du talc naturel. De telles nanoparticules sont utilisables dans le procédé de l'invention.

Le procédé de préparation de particules de phyllosilicates est réalisé par traitement solvothermal, d'un milieu réactionnel comprenant un milieu liquide et contenant en proportions stœchiométriques les éléments chimiques constitutifs desdites particules : on réalise ce traitement solvothermal en continu à une pression supérieure à 1 MPa et à une température comprise entre 100°C et 600°C, on fait circuler le milieu réactionnel en continu dans une zone, dite zone de traitement solvothermal, d'un réacteur continu avec un temps de séjour du milieu réactionnel dans la zone de traitement solvothermal adapté pour obtenir en continu, en sortie de la zone de traitement solvothermal, une suspension comprenant les particules de phyllosilicates.

De préférence, le traitement solvothermal est mis en œuvre à une pression comprise entre 2 MPa et 50 MPa.

Le traitement solvothermal peut être appliqué à un gel précurseur comprenant les proportions stoechiométriques des éléments chimiques constitutifs des particules phyllosilicate, la transformation de ce gel précurseur produisant les particules phyllominérales à l'issue du traitement solvothermal.

Avantageusement on utilise, à titre de gel précurseur, un hydrogel silico/germano-métallique précurseur, et on réalise ledit traitement solvothermal sous la forme d'un traitement hydrothermal en continu de cet hydrogel silico/germano-métallique précurseur.

Un hydrogel précurseur peut être obtenu, comme décrit ci-dessus suivant le procédé enseigné par WO2013/004979.

Selon cette variante, les particules phyllosilicatées utilisables dans le procédé de l'invention et obtenues par le procédé enseigné par WO2015/159006, présentent, en diffraction des rayons X, des raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance comprise entre 9,40 Å et 12,50 Å ;
- un plan (003) situé à une distance comprise entre 3,10 Å et 3,30 Å ;
- un plan (060) situé à une distance comprise entre 1,51 Å et 1,53 Å.

Plus particulièrement, les particules phyllosilicatées obtenues par un procédé enseigné par WO2015/159006, présentent, en diffraction des rayons X, des raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance comprise entre 9,40 Å et 12,50 Å ;
- un plan (002) situé à une distance comprise entre 4,60 Å et 5,00 Å ;
- un plan (003) situé à une distance comprise entre 3,10 Å et 3,30 Å ;
- un plan (060) situé à une distance comprise entre 1,51 Å et 1,53 Å.

- Procédé de préparation d'un phyllosilicate de type kaolinite :

Selon une seconde variante, les nanoparticules sont des kaolinites synthétiques et sont préparées par un procédé décrit dans la demande FR15/59125 dans lequel :

- on prépare un gel précurseur desdites particules minérales synthétiques de formule (II), par une réaction de co-précipitation entre :
  - o au moins un sel d'un métal choisi dans le groupe formé de l'aluminium et de M', M' étant choisi parmi le fer, le galium et les terres rares,
  - o au moins une source d'au moins un élément chimique choisi dans le groupe formé du silicium et du germanium, ladite source dudit élément chimique choisi dans le groupe formé du silicium et du germanium étant choisie dans le groupe formé du métasilicate de potassium, du métasilicate de sodium, du métagermanate de potassium et du métagermanate de sodium,
  - o la proportion molaire $(Al_{y'}M'_{(1-y')})/(Si_{x'}Ge_{(1-x')})$ au cours de la préparation dudit gel précurseur étant égale à 1,
- on réalise un traitement solvothermal dudit gel précurseur à une température comprise entre 250°C et 600°C pendant une durée choisie de façon à permettre l'obtention de particules minérales synthétiques de formule (II).

En mettant en présence les réactifs ci-dessus et en respectant les proportions stoechiométriques du composé de formule (II) en ce qui concerne le rapport molaire entre l'aluminium et/ou M' et le silicium et/ou le germanium $(Al_{y'}M'_{(1-y')})/(Si_{x'}Ge_{(1-x')})$, on obtient un gel précurseur permettant d'obtenir, après traitement solvothermal, des particules minérales synthétiques de formule (II). Ce procédé permet d'obtenir un minéral synthétique non gonflant. Il n'est pas nécessaire de sécher le gel précurseur avant de réaliser le traitement solvothermal. Il n'est toutefois pas exclu de réaliser un tel séchage si l'on souhaite disposer ou conserver le gel précurseur sous la forme d'une poudre. En particulier, avantageusement, on réalise le traitement solvothermal dudit gel précurseur sans sécher préalablement le gel précurseur préparé.

Les particules minérales synthétiques obtenues par le procédé décrit ci-dessus ne gonflent pas en présence d'éthylène glycol ni de glycol. Les kaolinites synthétiques obtenues par ce procédé sont donc non gonflantes, comme les kaolinites naturelles, et présentent une charge électrique nulle.

Les kaolinites se caractérisent également par une grande stabilité thermique. Les particules minérales synthétiques obtenues par ce procédé présentent également une grande stabilité thermique, notamment jusqu'à 400°C. En particulier, avantageusement, une telle kaolinite synthétique est thermiquement stable jusqu'à 450°C (notamment dans l'air).

Avantageusement, les particules minérales synthétiques obtenues par le procédé décrit dans la demande FR15/59125 présentent, en diffraction des rayons X, au moins une raie de diffraction caractéristique d'un plan (001) situé à une distance comprise entre 7,00 Å et 7,30 Å, notamment à une distance comprise entre 7,00 Å et 7,20 Å.

Les particules minérales synthétiques obtenues par le procédé décrit dans la demande FR15/59125 présentent, en moyen infrarouge, quatre bandes de vibration entre 3610 cm^{-1} et 3700 cm^{-1}, représentatives des vibrations d'élongation de groupements hydroxyle (-OH).

Tout réactif contenant de l'aluminium, du gallium ou un métal appartenant au groupe des terres rares, susceptible de permettre la préparation de particules minérales synthétiques selon la formule (II) (en particulier tout réactif pouvant être solubilisé dans un solvant, par exemple dans l'eau ou dans un alcool) peut être utilisé à titre de source d'aluminium ou de métal M' dans un procédé décrit dans la demande FR15/59125 de préparation des composés de formule (II). En particulier, avantageusement, ledit sel d'aluminium est choisi dans le groupe formé du sulfate d'aluminium, du nitrate d'aluminium, du chlorure d'aluminium et du phosphate d'aluminium.

Plus particulièrement, ledit sel d'aluminium est choisi dans le groupe formé du

chlorure d'aluminium et du nitrate d'aluminium.

Dans une variante de réalisation avantageuse de ce procédé de préparation des composés de formule (II), M' désigne au moins un métal trivalent (c'est-à-dire présentant au moins un état d'oxydation de 3) choisi dans le groupe formé du fer, du gallium et des terres rares. En particulier, dans une variante de réalisation de ce procédé dans lequel M' comprend du fer, on réalise ledit traitement solvothermal en continu et pendant une durée inférieure à 12 heures, notamment inférieure à 6 heures.

Plus particulièrement, M' désigne au moins un métal ayant pour formule :

$Ga_{z(1)}Sc_{z(2)}Y_{z(3)}La_{z(4)}Ce_{z(5)}Pr_{z(6)}Nd_{z(7)}Pm_{z(8)}Sm_{z(9)}Eu_{z(10)}Gd_{z(11)}Tb_{z(12)}Dy_{z(13)}Ho_{z(14)}Er_{z(15)}Tm_{z(16)}Yb_{z(17)}Lu_{z(18)}$

dans laquelle chaque z(i) représente un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], tel que $\sum_{i-1}^{18} z(i) = 1$

Dans tout le texte, on désigne par terres rares les métaux choisis dans le groupe formé du scandium (Sc), de l'yttrium (Y), du lanthane (La), du cérium (Ce), du praséodyme (Pr), du néodyme (Nd), du prométhium (Pm), du samarium (Sm), de l'europium (Eu), du gadolinium (Gd), du terbium (Tb), du dysprosium (Dy), de l'holmium (Ho), de l'erbium (Er), du thulium (Tm), de l'ytterbium (Yb) et du lutécium (Lu).

Avantageusement, dans le procédé de production des composés de formule (II), une base, et en particulier une base forte, est ajoutée au cours de la réaction de co-précipitation dudit gel précurseur. Plus particulièrement, avantageusement et selon l'invention, au cours de la réaction de co-précipitation dudit gel précurseur, on ajoute une base choisie dans le groupe formé de NaOH (soude) et de KOH (potasse).

On réalise ledit traitement solvothermal pendant une durée permettant l'obtention de particules minérales synthétiques selon la formule (II). La durée du traitement solvothermal est choisie en fonction de la température et de la pression au cours du traitement solvothermal ainsi que des conditions dans lesquelles il est réalisé (batch, continu.) et éventuellement de la nature du solvant utilisé. En particulier, des particules minérales synthétiques selon la formule (II) peuvent être obtenues au bout de quelques minutes, voire au bout de quelques secondes de traitement solvothermal. La durée du traitement solvothermal est par exemple supérieure à 10 secondes et inférieure à 6 heures, et par exemple inférieure à 1 heure dans le cas d'une préparation en continu. En particulier, avantageusement, on réalise ledit traitement solvothermal pendant une durée inférieure à 48 heures, notamment inférieure à 24 heures. Plus particulièrement, on réalise ledit traitement solvothermal pendant une durée inférieure à 20 heures, notamment inférieure à 18 heures et par exemple inférieure à 12 heures.

Le traitement solvothermal peut être réalisé dans un réacteur fermé étanche (autoclave par exemple) ou encore de façon continue. Dans une variante particulièrement avantageuse, on réalise ledit traitement solvothermal en continu, en particulier en utilisant un réacteur continu. Tout réacteur continu connu peut être utilisé dans un procédé tel que décrit ci-dessus. Ainsi, avantageusement, ledit réacteur continu est un réacteur continu à volume constant. Dans une variante particulièrement avantageuse de ce procédé, on utilise un réacteur continu choisi dans le groupe formé des réacteurs piston (ou réacteurs à écoulement de type piston). Il peut par exemple s'agir de réacteurs tubulaires dans lesquels l'écoulement du milieu réactionnel s'effectue en régime laminaire, turbulent ou intermédiaire. En outre, il est possible d'utiliser tout réacteur continu à co-courant ou à contre-courant en ce qui concerne l'introduction et la mise en contact des différentes compositions et/ou milieux liquides mis en contact dans ce procédé.

On réalise le traitement solvothermal d'un milieu réactionnel comprenant ledit gel précurseur dans une zone de traitement solvothermal du réacteur à une température adaptée pour permettre l'obtention desdites particules synthétiques, en fonction notamment de la pression et de la durée du traitement solvothermal. Avantageusement et selon l'invention, on réalise ledit traitement solvothermal à une température comprise entre 280°C et 450°C. Plus particulièrement, avantageusement et selon l'invention, on réalise ledit traitement solvothermal à une température comprise entre 290°C et 420°C, notamment entre 290°C et 400°C, et en particulier entre 295°C et 375°C.

On réalise le traitement solvothermal d'un milieu réactionnel comprenant ledit gel précurseur dans une zone de traitement solvothermal du réacteur à une pression adaptée pour permettre l'obtention desdites particules synthétiques, en fonction notamment de la température et de la durée du traitement solvothermal. Avantageusement, on réalise ledit traitement solvothermal à une pression supérieure à 1 MPa. Plus particulièrement, on réalise ledit traitement solvothermal à une pression comprise entre 2 MPa et 50 MPa, notamment entre 8 MPa et 40 MPa, et en particulier entre 22 MPa et 30 MPa. Il s'agit en particulier de la pression de vapeur saturante à la température à laquelle est réalisé le traitement solvothermal, si le solvant est l'eau. Dans une variante particulièrement avantageuse de ce procédé, on réalise ledit traitement solvothermal en milieu aqueux. Il s'agit alors d'un traitement hydrothermal. L'eau peut être utilisée comme unique solvant ou diluant ou encore en mélange avec tout autre fluide.

Avantageusement et selon l'invention, il est possible d'utiliser comme formule chimique pour ledit gel précurseur, la formule chimique (IIbis) suivante :

$2\ (Aly'M'_{(1-y')})\ \ 2\ (Six'Ge_{(1-x')})\ \ (5-\varepsilon)\ O\ \ (4+2\varepsilon)\ OH$ (IIbis),

dans laquelle ε est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 5[.

Une autre formule chimique est parfois également utilisée pour définir ledit gel précurseur, il s'agit de la formule suivante : $(Aly'M'_{(1-y')})_2\ (Six'Ge_{(1-x')})_2\ O_7$, ou encore en ce qui concerne un gel précurseur pour la préparation d'une kaolinite synthétique avec x'=1, y'=1 : $Al_2Si_2O_7$.

- Procédé de préparation d'un phyllosilicate de type mica :

Selon une troisième variante, les nanoparticules sont des micas synthétiques et sont préparées par un procédé décrit dans la demande FR15/59129 comprenant les étapes suivantes :

1/ Préparation d'un gel précurseur d'un composé de formule (III)

Le gel précurseur d'un composé de formule (III) peut être préparé par une réaction de coprécipitation impliquant, à titre de réactif, au moins une source de silicium et/ou au moins une source de germanium, choisie(s) dans le groupe formé du métasilicate de potassium et du métagermanate de potassium, et au moins un sel métallique d'un métal divalent M'', M'' désignant au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}\ Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice *ji* représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} ji = 1$, (Mg désignant le magnésium, Co désignant le cobalt, Zn désignant le zinc, Cu désignant le cuivre, Mn désignant le manganèse, Fe désignant le fer, Ni désignant le nickel et Cr désignant le chrome) et chaque *ji* représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], tel que $\sum_{i-1}^{8} ji = 1$.

Cette réaction de coprécipitation permet d'obtenir un gel précurseur présentant la stœchiométrie d'un mica synthétique répondant à la formule (III).

Le gel précurseur est préparé par une réaction de coprécipitation mise en œuvre à partir de :

- une solution aqueuse dans laquelle est dissout au moins un sel métallique d'un métal divalent M'', par exemple une solution aqueuse d'un sulfate métallique ($M''SO_4$),
- une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4), et
- une solution aqueuse de métasilicate de potassium ou une solution aqueuse de métagermanate de potassium, ou un mélange de ces deux solutions dans les proportions molaires *x''*/(1-*x''*).

La proportion molaire $(Six''Ge_{(1-x'')})/M''$ au cours de la préparation de ce gel précurseur est comprise dans l'intervalle [2/1,425 ; 1,6], et en particulier dans l'intervalle [2/1,3 ; 1,6].

La préparation de ce gel précurseur est réalisée en suivant le protocole suivant :

On mélange la solution comprenant au moins un sel métallique avec la solution d'acide sulfurique, on y ajoute ensuite la solution aqueuse de métasilicate de potassium et/ou de métagermanate de potassium ; le gel précurseur se forme instantanément.

La suspension obtenue comprenant le gel précurseur peut être soumise à une agitation à température ambiante (par exemple à 22,5°C) pendant 5 à 30 minutes puis être soumise à plusieurs cycles de lavage et de centrifugation ou être directement soumise à ces cycles de lavage et de centrifugation.

Le gel précurseur peut également être récupéré après centrifugation (par exemple entre 3000 et 15000 tours par minute, pendant 5 à 60 minutes) et élimination du surnageant (solution de sulfate de potassium) et lavage à l'eau déminéralisée (par exemple trois lavages et centrifugations successifs).

Le gel précurseur lavé et séparé de la solution comprenant du sulfate de potassium est ensuite soumis à un traitement solvothermal tel qu'obtenu à l'issue de la dernière centrifugation ou éventuellement après avoir été séché (par exemple dans une étuve ou encore par lyophilisation).

On ajoute ensuite audit gel précurseur au moins un hydroxyde de formule AOH de façon à ce que la proportion molaire A/M'' soit au moins égale à t/k.

On obtient ainsi une suspension de gel précurseur et d'hydroxyde AOH.

2/ - Traitement solvothermal dudit gel précurseur

Le gel précurseur tel que précédemment obtenu (après l'ajout de l'hydroxyde AOH) est soumis à un traitement solvothermal à une température comprise notamment entre 300°C et 600°C.

Dans une première variante, le traitement solvothermal du gel précurseur est réalisé dans un réacteur fermé.

Pour ce faire on place le gel précurseur dans un réacteur/autoclave que l'on place à l'intérieur d'un four ou d'une étuve, à une température de réaction prédéterminée (établie entre 300°C et 600°C), pendant toute la durée du traitement solvothermal.

Au préalable, on ajuste éventuellement le rapport liquide/solide à une valeur comprise entre 2 et 80, notamment entre 5 et 50 (la quantité de liquide étant exprimée en cm^3, et la quantité de solide, en grammes, et désignant la quantité de gel sec uniquement).

En particulier, il est préférable de placer le réacteur ou l'autoclave dans les conditions de température et de pression du traitement solvothermal moins de 6 heures, notamment moins de 3 heures, et plus particulièrement moins d'une heure, après avoir ajouté l'hydroxyde de formule AOH au gel précurseur.

Au cours du traitement hydrothermal, le gel précurseur acquiert progressivement une consistance gélatineuse. La composition obtenue à l'issue du traitement solvothermal présente une cristallinité observable en diffraction des rayons X, cette cristallinité augmentant avec la durée du traitement solvothermal et se traduisant sur les diffractogrammes correspondants par l'apparition rapide de raies caractéristiques qui s'affinent et s'intensifient rapidement au cours du traitement.

À l'issue de ce traitement solvothermal, on obtient une composition comprenant des particules minérales de mica synthétique conforme à la formule (III) en suspension dans une solution, en particulier une solution aqueuse. Au terme de ce traitement solvothermal, la composition contenue dans le réacteur est récupérée par centrifugation (entre 3000 et 15000 tours par minute, pendant 5 à 60 minutes) puis élimination du surnageant.

La composition comprenant des particules minérales récupérée après la dernière centrifugation peut ensuite être séchée :

- à l'étuve à une température comprise entre 60°C et 130°C, pendant 1 à 24 heures, ou encore,
- par lyophilisation, par exemple dans un lyophilisateur de type CHRIST ALPHA® 1-2 LD Plus, pendant 48 heures à 72 heures,
- ou encore par atomisation.

Dans une deuxième variante, le traitement solvothermal du gel précurseur est réalisé en continu.

Dans un procédé dans lequel le traitement solvothermal est réalisé en continu, on utilise un réacteur 15 de préparation de particules minérales d'un composé selon l'invention en continu (tel qu'illustré à la figure 3) comprenant :

- une première portion 11 de conduit dans laquelle on introduit une première solution 20 aqueuse comprenant le gel précurseur,
- une deuxième portion 12 de conduit dans laquelle on introduit une deuxième solution 21 aqueuse comprenant au moins un hydroxyde de formule AOH (KOH par exemple),
- une troisième portion 13 de conduit disposée après la première portion 11 de conduit et la deuxième portion 12 de conduit et se prolongeant jusqu'à une entrée 9 d'une enceinte 16 de réaction, la première portion 11 de conduit et la deuxième portion 12 de conduit se rejoignant en un point 17 à partir duquel commence la troisième portion 13 de conduit,
- un conduit 14 réactionnel s'étendant à partir de l'entrée 9 dans l'enceinte 16 de réaction, et après la troisième portion 13 de conduit.

Une pompe péristaltique 18 permet d'alimenter en continu sous pression la

première portion 11 de conduit avec la première solution 20 aqueuse contenue dans un réservoir 30 sous agitation. Une deuxième pompe péristaltique 19 permet d'alimenter en continu sous pression la deuxième portion 12 de conduit avec la deuxième solution 21 aqueuse contenue dans un réservoir 31 sous agitation.

Aux fins de contrôler la température au sein du conduit 14 réactionnel, l'enceinte 16 de réaction est un four comprenant un manchon chauffant comprenant des résistances en matériau céramique. Le conduit 14 réactionnel est en forme générale de serpentin enroulé en de multiples spires à l'intérieur du manchon chauffant, jusqu'à sortir de cette dernière par une sortie 8 constituant la sortie de l'enceinte 16 de réaction.

Le mélange à l'intérieur de la troisième portion 13 de conduit est proche de la température ambiante. La troisième portion 13 de conduit est facultative, le point 17 et l'entrée 9 pouvant être confondus. Dans le mode de réalisation tel que représenté en figure 3 la troisième portion 13 de conduit présente par exemple une longueur comprise entre 10 cm et 20 cm.

Le temps de séjour total dans le dispositif pour préparer des particules synthétiques minérales par un procédé selon l'invention est inférieur à 30 minutes, et en particulier inférieur à 15 minutes voire de moins de 5 minutes ou de l'ordre d'une minute.

En outre, il est possible d'introduire d'autres solutions et notamment d'ajuster la quantité de solvant à différents niveaux du dispositif par exemple à l'aide d'entrées 4, 5 situées avant la zone de traitement solvothermal, l'entrée 4 étant située avant le point 17, l'entrée 6 étant située au niveau de la zone de traitement solvothermal, l'entrée 7 étant située après la sortie de la zone de traitement solvothermal et avant la sortie de la suspension obtenue.

Un régulateur 2 de pression est disposé en aval de l'enceinte 16 de réaction en liaison avec une cinquième portion 10 de conduit s'étendant de la sortie 8 du conduit 14 réactionnel et de l'enceinte 16 de réaction jusqu'à un récipient 25 dans lequel on récupère une suspension comprenant les particules minérales obtenues.

La fermeture d'une vanne 32 interposée sur la cinquième portion 10 de conduit permet de faire circuler la suspension obtenue à la sortie 8 du conduit 14 réactionnel dans un circuit 33 dérivé permettant de faire passer cette suspension à travers un fritté poreux 34 adapté pour retenir les particules et permettre leur récupération. Le fritté poreux 34 est plongé dans un bac à glace 35 permettant de refroidir la suspension sortant du réacteur. Dans ce cas, des vannes 36 et 37 disposées sur le circuit 33 dérivé sont ouvertes. Le fritté poreux 34 est choisi de façon à retenir les particules minérales synthétisées en les séparant du milieu liquide qui les transporte. Le fritté est par

exemple réalisé en inox 316L, avec une taille de porosité de 50 µm. Lorsque le fritté 34 poreux est colmaté par des particules minérales, il suffit d'ouvrir la vanne 32 et de fermer les vannes 36 et 37, pour récupérer directement la suspension dans le récipient 25, cette suspension étant refroidie en passant par le bac à glace 35, puis lavée et centrifugée plusieurs fois pour récupérer les particules minérales qui peuvent être ensuite séchées, par exemple à l'étuve. Dans une autre variante (non représentée), il est bien sûr également possible de prévoir plusieurs frittés en parallèle, ce qui permet de diriger la suspension obtenue à la sortie du conduit 14 réactionnel vers un autre fritté dès que le précédent est colmaté par les particules minérales.

En variante, dans le cas où on prépare initialement une solution comprenant le gel précurseur et l'hydroxyde AOH, une même et unique portion de conduit remplace la première portion 11 de conduit et la deuxième portion 12 de conduit. Dans une autre variante, il est également possible que le réservoir 30 contienne une solution comprenant le gel précurseur et que le réservoir 31 contienne l'hydroxyde AOH.

Dans chaque cas, il est important de contrôler la dilution du gel précurseur introduit dans chaque portion de conduit et dans le conduit 14 réactionnel de façon à permettre une circulation en continu du milieu réactionnel dans le conduit 14 réactionnel, et dans l'ensemble des conduits d'amenée de ladite composition de gel précurseur jusqu'à l'entrée 9 de l'enceinte 16 de réaction. La concentration en gel précurseur dans ladite composition de gel précurseur introduite à l'entrée de l'enceinte 16 de réaction est avantageusement comprise entre 10^{-3} mol/L et plusieurs mol/L, par exemple de l'ordre de 0,01 mol/L. Cette concentration est beaucoup plus faible que les concentrations utilisées dans les procédés de préparation de particules synthétiques minérales telles que des phyllosilicates de l'état de la technique.

Le traitement solvothermal réalisé dans le conduit 14 réactionnel est un traitement solvothermal qui peut en particulier être réalisé dans des conditions supercritiques ou sous-critiques, et en particulier sous-critiques homogènes. Ainsi, on peut choisir la température et la pression auxquelles on réalise ce traitement solvothermal de façon à ce que la composition de gel précurseur introduite à l'entrée du réacteur, et en particulier le (ou les) solvant(s) qu'elle comprend, se trouve(nt) dans des conditions supercritiques ou dans des conditions sous-critiques homogènes, c'est-à-dire au-dessus de la courbe d'équilibre liquide-gaz du solvant, et de façon à ce que le solvant se présente à l'état liquide et non sous la forme d'un mélange liquide-gaz, ni de gaz seul.

À l'issue de ce traitement solvothermal, on obtient une suspension comprenant des particules minérales en solution, notamment en solution aqueuse. Au terme de ce traitement solvothermal, la suspension obtenue est récupérée par filtration, par

exemple à l'aide d'un fritté en céramique, ou encore par centrifugation (entre 3000 et 15000 tours par minute, pendant 5 à 60 minutes) puis élimination du surnageant.

La composition comprenant des particules minérales récupérée peut éventuellement être lavée avec de l'eau, en particulier avec de l'eau distillée ou osmosée, en effectuant par exemple un ou deux cycles de lavage/centrifugation.

La composition comprenant des particules minérales récupérée après la dernière centrifugation peut ensuite être séchée :

- à l'étuve à une température comprise entre 60°C et 130°C, pendant 1 à 24 heures, ou encore,
- par lyophilisation, par exemple dans un lyophilisateur de type CHRIST ALPHA® 1-2 LD Plus, pendant 48 heures à 72 heures,
- par irradiation de micro-ondes,
- par atomisation,

ou encore par toute autre technique de séchage de poudre.

La composition de particules minérales (b) issue d'un procédé solvothermal, avantageusement choisi parmi ceux décrits ci-dessus pour chacune des 3 variantes (talc, kaolinite, mica), peut être utilisée sous forme de suspension aqueuse directement issue du procédé solvothermal, avec éventuellement l'ajout d'un ou de plusieurs co-solvants. Les particules minérales peuvent aussi être dispersées dans un solvant organique, après séchage de la phase aqueuse, en vue de leur utilisation dans le procédé de l'invention. Parmi les solvants organiques utilisables, on peut mentionner des alcools ou des polyols, comme par exemple du méthanol, de l'éthanol, du glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Avantageusement, la composition de particules minérales (b) est sous forme d'une suspension aqueuse ou une suspension hydro-organique comprenant comme solvant un mélange d'eau et d'un ou plusieurs co-solvants tels que des alcools ou des polyols, comme par exemple du méthanol, de l'éthanol, du glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Encore plus avantageusement, la composition de particules minérales (b) utilisable dans le procédé de l'invention est une suspension aqueuse.

Molécule organique chargée photoluminescente

Selon l'invention, on entend par molécule photoluminescente une molécule qui absorbe dans le domaine ultraviolet, soit à une longueur d'onde allant de 200 à 380 nm, ou dans le visible (soit à une longueur d'onde comprise entre 380 et 780 nm), et ré-émet l'énergie absorbée sous forme lumineuse.

On peut utiliser des mélanges de molécules chargées photoluminescentes.

Les molécules photoluminescentes de l'invention présentent avantageusement un caractère planaire, c'est-à-dire qu'une partie au moins de ces molécules est plane ou sensiblement plane.

Par sensiblement plane on entend toute molécule (ou fragment de molécule) pour laquelle la déviation d'un ou de plusieurs atomes est inférieure à 15 picomètres par rapport au plan moyen, cette déviation pouvant être mesurée par diffraction des rayons X (mesure réalisée sur un monocristal) ou par suite d'une modélisation moléculaire dans le cas où l'obtention d'un monocristal de ladite molécule n'a pu être possible, au moyen des logiciels i) Accelrys (Discovery Studio Modeling Environment, Release 4.0, San Diego: Accelrys Software Inc., 2013) et ii) Discovery Studio Visualizer 4.0 (DSV).

Par molécule comportant une partie plane, on entend une molécule dont au moins 4 atomes reliés entre eux sont placés dans le même plan.

Par molécule comportant une partie plane, on entend avantageusement une molécule dont au moins 4 atomes forment une structure comportant au moins deux liaisons multiples conjuguées.

Par liaisons multiples on entend des liaisons choisies parmi les liaisons doubles (par exemple C=C ou N=N) et les liaisons triples.

Selon un mode de réalisation, la molécule comportant une partie plane comprend au moins 5 atomes qui forment une structure comportant au moins deux liaisons multiples conjuguées et au moins un atome porteur d'un doublet d'électrons.

Selon un mode de réalisation, la molécule comportant une partie plane comprend au moins 6 atomes qui forment un cycle aromatique.

Les molécules de type polycyclique aromatique forment un système Π conjugué et sont planes. Les molécules hétérocycliques aromatiques conjuguées présentent généralement une structure sensiblement plane.

Par molécule chargée on entend :

i) toute molécule (ou fragment de molécule) porteuse d'au moins une fonction ionisable ou ionisée
   - sous la forme d'un sel avec un métal choisi de préférence parmi les métaux alcalins, alcalino-terreux, les métaux de transition et les terres rares ou leurs mélanges, ou
   - sous la forme d'un sel organique tels que les sels d'acides carboxyliques ou d'acides sulfoniques ;

Ainsi que

ii) toute molécule (ou fragment de molécule) porteuse d'au moins un hétéroatome (N, P, S, O) ionisé, comme par exemple la berbérine ou le bleu de méthylène,

iii) toute molécule porteuse d'une ou plusieurs fonctions ionisables ou ionisées et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes ionisé(s).

Par fonction ionisable on entend une fonction acide carboxylique, acide phosphonique, une fonction C-SO_3H, ainsi que les phénols. Le fragment chargé de la molécule peut éventuellement être distinct du fragment chromophore de ladite molécule.

Parmi les molécules photoluminescentes utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer :

La Rhodamine B ou chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium - ou toute autre forme de Rhodamine B comme par exemple le perchlorate de Rhodamine B -, le bromure d'éthydium ou bromure de 3,8-diamino-1-éthyl-6-phénylphénanthridinium, l'iodure de propidium ou di-iodure de 3,8-diamino-5-[3-(diéthylméthylammonio)propyl]-6-phénylphénantridinium, le composé fluorescent brightener 220 (CAS 16470-24-9/49549-42-5), le composé fluorescent brightener 251 (CAS 16324-27-9), le composé fluorescent brightener 351 (CAS 27344-41-8), le chlorure de 1,1'-diéthyl-2,2'-cyanine (CAS : 2402-42-8), l'iodure de 1,1'-diéthyl-2,2'-dicarbocyanine (CAS : 14187-31-6).

La solution d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente utilisable dans le procédé de l'invention peut consister en une solution d'une molécule organique chargée photoluminescente seule, ou d'un mélange de molécules photoluminescentes dans un solvant.

La molécule organique photoluminescente utilisable dans la présente invention est chargée, et la fonction ionique ou ionisable de ladite molécule peut être de nature cationique ou anionique.

Chaque molécule photoluminescente est choisie en fonction du résultat désiré, en termes de composition chimique de la composition de phyllosilicate photoluminescente et en particulier du type de photoluminescence attendue.

On peut également utiliser des mélanges de molécules chargées photoluminescentes et de molécules chargées colorées dans le domaine visible.

Lorsque l'on utilise un mélange de molécules photoluminescentes et de molécules colorées dans le domaine visible, avantageusement, la ou les molécules colorées sont chargées et planes ou sensiblement planes.

Parmi les molécules colorées visibles utilisables de façon optionnelle dans le procédé de l'invention, on peut citer :

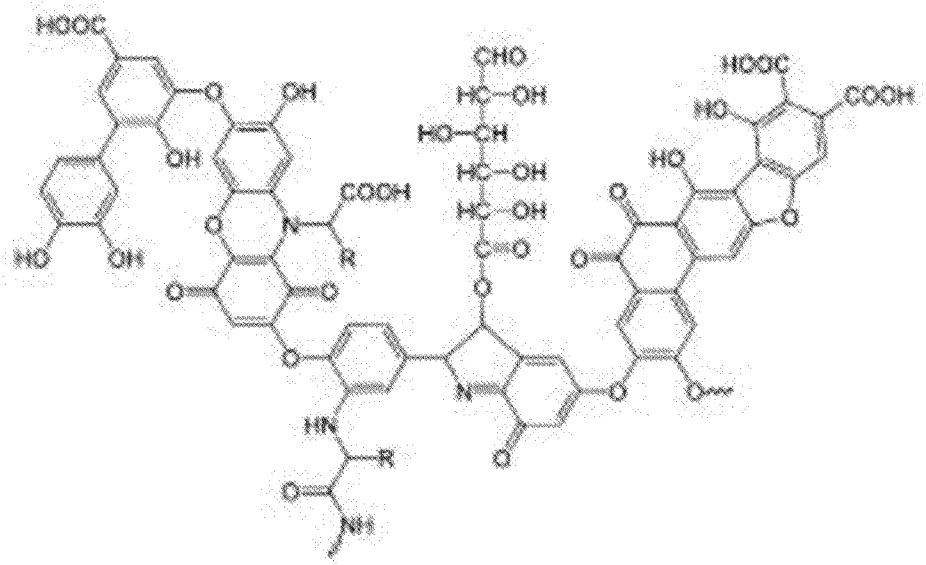
Les anthocyanes : les anthocyanes font partie de la famille des polyphénols et sont responsables de la coloration des feuilles, tiges et racines de nombreuses espèces végétales comme par exemple dans le cas de la couleur violette des raisins rouges. On peut citer parmi les anthocyanes : la pélargonidine, la cyanidine, la péonidine, la delphinidine, la pétunidine, la malvidine, l'apigénidine, la lutéolidine, la tricétinidine, la 6-hydroxypélargonidine, la 6-hydroxy cyanidine, la 6-hydroxy delphinidine, l'europinidine, la rosinidine, la capensinidine, la pulchéllidine, l'hirsutidine, la 5-méthylcyanidine, la fisétinidine.

Ces composés anthocyanes peuvent être mis en œuvre sous forme simple ou sous forme d'hétérosides qui sont la forme la plus fréquemment rencontrée dans la nature.

On peut aussi citer parmi les molécules colorées visibles utilisables dans le procédé de l'invention les mélanines (telles que eumélanine et phéomélanine) comme par exemple celles présentes dans l'encre de certains céphalopodes tels que la seiche et les dérivés de mélanine, y compris les analogues synthétiques.

On peut encore citer les acides humiques qui sont des dérivés de polyphénols porteurs de fonctions acide carboxylique ionisables, et ionisées à certains pH. Ce sont des polymères à haut poids moléculaire, chargés négativement, résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques et liés à des acides aminés, à des peptides, et à des polysaccharides.

Un exemple de structure de type acide humique est illustré ci-dessous :



On peut également citer parmi les molécules colorées visibles utilisables dans le procédé de l'invention : le bleu de méthylène ou chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazine-5-ylium, le cristal violet ou chlorure de tris(4-(dimethylamino)phenyl)methylium, le rouge congo ou acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique, les porphyrines, notamment la porphine, l'éosine Y ou

acide bromofluorescéique, l'éosine B ou rouge impérial, l'orange thiazole ou *p*-tosylate de 1-méthyl-4-[(3-methyl-2(3*H*)-benzothiazolylidène)méthyl]quinolinium, l'Acid black 1 (CAS 1064-48-8) et l'Acid black 2 (CAS 8005-03-6), le noir ériochrome T ou (4Z)-4-[(1-hydroxynaphthalén-2-yl- hydrazinylidène]-7-nitro-3-oxo Y-naphtalène-1-sulfonate de sodium, le bleu patenté V (CAS 20262-76-4 et 3536-49-0).

Selon une variante de l'invention, on peut prévoir d'utiliser comme molécule organique chargée colorée, un extrait, en particulier un extrait aqueux d'une fraction végétale colorée, comme par exemple un extrait aqueux de fruits tel que le raisin, le sureau, la grenade, l'açaï, un extrait aqueux de pétales de fleurs comme par exemple les pavots, les mauves ou les pivoines, un extrait aqueux de légumes comme la betterave, un extrait aqueux d'une fraction animale colorée, comme par exemple un extrait de cochenille…, un produit dérivé de ces extraits végétaux et animaux, comme par exemple du vin qui est issu du jus de raisin par fermentation alcoolique.

La solution (a) d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente utilisable dans le procédé de l'invention peut être une solution aqueuse, une solution organique ou une solution hydro-organique. Parmi les solvants organiques utilisables, on peut citer le méthanol, l'éthanol, le glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Avantageusement, la solution d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente utilisable dans le procédé de l'invention est une solution aqueuse ou une solution hydro-organique comprenant comme solvant un mélange d'eau et d'un ou plusieurs co-solvants tels que des alcools ou des polyols, comme par exemple du méthanol, de l'éthanol, du glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Encore plus avantageusement, la solution d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente utilisable dans le procédé de l'invention est une solution aqueuse.

<u>Préparation de la composition de nanoparticules photoluminescentes</u>

Le procédé de l'invention comprend la mise en contact, dans un milieu solvant monophasique, d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente et de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm.

Selon l'invention, on entend par « milieu solvant monophasique » un solvant ou un mélange de solvants miscibles entre eux. De tels solvants ne forment qu'une seule

phase et ne se séparent pas après être restés sans agitation. La miscibilité est évaluée à la température ambiante.

Avantageusement, on choisit un solvant ou un mélange de solvants dans lesquels la molécule organique chargée photoluminescente est soluble et dans lequel les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant sont dispersibles.

Avantageusement, on choisit comme solvant un mélange d'eau et d'un ou plusieurs co-solvants tels que des alcools ou des polyols, comme par exemple du méthanol, de l'éthanol, du glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Encore plus avantageusement, le solvant utilisé dans le procédé de l'invention est de l'eau.

Selon un premier mode de réalisation, les deux composants : la molécule organique chargée photoluminescente et les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant, sont introduits sous forme de poudre dans un milieu solvant monophasique et dispersés sous agitation.

Selon un second mode de réalisation, la molécule organique chargée photoluminescente est mise en œuvre sous forme d'une solution (a) dans au moins un solvant, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant sont introduites sous forme de poudre dans la solution (a). On disperse les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant dans la solution (a) sous agitation.

Selon un troisième mode de réalisation, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant sont mises en œuvre sous forme de dispersion (b) dans au moins un solvant et la molécule organique chargée photoluminescente est introduite sous forme de poudre dans la dispersion (b).

Selon un quatrième mode de réalisation, qui est le mode de réalisation préféré, la molécule organique chargée photoluminescente est fournie sous forme d'une solution (a) dans au moins un solvant, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant sont fournies sous forme d'une suspension (b) dans au moins un solvant, puis la solution (a) et la suspension (b) sont mises en contact.

Dans un procédé selon l'invention, la durée de l'étape (iii) pendant laquelle on met en contact la composition (b) comprenant des particules minérales phyllosilicatées avec la solution (a) comprenant au moins un composé organique photoluminescent chargé, la concentration de chaque composé organique photoluminescent chargé dans la solution photoluminescente (a) et la température à laquelle a lieu cette étape, sont adaptées pour permettre une fixation du composé organique photoluminescent chargé

sur les nanoparticules phyllosilicatées et donc une photoluminescence de la composition de nanoparticules phyllosilicatées.

Avantageusement et selon l'invention, la durée pendant laquelle on met en contact ladite composition de nanoparticules phyllosilicatées (b) avec la solution photoluminescente (a) est suffisante pour permettre l'obtention de particules phyllosilicatées photoluminescentes. Une durée de quelques secondes peut être suffisante dans certains cas pour obtenir une bonne photoluminescence, notamment à une température suffisante et en présence d'une concentration en composé photoluminescent suffisante et éventuellement en soumettant le mélange comprenant la solution photoluminescente (a) et la composition de nanoparticules phyllosilicatées (b) aux ultrasons. Avantageusement et selon l'invention, la durée pendant laquelle on met en contact la composition de nanoparticules phyllosilicatées (b) avec une solution photoluminescente (a), est supérieure à 2 secondes, notamment comprise entre 2 secondes et 7 jours, en particulier entre 2 secondes et 24 heures, par exemple entre 5 minutes et 1 heure.

Avantageusement, la concentration de la molécule organique photoluminescente chargée présente dans la solution photoluminescente (a) est choisie en tenant compte notamment de la température, de la durée de mise en contact avec la composition de nanoparticules de phyllosilicate (b), de la nature de la composition de nanoparticules de phyllosilicate (b) et de la nature de la ou des molécule(s) organique(s) photoluminescente(s) chargée(s) utilisée(s), ladite concentration étant choisie de façon à être suffisante pour permettre l'obtention de particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes. Pour la mise en œuvre du procédé de l'invention, on utilise avantageusement une solution (a) d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente de concentration allant de 0,1 mmol/L à 0,1 mol/L.

L'étape d'adsorption de composé photoluminescent peut être réalisée à toute température à laquelle la solution photoluminescente est à l'état liquide et permettant l'obtention de particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes. Avantageusement et selon l'invention, cette étape a lieu à une température comprise entre 5°C et 100°C. La mise en contact qui a lieu dans cette étape d'un procédé selon l'invention peut par exemple être opérée à température ambiante (20°C à 25°C) ou encore à une température légèrement supérieure à la température ambiante, notamment entre 30°C et 90°C et par exemple entre 40°C et 70°C, en fonction de la nature de la ou des molécule(s) organique(s) photoluminescente(s) chargée(s) utilisée(s) et des particules minérales phyllosilicatées, ainsi que de la nuance et l'intensité de la photoluminescence souhaitée.

L'étape d'adsorption de composé photoluminescent peut être réalisée en agitant ou non la solution photoluminescente (a) dans laquelle est ajoutée la composition de particules minérales phyllosilicatées (b). Il est par exemple possible de n'agiter que quelques instants manuellement (par exemple à l'aide d'une tige métallique) la solution photoluminescente au moment de l'ajout de la composition de particules minérales phyllosilicatées (b) à la solution photoluminescente (a), puis de la laisser au repos le reste de l'étape d'adsorption. Avantageusement et selon l'invention, on met en contact ladite composition de particules minérales phyllosilicatées (b) comprenant des particules minérales phyllosilicatées avec la solution photoluminescente (a) sous agitation, par exemple sous agitation magnétique à l'aide d'un agitateur magnétique. Par exemple, une vitesse d'agitation lente est généralement suffisante pour permettre une mise en contact entre la (ou les) molécule(s) organique(s) photoluminescente(s) chargée(s) et la composition de particules minérales phyllosilicatées (b) permettant l'obtention de particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes.

À l'issue de cette étape (iii) du procédé selon l'invention, la composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes peut être récupérée par élimination de la phase liquide qui peut contenir ou non des molécules photoluminescentes. La phase liquide peut par exemple être éliminée après décantation naturelle de la composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes et élimination de la solution surnageante ou encore par centrifugation de la suspension comprenant la composition photoluminescente obtenue. La composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes récupérée peut ensuite être rincée de manière à éliminer les agents photoluminescents ou autres composants non adsorbés sur des particules minérales phyllosilicatées. La composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes récupérée peut également être conservée et utilisée sans être rincée. Ainsi, avantageusement, dans un procédé selon l'invention, consécutivement à l'étape d'adsorption de composé photoluminescent, on rince les particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes obtenues à l'aide d'une solution aqueuse sensiblement dénuée de composé organique photoluminescent chargé.

À l'issue de cette étape (iii) d'adsorption de composé photoluminescent selon l'invention, la composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes peut être conservée ou utilisée en l'état, sous forme de gel ou de suspension aqueuse ou organique ou hydro-organique, ou encore être séchée de manière à éliminer, au moins en partie, le solvant, notamment l'eau, encore présent. Avantageusement et selon l'invention, on sèche les particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes obtenues après les étapes (i) à (iii) du procédé de

l'invention, et avant ou après un éventuel rinçage. Ce séchage peut être effectué par tout moyen de séchage permettant l'élimination de ce solvant, notamment de cette solution aqueuse. Le séchage peut par exemple être opéré directement dans une étuve (par exemple à une température de l'ordre de 100°C), par atomisation, par séchage par irradiation aux micro-ondes ou encore par lyophilisation. Avantageusement, on sèche la composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes à une température comprise entre 60°C et 200°C.

En outre, il est possible de réitérer au moins une fois l'étape (iii) d'adsorption au cours de laquelle la composition de particules minérales phyllosilicatées (b) est mise en contact avec la solution photoluminescente (a), soit avec la même solution photoluminescente, soit avec une solution photoluminescente comprenant un composé organique photoluminescent différent. De cette façon, il est possible de modifier ou de nuancer de façon plus ou moins importante la photoluminescence d'une telle composition de manière à obtenir la photoluminescence voulue.

Avantageusement, les nanoparticules hybrides de l'invention présentent un ratio molécule organique photoluminescente/phyllosilicate allant de 0,001 % de carbone à 10 % de carbone, de préférence de 0,01 % de carbone à 5 % de carbone en masse de carbone rapportée à la masse de composé phyllosilicate.

Quand la molécule photoluminescente émet dans le visible sous un éclairage en lumière ultra-violette, la photoluminescence d'une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes obtenue par un procédé selon l'invention peut être visible à l'œil nu.

Une composition selon l'invention présente une stabilité chimique importante. En outre, de telles compositions peuvent présenter divers mécanismes de photoluminescences (fluorescence, phosphorescence), selon la nature chimique des composés organiques photoluminescents fixés aux particules minérales phyllosilicatées. Des compositions comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes, selon l'invention, peuvent être plus ou moins photoluminescentes, plus ou moins claires ou foncées et plus ou moins intenses.

Extraction de composés photoluminescents

La capacité des nanoparticules de phyllosilicates à fixer de façon irréversible des molécules organiques photoluminescentes chargées peut également être utilisée pour extraire d'un milieu des composés photoluminescents, notamment des composés toxiques. Par exemple, des composés photoluminescents tels que le bromure d'éthydium ou l'iodure de propidium sont fréquemment utilisés en biologie comme marqueurs d'ADN. Lorsque de tels composés sont dispersés dans un environnement :

plan de travail, matériel de laboratoire, peau, muqueuse, il est souhaitable de les collecter en évitant une contamination plus importante. On peut alors utiliser une dispersion aqueuse de nanoparticules de phyllosilicates, que l'on met en contact avec l'environnement contaminé. Les composés organiques chargés ayant une affinité pour les phyllosilicates non gonflants, ceux-ci les fixent de façon irréversible. Le caractère solide des nanoparticules permet une élimination plus facile, plus efficace, dans de meilleures conditions de sécurité, de ces composés organiques.

Les nanoparticules peuvent également être utilisées pour le traitement d'effluents aqueux chargés de composés photoluminescents, comme par exemple des effluents des industries chimiques, des industries textiles, des industries du cuir.Dans le cas où un individu ou un animal aurait absorbé un composé organique chargé photoluminescent, notamment toxique, l'absorption par cet individu ou cet animal d'une dispersion aqueuse de nanoparticules de phyllosilicates peut permettre de neutraliser in vivo ces molécules toxiques.

Parmi les molécules organiques chargées concernées par cette application, on peut citer notamment : le bromure d'éthydium, l'iodure de propidium.

Figures :

Figure 1 : La figure 1 représente les diffractogrammes de rayons X d'un talc nanométrique (....) et d'un produit hybride préparé suivant le protocole de l'exemple 1, avec deux quantités différentes de Rhodamine B : ----- = 0,6 mg de Rhodamine B ; trait plein = 12 mg de Rhodamine B. Le pourcentage d'intensité (%) est représenté en ordonnées en fonction de la distance, exprimée en Angstrom, en abscisses.

Figure 2 : La figure 2 représente la granulométrie du talc nanométrique (échantillon 1 - ■) et celles obtenues après l'ajout de Rhodamine B en différentes quantités (échantillon 2 - ▲: 0,6mg RhB; échantillon 3 - ● : 12mg RhB). La granulométrie (en nm) figure en ordonnées en fonction des numéros d'échantillons en abscisses.

Figure 3 : Vue schématique d'un dispositif permettant de mettre en œuvre un procédé de préparation d'un phyllosilicate de synthèse dans lequel le traitement solvothermal est réalisé en continu.

Partie expérimentale :

I- Matériel et méthodes

I.A. Matériel

- Rhodamine B : disponible commercialement auprès de la société Aldrich sous la référence R6626-25G

- Talc naturel : il provient de la carrière de Trimouns, proche de Luzenac, dans les Pyrénées ariégeoises (France). Il a été ramassé manuellement, par sélection sur place de la meilleure qualité possible de minerai, du point de vue de la pureté minéralogique (≥ 99 % de talc).

- Talc nanométrique de synthèse : il a été fabriqué suivant le protocole décrit à l'exemple 1 de la demande WO2013/004979.

- Kaolinite nanométrique de synthèse :

On prépare une solution de nitrate d'aluminium avec 37,51g (0,1 mole) de nitrate d'aluminium nonahydrate dans 200 mL d'eau pure.

On prépare également une solution de métasilicate de potassium à partir de 29,67g d'une solution aqueuse de métasilicate de potassium (K_2SiO_3) présentant un extrait sec de 52 % (soit 0,1 mole de métasilicate de potassium), de 100 mL de potasse (KOH) à 1 M et de 200 mL d'eau pure.

La première solution de nitrate d'aluminium est ajoutée sous agitation à la solution de métasilicate de potassium et un précipité blanc se forme instantanément.

On agite la suspension obtenue pendant 5 minutes. On réalise ensuite trois cycles de lavage avec de l'eau distillée et de centrifugation à 8000 tr/min pendant 10 minutes à chaque nouvelle centrifugation. Ces lavages successifs avec élimination de la solution surnageante après chaque centrifugation permettent d'éliminer le nitrate de potassium formé au cours de la réaction de précipitation du gel précurseur. On soumet ensuite le gel précurseur placé dans un réacteur en titane clos disposé dans un four à un traitement hydrothermal à une température de 300 °C pendant 24 heures sous la pression de vapeur saturante de l'eau dans le réacteur. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, le réacteur est ouvert et la suspension obtenue est centrifugée. Après centrifugation, on récupère une composition comprenant des particules de composé de formule $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. La composition de particules récupérées après centrifugation est séchée à l'étuve (120 °C, 12 heures) puis broyée au mortier. La composition obtenue se présente sous la forme d'une poudre de couleur blanche.

Le diffractogramme des rayons X de cette composition présente les raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance de 7,15 Å ;
- un plan (020) situé à une distance de 4,46 Å ;
- un plan (110) situé à une distance de 4,37 Å ;
- un plan (111) situé à une distance de 4,16 Å ;
- un plan (021) situé à une distance de 3,80 Å ;
- un plan (002) situé à une distance de 3,56 Å ;

- un plan (130) et un plan (201) situés à une distance de 2,56 Å ;
- un plan (131) et un plan (200) situés à une distance de 2,50 Å ;
- un plan (202) et un plan (131) situés à une distance de 2,33 Å ;
- un plan (060), un plan (331) et un plan (331) situés à une distance de 1,49 Å.

Le spectre en moyen infrarouge de la composition de kaolinite synthétique obtenue présente quatre bandes de vibration à 3620 cm^{-1}, à 3651 cm^{-1}, à 3667 cm^{-1} et à 3693 cm^{-1} représentatives des vibrations d'élongation des groupements hydroxyle (-OH) de la kaolinite synthétique.

- Mica nanométrique de synthèse :

On prépare 300 mL d'une solution aqueuse de sulfate de magnésium (33,27 g soit 0,135 mole) et d'acide sulfurique (120 g d'une solution à 0,5 M).

On prépare ensuite une solution de métasilicate de potassium en diluant 59,35 g (soit 0,2 mole) d'une solution aqueuse de métasilicate de potassium (K_2SiO_3) à 52 % d'extrait sec dans 150 mL d'eau déminéralisée. Cette solution de métasilicate de potassium est ajoutée à la solution précédente et un précipité blanc se forme instantanément.

On agite la suspension obtenue pendant 5 minutes. On réalise ensuite trois cycles de lavage avec de l'eau distillée et de centrifugation à 8000 tours/min pendant 10 minutes à chaque nouvelle centrifugation. Ces lavages successifs avec élimination de la solution surnageante après chaque centrifugation permettent d'éliminer le sulfate de potassium formé au cours de la réaction de précipitation du gel précurseur. Enfin, le précipité blanc récupéré est mis en suspension dans de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume final de 500 mL et soumis aux ultrasons sous agitation magnétique pendant 10 minutes jusqu'à obtention d'une suspension homogène, de couleur blanche, de gel précurseur.

On ajoute ensuite au gel précurseur 988 mg de potasse KOH hydratée (contenant 85 % de potasse et 15 % d'eau, soit 0,015 mole de potasse pure ajoutée) préalablement diluée dans 30 mL d'eau déminéralisée, et on agite magnétiquement la suspension obtenue pendant 5 minutes à la température ambiante (22,5°C).

On soumet ensuite le gel précurseur placé dans un réacteur en titane clos disposé dans un four à un traitement hydrothermal à une température de 300°C pendant 24 heures sous la pression de vapeur saturante de l'eau dans le réacteur.

Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, le réacteur est ouvert et la suspension obtenue est centrifugée. Après centrifugation, on récupère une composition comprenant au moins 80 % en poids de particules de composé de formule $K_{0,3}\ Si_4\ Mg_{2,7}\ O_{10}\ (OH)_2$.

La composition de particules récupérées après centrifugation est séchée à l'étuve pendant 12 heures à 120°C puis broyée dans un mortier. La composition obtenue se présente sous la forme d'une poudre de couleur blanche.

Le diffractogramme des rayons X de la composition de particules de composé de formule $K_{0,3}$ Si_4 $Mg_{2,7}$ O_{10} $(OH)_2$, ainsi obtenue présente les raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance de 10,15 Å ;
- un plan (002) situé à une distance de 5,03 Å ;
- un plan (020) situé à une distance de 4,53 Å ;
- des plans (003) et (022) situés à une distance de 3,34 Å ;
- un plan (131) situé à une distance de 2,60 Å ;
- un plan (005) situé à une distance de 2,01 Å ;
- un plan (060) situé à une distance de 1,52 Å.

On soumet ensuite la composition à un traitement thermique anhydre à 550°C dans un four pendant 5 heures. La composition obtenue après le traitement thermique anhydre reste blanche.

Le diffractogramme des rayons X de la composition de particules de composé de formule $K_{0,3}$ Si_4 $Mg_{2,7}$ O_{10} $(OH)_2$ obtenue après un traitement thermique anhydre à 550°C présente, après le traitement thermique anhydre, les raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance de 10,24 Å ;
- un plan (002) situé à une distance de 5,02 Å ;
- un plan (020) situé à une distance de 4,56 Å ;
- des plans (003) et (022) situés à une distance de 3,37 Å ;
- un plan $(13\bar{1})$ situé à une distance de 2,60 Å ;
- un plan (005) situé à une distance de 2,02 Å ;
- un plan (060) situé à une distance de 1,52 Å.

I.B. Méthodes

I.B.1. Synthèses

Exemple 1 : Synthèse de la composition de nanomatériau hybride à base de talc de synthèse et de Rhodamine B :

Une solution aqueuse de Rhodamine B dosée à 1 mg/mL est préparée. Un aliquot de cette solution (600 µL, soit 0,6 mg de Rhodamine B) est ajouté à température ambiante à une suspension de 1 g de nanotalc dans 100 mL d'eau pure. La suspension rose est agitée sous sonication pendant 5 min puis centrifugée à 14000 tr/min pendant 20 min. On note que le surnageant est incolore ce qui traduit

l'adsorption totale du composé photoluminescent sur le minéral. Le culot est constitué d'une pâte de couleur rose présentant une forte photoluminescence sous irradiation UV (365 nm). Cette pâte peut être séchée sous étuve (60°C pdt 12h) ou par lyophylisation ou toute autre technique de séchage.

Exemple 2 : Synthèse de la composition de nanomatériau hybride à base de kaolinite de synthèse et de Rhodamine B :

On a appliqué le même protocole qu'à l'exemple 1, en utilisant la kaolinite de synthèse dont la préparation est détaillée ci-dessus.

Exemple 3 : Synthèse de la composition de nanomatériau hybride à base de mica de synthèse et de Rhodamine B :

On a appliqué le même protocole qu'à l'exemple 1, en utilisant le mica de synthèse dont la préparation est détaillée ci-dessus.

I.B.2. Tests

Caractérisation – test n°1 : Test d'adsorption :

a) Protocole général

Afin de mettre en évidence le fort pouvoir adsorbant des minéraux de synthèse ainsi que le mode d'interaction des molécules organiques avec le talc, différents tests d'adsorption ont été réalisés. Dans un bécher, on mélange un minéral sous forme d'une suspension aqueuse avec un composé photoluminescent préalablement dissous dans l'eau ou un solvant. On peut ajouter de l'eau pour que le mélange soit suffisamment liquide. Le tout est ensuite agité et passé sous ultrasons jusqu'à ce que le mélange soit homogène et sans agglomérat visible. L'ultime étape consiste à centrifuger le mélange à 9000 tr/min pendant environ 20 minutes. A l'issue de cela, le minéral se retrouve plaqué au fond du pot surmonté du surnageant. De ce fait, si le minéral a totalement adsorbé le composé photoluminescent, il se trouve photoluminescent au fond du pot et on ne détecte pas de molécule photoluminescente dans le surnageant. Au contraire, s'il n'a pas adsorbé le composé photoluminescent, le minéral garde sa couleur initiale et le surnageant contient la molécule photoluminescente. Si à la fin de cette première centrifugation les molécules photoluminescentes sont présentes à la fois dans le surnageant et dans le minéral, cela signifie que le minéral n'a pas adsorbé la totalité du composé photoluminescent. Le surnageant est alors remplacé par de l'eau dans le pot pour une seconde centrifugation. Cette opération permet de voir si l'adsorption est forte ou si le minéral rejette le

matériau photoluminescent (leaching). Cette étape de remise en centrifugation est réalisée autant de fois que nécessaire.

b) Test de comparaison du pouvoir adsorbant du talc naturel et synthétique

Tout d'abord, des tests d'adsorption ont été réalisés pour comparer le pouvoir adsorbant du talc de synthèse avec celui du talc naturel vis-à-vis de la Rhodamine B (rose, photoluminescent dans le domaine orange). Cette dernière a été mise en contact avec du talc synthétique ou du talc naturel dans un même rapport « quantité de composé photoluminescent/quantité de minéral » pour une meilleure comparaison des résultats. A l'issue de la centrifugation, la photoluminescence des minéraux et du surnageant sont comparées pour évaluer le pouvoir adsorbant du minéral.

Différents tests ayant été réalisés avec des colorants non chargés (β-carotène, curcumine, non rapportés ici) ont montrés des résultats négatifs dans le test d'adsorption sur le talc de synthèse.

c) Test d'influence de la lamellarité sur la capacité d'adsorption

Différents tests d'adsorption ont été réalisés afin d'évaluer le rôle de la lamellarité des minéraux dans l'adsorption des composés photoluminescents organiques chargés. Pour cela, on a utilisé différents minéraux à structure tridimensionnelle à savoir la fumée de silice (structure 3D), l'analcime synthétique (structure 3D) et le nanotalc (structure lamellaire). A l'issue de la centrifugation, la couleur des surnageants et des minéraux est comparée pour voir si la structure adsorbe le composé photoluminescent. On note que tous les tests d'adsorption ont été effectués avec la Rhodamine B dans un même rapport « quantité de composé photoluminescent/quantité de minéral », conformément au protocole de l'exemple 1, pour mieux comparer les résultats.

Caractérisation – Tests N°2 : Méthodes de caractérisation

a) Diffraction des rayons X

Les analyses DRX ont été réalisées sur un appareil de type D2 Phaser, de la société Bruker, avec une longueur d'onde de 1,54060 Å (λ_{Cu}), sur un domaine d'angle de diffraction allant de 0 à 80 °2θ. Par ailleurs, l'étude des diffractogrammes a permis de déterminer le domaine de cohérence du minéral, c'est-à-dire le nombre de feuillets TOT empilés selon l'axe c* sans défaut majeur. Ce domaine de cohérence a été calculé grâce à la formule de Scherrer :

$L = \frac{0{,}91\ x\ \lambda}{B\ x \cos(\theta)}$ où L correspond à la taille du domaine cohérent (Å), λ à la longueur d'onde du rayonnement, B à la largeur du pic à mi-hauteur (rad) et θ l'angle de la raie de diffraction.

b) Granulométrie

Les mesures de granulométrie du talc synthétique ont été réalisées avec un granulomètre Vasco-2 de Cordouan Technologies, spécifique pour la détection de nanoparticules. Les résultats d'analyse correspondent à une étude statistique comprenant 20 mesures avec un temps d'acquisition d'une minute par mesure.

I.B. Résultats

I.B.1. Résultats des tests d'adsorption

a) Pouvoir adsorbant du talc de synthèse

Les résultats des tests d'adsorption du talc naturel et du talc synthétique sont les suivants : Dans tous les cas, on remarque qu'après le passage à la centrifugeuse, le mélange qui était homogène et photoluminescent dans son ensemble présente deux phases distinctes : un précipité de talc photoluminescent au fond du pot et un surnageant plus ou moins photoluminescent. Dans le cas du talc naturel, le surnageant est à chaque fois un peu coloré et photoluminescent ce qui signifie que le minéral n'a pas totalement adsorbé le composé photoluminescent. Au contraire, dans le cas du talc synthétique, le surnageant est à chaque fois parfaitement incolore et non luminescent ce qui signifie que le minéral a complètement adsorbé le composé photoluminescent.

b) Rôle du facteur de forme (lamellarité) dans l'adsorption

On a constaté qu'une structure tridimensionnelle (analcime, fumée de silice) empêche le composé photoluminescent de s'adsorber sur le minéral. Au contraire, dès lors que celui-ci présente une structure lamellaire (nanotalc), l'adsorption se produit.

I.B.2. Caractérisation de l'interaction « Talc synthétique – Rhodamine B »

a) DRX

Les résultats DRX (figure 1) montrent que la présence de Rhodamine B sur le talc décale la position de la raie (001) vers les grands angles.

b) Granulométrie

Les résultats de granulométrie (figure 2) montrent qu'en présence de composés photoluminescents, la taille des deux populations de particules de talc (naturel, nanotalc de synthèse) augmente.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition hybride organique/inorganique comprenant des nanoparticules minérales fonctionnalisées par au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes, ce procédé comprenant au moins la mise en contact, dans un milieu solvant monophasique, d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente et de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm.

2. Procédé selon la revendication 1, qui comprend au moins les étapes suivantes :

(i) Fourniture d'une solution (a) d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente dans au moins un solvant,

(ii) Fourniture d'une suspension (b) de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant dans au moins un solvant,

(iii) Mise en contact de la solution (a) et de la suspension (b),

les nanoparticules de phyllosilicate non gonflants ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm.

3. Procédé selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, qui comprend en outre les étapes suivantes :

- Elimination de la phase solvant,
- Récupération des nanoparticules.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les phyllosilicates non gonflants répondent à l'une des formules chimiques suivantes :

■ $(Si_xGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$, (I) dans laquelle :

- x est un nombre réel de l'intervalle [0 ;1],
- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} yi = 1$,

ou

■ $(Al_{y'}M'_{(1-y')})_2(Si_{x'}Ge_{(1-x')})_2O_5(OH)_4$, (II) dans laquelle :

- M' désigne au moins un métal trivalent choisi dans le groupe formé du gallium et des terres rares,
- y' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- x' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

ou

■ $At(Six''Ge_{(1-x'')})_4M''_kO_{10}(OH)_2$, (III) dans laquelle :

- A désigne au moins un cation monovalent d'un élément métallique ayant pour formule $Li_{w1}Na_{w2}K_{w3}Rb_{w4}Cs_{w5}$, chaque wi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ;1] tel que $\sum_{i-1}^{5} wi = 1$.

- x'' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M'' désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice ji représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} ji = 1$,

- k est un nombre réel de l'intervalle [2,50 ; 2,85],

- t+2k est un nombre réel de l'intervalle [5,3 ; 6,0]

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires :

■ de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $Si_4M_3O_{10}(OH)_2$, plus particulièrement de formule chimique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$,

ou

■ de type phyllosilicate 1:1 et de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$,

ou

■ de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $K\ Si_4\ Mg_{2,5}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIId) ou $K_{0,8}\ Si_4\ Mg_{2,6}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIIf).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la molécule organique photoluminescente est choisie parmi :

● la Rhodamine B, ou chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium - ou toute autre forme de Rhodamine B comme par exemple le perchlorate de Rhodamine B -, le bromure d'éthydium ou bromure de 3,8-diamino-1-éthyl-6-phénylphénanthridinium, l'iodure de propidium ou di-iodure de 3,8-diamino-5-[3-(diéthylméthylammonio)propyl]-6-phénylphénantridinium, le composé fluorescent brightener 220 (CAS 16470-24-9/49549-42-5), le composé fluorescent brightener 251 (CAS 16324-27-9), le composé fluorescent brightener 351 (CAS 27344-41-8), le chlorure de 1,1'-diéthyl-2,2'-cyanine (CAS : 2402-42-8), le iodure de 1,1'-diéthyl-2,2'-dicarbocyanine (CAS : 14187-31-6),

● les mélanges de ces composés.

7. Composition de nanoparticules hybrides comprenant au moins un phyllosilicate non gonflant et au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes, ladite molécule organique étant adsorbée sur le phyllosilicate, cette composition étant susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle le ratio molécule organique photoluminescente/phyllosilicate est de 0,001 % de carbone à 10 % de carbone, de préférence de 0,01 % de carbone à 5 % de carbone, en masse de carbone rapportée à la masse de phyllosilicate.

9. Utilisation de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant, ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm, pour extraire d'un environnement une molécule organique chargée photoluminescente, étant entendu que lorsque ledit environnement est un tissu biologique, il s'agit d'un tissu biologique isolé ou cultivé.

10. Nanoparticules de phyllosilicates non gonflants, ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm, pour leur utilisation médicale pour extraire une molécule organique chargée photoluminescente d'un individu ou d'un animal contaminé par une telle molécule.

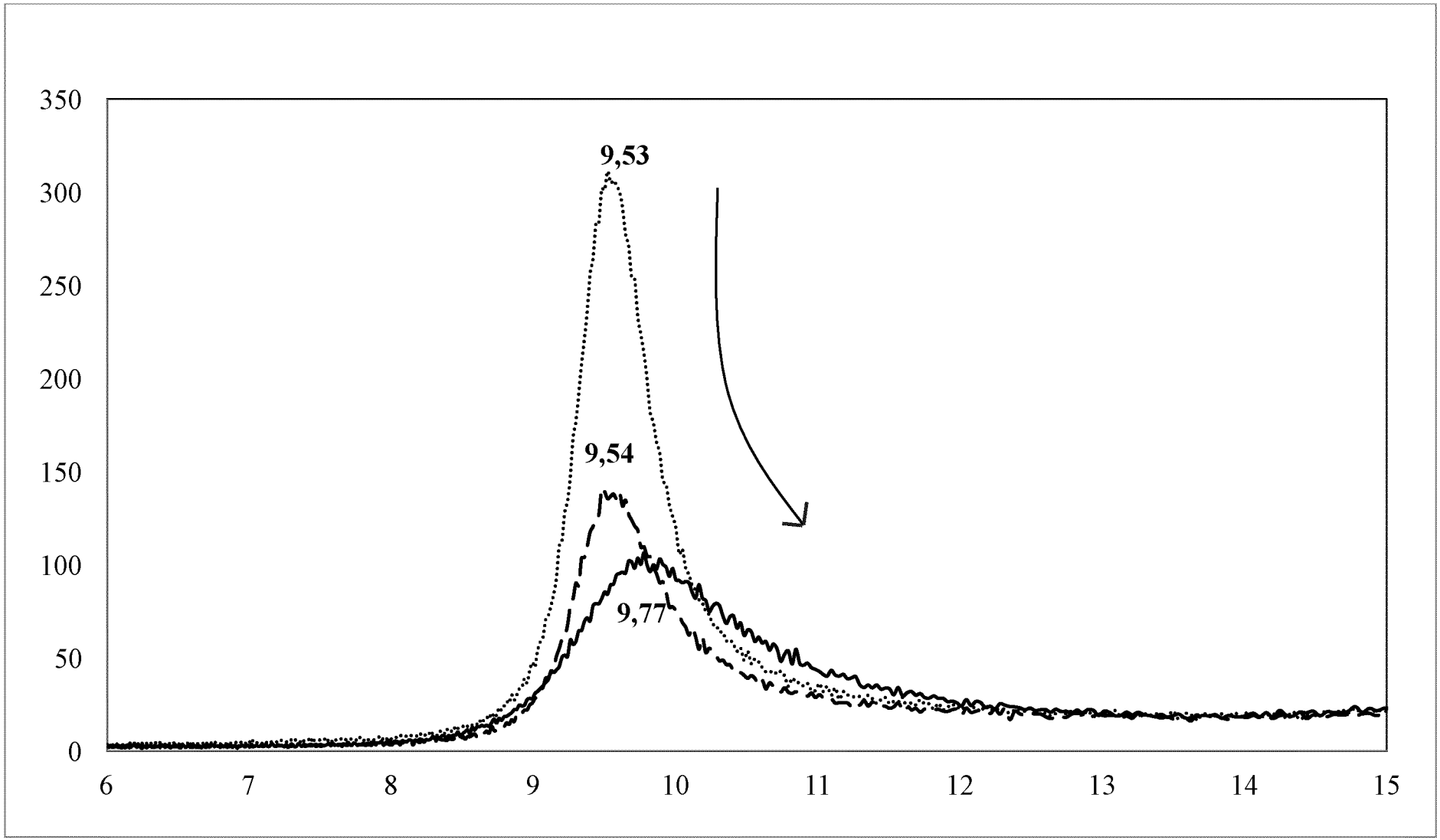


Figure 1

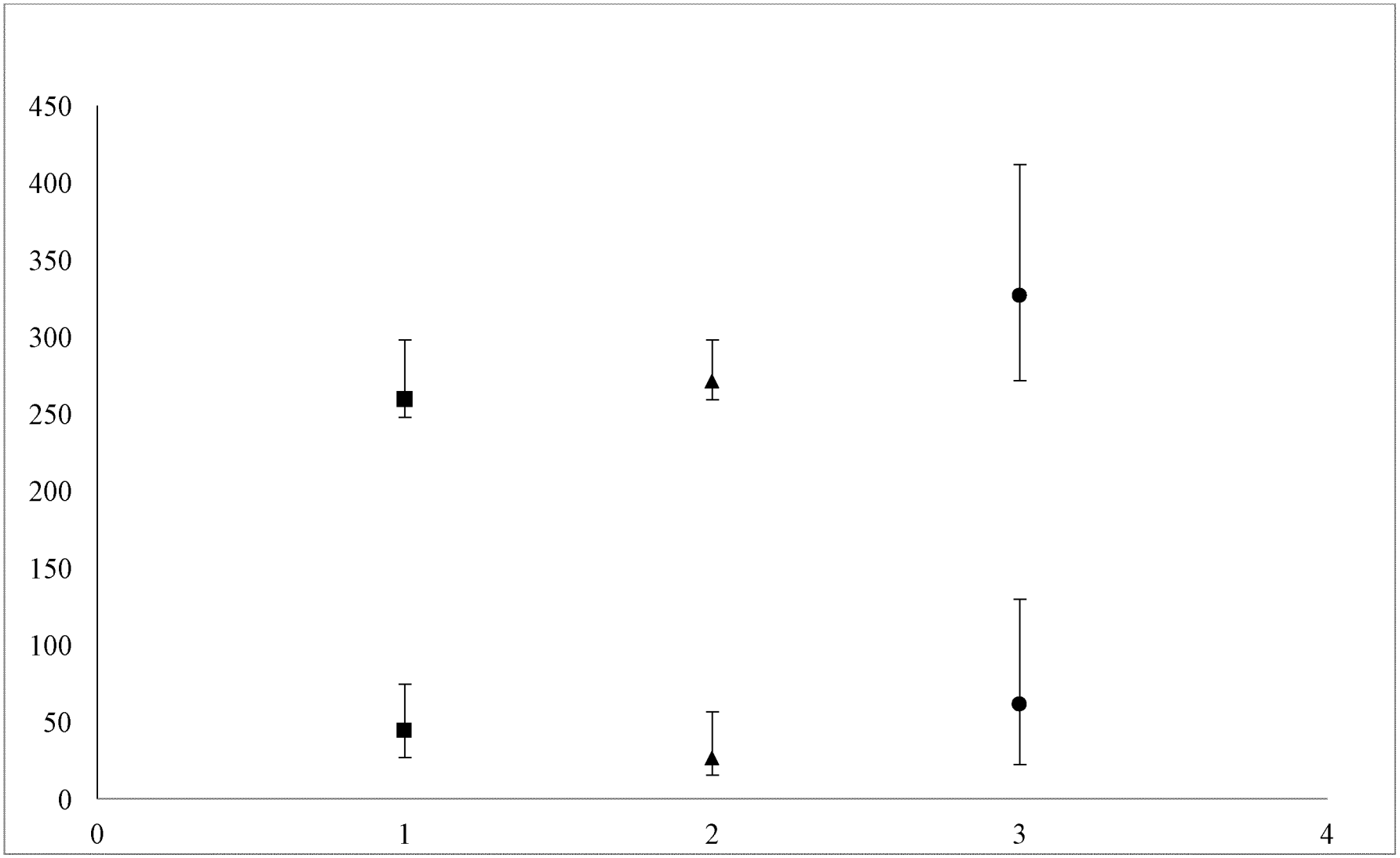


Figure 2

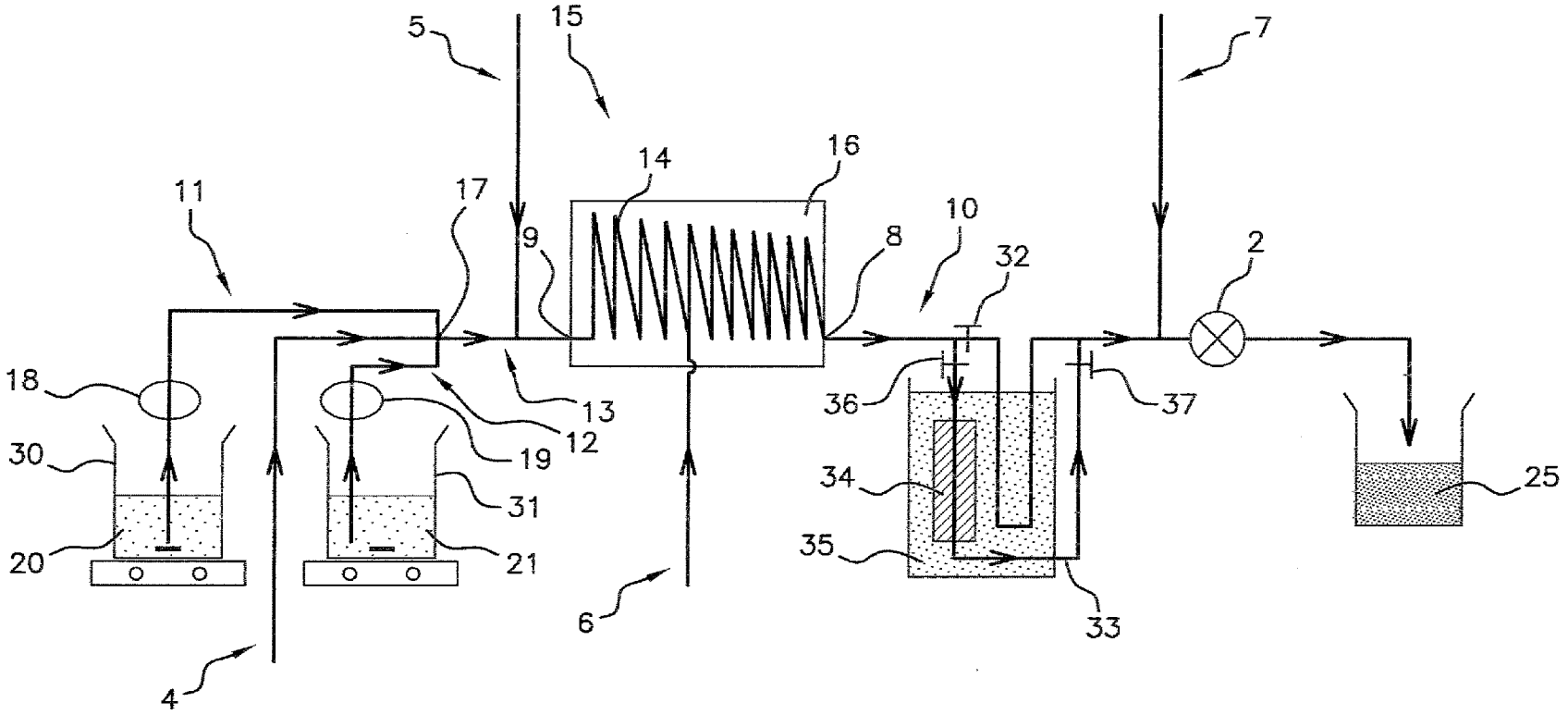


Figure 3

ANNEXE 4

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 3 502 056 A1

(12) EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:
26.06.2019 Bulletin 2019/26

(51) Int Cl.:
C01B 33/20 *(2006.01)* ***C01B 33/22*** *(2006.01)*
C01B 33/40 *(2006.01)* ***C01B 33/42*** *(2006.01)*

(21) Application number: **17306919.6**

(22) Date of filing: **22.12.2017**

(84) Designated Contracting States:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Designated Extension States:
BA ME
Designated Validation States:
MA MD TN

(71) Applicants:
- **IMERTECH SAS**
  75015 Paris (FR)
- **Centre National de la Recherche Scientifique (C.N.R.S.)**
  75794 Paris Cedex 16 (FR)
- **Université Paul Sabatier Toulouse III**
  31400 Toulouse (FR)

(72) Inventors:
- **Le Roux, Christophe**
  31290 Avignonet Lauragais (FR)
- **Martin, François**
  31570 Sainte-Foy-d'Aigrefeuille (FR)
- **Micoud, Pierre**
  31390 Peyssies (FR)
- **Féry-Forgues, Suzanne**
  82300 Monteils (FR)
- **Poirier, Mathilde**
  31400 Toulouse (FR)
- **Aymonier, Cyril**
  33130 Bègles (FR)
- **Carême, Christel**
  31850 Mondouzil (FR)
- **Claverie, Marie**
  40150 Hassegor (FR)

(74) Representative: **Haseltine Lake Kempner LLP**
Bürkleinstrasse 10
80538 München (DE)

(54) CO-SYNTHESIS OF PHYLLOMINERALS WITH METALLIC PARTICLES AND PRODUCTS OBTAINED THEREFROM

(57) The present invention relates to methods for producing mixtures comprising noble metal and phyllomineral, and compositions obtained from said methods.

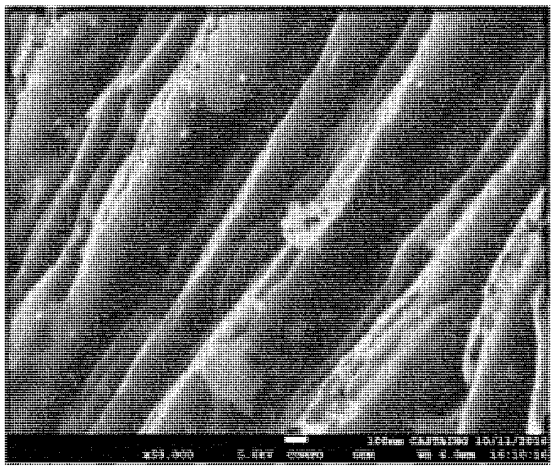


Fig. 1

EP 3 502 056 A1

Description

FIELD OF THE INVENTION

[0001] The present invention relates to methods for producing particulate mixtures comprising particles of at least one phyllomineral and of at least one noble metal, wherein the said noble metal particles are intimately linked to the said phyllomineral particles. The invention also relates to the products obtained from the said methods and their uses.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] Phyllominerals ("sheet minerals") are minerals having a crystalline structure comprising at least one tetrahedral layer and at least one octahedral layer. Phyllosilicates (or "sheet silicates") are natural phyllominerals constituted by stacks of parallel sheets made up of tetrahedral and octahedral layers, and forming parallel silicate sheets of silicate tetrahedra. Examples of natural phyllosilicates are talc, mica, chlorite, kaolinite, among many others. Phyllosilicates may also be prepared artificially. As used herein, the term "phyllomineral" specifically incorporates natural phyllosilicates and synthetic phyllosilicates, including talc, mica, chlorite, kaolinite or the like.

[0003] Phyllominerals and phyllosilicates have many industrial applications. In fine particulate form they may be used, for example, as fillers in thermoplastics, elastomers, paper, paint, lacquer, textiles, metallurgy, pharmaceuticals, cosmetics, phytosanitary preparations, plant protection products or fertilisers, in which the phyllominerals or phyllosilicates are used as inert fillers or functional fillers.

[0004] WO 2013/004979 A1 discloses a synthetic procedure for producing phyllominerals and phyllosilicates such as talc in a batch process. WO 2015/159006 A1 discloses continuous processes for producing phyllominerals and phyllosilicates such as talc, mica, or montmorillonite.

[0005] A common problem of all the prior art processes for artificially producing phyllominerals or phyllosilicates is the tendency of the obtained particulates to agglomerate or cake, leading to difficulties when applying the said synthetic particles, for example when putting them into suspension. The state of the art therefore constitutes a problem.

SHORT DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0006] The present invention is defined in the appended claims.

[0007] In particular, the present invention is embodied by a method comprising the steps of providing a phyllomineral source, providing a noble metal source, combining the previously provided phyllomineral source with the previously provided noble metal source, and optionally hydrothermally treating the obtained mixture. It was found that with the said method, particulate compositions may be obtained wherein noble metal nanoparticles are intimately bound to the surface of phyllomineral particles, in particular on the edge surfaces of the phyllomineral particles.

[0008] According to one embodiment of the present invention, the said method may employ phyllomineral precursors or actual phyllominerals as the phyllomineral source, or mixtures of phyllomineral precursors and actual phyllominerals. According to one embodiment of the present invention, the said phyllomineral is a non-swelling phyllomineral. Similarly, according to one further embodiment of the present invention, the said method may employ noble metal precursors such as noble metal salts, or actual noble metals in their metallic state as the noble metal source, or mixtures of noble metal precursors and actual noble metals in their metallic state. It was found that the method according to the invention was sufficiently versatile that the said phyllomineral and/or the said noble metal forming part of the product may either be formed *in situ* from suitable precursors, or they may already be provided in their desired form as phyllomineral and/or noble metal in its metallic state respectively. This versatility gives the user good flexibility depending on availability of raw materials and laboratory equipment.

[0009] According to one further embodiment of the present invention, the said phyllomineral may be a single phyllomineral or a mixture of various phyllominerals. For example the phyllomineral source may be a talc or a talc source, or a mica or a mica source etc., or a mixture of talc and mica, or a mixture of talc source and mica source, etc. Similarly, according to one further embodiment of the present invention, the said noble metal may be a single noble metal or a mixture of noble metals. For example the noble metal source may be metallic gold or a gold salt, or metallic platinum or a platinum salt etc., or it may be a mixture of metallic gold and metallic platinum, or a mixture of a gold salt and a platinum salt, or even a mixture of metallic gold and a platinum salt, etc.

[0010] According to one embodiment of the present invention, the said phyllomineral may be selected from talc, mica, kaolinite, chlorite or mixtures thereof. According to a further embodiment of the present invention the said noble metal may be selected from gold, platinum, palladium, ruthenium, rhodium, iridium, osmium, silver, or mixtures thereof.

[0011] According to particular embodiments, the method of the invention may entail the use of talc precursors and/or a gold salt. According to one of these embodiments, the said phyllomineral source may be a talc precursor in the form of (i) an aqueous solution comprising a soluble metasilicate and/or metagermanate, optionally in combination with a carboxylate, and (ii) an aqueous solution comprising a soluble metal salt. According to a further one of these embodiments the noble metal source may be a precursor to metallic gold in the form of an aqueous solution comprising a soluble gold salt. It was

found that such combinations were particularly well suited for the present invention.

[0012] According to one of the embodiments mentioned above, the soluble metasilicate and/or the soluble metagermanate may be selected from the respective sodium or potassium salts, or mixtures thereof. According to one further of the embodiments mentioned above, the optional carboxylate is a metal carboxylate, the metal being selected from sodium or potassium, or mixtures thereof. This carboxylate may be selected from formate, acetate, propionate, butyrate, isobutyrate, valerate, isovalerate or mixtures thereof. Furthermore, the metal in the soluble metal salt of (ii) in the phyllomineral source may be a divalent metal selected from magnesium, cobalt, zinc, copper, manganese, iron, nickel, chromium or mixtures thereof. The metal salt may be selected from those metal salts that are able to react with metasilicate or metagermanate in order to form a synthetic phyllomineral precursor. In particulate, the metal salt may be selected from metal salts soluble in a liquid medium, such as water, for example dicarboxylate salts, sulfates, nitrates, chlorides, and the like.

[0013] According to further embodiments, the noble metal in the soluble noble metal salt may be selected from gold, palladium, platinum, iridium, rhodium, ruthenium, osmium, silver or mixtures thereof. It was found that these were particularly suitable conditions of the inventive method.

[0014] According to a further embodiment of the present invention, the step of combining the previously provided phyllomineral source with the previously provided noble metal source may be carried out by mixing the said noble metal source with the said components of the phyllomineral source in any order desired. For example, the said components of the phyllomineral source may be mixed first and the said noble metal source added afterwards. For example, the said component (i) of the phyllomineral source may be mixed with the said noble metal source first and the said component (ii) of the phyllomineral source added afterwards. For example, the said component (ii) of the phyllomineral source may be mixed with the said noble metal source first and the said component (i) of the phyllomineral source added afterwards. For example, the said components of the phyllomineral source and the said noble metal source may be mixed simultaneously. It was found that simple mixing was sufficient for the method according to the invention.

[0015] According to a further embodiment of the present invention, the optional hydrothermal treatment, if carried out, may be carried out by heating at a temperature between 100°C and 600°C for a duration of 10 minutes to 30 days. According to one embodiment, the temperature of the heat treatment may be between 150°C and 400°C, or between 150°C and 370°C, or between 200°C and 350°C. According to one embodiment, the duration of the heat treatment may be from 30 minutes to 15 days, or from 1 hour to 24 hours, or from 2 hours to 12 hours. According to one embodiment, this heating may be achieved by microwave heating, by convection heating, or combinations thereof. It was found that the optional hydrothermal treatment may or may not be required in order to achieve the desired products through the method of the invention. Depending on the reactants selected, hydrothermal treatment may be required to be more or less stringent, by adapting temperature and duration in accordance with the knowledge of the skilled person in the art.

[0016] According to some embodiments, the said optional hydrothermal treatment may occur as a batch process in an autoclave under autogeneous pressure, or as a continuous process under a pressure of 1 MPa or more, as shown in WO 2015/159006 A1.

[0017] According to one embodiment of the present invention, a further step may be included prior to hydrothermal treatment, which is the addition of carboxylate salts R-COOM' as disclosed in WO 2012/085239 A1, wherein M' is either Na or K, and R is either H or alkyle having less than 10 carbon atoms.

[0018] According to a further embodiment of the present invention, the product obtained after the combination step or after hydrothermal treatment step, if carried out, may be dried, washed and/or centrifuged in order to obtain a final product with adequate storage, transport and durability properties. In accordance with the present invention, it was found that the particulate products obtained have a reduced tendency to agglomerate or cake. This leads to more flexible drying, washing and/or centrifugation requirements, since according to the state of the art, the particulate products often agglomerate or stick together at this stage.

[0019] Also part of the present invention are the particulate compositions obtained by the method of the invention. The obtained particulate compositions comprise a combination of phyllomineral with noble metal, wherein the noble metal is in the form of nanoparticles intimately connected to the surface of the phyllosilicate particles. In the particulate compositions according to the present invention, the said noble metal nanoparticles are probably preferably connected on the edges of the phyllomineral platelets, i.e. on the narrow ends of the platelet particles, rather than on the large flat faces.

[0020] In accordance with some embodiments of the present invention, and depending on the choice of phyllomineral(s) and noble metal(s) employed in the method according to the invention, the particulate compositions may comprise, as the phyllomineral, talc, mica, kaolinite, chlorite or mixtures thereof, and as the noble metal gold, iridium, platinum, palladium, ruthenium, rhodium, osmium, silver, or mixtures thereof. For example, according to some embodiments of the invention, the noble metal may be a mixture of gold and platinum, or a mixture of gold and palladium, or a mixture of rhodium and platinum and palladium. In one particular embodiment of the present invention, the particulate composition comprises talc particles with gold nanoparticles connected to the talc platelet surfaces on or in the vicinity of the platelet

edges.

[0021] In accordance with some embodiments of the present invention, the particulate composition comprises phyllomineral platelets having a diameter along their longest axis of 10 nm to 1 mm, as measured in accordance with field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM) or transmission electron microscopy (TEM). For example, the phyllomineral platelets may have a diameter along their longest axis of 25 nm to 1 mm, or of 50 nm to 10000 nm, for example from 100 nm to 1000 nm or from 200 nm to 750 nm, such as for example about 100 nm, or about 150 nm, or about 200 nm, or about 250 nm, or about 300 nm, or about 350 nm, or about 400 nm, or about 450 nm, or about 500 nm, or about 550 nm, or about 600 nm, or about 650 nm, or about 700 nm, or about 750 nm, or about 800 nm, or about 850 nm, or about 900 nm, or about 950 nm, or about 1000 nm.

[0022] In accordance with some embodiments of the present invention, the particulate composition comprises noble metal particles having an average particle diameter in the range of 1 nm to 100 nm, as measured in accordance with FEG-SEM or TEM. For example, the noble metal particles may have an average particle diameter of 2 nm to 50 nm, or of 3 nm to 30 nm, for example from 4 nm to 20 nm or from 5 nm to 15 nm, such as for example about 5 nm, or about 6 nm, or about 7.5 nm, or about 10 nm, or about 12.5 nm, or about 15 nm, or about 20 nm.

[0023] Finally, in accordance with further embodiments of the present invention, the methods of the invention and the particulate compositions of the present invention may be used, for example, in the production of catalysts, cosmetics, pharmaceuticals or fillers for polymers, papers, textiles, ceramics, coatings, paints, or food additives. For example, the particulate compositions of the present invention may be used as IR-blockers in cosmetics.

SHORT DESCRIPTION OF THE FIGURES

[0024] The invention will be further illustrated by reference to the following figures:

Fig. 1 represents a field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM) image of a synthetic talc (dark gray) comprising 10,000 ppm Au (white spots);

Fig. 2a represents a transmission electron microscopy (TEM) image of the surface of a synthetic talc (bright) comprising 10,000 ppm Au (black);

Fig. 2b represents the same TEM image as Fig. 2a with a larger scale.

[0025] It is understood that the following description and references to the figures concern exemplary embodiments of the present invention and shall not be limiting the scope of the claims.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0026] The present invention according to the appended claims provides for methods to produce novel particulate compositions comprising a particulate phyllomineral having noble metal nanoparticles intimately connected to the surfaces of the phyllomineral platelet particles. The exact nature of the connection between the noble metal and the phyllomineral is not known, but the relative arrangement of phyllominerals and noble metals may merely be observed by electron microscopy, as illustrated in Fig. 1 (FEG-SEM), and Figs. 2a and 2b (TEM).

[0027] As used herein, FEG-SEM and TEM have been used to determine the sizes and dimensions according to methods known to the skilled person in the art, and as shown, for example in WO 2015/159006 A1 WO 2013/093376 A1.

[0028] Although not wishing to be bound by theory, it is believed that the noble metal nanoparticles preferably connect to the -(Si)OH-ends and -(Mg)OH-ends of the platelets.

[0029] In accordance with the present invention, the compositions comprise a larger proportion of phyllomineral and a lower proportion of noble metal. For example, the weight ratio of phyllomineral to noble metal may be in the range of 1:1 to 10^6:1. As used herein, the amount of noble metal in the compositions in accordance with the invention is expressed as parts per million (ppm), wherein the ppm indicates the weight ratio of noble metal to phyllomineral.

[0030] The versatility of the methods of the present invention lies in that, on the one hand, the phyllomineral source may either be a phyllomineral or a phyllomineral precursor, such as e.g. an aqueous solution comprising a soluble metasilicate and/or metagermanate, optionally in combination with a carboxylate, and the noble metal source may either be a noble metal or a noble metal salt.

[0031] For example, the method may be carried out by combining a phyllomineral such as a particulate talc with a noble metal, such as gold nanoparticles.

[0032] For example, the method may be carried out by combining a phyllomineral precursor, such as an aqueous solution comprising a soluble metasilicate and/or metagermanate, optionally in combination with a carboxylate with a noble metal, such as gold nanoparticles.

[0033] For example, the method may be carried out by combining a phyllomineral such as a particulate talc with a noble metal precursor, such as a soluble gold salt.

[0034] For example, the method may be carried out by combining a phyllomineral precursor, such as an aqueous solution comprising a soluble metasilicate and/or metagermanate, optionally in combination with a carboxylate with a noble metal precursor, such as a soluble gold salt.

[0035] Furthermore, the versatility is further determined by the fact that the order of addition of the various components does not considerably affect the reaction and reaction products. Why the exact nature of the final

product obtained may incur slight changes on the basis of the order of addition of components during the formation, all combinations lead to the products of the invention being formed.

[0036] It should be noted that the present invention may comprise any combination of the features and/or limitations referred to herein, except for combinations of such features which are mutually exclusive. The foregoing description is directed to particular embodiments of the present invention for the purpose of illustrating it. It will be apparent, however, to one skilled in the art, that many modifications and variations to the embodiments described herein are possible. All such modifications and variations are intended to be within the scope of the present invention, as defined in the appended claims.

EXAMPLES

Example 1

[0037] This Example uses an aqueous synthetic talc dispersion as a phyllomineral source and gold nanoparticles as a noble metal source.

[0038] In a beaker, 6.3 mL of a gold nanoparticles solution (0.05 mg/mL) was added to 32.6 g aqueous synthetic talc dispersion (corresponding to 1.5 g of dry talc). The obtained mixture was diluted with 150 mL of distilled water, mixed and sonicated for several minutes. Once well dispersed, the suspension was centrifuged at 9000 rpm during 1h30. At the end, the supernatant was perfectly clear and colourless and the residue of synthetic talc was reddish, indicating the presence of gold nanoparticles.

[0039] The theoretical loading comes to 0.315 mg gold for 1.5 g talc, corresponding to a loading of 210 ppm. Attempts to run the experiment at a theoretical loading of 3000 ppm or higher led to a red coloration of the supernatant after centrifugation, indicating that not all gold nanoparticles integrated into the talc.

Example 2

[0040] This Example uses hydrated sodium metasilicate and magnesium acetate as a phyllomineral source forming talc in situ, and chlorauric acid as a noble metal source, forming gold in situ.

[0041] 42.4 g (0.2 mol) sodium metasilicate pentahydrate was dissolved in 300 mL distilled water in a first beaker (A) under magnetic stirring and ultrasound. 103.5 g anhydrous sodium acetate was added. In a second beaker (B), 32.17 g (0.15 mol) magnesium acetate tetrahydrate was dissolved in 100 mL acetic acid 1M under magnetic stirring and ultrasound. 0.8 mL of a 10 mg/mL $HAuCl_4$ trihydrate-solution was added to beaker (B). The content of beaker (B) was rapidly added to the content of beaker (A) with manual stirring to obtain a white suspension. The obtained aqueous suspension was treated in a hydrothermal reactor for 6 h at 300°C under autogeneous pressure (85 bar). At the end of the hydrothermal treatment, a red gel was obtained, which was washed with distilled water several times. A red paste was obtained which may be dried in a desiccator, an oven (120°C) or a centrifuge to obtain a violet particulate solid.

[0042] The theoretical loading comes to 4 mg gold for 18.96 g talc, corresponding to a loading of about 210 ppm. The experiment was repeated for theoretical loadings of 100 ppm, 500 ppm and 10000 ppm, each time giving a clear and colourless supernatant after centrifugation, indicating that all gold nanoparticles formed in situ had linked to the talc formed in situ.

Example 3

[0043] This Example uses hydrated sodium metasilicate and magnesium acetate as a phyllomineral source forming talc in situ, and a mixture of chlorauric acid and chloroplatinic acid as a noble metal source, forming gold and platinum in situ.

[0044] 42.4 g (0.2 mol) sodium metasilicate pentahydrate was dissolved in 300 mL distilled water in a first beaker (A) under magnetic stirring and ultrasound. 103.5 g anhydrous sodium acetate was added. In a second beaker (B), 32.17 g (0.15 mol) magnesium acetate tetrahydrate was dissolved in 100 mL acetic acid 1M under magnetic stirring and ultrasound. 1.90 mL of a 10 mg/mL $HAuCl_4$ trihydrate-solution and 2.45 mL of a 10.25 mg/mL H_2PtCl_6 hexahydrate solution were added to beaker (B). The content of beaker (B) was rapidly added to the content of beaker (A) with manual stirring to obtain a white suspension. The obtained aqueous suspension was treated in a hydrothermal reactor for 6 h at 300°C under autogeneous pressure (85 bar). At the end of the hydrothermal treatment, a grey gel was obtained, which was washed with distilled water several times.

[0045] The theoretical loading comes to 9.48 mg gold and 9.48 mg platinum for 18.96 g talc, corresponding to a loading of about 500 ppm for each of gold and platinum.

Example 4

[0046] This Example uses hydrated sodium metasilicate and magnesium acetate as a phyllomineral source forming talc in situ, and a mixture of chloroplatinic acid, sodium tetrachloropalladate(II) and ammonium hexachlororhodate(III) as a noble metal source, forming platinum, palladium and rhodium in situ.

[0047] 42.4 g (0.2 mol) sodium metasilicate pentahydrate was dissolved in 300 mL distilled water in a first beaker (A) under magnetic stirring and ultrasound. 103.5 g anhydrous sodium acetate was added. In a second beaker (B), 32.17 g (0.15 mol) magnesium acetate tetrahydrate was dissolved in 100 mL acetic acid 1M under magnetic stirring and ultrasound. 4.90 mL of a 10.25 mg/mL H2PtCl6 hexahydrate solution, 5.23 mL of a 10 mg/mL Cl_4Na_2Pd solution and 6.55 mL of a 10.39 mg/mL $RhCl_6(NH_4)_3$ solution were added to beaker (B). The con-

tent of beaker (B) was rapidly added to the content of beaker (A) with manual stirring to obtain a white suspension. The obtained aqueous suspension was treated in a hydrothermal reactor for 6 h at 300°C under autogeneous pressure (85 bar). At the end of the hydrothermal treatment, a dark gel was obtained, which was washed with distilled water several times.

[0048] The theoretical loading comes to 18.96 mg platinum, 18.96 mg palladium and 18.96 mg rhodium for 18.96 g talc, corresponding to a loading of about 1000 ppm for each of platinum, palladium and rhodium.

Example 5

[0049] This Example uses hydrated sodium metasilicate and magnesium acetate as a phyllomineral source forming talc in situ, and gold nanoparticles as a noble metal source.

[0050] 42.4 g (0.2 mol) sodium metasilicate pentahydrate was dissolved in 300 mL distilled water in a first beaker (A) under magnetic stirring and ultrasound. 103.5 g anhydrous sodium acetate was added. In a second beaker (B), 32.17 g (0.15 mol) magnesium acetate tetrahydrate was dissolved in 100 mL acetic acid 1M under magnetic stirring and ultrasound. 80 mL of a gold nanoparticles solution (0.05 mg/mL) was added to beaker (B). During the mixture, the red solution of gold nanoparticles turns instantaneously to a deep blue/dark solution. The content of beaker (B) was rapidly added to the content of beaker (A) with manual stirring to obtain a white suspension. The obtained aqueous suspension was treated in a hydrothermal reactor for 6h at 300°C under autogenous pressure. At the end of the hydrothermal treatment, a red gel was obtained, which was washed with distilled water several times and then centrifuged to obtain a blue-violet product and a clear and colourless supernatant.

[0051] The theoretical loading comes to 4 mg gold for 18.96 g talc, corresponding to a loading of about 210 ppm.

Example 6

[0052] This Example uses an aqueous synthetic talc dispersion as a phyllomineral source and chlorauric acid as a noble metal source, forming gold in situ.

[0053] In a beaker, 43.48 g aqueous synthetic talc dispersion (corresponding to 2 g dry talc) was added to 84 µL of a $HAuCl_4$ trihydrate solution (10 mg/mL). Distilled water was added up to 150 mL. The suspension was then mixed under magnetic stirring and sonication. Once well dispersed, the mixture was placed in an autoclave at 300°C and 86 bars during 1 hour. At the end of the hydrothermal treatment, a red paste was obtained and centrifuged to recover the product.

[0054] The theoretical loading comes to 4 mg gold for 18.96 g talc, corresponding to a loading of about 210 ppm.

Example 7

[0055] This example uses natural talc as a phyllomineral source and chlorauric acid as a noble metal source, forming gold in situ.

[0056] In a beaker, 2 g dry natural talc (white powder) was added to 4 mL of a $HAuCl_4$ trihydrate solution (10 mg/mL). Distilled water was added up to 20 mL. The suspension was mixed under magnetic stirring and sonication. The mixture was then placed in an autoclave at 300°C and 86 bars during 6 hours. At the end of the hydrothermal treatment, a red suspension was obtained and placed in an oven at 120°C to dry the product.

[0057] The theoretical loading comes to 20 mg gold for 2 g talc, corresponding to a loading of about 10000 ppm.

Example 8:

[0058] This example uses natural talc as a phyllomineral source and chlorauric acid as a noble metal source, forming gold in situ.

[0059] The preparation is the same that the example 2. The aqueous suspension obtained after mixing the phyllomineral and gold sources is not hydrothermally treated, but kept at room temperature. The suspension becomes reddish as soon as the day after and becomes more and more reddish with time, indicating that there is reduction of gold and synthetization of gold particles.

Claims

1. Method of preparation of a mixture comprising noble metal and phyllomineral, the method comprising the steps of

   (a) provision of a phyllomineral source;
   (b) provision of a noble metal source;
   (c) combination of the phyllomineral source of step (a) with the noble metal source of step (b); and
   (d) optionally hydrothermal treatment of the mixture obtained at the end of step (c).

2. Method according to claim 1, wherein the phyllomineral is a non-swelling phyllomineral.

3. Method according to claim 1 or 2, wherein the said phyllomineral source is selected from the group consisting of a phyllomineral precursor, a phyllomineral and mixtures thereof, and wherein the said noble metal source is selected from the group consisting of a noble metal compound, a noble metal in its metallic state and mixtures thereof.

4. Method according to any one of the previous claims, wherein the phyllomineral of the said phyllomineral source is a single phyllomineral or a mixture of phyl-

lominerals, and wherein the noble metal of the said noble metal source is a single noble metal or a mixture of noble metals.

5. Method according to any one of the previous claims, wherein the phyllomineral of the said phyllomineral source is selected from the group consisting of talc, mica, chlorite, kaolinite and mixtures thereof, and wherein the noble metal of the said noble metal source is selected from the group consisting of gold, palladium, platinum, iridium, ruthenium, rhodium, or mixtures thereof.

6. Method according to any one of the previous claims, wherein the said phyllomineral source is a combination of (i) an aqueous solution comprising a soluble metasilicate and/or metagermanate, optionally in combination with a carboxylate, and (ii) an aqueous solution comprising a metal salt.

7. Method according to any one of the previous claims, wherein the said noble metal source is an aqueous solution comprising a soluble noble metal salt.

8. Method according to claim 6 or 7, wherein the said soluble metasilicate and/or the said soluble metagermanate in step (a) are selected from the respective sodium or potassium salts, or mixtures thereof, and/or wherein the said optional carboxylate in step (a) is a metal carboxylate, the metal being selected from sodium or potassium, or mixtures thereof.

9. Method according to any one of claims 6 to 8, wherein the said optional carboxylate in step (a) is selected from formate, acetate, propionate, butyrate, isobutyrate, valerate, isovalerate or a mixture thereof, and/or wherein the metal in the said soluble metal salt in step (a) is a divalent metal selected from magnesium, cobalt, zinc, copper, manganese, iron, nickel, chromium or mixtures thereof, for example wherein the said soluble metal salt is magnesium acetate.

10. Method according to any one of claims 7 to 9, wherein the noble metal in the said soluble noble metal salt in step (b) is selected from gold, palladium, platinum, iridium, ruthenium, rhodium, or mixtures thereof.

11. Method according to any one of claims 1 to 10, wherein the said combination step (c) is carried out by mixing the said noble metal source of step (b) with the said component (i) of the phyllomineral source of step (a) and the said component (ii) of the phyllomineral source of step (a)in any order.

12. Method according to any one of claims 1 to 11, wherein the said hydrothermal treatment of step (d) is carried out by heating at a temperature between 100°C and 600°C for a duration of 10 minutes to 30 days, and wherein the heating is achieved by microwave heating, by convection heating, or combinations thereof.

13. Method according to any one of claims 1 to 12, wherein the product obtained after the combination step (c) or after hydrothermal treatment step (d) is dried, washed and/or centrifiged.

14. Method according to any one of the previous claims, which carried out as a batch process in an autoclave under autogeneous pressure.

15. Method according to any one of claims 1 to 13, which carried out as a continuous process under a pressure of 1 MPa or higher.

16. Particulate composition comprising a combination of phyllomineral with noble metal obtained according to any one of the previous claims.

17. Particulate composition according to claim 16, wherein the phyllomineral is a natural or synthetic phyllomineral selected from talc, mica, chlorite, kaolinite, or mixtures thereof, and/or wherein the said noble metal is selected from the group consisting of gold, palladium, platinum, iridium, ruthenium, rhodium, or mixtures thereof.

18. Particulate composition according to claim 16 or 17, wherein the said noble metal is in the form of nanoparticles intimately linked to the phyllomineral surface.

19. Particulate composition according to claim 18, wherein the said noble metal nanoparticles have an average particle diameter in the range of 1 nm to 100 nm, and/or wherein the said phyllomineral particles are platelets having a large diameter in the range of 10 nm to 1 mm.

20. Use of the particulate composition of any one of claims 16 to 19, or of the method of any one of claims 1 to 15, in the production of catalysts, cosmetics, pharmaceuticals or fillers.

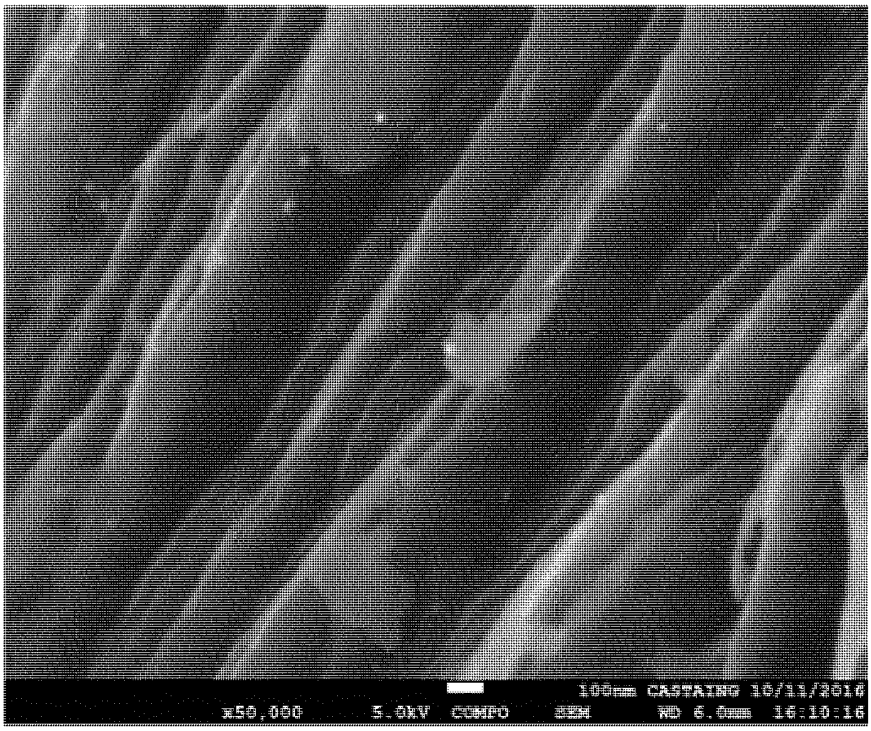

100nm CASTAING 10/11/2016
x50,000 5.0kV COMPO SEM WD 6.0mm 16:10:16

Fig. 1

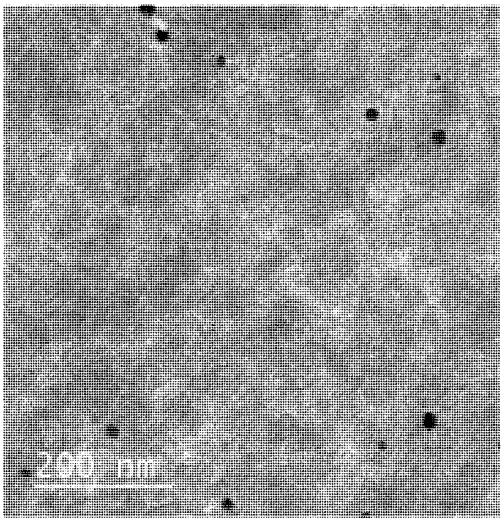

200 nm

Fig. 2a

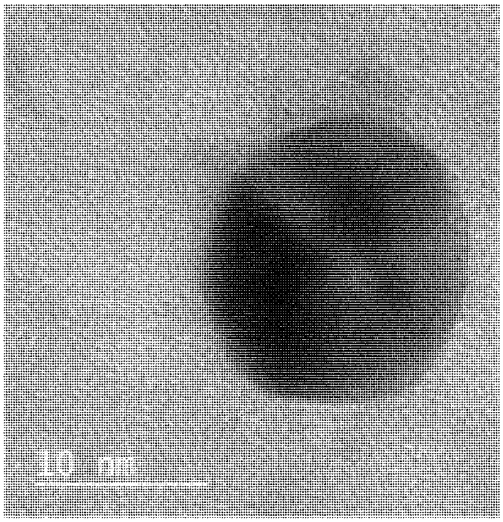


Fig. 2b

ANNEXE 5

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
02 août 2018 (02.08.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/138148 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 13/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2018/051728

(22) Date de dépôt international :
24 janvier 2018 (24.01.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
17 50613 25 janvier 2017 (25.01.2017) FR

(71) Déposants : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3, rue Michel Ange, 75016 PARIS (FR). **UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III** [FR/FR] ; 118, route de Narbonne, 31062 TOULOUSE CEDEX 9 (FR).

(72) Inventeur : **MARTIN, Olivier** ; Université d'Orléans, UFR Sciences Rue de Chartres BP 6759, 45067 ORLEANS (FR).

(74) Mandataire : **DOMENEGO, Bertrand** et al. ; Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, 75441 PARIS CEDEX 09 (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

WO 2018/138148 A1

(54) Title: COLOURED ORGANIC/INORGANIC HYBRID MATERIALS AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) Titre : MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES COLORÉS ET PROCÉDÉ POUR LEUR PRÉPARATION

(57) Abstract: A method for preparing an organic/inorganic hybrid composition comprising mineral nanoparticles functionalised by at least one molecule chosen from the coloured charged organic molecules, this method comprising providing a solution (a) of at least one coloured charged organic molecule, providing a suspension (b) of non-swelling phyllosilicate nanoparticles, and bringing the solution (a) into contact with the suspension (b), the non-swelling phyllosilicate nanoparticles having a thickness of 1 nm to 100 nm, and a largest dimension of 10 nm to 10 μm. A composition of organic/inorganic hybrid coloured nanoparticles obtained by this method.

(57) Abrégé : Procédé de préparation d'une composition hybride organique/inorganique comprenant des nanoparticules minérales fonctionnalisées par au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées colorées, ce procédé comprenant la fourniture d'une solution (a) d'au moins une molécule organique chargée colorée, la fourniture d'une suspension (b) de nanoparticules de phyllosilicates non gonflants, la mise en contact de la solution (a) et de la suspension (b), les nanoparticules de phyllosilicate non gonflants ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 μm. Composition de nanoparticules colorées hybrides organique/inorganique obtenues par ce procédé.

MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES COLORÉS ET PROCÉDÉ POUR LEUR PRÉPARATION

La présente invention concerne des charges minérales nanométriques synthétiques de type phyllosilicates (silicates lamellaires) non gonflants telles que par exemple talc, mica, kaolinite, sur lesquelles sont adsorbés des composés organiques chargés, colorés. L'invention concerne également un procédé pour la préparation de ces charges et leurs utilisations.

Etat de la technique antérieure

Les composés organiques colorés dans le visible sont connus pour de nombreuses applications, notamment pour le marquage, la coloration, la teinture et la détection des matériaux auxquels ils sont associés. Il peut s'agir de matériaux tels que des polymères, des particules minérales, des verres etc.... Certains matériaux colorés sont également utilisables dans le domaine cosmétique, et peuvent présenter à la fois des propriétés de coloration et de soin de la peau, comme par exemple les anthocyanines qui sont connues pour leur rôle d'agents antioxydants. Ainsi les anthocyanines sont utilisables en cosmétique pour prévenir ou retarder l'apparition des signes du vieillissement. Des applications de tels matériaux sont également connues dans les domaines de la catalyse ou de la papeterie.

Toutefois, certains composés organiques colorés peuvent être dégradés dans les conditions dans lesquelles ils sont mis en œuvre et leurs propriétés s'en trouvent réduites. La coloration de matériaux par une molécule organique nécessite habituellement la formation d'une liaison covalente entre le composé à marquer et la molécule organique colorée. Une telle étape est souvent compliquée et coûteuse, elle est susceptible de modifier le comportement de la particule marquée.

Si certains talcs naturels (stéatites) présentent des couleurs variées telles que rose, gris ou vert, lorsqu'ils sont en forme de blocs tels qu'obtenus directement après extraction, leur broyage en fines particules (entre 2 et 200 µm) conduit irrémédiablement à l'obtention de poudres de couleur blanche à grisâtre, la couleur du talc naturel étant uniquement due à des agencements spécifiques des particules de talc les unes par rapport aux autres. Le broyage de tels talcs naturels conduit donc irrémédiablement à une perte de la coloration éventuellement rosée ou verdâtre naturelle initiale du talc.

Les particules minérales fonctionnalisées par au moins un groupement organique ou « particules hybrides organiques-inorganiques » présentent un intérêt croissant dans divers domaines de la chimie, de par leur capacité à combiner certains avantages des composés organiques et des composés inorganiques. La création d'interactions fortes

entre des composés organiques et inorganiques permet une immobilisation durable d'espèces organiques sur des composés inorganiques, procurant aux espèces organiques l'ordre structural des composés inorganiques.

Il est connu de WO2014/049250 d'associer des particules minérales silicatées et des molécules colorantes pour donner des particules silicatées colorées. Les molécules colorantes mises en œuvre dans ce document sont des cations métalliques. Les sels métalliques de métaux de transition adsorbés sur des phyllosilicates nanométriques confèrent à ceux-ci une coloration, mais de plus faible intensité qu'avec les colorants organiques

Les sels métalliques ont un comportement différent des molécules organiques, leurs propriétés respectives n'étant pas extrapolables d'une famille de composés à l'autre. Par exemple, on n'observe pratiquement aucune adsorption de sels métalliques sur des phyllosilicates de taille micronique, tandis que les molécules organiques colorées chargées peuvent s'adsorber partiellement sur des phyllosilicates de taille micronique. Toutefois, les inventeurs ont constaté de façon surprenante une adsorption beaucoup plus importante des molécules organiques colorées chargées sur des phyllosilicates nanométriques comparativement à des phyllosilicates micrométriques.

On connaît de WO2014/207397 un procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales fonctionnalisées, dans lequel on met en contact une composition phyllosilicatée comprenant des particules minérales appartenant à la famille des silicates lamellaires, avec une solution comprenant un agent de fonctionnalisation hydrosoluble choisi dans le groupe formé des oxysilanes et des oxygermanes présentant au moins un groupement organique. Ce procédé requiert une étape de fonctionnalisation du groupement organique par un oxysilane et/ou un oxygermane. Les matériaux hybrides organiques-inorganiques ainsi obtenus ne permettent pas d'atteindre des taux de greffage satisfaisants.

Comme autre alternative à la préparation d'hybrides organiques-inorganiques, on connait également des méthodes de synthèse directe de tels matériaux par voie sol-gel. Cependant, ces matériaux présentent des propriétés cristallines très faibles et des propriétés structurales très éloignées de celles des phyllosilicates naturels ou synthétiques non hybrides. En outre, ces synthèses par voie sol-gel ne peuvent en général pas être réalisées en milieu aqueux.

On connaît par le document WO2014/202920 un procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales silico/germano-métalliques fonctionnalisées par au moins un groupement organique dans lequel on réalise un traitement hydrothermal d'un hydrogel précurseur des particules minérales silico/germano-métalliques. Le procédé se caractérise en ce que l'on utilise un

hydrogel comprenant des particules silico/germano-métalliques fonctionnalisées par au moins un groupement organique.

On connaît de l'art antérieur V.M. Martinez, Langmuir 2004, 20, 5709-5717, des matériaux hybrides à base d'argile et de Rhodamine 6G. A la différence de l'invention, les argiles utilisées sont des matériaux gonflants. L'intercalation de Rhodamine 6G ou d'autres colorants dans une argile gonflante se produit par un mécanisme d'échange d'ions entre le ou les cation(s) interfoliaire(s) hydraté(s) et la molécule organique.

On connait de WO2016/083404 des compositions comprenant un nanotalc de synthèse et des actifs cosmétiques, comme par exemple des filtres UV. On connait de WO2016/083418 des compositions comprenant un nanotalc de synthèse et des actifs cosmétiques de type électrolytes ou polyélectrolytes. Toutefois, ces actifs ne sont pas des molécules colorées au sens de la présente invention. Par ailleurs, ces documents ne mentionnent pas la capacité des molécules colorées chargées à s'adsorber de façon irréversible sur un nanotalc de synthèse.

Le document Rahman A. et al., Water and Environnement Journal 29 (2015) 375-382 décrit l'utilisation de particules d'argile naturelle ou de synthèse pour retirer des colorants anioniques d'un milieu. L'application visée est la dépollution des effluents des industries textiles. Les matériaux utilisés sont micrométriques et présentent une faible cristallinité.

L'invention vise à proposer un procédé permettant de préparer, de façon simple et rapide, une composition comprenant des particules minérales silicatées, les particules présentant des propriétés de coloration.

L'invention vise également à proposer un procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées, les particules présentant des propriétés de coloration non seulement modulables selon la nuance et l'intensité de la couleur voulues mais également durables et stables dans le temps, à partir d'une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées déjà synthétisées.

Une telle composition capable de faire office à la fois de charge minérale fonctionnelle et de pigment, présente un intérêt majeur dans de nombreux domaines, tels que celui des cosmétiques, de la biologie, ou encore des charges minérales pour les peintures, des polymères, des matériaux optiques, du marquage biologique, ainsi que les encres. On peut également employer de telles compositions comme charge dans la composition de la pâte à papier.

L'invention vise à proposer un tel procédé dont la mise en œuvre est simple et rapide, et est compatible avec les contraintes d'une exploitation industrielle.

L'invention a aussi pour objectif de proposer un procédé permettant de préparer une grande diversité chimique de compositions comprenant des particules minérales de structure et de propriétés similaires à celles des talcs, des micas ou des kaolinites naturels, et dont les propriétés de coloration peuvent être contrôlées et modifiées aisément.

La capacité des nanoparticules de phyllosilicates à fixer de façon irréversible des molécules organiques colorées chargées peut également être utilisée pour extraire d'un milieu des composés colorés.

Résumé de l'invention

Un premier objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'une composition hybride organique/inorganique comprenant des nanoparticules minérales fonctionnalisées par au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées colorées, ce procédé comprenant au moins la mise en contact, dans un milieu solvant monophasique, d'au moins une molécule organique chargée colorée et de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 μm.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé comprend au moins les étapes suivantes :

(i) Fourniture d'une solution (a) d'au moins une molécule organique chargée colorée dans au moins un solvant,

(ii) Fourniture d'une suspension (b) de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant dans au moins un solvant,

(iii) Mise en contact de la solution (a) et de la suspension (b).

Selon un mode de réalisation avantageux, le procédé comprend en outre les étapes suivantes :

- Elimination de la phase solvant,
- Récupération des nanoparticules.

Selon un mode de réalisation préféré, le solvant de la solution (a) et le solvant de la suspension (b) sont miscibles.

L'invention concerne également une composition de nanoparticules hybrides comprenant au moins un phyllosilicate non gonflant et au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées colorées, ladite molécule organique étant

adsorbée sur le phyllosilicate, cette composition étant susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention tel que décrit ci-dessus et de façon détaillée ci-dessous.

Selon un mode de réalisation préféré, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant présentent une taille de particule allant de 1 nm à 10 µm.

Selon un mode de réalisation préféré, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant présentent une épaisseur comprise entre 1 nm et 100 nm, et une plus grande dimension comprise entre 10 nm et 10 µm.

Selon un mode de réalisation préféré, les phyllosilicate non gonflant sont choisis parmi le talc, le mica, les kaolinites et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants répondent à la formule chimique suivante :

■ $(Si_xGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$, (I) dans laquelle :

- x est un nombre réel de l'intervalle [0 ;1],

- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} yi = 1$.

Selon un autre mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants répondent à la formule chimique suivante :

■ $(Al_{y'}M'_{(1-y')})_2(Si_{x'}Ge_{(1-x')})_2O_5(OH)_4$, (II) dans laquelle :

- M' désigne au moins un métal trivalent choisi dans le groupe formé du gallium et des terres rares,

- y' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- x' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

Selon encore un autre mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants répondent à la formule chimique suivante :

■ $A_t(Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4M''_kO_{10}(OH)_2$, (III) dans laquelle :

- A désigne au moins un cation monovalent d'un élément métallique ayant pour formule $Li_{w1}Na_{w2}K_{w3}Rb_{w4}Cs_{w5}$, chaque wi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ;1] tel que $\sum_{i=1}^{5} wi = 1$.

- x'' est un nombre réel de l'intervalle [0 ;1],

- M'' désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice ji représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} ji = 1$,

- k est un nombre réel de l'intervalle [2,50 ;2,85],

- t+2k est un nombre réel de l'intervalle [5,3 ;6,0].

Selon un mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et répondent à la formule chimique suivante :

■ $(SixGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$, (I) dans laquelle :

- x est un nombre réel de l'intervalle [0 ;1],

- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} yi = 1$.

Selon un autre mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 1:1 et répondent à la formule chimique suivante :

■ $(Aly'M'_{(1-y')})_2(Six'Ge_{(1-x')})_2O_5(OH)_4$, (II) dans laquelle :

- M' désigne au moins un métal trivalent choisi dans le groupe formé du gallium et des terres rares,

- y' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- x' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

Selon encore un autre mode de réalisation préféré, les phyllosilicatess non gonflants sont formées d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et répondent à la formule chimique suivante :

■ $At(Six''Ge_{(1-x'')})_4M''_kO_{10}(OH)_2$, (III) dans laquelle :

- A désigne au moins un cation monovalent d'un élément métallique ayant pour formule $Li_{w1}Na_{w2}K_{w3}Rb_{w4}Cs_{w5}$, chaque wi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ;1] tel que $\sum_{i=1}^{5} wi = 1$.

- x'' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M'' désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice ji représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} ji = 1$,

- k est un nombre réel de l'intervalle [2,50 ; 2,85],

- t+2k est un nombre réel de l'intervalle [5,3 ; 6,0].

Selon un mode de réalisation encore préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires :

■ de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $Si_4M_3O_{10}(OH)_2$, plus particulièrement de formule chimique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$.

Selon un mode de réalisation encore préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires :

■ de type phyllosilicate 1:1 et de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

Selon un mode de réalisation encore préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires :

■ de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $K\ Si_4\ Mg_{2,5}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIId) ou $K_{0,8}\ Si_4\ Mg_{2,6}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIIf)

Selon un mode de réalisation, la molécule organique colorée est choisie parmi celles présentant une absorption dans le domaine visible (longueur d'onde allant de 380 à 780 nm).

Selon un mode de réalisation, la solution (a) comprend en outre au moins une molécule organique photoluminescente chargée choisie parmi celles présentant une absorption dans le domaine ultraviolet (longueur d'onde allant de 200 à 380 nm) ou le visible (longueur d'onde allant de 380 à 780 nm), et ré-émettant l'énergie absorbée sous forme lumineuse.

Selon un mode de réalisation encore préféré, la molécule organique colorée est choisie parmi :

• les polyphénols, en particulier les anthocyanes, tels que la pélargonidine, la cyanidine, la péonidine, la delphinidine, la pétunidine, la malvidine, l'apigénidine, la lutéolidine, la tricétinidine, la 6-hydroxypélargonidine, la 6-hydroxy cyanidine, la 6-hydroxy delphinidine, l'europinidine, la rosinidine, la capensinidine, la pulchéllidine, l'hirsutidine, la 5-méthylcyanidine, la fisétinidine, ainsi que les mélanines telles que eumélanine et phéomélanine, et leurs dérivés, y compris les analogues synthétiques, les acides humiques,

• le bleu de méthylène ou chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazine-5-ylium, le cristal violet ou chlorure de tris (4-(dimethylamino)phenyl)methylium, le rouge congo ou acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique, les

porphyrines, notamment la porphine, l'éosine Y ou acide bromofluorescéique, l'éosine B ou rouge impérial, l'orange thiazole ou *p*-tosylate de 1-méthyl-4-[(3-methyl-2(3*H*)-benzothiazolylidène)méthyl]quinolinium, l'Acid black 1 (CAS 1064-48-8), l'Acid black 2 (CAS 8005-03-6), le noir ériochrome T ou (4Z)-4-[(1-hydroxynaphthalén-2-yl- hydrazinylidène]-7-nitro-3-oxo Y-naphtalène-1-sulfonate de sodium, le bleu patenté V (CAS 20262-76-4 et 3536-49-0),

- un extrait aqueux d'une fraction végétale colorée, comme par exemple un extrait aqueux de raisin, de sureau, de grenade, d'açaï, de pétales de pavots, de mauves, de pivoines ou de betterave,
- un extrait aqueux d'une fraction animale colorée, comme par exemple un extrait de cochenille,
- un produit dérivé de ces extraits végétaux et animaux, comme par exemple du vin,
- les mélanges de ces composés.

Selon un mode de réalisation préféré, le ratio molécule organique colorée/phyllosilicate est de 0,001 % à 10 % en masse de carbone rapportée à la masse de phyllosilicate, de préférence de 0,01 % à 5 % en masse de carbone, rapportée à la masse de phyllosilicate.

Selon un mode de réalisation, la composition de nanoparticules hybrides est une composition solide, comme par exemple une poudre.

Selon ce mode de réalisation, de préférence la composition de nanoparticules hybrides consiste essentiellement en un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants et une ou plusieurs molécules choisies parmi les molécules organiques chargées colorées.

Selon ce mode de réalisation, avantageusement la composition de nanoparticules hybrides consiste en un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants et une ou plusieurs molécules choisies parmi les molécules organiques chargées colorées.

Selon un autre mode de réalisation, la composition de nanoparticules hybrides est une composition fluide, telle que par exemple une solution, une suspension, une dispersion ou un gel.

Selon ce mode de réalisation, avantageusement, la composition de nanoparticules hybrides comprend un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants, au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées colorées et au moins un solvant choisi parmi l'eau, les solvants organiques, et les mélanges d'eau et de solvants miscibles avec l'eau.

Selon un mode de réalisation, la composition de nanoparticules hybrides consiste essentiellement en un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants, une ou plusieurs molécules choisies parmi les molécules organiques chargées colorées et au moins un solvant choisi parmi l'eau, les solvants organiques, et les mélanges d'eau et de solvants miscibles avec l'eau.

Selon un mode de réalisation, la composition de nanoparticules hybrides consiste en un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants, une ou plusieurs molécules choisies parmi les molécules organiques chargées colorées et un solvant choisi parmi l'eau, les solvants organiques, et les mélanges d'eau et de solvants miscibles avec l'eau.

L'invention a également pour objet l'utilisation de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant pour extraire d'un environnement une molécule organique chargée colorée, étant entendu que lorsque ledit environnement est un tissu biologique, il s'agit d'un tissu biologique isolé ou cultivé.

L'invention a également pour objet des nanoparticules de phyllosilicate non gonflant pour leur utilisation médicale pour extraire une molécule organique chargée colorée d'un individu ou d'un animal contaminé par une telle molécule.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé d'extraction d'une molécule organique chargée colorée à partir d'un environnement dans laquelle la molécule organique chargée colorée est présente, ce procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

(1) Fourniture d'une suspension (b) de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant,

(2) Mise en contact de la suspension (b) et de l'environnement,

étant entendu que lorsque ledit environnement est un tissu biologique, il s'agit d'un tissu biologique isolé ou cultivé.

Le procédé de l'invention présente l'avantage de permettre la formation du composite directement à partir d'une molécule organique colorée sans nécessiter de

fonctionnalisation de cette molécule ou de la nanoparticule de phyllosilicate par des groupements métalliques ou par d'autres agents de liaison. La formation du composite repose en effet sur l'adsorption de la molécule organique chargée sur le phyllosilicate non gonflant. Ce procédé peut être mis en œuvre en milieu aqueux ou organique. Il peut être mis en œuvre à partir d'une composition de nanoparticules minérales avec différentes molécules colorées, sans qu'il soit nécessaire de former des précurseurs hybrides organique/inorganique préalablement à la production des nanoparticules. Cette façon de procéder confère à la méthode de l'invention plus de souplesse que certaines méthodes antérieures pour la préparation de matériaux de couleurs variées.

De façon surprenante, les inventeurs ont observé que des particules de phyllosilicate non gonflant, de dimension nanométrique, présentent une grande aptitude à adsorber des molécules organiques colorées dans la mesure où ces dernières sont porteuses de charges. La très forte adsorption des composés organiques colorés sur les nanocharges rend quasi impossible la diffusion des molécules colorées dans le milieu et conduit à des composés hybrides très stables. Ces propriétés sont d'autant plus surprenantes que, comparativement, les phyllosilicates de taille micronique montrent une capacité d'adsorption extrêmement faible.

L'association de molécules organiques chargées à des minéraux non gonflants lamellaires permet d'obtenir un matériau hybride organo-minéral présentant des propriétés de coloration choisies, modulables en intensité et en teinte.

Les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant utilisées dans le procédé de l'invention présentent une capacité d'adsorption des molécules organiques colorantes chargées très supérieure à celle des phyllosilicates non gonflants naturels.

Par rapport aux phyllosilicates gonflants tels que certaines argiles, les nanoparticules de phyllosilicates non gonflants utilisées dans le procédé de l'invention présentent une coloration d'intensité comparable, avec une moindre quantité de colorant. Aussi, dans le cas de colorants coûteux, le rendu de couleur peut être identique à celui d'un composite à base d'argile gonflante, avec un coût de matière première bien inférieur.

Dans le cas où des marqueurs colorés toxiques sont utilisés en laboratoire, une manipulation maladroite peut conduire à un contact avec la peau ou les muqueuses du manipulateur, voire à une ingestion du produit. Une composition à base de nanoparticules de phyllosilicate peut, par sa capacité d'adsorption très forte de telles molécules, être utilisée pour fixer de façon irréversible de tels composés toxiques et faciliter leur élimination.

Dans la présente description, l'expression « compris entre X et Y » est entendue comme incluant les bornes, c'est-à-dire que le paramètre peut prendre les valeurs X, Y ou toute valeur entre X et Y.

L'expression « consiste essentiellement en » suivie d'une ou plusieurs caractéristiques, signifie que peuvent être inclus dans le procédé ou le matériau de l'invention, outre les composants ou étapes explicitement énumérés, des composants ou des étapes qui ne modifient pas significativement les propriétés et caractéristiques de l'invention.

Dans l'ensemble de la description, les termes « composite » et « hybride » sont employés indifféremment pour désigner un matériau mixte organique/inorganique.

Dans l'ensemble de la description, on désigne par « particule phyllominérale » toute particule minérale présentant une structure cristalline comprenant au moins une couche tétraédrique et au moins une couche octaédrique. Il peut s'agir par exemple de phyllosilicates.

Lorsque l'on indique que deux solvants sont miscibles, on entend qu'ils sont miscibles en toutes proportions lorsqu'ils sont à la température ambiante, c'est-à-dire à une température allant de 20°C à 25°C.

Description détaillée

Les inventeurs ont constaté avec surprise qu'un procédé selon l'invention permet de colorer une composition de phyllosilicate non gonflant de façon simple, rapide, mais néanmoins durable. Ainsi, une simple mise en contact de ladite composition de phyllosilicate dans une solution colorante comprenant des ions d'au moins un élément choisi parmi les molécules organiques colorées chargées, permet d'obtenir une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées. Un tel procédé selon l'invention permet aussi d'obtenir une composition de particules minérales phyllosilicatées présentant des propriétés de coloration désirées à la façon d'un pigment, qui sont aisément ajustables en intensité et en nuance, qui permettent de couvrir toutes les couleurs du spectre visible, et restent ensuite stables dans le temps.

Le caractère surprenant de cette coloration réside notamment dans le fait qu'avec des particules différentes des particules minérales silicatées selon l'invention, de taille micrométrique, une très faible coloration des particules est obtenue. La durabilité et le caractère irréversible d'une telle étape de coloration restent à ce jour encore inexpliqués, de même que la facilité avec laquelle cette coloration est rendue possible.

Les nanoparticules de phyllosilicate

Les phyllosilicates sont des minéraux lamellaires largement répandus à la surface de la Terre. Ces minéraux sont constitués d'un empilement de feuillets suivant l'axe cristallographique c* et sont connus pour certains pour leur grande capacité d'adsorption.

Les phyllosilicates sont constitués par un empilement régulier de feuillets élémentaires de structure cristalline, dont le nombre varie de quelques unités à plusieurs milliers d'unités. Parmi les phyllosilicates (silicates lamellaires), le groupe comprenant notamment le talc, le mica et les smectites est caractérisé par le fait que chaque feuillet élémentaire est constitué par l'association de deux couches de tétraèdres situées de part et d'autre d'une couche d'octaèdres. Ce groupe correspond aux phyllosilicates 2:1. Au vu de leur structure, les phyllosilicates 2:1 sont également qualifiées de type T.O.T. (tétraèdre-octaèdre-tétraèdre). Le talc naturel, qui est un silicate de magnésium hydroxylé de formule $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$, appartient à la famille des phyllosilicates.

La couche octaédrique des phyllosilicates 2:1 est formée de deux plans d'ions O^{2-} et OH^- (dans la proportion molaire O^{2-}/OH^- de 2/1). De part et d'autre de cette couche médiane viennent s'agencer des réseaux bidimensionnels de tétraèdres dont un des sommets est occupé par un oxygène de la couche octaédrique, tandis que les trois autres le sont par des oxygènes sensiblement coplanaires.

Certains phyllosilicates, tels que les smectites, se caractérisent par la présence, entre les feuillets élémentaires, d'espaces interfoliaires qui renferment de l'eau et des cations et qui forment une phase gonflante du minéral. Les smectites sont donc qualifiées de type T.O.T. gonflant. Cette phase échangeable, gonflante, n'est pas présente dans les phyllosilicates non gonflants mis en œuvre dans la présente invention.

Les micas se caractérisent notamment par la présence de cations interfoliaires dans des espaces, dits espaces interfoliaires, situés entre les feuillets élémentaires. À la différence des smectites, les micas sont dits non gonflants et se caractérisent par l'absence de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires, les molécules d'eau impliquant notamment une propriété de gonflement du minéral.

Comme cela est défini dans la publication scientifique intitulée « Nomenclature of Micas » de Rieder et al. (The Canadian Mineralogist, 1998, Vol. 36, pp 41-48), la formule simplifiée des micas est la suivante :

$$I\ M_{2-3}\ \square_{1-0}\ T_4\ O_{10}\ A_2$$

dans laquelle I désigne un cation interfoliaire (généralement K, Na ou Ca par exemple) ; M est généralement choisi parmi Li, Fe, Mg, Al ou encore Ti ; □ représente

une vacance, T est généralement choisi parmi Al, Fe (trivalent) ou encore Si, et A est généralement choisi parmi F et OH notamment.

Les micas comprennent donc généralement de nombreux éléments chimiques dont du silicium, de l'aluminium ou encore du fer dans les sites tétraédriques (T dans la formule générale de Rieder et al.) et du lithium, du fer, du magnésium, de l'aluminium ou encore du titane dans les sites octaédriques (M dans la formule générale de Rieder et al.).

Les micas sont également caractérisés par une raie de diffraction aux rayons X caractéristique d'un plan (001) situé à une distance comprise entre 9,80Å et 10,30Å.

Les kaolinites appartiennent aussi à la famille des phyllosilicates. Parmi les phyllosilicates, le groupe comprenant notamment la kaolinite et la serpentine est caractérisé par le fait que chaque feuillet élémentaire est constitué par l'association d'une couche de tétraèdres et d'une couche d'octaèdres. La couche octaédrique des phyllosilicates 1:1 est formée d'un plan d'ions O^{2-} et OH^- (dans la proportion molaire O_2^-/OH^- de 1/1). Chaque couche tétraédrique forme un réseau bidimensionnel de tétraèdres dont un des sommets est occupé par un oxygène de la couche octaédrique, tandis que les trois autres le sont par des oxygènes sensiblement coplanaires. Ce groupe correspond aux phyllosilicates 1:1. Au vu de leur structure, les phyllosilicates 1:1 sont également qualifiés de type T.O. (tétraèdre-octaèdre). Comme le talc et le mica, les kaolinites sont dites non gonflantes et se caractérisent par l'absence de molécules d'eau et de cations dans les espaces interfoliaires (espaces situés entre chaque feuillet élémentaire).

Selon l'invention on entend par « particules phyllosilicatées » des particules appartenant au groupe formé des silicates lamellaires, des germanates lamellaires, des germanosilicates lamellaires et de leurs mélanges.

Avantageusement l'invention concerne les silicates lamellaires.

Les phyllosilicates mis en œuvre dans la présente invention appartiennent à la catégorie des phyllosilicates non gonflants.

Dans la présente invention, on désigne par « non gonflant(e) », tout phyllosilicate dont la raie de diffraction (001) n'est pas affectée par un traitement par mise en contact avec de l'éthylène glycol ou du glycol, c'est-à-dire dont la distance interatomique correspondant à la raie de diffraction (001) (aux rayons X) n'augmente pas après avoir été mis(e) en contact avec de l'éthylène glycol ou du glycol. Les phyllosilicates 2/ 1, à l'exception des smectites, sont non gonflants, il s'agit par exemple du talc ou d'autres phyllosilicates appartenant au groupe des micas tel que la muscovite. Les kaolinites également appartiennent à la catégorie des phyllosilicates non gonflants.

En particulier, la composition de nanoparticules de phyllosilicate utilisable dans le procédé de l'invention ne présente pas, en diffraction des rayons X, de raie de diffraction caractéristique d'un plan situé à une distance comprise entre 12,00 Å et 18,00 Å, caractéristique d'une phase gonflante.

De façon avantageuse, les phyllosilicates non gonflants utilisés dans la présente invention sont choisis parmi le talc synthétique, le mica synthétique, les kaolinites synthétiques et leurs mélanges.

De façon avantageuse, les phyllosilicates non gonflants utilisés dans la présente invention répondent à l'une des formules chimiques suivantes :

■ $(SixGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$, (I) dans laquelle :

- x est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} yi = 1$,

ou

■ $(Aly'M'_{(1-y')})_2(Six'Ge_{(1-x')})_2O_5(OH)_4$, (II) dans laquelle :

- M' désigne au moins un métal trivalent choisi dans le groupe formé du gallium et des terres rares,

- y' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- x' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

ou

■ $At(Six''Ge_{(1-x'')})_4M''_kO_{10}(OH)_2$, (III) dans laquelle :

- A désigne au moins un cation monovalent d'un élément métallique ayant pour formule $Li_{w1}Na_{w2}K_{w3}Rb_{w4}Cs_{w5}$, Li désignant le lithium, Na désignant le sodium, K désignant le potassium, Rb désignant le rubidium, Cs désignant le césium et chaque wi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1] tel que $\sum_{i=1}^{5} wi = 1$.

- x'' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M'' désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice ji représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} ji = 1$,

- k est un nombre réel de l'intervalle [2,50 ;2,85],

- t+2k est un nombre réel de l'intervalle [5,3 ;6,0].

De façon encore plus avantageuse, les phyllosilicates non gonflants utilisés dans la présente invention présentent au moins :

- une phase formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $Si_4M_3O_{10}(OH)_2$, dans laquelle M a la même définition que ci-dessus, et plus particulièrement de formule chimique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$, ou
- une phase formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 1:1 et de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

Selon une autre variante avantageuse, lorsque les phyllosilicates non gonflants utilisés dans la présente invention présentent au moins une phase formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique (III), l'une au moins des conditions suivantes est vérifiée :

- Avantageusement, ils sont exempts d'au moins un élément choisi parmi le fer, le zinc et le manganèse. En particulier, avantageusement, un phyllosilicate utilisé selon l'invention est exempt de fer.
- Dans une variante avantageuse de la formule (III), t est un nombre réel de l'intervalle [0,8 ; 1], k est un nombre réel de l'intervalle [2,5 ; 2,6].
- Dans une autre variante avantageuse de la formule (III), la formule (III) est telle que $t + 2k = 6$.
- Dans une variante avantageuse de la formule (III), $x'' = 1$, le composé (III) ne comprend pas de Ge.
- Dans une variante avantageuse de la formule (III), le composé (III) peut comprendre, en sites octaédriques, un métal divalent de formule M''. M'' peut donc être choisi dans le groupe formé du magnésium, du cobalt, du zinc, du cuivre, du manganèse, du fer, du nickel et du chrome. Dans une variante particulièrement avantageuse d'un composé selon l'invention, M'' est uniquement du magnésium (M''=Mg). Dans ce cas, le composé répond à la formule (IIIa) suivante :

$$A_t\,(Six''Ge_{(1-x'')})_4\,Mg_k\,O_{10}\,(OH)_2 \quad \text{(IIIa)}$$

- Dans d'autres variantes avantageuses d'un composé (III), M'' comprend du magnésium et au moins un autre métal tel que Mn ou Ni.
- En particulier, dans une variante de réalisation d'un composé (III), j3 est différent de 1. Plus particulièrement, dans une variante d'un composé (III), ledit composé est dénué de zinc et j3 est égal à zéro.

• En particulier, dans une variante de réalisation d'un composé (III), j6 est différent de 1. Plus particulièrement, dans une variante du composé (III), ledit composé est dénué de fer et j6 est égal à zéro. En effet, il peut être avantageux, dans certaines applications de disposer de composés dénués de fer ou dont la teneur en fer est limitée.

• Avantageusement et selon l'invention, dans la formule (III), A désigne au moins un élément chimique choisi dans le groupe formé du lithium (Li), du sodium (Na), du potassium (K), du rubidium (Rb) et du césium (Cs). Selon un mode de réalisation, A désigne l'un ou l'autre des éléments chimiques choisis dans le groupe formé du lithium (Li), du sodium (Na), du potassium (K), du rubidium (Rb) et du césium (Cs) (tel que w1 = 1, w2 = 1, w3 = 1, w4 = 1 ou w5 = 1 respectivement).

Dans la formule (III), A désigne un cation métallique disposé dans les espaces interfoliaires (entre les feuillets) dudit composé, chaque feuillet comprenant une succession d'une couche tétraédrique, d'une couche octaédrique puis d'une deuxième couche tétraédrique (soit une structure de type TOT, T désignant une couche tétraédrique et O désignant une couche octaédrique). Ainsi, avantageusement, un composé de formule (III) s'organise selon une structure solide formée de feuillets superposés les uns aux autres et séparés les uns des autres par au moins un espace, dit espace interfoliaire, chaque cation A étant disposé dans lesdits espaces interfoliaires.

En particulier, avantageusement et selon l'invention, A est un cation interfoliaire non échangeable, c'est-à-dire qu'il est associé de façon stable et durable à la structure du mica synthétique. Cela signifie notamment qu'il reste associé audit composé lorsque le composé est mis en suspension dans de l'eau pure par exemple, ou dans de l'eau saturée en un cation différent de A, comme par exemple le calcium.

• Selon une variante particulièrement avantageuse d'un composé de formule (III), A désigne le potassium. Dans ce cas, le composé présente la formule (IIIb) suivante :

$$K_t\,(Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4\,M_k\,O_{10}\,(OH)_2 \quad \text{(IIIb)}$$

Conformément à la formule (III), le composé mica synthétique présente un coefficient stœchiométrique t relatif à la proportion stœchiométrique de A compris entre 0,30 et 1 (valeurs comprises), et en particulier entre 0,80 et 1 (valeurs comprises). Le coefficient stœchiométrique t est lié à la proportion stœchiométrique de métal M'' dont le coefficient stœchiométrique est k.

• Dans une variante avantageuse d'un composé de formule (III), ledit composé est tel que t=1 et k=2,5 et présente la formule (IIIc) suivante :

$A\ (Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4\ M''_{2,5}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIIc)

Lorsque, dans la formule (IIIc) précédente, A est le potassium, qu'aucun germanium ne se substitue au silicium et que M'' est du magnésium, le composé selon l'invention présente la formule (IIId) suivante :

$K\ Si_4\ Mg_{2,5}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIId)

• Dans une autre variante avantageuse d'un composé de formule (III), ledit composé est tel que t=0,8 et k=2,6 et présente la formule (IIIe) suivante :

$A_{0,8}\ (Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4\ M''_{2,6}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIIe)

Lorsque, dans la formule (IIIe) précédente, A est le potassium, qu'aucun germanium ne se substitue au silicium et que M'' est du magnésium, le composé selon l'invention présente la formule (IIIf) suivante :

$K_{0,8}\ Si_4\ Mg_{2,6}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIIf)

Il est à noter qu'un composé de formule (III) est exempt d'aluminium et de fluor. En particulier, avantageusement, la composition de phyllosilicate est également exempte d'au moins un élément choisi parmi l'aluminium et le fluor. De telles compositions peuvent être particulièrement avantageuses dans certaines applications, par exemple des applications cosmétiques (en particulier en ce qui concerne l'aluminium).

Les phyllosilicates non gonflants utilisés dans le procédé de l'invention sont mis en œuvre sous forme de nanoparticules. Avantageusement, on utilise des nanoparticules de dimension allant de 1 nm à 10 µm. De préférence, les nanoparticules de phyllosilicate utilisables dans l'invention présentent une épaisseur comprise entre 1 nm et 100 nm, et une plus grande dimension comprise entre 10 nm et 10 µm, l'épaisseur et la plus grande dimension étant évaluées par microscopie électronique.

Dans la présente invention, on désigne par « épaisseur » des particules minérales silicatées la plus petite dimension desdites particules, soit la dimension desdites particules selon la direction c* du réseau cristallin desdites particules minérales silicatées.

Dans la présente invention, on désigne par « plus grande dimension » des particules minérales silicatées, la dimension la plus grande desdites particules dans le plan (a, b) du réseau cristallin desdites particules minérales silicatées.

L'épaisseur et la plus grande dimension des particules minérales silicatées sont mesurées par observation par microscopie électronique à balayage (MEB) ou par microscopie électronique en transmission (MET) suivant des méthodes qui sont exposées dans la partie expérimentale.

Avantageusement et selon l'invention, lorsque l'on utilise les particules de formule (I), celles-ci présentent une épaisseur comprise entre 1 nm et 100 nm, en particulier entre 5 nm et 50 nm, et une plus grande dimension comprise entre 20 nm et 10 μm.

Avantageusement, lorsque l'on utilise des nanoparticules de formule (II), celles-ci présentent une taille moyenne comprise entre 20 nm et 600 nm, telle qu'observée par microscopie électronique.

Avantageusement et selon l'invention, lesdites particules minérales synthétiques de formule (II) présentent une épaisseur comprise entre 1 nm et 50 nm, en particulier entre 2 nm et 30 nm, par exemple de l'ordre de 10 nm.

Avantageusement et selon l'invention, la plus grande dimension des nanoparticules de formule (II) est comprise entre 10 nm et 600 nm, en particulier entre 20 nm et 500 nm et plus particulièrement entre 20 nm et 300 nm.

Avantageusement, lorsque l'on utilise des nanoparticules de formule (III), elles présentent une taille moyenne inférieure à 500 nm, notamment une taille moyenne comprise entre 10 nm et 400 nm (par exemple telle qu'observée par microscopie électronique).

Les particules de phyllosilicate de l'invention lorsqu'elles sont mises en présence d'un colorant organique chargé, permettent de former un matériau hybride phyllosilicate/colorant organique présentant une coloration intense.

Les inventeurs ont constaté que la taille des particules minérales silicatées est un facteur primordial pour permettre une telle coloration. Ainsi, les inventeurs ont observé que lorsque l'on applique un procédé selon l'invention à des particules de talc naturel présentant une épaisseur supérieure à 200 nm, l'épaisseur des talcs naturels les plus fins étant comprise entre 200 nm et 300 nm, seule une coloration de très faible intensité est obtenue.

Les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant utilisables dans le procédé de l'invention peuvent être obtenues de la façon suivante :

- Procédé de préparation d'un phyllosilicate choisi parmi le talc :

Dans le cas du talc synthétique, on peut procéder suivant les méthodes décrites dans les demandes WO2013/004979 et WO2015/159006.

La demande WO2013/004979 décrit un procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques, dans lequel on prépare

un hydrogel précurseur desdites particules minérales synthétiques, par une réaction de co-précipitation entre :

- au moins un composé comprenant du silicium, et
- au moins un composé comprenant au moins un élément métallique, ladite réaction de co-précipitation ayant lieu en présence d'au moins un sel carboxylate de formule R_2-COOM'' dans laquelle
- M'' désigne un métal choisi dans le groupe formé de Na et K, et
- R_2 est choisi parmi H et les groupements alkyles comprenant moins de 5 atomes de carbone.

A titre de composé comprenant au moins un élément métallique, on peut utiliser tout composé métallique adapté pour réagir dans ladite réaction de co-précipitation dudit hydrogel précurseur desdites particules minérales synthétiques. Avantageusement, ledit composé comprenant au moins un élément métallique est un sel dicarboxylate de formule $M(R_1\text{-}COO)_2$ dans laquelle :

- R_1 est choisi parmi H et les groupements alkyles comprenant moins de 5 atomes de carbone et,
- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} yi = 1$.

L'hydrogel est ensuite soumis à tout traitement adapté pour permettre d'obtenir lesdites particules minérales synthétiques de phyllosilicate, par exemple un traitement hydrothermal de type batch. Par exemple, on soumet ensuite l'hydrogel à un traitement hydrothermal à une température comprise entre 150°C et 400°C, pour obtenir lesdites particules de phyllosilicate.

Les groupements R_1 et R_2 peuvent être identiques ou différents, ils peuvent être choisis dans le groupe formé de CH_3-, CH_3-CH_2- et CH_3-CH_2-CH_2-.

Avantageusement, on utilise, à titre de composé comprenant du silicium, tout composé comprenant au moins un atome de silicium adapté pour réagir dans ladite réaction de co-précipitation dudit hydrogel précurseur desdites particules minérales synthétiques. En particulier, ledit composé comprenant du silicium est choisi dans le groupe constitué des silicates de sodium et des silices (dioxydes de silicium).

Avantageusement, on utilise du métasilicate de sodium à titre de composé comprenant du silicium. Avantageusement, ledit hydrogel précurseur desdites particules minérales synthétiques est un hydrogel silico/germano-métallique, de formule $(SixGe_{(1-x)})_4M_3O_{11}$, $n'H_2O$:

- x étant un nombre réel de l'intervalle [0 ;1],

- n' étant relatif à un nombre de molécule(s) d'eau associée(s) audit hydrogel silico/germano-métallique. Préférentiellement, ledit hydrogel silico/germano-métallique a pour formule $Si_4M_3O_{11}$, $n'H_2O$. Dans ce cas, ledit hydrogel silico/germano-métallique de formule $Si_4M_3O_{11}$, $n'H_2O$ est un hydrogel silico-métallique.

Les particules minérales phyllosilicatées présentent au moins une phase non gonflante formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $(Si_xGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$. En particulier, dans un mode de réalisation particulièrement avantageux d'un procédé selon l'invention, ladite phase non gonflante peut être formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $Si_4M_3O_{10}(OH)_2$, et plus particulièrement de formule chimique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$ (M désignant alors le magnésium).

Au terme du traitement hydrothermal, on obtient une composition se présentant sous la forme d'une solution colloïdale renfermant des particules minérales phyllosilicatées présentant au moins une phase non gonflante.

A l'issue du traitement hydrothermal, on récupère une composition colloïdale comprenant des particules minérales synthétiques en suspension dans une solution aqueuse de sel(s) carboxylate(s). Ladite composition colloïdale peut ensuite être soumise à une étape de séchage, après une éventuelle étape de lavage à l'eau de façon à éliminer au moins en partie le(s)dit(s) sel(s) carboxylate(s). Une telle étape de lavage comprend au moins un cycle de lavage/centrifugation de ladite composition colloïdale.

Ladite composition comprenant des particules minérales synthétiques obtenue par un procédé selon l'invention peut être séchée par toute technique de séchage de poudre. Avantageusement, consécutivement audit traitement hydrothermal, on sèche lesdites particules minérales synthétiques obtenues par lyophilisation. Le séchage peut également être réalisé au moyen d'une étuve, par exemple à une température comprise entre 60°C et 130°C, pendant 1 heure à 48 heures, sous irradiation de micro-ondes, ou encore par atomisation.

En outre, il est possible de soumettre la composition comprenant des particules minérales synthétiques obtenue après traitement hydrothermal à un traitement thermique anhydre, dans l'air, à une température supérieure à 350°C et inférieure à la température de dégradation des particules minérales synthétiques. Avantageusement, on soumet une composition comprenant des particules minérales synthétiques obtenue après traitement hydrothermal à un traitement thermique anhydre, à une température comprise entre 350°C et 850°C, en particulier entre 400°C et 750°C et en particulier entre 450°C et 600°C, par exemple pendant une durée comprise entre 30 minutes et 24 heures. Avantageusement, après ledit traitement hydrothermal, on soumet la

composition comprenant des particules minérales synthétiques à un traitement thermique anhydre. Un tel traitement thermique ou « recuit » permet une augmentation supplémentaire de la cristallinité des particules obtenues.

Selon cette variante, le procédé de l'invention fournit des nanoparticules de phyllosilicate caractérisées en ce qu'elles présentent, en diffraction des rayons X, des raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance comprise entre 9,40 Å et 9,90 Å ;
- un plan (002) situé à une distance comprise entre 4,60 Å et 4,80 Å ;
- un plan (003) situé à une distance comprise entre 3,10 Å et 3,20 Å ;
- un plan (060) situé à une distance comprise entre 1,51 Å et 1,53 Å,

l'intensité de la raie de diffraction caractéristique d'un plan (002) étant supérieure à l'intensité du signal correspondant à un plan (020) situé à une distance comprise entre 4,40 Å et 4,60 Å, et, le rapport entre l'intensité de la raie de diffraction caractéristique d'un plan (001) et l'intensité de la raie de diffraction caractéristique d'un plan (003) étant compris entre 0,60 et 1,50.

La demande WO2015/159006 décrit un procédé de préparation de nanoparticules phyllosilicatées simple et rapide, compatible avec une exploitation à l'échelle industrielle, produisant des particules synthétiques phyllominérales de grande pureté, à caractère lamellaire, et présentant une granulométrie fine et de faible dispersion, ainsi qu'une structure cristalline très proches de celles des phyllominéraux naturels, notamment des phyllosilicates naturels, et en particulier du talc naturel. De telles nanoparticules sont utilisables dans le procédé de l'invention.

Le procédé de préparation de particules de phyllosilicates est réalisé par traitement solvothermal, d'un milieu réactionnel comprenant un milieu liquide et contenant en proportions stœchiométriques les éléments chimiques constitutifs desdites particules : on réalise ce traitement solvothermal en continu à une pression supérieure à 1 MPa et à une température comprise entre 100°C et 600°C, on fait circuler le milieu réactionnel en continu dans une zone, dite zone de traitement solvothermal, d'un réacteur continu avec un temps de séjour du milieu réactionnel dans la zone de traitement solvothermal adapté pour obtenir en continu, en sortie de la zone de traitement solvothermal, une suspension comprenant les particules de phyllosilicates.

De préférence, le traitement solvothermal est mis en œuvre à une pression comprise entre 2 MPa et 50 MPa.

Le traitement solvothermal peut être appliqué à un gel précurseur comprenant les proportions stoechiométriques des éléments chimiques constitutifs des particules

phyllosilicate, la transformation de ce gel précurseur produisant les particules phyllominérales à l'issue du traitement solvothermal.

Avantageusement on utilise, à titre de gel précurseur, un hydrogel silico/germano-métallique précurseur, et on réalise ledit traitement solvothermal sous la forme d'un traitement hydrothermal en continu de cet hydrogel silico/germano-métallique précurseur.

Un hydrogel précurseur peut être obtenu, comme décrit ci-dessus suivant le procédé enseigné par WO2013/004979.

Selon cette variante, les particules phyllosilicatées utilisables dans le procédé de l'invention et obtenues par le procédé enseigné par WO2015/159006, présentent, en diffraction des rayons X, des raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance comprise entre 9,40 Å et 12,50 Å ;
- un plan (003) situé à une distance comprise entre 3,10 Å et 3,30 Å ;
- un plan (060) situé à une distance comprise entre 1,51 Å et 1 ,53 Å.

Plus particulièrement, les particules phyllosilicatées obtenues par un procédé enseigné par WO2015/159006, présentent, en diffraction des rayons X, des raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance comprise entre 9,40 Å et 12,50 Å ;
- un plan (002) situé à une distance comprise entre 4,60 Å et 5,00 Å ;
- un plan (003) situé à une distance comprise entre 3,10 Å et 3,30 Å ;
- un plan (060) situé à une distance comprise entre 1,51 Å et 1,53 Å.

- Procédé de préparation d'un phyllosilicate de type kaolinite :

Selon une seconde variante, les nanoparticules sont des kaolinites synthétiques et sont préparées par un procédé décrit dans la demande FR15/59125 dans lequel :

- on prépare un gel précurseur desdites particules minérales synthétiques de formule (II), par une réaction de co-précipitation entre :

o au moins un sel d'un métal choisi dans le groupe formé de l'aluminium et de M', M' étant choisi parmi le fer, le galium et les terres rares,

o au moins une source d'au moins un élément chimique choisi dans le groupe formé du silicium et du germanium, ladite source dudit élément chimique choisi dans le groupe formé du silicium et du germanium étant choisie dans le groupe formé du métasilicate de potassium, du métasilicate de sodium, du métagermanate de potassium et du métagermanate de sodium,

o la proportion molaire $(Aly'M'_{(1-y')})/(Six'Ge_{(1-x')})$ au cours de la préparation dudit gel précurseur étant égale à 1,

- on réalise un traitement solvothermal dudit gel précurseur à une température

comprise entre 250°C et 600°C pendant une durée choisie de façon à permettre l'obtention de particules minérales synthétiques de formule (II).

En mettant en présence les réactifs ci-dessus et en respectant les proportions stoechiométriques du composé de formule (II) en ce qui concerne le rapport molaire entre l'aluminium et/ou M' et le silicium et/ou le germanium $(Aly'M'_{(1-y')})/(Six'Ge_{(1-x')})$, on obtient un gel précurseur permettant d'obtenir, après traitement solvothermal, des particules minérales synthétiques de formule (II). Ce procédé permet d'obtenir un minéral synthétique non gonflant. Il n'est pas nécessaire de sécher le gel précurseur avant de réaliser le traitement solvothermal. Il n'est toutefois pas exclu de réaliser un tel séchage si l'on souhaite disposer ou conserver le gel précurseur sous la forme d'une poudre. En particulier, avantageusement, on réalise le traitement solvothermal dudit gel précurseur sans sécher préalablement le gel précurseur préparé.

Les particules minérales synthétiques obtenues par le procédé décrit ci-dessus ne gonflent pas en présence d'éthylène glycol ni de glycol. Les kaolinites synthétiques obtenues par ce procédé sont donc non gonflantes, comme les kaolinites naturelles, et présentent une charge électrique nulle.

Les kaolinites se caractérisent également par une grande stabilité thermique. Les particules minérales synthétiques obtenues par ce procédé présentent également une grande stabilité thermique, notamment jusqu'à 400°C. En particulier, avantageusement, une telle kaolinite synthétique est thermiquement stable jusqu'à 450°C (notamment dans l'air).

Avantageusement, les particules minérales synthétiques obtenues par le procédé décrit dans la demande FR15/59125 présentent, en diffraction des rayons X, au moins une raie de diffraction caractéristique d'un plan (001) situé à une distance comprise entre 7,00 Å et 7,30 Å, notamment à une distance comprise entre 7,00 Å et 7,20 Å.

Les particules minérales synthétiques obtenues par le procédé décrit dans la demande FR15/59125 présentent, en moyen infrarouge quatre bandes de vibration entre 3610 cm^{-1} et 3700 cm^{-1}, représentatives des vibrations d'élongation de groupements hydroxyle (-OH).

Tout réactif contenant de l'aluminium, du gallium ou un métal appartenant au groupe des terres rares, susceptible de permettre la préparation de particules minérales synthétiques selon la formule (II) (en particulier tout réactif pouvant être solubilisé dans un solvant, par exemple dans l'eau ou dans un alcool) peut être utilisé à titre de source d'aluminium ou de métal M' dans un procédé décrit dans la demande FR15/59125 de préparation des composés de formule (II). En particulier, avantageusement, ledit sel d'aluminium est choisi dans le groupe formé du sulfate d'aluminium, du nitrate d'aluminium, du chlorure d'aluminium et du phosphate

d'aluminium.

Plus particulièrement, ledit sel d'aluminium est choisi dans le groupe formé du chlorure d'aluminium et du nitrate d'aluminium.

Dans une variante de réalisation avantageuse de ce procédé de préparation des composés de formule (II), M' désigne au moins un métal trivalent (c'est-à-dire présentant au moins un état d'oxydation de 3) choisi dans le groupe formé du fer, du gallium et des terres rares. En particulier, dans une variante de réalisation de ce procédé dans lequel M' comprend du fer, on réalise ledit traitement solvothermal en continu et pendant une durée inférieure à 12 heures, notamment inférieure à 6 heures.

Plus particulièrement, M' désigne au moins un métal ayant pour formule :

$Ga_{z(1)}Sc_{z(2)}Y_{z(3)}La_{z(4)}Ce_{z(5)}Pr_{z(6)}Nd_{z(7)}Pm_{z(8)}Sm_{z(9)}Eu_{z(10)}Gd_{z(11)}Tb_{z(12)}Dy_{z(13)}Ho_{z(14)}Er_{z(15)}Tm_{z(16)}Yb_{z(17)}Lu_{z(18)}$

dans laquelle chaque z(i) représente un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], tel que $\sum_{i=1}^{18} z(i) = 1$

Dans tout le texte, on désigne par terres rares les métaux choisis dans le groupe formé du scandium (Sc), de l'yttrium (Y), du lanthane (La), du cérium (Ce), du praséodyme (Pr), du néodyme (Nd), du prométhium (Pm), du samarium (Sm), de l'europium (Eu), du gadolinium (Gd), du terbium (Tb), du dysprosium (Dy), de l'holmium (Ho), de l'erbium (Er), du thulium (Tm), de l'ytterbium (Yb) et du lutécium (Lu).

Avantageusement, dans le procédé de production des composés de formule (II), une base, et en particulier une base forte, est ajoutée au cours de la réaction de co-précipitation dudit gel précurseur. Plus particulièrement, avantageusement et selon l'invention, au cours de la réaction de co-précipitation dudit gel précurseur, on ajoute une base choisie dans le groupe formé de NaOH (soude) et de KOH (potasse).

On réalise ledit traitement solvothermal pendant une durée permettant l'obtention de particules minérales synthétiques selon la formule (II). La durée du traitement solvothermal est choisie en fonction de la température et de la pression au cours du traitement solvothermal ainsi que des conditions dans lesquelles il est réalisé (batch, continu.) et éventuellement de la nature du solvant utilisé. En particulier, des particules minérales synthétiques selon la formule (II) peuvent être obtenues au bout de quelques minutes, voire au bout de quelques secondes de traitement solvothermal. La durée du traitement solvothermal est par exemple supérieure à 10 secondes et inférieure à 6 heures, et par exemple inférieure à 1 heure dans le cas d'une préparation en continu. En particulier, avantageusement, on réalise ledit traitement solvothermal pendant une durée inférieure à 48 heures, notamment inférieure à 24 heures. Plus

particulièrement, on réalise ledit traitement solvothermal pendant une durée inférieure à 20 heures, notamment inférieure à 18 heures et par exemple inférieure à 12 heures.

Le traitement solvothermal peut être réalisé dans un réacteur fermé étanche (autoclave par exemple) ou encore de façon continue. Dans une variante particulièrement avantageuse, on réalise ledit traitement solvothermal en continu, en particulier en utilisant un réacteur continu. Tout réacteur continu connu peut être utilisé dans un procédé tel que décrit ci-dessus. Ainsi, avantageusement, ledit réacteur continu est un réacteur continu à volume constant. Dans une variante particulièrement avantageuse de ce procédé, on utilise un réacteur continu choisi dans le groupe formé des réacteurs piston (ou réacteurs à écoulement de type piston). Il peut par exemple s'agir de réacteurs tubulaires dans lesquels l'écoulement du milieu réactionnel s'effectue en régime laminaire, turbulent ou intermédiaire. En outre, il est possible d'utiliser tout réacteur continu à co-courant ou à contre-courant en ce qui concerne l'introduction et la mise en contact des différentes compositions et/ou milieux liquides mis en contact dans ce procédé.

On réalise le traitement solvothermal d'un milieu réactionnel comprenant ledit gel précurseur dans une zone de traitement solvothermal du réacteur à une température adaptée pour permettre l'obtention desdites particules synthétiques, en fonction notamment de la pression et de la durée du traitement solvothermal. Avantageusement et selon l'invention, on réalise ledit traitement solvothermal à une température comprise entre 280°C et 450°C. Plus particulièrement, avantageusement et selon l'invention, on réalise ledit traitement solvothermal à une température comprise entre 290°C et 420°C, notamment entre 290°C et 400°C, et en particulier entre 295°C et 375°C.

On réalise le traitement solvothermal d'un milieu réactionnel comprenant ledit gel précurseur dans une zone de traitement solvothermal du réacteur à une pression adaptée pour permettre l'obtention desdites particules synthétiques, en fonction notamment de la température et de la durée du traitement solvothermal. Avantageusement, on réalise ledit traitement solvothermal à une pression supérieure à 1 MPa. Plus particulièrement, on réalise ledit traitement solvothermal à une pression comprise entre 2 MPa et 50 MPa, notamment entre 8 MPa et 40 MPa, et en particulier entre 22 MPa et 30 MPa. Il s'agit en particulier de la pression de vapeur saturante à la température à laquelle est réalisé le traitement solvothermal, si le solvant est l'eau. Dans une variante particulièrement avantageuse de ce procédé, on réalise ledit traitement solvothermal en milieu aqueux. Il s'agit alors d'un traitement hydrothermal. L'eau peut être utilisée comme unique solvant ou diluant ou encore en mélange avec tout autre fluide.

Avantageusement et selon l'invention, il est possible d'utiliser comme formule chimique pour ledit gel précurseur, la formule chimique (IIbis) suivante :

$$2\,(Aly'M'_{(1-y')})\;\;2\,(Six'Ge_{(1-x')})\;\;(5-\varepsilon)\,O\;\;(4+2\varepsilon)\,OH \qquad \text{(IIbis)},$$

dans laquelle ε est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 5[.

Une autre formule chimique est parfois également utilisée pour définir ledit gel précurseur, il s'agit de la formule suivante : $(Aly'M'_{(1-y')})_2\;(Six'Ge_{(1-x')})_2\;O_7$, ou encore en ce qui concerne un gel précurseur pour la préparation d'une kaolinite synthétique avec x'=1, y'=1 : $Al_2Si_2O_7$.

- Procédé de préparation d'un phyllosilicate de type mica :

Selon une troisième variante, les nanoparticules sont des micas et sont préparées par un procédé décrit dans la demande FR15/59129 comprenant les étapes suivantes :

1/ Préparation d'un gel précurseur d'un composé de formule (III)

Le gel précurseur d'un composé de formule (III) peut être préparé par une réaction de coprécipitation impliquant, à titre de réactif, au moins une source de silicium et/ou au moins une source de germanium, choisie(s) dans le groupe formé du métasilicate de potassium et du métagermanate de potassium, et au moins un sel métallique d'un métal divalent M'', M'' désignant au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}\;Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice *ji* représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} ji = 1$, (Mg désignant le magnésium, Co désignant le cobalt, Zn désignant le zinc, Cu désignant le cuivre, Mn désignant le manganèse, Fe désignant le fer, Ni désignant le nickel et Cr désignant le chrome) et chaque *ji* représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], tel que $\sum_{i-1}^{8} ji = 1$.

Cette réaction de coprécipitation permet d'obtenir un gel précurseur présentant la stœchiométrie d'un mica synthétique répondant à la formule (III).

Le gel précurseur est préparé par une réaction de coprécipitation mise en œuvre à partir de :

- une solution aqueuse dans laquelle est dissout au moins un sel métallique d'un métal divalent M'', par exemple une solution aqueuse d'un sulfate métallique ($M''SO_4$),
- une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4), et
- une solution aqueuse de métasilicate de potassium ou une solution aqueuse de métagermanate de potassium, ou un mélange de ces deux solutions dans les proportions molaires *x''*/(1-*x''*).

La proportion molaire $(Six''Ge_{(1-x'')})/M''$ au cours de la préparation de ce gel précurseur est comprise dans l'intervalle [2/1,425 ; 1,6], et en particulier dans l'intervalle [2/1,3 ; 1,6].

La préparation de ce gel précurseur est réalisée en suivant le protocole suivant :

On mélange la solution comprenant au moins un sel métallique avec la solution d'acide sulfurique, on y ajoute ensuite la solution aqueuse de métasilicate de potassium et/ou de métagermanate de potassium ; le gel précurseur se forme instantanément.

La suspension obtenue comprenant le gel précurseur peut être soumise à une agitation à température ambiante (par exemple à 22,5°C) pendant 5 à 30 minutes puis être soumise à plusieurs cycles de lavage et de centrifugation ou être directement soumise à ces cycles de lavage et de centrifugation.

Le gel précurseur peut également être récupéré après centrifugation (par exemple entre 3000 et 15000 tours par minute, pendant 5 à 60 minutes) et élimination du surnageant (solution de sulfate de potassium) et lavage à l'eau déminéralisée (par exemple trois lavages et centrifugations successifs).

Le gel précurseur lavé et séparé de la solution comprenant du sulfate de potassium est ensuite soumis à un traitement solvothermal tel qu'obtenu à l'issue de la dernière centrifugation ou éventuellement après avoir été séché (par exemple dans une étuve ou encore par lyophilisation).

On ajoute ensuite audit gel précurseur au moins un hydroxyde de formule AOH de façon à ce que la proportion molaire A/M'' soit au moins égale à t/k.

On obtient ainsi une suspension de gel précurseur et d'hydroxyde AOH.

2/ - Traitement solvothermal dudit gel précurseur

Le gel précurseur tel que précédemment obtenu (après l'ajout de l'hydroxyde AOH) est soumis à un traitement solvothermal à une température comprise notamment entre 300°C et 600°C.

Dans une première variante, le traitement solvothermal du gel précurseur est réalisé dans un réacteur fermé.

Pour ce faire on place le gel précurseur dans un réacteur/autoclave que l'on place à l'intérieur d'un four ou d'une étuve, à une température de réaction prédéterminée (établie entre 300°C et 600°C), pendant toute la durée du traitement solvothermal.

Au préalable, on ajuste éventuellement le rapport liquide/solide à une valeur comprise entre 2 et 80, notamment entre 5 et 50 (la quantité de liquide étant exprimée en cm^3, et la quantité de solide, en grammes, et désignant la quantité de gel sec uniquement).

En particulier, il est préférable de placer le réacteur ou l'autoclave dans les conditions de température et de pression du traitement solvothermal moins de 6

heures, notamment moins de 3 heures, et plus particulièrement moins d'une heure, après avoir ajouté l'hydroxyde de formule AOH au gel précurseur.

Au cours du traitement hydrothermal, le gel précurseur acquiert progressivement une consistance gélatineuse. La composition obtenue à l'issue du traitement solvothermal présente une cristallinité observable en diffraction des rayons X, cette cristallinité augmentant avec la durée du traitement solvothermal et se traduisant sur les diffractogrammes correspondants par l'apparition rapide de raies caractéristiques qui s'affinent et s'intensifient rapidement au cours du traitement.

À l'issue de ce traitement solvothermal, on obtient une composition comprenant des particules minérales de mica synthétique conforme à la formule (III) en suspension dans une solution, en particulier une solution aqueuse. Au terme de ce traitement solvothermal, la composition contenue dans le réacteur est récupérée par centrifugation (entre 3000 et 15000 tours par minute, pendant 5 à 60 minutes) puis élimination du surnageant.

La composition comprenant des particules minérales récupérée après la dernière centrifugation peut ensuite être séchée :

- à l'étuve à une température comprise entre 60°C et 130°C, pendant 1 à 24 heures, ou encore,
- par lyophilisation, par exemple dans un lyophilisateur de type CHRIST ALPHA® 1-2 LD Plus, pendant 48 heures à 72 heures,
- ou encore par atomisation.

Dans une deuxième variante, le traitement solvothermal du gel précurseur est réalisé en continu.

Dans un procédé dans lequel le traitement solvothermal est réalisé en continu, on utilise un réacteur 15 de préparation de particules minérales d'un composé selon l'invention en continu (tel qu'illustré à la figure 4) comprenant :

- une première portion 11 de conduit dans laquelle on introduit une première solution 20 aqueuse comprenant le gel précurseur,
- une deuxième portion 12 de conduit dans laquelle on introduit une deuxième solution 21 aqueuse comprenant au moins un hydroxyde de formule AOH (KOH par exemple),
- une troisième portion 13 de conduit disposée après la première portion 11 de conduit et la deuxième portion 12 de conduit et se prolongeant jusqu'à une entrée 9 d'une enceinte 16 de réaction, la première portion 11 de conduit et la deuxième portion 12 de conduit se rejoignant en un point 17 à partir duquel commence la troisième portion 13 de conduit,
- un conduit 14 réactionnel s'étendant à partir de l'entrée 9 dans l'enceinte 16 de

réaction, et après la troisième portion 13 de conduit.

Une pompe péristaltique 18 permet d'alimenter en continu sous pression la première portion 11 de conduit avec la première solution 20 aqueuse contenue dans un réservoir 30 sous agitation. Une deuxième pompe péristaltique 19 permet d'alimenter en continu sous pression la deuxième portion 12 de conduit avec la deuxième solution 21 aqueuse contenue dans un réservoir 31 sous agitation.

Aux fins de contrôler la température au sein du conduit 14 réactionnel, l'enceinte 16 de réaction est un four comprenant un manchon chauffant comprenant des résistances en matériau céramique. Le conduit 14 réactionnel est en forme générale de serpentin enroulé en de multiples spires à l'intérieur du manchon chauffant, jusqu'à sortir de cette dernière par une sortie 8 constituant la sortie de l'enceinte 16 de réaction.

Le mélange à l'intérieur de la troisième portion 13 de conduit est proche de la température ambiante. La troisième portion 13 de conduit est facultative, le point 17 et l'entrée 9 pouvant être confondus. Dans le mode de réalisation tel que représenté en figure 4 la troisième portion 13 de conduit présente par exemple une longueur comprise entre 10 cm et 20 cm.

Le temps de séjour total dans le dispositif pour préparer des particules synthétiques minérales par un procédé selon l'invention est inférieur à 30 minutes, et en particulier inférieur à 15 minutes voire de moins de 5 minutes ou de l'ordre d'une minute.

En outre, il est possible d'introduire d'autres solutions et notamment d'ajuster la quantité de solvant à différents niveaux du dispositif par exemple à l'aide d'entrées 4, 5 situées avant la zone de traitement solvothermal, l'entrée 4 étant située avant le point 17, l'entrée 6 étant située au niveau de la zone de traitement solvothermal, l'entrée 7 étant située après la sortie de la zone de traitement solvothermal et avant la sortie de la suspension obtenue.

Un régulateur 2 de pression est disposé en aval de l'enceinte 16 de réaction en liaison avec une cinquième portion 10 de conduit s'étendant de la sortie 8 du conduit 14 réactionnel et de l'enceinte 16 de réaction jusqu'à un récipient 25 dans lequel on récupère une suspension comprenant les particules minérales obtenues.

La fermeture d'une vanne 32 interposée sur la cinquième portion 10 de conduit permet de faire circuler la suspension obtenue à la sortie 8 du conduit 14 réactionnel dans un circuit 33 dérivé permettant de faire passer cette suspension à travers un fritté poreux 34 adapté pour retenir les particules et permettre leur récupération. Le fritté poreux 34 est plongé dans un bac à glace 35 permettant de refroidir la suspension sortant du réacteur. Dans ce cas, des vannes 36 et 37 disposées sur le circuit 33 dérivé

sont ouvertes. Le fritté poreux 34 est choisi de façon à retenir les particules minérales synthétisées en les séparant du milieu liquide qui les transporte. Le fritté est par exemple réalisé en inox 316L, avec une taille de porosité de 50 µm. Lorsque le fritté 34 poreux est colmaté par des particules minérales, il suffit d'ouvrir la vanne 32 et de fermer les vannes 36 et 37, pour récupérer directement la suspension dans le récipient 25, cette suspension étant refroidie en passant par le bac à glace 35, puis lavée et centrifugée plusieurs fois pour récupérer les particules minérales qui peuvent être ensuite séchées, par exemple à l'étuve. Dans une autre variante (non représentée), il est bien sûr également possible de prévoir plusieurs frittés en parallèle, ce qui permet de diriger la suspension obtenue à la sortie du conduit 14 réactionnel vers un autre fritté dès que le précédent est colmaté par les particules minérales.

En variante, dans le cas où on prépare initialement une solution comprenant le gel précurseur et l'hydroxyde AOH, une même et unique portion de conduit remplace la première portion 11 de conduit et la deuxième portion 12 de conduit. Dans une autre variante, il est également possible que le réservoir 30 contienne une solution comprenant le gel précurseur et que le réservoir 31 contienne l'hydroxyde AOH.

Dans chaque cas, il est important de contrôler la dilution du gel précurseur introduit dans chaque portion de conduit et dans le conduit 14 réactionnel de façon à permettre une circulation en continu du milieu réactionnel dans le conduit 14 réactionnel, et dans l'ensemble des conduits d'amenée de ladite composition de gel précurseur jusqu'à l'entrée 9 de l'enceinte 16 de réaction. La concentration en gel précurseur dans ladite composition de gel précurseur introduite à l'entrée de l'enceinte 16 de réaction est avantageusement comprise entre 10^{-3} mol/L et plusieurs mol/L, par exemple de l'ordre de 0,01 mol/L. Cette concentration est beaucoup plus faible que les concentrations utilisées dans les procédés de préparation de particules synthétiques minérales telles que des phyllosilicates de l'état de la technique.

Le traitement solvothermal réalisé dans le conduit 14 réactionnel est un traitement solvothermal qui peut en particulier être réalisé dans des conditions supercritiques ou sous-critiques, et en particulier sous-critiques homogènes. Ainsi, on peut choisir la température et la pression auxquelles on réalise ce traitement solvothermal de façon à ce que la composition de gel précurseur introduite à l'entrée du réacteur, et en particulier le (ou les) solvant(s) qu'elle comprend, se trouve(nt) dans des conditions supercritiques ou dans des conditions sous-critiques homogènes, c'est-à-dire au-dessus de la courbe d'équilibre liquide-gaz du solvant, et de façon à ce que le solvant se présente à l'état liquide et non sous la forme d'un mélange liquide-gaz, ni de gaz seul.

À l'issue de ce traitement solvothermal, on obtient une suspension comprenant

des particules minérales en solution, notamment en solution aqueuse. Au terme de ce traitement solvothermal, la suspension obtenue est récupérée par filtration, par exemple à l'aide d'un fritté en céramique, ou encore par centrifugation (entre 3000 et 15000 tours par minute, pendant 5 à 60 minutes) puis élimination du surnageant.

La composition comprenant des particules minérales récupérée peut éventuellement être lavée avec de l'eau, en particulier avec de l'eau distillée ou osmosée, en effectuant par exemple un ou deux cycles de lavage/centrifugation.

La composition comprenant des particules minérales récupérée après la dernière centrifugation peut ensuite être séchée :

- à l'étuve à une température comprise entre 60°C et 130°C, pendant 1 à 24 heures, ou encore,
- par lyophilisation, par exemple dans un lyophilisateur de type CHRIST ALPHA® 1-2 LD Plus, pendant 48 heures à 72 heures,
- par irradiation de micro-ondes,
- par atomisation,
- ou encore par toute autre technique de séchage de poudre.

La composition de particules minérales (b) issue d'un procédé solvothermal, avantageusement choisi parmi ceux décrits ci-dessus pour chacune des 3 variantes (talc, kaolinite, mica), peut être utilisée sous forme de suspension aqueuse directement issue du procédé solvothermal, avec éventuellement l'ajout d'un ou de plusieurs co-solvants. Les particules minérales peuvent aussi être dispersées dans un solvant organique, après séchage de la phase aqueuse, en vue de leur utilisation dans le procédé de l'invention. Parmi les solvants organiques utilisables, on peut mentionner des alcools ou des polyols, comme par exemple du méthanol, de l'éthanol, du glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Avantageusement, la composition de particules minérales (b) est sous forme d'une suspension aqueuse ou une suspension hydro-organique comprenant comme solvant un mélange d'eau et d'un ou plusieurs co-solvants tels que des alcools ou des polyols, comme par exemple du méthanol, de l'éthanol, du glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Encore plus avantageusement, la composition de particules minérales (b) utilisable dans le procédé de l'invention est une suspension aqueuse.

Molécule organique chargée colorée

Selon l'invention, on entend par molécule colorée ou molécule de colorant une molécule dont la coloration apparaît et est observable dans le domaine visible (longueur d'onde allant de 380 à 780 nm).

Selon un mode de réalisation, l'invention concerne des molécules colorées choisies parmi celles présentant une absorption dans le domaine visible (longueur d'onde allant de 380 à 780 nm).

Une molécule colorée ou molécule de colorant est toute molécule porteuse d'au moins un fragment chromophore présentant une absorption dans le domaine visible (longueur d'onde allant de 380 à 780 nm) et dont le coefficient d'extinction molaire ε est supérieur ou égal à 1000 $m^2.mol^{-1}$, la mesure du coefficient d'extinction molaire précité étant effectuée à une température de 25°C dans l'eau, à la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale de la molécule considérée et à une concentration à laquelle le colorant est totalement soluble dans le milieu .

On peut utiliser des mélanges de molécules chargées colorées.

Par molécule organique colorée on entend toute molécule qui comprend au moins un fragment chromophore. La molécule colorée peut être entièrement constituée d'un fragment chromophore.

Avantageusement, selon l'invention, le fragment chromophore de ladite molécule contient un nombre suffisant de doubles liaisons conjuguées induisant le pouvoir chromophore.

Le fragment chromophore de ladite molécule peut aussi contenir des hétéroatomes (B, N, O, S, P...) induisant ou modifiant le pouvoir chromophore.

Avantageusement, selon l'invention, le fragment chromophore de ladite molécule contient un nombre suffisant de doubles liaisons conjuguées pour conférer un caractère planaire ou sensiblement planaire au fragment chromophore de ladite molécule.

Les molécules colorées de l'invention présentent avantageusement un caractère planaire, c'est-à-dire qu'une partie au moins de ces molécules est plane ou sensiblement plane.

Par sensiblement plane on entend toute molécule (ou fragment de molécule) pour laquelle la déviation d'un ou de plusieurs atomes est inférieure à 15 picomètres par rapport au plan moyen, cette déviation pouvant être mesurée par diffraction de rayons X (mesure réalisée sur un monocristal) ou par suite d'une modélisation moléculaire dans le cas ou l'obtention d'un monocristal de ladite molécule n'a pu être possible, au moyen du logiciel i) Accelrys (Discovery Studio Modeling Environment, Release 4.0, San Diego: Accelrys Software Inc., 2013) et ii) Discovery Studio Visualizer 4.0 (DSV).

Par molécule comportant une partie plane, on entend une molécule dont au moins 4 atomes reliés entre eux sont placés dans le même plan.

Par molécule comportant une partie plane, on entend avantageusement une molécule dont au moins 4 atomes forment une structure comportant au moins deux liaisons multiples conjuguées.

Par liaisons multiples on entend des liaisons choisies parmi les liaisons doubles (par exemple C=C ou N=N) et les liaisons triples.

Selon un mode de réalisation, la molécule comportant une partie plane comprend au moins 5 atomes qui forment une structure comportant au moins deux liaisons multiples conjuguées et au moins un atome porteur d'un doublet d'électrons.

Selon un mode de réalisation, la molécule comportant une partie plane comprend au moins 6 atomes qui forment un cycle aromatique.

Les molécules de type polycyclique aromatique forment un système Π conjugué et sont planes. Les molécules hétérocycliques aromatiques conjuguées présentent généralement une structure sensiblement plane.

Par molécule chargée on entend :

i) toute molécule (ou fragment de molécule) porteuse d'au moins une fonction ionisable ou ionisée
   - sous la forme d'un sel avec un métal choisi de préférence parmi les métaux alcalins, alcalino-terreux, les métaux de transition et les terres rares ou leurs mélanges, ou
   - sous la forme d'un sel organique tels que les sels d'acides carboxyliques ou d'acides sulfoniques ;

Ainsi que

ii) toute molécule (ou fragment de molécule) porteuse d'au moins un hétéroatome (N, P, S, O) ionisé, comme par exemple la berbérine ou le bleu de méthylène,

iii) toute molécule porteuse d'une ou plusieurs fonctions ionisables ou ionisées et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes ionisé(s).

Par fonction ionisable on entend une fonction acide carboxylique, acide phosphonique, une fonction C-SO_3H, ainsi que les phénols. Le fragment chargé de la molécule peut éventuellement être distinct du fragment chromophore de ladite molécule.

Parmi les molécules colorées visibles utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer :

Les anthocyanes : les anthocyanes font partie de la famille des polyphénols et sont responsables de la coloration des feuilles, tiges et racines de nombreuses espèces végétales comme par exemple dans le cas de la couleur violette des raisins rouges. On peut citer parmi les anthocyanes : la pélargonidine, la cyanidine, la péonidine, la

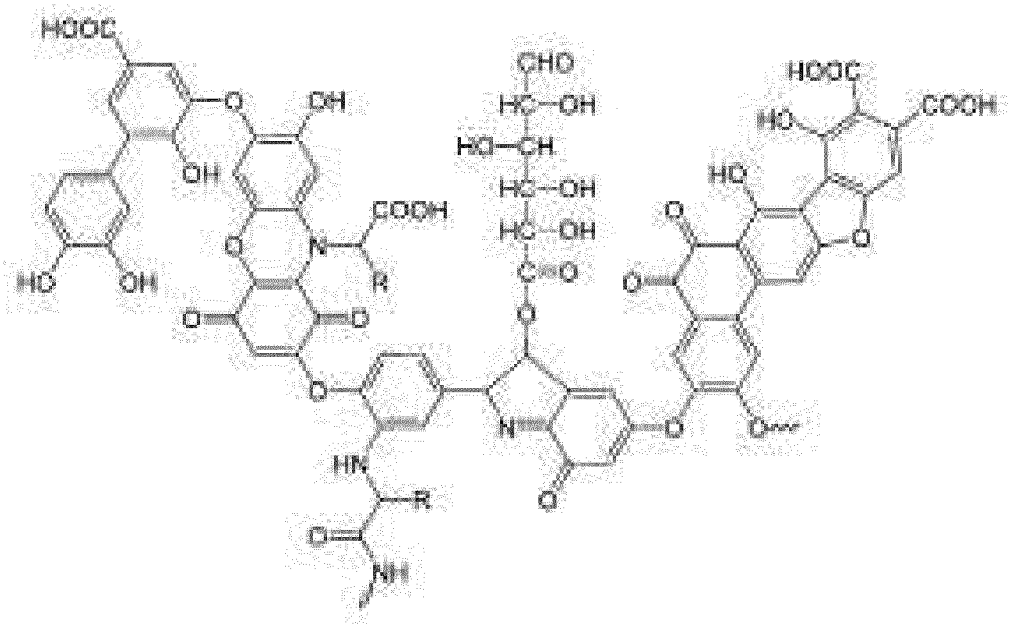
delphinidine, la pétunidine, la malvidine, l'apigénidine, la lutéolidine, la tricétinidine, la 6-hydroxypélargonidine, la 6-hydroxy cyanidine, la 6-hydroxy delphinidine, l'europinidine, la rosinidine, la capensinidine, la pulchéllidine, l'hirsutidine, la 5-méthylcyanidine, la fisétinidine.

Ces composés anthocyanes peuvent être mis en œuvre sous forme simple ou sous forme d'hétérosides qui sont la forme la plus fréquemment rencontrée dans la nature.

On peut aussi citer parmi les molécules colorées visibles utilisables dans le procédé de l'invention les mélanines (telles que eumélanine et phéomélanine) par exemple celles présentes dans l'encre de certains céphalopodes comme la seiche, et ses dérivés y compris les analogues synthétiques.

On peut encore citer les acides humiques qui sont des dérivés de polyphénols porteurs de fonctions acide carboxylique ionisables, et ionisées à certains pH. Ce sont des polymères à haut poids moléculaire, chargés négativement, résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques et liés à des acides aminés, à des peptides, et à des des polysaccharides.

Un exemple de structure de type acide humique est illustré ci-dessous :



On peut également citer parmi les molécules colorées visibles utilisables dans le procédé de l'invention : le bleu de méthylène ou chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazine-5-ylium, le cristal violet ou chlorure de tris (4-(diméthylamino)phényl)méthylium, le rouge congo ou acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique, les porphyrines, notamment la porphine, l'éosine Y ou acide bromofluorescéique, l'éosine B ou rouge impérial, l'orange thiazole ou *p*-tosylate de 1-méthyl-4-[(3-methyl-2(3*H*)-benzothiazolylidène)méthyl]quinolinium,

l'Acid black 1 (CAS 1064-48-8) et l'Acid black 2 (CAS 8005-03-6), le noir ériochrome T ou (4Z)-4-[(1-hydroxynaphthalèn-2-yl- hydrazinylidène]-7-nitro-3-oxo Y-naphtalène-1-sulfonate de sodium, le bleu patenté V (CAS 20262-76-4 et 3536-49-0).

La solution d'au moins une molécule organique chargée colorée utilisable dans le procédé de l'invention peut consister en une solution d'une molécule organique chargée colorée seule, ou d'un mélange de molécules colorées dans un solvant.

Selon une variante de l'invention, on peut prévoir d'utiliser comme solution d'au moins une molécule organique chargée colorée, un extrait, en particulier un extrait aqueux, d'une fraction végétale colorée, comme par exemple un extrait aqueux de fruits tel que le raisin, le sureau, la grenade, l'açaï, un extrait aqueux de pétales de fleurs comme par exemple les pavots, les mauves ou les pivoines, un extrait aqueux de légumes comme la betterave, un extrait aqueux d'une fraction animale colorée, comme par exemple un extrait de cochenille..., un produit dérivé de ces extraits végétaux et animaux, comme par exemple du vin qui est issu du jus de raisin par fermentation alcoolique.

Dans le cas où l'on utilise un extrait animal ou végétal coloré, la totalité des molécules organiques colorées n'est pas nécessairement adsorbée sur le phyllosilicate non gonflant. En effet, seules les molécules chargées s'adsorbent sur le phyllosilicate non gonflant.

On peut également utiliser des mélanges de molécules chargées colorées dans le domaine visible, soit à une longueur d'onde allant de 380 à 780 nm, et de molécules chargées photoluminescentes.

On entend par molécule photoluminescente une molécule qui absorbe dans le domaine ultra-violet, soit à une longueur d'onde allant de 200 à 380 nm, ou dans le visible, soit à une longueur d'onde comprise entre 380 et 780 nm, et qui ré-émet l'énergie absorbée sous forme lumineuse.

Lorsque l'on utilise un mélange de molécules photoluminescentes et de molécules colorées dans le domaine visible, avantageusement, la ou les molécules photoluminescentes sont chargées et une partie de la structure est plane ou sensiblement plane.

Parmi les molécules photoluminescentes utilisables de façon optionnelle dans le procédé de l'invention, on peut citer :

La Rhodamine B ou chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium - ou toute autre forme de Rhodamine B comme par exemple le perchlorate de Rhodamine B - , le bromure d'éthydium ou bromure de 3,8-diamino-1-éthyl-6-phénylphénanthridinium, l'iodure de propidium ou di-iodure de

3,8-diamino-5-[3-(diéthylméthylammonio)propyl]-6-phénylphénantridinium, le chlorure de 1,1'-diéthyl-2,2'-cyanine (CAS : 2402-42-8), le iodure de 1,1'-diéthyl-2,2'-dicarbocyanine (CAS : 14187-31-6).

La molécule organique colorée utilisable dans la présente invention est chargée, et la fonction ionique ou ionisable de ladite molécule peut être de nature cationique ou anionique.

Chaque molécule colorée est choisie en fonction du résultat désiré, en termes de composition chimique de la composition de phyllosilicate colorée et en particulier de la coloration attendue.

La solution (a) d'au moins une molécule organique chargée colorée utilisable dans le procédé de l'invention peut être une solution aqueuse, une solution organique ou une solution hydro-organique. Parmi les solvants organiques utilisables on peut citer le méthanol, l'éthanol, le glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Avantageusement, la solution d'au moins une molécule organique chargée colorée utilisable dans le procédé de l'invention est une solution aqueuse ou une solution hydro-organique comprenant comme solvant un mélange d'eau et d'un ou plusieurs co-solvants tels que des alcools ou des polyols, comme par exemple du méthanol, de l'éthanol, du glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Encore plus avantageusement, la solution d'au moins une molécule organique chargée colorée utilisable dans le procédé de l'invention est une solution aqueuse.

Préparation de la composition de nanoparticules colorées

Le procédé de l'invention comprend la mise en contact, dans un milieu solvant monophasique, d'au moins une molécule organique chargée colorée et de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm.

Selon l'invention, on entend par « milieu solvant monophasique » un solvant ou un mélange de solvants miscibles entre eux. De tels solvants ne forment qu'une seule phase et ne se séparent pas après être restés sans agitation. La miscibilité est évaluée à la température ambiante.

Avantageusement, on choisit un solvant ou un mélange de solvants dans lesquels la molécule organique chargée colorée est soluble et dans lequel les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant sont dispersibles.

Avantageusement, on choisit comme solvant un mélange d'eau et d'un ou plusieurs co-solvants tels que des alcools ou des polyols, comme par exemple du

méthanol, de l'éthanol, du glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Encore plus avantageusement, le solvant utilisé dans le procédé de l'invention est de l'eau.

Selon un premier mode de réalisation, les deux composants : la molécule organique chargée colorée et les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant, sont introduits sous forme de poudre dans un milieu solvant monophasique et dispersés sous agitation.

Selon un second mode de réalisation, la molécule organique chargée colorée est mise en œuvre sous forme d'une solution (a) dans au moins un solvant, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant sont introduites sous forme de poudre dans la solution (a). On disperse les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant dans la solution (a) sous agitation.

Selon un troisième mode de réalisation, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant sont mises en œuvre sous forme de dispersion (b) dans au moins un solvant et la molécule organique chargée colorée est introduite sous forme de poudre dans la dispersion (b).

Selon un quatrième mode de réalisation, qui est le mode de réalisation préféré, la molécule organique chargée colorée est fournie sous forme d'une solution (a) dans au moins un solvant, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant sont fournies sous forme d'une suspension (b) dans au moins un solvant, puis la solution (a) et la suspension (b) sont mises en contact.

Dans un procédé selon l'invention, la durée de l'étape (iii) pendant laquelle on met en contact la composition (b) comprenant des particules minérales phyllosilicatées avec la solution (a) comprenant au moins un composé organique colorant chargé, la concentration de chaque composé organique colorant chargé dans la solution colorante (a) et la température à laquelle a lieu cette étape, sont adaptées pour permettre une fixation du composé organique coloré chargé sur les nanoparticules phyllosilicatées et donc une coloration de la composition de nanoparticules phyllosilicatées.

Avantageusement et selon l'invention, la durée pendant laquelle on met en contact ladite composition de nanoparticules phyllosilicatées (b) avec la solution colorante (a) est suffisante pour permettre l'obtention de particules phyllosilicatées colorées. Une durée de quelques secondes peut être suffisante dans certains cas pour obtenir une bonne coloration, notamment à une température suffisante et en présence d'une concentration en composé colorant suffisante et éventuellement en soumettant le

mélange comprenant la solution colorante (a) et la composition de nanoparticules phyllosilicatées (b) aux ultrasons. Avantageusement et selon l'invention, la durée pendant laquelle on met en contact la composition de nanoparticules phyllosilicatées (b) avec une solution colorante (a), est supérieure à 2 secondes, notamment comprise entre 2 secondes et 7 jours, en particulier entre 2 secondes et 24 heures, par exemple entre 5 minutes et 1 heure.

Avantageusement, la concentration de la molécule organique colorée chargée présente dans la solution colorante (a) est choisie en tenant compte notamment de la température, de la durée de mise en contact avec la composition de nanoparticules de phyllosilicate (b), de la nature de la composition de nanoparticules de phyllosilicate (b) et de la nature de la ou des molécule(s) organique(s) colorée(s) chargée(s) utilisée(s), ladite concentration étant choisie de façon à être suffisante pour permettre l'obtention de particules minérales phyllosilicatées colorées. Pour la mise en œuvre du procédé de l'invention, on utilise avantageusement une solution (a) d'au moins une molécule organique chargée colorée de concentration allant de 0,1 mmol/L à 0,1 mol/L.

L'étape de coloration peut être réalisée à toute température à laquelle la solution colorante est à l'état liquide et permettant l'obtention de particules minérales phyllosilicatées colorées. Avantageusement et selon l'invention, cette étape de coloration a lieu à une température comprise entre 5°C et 100°C. La mise en contact qui a lieu dans cette étape d'un procédé selon l'invention peut par exemple être opérée à température ambiante (20°C à 25°C) ou encore à une température légèrement supérieure à la température ambiante, notamment entre 30°C et 90°C et par exemple entre 40°C et 70°C, en fonction de la nature des molécule(s) organique(s) colorée(s) chargée(s) utilisée(s) et des particules minérales phyllosilicatées à colorer, ainsi que de la nuance et l'intensité de la couleur souhaitée.

L'étape de coloration peut être réalisée en agitant ou non la solution colorante (a) dans laquelle est ajoutée la composition de particules minérales phyllosilicatées (b). Il est par exemple possible de n'agiter que quelques instants manuellement (par exemple à l'aide d'une tige métallique) la solution colorante au moment de l'ajout de la composition de particules minérales phyllosilicatées (b) à la solution colorante (a), puis de la laisser au repos le reste de l'étape de coloration. Avantageusement et selon l'invention, on met en contact ladite composition de particules minérales phyllosilicatées (b) comprenant des particules minérales phyllosilicatées avec la solution colorante (a) sous agitation, par exemple sous agitation magnétique à l'aide d'un agitateur magnétique. Par exemple, une vitesse d'agitation lente est généralement suffisante pour permettre une mise en contact entre la (ou les) molécule(s)

organique(s) colorante(s) chargée(s) et la composition de particules minérales phyllosilicatées (b) permettant l'obtention de particules minérales phyllosilicatées colorées.

À l'issue de cette étape (iii) de coloration du procédé selon l'invention, la composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées peut être récupérée par élimination de la phase liquide. La phase liquide peut par exemple être éliminée après décantation naturelle de la composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées ou encore par centrifugation de la suspension comprenant la composition colorée obtenue. La composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées récupérée peut ensuite être rincée de manière à éliminer les colorants ou autres composants non adsorbés sur des particules minérales phyllosilicatées. La composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées récupérée peut également être conservée et utilisée sans être rincée. Ainsi, avantageusement, dans un procédé selon l'invention, consécutivement à l'étape de coloration, on rince les particules minérales phyllosilicatées colorées obtenues à l'aide d'une solution organique ou aqueuse dénuée de composé organique coloré chargé.

À l'issue de cette étape (iii) de coloration selon l'invention, la composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées peut être conservée ou utilisée en l'état, sous forme de gel ou de suspension aqueuse ou organique ou hydro-organique, ou encore être séchée de manière à éliminer au moins en partie, le solvant, notamment l'eau, encore présent. Avantageusement, on sèche les particules minérales phyllosilicatées colorées obtenues après les étapes (i) à (iii) du procédé de l'invention, et avant ou après un éventuel rinçage. Ce séchage peut être effectué par tout moyen de séchage permettant l'élimination de ce solvant, notamment de cette phase aqueuse. Le séchage peut par exemple être opéré directement dans une étuve (par exemple à une température de l'ordre de 100°C), par atomisation, par séchage par irradiation aux micro-ondes ou encore par lyophilisation. Avantageusement et selon l'invention, on sèche la composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées à une température comprise entre 60°C et 200°C.

En particulier, une étape de séchage dans une étuve à une température de l'ordre de 100°C ou 120°C permet d'intensifier ou de nuancer de façon plus ou moins importante, selon la nature du composé organique coloré notamment, la couleur des particules minérales phyllosilicatées colorées.

En outre, il est possible de réitérer au moins une fois l'étape (iii) de coloration au cours de laquelle la composition de particules minérales phyllosilicatées (b) est mise en contact avec la solution colorante (a), soit avec une solution contenant le même

composé coloré, soit avec une solution colorante comprenant un composé organique coloré différent. De cette façon, il est possible de modifier ou de nuancer de façon plus ou moins importante la couleur d'une telle composition de manière à obtenir la coloration voulue.

Avantageusement, les nanoparticules hybrides de l'invention présentent un ratio molécule organique colorée/phyllosilicate allant de 0,001 % de carbone à 10 % de carbone, de préférence de 0,01 % de carbone à 5 % de carbone en masse de carbone rapportée à la masse de composé phyllosilicate.

Dans le cas où l'on a employé un composé organique coloré visible, la couleur d'une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées obtenue par un procédé selon l'invention peut être visible à l'œil nu sous tout type d'éclairage en lumière visible et/ou à l'aide d'un instrument de détection tel qu'un spectrocolorimètre, les particules minérales phyllosilicatées pouvant absorber une partie du spectre visible, et en réfléchir une autre.

Dans le cas où l'on a employé un composé organique coloré photoluminescent, la couleur d'une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées obtenue par un procédé selon l'invention peut être visible à l'œil nu sous un éclairage en lumière ultra-violette.

Une composition selon l'invention présente une stabilité chimique importante. En outre, de telles compositions peuvent présenter diverses couleurs, selon la nature chimique des composés organiques colorés fixés aux particules minérales phyllosilicatées. Des compositions comprenant des particules minérales phyllosilicatées colorées, selon l'invention, peuvent être de toutes couleurs, plus ou moins claires ou foncées et plus ou moins intenses.

Extraction de composés colorés

La capacité des nanoparticules de phyllosilicates à fixer de façon irréversible des molécules organiques colorées chargées peut également être utilisée pour extraire d'un milieu des composés colorés, notamment des composés toxiques. Il peut s'agir par exemple, des composés colorés tels que le bromure d'éthydium. Lorsque de tels composés sont dispersés dans un environnement : plan de travail, matériel de laboratoire, peau, muqueuse, il est souhaitable de les collecter en évitant une contamination plus importante. On peut alors utiliser une dispersion aqueuse de nanoparticules de phyllosilicates, que l'on met en contact avec l'environnement contaminé. Les composés organiques chargés ayant une affinité pour les phyllosilicates non gonflants, ceux-ci les fixent de façon irréversible. Le caractère

solide des nanoparticules permet une élimination plus facile, plus efficace, dans de meilleures conditions de sécurité, de ces composés organiques.

Les nanoparticules peuvent également être utilisées pour le traitement d'effluents aqueux chargés de colorants, comme par exemple des effluents des industries chimiques, des industries textiles, des industries du cuir.

Dans le cas où un individu ou un animal aurait absorbé un composé organique chargé coloré, notamment toxique, l'absorption par cet individu ou cet animal d'une dispersion aqueuse de nanoparticules de phyllosilicates peut permettre de neutraliser in vivo ces molécules toxiques.

Parmi les molécules organiques chargées concernées par cette application on peut citer notamment le bromure d'éthydium.

Figures :

Figure 1 : Diffractogrammes des rayons X de talc nanométrique (----) et d'un produit hybride préparé suivant le protocole de l'exemple 1 (trait continu). L'intensité est représentée en ordonnées en fonction de la distance, exprimée en Angstrom, en abscisses.

Figure 2 : Granulométrie du talc synthétique (échantillon 1 - ■) lors de l'ajout de vin rouge (échantillon 2 - ▲). La granulométrie (en nm) figure en ordonnées en fonction des numéros d'échantillons en abscisses.

Figure 3 : Spectre RMN ^{1}H du talc synthétique (gris foncé) et de l'hybride "talc synthétique - vin rouge" (gris clair). L'intensité normalisée est représentée en ordonnées. On note les pics d'eau physisorbée à 4,70 ppm et 4,43 ppm, les fonctions silanols à 2,05 ppm et les H structuraux à 0,69 ppm et 0,88 ppm.

Figure 4 : Vue schématique d'un dispositif permettant de mettre en œuvre un procédé de préparation d'un phyllosilicate de synthèse dans lequel le traitement solvothermal est réalisé en continu.

Partie expérimentale :

I- Matériel et méthodes

I.A. Matériel

- Cristal violet : disponible commercialement auprès de la société Aldrich sous la référence C6158-50G

- Vert malachite : disponible commercialement auprès de la société Aldrich sous la référence M9015-25G

- Vin rouge : disponible commercialement auprès de la société « Domaine Py » sous la référence « Merlot vieilles vignes », bouteille de 75 cl cuvée 2014.

- Talc naturel : il provient de la carrière Trimouns à Luzenac dans les Pyrénées ariégeoises. Il a été ramassé manuellement, par sélection sur place de la meilleure qualité possible de minerai, du point de vue de la pureté minéralogique (≥ 99 % de talc).

- Talc nanométrique de synthèse : il a été fabriqué suivant le protocole décrit à l'exemple 1 de la demande WO2013/004979.

- Kaolinite nanométrique de synthèse :

On prépare une solution de nitrate d'aluminium avec 37,51 g (0,1 mole) de nitrate d'aluminium nonahydrate dans 200 mL d'eau pure.

On prépare également une solution de métasilicate de potassium à partir de 29,67 g d'une solution aqueuse de métasilicate de potassium (K_2SiO_3) présentant un extrait sec de 52 % (soit 0,1 mole de métasilicate de potassium), de 100 mL de potasse (KOH) à 1 M et de 200 mL d'eau pure.

La première solution de nitrate d'aluminium est ajoutée sous agitation à la solution de métasilicate de potassium et un précipité blanc se forme instantanément.

On agite la suspension obtenue pendant 5 minutes. On réalise ensuite trois cycles de lavage avec de l'eau distillée et de centrifugation à 8000 tr/min pendant 10 minutes à chaque nouvelle centrifugation. Ces lavages successifs avec élimination de la solution surnageante après chaque centrifugation permettent d'éliminer le nitrate de potassium formé au cours de la réaction de précipitation du gel précurseur. On soumet ensuite le gel précurseur placé dans un réacteur en titane clos disposé dans un four à un traitement hydrothermal à une température de 300°C pendant 24 heures sous la pression de vapeur saturante de l'eau dans le réacteur. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, le réacteur est ouvert et la suspension obtenue est centrifugée. Après centrifugation, on récupère une composition comprenant des particules de composé de formule $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. La composition de particules récupérées après centrifugation est séchée à l'étuve (120°C, 12 heures) puis broyée au mortier. La composition obtenue se présente sous la forme d'une poudre de couleur blanche.

Le diffractogramme des rayons X de cette composition présente les raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance de 7,15 Å ;
- un plan (020) situé à une distance de 4,46 Å ;
- un plan (110) situé à une distance de 4,37 Å ;
- un plan (111) situé à une distance de 4,16 Å ;
- un plan (021) situé à une distance de 3,80 Å ;
- un plan (002) situé à une distance de 3,56 Å ;

- un plan (130) et un plan (201) situés à une distance de 2,56 Å ;
- un plan (131) et un plan (200) situés à une distance de 2,50 Å ;
- un plan (202) et un plan (131) situés à une distance de 2,33 Å ;
- un plan (060), un plan (331) et un plan (331) situés à une distance de 1,49 Å.

Le spectre en moyen infrarouge de la composition de kaolinite synthétique obtenue présente quatre bandes de vibration à 3620 cm^{-1}, à 3651 cm^{-1}, à 3667 cm^{-1} et à 3693 cm^{-1} représentatives des vibrations d'élongation des groupements hydroxyle (-OH) de la kaolinite synthétique.

- Mica nanométrique de synthèse :

On prépare 300 mL d'une solution aqueuse de sulfate de magnésium (33,27 g soit 0,135 mole) et d'acide sulfurique (120 g d'une solution à 0,5 M).

On prépare ensuite une solution de métasilicate de potassium en diluant 59,35 g (soit 0,2 mole) d'une solution aqueuse de métasilicate de potassium (K_2SiO_3) à 52 % d'extrait sec dans 150 mL d'eau déminéralisée. Cette solution de métasilicate de potassium est ajoutée à la solution précédente et un précipité blanc se forme instantanément.

On agite la suspension obtenue pendant 5 minutes. On réalise ensuite trois cycles de lavage avec de l'eau distillée et de centrifugation à 8000 tours/min pendant 10 minutes à chaque nouvelle centrifugation. Ces lavages successifs avec élimination de la solution surnageante après chaque centrifugation permettent d'éliminer le sulfate de potassium formé au cours de la réaction de précipitation du gel précurseur. Enfin, le précipité blanc récupéré est mis en suspension dans de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume final de 500 ml et soumis aux ultrasons sous agitation magnétique pendant 10 minutes jusqu'à obtention d'une suspension homogène, de couleur blanche, de gel précurseur.

On ajoute ensuite au gel précurseur 988 mg de potasse KOH hydratée (contenant 85 % de potasse et 15 % d'eau, soit 0,015 mole de potasse pure ajoutée) préalablement diluée dans 30 mL d'eau déminéralisée, et on agite magnétiquement la suspension obtenue pendant 5 minutes à la température ambiante (22,5°C).

On soumet ensuite le gel précurseur placé dans un réacteur en titane clos disposé dans un four à un traitement hydrothermal à une température de 300°C pendant 24 heures sous la pression de vapeur saturante de l'eau dans le réacteur.

Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, le réacteur est ouvert et la suspension obtenue est centrifugée. Après centrifugation, on récupère une composition comprenant au moins 80 % en poids de particules de composé de formule $K_{0,3}\,Si_4\,Mg_{2,7}\,O_{10}\,(OH)_2$.

La composition de particules récupérées après centrifugation est séchée à l'étuve pendant 12 heures à 120°C puis broyée dans un mortier. La composition obtenue se présente sous la forme d'une poudre de couleur blanche.

Le diffractogramme des rayons X de la composition de particules de composé de formule $K_{0,3}$ Si_4 $Mg_{2,7}$ O_{10} $(OH)_2$, ainsi obtenue présente les raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance de 10,15 Å ;
- un plan (002) situé à une distance de 5,03 Å ;
- un plan (020) situé à une distance de 4,53 Å ;
- des plans (003) et (022) situés à une distance de 3,34 Å ;
- un plan (131) situé à une distance de 2,60 Å ;
- un plan (005) situé à une distance de 2,01 Å ;
- un plan (060) situé à une distance de 1,52 Å.

On soumet ensuite la composition à un traitement thermique anhydre à 550°C dans un four pendant 5 heures. La composition obtenue après le traitement thermique anhydre reste blanche.

Le diffractogramme des rayons X de la composition de particules de composé de formule $K_{0,3}$ Si_4 $Mg_{2,7}$ O_{10} $(OH)_2$ obtenue après un traitement thermique anhydre à 550°C présente, après le traitement thermique anhydre, les raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance de 10,24 Å ;
- un plan (002) situé à une distance de 5,02 Å ;
- un plan (020) situé à une distance de 4,56 Å ;
- des plans (003) et (022) situés à une distance de 3,37 Å ;
- un plan $(13\bar{1})$ situé à une distance de 2,60 Å ;
- un plan (005) situé à une distance de 2,02 Å ;
- un plan (060) situé à une distance de 1,52 Å.

I.B. Méthodes

I.B.1. Synthèses

Exemple 1 : Synthèse de la composition de nanomatériau hybride à base de talc de synthèse et de vin rouge :

40 millilitres de vin rouge sont ajoutés à température ambiante à une suspension de 1 g de nanotalc dans 100 mL d'eau pure. La suspension rose est agitée sous sonication pendant 5 minutes puis centrifugée à 14000 tr/min pendant 20 min. On note que le surnageant est légèrement coloré ce qui traduit l'adsorption partielle des

colorants du vin sur le minéral. Le culot est constitué d'une pâte de couleur rose. Cette pâte peut être séchée sous étuve (60°C pendant 12h) ou par lyophylisation ou toute autre technique de séchage.

Exemple 2 : Synthèse de la composition de nanomatériau hybride à base de kaolinite de synthèse et de vin rouge :

On a appliqué le même protocole qu'à l'exemple 1, en utilisant la kaolinite de synthèse dont la préparation est détaillée ci-dessus.

Exemple 3 : Synthèse de la composition de nanomatériau hybride à base de mica de synthèse et de vin rouge :

On a appliqué le même protocole qu'à l'exemple 1, en utilisant le mica de synthèse dont la préparation est détaillée ci-dessus.

I.B.2. Tests

Caractérisation – test n°1 : Test d'adsorption :

a) Protocole général

Afin de mettre en évidence le fort pouvoir adsorbant des minéraux de synthèse ainsi que le mode d'interaction des molécules organiques avec le talc, différents tests d'adsorption ont été réalisés. Dans un bécher, on mélange un minéral sous forme de suspension aqueuse avec un colorant dissous dans un solvant. Si nécessaire, on ajoute de l'eau pour que le mélange soit suffisamment liquide. Le tout est ensuite été agité et passé sous ultrasons jusqu'à ce que le mélange soit homogène et sans agglomérat visible. L'ultime étape consiste à centrifuger le mélange à 9000 tours/min pendant environ 20 minutes. A l'issue de cela, le minéral se retrouve plaqué au fond du pot surmonté du surnageant. De ce fait, si le minéral a totalement adsorbé le colorant, il se trouve coloré au fond du pot et le surnageant est incolore et limpide. Au contraire, s'il n'a pas adsorbé le colorant, le minéral garde sa couleur initiale et le surnageant est coloré. Si à la fin de cette première centrifugation le surnageant est coloré et que le minéral l'est aussi, cela signifie que le minéral n'a pas adsorbé la totalité du colorant. Le surnageant est alors remplacé par de l'eau désionisée dans le pot pour une seconde centrifugation. Cette opération permet de voir si l'adsorption est forte ou si le minéral rejette le colorant (leaching). Cette étape de remise en centrifugation est réalisée autant de fois que nécessaire.

b) Test de comparaison du pouvoir adsorbant du talc naturel et synthétique

Tout d'abord, des tests d'adsorption ont été réalisés pour comparer le pouvoir adsorbant du talc de synthèse avec celui du talc naturel. Pour cela, différents colorants organiques ont été choisi, à savoir le cristal violet, le vert malachite, le vin rouge. Ces derniers ont été mis en contact avec du talc synthétique ou du talc naturel dans un même rapport « quantité de colorant/quantité de minéral » pour une meilleure comparaison des résultats. A l'issue de la centrifugation, la couleur des minéraux et du surnageant sont comparées pour évaluer le pouvoir adsorbant du minéral.

Ces colorants ont été choisis car ils présentent tous une charge positive ou négative en surface.

Différents tests ayant été réalisés avec des colorants non chargés (β-carotène, curcumine, non rapportés ici) ont montrés des résultats négatifs dans le test d'adsorption sur le talc de synthèse.

Caractérisation – Tests N°2 : Méthodes de caractérisation

a) Diffraction des rayons X

Les analyses DRX ont été réalisées sur un appareil de type D2 Phaser de la société Bruker, avec une longueur d'onde de 1,54060 (λ_{Cu}), sur un domaine d'angle de diffraction allant de 0 à 80 °2θ. Par ailleurs, l'étude des diffractogrammes a permis de déterminer le domaine de cohérence du minéral, c'est-à-dire le nombre de feuillets TOT empilés selon l'axe c* sans défaut majeur. Ce domaine de cohérence a été calculé grâce à la formule de Scherrer :

$L = \frac{0{,}91\,x\,\lambda}{B\,x\,\cos(\theta)}$ où L correspond à la taille du domaine cohérent (Å), λ à la longueur d'onde du rayonnement, B à la largeur du pic à mi-hauteur (rad) et θ l'angle de la raie de diffraction.

b) Granulométrie

Les mesures de granulométrie du talc synthétique ont été réalisées avec un granulomètre Vasco-2 de Cordouan Technologies, spécifique pour la détection de nanoparticules. Les résultats d'analyse correspondent à une étude statistique comprenant 20 mesures avec un temps d'acquisition d'une minute par mesure.

c) Résonance Magnétique Nucléaire du ^1H

Une analyse RMN ^1H a été réalisée au moyen d'un spectromètre Bruker Avance 400 équipé d'une sonde 4 mm opérant à 399,60 MHz pour le proton ^1H.

f) Analyseur de carbone

Enfin, un analyseur de carbone a été utilisé afin de mesurer la quantité de carbone qui s'est adsorbée sur les nanoparticules de talc synthétique lors des tests

d'adsorption (pour un même rapport « quantité de colorant/quantité de minéral »). Les mesures ont été réalisées sur un appareil HORIBA – Carbon/Sulfur analyzer du modèle EMIA – 320V. L'échantillon est disposé dans un creuset qui est mis à chauffer pendant 110 secondes dans un four avec une rampe de température de 0 à 1500°C. Lors de ce chauffage, l'échantillon est vaporisé et se transforme en gaz (dont le CO_2). Un détecteur infrarouge mesure alors le pourcentage de carbone provenant de l'échantillon. Lors de la manipulation, le standard NCS HC16024 contenant 3,59 % de C a été passé en entrée et en sortie d'analyse afin de valider les résultats.

I.B. Résultats

I.B.1. Résultats des tests d'adsorption

a) Pouvoir adsorbant du talc de synthèse

Les résultats des tests d'adsorption du talc naturel et du talc synthétique sont les suivants : Dans tous les cas, on remarque qu'après le passage à la centrifugeuse, le mélange qui était homogène et coloré dans son ensemble présente deux phases distinctes : un précipité de talc coloré au fond du pot et un surnageant plus ou moins coloré. Dans le cas du talc naturel, le surnageant est à chaque fois un peu coloré ce qui signifie que le minéral n'a pas totalement adsorbé le colorant. Au contraire, dans le cas du talc synthétique, le surnageant est à chaque fois parfaitement incolore et limpide ce qui signifie que le minéral a complètement adsorbé le colorant. Une exception provient du test au vin où le talc synthétique n'adsorbe pas l'intégralité des composés mais seulement une partie des colorants du vin.

I.B.2. Caractérisation de l'interaction « Talc synthétique – vin rouge »

a) DRX

En présence de vin rouge, la raie (001) du talc se décale vers les petits angles, marquant ainsi une augmentation de la distance inter-réticulaire entre les feuillets (figure 1). Il semblerait donc que les colorants rouges du vin (anthocyanes) s'adsorbent également sur les surfaces basales du talc.

b) Granulométrie

Suite à l'adsorption des anthocyanes du vin rouge, les deux populations de particules de talc qui avaient une taille moyenne de 45 nm et 259 nm voient leur taille augmenter à 65 nm et 543 nm (figure 2) du fait d'une probable agglomération des particules due à l'interaction des anthocyanes entre-elles.

c) RMN

Les résultats RMN du ^{1}H sur l'hybride « talc synthétique – vin rouge » (figure 3) montrent qu'en présence d'anthocyanes dans le système, le spectre RMN ne présente pas le pic caractéristique des fonctions silanols Si – OH centré à 2,05 ppm. Cela indiquerait que le colorant a interagi avec ces fonctions ce qui a modifié l'environnement chimique autour de l'atome d'hydrogène.

d) Analyse du Carbone

Enfin, une analyse de carbone a été réalisée afin de comparer la quantité de colorant qui a été adsorbée entre le talc synthétique et le talc naturel lors des tests d'adsorption. Les résultats d'analyse ont été validés par le standard NCS HC16024 contenant 3,59 %. Le tableau 1 ci-dessous montre les résultats obtenus.

	Talc naturel + vin	Talc synthétique + vin	NCS HC16024 « entrée »	NCS HC16024 « sortie »
% C	0,8304	4,3028	3,61	3,55

Tableau 1

Ces résultats montrent que le talc synthétique a adsorbé environ 5 fois plus de colorants que le talc naturel. Cette analyse met donc bien en avant le fort pouvoir d'adsorption du minéral de synthèse.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition hybride organique/inorganique comprenant des nanoparticules minérales fonctionnalisées par au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées colorées, ce procédé comprenant au moins la mise en contact, dans un milieu solvant monophasique, d'au moins une molécule organique chargée colorée et de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm.

2. Procédé selon la revendication 1, qui comprend au moins les étapes suivantes :

(i) Fourniture d'une solution (a) d'au moins une molécule organique chargée colorée dans au moins un solvant,

(ii) Fourniture d'une suspension (b) de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant dans au moins un solvant,

(iii) Mise en contact de la solution (a) et de la suspension (b),

les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm.

3. Procédé selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, qui comprend en outre les étapes suivantes :

- Elimination de la phase solvant,
- Récupération des nanoparticules.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les phyllosilicates non gonflants répondent à l'une des formules chimiques suivantes :

■ $(Si_xGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$, (I) dans laquelle :

- x est un nombre réel de l'intervalle [0 ;1],
- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} yi = 1$,

ou

■ $(Al_{y'}M'_{(1-y')})_2(Si_{x'}Ge_{(1-x')})_2O_5(OH)_4$, (II) dans laquelle :

- M' désigne au moins un métal trivalent choisi dans le groupe formé du gallium et des terres rares,
- y' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- x' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

ou

■ $At(Six''Ge_{(1-x'')})_4M''_kO_{10}(OH)_2$, (III) dans laquelle :

- A désigne au moins un cation monovalent d'un élément métallique ayant pour formule $Li_{w1}Na_{w2}K_{w3}Rb_{w4}Cs_{w5}$, chaque wi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ;1] tel que $\sum_{i=1}^{5} wi = 1$.

- x'' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M'' désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice ji représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} ji = 1$,

- k est un nombre réel de l'intervalle [2,50 ; 2,85],

- t+2k est un nombre réel de l'intervalle [5,3 ; 6,0]

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires :

■ de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $Si_4M_3O_{10}(OH)_2$, plus particulièrement de formule chimique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$,

ou

■ de type phyllosilicate 1:1 et de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$,

ou

■ de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $K\ Si_4\ Mg_{2,5}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIId) ou $K_{0,8}\ Si_4\ Mg_{2,6}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIIf).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la molécule organique colorée est choisie parmi :

● les polyphénols, en particulier les anthocyanes, tels que la pélargonidine, la cyanidine, la péonidine, la delphinidine, la pétunidine, la malvidine, l'apigénidine, la lutéolidine, la tricétinidine, la 6-hydroxypélargonidine, la 6-hydroxy cyanidine, la 6-hydroxy delphinidine, l'europinidine, la rosinidine, la capensinidine, la pulchéllidine, l'hirsutidine, la 5-méthylcyanidine, la fisétinidine, les mélanines telles que eumélanine et phéomélanine et leurs dérivés, y compris synthétiques, les acides humiques,

● le bleu de méthylène ou chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazine-5-ylium, le cristal violet ou chlorure de tris (4-(diméthylamino)phényl)méthylium, le rouge congo ou acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique, les porphyrines, notamment la porphine, l'éosine Y ou acide bromofluorescéique, l'éosine B ou rouge impérial, l'orange thiazole ou *p*-tosylate de 1-méthyl-4-[(3-methyl-2(3*H*)-benzothiazolylidène)méthyl]quinolinium, l'Acid black 1 et l'Acid black 2, le noir

ériochrome T ou (4Z)-4-[(1-hydroxynaphthalén-2-yl- hydrazinylidène]-7-nitro-3-oxo Y-naphtalène-1-sulfonate de sodium, le bleu patenté V,

- un extrait aqueux d'une fraction végétale colorée, comme par exemple un extrait aqueux de raisin, de sureau, de grenade, d'açaï, de pétales de pavots, de mauves, de pivoines ou de betterave,
- un extrait aqueux d'une fraction animale colorée, comme par exemple un extrait de cochenille,
- un produit dérivé de ces extraits végétaux et animaux, comme par exemple du vin,
- les mélanges de ces composés

7. Composition de nanoparticules hybrides comprenant au moins un phyllosilicate non gonflant et au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées colorées, ladite molécule organique étant adsorbée sur le phyllosilicate, cette composition étant susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle le ratio molécule organique colorée/phyllosilicate est de 0.001 % de carbone à 10 % de carbone, de préférence de 0.01 % de carbone à 5 % de carbone, en masse de carbone rapportée à la masse de phyllosilicate.

9. Utilisation de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant, ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm, pour extraire d'un environnement une molécule organique chargée colorée, étant entendu que lorsque ledit environnement est un tissu biologique, il s'agit d'un tissu biologique isolé ou cultivé.

10. Nanoparticules de phyllosilicate non gonflant, ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm, pour leur utilisation médicale pour extraire une molécule organique chargée colorée d'un individu ou d'un animal contaminé par une telle molécule.

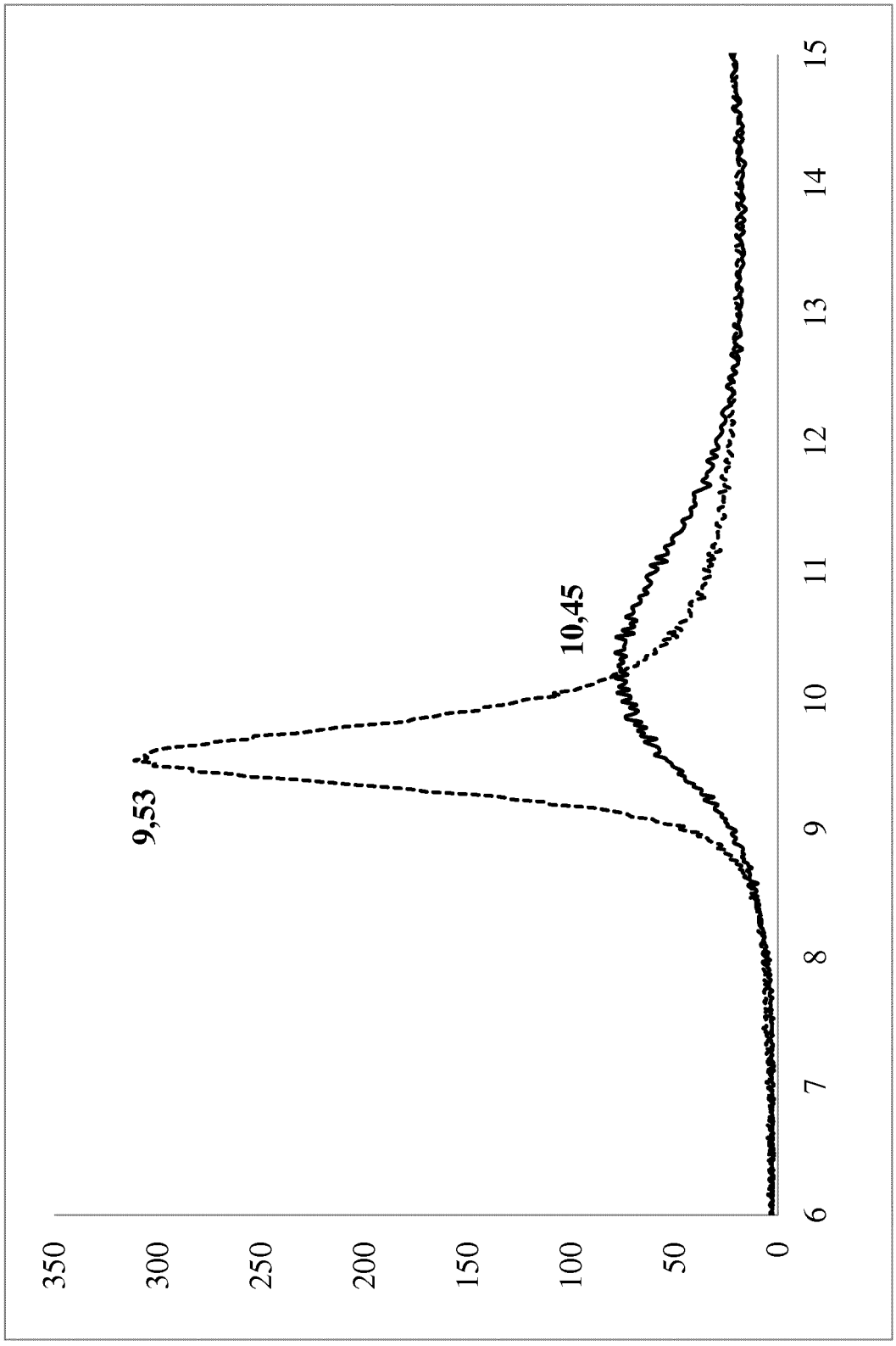


Figure 1

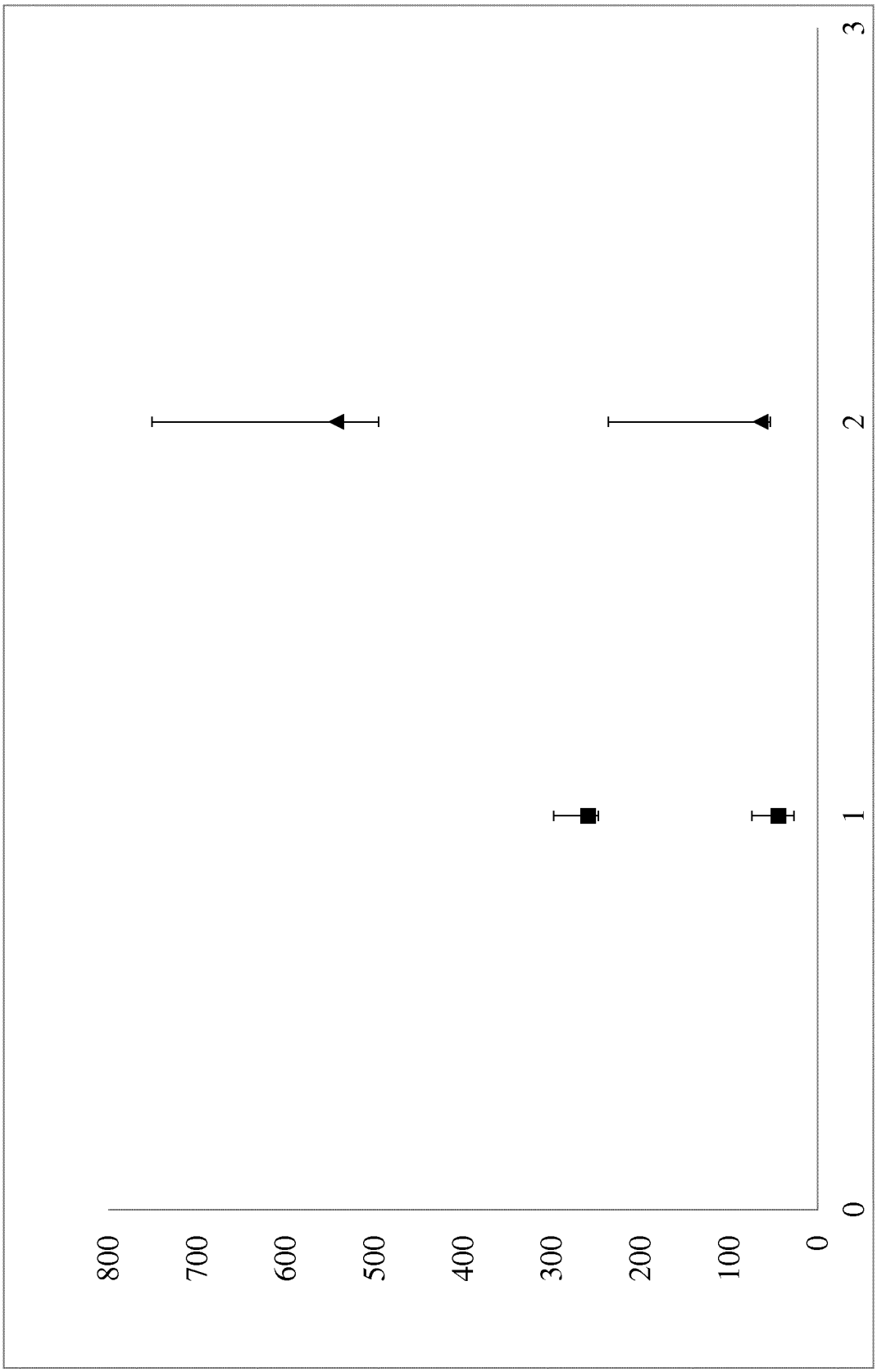


Figure 2

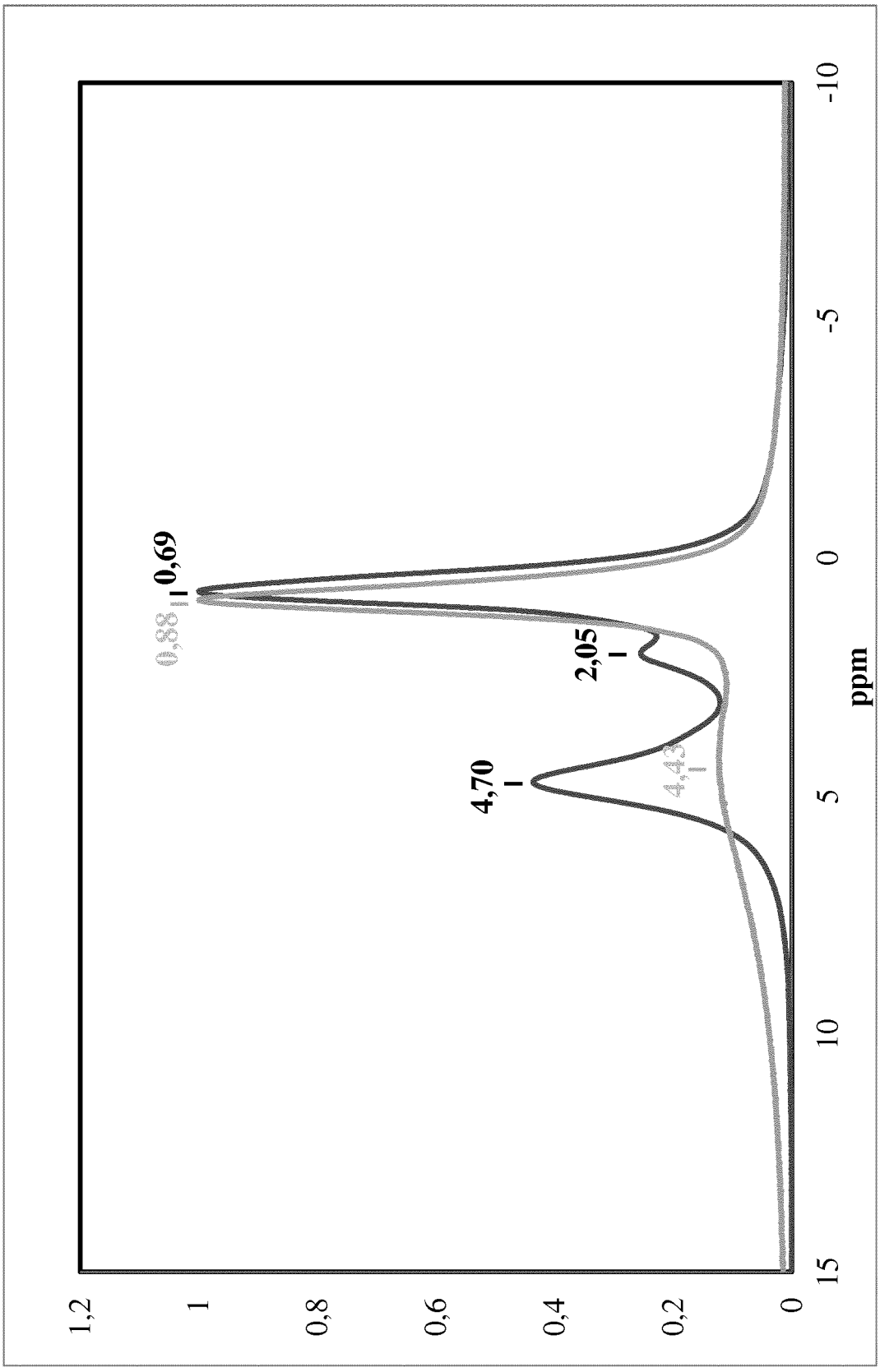


Figure 3

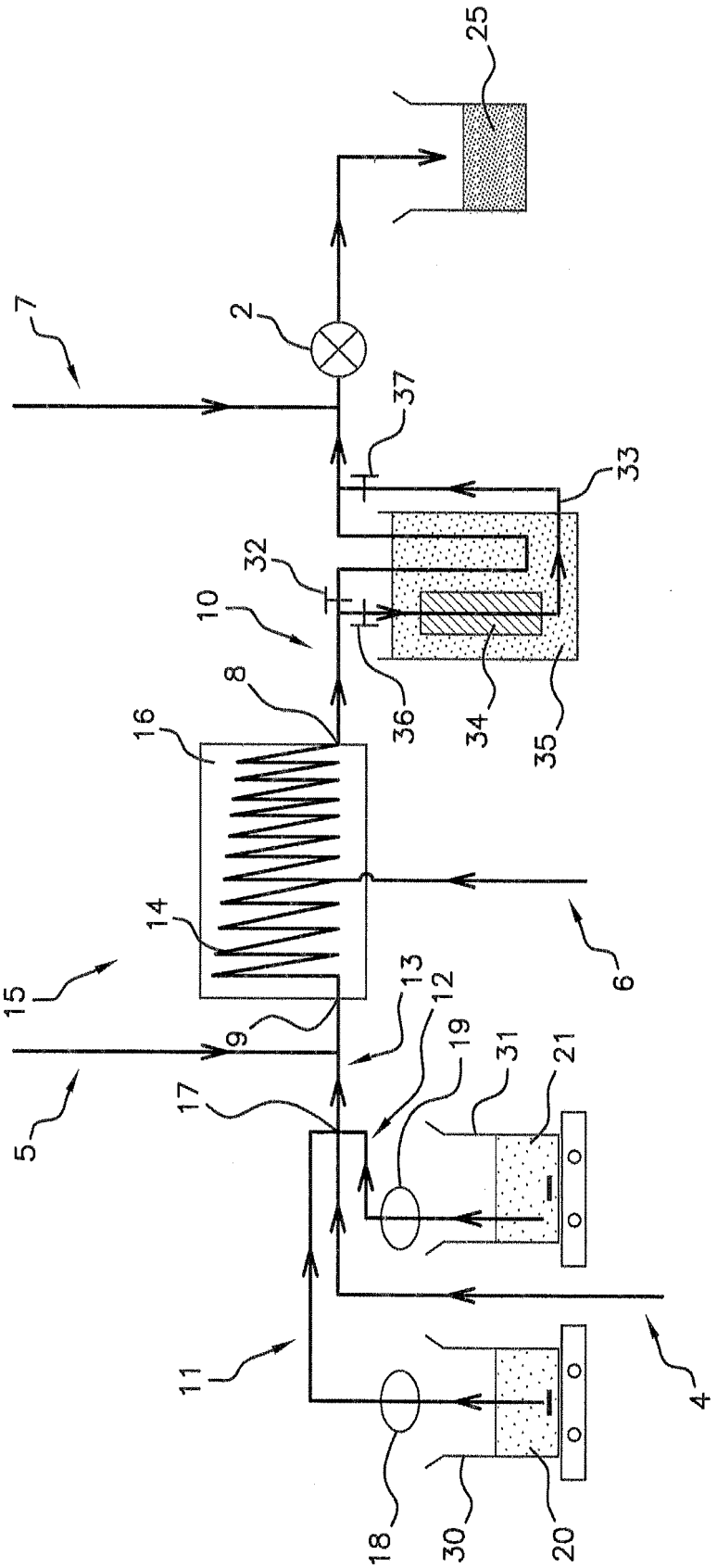


Figure 4

ANNEXE 6

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
02 août 2018 (02.08.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/138153 A2

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 13/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2018/051736

(22) Date de dépôt international :
24 janvier 2018 (24.01.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
17 50612 25 janvier 2017 (25.01.2017) FR

(71) Déposants : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3, rue Michel Ange, 75016 PARIS (FR). **UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III** [FR/FR] ; 118, route de Narbonne, 31062 TOULOUSE CEDEX 9 (FR).

(72) Inventeur : **MARTIN, Olivier** ; Université d'Orléans, UFR Sciences Rue de Chartres BP 6759, 45067 ORLEANS (FR).

(74) Mandataire : **DOMENEGO, Bertrand** et al. ; LAVOIX, 2, place d'Estienne d'Orves, 75441 PARIS CEDEX 09 (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2(g))*

WO 2018/138153 A2

(54) Title: PHOTOLUMINESCENT HYBRID ORGANIC/INORGANIC MATERIALS AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) Titre : MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES PHOTOLUMINESCENTS ET PROCÉDÉ POUR LEUR PRÉPARATION

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a hybrid organic/inorganic composition comprises mineral nanoparticles functionalized by at least one molecule chosen from among the photoluminescent charged organic molecules. Said method comprises bringing into contact, in a single-phase solvent medium, at least one photoluminescent charged organic molecule and non-swelling phyllosilicate nanoparticles with a thickness of 1 to 100 nm and a larger dimension of 10 nm to 10 µm. Also disclosed are photoluminescent hybrid organic/inorganic nanoparticles obtained by this method.

(57) Abrégé : Procédé de préparation d'une composition hybride organique/inorganique comprenant des nanoparticules minérales fonctionnalisées par au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes, ce procédé comprenant la mise en contact, dans un milieu solvant monophasique, d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente et de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm. Composition de nanoparticules photoluminescentes hybrides organiques/inorganiques obtenues par ce procédé.

MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES PHOTOLUMINESCENTS ET PROCÉDÉ POUR LEUR PRÉPARATION

La présente invention concerne des charges minérales nanométriques synthétiques de type phyllosilicates (silicates lamellaires) non gonflants telles que par exemple talc, mica, kaolinite, sur lesquelles sont adsorbés des composés organiques chargés, photoluminescents. L'invention concerne également un procédé pour la préparation de ces charges et leurs utilisations.

Etat de la technique antérieure

Les composés organiques colorés dans le visible ou les composés photoluminescents (composés fluorescents ou phosphorescents qui absorbent de la lumière UV ou visible puis ré-émettent cette énergie sous forme lumineuse) sont connus pour de nombreuses applications, notamment pour le marquage et la détection des matériaux auxquels ils sont associés. Il peut s'agir de matériaux tels que des polymères, des particules minérales, des verres etc.... Des applications de tels matériaux sont également connues dans les domaines de la catalyse ou de la papeterie.

Toutefois, certains composés organiques photoluminescents peuvent être dégradés dans les conditions dans lesquelles ils sont mis en œuvre et leurs propriétés s'en trouvent réduites. Le marquage par des composés photoluminescents nécessite habituellement la formation d'une liaison covalente entre le composé à marquer et la molécule organique photoluminescente. Une telle étape est souvent compliquée et coûteuse, elle est susceptible de modifier le comportement de la particule marquée.

Si certains talcs naturels (stéatites) présentent des couleurs variées telles que rose, gris ou vert, lorsqu'ils sont en forme de blocs tels qu'obtenus directement après extraction, leur broyage en fines particules (entre 2 et 200 µm) conduit irrémédiablement à l'obtention de poudres de couleur blanche à grisâtre, la couleur du talc naturel étant uniquement due à des agencements spécifiques des particules de talc les unes par rapport aux autres. Le broyage de tels talcs naturels conduit donc irrémédiablement à une perte de la coloration éventuellement rosée ou verdâtre naturelle initiale du talc.

Les particules minérales fonctionnalisées par au moins un groupement organique ou « particules hybrides organiques-inorganiques » présentent un intérêt croissant dans divers domaines de la chimie, de par leur capacité à combiner certains avantages des composés organiques et des composés inorganiques. La création d'interactions fortes entre des composés organiques et inorganiques permet une immobilisation durable d'espèces organiques sur des composés inorganiques, procurant aux espèces organiques l'ordre structural des composés inorganiques.

Il est connu de WO2014/049250 d'associer des particules minérales silicatées et des molécules colorantes pour donner des particules silicatées colorées. Les molécules colorantes mises en œuvre dans ce document sont des cations métalliques. Les sels métalliques de métaux de transition adsorbés sur des phyllosilicates nanométriques confèrent à ceux-ci une coloration, mais de plus faible intensité qu'avec les colorants organiques.

Les sels métalliques ont un comportement différent des molécules organiques, leurs propriétés respectives n'étant pas extrapolables d'une famille de composés à l'autre. Par exemple, on n'observe pratiquement aucune adsorption de sels métalliques sur des phyllosilicates de taille micronique, tandis que les molécules organiques colorées chargées peuvent s'adsorber partiellement sur des phyllosilicates de taille micronique. Toutefois, les inventeurs ont constaté de façon surprenante une adsorption beaucoup plus importante des molécules organiques photoluminescentes chargées sur des phyllosilicates nanométriques comparativement à des phyllosilicates micrométriques.

On connaît de WO2014/207397 un procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales fonctionnalisées, dans lequel on met en contact une composition phyllosilicatée comprenant des particules minérales appartenant à la famille des silicates lamellaires, avec une solution comprenant un agent de fonctionnalisation hydrosoluble choisi dans le groupe formé des oxysilanes et des oxygermanes présentant au moins un groupement organique. Ce procédé requiert une étape de fonctionnalisation du groupement organique par un oxysilane et/ou un oxygermane. Les matériaux hybrides organiques-inorganiques ainsi obtenus ne permettent pas d'atteindre des taux de greffage satisfaisants.

Comme autre alternative à la préparation d'hybrides organiques-inorganiques, on connait également des méthodes de synthèse directe de tels matériaux par voie sol-gel. Cependant, ces matériaux présentent des propriétés cristallines très faibles et des propriétés structurales très éloignées de celles des phyllosilicates naturels ou synthétiques non hybrides. En outre, ces synthèses par voie sol-gel ne peuvent en général pas être réalisées en milieu aqueux.

On connaît par le document WO2014/202920 un procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales silico/germano-métalliques fonctionnalisées par au moins un groupement organique dans lequel on réalise un traitement hydrothermal d'un hydrogel précurseur des particules minérales silico/germano-métalliques. Le procédé se caractérise en ce que l'on utilise un hydrogel comprenant des particules silico/germano-métalliques fonctionnalisées par au moins un groupement organique.

On connaît de l'art antérieur V.M. Martinez, Langmuir 2004, 20, 5709-5717, des matériaux hybrides à base d'argile et de Rhodamine 6G. A la différence de l'invention, les argiles utilisées sont des matériaux gonflants. L'intercalation de Rhodamine 6G ou d'autres colorants dans une argile gonflante se produit par un mécanisme d'échange cationique entre le ou les cation(s) interfoliaire(s) hydraté(s) de l'argile gonflante et la molécule organique. Les phyllosilicates non gonflants sont caractérisés soit par un espace interfoliaire sans cation (cas par exemple du talc ou des kaolinites), soit par la présence dans l'espace interfoliaire de cations non hydratés (par exemple dans le cas des micas). À la différence des argiles gonflantes, il n'est donc pas possible d'intercaler par échange cationique des molécules chargées dans l'espace interfoliaire des phyllosilicates non gonflants.

On connait de WO2016/083404 des compositions comprenant un nanotalc de synthèse et des actifs cosmétiques, comme par exemple des filtres UV. On connait de WO2016/083418 des compositions comprenant un nanotalc de synthèse et des actifs cosmétiques de type électrolytes ou polyélectrolytes. Toutefois, ces actifs ne sont pas des molécules photoluminescentes. Par ailleurs ces documents ne mentionnent pas la capacité des molécules photoluminescentes chargées à s'adsorber de façon irréversible sur un nanotalc de synthèse.

Le document Rahman A. et al., Water and Environnement Journal 29 (2015) 375-382 décrit l'utilisation de particules d'argile naturelle ou de synthèse pour retirer des colorants anioniques d'un milieu. L'application visée est la dépollution des effluents des industries textiles. Les matériaux utilisés sont micrométriques et présentent une faible cristallinité.

L'invention vise à proposer un procédé permettant de préparer, de façon simple et rapide, une composition comprenant des particules minérales silicatées présentant des propriétés de photoluminescence.

L'invention vise également à proposer un procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées, les particules présentant des propriétés de photoluminescence non seulement modulables selon la nuance et l'intensité de la couleur voulues mais également durables et stables dans le temps, à partir d'une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées déjà synthétisées.

Une telle composition capable de faire office à la fois de charge minérale fonctionnelle et de pigment photoluminescent, présente un intérêt majeur dans de nombreux domaines, tels que celui des azurants optiques, de la biologie, des cosmétiques ou encore des charges minérales pour les peintures, des polymères, des matériaux optiques, du marquage biologique, ainsi que les encres. On peut également

employer de telles compositions comme charge dans la composition de la pâte à papier.

L'invention vise à proposer un tel procédé dont la mise en œuvre est simple et rapide, et est compatible avec les contraintes d'une exploitation industrielle.

L'invention a aussi pour objectif de proposer un procédé permettant de préparer une grande diversité chimique de compositions comprenant des particules minérales de structure et de propriétés similaires à celles des talcs, des micas ou des kaolinites naturels, et dont les propriétés de photoluminescence peuvent être contrôlées et modifiées aisément.

La capacité des nanoparticules de phyllosilicates à fixer de façon irréversible des molécules organiques photoluminescentes chargées peut également être utilisée pour extraire d'un milieu des composés photoluminescents.

Résumé de l'invention

Un premier objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'une composition hybride organique/inorganique comprenant des nanoparticules minérales fonctionnalisées par au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes, ce procédé comprenant au moins la mise en contact, dans un milieu solvant monophasique, d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente et de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 μm.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé comprend au moins les étapes suivantes :

(i) Fourniture d'une solution (a) d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente dans au moins un solvant,

(ii) Fourniture d'une suspension (b) de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant dans au moins un solvant,

(iii) Mise en contact de la solution (a) et de la suspension (b).

Selon un mode de réalisation avantageux, le procédé comprend en outre les étapes suivantes :

- Elimination de la phase solvant,
- Récupération des nanoparticules.

Selon un mode de réalisation préféré, le solvant de la solution (a) et le solvant de la suspension (b) sont miscibles.

L'invention concerne également une composition de nanoparticules hybrides comprenant au moins un phyllosilicate non gonflant et au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes, ladite molécule organique étant adsorbée sur le phyllosilicate, cette composition étant susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention tel que décrit ci-dessus et de façon détaillée ci-dessous.

Selon un mode de réalisation préféré, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant présentent une taille de particule allant de 1 nm à 10 µm.

Selon un mode de réalisation préféré, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant présentent une épaisseur comprise entre 1 nm et 100 nm, et une plus grande dimension est comprise entre 10 nm et 10 µm.

Selon un mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants sont choisis parmi le talc, les micas, les kaolinites et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants répondent à la formule chimique suivante :

■ $(Si_xGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$, (I) dans laquelle :

- x est un nombre réel de l'intervalle [0 ;1],

- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} yi = 1$.

Selon un autre mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants répondent à la formule chimique suivante :

■ $(Aly'M'_{(1-y')})_2(Six'Ge_{(1-x')})_2O_5(OH)_4$, (II) dans laquelle :

- M' désigne au moins un métal trivalent choisi dans le groupe formé du gallium et des terres rares,

- y' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- x' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

Selon encore un autre mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants répondent à la formule chimique suivante :

■ $At(Six''Ge_{(1-x'')})_4M''_kO_{10}(OH)_2$, (III) dans laquelle :

- A désigne au moins un cation monovalent d'un élément métallique ayant pour formule $Li_{w1}Na_{w2}K_{w3}Rb_{w4}Cs_{w5}$, chaque wi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1] tel que $\sum_{i=1}^{5} wi = 1$.

- x'' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M'' désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice ji représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} ji = 1$,

- k est un nombre réel de l'intervalle [2,50 ; 2,85],

- t+2k est un nombre réel de l'intervalle [5,3 ; 6,0].

Selon un mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et répondent à la formule chimique suivante :

■ $(Si_xGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$, (I) dans laquelle :

- x est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} yi = 1$.

Selon un autre mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 1:1 et répondent à la formule chimique suivante :

■ $(Al_{y'}M'_{(1-y')})_2(Si_{x'}Ge_{(1-x')})_2O_5(OH)_4$, (II) dans laquelle :

- M' désigne au moins un métal trivalent choisi dans le groupe formé du gallium et des terres rares,

- y' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- x' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

Selon encore un autre mode de réalisation préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et répondent à la formule chimique suivante :

■ $A_t(Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4M''_kO_{10}(OH)_2$, (III) dans laquelle :

- A désigne au moins un cation monovalent d'un élément métallique ayant pour formule $Li_{w1}Na_{w2}K_{w3}Rb_{w4}Cs_{w5}$, chaque wi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ;1] tel que $\sum_{i=1}^{5} wi = 1$.

- x'' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M'' désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice ji représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} ji = 1$,

- k est un nombre réel de l'intervalle [2,50 ; 2,85],

- t+2k est un nombre réel de l'intervalle [5,3 ; 6,0].

Selon un mode de réalisation encore préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires :

■ de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $Si_4M_3O_{10}(OH)_2$, plus particulièrement de formule chimique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$.

Selon un mode de réalisation encore préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires :

■ de type phyllosilicate 1:1 et de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

Selon un mode de réalisation encore préféré, les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires :

■ de type phyllosilicate 2 :1 et de formule chimique $KSi_4Mg_{2,5}O_{10}(OH)_2$ (IIId) ou $K_{0,8}Si_4Mg_{2,6}O_{10}(OH)_2$ (IIIf)

Selon un mode de réalisation, la molécule organique photoluminescente est choisie parmi celles présentant une absorption dans le domaine ultraviolet (longueur d'onde allant de 200 à 380 nm) ou le visible (longueur d'onde allant de 380 à 780 nm), et ré-émettant l'énergie absorbée sous forme lumineuse.

Selon un mode de réalisation, la solution (a) comprend en outre au moins une molécule organique colorée chargée choisie parmi celles présentant une absorption dans le domaine visible (longueur d'onde allant de 380 à 780 nm).

Selon un mode de réalisation encore préféré, la molécule organique photoluminescente est choisie parmi :

● la Rhodamine B, ou chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium - ou toute autre forme de Rhodamine B comme par exemple le perchlorate de Rhodamine B -, le bromure d'éthydium ou bromure de 3,8-diamino-1-éthyl-6-phénylphénanthridinium, l'iodure de propidium ou di-iodure de 3,8-diamino-5-[3-(diéthylméthylammonio)propyl]-6-phénylphénantridinium, le composé fluorescent brightener 220 (CAS 16470-24-9/49549-42-5), le composé

fluorescent brightener 251 (CAS 16324-27-9), le composé fluorescent brightener 351 (CAS 27344-41-8), le chlorure de 1,1'-diéthyl-2,2'-cyanine (CAS : 2402-42-8), l'iodure de 1,1'-diéthyl-2,2'-dicarbocyanine (CAS : 14187-31-6),

- les mélanges de ces composés.

Selon un mode de réalisation préféré, le ratio molécule organique photoluminescente/phyllosilicate est de 0.001 % à 10 % en masse de carbone rapportée à la masse de phyllosilicate, de préférence de 0.01 % à 5 % en masse de carbone rapportée à la masse de phyllosilicate.

Selon un mode de réalisation, la composition de nanoparticules hybrides est une composition solide, comme par exemple une poudre.

Selon ce mode de réalisation, de préférence la composition de nanoparticules hybrides consiste essentiellement en un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants et une ou plusieurs molécules choisies parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes.

Selon ce mode de réalisation, avantageusement la composition de nanoparticules hybrides consiste en un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants et une ou plusieurs molécules choisies parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes.

Selon un autre mode de réalisation, la composition de nanoparticules hybrides est une composition fluide, telle que par exemple une solution, une suspension, une dispersion ou un gel.

Selon ce mode de réalisation, avantageusement, la composition de nanoparticules hybrides comprend un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants, au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes et au moins un solvant choisi parmi l'eau, les solvants organiques, et les mélanges d'eau et de solvants miscibles avec l'eau.

Selon un mode de réalisation, la composition de nanoparticules hybrides consiste essentiellement en un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants, une ou plusieurs molécules choisies parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes et au moins un solvant choisi parmi l'eau, les solvants organiques, et les mélanges d'eau et de solvants miscibles avec l'eau.

Selon un mode de réalisation, la composition de nanoparticules hybrides consiste en un ou plusieurs phyllosilicates non gonflants, une ou plusieurs molécules choisies parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes et au moins un solvant choisi parmi l'eau, les solvants organiques, et les mélanges d'eau et de solvants miscibles avec l'eau.

L'invention a également pour objet l'utilisation de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant pour extraire d'un environnement une molécule organique chargée photoluminescente, étant entendu que lorsque ledit environnement est un tissu biologique, il s'agit d'un tissu biologique isolé ou cultivé.

L'invention a également pour objet des nanoparticules de phyllosilicate non gonflant pour leur utilisation médicale pour extraire une molécule organique chargée photoluminescente d'un individu ou d'un animal contaminé par une telle molécule.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé d'extraction d'une molécule organique chargée photoluminescente à partir d'un environnement dans laquelle la molécule organique chargée photoluminescente est présente, ce procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

(1) Fourniture d'une suspension (b) de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant,

(2) Mise en contact de la suspension (b) et de l'environnement,

étant entendu que lorsque ledit environnement est un tissu biologique, il s'agit d'un tissu biologique isolé ou cultivé.

Le procédé de l'invention présente l'avantage de permettre la formation du composite directement à partir d'une molécule organique photoluminescente sans nécessiter de fonctionnalisation de cette molécule ou de la nanoparticule de phyllosilicate par des groupements métalliques ou par d'autres agents de liaison. La formation du composite repose en effet sur l'adsorption de la molécule organique chargée sur le phyllosilicate non gonflant. Ce procédé peut être mis en œuvre en milieu aqueux. Il peut être mis en œuvre à partir d'une composition de nanoparticules minérales avec différentes molécules photoluminescentes, sans qu'il soit nécessaire de former des précurseurs hybrides organiques/inorganiques préalablement à la production des nanoparticules. Cette façon de procéder confère à la méthode de l'invention plus de souplesse que certaines méthodes antérieures pour la préparation de matériaux photoluminescents variés.

De façon surprenante, les inventeurs ont observé que des particules de phyllosilicate non gonflant, de dimension nanométrique, présentent une grande aptitude à adsorber des molécules organiques photoluminescentes dans la mesure où ces dernières sont porteuses de charges. La très forte adsorption des composés organiques photoluminescents sur les nanocharges rend quasi impossible la diffusion des molécules photoluminescentes dans le milieu et conduit à des composés hybrides très stables. Ces propriétés sont d'autant plus surprenantes que, comparativement, les phyllosilicates de taille micronique montrent une capacité d'adsorption beaucoup plus faible.

L'association de molécules organiques chargées à des minéraux non gonflants lamellaires permet d'obtenir un matériau hybride organo-minéral présentant des propriétés de photoluminescence choisies, modulables en intensité et en teinte.

Les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant utilisées dans le procédé de l'invention présentent une capacité d'adsorption des molécules organiques photoluminescentes chargées très supérieure à celle des phyllosilicates non gonflants naturels.

Par rapport aux phyllosilicates gonflants tels que certaines argiles, les nanoparticules de phyllosilicates non gonflants utilisées dans le procédé de l'invention présentent une photoluminescence d'intensité comparable, avec une moindre quantité d'agent photoluminescent. Aussi, dans le cas d'agents photoluminescents coûteux, le rendu de photoluminescence peut être identique à celui d'un composite à base d'argile gonflante, avec un coût de matière première bien inférieur.

Dans le cas où des marqueurs photoluminescents toxiques sont utilisés en laboratoire, une manipulation maladroite peut conduire à un contact avec la peau ou les muqueuses du manipulateur, voire à une ingestion du produit. Une composition à base de nanoparticules de phyllosilicate peut, par sa capacité d'adsorption très forte de telles molécules, être utilisée pour fixer de façon irréversible de tels composés toxiques et faciliter leur élimination.

Dans la présente description, l'expression « compris entre X et Y » est entendue comme incluant les bornes, c'est-à-dire que le paramètre peut prendre les valeurs X, Y ou toute valeur entre X et Y.

L'expression « consiste essentiellement en » suivie d'une ou plusieurs caractéristiques, signifie que peuvent être inclus dans le procédé ou le matériau de l'invention, outre les composants ou étapes explicitement énumérés, des composants ou des étapes qui ne modifient pas significativement les propriétés et caractéristiques de l'invention.

Dans l'ensemble de la description, les termes « composite » et « hybride » sont employés indifféremment pour désigner un matériau mixte organique/inorganique.

Dans l'ensemble de la description, on désigne par « particule phyllominérale » toute particule minérale présentant une structure cristalline comprenant au moins une couche tétraédrique et au moins une couche octaédrique. Il peut s'agir par exemple de phyllosilicates.

Lorsque l'on indique que deux solvants sont miscibles, on entend qu'ils sont miscibles en toutes proportions lorsqu'ils sont à la température ambiante, c'est-à-dire à une température allant de 20°C à 25°C.

Description détaillée

Les inventeurs ont constaté avec surprise qu'un procédé selon l'invention permet de conférer un caractère photoluminescent à une composition de phyllosilicate non gonflant de façon simple, rapide, mais néanmoins durable. Ainsi, une simple mise en contact de ladite composition de phyllosilicate dans une solution photoluminescente comprenant des ions d'au moins un élément choisi parmi les molécules organiques photoluminescentes chargées, permet d'obtenir une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes. Un tel procédé selon l'invention permet aussi d'obtenir une composition de particules minérales phyllosilicatées présentant des propriétés de photoluminescence désirées à la façon d'un pigment, qui sont aisément ajustables en intensité et en nuance, qui permettent de couvrir l'ensemble du spectre de l'ultra-violet et du visible, et restent ensuite stables dans le temps.

Le caractère surprenant de cette photoluminescence réside notamment dans le fait qu'avec des particules différentes des particules minérales silicatées selon l'invention, de taille micrométrique, une très faible photoluminescence des particules est obtenue. La durabilité et le caractère irréversible d'une telle étape d'adsorption restent à ce jour encore inexpliqués, de même que la facilité avec laquelle cette adsorption est rendue possible.

<u>Les nanoparticules de phyllosilicate</u>

Les phyllosilicates sont des minéraux lamellaires largement répandus à la surface de la terre. Ces minéraux sont constitués d'un empilement de feuillets suivant l'axe cristallographique c* et sont connus pour certains pour leur grande capacité d'adsorption.

Les phyllosilicates sont constitués par un empilement régulier de feuillets élémentaires de structure cristalline, dont le nombre varie de quelques unités à

plusieurs milliers d'unités. Parmi les phyllosilicates (silicates lamellaires), le groupe comprenant notamment le talc, le mica et les smectites est caractérisé par le fait que chaque feuillet élémentaire est constitué par l'association de deux couches de tétraèdres situées de part et d'autre d'une couche d'octaèdres. Ce groupe correspond aux phyllosilicates 2:1. Au vu de leur structure, les phyllosilicates 2:1 sont également qualifiées de type T.O.T. (tétraèdre-octaèdre-tétraèdre). Le talc naturel, qui est un silicate de magnésium hydroxylé de formule $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$, appartient à la famille des phyllosilicates.

La couche octaédrique des phyllosilicates 2:1 est formée de deux plans d'ions O^{2-} et OH^- (dans la proportion molaire O^{2-}/OH^- de 2/1). De part et d'autre de cette couche médiane viennent s'agencer des réseaux bidimensionnels de tétraèdres dont un des sommets est occupé par un oxygène de la couche octaédrique, tandis que les trois autres le sont par des oxygènes sensiblement coplanaires.

Certains phyllosilicates, tels que les smectites, se caractérisent par la présence, entre les feuillets élémentaires, d'espaces interfoliaires qui renferment de l'eau et des cations et qui forment une phase gonflante du minéral. Les smectites sont donc qualifiées de type T.O.T. gonflant. Cette phase échangeable, gonflante, n'est pas présente dans les phyllosilicates non gonflants mis en œuvre dans la présente invention.

Les micas se caractérisent notamment par la présence de cations interfoliaires dans des espaces, dits espaces interfoliaires, situés entre les feuillets élémentaires. À la différence des smectites, les micas sont dits non gonflants et se caractérisent par l'absence de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires, les molécules d'eau impliquant notamment une propriété de gonflement du minéral.

Comme cela est défini dans la publication scientifique intitulée « Nomenclature of Micas » de Rieder et al. (The Canadian Mineralogist, 1998, Vol. 36, pp 41-48), la formule simplifiée des micas est la suivante :

$$I\ M_{2-3}\ \square_{1-0}\ T_4\ O_{10}\ A_2$$

dans laquelle I désigne un cation interfoliaire (généralement K, Na ou Ca par exemple) ; M est généralement choisi parmi Li, Fe, Mg, Al ou encore Ti ; □ représente une vacance, T est généralement choisi parmi Al, Fe (trivalent) ou encore Si, et A est généralement choisi parmi F et OH notamment.

Les micas comprennent donc généralement de nombreux éléments chimiques dont du silicium, de l'aluminium ou encore du fer dans les sites tétraédriques (T dans la formule générale de Rieder et al.) et du lithium, du fer, du magnésium, de l'aluminium ou encore du titane dans les sites octaédriques (M dans la formule générale de Rieder et al.).

Les micas sont également caractérisés par une raie de diffraction aux rayons X caractéristique d'un plan (001) situé à une distance comprise entre 9,80Å et 10,30Å.

Les kaolinites appartiennent aussi à la famille des phyllosilicates. Parmi les phyllosilicates, le groupe comprenant notamment la kaolinite et la serpentine est caractérisé par le fait que chaque feuillet élémentaire est constitué par l'association d'une couche de tétraèdres et d'une couche d'octaèdres. La couche octaédrique des phyllosilicates 1:1 est formée d'un plan d'ions O^{2-} et OH^- (dans la proportion molaire O^{2-}/OH^- de 1/1). Chaque couche tétraédrique forme un réseau bidimensionnel de tétraèdres dont un des sommets est occupé par un oxygène de la couche octaédrique, tandis que les trois autres le sont par des oxygènes sensiblement coplanaires.

Ce groupe correspond aux phyllosilicates 1:1. Au vu de leur structure, les phyllosilicates 1:1 sont également qualifiés de type T.O. (tétraèdre-octaèdre). Comme le talc et le mica, les kaolinites sont dites non gonflantes. Elles se caractérisent par l'absence de molécules d'eau et de cations dans les espaces interfoliaires (espaces situés entre chaque feuillet élémentaire).

Selon l'invention, on entend par « particules phyllosilicatées » des particules appartenant au groupe formé des silicates lamellaires, des germanates lamellaires, des germanosilicates lamellaires et de leurs mélanges.

Avantageusement l'invention concerne les silicates lamellaires.

Les phyllosilicates mis en œuvre dans la présente invention appartiennent à la catégorie des phyllosilicates non gonflants.

Dans la présente invention, on désigne par « non gonflant(e) », tout phyllosilicate dont la raie de diffraction (001) n'est pas affectée par un traitement par mise en contact avec de l'éthylène glycol ou du glycol, c'est-à-dire dont la distance interatomique correspondant à la raie de diffraction (001) (aux rayons X) n'augmente pas après avoir été mis(e) en contact avec de l'éthylène glycol ou du glycol. Les phyllosilicates 2:1, à l'exception des smectites, sont non gonflants, il s'agit par exemple du talc ou d'autres phyllosilicates appartenant au groupe des micas telle que la muscovite. Les kaolinites également appartiennent à la catégorie des phyllosilicates non gonflants.

En particulier, la composition de nanoparticules de phyllosilicate utilisable dans le procédé de l'invention ne présente pas, en diffraction des rayons X, de raie de diffraction caractéristique d'un plan situé à une distance comprise entre 12,00 Å et 18,00 Å, caractéristique d'une phase gonflante.

De façon avantageuse, les phyllosilicates non gonflants utilisés dans la présente invention sont choisis parmi le talc synthétique, le mica synthétique, les kaolinites synthétiques et leurs mélanges.

De façon avantageuse, les phyllosilicates non gonflants utilisés dans la présente invention répondent à l'une des formules chimiques suivantes :

■ $(Si_xGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$, (I) dans laquelle :

- x est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} yi = 1$,

ou

■ $(Al_{y'}M'_{(1-y')})_2(Si_{x'}Ge_{(1-x')})_2O_5(OH)_4$, (II) dans laquelle :

- M' désigne au moins un métal trivalent choisi dans le groupe formé du gallium et des terres rares,

- y' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- x' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

ou

■ $A_t(Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4M''_kO_{10}(OH)_2$, (III) dans laquelle :

- A désigne au moins un cation monovalent d'un élément métallique ayant pour formule $Li_{w1}Na_{w2}K_{w3}Rb_{w4}Cs_{w5}$, Li désignant le lithium, Na désignant le sodium, K désignant le potassium, Rb désignant le rubidium, Cs désignant le césium et chaque wi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1] tel que $\sum_{i=1}^{5} wi = 1$.

- x'' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M'' désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice ji représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} ji = 1$,

- k est un nombre réel de l'intervalle [2,50 ; 2,85],

- t+2k est un nombre réel de l'intervalle [5,3 ; 6,0].

De façon encore plus avantageuse, les phyllosilicates non gonflants utilisés dans la présente invention présentent au moins :

- une phase formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $Si_4M_3O_{10}(OH)_2$, dans laquelle M a la même définition que ci-dessus, et plus particulièrement de formule chimique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$, ou

- une phase formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 1:1 et de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

Selon une autre variante avantageuse, lorsque les phyllosilicates non gonflants utilisés dans la présente invention présentent au moins une phase formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique (III), l'une au moins des conditions suivantes est vérifiée :

• Avantageusement, ils sont exempts d'au moins un élément choisi parmi le fer, le zinc et le manganèse. En particulier, avantageusement, un phyllosilicate utilisé selon l'invention est exempt de fer.

• Dans une variante avantageuse de la formule (III), t est un nombre réel de l'intervalle [0,8 ; 1], k est un nombre réel de l'intervalle [2,5 ; 2,6].

• Dans une autre variante avantageuse de la formule (III), la formule (III) est telle que $t + 2k = 6$.

• Dans une variante avantageuse de la formule (III), $x'' = 1$, le composé (III) ne comprend pas de germanium.

• Dans une variante avantageuse de la formule (III), le composé (III) peut comprendre, en sites octaédriques, un métal divalent de formule M''. M'' peut donc être choisi dans le groupe formé du magnésium, du cobalt, du zinc, du cuivre, du manganèse, du fer, du nickel et du chrome. Dans une variante particulièrement avantageuse d'un composé selon l'invention, M'' est uniquement du magnésium (M''=Mg). Dans ce cas, le composé répond à la formule (IIIa) suivante :

$$At\,(Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4\,Mg_k\,O_{10}\,(OH)_2 \quad (IIIa)$$

• Dans d'autres variantes avantageuses d'un composé (III), M'' comprend du magnésium et au moins un autre métal tel que Mn ou Ni.

• En particulier, dans une variante de réalisation d'un composé (III), $j3$ est différent de 1. Plus particulièrement, dans une variante d'un composé (III), ledit composé est dénué de zinc et $j3$ est égal à zéro.

• En particulier, dans une variante de réalisation d'un composé (III), $j6$ est différent de 1. Plus particulièrement, dans une variante du composé (III), ledit composé est dénué de fer et $j6$ est égal à zéro. En effet, il peut être avantageux, dans certaines applications de disposer de composés dénués de fer ou dont la teneur en fer est limitée.

• Avantageusement et selon l'invention, dans la formule (III), A désigne au moins un élément chimique choisi dans le groupe formé du lithium (Li), du sodium (Na), du potassium (K), du rubidium (Rb) et du césium (Cs). Selon un mode de réalisation, A désigne l'un ou l'autre des éléments chimiques choisis dans le groupe formé du lithium (Li), du sodium (Na), du potassium (K), du rubidium (Rb) et du césium (Cs) (tel que w1 = 1, w2 = 1, w3 = 1, w4 = 1 ou w5 = 1 respectivement).

Dans la formule (III), A désigne un cation métallique disposé dans les espaces interfoliaires (entre les feuillets) dudit composé, chaque feuillet comprenant une succession d'une couche tétraédrique, d'une couche octaédrique puis d'une deuxième couche tétraédrique (soit une structure de type TOT, T désignant une couche tétraédrique et O désignant une couche octaédrique). Ainsi, avantageusement, un composé de formule (III) s'organise selon une structure solide formée de feuillets superposés les uns aux autres et séparés les uns des autres par au moins un espace, dit espace interfoliaire, chaque cation A étant disposé dans lesdits espaces interfoliaires.

En particulier, avantageusement et selon l'invention, A est un cation interfoliaire non échangeable, c'est-à-dire qu'il est associé de façon stable et durable à la structure du mica synthétique. Cela signifie notamment qu'il reste associé audit composé lorsque le composé est mis en suspension dans de l'eau pure par exemple, ou dans de l'eau saturée en un cation différent de A, comme par exemple le calcium.

• Selon une variante particulièrement avantageuse d'un composé de formule (III), A désigne le potassium. Dans ce cas, le composé présente la formule (IIIb) suivante :

$$K_t\,(Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4\,M''_k\,O_{10}\,(OH)_2 \quad \text{(IIIb)}$$

Conformément à la formule (III), le composé mica synthétique présente un coefficient stœchiométrique t relatif à la proportion stœchiométrique de A compris entre 0,30 et 1 (valeurs comprises), et en particulier entre 0,80 et 1 (valeurs comprises). Le coefficient stœchiométrique t est lié à la proportion stœchiométrique de métal M'' dont le coefficient stœchiométrique est k.

• Dans une variante avantageuse d'un composé de formule (III), ledit composé est tel que t=1 et k=2,5 et présente la formule (IIIc) suivante :

$$A(Si_{x''}Ge_{(1-x'')})_4\,M''_{2,5}\,O_{10}\,(OH)_2 \quad \text{(IIIc)}$$

Lorsque, dans la formule (IIIc) précédente, A est le potassium, qu'aucun germanium ne se substitue au silicium et que M'' est du magnésium, le composé selon l'invention présente la formule (IIId) suivante :

$K\ Si_4\ Mg_{2,5}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIId)

- Dans une autre variante avantageuse d'un composé de formule (III), ledit composé est tel que t=0,8 et k=2,6 et présente la formule (IIIe) suivante :

$A_{0,8}\ (Si_{x''}Ge_{1-x''})_4\ M''_{2,6}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIIe)

Lorsque, dans la formule (IIIe) précédente, A est le potassium, qu'aucun germanium ne se substitue au silicium et que M'' est du magnésium, le composé selon l'invention présente la formule (IIIf) suivante :

$K_{0,8}\ Si_4\ Mg_{2,6}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIIf)

Il est à noter qu'un composé de formule (III) est exempt d'aluminium et de fluor. En particulier, avantageusement, la composition de phyllosilicate est également exempte d'au moins un élément choisi parmi l'aluminium et le fluor. De telles compositions peuvent être particulièrement avantageuses dans certaines applications, par exemple des applications cosmétiques (en particulier en ce qui concerne l'aluminium).

Les phyllosilicates non gonflants utilisés dans le procédé de l'invention sont mis en œuvre sous forme de nanoparticules. Avantageusement, on utilise des nanoparticules de dimension allant de 1 nm à 10 µm. De préférence, les nanoparticules de phyllosilicate utilisables dans l'invention présentent une épaisseur comprise entre 1 nm et 100 nm, et une plus grande dimension est comprise entre 10 nm et 10 µm, l'épaisseur et la plus grande dimension étant évaluées par microscopie électronique.

Dans la présente invention, on désigne par « épaisseur » des particules minérales silicatées la plus petite dimension desdites particules, soit la dimension desdites particules selon la direction c* du réseau cristallin desdites particules minérales silicatées.

Dans la présente invention, on désigne par « plus grande dimension » des particules minérales silicatées, la dimension la plus grande desdites particules dans le plan (a, b) du réseau cristallin desdites particules minérales silicatées.

L'épaisseur et la plus grande dimension des particules minérales silicatées sont mesurées par observation par microscopie électronique à balayage (MEB) ou par microscopie électronique en transmission (MET) suivant des méthodes qui sont exposées dans la partie expérimentale.

Avantageusement et selon l'invention, lorsque l'on utilise les particules de formule (I), celles-ci présentent une épaisseur comprise entre 1 nm et 100 nm, en particulier entre 5 nm et 50 nm, et une plus grande dimension comprise entre 20 nm et 10 μm.

Avantageusement, lorsque l'on utilise des nanoparticules de formule (II), celles-ci présentent une taille moyenne comprise entre 20 nm et 600 nm, telle qu'observée par microscopie électronique.

Avantageusement et selon l'invention, lesdites particules minérales synthétiques de formule (II) présentent une épaisseur comprise entre 1 nm et 50 nm, en particulier entre 2 nm et 30 nm, par exemple de l'ordre de 10nm.

Avantageusement et selon l'invention, la plus grande dimension des nanoparticules de formule (II) est comprise entre 10 nm et 600 nm, en particulier entre 20 nm et 500 nm et plus particulièrement entre 20 nm et 300 nm.

Avantageusement, lorsque l'on utilise des nanoparticules de formule (III), elles présentent une taille moyenne inférieure à 500 nm, notamment une taille moyenne comprise entre 10 nm et 400 nm (par exemple telle qu'observée par microscopie électronique).

Les particules de phyllosilicate de l'invention lorsqu'elles sont mises en présence d'un agent photoluminescent organique chargé, permettent de former un matériau hybride phyllosilicate/ agent photoluminescent organique présentant une photoluminescence intense.

Les inventeurs ont constaté que la taille des particules minérales silicatées est un facteur primordial pour permettre une telle photoluminescence. Ainsi, les inventeurs ont observé que lorsque l'on applique un procédé selon l'invention à des particules de talc naturel présentant une épaisseur supérieure à 200 nm, l'épaisseur des talcs naturels les plus fins étant comprise entre 200 nm et 300 nm, une photoluminescence de plus faible intensité est obtenue.

Les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant utilisables dans le procédé de l'invention peuvent être obtenues de la façon suivante :

- Procédé de préparation d'un phyllosilicate de type talc :

Dans le cas du talc synthétique, on peut procéder suivant les méthodes décrites dans les demandes WO2013/004979 et WO2015/159006.

La demande WO2013/004979 décrit un procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques, dans lequel on prépare un hydrogel précurseur desdites particules minérales synthétiques, par une réaction de co-précipitation entre :

- au moins un composé comprenant du silicium, et

- au moins un composé comprenant au moins un élément métallique, ladite réaction de co-précipitation ayant lieu en présence d'au moins un sel carboxylate de formule R_2-COOM'' dans laquelle

- M'' désigne un métal choisi dans le groupe formé de Na et K, et

- R_2 est choisi parmi H et les groupements alkyles comprenant moins de 5 atomes de carbone.

A titre de composé comprenant au moins un élément métallique, on peut utiliser tout composé métallique adapté pour réagir dans ladite réaction de co-précipitation dudit hydrogel précurseur desdites particules minérales synthétiques. Avantageusement, ledit composé comprenant au moins un élément métallique est un sel dicarboxylate de formule $M(R_1\text{-}COO)_2$ dans laquelle :

- R_1 est choisi parmi H et les groupements alkyles comprenant moins de 5 atomes de carbone et,

- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} yi = 1$.

L'hydrogel est ensuite soumis à tout traitement adapté pour permettre d'obtenir lesdites particules minérales synthétiques de phyllosilicate, par exemple un traitement hydrothermal de type batch. Par exemple, on soumet ensuite l'hydrogel à un traitement hydrothermal à une température comprise entre 150°C et 400°C, pour obtenir lesdites particules de phyllosilicate.

Les groupements R_1 et R_2 peuvent être identiques ou différents, ils peuvent être choisis dans le groupe formé de CH_3-, CH_3-CH_2- et CH_3-CH_2-CH_2-.

Avantageusement, on utilise, à titre de composé comprenant du silicium, tout composé comprenant au moins un atome de silicium adapté pour réagir dans ladite réaction de co-précipitation dudit hydrogel précurseur desdites particules minérales synthétiques. En particulier, ledit composé comprenant du silicium est choisi dans le groupe constitué des silicates de sodium et des silices (dioxydes de silicium).

Avantageusement, on utilise du métasilicate de sodium à titre de composé comprenant du silicium. Avantageusement, ledit hydrogel précurseur desdites particules minérales synthétiques est un hydrogel silico/germano-métallique, de formule $(Si_xGe_{(1-x)})_4M_3O_{11}$, n'$H_2O$:

- x étant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- n' étant relatif à un nombre de molécule(s) d'eau associée(s) audit hydrogel silico/germano-métallique. Préférentiellement, ledit hydrogel silico/germano-métallique a pour formule $Si_4M_3O_{11}$, n'H_2O. Dans ce cas, ledit hydrogel

silico/germano-métallique de formule $Si_4M_3O_{11}$, $n'H_2O$ est un hydrogel silico-métallique.

Les particules minérales phyllosilicatées présentent au moins une phase non gonflante formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $(Si_xGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$. En particulier, dans un mode de réalisation particulièrement avantageux d'un procédé selon l'invention, ladite phase non gonflante peut être formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $Si_4M_3O_{10}(OH)_2$, et plus particulièrement de formule chimique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$ (M désignant alors le magnésium).

Au terme du traitement hydrothermal, on obtient une composition se présentant sous la forme d'une solution colloïdale renfermant des particules minérales phyllosilicatées présentant au moins une phase non gonflante.

A l'issue du traitement hydrothermal, on récupère une composition colloïdale comprenant des particules minérales synthétiques en suspension dans une solution aqueuse de sel(s) carboxylate(s). Ladite composition colloïdale peut ensuite être soumise à une étape de séchage, après une éventuelle étape de lavage à l'eau de façon à éliminer au moins en partie le(s)dit(s) sel(s) carboxylate(s). Une telle étape de lavage comprend au moins un cycle de lavage/centrifugation de ladite composition colloïdale.

Ladite composition comprenant des particules minérales synthétiques obtenue par un procédé selon l'invention peut être séchée par toute technique de séchage de poudre. Avantageusement, consécutivement audit traitement hydrothermal, on sèche lesdites particules minérales synthétiques obtenues par lyophilisation. Le séchage peut également être réalisé au moyen d'une étuve, par exemple à une température comprise entre 60°C et 130°C, pendant 1 heure à 48 heures, sous irradiation de micro-ondes, ou encore par atomisation.

En outre, il est possible de soumettre la composition comprenant des particules minérales synthétiques obtenue après traitement hydrothermal à un traitement thermique anhydre, dans l'air, à une température supérieure à 350°C et inférieure à la température de dégradation des particules minérales synthétiques. Avantageusement, on soumet une composition comprenant des particules minérales synthétiques obtenue après traitement hydrothermal à un traitement thermique anhydre, à une température comprise entre 350°C et 850°C, en particulier entre 400°C et 750°C et en particulier entre 450°C et 600°C, par exemple pendant une durée comprise entre 30 minutes et 24 heures. Avantageusement, après ledit traitement hydrothermal, on soumet la composition comprenant des particules minérales synthétiques à un traitement thermique anhydre. Un tel traitement thermique ou « recuit » permet une augmentation supplémentaire de la cristallinité des particules obtenues.

Selon cette variante, le procédé de l'invention fournit des nanoparticules de phyllosilicate caractérisées en ce qu'elles présentent, en diffraction des rayons X, des raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance comprise entre 9,40 Å et 9,90 Å ;
- un plan (002) situé à une distance comprise entre 4,60 Å et 4,80 Å ;
- un plan (003) situé à une distance comprise entre 3,10 Å et 3,20 Å ;
- un plan (060) situé à une distance comprise entre 1,51 Å et 1,53 Å,

l'intensité de la raie de diffraction caractéristique d'un plan (002) étant supérieure à l'intensité du signal correspondant à un plan (020) situé à une distance comprise entre 4,40 Å et 4,60 Å, et, le rapport entre l'intensité de la raie de diffraction caractéristique d'un plan (001) et l'intensité de la raie de diffraction caractéristique d'un plan (003) étant compris entre 0,60 et 1,50.

La demande WO2015/159006 décrit un procédé de préparation de nanoparticules phyllosilicatées simple et rapide, compatible avec une exploitation à l'échelle industrielle, produisant des particules synthétiques phyllominérales de grande pureté, à caractère lamellaire, et présentant une granulométrie fine et de faible dispersion, ainsi qu'une structure cristalline très proches de celles des phyllominéraux naturels, notamment des phyllosilicates naturels, et en particulier du talc naturel. De telles nanoparticules sont utilisables dans le procédé de l'invention.

Le procédé de préparation de particules de phyllosilicates est réalisé par traitement solvothermal, d'un milieu réactionnel comprenant un milieu liquide et contenant en proportions stœchiométriques les éléments chimiques constitutifs desdites particules : on réalise ce traitement solvothermal en continu à une pression supérieure à 1 MPa et à une température comprise entre 100°C et 600°C, on fait circuler le milieu réactionnel en continu dans une zone, dite zone de traitement solvothermal, d'un réacteur continu avec un temps de séjour du milieu réactionnel dans la zone de traitement solvothermal adapté pour obtenir en continu, en sortie de la zone de traitement solvothermal, une suspension comprenant les particules de phyllosilicates.

De préférence, le traitement solvothermal est mis en œuvre à une pression comprise entre 2 MPa et 50 MPa.

Le traitement solvothermal peut être appliqué à un gel précurseur comprenant les proportions stoechiométriques des éléments chimiques constitutifs des particules phyllosilicate, la transformation de ce gel précurseur produisant les particules phyllominérales à l'issue du traitement solvothermal.

Avantageusement on utilise, à titre de gel précurseur, un hydrogel silico/germano-métallique précurseur, et on réalise ledit traitement solvothermal sous la forme d'un traitement hydrothermal en continu de cet hydrogel silico/germano-métallique précurseur.

Un hydrogel précurseur peut être obtenu, comme décrit ci-dessus suivant le procédé enseigné par WO2013/004979.

Selon cette variante, les particules phyllosilicatées utilisables dans le procédé de l'invention et obtenues par le procédé enseigné par WO2015/159006, présentent, en diffraction des rayons X, des raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance comprise entre 9,40 Å et 12,50 Å ;
- un plan (003) situé à une distance comprise entre 3,10 Å et 3,30 Å ;
- un plan (060) situé à une distance comprise entre 1,51 Å et 1,53 Å.

Plus particulièrement, les particules phyllosilicatées obtenues par un procédé enseigné par WO2015/159006, présentent, en diffraction des rayons X, des raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance comprise entre 9,40 Å et 12,50 Å ;
- un plan (002) situé à une distance comprise entre 4,60 Å et 5,00 Å ;
- un plan (003) situé à une distance comprise entre 3,10 Å et 3,30 Å ;
- un plan (060) situé à une distance comprise entre 1,51 Å et 1,53 Å.

- Procédé de préparation d'un phyllosilicate de type kaolinite :

Selon une seconde variante, les nanoparticules sont des kaolinites synthétiques et sont préparées par un procédé décrit dans la demande FR15/59125 dans lequel :

- on prépare un gel précurseur desdites particules minérales synthétiques de formule (II), par une réaction de co-précipitation entre :
  - o au moins un sel d'un métal choisi dans le groupe formé de l'aluminium et de M', M' étant choisi parmi le fer, le galium et les terres rares,
  - o au moins une source d'au moins un élément chimique choisi dans le groupe formé du silicium et du germanium, ladite source dudit élément chimique choisi dans le groupe formé du silicium et du germanium étant choisie dans le groupe formé du métasilicate de potassium, du métasilicate de sodium, du métagermanate de potassium et du métagermanate de sodium,
  - o la proportion molaire $(Al_{y'}M'_{(1-y')})/(Si_{x'}Ge_{(1-x')})$ au cours de la préparation dudit gel précurseur étant égale à 1,
- on réalise un traitement solvothermal dudit gel précurseur à une température comprise entre 250°C et 600°C pendant une durée choisie de façon à permettre l'obtention de particules minérales synthétiques de formule (II).

En mettant en présence les réactifs ci-dessus et en respectant les proportions stoechiométriques du composé de formule (II) en ce qui concerne le rapport molaire entre l'aluminium et/ou M' et le silicium et/ou le germanium $(Aly'M'_{(1-y')})/(Six'Ge_{(1-x')})$, on obtient un gel précurseur permettant d'obtenir, après traitement solvothermal, des particules minérales synthétiques de formule (II). Ce procédé permet d'obtenir un minéral synthétique non gonflant. Il n'est pas nécessaire de sécher le gel précurseur avant de réaliser le traitement solvothermal. Il n'est toutefois pas exclu de réaliser un tel séchage si l'on souhaite disposer ou conserver le gel précurseur sous la forme d'une poudre. En particulier, avantageusement, on réalise le traitement solvothermal dudit gel précurseur sans sécher préalablement le gel précurseur préparé.

Les particules minérales synthétiques obtenues par le procédé décrit ci-dessus ne gonflent pas en présence d'éthylène glycol ni de glycol. Les kaolinites synthétiques obtenues par ce procédé sont donc non gonflantes, comme les kaolinites naturelles, et présentent une charge électrique nulle.

Les kaolinites se caractérisent également par une grande stabilité thermique. Les particules minérales synthétiques obtenues par ce procédé présentent également une grande stabilité thermique, notamment jusqu'à 400°C. En particulier, avantageusement, une telle kaolinite synthétique est thermiquement stable jusqu'à 450°C (notamment dans l'air).

Avantageusement, les particules minérales synthétiques obtenues par le procédé décrit dans la demande FR15/59125 présentent, en diffraction des rayons X, au moins une raie de diffraction caractéristique d'un plan (001) situé à une distance comprise entre 7,00 Å et 7,30 Å, notamment à une distance comprise entre 7,00 Å et 7,20 Å.

Les particules minérales synthétiques obtenues par le procédé décrit dans la demande FR15/59125 présentent, en moyen infrarouge, quatre bandes de vibration entre 3610 cm^{-1} et 3700 cm^{-1}, représentatives des vibrations d'élongation de groupements hydroxyle (-OH).

Tout réactif contenant de l'aluminium, du gallium ou un métal appartenant au groupe des terres rares, susceptible de permettre la préparation de particules minérales synthétiques selon la formule (II) (en particulier tout réactif pouvant être solubilisé dans un solvant, par exemple dans l'eau ou dans un alcool) peut être utilisé à titre de source d'aluminium ou de métal M' dans un procédé décrit dans la demande FR15/59125 de préparation des composés de formule (II). En particulier, avantageusement, ledit sel d'aluminium est choisi dans le groupe formé du sulfate d'aluminium, du nitrate d'aluminium, du chlorure d'aluminium et du phosphate d'aluminium.

Plus particulièrement, ledit sel d'aluminium est choisi dans le groupe formé du

chlorure d'aluminium et du nitrate d'aluminium.

Dans une variante de réalisation avantageuse de ce procédé de préparation des composés de formule (II), M' désigne au moins un métal trivalent (c'est-à-dire présentant au moins un état d'oxydation de 3) choisi dans le groupe formé du fer, du gallium et des terres rares. En particulier, dans une variante de réalisation de ce procédé dans lequel M' comprend du fer, on réalise ledit traitement solvothermal en continu et pendant une durée inférieure à 12 heures, notamment inférieure à 6 heures.

Plus particulièrement, M' désigne au moins un métal ayant pour formule :

$Ga_{z(1)}Sc_{z(2)}Y_{z(3)}La_{z(4)}Ce_{z(5)}Pr_{z(6)}Nd_{z(7)}Pm_{z(8)}Sm_{z(9)}Eu_{z(10)}Gd_{z(11)}Tb_{z(12)}Dy_{z(13)}Ho_{z(14)}Er_{z(15)}Tm_{z(16)}Yb_{z(17)}Lu_{z(18)}$

dans laquelle chaque z(i) représente un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], tel que $\sum_{i=1}^{18} z(i) = 1$

Dans tout le texte, on désigne par terres rares les métaux choisis dans le groupe formé du scandium (Sc), de l'yttrium (Y), du lanthane (La), du cérium (Ce), du praséodyme (Pr), du néodyme (Nd), du prométhium (Pm), du samarium (Sm), de l'europium (Eu), du gadolinium (Gd), du terbium (Tb), du dysprosium (Dy), de l'holmium (Ho), de l'erbium (Er), du thulium (Tm), de l'ytterbium (Yb) et du lutécium (Lu).

Avantageusement, dans le procédé de production des composés de formule (II), une base, et en particulier une base forte, est ajoutée au cours de la réaction de co-précipitation dudit gel précurseur. Plus particulièrement, avantageusement et selon l'invention, au cours de la réaction de co-précipitation dudit gel précurseur, on ajoute une base choisie dans le groupe formé de NaOH (soude) et de KOH (potasse).

On réalise ledit traitement solvothermal pendant une durée permettant l'obtention de particules minérales synthétiques selon la formule (II). La durée du traitement solvothermal est choisie en fonction de la température et de la pression au cours du traitement solvothermal ainsi que des conditions dans lesquelles il est réalisé (batch, continu.) et éventuellement de la nature du solvant utilisé. En particulier, des particules minérales synthétiques selon la formule (II) peuvent être obtenues au bout de quelques minutes, voire au bout de quelques secondes de traitement solvothermal. La durée du traitement solvothermal est par exemple supérieure à 10 secondes et inférieure à 6 heures, et par exemple inférieure à 1 heure dans le cas d'une préparation en continu. En particulier, avantageusement, on réalise ledit traitement solvothermal pendant une durée inférieure à 48 heures, notamment inférieure à 24 heures. Plus particulièrement, on réalise ledit traitement solvothermal pendant une durée inférieure à 20 heures, notamment inférieure à 18 heures et par exemple inférieure à 12 heures.

Le traitement solvothermal peut être réalisé dans un réacteur fermé étanche (autoclave par exemple) ou encore de façon continue. Dans une variante particulièrement avantageuse, on réalise ledit traitement solvothermal en continu, en particulier en utilisant un réacteur continu. Tout réacteur continu connu peut être utilisé dans un procédé tel que décrit ci-dessus. Ainsi, avantageusement, ledit réacteur continu est un réacteur continu à volume constant. Dans une variante particulièrement avantageuse de ce procédé, on utilise un réacteur continu choisi dans le groupe formé des réacteurs piston (ou réacteurs à écoulement de type piston). Il peut par exemple s'agir de réacteurs tubulaires dans lesquels l'écoulement du milieu réactionnel s'effectue en régime laminaire, turbulent ou intermédiaire. En outre, il est possible d'utiliser tout réacteur continu à co-courant ou à contre-courant en ce qui concerne l'introduction et la mise en contact des différentes compositions et/ou milieux liquides mis en contact dans ce procédé.

On réalise le traitement solvothermal d'un milieu réactionnel comprenant ledit gel précurseur dans une zone de traitement solvothermal du réacteur à une température adaptée pour permettre l'obtention desdites particules synthétiques, en fonction notamment de la pression et de la durée du traitement solvothermal. Avantageusement et selon l'invention, on réalise ledit traitement solvothermal à une température comprise entre 280°C et 450°C. Plus particulièrement, avantageusement et selon l'invention, on réalise ledit traitement solvothermal à une température comprise entre 290°C et 420°C, notamment entre 290°C et 400°C, et en particulier entre 295°C et 375°C.

On réalise le traitement solvothermal d'un milieu réactionnel comprenant ledit gel précurseur dans une zone de traitement solvothermal du réacteur à une pression adaptée pour permettre l'obtention desdites particules synthétiques, en fonction notamment de la température et de la durée du traitement solvothermal. Avantageusement, on réalise ledit traitement solvothermal à une pression supérieure à 1 MPa. Plus particulièrement, on réalise ledit traitement solvothermal à une pression comprise entre 2 MPa et 50 MPa, notamment entre 8 MPa et 40 MPa, et en particulier entre 22 MPa et 30 MPa. Il s'agit en particulier de la pression de vapeur saturante à la température à laquelle est réalisé le traitement solvothermal, si le solvant est l'eau. Dans une variante particulièrement avantageuse de ce procédé, on réalise ledit traitement solvothermal en milieu aqueux. Il s'agit alors d'un traitement hydrothermal. L'eau peut être utilisée comme unique solvant ou diluant ou encore en mélange avec tout autre fluide.

Avantageusement et selon l'invention, il est possible d'utiliser comme formule chimique pour ledit gel précurseur, la formule chimique (IIbis) suivante :

$$2\,(Aly'M'_{(1-y')})\;\;2\,(Six'Ge_{(1-x')})\;\;(5-\varepsilon)\,O\;\;(4+2\varepsilon)\,OH \qquad (IIbis),$$

dans laquelle ε est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 5[.

Une autre formule chimique est parfois également utilisée pour définir ledit gel précurseur, il s'agit de la formule suivante : $(Aly'M'_{(1-y')})_2\;(Six'Ge_{(1-x')})_2\;O_7$, ou encore en ce qui concerne un gel précurseur pour la préparation d'une kaolinite synthétique avec x'=1, y'=1 : $Al_2Si_2O_7$.

- Procédé de préparation d'un phyllosilicate de type mica :

Selon une troisième variante, les nanoparticules sont des micas synthétiques et sont préparées par un procédé décrit dans la demande FR15/59129 comprenant les étapes suivantes :

1/ Préparation d'un gel précurseur d'un composé de formule (III)

Le gel précurseur d'un composé de formule (III) peut être préparé par une réaction de coprécipitation impliquant, à titre de réactif, au moins une source de silicium et/ou au moins une source de germanium, choisie(s) dans le groupe formé du métasilicate de potassium et du métagermanate de potassium, et au moins un sel métallique d'un métal divalent M'', M'' désignant au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}\;Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice *ji* représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i-1}^{8} ji = 1$, (Mg désignant le magnésium, Co désignant le cobalt, Zn désignant le zinc, Cu désignant le cuivre, Mn désignant le manganèse, Fe désignant le fer, Ni désignant le nickel et Cr désignant le chrome) et chaque *ji* représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], tel que $\sum_{i-1}^{8} ji = 1$.

Cette réaction de coprécipitation permet d'obtenir un gel précurseur présentant la stœchiométrie d'un mica synthétique répondant à la formule (III).

Le gel précurseur est préparé par une réaction de coprécipitation mise en œuvre à partir de :

- une solution aqueuse dans laquelle est dissout au moins un sel métallique d'un métal divalent M'', par exemple une solution aqueuse d'un sulfate métallique ($M''SO_4$),
- une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4), et
- une solution aqueuse de métasilicate de potassium ou une solution aqueuse de métagermanate de potassium, ou un mélange de ces deux solutions dans les proportions molaires *x''*/(1-*x''*).

La proportion molaire $(Six''Ge_{(1-x'')})/M''$ au cours de la préparation de ce gel précurseur est comprise dans l'intervalle [2/1,425 ; 1,6], et en particulier dans l'intervalle [2/1,3 ; 1,6].

La préparation de ce gel précurseur est réalisée en suivant le protocole suivant :

On mélange la solution comprenant au moins un sel métallique avec la solution d'acide sulfurique, on y ajoute ensuite la solution aqueuse de métasilicate de potassium et/ou de métagermanate de potassium ; le gel précurseur se forme instantanément.

La suspension obtenue comprenant le gel précurseur peut être soumise à une agitation à température ambiante (par exemple à 22,5°C) pendant 5 à 30 minutes puis être soumise à plusieurs cycles de lavage et de centrifugation ou être directement soumise à ces cycles de lavage et de centrifugation.

Le gel précurseur peut également être récupéré après centrifugation (par exemple entre 3000 et 15000 tours par minute, pendant 5 à 60 minutes) et élimination du surnageant (solution de sulfate de potassium) et lavage à l'eau déminéralisée (par exemple trois lavages et centrifugations successifs).

Le gel précurseur lavé et séparé de la solution comprenant du sulfate de potassium est ensuite soumis à un traitement solvothermal tel qu'obtenu à l'issue de la dernière centrifugation ou éventuellement après avoir été séché (par exemple dans une étuve ou encore par lyophilisation).

On ajoute ensuite audit gel précurseur au moins un hydroxyde de formule AOH de façon à ce que la proportion molaire A/M'' soit au moins égale à t/k.

On obtient ainsi une suspension de gel précurseur et d'hydroxyde AOH.

2/ - Traitement solvothermal dudit gel précurseur

Le gel précurseur tel que précédemment obtenu (après l'ajout de l'hydroxyde AOH) est soumis à un traitement solvothermal à une température comprise notamment entre 300°C et 600°C.

Dans une première variante, le traitement solvothermal du gel précurseur est réalisé dans un réacteur fermé.

Pour ce faire on place le gel précurseur dans un réacteur/autoclave que l'on place à l'intérieur d'un four ou d'une étuve, à une température de réaction prédéterminée (établie entre 300°C et 600°C), pendant toute la durée du traitement solvothermal.

Au préalable, on ajuste éventuellement le rapport liquide/solide à une valeur comprise entre 2 et 80, notamment entre 5 et 50 (la quantité de liquide étant exprimée en cm^3, et la quantité de solide, en grammes, et désignant la quantité de gel sec uniquement).

En particulier, il est préférable de placer le réacteur ou l'autoclave dans les conditions de température et de pression du traitement solvothermal moins de 6 heures, notamment moins de 3 heures, et plus particulièrement moins d'une heure, après avoir ajouté l'hydroxyde de formule AOH au gel précurseur.

Au cours du traitement hydrothermal, le gel précurseur acquiert progressivement une consistance gélatineuse. La composition obtenue à l'issue du traitement solvothermal présente une cristallinité observable en diffraction des rayons X, cette cristallinité augmentant avec la durée du traitement solvothermal et se traduisant sur les diffractogrammes correspondants par l'apparition rapide de raies caractéristiques qui s'affinent et s'intensifient rapidement au cours du traitement.

À l'issue de ce traitement solvothermal, on obtient une composition comprenant des particules minérales de mica synthétique conforme à la formule (III) en suspension dans une solution, en particulier une solution aqueuse. Au terme de ce traitement solvothermal, la composition contenue dans le réacteur est récupérée par centrifugation (entre 3000 et 15000 tours par minute, pendant 5 à 60 minutes) puis élimination du surnageant.

La composition comprenant des particules minérales récupérée après la dernière centrifugation peut ensuite être séchée :

- à l'étuve à une température comprise entre 60°C et 130°C, pendant 1 à 24 heures, ou encore,
- par lyophilisation, par exemple dans un lyophilisateur de type CHRIST ALPHA® 1-2 LD Plus, pendant 48 heures à 72 heures,
- ou encore par atomisation.

Dans une deuxième variante, le traitement solvothermal du gel précurseur est réalisé en continu.

Dans un procédé dans lequel le traitement solvothermal est réalisé en continu, on utilise un réacteur 15 de préparation de particules minérales d'un composé selon l'invention en continu (tel qu'illustré à la figure 3) comprenant :

- une première portion 11 de conduit dans laquelle on introduit une première solution 20 aqueuse comprenant le gel précurseur,
- une deuxième portion 12 de conduit dans laquelle on introduit une deuxième solution 21 aqueuse comprenant au moins un hydroxyde de formule AOH (KOH par exemple),
- une troisième portion 13 de conduit disposée après la première portion 11 de conduit et la deuxième portion 12 de conduit et se prolongeant jusqu'à une entrée 9 d'une enceinte 16 de réaction, la première portion 11 de conduit et la deuxième portion 12 de conduit se rejoignant en un point 17 à partir duquel commence la troisième portion 13 de conduit,
- un conduit 14 réactionnel s'étendant à partir de l'entrée 9 dans l'enceinte 16 de réaction, et après la troisième portion 13 de conduit.

Une pompe péristaltique 18 permet d'alimenter en continu sous pression la

première portion 11 de conduit avec la première solution 20 aqueuse contenue dans un réservoir 30 sous agitation. Une deuxième pompe péristaltique 19 permet d'alimenter en continu sous pression la deuxième portion 12 de conduit avec la deuxième solution 21 aqueuse contenue dans un réservoir 31 sous agitation.

Aux fins de contrôler la température au sein du conduit 14 réactionnel, l'enceinte 16 de réaction est un four comprenant un manchon chauffant comprenant des résistances en matériau céramique. Le conduit 14 réactionnel est en forme générale de serpentin enroulé en de multiples spires à l'intérieur du manchon chauffant, jusqu'à sortir de cette dernière par une sortie 8 constituant la sortie de l'enceinte 16 de réaction.

Le mélange à l'intérieur de la troisième portion 13 de conduit est proche de la température ambiante. La troisième portion 13 de conduit est facultative, le point 17 et l'entrée 9 pouvant être confondus. Dans le mode de réalisation tel que représenté en figure 3 la troisième portion 13 de conduit présente par exemple une longueur comprise entre 10 cm et 20 cm.

Le temps de séjour total dans le dispositif pour préparer des particules synthétiques minérales par un procédé selon l'invention est inférieur à 30 minutes, et en particulier inférieur à 15 minutes voire de moins de 5 minutes ou de l'ordre d'une minute.

En outre, il est possible d'introduire d'autres solutions et notamment d'ajuster la quantité de solvant à différents niveaux du dispositif par exemple à l'aide d'entrées 4, 5 situées avant la zone de traitement solvothermal, l'entrée 4 étant située avant le point 17, l'entrée 6 étant située au niveau de la zone de traitement solvothermal, l'entrée 7 étant située après la sortie de la zone de traitement solvothermal et avant la sortie de la suspension obtenue.

Un régulateur 2 de pression est disposé en aval de l'enceinte 16 de réaction en liaison avec une cinquième portion 10 de conduit s'étendant de la sortie 8 du conduit 14 réactionnel et de l'enceinte 16 de réaction jusqu'à un récipient 25 dans lequel on récupère une suspension comprenant les particules minérales obtenues.

La fermeture d'une vanne 32 interposée sur la cinquième portion 10 de conduit permet de faire circuler la suspension obtenue à la sortie 8 du conduit 14 réactionnel dans un circuit 33 dérivé permettant de faire passer cette suspension à travers un fritté poreux 34 adapté pour retenir les particules et permettre leur récupération. Le fritté poreux 34 est plongé dans un bac à glace 35 permettant de refroidir la suspension sortant du réacteur. Dans ce cas, des vannes 36 et 37 disposées sur le circuit 33 dérivé sont ouvertes. Le fritté poreux 34 est choisi de façon à retenir les particules minérales synthétisées en les séparant du milieu liquide qui les transporte. Le fritté est par

exemple réalisé en inox 316L, avec une taille de porosité de 50 µm. Lorsque le fritté 34 poreux est colmaté par des particules minérales, il suffit d'ouvrir la vanne 32 et de fermer les vannes 36 et 37, pour récupérer directement la suspension dans le récipient 25, cette suspension étant refroidie en passant par le bac à glace 35, puis lavée et centrifugée plusieurs fois pour récupérer les particules minérales qui peuvent être ensuite séchées, par exemple à l'étuve. Dans une autre variante (non représentée), il est bien sûr également possible de prévoir plusieurs frittés en parallèle, ce qui permet de diriger la suspension obtenue à la sortie du conduit 14 réactionnel vers un autre fritté dès que le précédent est colmaté par les particules minérales.

En variante, dans le cas où on prépare initialement une solution comprenant le gel précurseur et l'hydroxyde AOH, une même et unique portion de conduit remplace la première portion 11 de conduit et la deuxième portion 12 de conduit. Dans une autre variante, il est également possible que le réservoir 30 contienne une solution comprenant le gel précurseur et que le réservoir 31 contienne l'hydroxyde AOH.

Dans chaque cas, il est important de contrôler la dilution du gel précurseur introduit dans chaque portion de conduit et dans le conduit 14 réactionnel de façon à permettre une circulation en continu du milieu réactionnel dans le conduit 14 réactionnel, et dans l'ensemble des conduits d'amenée de ladite composition de gel précurseur jusqu'à l'entrée 9 de l'enceinte 16 de réaction. La concentration en gel précurseur dans ladite composition de gel précurseur introduite à l'entrée de l'enceinte 16 de réaction est avantageusement comprise entre 10^{-3} mol/L et plusieurs mol/L, par exemple de l'ordre de 0,01 mol/L. Cette concentration est beaucoup plus faible que les concentrations utilisées dans les procédés de préparation de particules synthétiques minérales telles que des phyllosilicates de l'état de la technique.

Le traitement solvothermal réalisé dans le conduit 14 réactionnel est un traitement solvothermal qui peut en particulier être réalisé dans des conditions supercritiques ou sous-critiques, et en particulier sous-critiques homogènes. Ainsi, on peut choisir la température et la pression auxquelles on réalise ce traitement solvothermal de façon à ce que la composition de gel précurseur introduite à l'entrée du réacteur, et en particulier le (ou les) solvant(s) qu'elle comprend, se trouve(nt) dans des conditions supercritiques ou dans des conditions sous-critiques homogènes, c'est-à-dire au-dessus de la courbe d'équilibre liquide-gaz du solvant, et de façon à ce que le solvant se présente à l'état liquide et non sous la forme d'un mélange liquide-gaz, ni de gaz seul.

À l'issue de ce traitement solvothermal, on obtient une suspension comprenant des particules minérales en solution, notamment en solution aqueuse. Au terme de ce traitement solvothermal, la suspension obtenue est récupérée par filtration, par

exemple à l'aide d'un fritté en céramique, ou encore par centrifugation (entre 3000 et 15000 tours par minute, pendant 5 à 60 minutes) puis élimination du surnageant.

La composition comprenant des particules minérales récupérée peut éventuellement être lavée avec de l'eau, en particulier avec de l'eau distillée ou osmosée, en effectuant par exemple un ou deux cycles de lavage/centrifugation.

La composition comprenant des particules minérales récupérée après la dernière centrifugation peut ensuite être séchée :

- à l'étuve à une température comprise entre 60°C et 130°C, pendant 1 à 24 heures, ou encore,
- par lyophilisation, par exemple dans un lyophilisateur de type CHRIST ALPHA® 1-2 LD Plus, pendant 48 heures à 72 heures,
- par irradiation de micro-ondes,
- par atomisation,

ou encore par toute autre technique de séchage de poudre.

La composition de particules minérales (b) issue d'un procédé solvothermal, avantageusement choisi parmi ceux décrits ci-dessus pour chacune des 3 variantes (talc, kaolinite, mica), peut être utilisée sous forme de suspension aqueuse directement issue du procédé solvothermal, avec éventuellement l'ajout d'un ou de plusieurs co-solvants. Les particules minérales peuvent aussi être dispersées dans un solvant organique, après séchage de la phase aqueuse, en vue de leur utilisation dans le procédé de l'invention. Parmi les solvants organiques utilisables, on peut mentionner des alcools ou des polyols, comme par exemple du méthanol, de l'éthanol, du glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Avantageusement, la composition de particules minérales (b) est sous forme d'une suspension aqueuse ou une suspension hydro-organique comprenant comme solvant un mélange d'eau et d'un ou plusieurs co-solvants tels que des alcools ou des polyols, comme par exemple du méthanol, de l'éthanol, du glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Encore plus avantageusement, la composition de particules minérales (b) utilisable dans le procédé de l'invention est une suspension aqueuse.

Molécule organique chargée photoluminescente

Selon l'invention, on entend par molécule photoluminescente une molécule qui absorbe dans le domaine ultraviolet, soit à une longueur d'onde allant de 200 à 380 nm, ou dans le visible (soit à une longueur d'onde comprise entre 380 et 780 nm), et ré-émet l'énergie absorbée sous forme lumineuse.

On peut utiliser des mélanges de molécules chargées photoluminescentes.

Les molécules photoluminescentes de l'invention présentent avantageusement un caractère planaire, c'est-à-dire qu'une partie au moins de ces molécules est plane ou sensiblement plane.

Par sensiblement plane on entend toute molécule (ou fragment de molécule) pour laquelle la déviation d'un ou de plusieurs atomes est inférieure à 15 picomètres par rapport au plan moyen, cette déviation pouvant être mesurée par diffraction des rayons X (mesure réalisée sur un monocristal) ou par suite d'une modélisation moléculaire dans le cas où l'obtention d'un monocristal de ladite molécule n'a pu être possible, au moyen des logiciels i) Accelrys (Discovery Studio Modeling Environment, Release 4.0, San Diego: Accelrys Software Inc., 2013) et ii) Discovery Studio Visualizer 4.0 (DSV).

Par molécule comportant une partie plane, on entend une molécule dont au moins 4 atomes reliés entre eux sont placés dans le même plan.

Par molécule comportant une partie plane, on entend avantageusement une molécule dont au moins 4 atomes forment une structure comportant au moins deux liaisons multiples conjuguées.

Par liaisons multiples on entend des liaisons choisies parmi les liaisons doubles (par exemple C=C ou N=N) et les liaisons triples.

Selon un mode de réalisation, la molécule comportant une partie plane comprend au moins 5 atomes qui forment une structure comportant au moins deux liaisons multiples conjuguées et au moins un atome porteur d'un doublet d'électrons.

Selon un mode de réalisation, la molécule comportant une partie plane comprend au moins 6 atomes qui forment un cycle aromatique.

Les molécules de type polycyclique aromatique forment un système Π conjugué et sont planes. Les molécules hétérocycliques aromatiques conjuguées présentent généralement une structure sensiblement plane.

Par molécule chargée on entend :

i) toute molécule (ou fragment de molécule) porteuse d'au moins une fonction ionisable ou ionisée
   - sous la forme d'un sel avec un métal choisi de préférence parmi les métaux alcalins, alcalino-terreux, les métaux de transition et les terres rares ou leurs mélanges, ou
   - sous la forme d'un sel organique tels que les sels d'acides carboxyliques ou d'acides sulfoniques ;

Ainsi que

ii) toute molécule (ou fragment de molécule) porteuse d'au moins un hétéroatome (N, P, S, O) ionisé, comme par exemple la berbérine ou le bleu de méthylène,

iii) toute molécule porteuse d'une ou plusieurs fonctions ionisables ou ionisées et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes ionisé(s).

Par fonction ionisable on entend une fonction acide carboxylique, acide phosphonique, une fonction C-SO_3H, ainsi que les phénols. Le fragment chargé de la molécule peut éventuellement être distinct du fragment chromophore de ladite molécule.

Parmi les molécules photoluminescentes utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer :

La Rhodamine B ou chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium - ou toute autre forme de Rhodamine B comme par exemple le perchlorate de Rhodamine B -, le bromure d'éthydium ou bromure de 3,8-diamino-1-éthyl-6-phénylphénanthridinium, l'iodure de propidium ou di-iodure de 3,8-diamino-5-[3-(diéthylméthylammonio)propyl]-6-phénylphénantridinium, le composé fluorescent brightener 220 (CAS 16470-24-9/49549-42-5), le composé fluorescent brightener 251 (CAS 16324-27-9), le composé fluorescent brightener 351 (CAS 27344-41-8), le chlorure de 1,1'-diéthyl-2,2'-cyanine (CAS : 2402-42-8), l'iodure de 1,1'-diéthyl-2,2'-dicarbocyanine (CAS : 14187-31-6).

La solution d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente utilisable dans le procédé de l'invention peut consister en une solution d'une molécule organique chargée photoluminescente seule, ou d'un mélange de molécules photoluminescentes dans un solvant.

La molécule organique photoluminescente utilisable dans la présente invention est chargée, et la fonction ionique ou ionisable de ladite molécule peut être de nature cationique ou anionique.

Chaque molécule photoluminescente est choisie en fonction du résultat désiré, en termes de composition chimique de la composition de phyllosilicate photoluminescente et en particulier du type de photoluminescence attendue.

On peut également utiliser des mélanges de molécules chargées photoluminescentes et de molécules chargées colorées dans le domaine visible.

Lorsque l'on utilise un mélange de molécules photoluminescentes et de molécules colorées dans le domaine visible, avantageusement, la ou les molécules colorées sont chargées et planes ou sensiblement planes.

Parmi les molécules colorées visibles utilisables de façon optionnelle dans le procédé de l'invention, on peut citer :

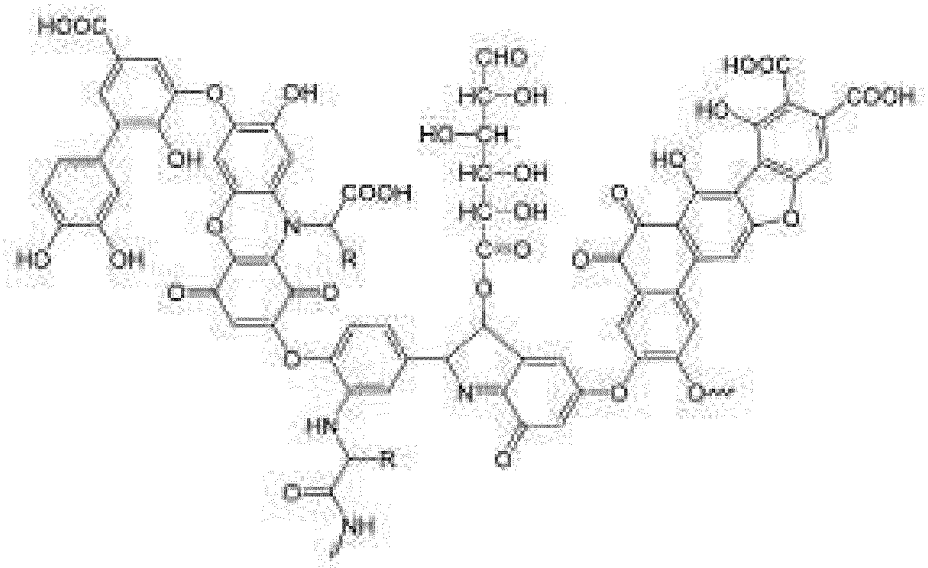
Les anthocyanes : les anthocyanes font partie de la famille des polyphénols et sont responsables de la coloration des feuilles, tiges et racines de nombreuses espèces végétales comme par exemple dans le cas de la couleur violette des raisins rouges. On peut citer parmi les anthocyanes : la pélargonidine, la cyanidine, la péonidine, la delphinidine, la pétunidine, la malvidine, l'apigénidine, la lutéolidine, la tricétinidine, la 6-hydroxypélargonidine, la 6-hydroxy cyanidine, la 6-hydroxy delphinidine, l'europinidine, la rosinidine, la capensinidine, la pulchéllidine, l'hirsutidine, la 5-méthylcyanidine, la fisétinidine.

Ces composés anthocyanes peuvent être mis en œuvre sous forme simple ou sous forme d'hétérosides qui sont la forme la plus fréquemment rencontrée dans la nature.

On peut aussi citer parmi les molécules colorées visibles utilisables dans le procédé de l'invention les mélanines (telles que eumélanine et phéomélanine) comme par exemple celles présentes dans l'encre de certains céphalopodes tels que la seiche et les dérivés de mélanine, y compris les analogues synthétiques.

On peut encore citer les acides humiques qui sont des dérivés de polyphénols porteurs de fonctions acide carboxylique ionisables, et ionisées à certains pH. Ce sont des polymères à haut poids moléculaire, chargés négativement, résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques et liés à des acides aminés, à des peptides, et à des polysaccharides.

Un exemple de structure de type acide humique est illustré ci-dessous :



On peut également citer parmi les molécules colorées visibles utilisables dans le procédé de l'invention : le bleu de méthylène ou chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazine-5-ylium, le cristal violet ou chlorure de tris(4-(dimethylamino)phenyl)methylium, le rouge congo ou acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique, les porphyrines, notamment la porphine, l'éosine Y ou

acide bromofluorescéique, l'éosine B ou rouge impérial, l'orange thiazole ou *p*-tosylate de 1-méthyl-4-[(3-methyl-2(3*H*)-benzothiazolylidène)méthyl]quinolinium, l'Acid black 1 (CAS 1064-48-8) et l'Acid black 2 (CAS 8005-03-6), le noir ériochrome T ou (4Z)-4-[(1-hydroxynaphthalén-2-yl- hydrazinylidène]-7-nitro-3-oxo Y-naphtalène-1-sulfonate de sodium, le bleu patenté V (CAS 20262-76-4 et 3536-49-0).

Selon une variante de l'invention, on peut prévoir d'utiliser comme molécule organique chargée colorée, un extrait, en particulier un extrait aqueux d'une fraction végétale colorée, comme par exemple un extrait aqueux de fruits tel que le raisin, le sureau, la grenade, l'açaï, un extrait aqueux de pétales de fleurs comme par exemple les pavots, les mauves ou les pivoines, un extrait aqueux de légumes comme la betterave, un extrait aqueux d'une fraction animale colorée, comme par exemple un extrait de cochenille..., un produit dérivé de ces extraits végétaux et animaux, comme par exemple du vin qui est issu du jus de raisin par fermentation alcoolique.

La solution (a) d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente utilisable dans le procédé de l'invention peut être une solution aqueuse, une solution organique ou une solution hydro-organique. Parmi les solvants organiques utilisables, on peut citer le méthanol, l'éthanol, le glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Avantageusement, la solution d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente utilisable dans le procédé de l'invention est une solution aqueuse ou une solution hydro-organique comprenant comme solvant un mélange d'eau et d'un ou plusieurs co-solvants tels que des alcools ou des polyols, comme par exemple du méthanol, de l'éthanol, du glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Encore plus avantageusement, la solution d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente utilisable dans le procédé de l'invention est une solution aqueuse.

<u>Préparation de la composition de nanoparticules photoluminescentes</u>

Le procédé de l'invention comprend la mise en contact, dans un milieu solvant monophasique, d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente et de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 μm.

Selon l'invention, on entend par « milieu solvant monophasique » un solvant ou un mélange de solvants miscibles entre eux. De tels solvants ne forment qu'une seule

phase et ne se séparent pas après être restés sans agitation. La miscibilité est évaluée à la température ambiante.

Avantageusement, on choisit un solvant ou un mélange de solvants dans lesquels la molécule organique chargée photoluminescente est soluble et dans lequel les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant sont dispersibles.

Avantageusement, on choisit comme solvant un mélange d'eau et d'un ou plusieurs co-solvants tels que des alcools ou des polyols, comme par exemple du méthanol, de l'éthanol, du glycérol, des cétones comme la propanone ou la 2-butanone.

Encore plus avantageusement, le solvant utilisé dans le procédé de l'invention est de l'eau.

Selon un premier mode de réalisation, les deux composants : la molécule organique chargée photoluminescente et les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant, sont introduits sous forme de poudre dans un milieu solvant monophasique et dispersés sous agitation.

Selon un second mode de réalisation, la molécule organique chargée photoluminescente est mise en œuvre sous forme d'une solution (a) dans au moins un solvant, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant sont introduites sous forme de poudre dans la solution (a). On disperse les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant dans la solution (a) sous agitation.

Selon un troisième mode de réalisation, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant sont mises en œuvre sous forme de dispersion (b) dans au moins un solvant et la molécule organique chargée photoluminescente est introduite sous forme de poudre dans la dispersion (b).

Selon un quatrième mode de réalisation, qui est le mode de réalisation préféré, la molécule organique chargée photoluminescente est fournie sous forme d'une solution (a) dans au moins un solvant, les nanoparticules de phyllosilicate non gonflant sont fournies sous forme d'une suspension (b) dans au moins un solvant, puis la solution (a) et la suspension (b) sont mises en contact.

Dans un procédé selon l'invention, la durée de l'étape (iii) pendant laquelle on met en contact la composition (b) comprenant des particules minérales phyllosilicatées avec la solution (a) comprenant au moins un composé organique photoluminescent chargé, la concentration de chaque composé organique photoluminescent chargé dans la solution photoluminescente (a) et la température à laquelle a lieu cette étape, sont adaptées pour permettre une fixation du composé organique photoluminescent chargé

sur les nanoparticules phyllosilicatées et donc une photoluminescence de la composition de nanoparticules phyllosilicatées.

Avantageusement et selon l'invention, la durée pendant laquelle on met en contact ladite composition de nanoparticules phyllosilicatées (b) avec la solution photoluminescente (a) est suffisante pour permettre l'obtention de particules phyllosilicatées photoluminescentes. Une durée de quelques secondes peut être suffisante dans certains cas pour obtenir une bonne photoluminescence, notamment à une température suffisante et en présence d'une concentration en composé photoluminescent suffisante et éventuellement en soumettant le mélange comprenant la solution photoluminescente (a) et la composition de nanoparticules phyllosilicatées (b) aux ultrasons. Avantageusement et selon l'invention, la durée pendant laquelle on met en contact la composition de nanoparticules phyllosilicatées (b) avec une solution photoluminescente (a), est supérieure à 2 secondes, notamment comprise entre 2 secondes et 7 jours, en particulier entre 2 secondes et 24 heures, par exemple entre 5 minutes et 1 heure.

Avantageusement, la concentration de la molécule organique photoluminescente chargée présente dans la solution photoluminescente (a) est choisie en tenant compte notamment de la température, de la durée de mise en contact avec la composition de nanoparticules de phyllosilicate (b), de la nature de la composition de nanoparticules de phyllosilicate (b) et de la nature de la ou des molécule(s) organique(s) photoluminescente(s) chargée(s) utilisée(s), ladite concentration étant choisie de façon à être suffisante pour permettre l'obtention de particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes. Pour la mise en œuvre du procédé de l'invention, on utilise avantageusement une solution (a) d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente de concentration allant de 0,1 mmol/L à 0,1 mol/L.

L'étape d'adsorption de composé photoluminescent peut être réalisée à toute température à laquelle la solution photoluminescente est à l'état liquide et permettant l'obtention de particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes. Avantageusement et selon l'invention, cette étape a lieu à une température comprise entre 5°C et 100°C. La mise en contact qui a lieu dans cette étape d'un procédé selon l'invention peut par exemple être opérée à température ambiante (20°C à 25°C) ou encore à une température légèrement supérieure à la température ambiante, notamment entre 30°C et 90°C et par exemple entre 40°C et 70°C, en fonction de la nature de la ou des molécule(s) organique(s) photoluminescente(s) chargée(s) utilisée(s) et des particules minérales phyllosilicatées, ainsi que de la nuance et l'intensité de la photoluminescence souhaitée.

L'étape d'adsorption de composé photoluminescent peut être réalisée en agitant ou non la solution photoluminescente (a) dans laquelle est ajoutée la composition de particules minérales phyllosilicatées (b). Il est par exemple possible de n'agiter que quelques instants manuellement (par exemple à l'aide d'une tige métallique) la solution photoluminescente au moment de l'ajout de la composition de particules minérales phyllosilicatées (b) à la solution photoluminescente (a), puis de la laisser au repos le reste de l'étape d'adsorption. Avantageusement et selon l'invention, on met en contact ladite composition de particules minérales phyllosilicatées (b) comprenant des particules minérales phyllosilicatées avec la solution photoluminescente (a) sous agitation, par exemple sous agitation magnétique à l'aide d'un agitateur magnétique. Par exemple, une vitesse d'agitation lente est généralement suffisante pour permettre une mise en contact entre la (ou les) molécule(s) organique(s) photoluminescente(s) chargée(s) et la composition de particules minérales phyllosilicatées (b) permettant l'obtention de particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes.

À l'issue de cette étape (iii) du procédé selon l'invention, la composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes peut être récupérée par élimination de la phase liquide qui peut contenir ou non des molécules photoluminescentes. La phase liquide peut par exemple être éliminée après décantation naturelle de la composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes et élimination de la solution surnageante ou encore par centrifugation de la suspension comprenant la composition photoluminescente obtenue. La composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes récupérée peut ensuite être rincée de manière à éliminer les agents photoluminescents ou autres composants non adsorbés sur des particules minérales phyllosilicatées. La composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes récupérée peut également être conservée et utilisée sans être rincée. Ainsi, avantageusement, dans un procédé selon l'invention, consécutivement à l'étape d'adsorption de composé photoluminescent, on rince les particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes obtenues à l'aide d'une solution aqueuse sensiblement dénuée de composé organique photoluminescent chargé.

À l'issue de cette étape (iii) d'adsorption de composé photoluminescent selon l'invention, la composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes peut être conservée ou utilisée en l'état, sous forme de gel ou de suspension aqueuse ou organique ou hydro-organique, ou encore être séchée de manière à éliminer, au moins en partie, le solvant, notamment l'eau, encore présent. Avantageusement et selon l'invention, on sèche les particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes obtenues après les étapes (i) à (iii) du procédé de

l'invention, et avant ou après un éventuel rinçage. Ce séchage peut être effectué par tout moyen de séchage permettant l'élimination de ce solvant, notamment de cette solution aqueuse. Le séchage peut par exemple être opéré directement dans une étuve (par exemple à une température de l'ordre de 100°C), par atomisation, par séchage par irradiation aux micro-ondes ou encore par lyophilisation. Avantageusement, on sèche la composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes à une température comprise entre 60°C et 200°C.

En outre, il est possible de réitérer au moins une fois l'étape (iii) d'adsorption au cours de laquelle la composition de particules minérales phyllosilicatées (b) est mise en contact avec la solution photoluminescente (a), soit avec la même solution photoluminescente, soit avec une solution photoluminescente comprenant un composé organique photoluminescent différent. De cette façon, il est possible de modifier ou de nuancer de façon plus ou moins importante la photoluminescence d'une telle composition de manière à obtenir la photoluminescence voulue.

Avantageusement, les nanoparticules hybrides de l'invention présentent un ratio molécule organique photoluminescente/phyllosilicate allant de 0,001 % de carbone à 10 % de carbone, de préférence de 0,01 % de carbone à 5 % de carbone en masse de carbone rapportée à la masse de composé phyllosilicate.

Quand la molécule photoluminescente émet dans le visible sous un éclairage en lumière ultra-violette, la photoluminescence d'une composition comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes obtenue par un procédé selon l'invention peut être visible à l'œil nu.

Une composition selon l'invention présente une stabilité chimique importante. En outre, de telles compositions peuvent présenter divers mécanismes de photoluminescences (fluorescence, phosphorescence), selon la nature chimique des composés organiques photoluminescents fixés aux particules minérales phyllosilicatées. Des compositions comprenant des particules minérales phyllosilicatées photoluminescentes, selon l'invention, peuvent être plus ou moins photoluminescentes, plus ou moins claires ou foncées et plus ou moins intenses.

Extraction de composés photoluminescents

La capacité des nanoparticules de phyllosilicates à fixer de façon irréversible des molécules organiques photoluminescentes chargées peut également être utilisée pour extraire d'un milieu des composés photoluminescents, notamment des composés toxiques. Par exemple, des composés photoluminescents tels que le bromure d'éthydium ou l'iodure de propidium sont fréquemment utilisés en biologie comme marqueurs d'ADN. Lorsque de tels composés sont dispersés dans un environnement :

plan de travail, matériel de laboratoire, peau, muqueuse, il est souhaitable de les collecter en évitant une contamination plus importante. On peut alors utiliser une dispersion aqueuse de nanoparticules de phyllosilicates, que l'on met en contact avec l'environnement contaminé. Les composés organiques chargés ayant une affinité pour les phyllosilicates non gonflants, ceux-ci les fixent de façon irréversible. Le caractère solide des nanoparticules permet une élimination plus facile, plus efficace, dans de meilleures conditions de sécurité, de ces composés organiques.

Les nanoparticules peuvent également être utilisées pour le traitement d'effluents aqueux chargés de composés photoluminescents, comme par exemple des effluents des industries chimiques, des industries textiles, des industries du cuir.Dans le cas où un individu ou un animal aurait absorbé un composé organique chargé photoluminescent, notamment toxique, l'absorption par cet individu ou cet animal d'une dispersion aqueuse de nanoparticules de phyllosilicates peut permettre de neutraliser in vivo ces molécules toxiques.

Parmi les molécules organiques chargées concernées par cette application, on peut citer notamment : le bromure d'éthydium, l'iodure de propidium.

Figures :

Figure 1 : La figure 1 représente les diffractogrammes de rayons X d'un talc nanométrique (....) et d'un produit hybride préparé suivant le protocole de l'exemple 1, avec deux quantités différentes de Rhodamine B : ----- = 0,6 mg de Rhodamine B ; trait plein = 12 mg de Rhodamine B. Le pourcentage d'intensité (%) est représenté en ordonnées en fonction de la distance, exprimée en Angstrom, en abscisses.

Figure 2 : La figure 2 représente la granulométrie du talc nanométrique (échantillon 1 - ■) et celles obtenues après l'ajout de Rhodamine B en différentes quantités (échantillon 2 - ▲: 0,6mg RhB; échantillon 3 - ● : 12mg RhB). La granulométrie (en nm) figure en ordonnées en fonction des numéros d'échantillons en abscisses.

Figure 3 : Vue schématique d'un dispositif permettant de mettre en œuvre un procédé de préparation d'un phyllosilicate de synthèse dans lequel le traitement solvothermal est réalisé en continu.

Partie expérimentale :

I- Matériel et méthodes

I.A. Matériel

- Rhodamine B : disponible commercialement auprès de la société Aldrich sous la référence R6626-25G

- Talc naturel : il provient de la carrière de Trimouns, proche de Luzenac, dans les Pyrénées ariégeoises (France). Il a été ramassé manuellement, par sélection sur place de la meilleure qualité possible de minerai, du point de vue de la pureté minéralogique (≥ 99 % de talc).

- Talc nanométrique de synthèse : il a été fabriqué suivant le protocole décrit à l'exemple 1 de la demande WO2013/004979.

- Kaolinite nanométrique de synthèse :

On prépare une solution de nitrate d'aluminium avec 37,51g (0,1 mole) de nitrate d'aluminium nonahydrate dans 200 mL d'eau pure.

On prépare également une solution de métasilicate de potassium à partir de 29,67g d'une solution aqueuse de métasilicate de potassium (K_2SiO_3) présentant un extrait sec de 52 % (soit 0,1 mole de métasilicate de potassium), de 100 mL de potasse (KOH) à 1 M et de 200 mL d'eau pure.

La première solution de nitrate d'aluminium est ajoutée sous agitation à la solution de métasilicate de potassium et un précipité blanc se forme instantanément.

On agite la suspension obtenue pendant 5 minutes. On réalise ensuite trois cycles de lavage avec de l'eau distillée et de centrifugation à 8000 tr/min pendant 10 minutes à chaque nouvelle centrifugation. Ces lavages successifs avec élimination de la solution surnageante après chaque centrifugation permettent d'éliminer le nitrate de potassium formé au cours de la réaction de précipitation du gel précurseur. On soumet ensuite le gel précurseur placé dans un réacteur en titane clos disposé dans un four à un traitement hydrothermal à une température de 300 °C pendant 24 heures sous la pression de vapeur saturante de l'eau dans le réacteur. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, le réacteur est ouvert et la suspension obtenue est centrifugée. Après centrifugation, on récupère une composition comprenant des particules de composé de formule $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. La composition de particules récupérées après centrifugation est séchée à l'étuve (120 °C, 12 heures) puis broyée au mortier. La composition obtenue se présente sous la forme d'une poudre de couleur blanche.

Le diffractogramme des rayons X de cette composition présente les raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance de 7,15 Å ;
- un plan (020) situé à une distance de 4,46 Å ;
- un plan (110) situé à une distance de 4,37 Å ;
- un plan (111) situé à une distance de 4,16 Å ;
- un plan (021) situé à une distance de 3,80 Å ;
- un plan (002) situé à une distance de 3,56 Å ;

- un plan (130) et un plan (201) situés à une distance de 2,56 Å ;
- un plan (131) et un plan (200) situés à une distance de 2,50 Å ;
- un plan (202) et un plan (131) situés à une distance de 2,33 Å ;
- un plan (060), un plan (331) et un plan (331) situés à une distance de 1,49 Å.

Le spectre en moyen infrarouge de la composition de kaolinite synthétique obtenue présente quatre bandes de vibration à 3620 cm^{-1}, à 3651 cm^{-1}, à 3667 cm^{-1} et à 3693 cm^{-1} représentatives des vibrations d'élongation des groupements hydroxyle (-OH) de la kaolinite synthétique.

- Mica nanométrique de synthèse :

On prépare 300 mL d'une solution aqueuse de sulfate de magnésium (33,27 g soit 0,135 mole) et d'acide sulfurique (120 g d'une solution à 0,5 M).

On prépare ensuite une solution de métasilicate de potassium en diluant 59,35 g (soit 0,2 mole) d'une solution aqueuse de métasilicate de potassium (K_2SiO_3) à 52 % d'extrait sec dans 150 mL d'eau déminéralisée. Cette solution de métasilicate de potassium est ajoutée à la solution précédente et un précipité blanc se forme instantanément.

On agite la suspension obtenue pendant 5 minutes. On réalise ensuite trois cycles de lavage avec de l'eau distillée et de centrifugation à 8000 tours/min pendant 10 minutes à chaque nouvelle centrifugation. Ces lavages successifs avec élimination de la solution surnageante après chaque centrifugation permettent d'éliminer le sulfate de potassium formé au cours de la réaction de précipitation du gel précurseur. Enfin, le précipité blanc récupéré est mis en suspension dans de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume final de 500 mL et soumis aux ultrasons sous agitation magnétique pendant 10 minutes jusqu'à obtention d'une suspension homogène, de couleur blanche, de gel précurseur.

On ajoute ensuite au gel précurseur 988 mg de potasse KOH hydratée (contenant 85 % de potasse et 15 % d'eau, soit 0,015 mole de potasse pure ajoutée) préalablement diluée dans 30 mL d'eau déminéralisée, et on agite magnétiquement la suspension obtenue pendant 5 minutes à la température ambiante (22,5°C).

On soumet ensuite le gel précurseur placé dans un réacteur en titane clos disposé dans un four à un traitement hydrothermal à une température de 300°C pendant 24 heures sous la pression de vapeur saturante de l'eau dans le réacteur.

Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, le réacteur est ouvert et la suspension obtenue est centrifugée. Après centrifugation, on récupère une composition comprenant au moins 80 % en poids de particules de composé de formule $K_{0,3}\,Si_4\,Mg_{2,7}\,O_{10}\,(OH)_2$.

La composition de particules récupérées après centrifugation est séchée à l'étuve pendant 12 heures à 120°C puis broyée dans un mortier. La composition obtenue se présente sous la forme d'une poudre de couleur blanche.

Le diffractogramme des rayons X de la composition de particules de composé de formule $K_{0,3}$ Si_4 $Mg_{2,7}$ O_{10} $(OH)_2$, ainsi obtenue présente les raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance de 10,15 Å ;
- un plan (002) situé à une distance de 5,03 Å ;
- un plan (020) situé à une distance de 4,53 Å ;
- des plans (003) et (022) situés à une distance de 3,34 Å ;
- un plan (131) situé à une distance de 2,60 Å ;
- un plan (005) situé à une distance de 2,01 Å ;
- un plan (060) situé à une distance de 1,52 Å.

On soumet ensuite la composition à un traitement thermique anhydre à 550°C dans un four pendant 5 heures. La composition obtenue après le traitement thermique anhydre reste blanche.

Le diffractogramme des rayons X de la composition de particules de composé de formule $K_{0,3}$ Si_4 $Mg_{2,7}$ O_{10} $(OH)_2$ obtenue après un traitement thermique anhydre à 550°C présente, après le traitement thermique anhydre, les raies de diffraction caractéristiques suivantes :

- un plan (001) situé à une distance de 10,24 Å ;
- un plan (002) situé à une distance de 5,02 Å ;
- un plan (020) situé à une distance de 4,56 Å ;
- des plans (003) et (022) situés à une distance de 3,37 Å ;
- un plan $(13\bar{1})$ situé à une distance de 2,60 Å ;
- un plan (005) situé à une distance de 2,02 Å ;
- un plan (060) situé à une distance de 1,52 Å.

I.B. Méthodes

I.B.1. Synthèses

Exemple 1 : Synthèse de la composition de nanomatériau hybride à base de talc de synthèse et de Rhodamine B :

Une solution aqueuse de Rhodamine B dosée à 1 mg/mL est préparée. Un aliquot de cette solution (600 µL, soit 0,6 mg de Rhodamine B) est ajouté à température ambiante à une suspension de 1 g de nanotalc dans 100 mL d'eau pure. La suspension rose est agitée sous sonication pendant 5 min puis centrifugée à 14000 tr/min pendant 20 min. On note que le surnageant est incolore ce qui traduit

l'adsorption totale du composé photoluminescent sur le minéral. Le culot est constitué d'une pâte de couleur rose présentant une forte photoluminescence sous irradiation UV (365 nm). Cette pâte peut être séchée sous étuve (60°C pdt 12h) ou par lyophylisation ou toute autre technique de séchage.

Exemple 2 : Synthèse de la composition de nanomatériau hybride à base de kaolinite de synthèse et de Rhodamine B :

On a appliqué le même protocole qu'à l'exemple 1, en utilisant la kaolinite de synthèse dont la préparation est détaillée ci-dessus.

Exemple 3 : Synthèse de la composition de nanomatériau hybride à base de mica de synthèse et de Rhodamine B :

On a appliqué le même protocole qu'à l'exemple 1, en utilisant le mica de synthèse dont la préparation est détaillée ci-dessus.

I.B.2. Tests

Caractérisation – test n°1 : Test d'adsorption :

a) Protocole général

Afin de mettre en évidence le fort pouvoir adsorbant des minéraux de synthèse ainsi que le mode d'interaction des molécules organiques avec le talc, différents tests d'adsorption ont été réalisés. Dans un bécher, on mélange un minéral sous forme d'une suspension aqueuse avec un composé photoluminescent préalablement dissous dans l'eau ou un solvant. On peut ajouter de l'eau pour que le mélange soit suffisamment liquide. Le tout est ensuite agité et passé sous ultrasons jusqu'à ce que le mélange soit homogène et sans agglomérat visible. L'ultime étape consiste à centrifuger le mélange à 9000 tr/min pendant environ 20 minutes. A l'issue de cela, le minéral se retrouve plaqué au fond du pot surmonté du surnageant. De ce fait, si le minéral a totalement adsorbé le composé photoluminescent, il se trouve photoluminescent au fond du pot et on ne détecte pas de molécule photoluminescente dans le surnageant. Au contraire, s'il n'a pas adsorbé le composé photoluminescent, le minéral garde sa couleur initiale et le surnageant contient la molécule photoluminescente. Si à la fin de cette première centrifugation les molécules photoluminescentes sont présentes à la fois dans le surnageant et dans le minéral, cela signifie que le minéral n'a pas adsorbé la totalité du composé photoluminescent. Le surnageant est alors remplacé par de l'eau dans le pot pour une seconde centrifugation. Cette opération permet de voir si l'adsorption est forte ou si le minéral rejette le

matériau photoluminescent (leaching). Cette étape de remise en centrifugation est réalisée autant de fois que nécessaire.

b) Test de comparaison du pouvoir adsorbant du talc naturel et synthétique

Tout d'abord, des tests d'adsorption ont été réalisés pour comparer le pouvoir adsorbant du talc de synthèse avec celui du talc naturel vis-à-vis de la Rhodamine B (rose, photoluminescent dans le domaine orange). Cette dernière a été mise en contact avec du talc synthétique ou du talc naturel dans un même rapport « quantité de composé photoluminescent/quantité de minéral » pour une meilleure comparaison des résultats. A l'issue de la centrifugation, la photoluminescence des minéraux et du surnageant sont comparées pour évaluer le pouvoir adsorbant du minéral.

Différents tests ayant été réalisés avec des colorants non chargés (β-carotène, curcumine, non rapportés ici) ont montrés des résultats négatifs dans le test d'adsorption sur le talc de synthèse.

c) Test d'influence de la lamellarité sur la capacité d'adsorption

Différents tests d'adsorption ont été réalisés afin d'évaluer le rôle de la lamellarité des minéraux dans l'adsorption des composés photoluminescents organiques chargés. Pour cela, on a utilisé différents minéraux à structure tridimensionnelle à savoir la fumée de silice (structure 3D), l'analcime synthétique (structure 3D) et le nanotalc (structure lamellaire). A l'issue de la centrifugation, la couleur des surnageants et des minéraux est comparée pour voir si la structure adsorbe le composé photoluminescent. On note que tous les tests d'adsorption ont été effectués avec la Rhodamine B dans un même rapport « quantité de composé photoluminescent/quantité de minéral », conformément au protocole de l'exemple 1, pour mieux comparer les résultats.

Caractérisation – Tests N°2 : Méthodes de caractérisation

a) Diffraction des rayons X

Les analyses DRX ont été réalisées sur un appareil de type D2 Phaser, de la société Bruker, avec une longueur d'onde de 1,54060 Å (λ_{Cu}), sur un domaine d'angle de diffraction allant de 0 à 80 °2θ. Par ailleurs, l'étude des diffractogrammes a permis de déterminer le domaine de cohérence du minéral, c'est-à-dire le nombre de feuillets TOT empilés selon l'axe c* sans défaut majeur. Ce domaine de cohérence a été calculé grâce à la formule de Scherrer :

$L = \frac{0,91\ x\ \lambda}{B\ x\ \cos(\theta)}$ où L correspond à la taille du domaine cohérent (Å), λ à la longueur d'onde du rayonnement, B à la largeur du pic à mi-hauteur (rad) et θ l'angle de la raie de diffraction.

b) Granulométrie

Les mesures de granulométrie du talc synthétique ont été réalisées avec un granulomètre Vasco-2 de Cordouan Technologies, spécifique pour la détection de nanoparticules. Les résultats d'analyse correspondent à une étude statistique comprenant 20 mesures avec un temps d'acquisition d'une minute par mesure.

I.B. Résultats

I.B.1. Résultats des tests d'adsorption

a) Pouvoir adsorbant du talc de synthèse

Les résultats des tests d'adsorption du talc naturel et du talc synthétique sont les suivants : Dans tous les cas, on remarque qu'après le passage à la centrifugeuse, le mélange qui était homogène et photoluminescent dans son ensemble présente deux phases distinctes : un précipité de talc photoluminescent au fond du pot et un surnageant plus ou moins photoluminescent. Dans le cas du talc naturel, le surnageant est à chaque fois un peu coloré et photoluminescent ce qui signifie que le minéral n'a pas totalement adsorbé le composé photoluminescent. Au contraire, dans le cas du talc synthétique, le surnageant est à chaque fois parfaitement incolore et non luminescent ce qui signifie que le minéral a complètement adsorbé le composé photoluminescent.

b) Rôle du facteur de forme (lamellarité) dans l'adsorption

On a constaté qu'une structure tridimensionnelle (analcime, fumée de silice) empêche le composé photoluminescent de s'adsorber sur le minéral. Au contraire, dès lors que celui-ci présente une structure lamellaire (nanotalc), l'adsorption se produit.

I.B.2. Caractérisation de l'interaction « Talc synthétique – Rhodamine B »

a) DRX

Les résultats DRX (figure 1) montrent que la présence de Rhodamine B sur le talc décale la position de la raie (001) vers les grands angles.

b) Granulométrie

Les résultats de granulométrie (figure 2) montrent qu'en présence de composés photoluminescents, la taille des deux populations de particules de talc (naturel, nanotalc de synthèse) augmente.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition hybride organique/inorganique comprenant des nanoparticules minérales fonctionnalisées par au moins une molécule choisie parmi les molécules organiques chargées photoluminescentes, ce procédé comprenant au moins la mise en contact, dans un milieu solvant monophasique, d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente et de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 μm.

2. Procédé selon la revendication 1, qui comprend au moins les étapes suivantes :

(i) Fourniture d'une solution (a) d'au moins une molécule organique chargée photoluminescente dans au moins un solvant,

(ii) Fourniture d'une suspension (b) de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant dans au moins un solvant,

(iii) Mise en contact de la solution (a) et de la suspension (b),

les nanoparticules de phyllosilicate non gonflants ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 μm.

3. Procédé selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, qui comprend en outre les étapes suivantes :

- Elimination de la phase solvant,
- Récupération des nanoparticules.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les phyllosilicates non gonflants répondent à l'une des formules chimiques suivantes :

■ $(Si_xGe_{(1-x)})_4M_3O_{10}(OH)_2$, (I) dans laquelle :

- x est un nombre réel de l'intervalle [0 ;1],
- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y1}Co_{y2}Zn_{y3}Cu_{y4}Mn_{y5}Fe_{y6}Ni_{y7}Cr_{y8}$; chaque indice yi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} yi = 1$,

ou

■ $(Al_{y'}M'_{(1-y')})_2(Si_{x'}Ge_{(1-x')})_2O_5(OH)_4$, (II) dans laquelle :

- M' désigne au moins un métal trivalent choisi dans le groupe formé du gallium et des terres rares,
- y' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- x' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

ou

■ $At(Six''Ge_{(1-x'')})_4M''_kO_{10}(OH)_2$, (III) dans laquelle :

- A désigne au moins un cation monovalent d'un élément métallique ayant pour formule $Li_{w1}Na_{w2}K_{w3}Rb_{w4}Cs_{w5}$, chaque wi représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ;1] tel que $\sum_{i=1}^{5} wi = 1$.

- x'' est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1],

- M'' désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{j1}Co_{j2}Zn_{j3}Cu_{j4}Mn_{j5}Fe_{j6}Ni_{j7}Cr_{j8}$; chaque indice ji représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{i=1}^{8} ji = 1$,

- k est un nombre réel de l'intervalle [2,50 ; 2,85],

- t+2k est un nombre réel de l'intervalle [5,3 ; 6,0]

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel les phyllosilicates non gonflants sont formés d'un empilement de feuillets élémentaires :

■ de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $Si_4M_3O_{10}(OH)_2$, plus particulièrement de formule chimique $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$,

ou

■ de type phyllosilicate 1:1 et de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$,

ou

■ de type phyllosilicate 2:1 et de formule chimique $K\ Si_4\ Mg_{2,5}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIId) ou $K_{0,8}\ Si_4\ Mg_{2,6}\ O_{10}\ (OH)_2$ (IIIf).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la molécule organique photoluminescente est choisie parmi :

● la Rhodamine B, ou chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium - ou toute autre forme de Rhodamine B comme par exemple le perchlorate de Rhodamine B -, le bromure d'éthydium ou bromure de 3,8-diamino-1-éthyl-6-phénylphénanthridinium, l'iodure de propidium ou di-iodure de 3,8-diamino-5-[3-(diéthylméthylammonio)propyl]-6-phénylphénantridinium, le composé fluorescent brightener 220, le composé fluorescent brightener 251, le composé fluorescent brightener 351, le chlorure de 1,1'-diéthyl-2,2'-cyanine, le iodure de 1,1'-diéthyl-2,2'-dicarbocyanine,

● les mélanges de ces composés.

7. Composition de nanoparticules hybrides comprenant au moins un phyllosilicate non gonflant et au moins une molécule choisie parmi les molécules

organiques chargées photoluminescentes, ladite molécule organique étant adsorbée sur le phyllosilicate, cette composition étant susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle le ratio molécule organique photoluminescente/phyllosilicate est de 0,001 % de carbone à 10 % de carbone, de préférence de 0,01 % de carbone à 5 % de carbone, en masse de carbone rapportée à la masse de phyllosilicate.

9. Utilisation de nanoparticules de phyllosilicate non gonflant, ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm, pour extraire d'un environnement une molécule organique chargée photoluminescente, étant entendu que lorsque ledit environnement est un tissu biologique, il s'agit d'un tissu biologique isolé ou cultivé.

10. Nanoparticules de phyllosilicates non gonflants, ayant une épaisseur de 1 nm à 100 nm, et une plus grande dimension de 10 nm à 10 µm, pour leur utilisation médicale pour extraire une molécule organique chargée photoluminescente d'un individu ou d'un animal contaminé par une telle molécule.

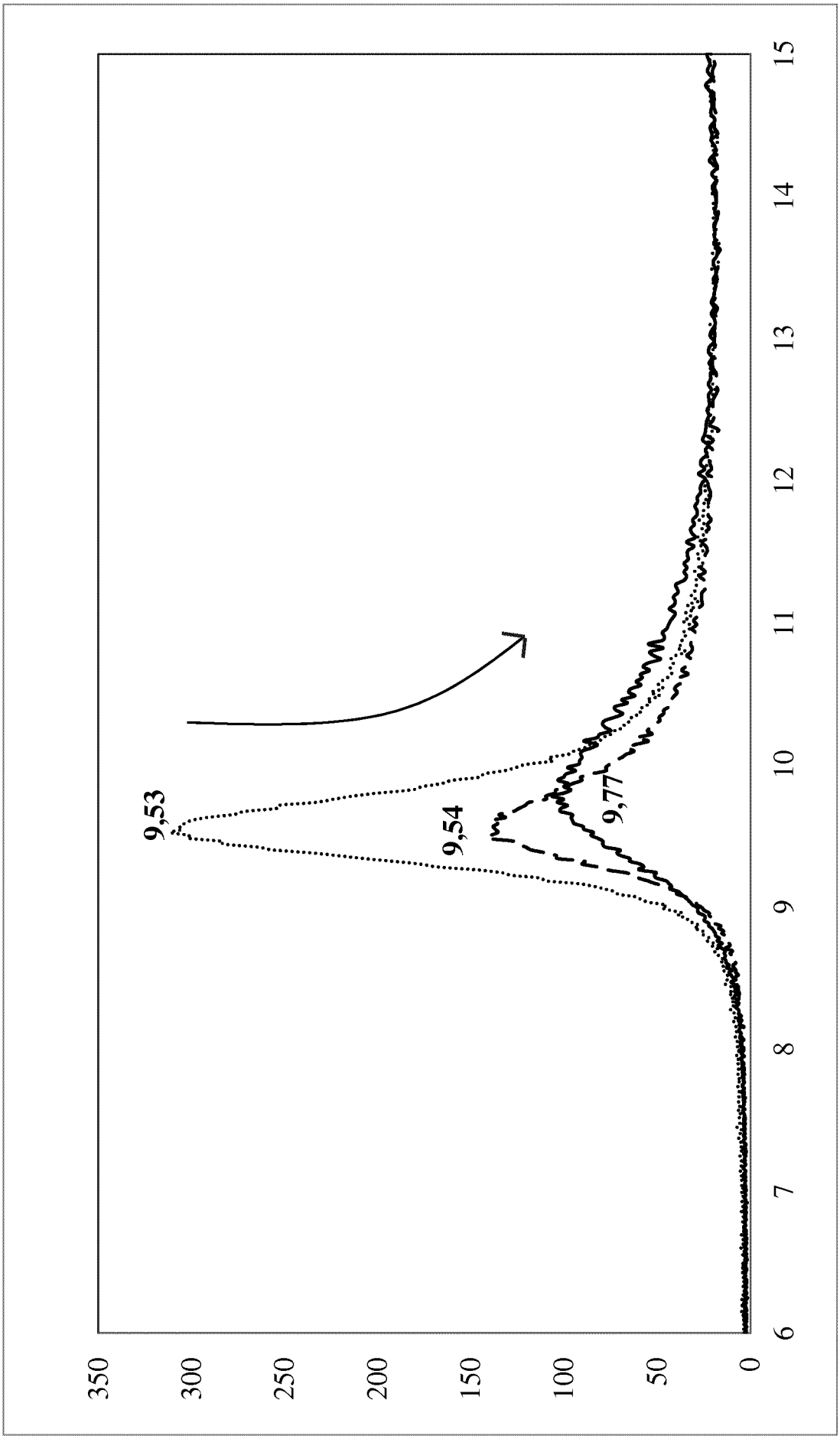


Figure 1

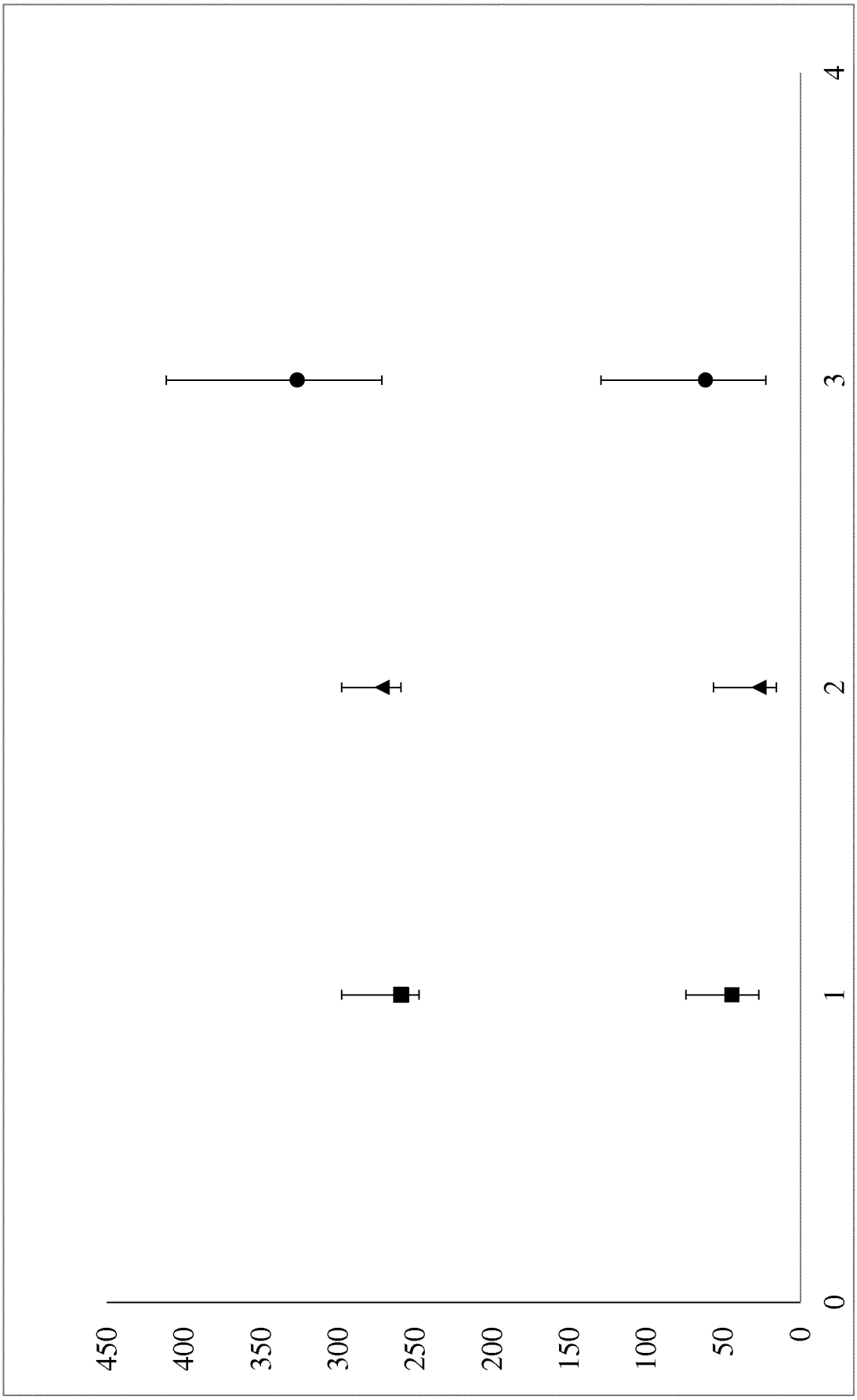


Figure 2

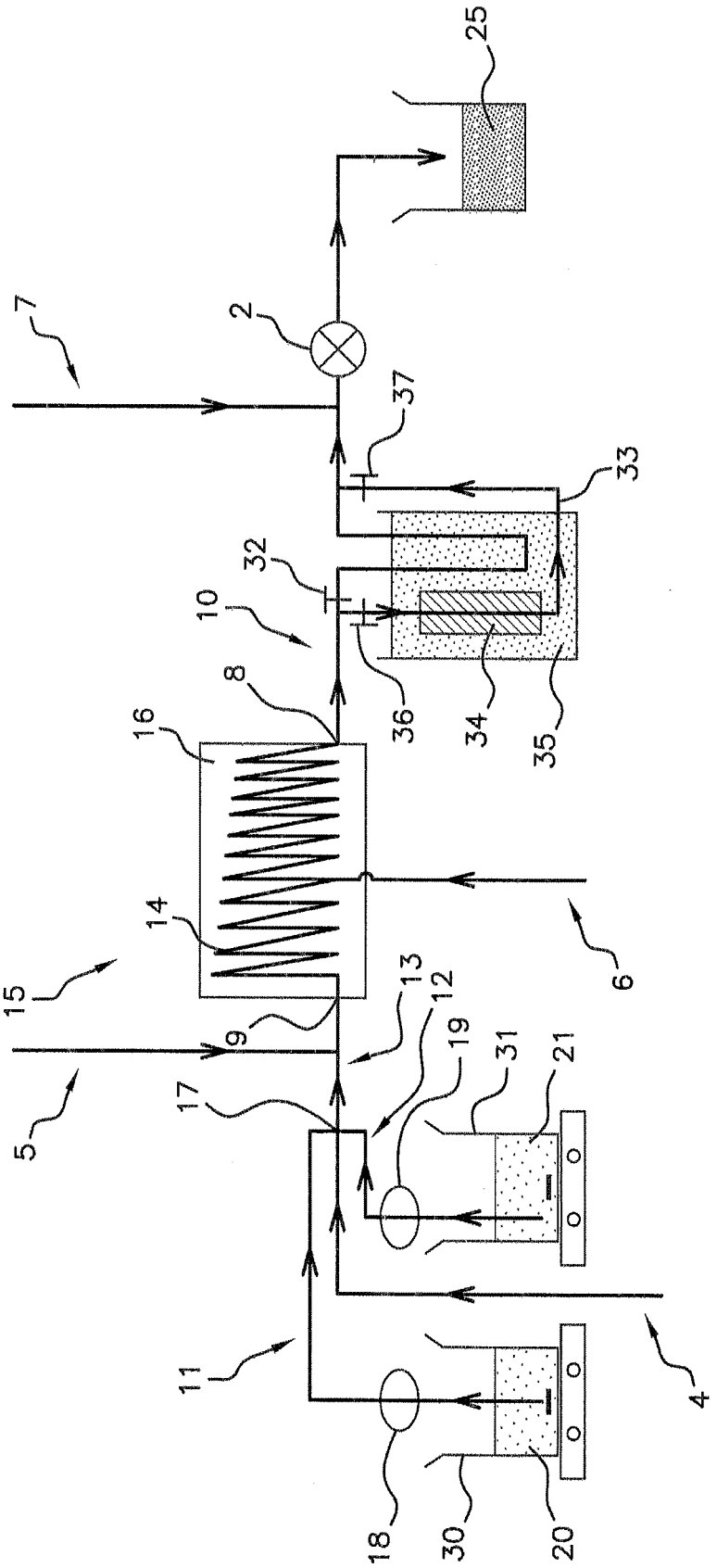


Figure 3

ANNEXE 7

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
27 June 2019 (27.06.2019)

WIPO | PCT

(10) International Publication Number
WO 2019/122339 A1

(51) International Patent Classification:
C01B 33/20 (2006.01) *C01B 33/40* (2006.01)
C01B 33/22 (2006.01) *C01B 33/42* (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2018/086611

(22) International Filing Date:
21 December 2018 (21.12.2018)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
17306919.6 22 December 2017 (22.12.2017) EP

(71) Applicants: **IMERTECH SAS** [FR/FR]; 43 quai de Grenelle, 75015 Paris (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.)** [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, 75794 Paris Cedex 16 (FR). **UNIVERSITÉ PAUL SABATIER TOULOUSE III** [FR/FR]; 118 Route de Narbonne, 31400 Toulouse (FR).

(72) Inventors: **LE ROUX, Christophe**; Chemin du Tournal, 31290 Avignonet Lauragais (FR). **MARTIN, François**; 17 rue Paul Verlaine, 31570 Sainte-Foy-d'Aigrefeuille (FR). **MICOUD, Pierre**; 9 Chemin de Bonzom, 31390 Peyssies (FR). **FÉRY-FORGUES, Suzanne**; 851 chemin de Vindrac, 82300 Monteils (FR). **POIRIER, Mathilde**; 4 impasse de l'Ormeau, 31400 Toulouse (FR). **AYMONIER, Cyril**; 22 rue Robert Malsan, 33130 Bègles (FR). **CARÊME, Christel**; Le Poirier, 31850 Mondouzil (FR). **CLAVERIE, Marie**; 282 avenue des bûcherons, Hassegor, 40150 (FR).

(74) Agent: **HASELTINE LAKE LLP**; Bürkleinstr. 10, 80538 München (DE).

(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

(54) Title: CO-SYNTHESIS OF PHYLLOMINERALS WITH METALLIC PARTICLES AND PRODUCTS OBTAINED THEREFROM

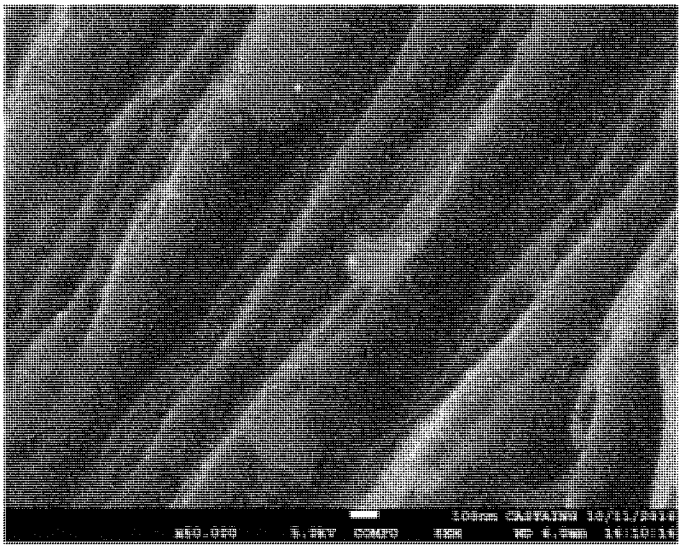


Fig. 1

(57) Abstract: The present invention relates to methods for producing mixtures comprising noble metal and phyllomineral, and compositions obtained from said methods.

[Continued on next page]

WO 2019/122339 A1

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— *with international search report (Art. 21(3))*

CO-SYNTHESIS OF PHYLLOMINERALS WITH METALLIC PARTICLES AND PRODUCTS OBTAINED THEREFROM

FIELD OF THE INVENTION

[01] The present invention relates to methods for producing particulate mixtures comprising particles of at least one phyllomineral and of at least one noble metal, wherein the said noble metal particles are intimately linked to the said phyllomineral particles. The invention also relates to the products obtained from the said methods and their uses.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[02] Phyllominerals ("sheet minerals") are minerals having a crystalline structure comprising at least one tetrahedral layer and at least one octahedral layer. Phyllosilicates (or "sheet silicates") are natural phyllominerals constituted by stacks of parallel sheets made up of tetrahedral and octahedral layers, and forming parallel silicate sheets of silicate tetrahedra. Examples of natural phyllosilicates are talc, mica, chlorite, kaolinite, among many others. Phyllosilicates may also be prepared artificially. As used herein, the term "phyllomineral" specifically incorporates natural phyllosilicates and synthetic phyllosilicates, including talc, mica, chlorite, kaolinite or the like.

[03] Phyllominerals and phyllosilicates have many industrial applications. In fine particulate form they may be used, for example, as fillers in thermoplastics, elastomers, paper, paint, lacquer, textiles, metallurgy, pharmaceuticals, cosmetics, phytosanitary preparations, plant protection products or fertilisers, in which the phyllominerals or phyllosilicates are used as inert fillers or functional fillers.

[04] WO 2013/004979 A1 discloses a synthetic procedure for producing phyllominerals and phyllosilicates such as talc in a batch process. WO 2015/159006 A1 discloses continuous processes for producing phyllominerals and phyllosilicates such as talc, mica, or montmorillonite.

[05] A common problem of all the prior art processes for artificially producing phyllominerals or phyllosilicates is the tendency of the obtained particulates to agglomerate or cake, leading to difficulties when applying the said synthetic particles, for example when putting them into suspension. The state of the art therefore constitutes a problem.

SHORT DESCRIPTION OF THE INVENTION

[06] The present invention is defined in the appended claims.

[07] In particular, the present invention is embodied by a method comprising the steps of providing a phyllomineral source, providing a noble metal source, combining the previously provided phyllomineral source with the previously provided noble metal source, and optionally hydrothermally treating the obtained mixture. It was found that with the said method, particulate compositions may be obtained wherein noble metal nanoparticles are intimately bound to the surface of phyllomineral particles, in particular on the edge surfaces of the phyllomineral particles.

[08] According to one embodiment of the present invention, the said method may employ phyllomineral precursors or actual phyllominerals as the phyllomineral source, or mixtures of phyllomineral precursors and actual phyllominerals. According to one embodiment of the present invention, the said phyllomineral is a non-swelling phyllomineral. Similarly, according to one further embodiment of the present invention, the said method may employ noble metal precursors such as noble metal salts, or actual noble metals in their metallic state as the noble metal source, or mixtures of noble metal precursors and actual noble metals in their metallic state. It was found that the method according to the invention was sufficiently versatile that the said phyllomineral and/or the said noble metal forming part of the product may either be formed *in situ* from suitable precursors, or they may already be provided in their desired form as phyllomineral and/or noble metal in its metallic state respectively. This versatility gives the user good flexibility depending on availability of raw materials and laboratory equipment.

[09] According to one further embodiment of the present invention, the said phyllomineral may be a single phyllomineral or a mixture of various phyllominerals. For example the phyllomineral source may be a talc or a talc source, or a mica or a mica source etc., or a mixture of talc and mica, or a mixture of talc source and mica source, etc. Similarly, according to one further embodiment of the present invention, the said noble metal may be a single noble metal or a mixture of noble metals. For example the noble metal source may be metallic gold or a gold salt, or metallic platinum or a platinum salt etc., or it may be a mixture of metallic gold and metallic platinum, or a mixture of a gold salt and a platinum salt, or even a mixture of metallic gold and a platinum salt, etc.

[10] According to one embodiment of the present invention, the said phyllomineral may be selected from talc, mica, kaolinite, chlorite or mixtures thereof. According to a further embodiment of the present invention the said noble metal may be selected from gold, platinum, palladium, ruthenium, rhodium, iridium, osmium, silver, or mixtures thereof.

[11] According to particular embodiments, the method of the invention may entail the use of talc precursors and/or a gold salt. According to one of these embodiments, the said phyllomineral source may be a talc precursor in the form of (i) an aqueous solution comprising a soluble metasilicate and/or metagermanate, optionally in combination with a carboxylate, and (ii) an aqueous solution comprising a soluble metal salt. According to a further one of these embodiments the noble metal source may be a precursor to metallic gold in the form of an aqueous solution comprising a soluble gold salt. It was found that such combinations were particularly well suited for the present invention.

[12] According to one of the embodiments mentioned above, the soluble metasilicate and/or the soluble metagermanate may be selected from the respective sodium or potassium salts, or mixtures thereof. According to one further of the embodiments mentioned above, the optional carboxylate is a metal carboxylate, the metal being selected from sodium or potassium, or mixtures thereof. This carboxylate may be selected from formate, acetate, propionate, butyrate, isobutyrate, valerate, isovalerate or mixtures thereof. Furthermore, the metal in the soluble metal salt of (ii) in the phyllomineral source may be a divalent metal selected from magnesium, cobalt, zinc, copper, manganese, iron, nickel, chromium or mixtures thereof. The metal salt may be selected from those metal salts that are able to react with metasilicate or metagermanate in order to form a synthetic phyllomineral precursor. In particulate, the metal salt may be selected from metal salts soluble in a liquid medium, such as water, for example dicarboxylate salts, sulfates, nitrates, chlorides, and the like.

[13] According to further embodiments, the noble metal in the soluble noble metal salt may be selected from gold, palladium, platinum, iridium, rhodium, ruthenium, osmium, silver or mixtures thereof. It was found that these were particularly suitable conditions of the inventive method.

[14] According to a further embodiment of the present invention, the step of combining the previously provided phyllomineral source with the previously provided noble metal source may be carried out by mixing the said noble metal source with the said components of the phyllomineral source in any order desired. For example, the said components of the phyllomineral source may be mixed first and the said noble metal source added afterwards. For example, the said component (i) of the phyllomineral source may be mixed with the said noble metal source first and the said component (ii) of the phyllomineral source added afterwards. For example, the said component (ii) of the phyllomineral source may be mixed with the said noble metal source first and the said component (i) of the phyllomineral source added afterwards.

For example, the said components of the phyllomineral source and the said noble metal source may be mixed simultaneously. It was found that simple mixing was sufficient for the method according to the invention.

[15] According to a further embodiment of the present invention, the optional hydrothermal treatment, if carried out, may be carried out by heating at a temperature between 100°C and 600°C for a duration of 10 minutes to 30 days. According to one embodiment, the temperature of the heat treatment may be between 150°C and 400°C, or between 150°C and 370°C, or between 200°C and 350°C. According to one embodiment, the duration of the heat treatment may be from 30 minutes to 15 days, or from 1 hour to 24 hours, or from 2 hours to 12 hours. According to one embodiment, this heating may be achieved by microwave heating, by convection heating, or combinations thereof. It was found that the optional hydrothermal treatment may or may not be required in order to achieve the desired products through the method of the invention. Depending on the reactants selected, hydrothermal treatment may be required to be more or less stringent, by adapting temperature and duration in accordance with the knowledge of the skilled person in the art.

[16] According to some embodiments, the said optional hydrothermal treatment may occur as a batch process in an autoclave under autogeneous pressure, or as a continuous process under a pressure of 1 MPa or more, as shown in WO 2015/159006 A1.

[17] According to one embodiment of the present invention, a further step may be included prior to hydrothermal treatment, which is the addition of carboxylate salts R-COOM' as disclosed in WO 2012/085239 A1, wherein M' is either Na or K, and R is either H or alkyle having less than 10 carbon atoms.

[18] According to a further embodiment of the present invention, the product obtained after the combination step or after hydrothermal treatment step, if carried out, may be dried, washed and/or centrifuged in order to obtain a final product with adequate storage, transport and durability properties. In accordance with the present invention, it was found that the particulate products obtained have a reduced tendency to agglomerate or cake. This leads to more flexible drying, washing and/or centrifugation requirements, since according to the state of the art, the particulate products often agglomerate or stick together at this stage.

[19] Also part of the present invention are the particulate compositions obtained by the method of the invention. The obtained particulate compositions comprise a combination of phyllomineral with noble metal, wherein the noble metal is in the form of nanoparticles intimately connected to the surface of the phyllosilicate

particles. In the particulate compositions according to the present invention, the said noble metal nanoparticles are probably preferably connected on the edges of the phyllomineral platelets, i.e. on the narrow ends of the platelet particles, rather than on the large flat faces.

[20] In accordance with some embodiments of the present invention, and depending on the choice of phyllomineral(s) and noble metal(s) employed in the method according to the invention, the particulate compositions may comprise, as the phyllomineral, talc, mica, kaolinite, chlorite or mixtures thereof, and as the noble metal gold, iridium, platinum, palladium, ruthenium, rhodium, osmium, silver, or mixtures thereof. For example, according to some embodiments of the invention, the noble metal may be a mixture of gold and platinum, or a mixture of gold and palladium, or a mixture of rhodium and platinum and palladium. In one particular embodiment of the present invention, the particulate composition comprises talc particles with gold nanoparticles connected to the talc platelet surfaces on or in the vicinity of the platelet edges.

[21] In accordance with some embodiments of the present invention, the particulate composition comprises phyllomineral platelets having a diameter along their longest axis of 10 nm to 1 mm, as measured in accordance with field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM) or transmission electron microscopy (TEM). For example, the phyllomineral platelets may have a diameter along their longest axis of 25 nm to 1 mm, or of 50 nm to 10000 nm, for example from 100 nm to 1000 nm or from 200 nm to 750 nm, such as for example about 100 nm, or about 150 nm, or about 200 nm, or about 250 nm, or about 300 nm, or about 350 nm, or about 400 nm, or about 450 nm, or about 500 nm, or about 550 nm, or about 600 nm, or about 650 nm, or about 700 nm, or about 750 nm, or about 800 nm, or about 850 nm, or about 900 nm, or about 950 nm, or about 1000 nm.

[22] In accordance with some embodiments of the present invention, the particulate composition comprises noble metal particles having an average particle diameter in the range of 1 nm to 100 nm, as measured in accordance with FEG-SEM or TEM. For example, the noble metal particles may have an average particle diameter of 2 nm to 50 nm, or of 3 nm to 30 nm, for example from 4 nm to 20 nm or from 5 nm to 15 nm, such as for example about 5 nm, or about 6 nm, or about 7.5 nm, or about 10 nm, or about 12.5 nm, or about 15 nm, or about 20 nm.

[23] Finally, in accordance with further embodiments of the present invention, the methods of the invention and the particulate compositions of the present invention may be used, for example, in the production of catalysts, cosmetics,

pharmaceuticals or fillers for polymers, papers, textiles, ceramics, coatings, paints, or food additives. For example, the particulate compositions of the present invention may be used as IR-blockers in cosmetics.

SHORT DESCRIPTION OF THE FIGURES

[24] The invention will be further illustrated by reference to the following figures:

Fig. 1 represents a field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM) image of a synthetic talc (dark gray) comprising 10,000 ppm Au (white spots);

Fig. 2a represents a transmission electron microscopy (TEM) image of the surface of a synthetic talc (bright) comprising 10,000 ppm Au (black);

Fig. 2b represents the same TEM image as Fig. 2a with a larger scale.

[25] It is understood that the following description and references to the figures concern exemplary embodiments of the present invention and shall not be limiting the scope of the claims.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[26] The present invention according to the appended claims provides for methods to produce novel particulate compositions comprising a particulate phyllomineral having noble metal nanoparticles intimately connected to the surfaces of the phyllomineral platelet particles. The exact nature of the connection between the noble metal and the phyllomineral is not known, but the relative arrangement of phyllominerals and noble metals may merely be observed by electron microscopy, as illustrated in Fig. 1 (FEG-SEM), and Figs. 2a and 2b (TEM).

[27] As used herein, FEG-SEM and TEM have been used to determine the sizes and dimensions according to methods known to the skilled person in the art, and as shown, for example in WO 2015/159006 A1 WO 2013/093376 A1.

[28] Although not wishing to be bound by theory, it is believed that the noble metal nanoparticles preferably connect to the –(Si)OH-ends and –(Mg)OH-ends of the platelets.

[29] In accordance with the present invention, the compositions comprise a larger proportion of phyllomineral and a lower proportion of noble metal. For example, the weight ratio of phyllomineral to noble metal may be in the range of 1:1 to 10^6:1. As used herein, the amount of noble metal in the compositions in accordance with the

invention is expressed as parts per million (ppm), wherein the ppm indicates the weight ratio of noble metal to phyllomineral.

[30] The versatility of the methods of the present invention lies in that, on the one hand, the phyllomineral source may either be a phyllomineral or a phyllomineral precursor, such as e.g. an aqueous solution comprising a soluble metasilicate and/or metagermanate, optionally in combination with a carboxylate, and the noble metal source may either be a noble metal or a noble metal salt.

[31] For example, the method may be carried out by combining a phyllomineral such as a particulate talc with a noble metal, such as gold nanoparticles.

[32] For example, the method may be carried out by combining a phyllomineral precursor, such as an aqueous solution comprising a soluble metasilicate and/or metagermanate, optionally in combination with a carboxylate with a noble metal, such as gold nanoparticles.

[33] For example, the method may be carried out by combining a phyllomineral such as a particulate talc with a noble metal precursor, such as a soluble gold salt.

[34] For example, the method may be carried out by combining a phyllomineral precursor, such as an aqueous solution comprising a soluble metasilicate and/or metagermanate, optionally in combination with a carboxylate with a noble metal precursor, such as a soluble gold salt.

[35] Furthermore, the versatility is further determined by the fact that the order of addition of the various components does not considerably affect the reaction and reaction products. Why the exact nature of the final product obtained may incur slight changes on the basis of the order of addition of components during the formation, all combinations lead to the products of the invention being formed.

[36] It should be noted that the present invention may comprise any combination of the features and/or limitations referred to herein, except for combinations of such features which are mutually exclusive. The foregoing description is directed to particular embodiments of the present invention for the purpose of illustrating it. It will be apparent, however, to one skilled in the art, that many modifications and variations to the embodiments described herein are possible. All such modifications and variations are intended to be within the scope of the present invention, as defined in the appended claims.

EXAMPLES

Example 1

[37] This Example uses an aqueous synthetic talc dispersion as a phyllomineral source and gold nanoparticles as a noble metal source.

[38] In a beaker, 6.3 mL of a gold nanoparticles solution (0.05 mg/mL) was added to 32.6 g aqueous synthetic talc dispersion (corresponding to 1.5 g of dry talc). The obtained mixture was diluted with 150 mL of distilled water, mixed and sonicated for several minutes. Once well dispersed, the suspension was centrifuged at 9000 rpm during 1h30. At the end, the supernatant was perfectly clear and colourless and the residue of synthetic talc was reddish, indicating the presence of gold nanoparticles.

[39] The theoretical loading comes to 0.315 mg gold for 1.5 g talc, corresponding to a loading of 210 ppm. Attempts to run the experiment at a theoretical loading of 3000 ppm or higher led to a red coloration of the supernatant after centrifugation, indicating that not all gold nanoparticles integrated into the talc.

Example 2

[40] This Example uses hydrated sodium metasilicate and magnesium acetate as a phyllomineral source forming talc in situ, and chlorauric acid as a noble metal source, forming gold in situ.

[41] 42.4 g (0.2 mol) sodium metasilicate pentahydrate was dissolved in 300 mL distilled water in a first beaker (A) under magnetic stirring and ultrasound. 103.5 g anhydrous sodium acetate was added. In a second beaker (B), 32.17 g (0.15 mol) magnesium acetate tetrahydrate was dissolved in 100 mL acetic acid 1M under magnetic stirring and ultrasound. 0.8 mL of a 10 mg/mL $HAuCl_4$ trihydrate-solution was added to beaker (B). The content of beaker (B) was rapidly added to the content of beaker (A) with manual stirring to obtain a white suspension. The obtained aqueous suspension was treated in a hydrothermal reactor for 6 h at 300°C under autogeneous pressure (85 bar). At the end of the hydrothermal treatment, a red gel was obtained, which was washed with distilled water several times. A red paste was obtained which may be dried in a desiccator, an oven (120°C) or a centrifuge to obtain a violet particulate solid.

[42] The theoretical loading comes to 4 mg gold for 18.96 g talc, corresponding to a loading of about 210 ppm. The experiment was repeated for theoretical loadings of 100 ppm, 500 ppm and 10000 ppm, each time giving a clear and colourless supernatant after centrifugation, indicating that all gold nanoparticles formed in situ had linked to the talc formed in situ.

Example 3

[43] This Example uses hydrated sodium metasilicate and magnesium acetate as a phyllomineral source forming talc in situ, and a mixture of chlorauric acid and chloroplatinic acid as a noble metal source, forming gold and platinum in situ.

[44] 42.4 g (0.2 mol) sodium metasilicate pentahydrate was dissolved in 300 mL distilled water in a first beaker (A) under magnetic stirring and ultrasound. 103.5 g anhydrous sodium acetate was added. In a second beaker (B), 32.17 g (0.15 mol) magnesium acetate tetrahydrate was dissolved in 100 mL acetic acid 1M under magnetic stirring and ultrasound. 1.90 mL of a 10 mg/mL $HAuCl_4$ trihydrate-solution and 2.45 mL of a 10.25 mg/mL H_2PtCl_6 hexahydrate solution were added to beaker (B). The content of beaker (B) was rapidly added to the content of beaker (A) with manual stirring to obtain a white suspension. The obtained aqueous suspension was treated in a hydrothermal reactor for 6 h at 300°C under autogeneous pressure (85 bar). At the end of the hydrothermal treatment, a grey gel was obtained, which was washed with distilled water several times.

[45] The theoretical loading comes to 9.48 mg gold and 9.48 mg platinum for 18.96 g talc, corresponding to a loading of about 500 ppm for each of gold and platinum.

Example 4

[46] This Example uses hydrated sodium metasilicate and magnesium acetate as a phyllomineral source forming talc in situ, and a mixture of chloroplatinic acid, sodium tetrachloropalladate(II) and ammonium hexachlororhodate(III) as a noble metal source, forming platinum, palladium and rhodium in situ.

[47] 42.4 g (0.2 mol) sodium metasilicate pentahydrate was dissolved in 300 mL distilled water in a first beaker (A) under magnetic stirring and ultrasound. 103.5 g anhydrous sodium acetate was added. In a second beaker (B), 32.17 g (0.15 mol) magnesium acetate tetrahydrate was dissolved in 100 mL acetic acid 1M under magnetic stirring and ultrasound. 4.90 mL of a 10.25 mg/mL H_2PtCl_6 hexahydrate solution, 5.23 mL of a 10 mg/mL Cl_4Na_2Pd solution and 6.55 mL of a 10.39 mg/mL $RhCl_6(NH_4)_3$ solution were added to beaker (B). The content of beaker (B) was rapidly added to the content of beaker (A) with manual stirring to obtain a white suspension. The obtained aqueous suspension was treated in a hydrothermal reactor for 6 h at 300°C under autogeneous pressure (85 bar). At the end of the hydrothermal

treatment, a dark gel was obtained, which was washed with distilled water several times.

[48] The theoretical loading comes to 18.96 mg platinum, 18.96 mg palladium and 18.96 mg rhodium for 18.96 g talc, corresponding to a loading of about 1000 ppm for each of platinum, palladium and rhodium.

Example 5

[49] This Example uses hydrated sodium metasilicate and magnesium acetate as a phyllomineral source forming talc in situ, and gold nanoparticles as a noble metal source.

[50] 42.4 g (0.2 mol) sodium metasilicate pentahydrate was dissolved in 300 mL distilled water in a first beaker (A) under magnetic stirring and ultrasound. 103.5 g anhydrous sodium acetate was added. In a second beaker (B), 32.17 g (0.15 mol) magnesium acetate tetrahydrate was dissolved in 100 mL acetic acid 1M under magnetic stirring and ultrasound. 80 mL of a gold nanoparticles solution (0.05 mg/mL) was added to beaker (B). During the mixture, the red solution of gold nanoparticles turns instantaneously to a deep blue/dark solution. The content of beaker (B) was rapidly added to the content of beaker (A) with manual stirring to obtain a white suspension. The obtained aqueous suspension was treated in a hydrothermal reactor for 6h at 300°C under autogenous pressure. At the end of the hydrothermal treatment, a red gel was obtained, which was washed with distilled water several times and then centrifuged to obtain a blue-violet product and a clear and colourless supernatant.

[51] The theoretical loading comes to 4 mg gold for 18.96 g talc, corresponding to a loading of about 210 ppm.

Example 6

[52] This Example uses an aqueous synthetic talc dispersion as a phyllomineral source and chlorauric acid as a noble metal source, forming gold in situ.

[53] In a beaker, 43.48 g aqueous synthetic talc dispersion (corresponding to 2 g dry talc) was added to 84 µL of a $HAuCl_4$ trihydrate solution (10 mg/mL). Distilled water was added up to 150 mL. The suspension was then mixed under magnetic stirring and sonication. Once well dispersed, the mixture was placed in an autoclave at 300°C and 86 bars during 1 hour. At the end of the hydrothermal treatment, a red paste was obtained and centrifuged to recover the product.

[54] The theoretical loading comes to 4 mg gold for 18.96 g talc, corresponding to a loading of about 210 ppm.

Example 7

[55] This example uses natural talc as a phyllomineral source and chlorauric acid as a noble metal source, forming gold in situ.

[56] In a beaker, 2 g dry natural talc (white powder) was added to 4 mL of a $HAuCl_4$ trihydrate solution (10 mg/mL). Distilled water was added up to 20 mL. The suspension was mixed under magnetic stirring and sonication. The mixture was then placed in an autoclave at 300°C and 86 bars during 6 hours. At the end of the hydrothermal treatment, a red suspension was obtained and placed in an oven at 120°C to dry the product.

[57] The theoretical loading comes to 20 mg gold for 2 g talc, corresponding to a loading of about 10000 ppm.

Example 8:

[58] This example uses natural talc as a phyllomineral source and chlorauric acid as a noble metal source, forming gold in situ.

[59] The preparation is the same that the example 2. The aqueous suspension obtained after mixing the phyllomineral and gold sources is not hydrothermally treated, but kept at room temperature. The suspension becomes reddish as soon as the day after and becomes more and more reddish with time, indicating that there is reduction of gold and synthetization of gold particles.

CLAIMS

1. Method of preparation of a mixture comprising noble metal and phyllomineral, the method comprising the steps of

   (a) provision of a phyllomineral source;

   (b) provision of a noble metal source;

   (c) combination of the phyllomineral source of step (a) with the noble metal source of step (b); and

   (d) optionally hydrothermal treatment of the mixture obtained at the end of step (c).

2. Method according to claim 1, wherein the phyllomineral is a non-swelling phyllomineral.

3. Method according to claim 1 or 2, wherein the said phyllomineral source is selected from the group consisting of a phyllomineral precursor, a phyllomineral and mixtures thereof, and wherein the said noble metal source is selected from the group consisting of a noble metal compound, a noble metal in its metallic state and mixtures thereof.

4. Method according to any one of the previous claims, wherein the phyllomineral of the said phyllomineral source is a single phyllomineral or a mixture of phyllominerals, and wherein the noble metal of the said noble metal source is a single noble metal or a mixture of noble metals.

5. Method according to any one of the previous claims, wherein the phyllomineral of the said phyllomineral source is selected from the group consisting of talc, mica, chlorite, kaolinite and mixtures thereof, and wherein the noble metal of the said noble metal source is selected from the group consisting of gold, palladium, platinum, iridium, ruthenium, rhodium, or mixtures thereof.

6. Method according to any one of the previous claims, wherein the said phyllomineral source is a combination of (i) an aqueous solution comprising a soluble metasilicate and/or metagermanate, optionally in combination with a carboxylate, and (ii) an aqueous solution comprising a metal salt.

7. Method according to any one of the previous claims, wherein the said noble metal source is an aqueous solution comprising a soluble noble metal salt.

8. Method according to claim 6 or 7, wherein the said soluble metasilicate and/or the said soluble metagermanate in step (a) are selected from the respective sodium or potassium salts, or mixtures thereof, and/or wherein the said optional carboxylate in step (a) is a metal carboxylate, the metal being selected from sodium or potassium, or mixtures thereof.

9. Method according to any one of claims 6 to 8, wherein the said optional carboxylate in step (a) is selected from formate, acetate, propionate, butyrate, isobutyrate, valerate, isovalerate or a mixture thereof, and/or wherein the metal in the said soluble metal salt in step (a) is a divalent metal selected from magnesium, cobalt, zinc, copper, manganese, iron, nickel, chromium or mixtures thereof, for example wherein the said soluble metal salt is magnesium acetate.

10. Method according to any one of claims 7 to 9, wherein the noble metal in the said soluble noble metal salt in step (b) is selected from gold, palladium, platinum, iridium, ruthenium, rhodium, or mixtures thereof.

11. Method according to any one of claims 6 to 10, wherein the said combination step (c) is carried out by mixing the said noble metal source of step (b) with the said component (i) of the phyllomineral source of step (a) and the said component (ii) of the phyllomineral source of step (a) in any order.

12. Method according to any one of claims 1 to 11, wherein the said hydrothermal treatment of step (d) is carried out by heating at a temperature between 100°C and 600°C for a duration of 10 minutes to 30 days, and wherein the heating is achieved by microwave heating, by convection heating, or combinations thereof.

13. Method according to any one of claims 1 to 12, wherein the product obtained after the combination step (c) or after hydrothermal treatment step (d) is dried, washed and/or centrifiged.

14. Method according to any one of the previous claims, wherein the optional hydrothermal treatment is carried out as a batch process in an autoclave under autogeneous pressure.

15. Method according to any one of claims 1 to 13, wherein the optional hydrothermal treatment is carried out as a continuous process under a pressure of 1 MPa or higher.

16. Particulate composition comprising a combination of phyllomineral with noble metal obtained according to any one of the previous claims.

17. Particulate composition according to claim 16, wherein the phyllomineral is a natural or synthetic phyllomineral selected from talc, mica, chlorite, kaolinite, or mixtures thereof, and/or wherein the said noble metal is selected from the group consisting of gold, palladium, platinum, iridium, ruthenium, rhodium, or mixtures thereof.

18. Particulate composition according to claim 16 or 17, wherein the said noble metal is in the form of nanoparticles intimately linked to the phyllomineral surface.

19. Particulate composition according to claim 18, wherein the said noble metal nanoparticles have an average particle diameter in the range of 1 nm to 100 nm, and/or wherein the said phyllomineral particles are platelets having a large diameter in the range of 10 nm to 1 mm.

20. Use of the particulate composition of any one of claims 16 to 19, or of the method of any one of claims 1 to 15, in the production of catalysts, cosmetics, pharmaceuticals or fillers.

* * * *

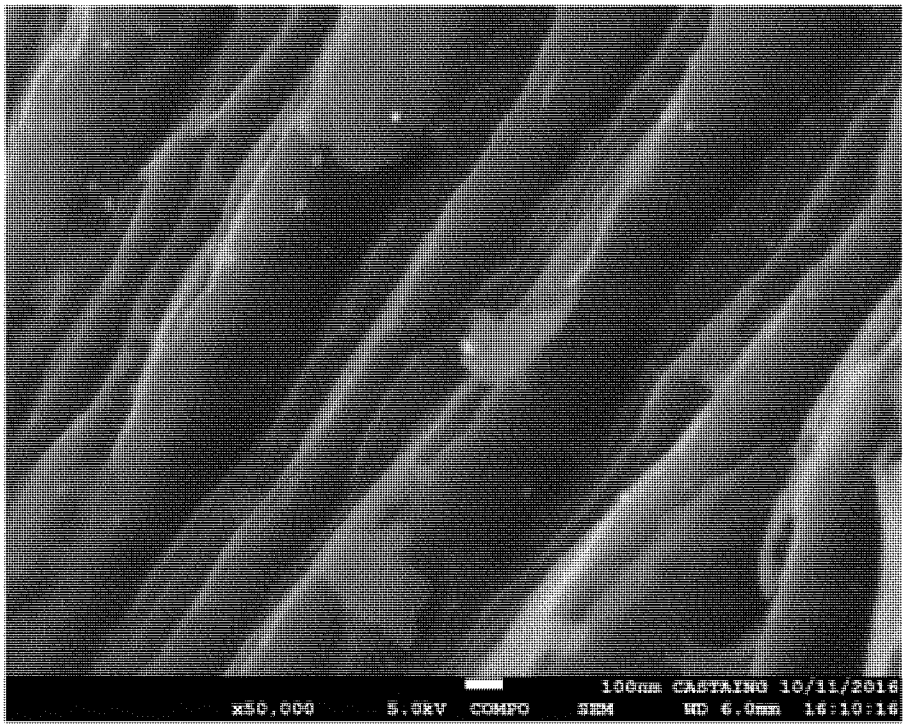

100nm CASTAING 10/11/2016
x50,000 5.0kV COMPO SEM WD 6.0mm 16:10:16

Fig. 1

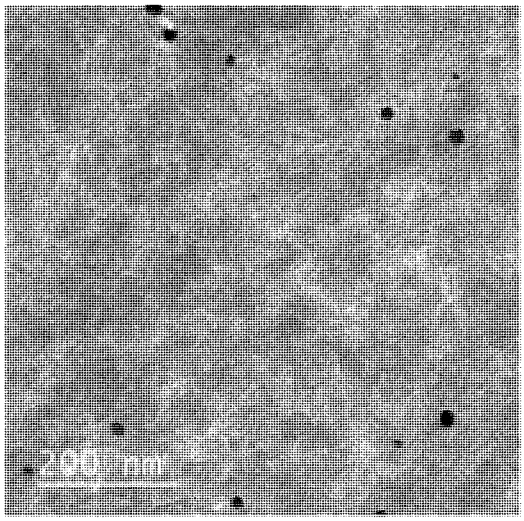

200 nm

Fig. 2a

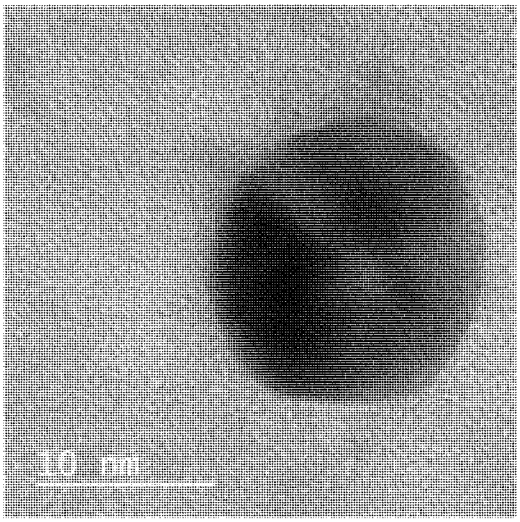


Fig. 2b

ANNEXE 8

Conspiration of Density Functional Theory and Nuclear Magnetic Resonance Tools To Probe the Nano-Layered Silicates Surface Chemistry and Morphology

Mathilde Poirier[1]*, Yannick Millot[2], Elisa Silva Gomes[2], Maguy Jaber[3], Virginie Herledan[2], Guillaume Laugel[2], Pierre Micoud[1], François Martin[1], Hélène Lauron-Pernot[2] and Hervé Toulhoat[2*]

[1] ERT Géomatériaux, GET, Université de Toulouse, CNRS, IRD, UPS, 14 Avenue Edouard Belin ; 31400 Toulouse, France

[2] Laboratoire de Réactivité de Surface UMR 7197 Sorbonne Université-CNRS, UPMC, 4 Place Jussieu ; 75005 Paris, France

[3] Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale UMR 8220 Sorbonne Universités-CNRS, UPMC, 4 Place Jussieu ; 75005 Paris, France

* mathilde.l.poirier@gmail.com; (+33)787038049

* herve.toulhoat@orange.fr; (+33)672276655

SUPPORTING INFORMATION

S1. SEM images of the nano-sized talc samples with increasing crystallinity.

S2. DLS size distribution of the series of the nano-sized synthetic talc samples in number.

S3. Example of deconvolution of a ^{1}H DP MAS-NMR.

S4. Slab model for the fully hydrated (130) talc edge: (a) side view along axis; (b) top view along - axis; (c) front view along - axis; (d) perspective view.

S5. Slab model for the fully hydrated (100) talc edge: (a) side view along axis; (b) top view along - axis of the 2x1X1 supercell; (c) front view along - axis of the 2x1X1 supercell; (d) perspective view.

S6. ^{1}H DQ-SQ PC7 spectrum of ST-6H.

S7. Decompositions of ^{29}Si NMR chemical shifts profiles.

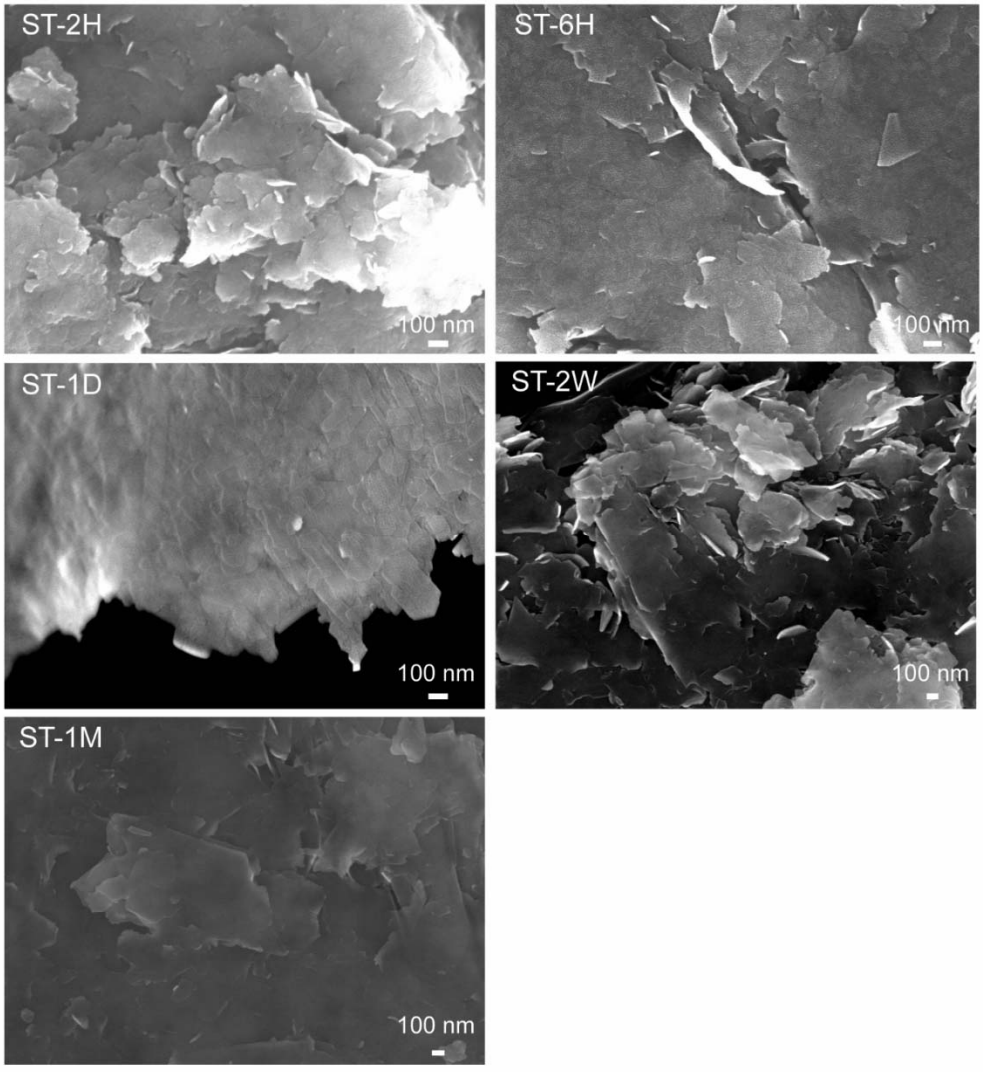
S8. (a) Variation of the mean talc nanoparticle thickness with synthesis time and (b) variation of , the standard deviation of Ln(e) with synthesis time.

S9. Calculation of the hydrodynamic radius of a talc nanocrystallite at equilibrium morphology

S10. Example of Log-normal distributions fitting DLS data

S1. SEM images of the nano-sized talc samples with increasing crystallinity.

SEM investigations were performed at the Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing of Toulouse (France) on a MEB-FEG JEOL JSM 7800F Prime apparatus equipped with a back-scattered electron detector. The images were recorded under a 3 kV or 10 kV voltage on carbon-metallized talc powders. The results evidence lamellar platelets of growing size when the duration of synthesis increases (from a dozen of nm for ST-2H to around 1 µm for ST-1M). For a fraction of particles, the increase of the synthesis time does not lead to an increase of the particle size. This is particularly noticeable in ST-2W and ST-1M where some of the particles are large (about 1 µm), while most of them remained blocked at the nano-sized range (around 100 nm).



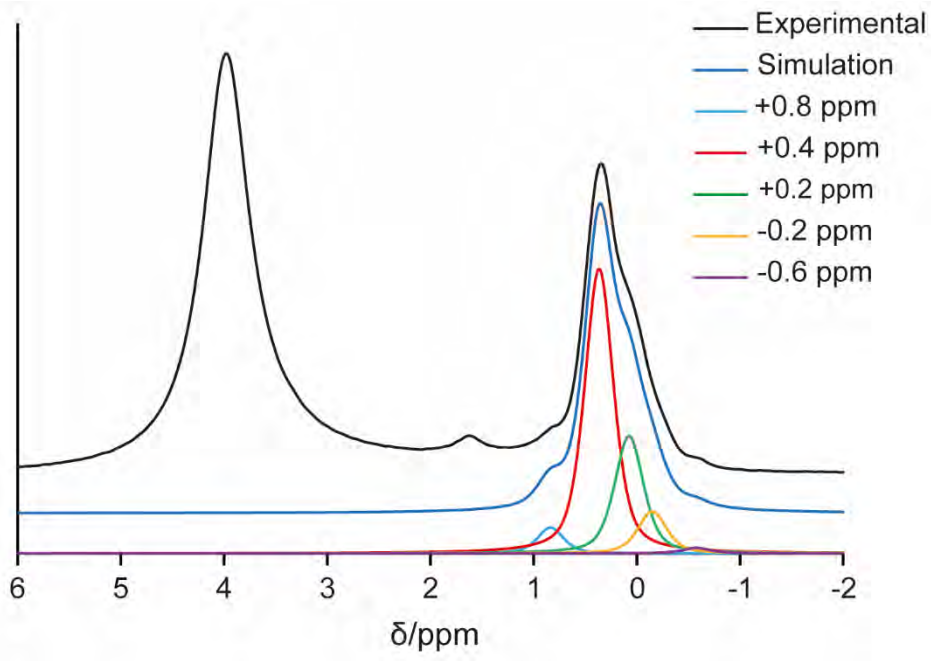
S2. DLS size distribution of the series of nano-sized synthetic talc samples.

This table presents the dispersion data obtained by DLS analysis on the series of synthetic talc samples. The corresponding D50 values are reported in Table 1. Short synthesis time samples display a homogeneous particle size distribution centered on the D50 value. The distribution tends to widen when the synthesis time increases (for example, ST-1M contains synthetic talc nanoparticles of about 171 nm (D50) with a size dispersion ranging from 156 nm to almost 2 µm).

ST-2H		ST-6H		ST-1D		ST-2W		ST-1M	
Size (nm)	Number	Size (nm)	Number	Size (nm)	Number	Size (nm)	Number	Size (nm)	Number
12.84	0.14	17.74	0.39	37.18	0.82	112.77	0.23	155.87	0.41
14.08	0.29	20.38	0.2	61.83	0.06	129.55	0.39	170.97	0.31
14.75	0.07	22.36	0.12	74.39	0.05	163.25	0.04	259.21	0.07
15.44	0.24	25.68	0.06	85.45	0.03	170.97	0.12	271.48	0.07
16.17	0.09	26.9	0.05	93.73	0.01	179.07	0.04	392.99	0.11
17.74	0.09	28.17	0.03	107.68	0.01	187.54	0.06	1982.39	0.01
18.58	0.04	29.5	0.06			196.41	0.04		
19.46	0.02	30.9	0.03			205.71	0.02		
21.35	0.01	32.36	0.04			247.5	0.01		
22.36	0.01	33.89	0.02			786.29	0.02		
24.52	0.01	37.18	0.01			862.47	0.01		
						946.03	0.01		

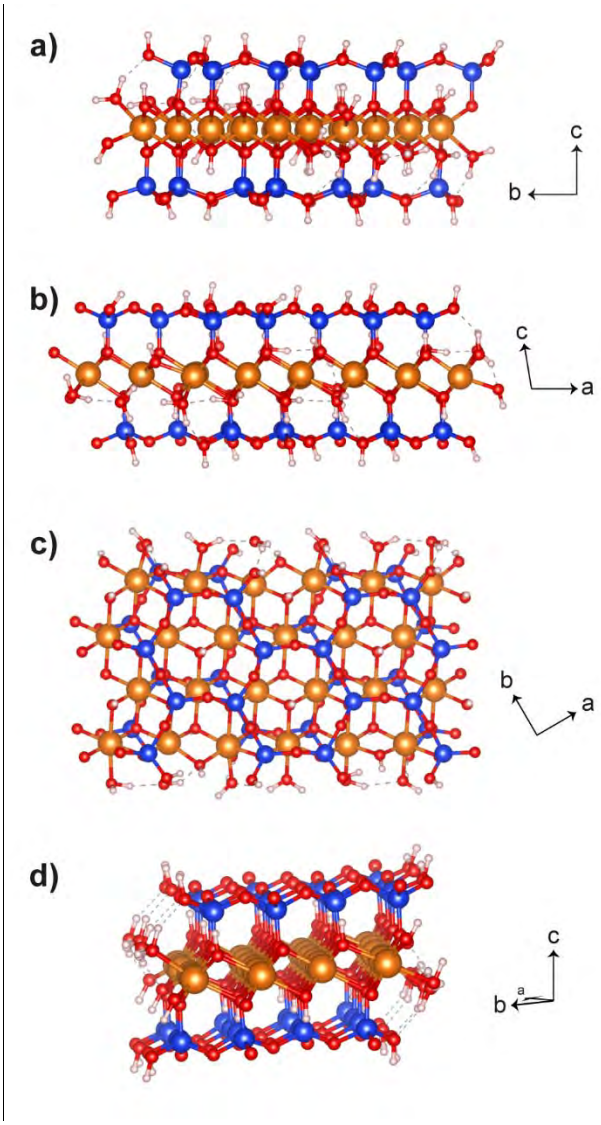
S3. Example of deconvolution of a ^{1}H DP MAS-NMR

This figure shows the various contributions obtained by deconvolution of the ^{1}H DP MAS-NMR spectrum of ST-2H within the range of +1.5 ppm to -1.0 ppm. The exact peak positions may vary a little from one sample to another.



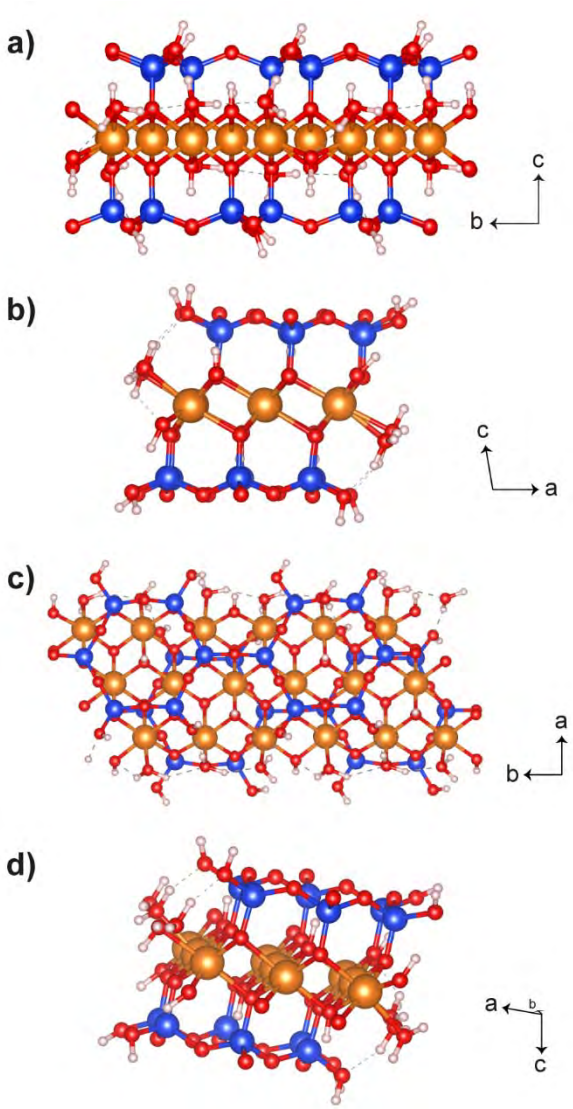
S4. Slab model for the fully hydrated (130) talc edge: (a) side view, (b) top view, (c) front view, (d) perspective view.

This slab includes one TOT layer of width 4 tetrahedra. Atomic positions fully relaxed as a result from DFT simulation. The fully hydrated surface is covered by 10 water molecules per (130) face of one unit-cell of this slab model, i.e. normal to the slab unit-cell axis, 4 of which dissociatively chemisorbed on surface Si atoms, and 6 molecularly chemisorbed on surface Mg atoms



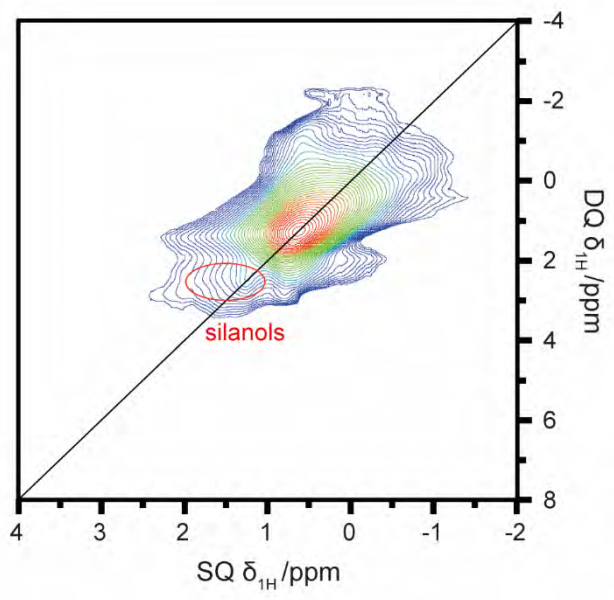
S5. Slab model for the fully hydrated (100) talc edge: (a) side view, (b) top view, (c) front view, (d) perspective view.

This slab includes one TOT layer of width 3 tetrahedra. Atomic positions fully relaxed as a result from DFT simulation. The fully hydrated surface is covered by 5 water molecules per (100) face of one unit-cell of this slab model, i.e. normal to the slab unit-cell axis, 2 of which dissociatively chemisorbed on surface Si atoms, and 3 molecularly chemisorbed on surface Mg atoms.



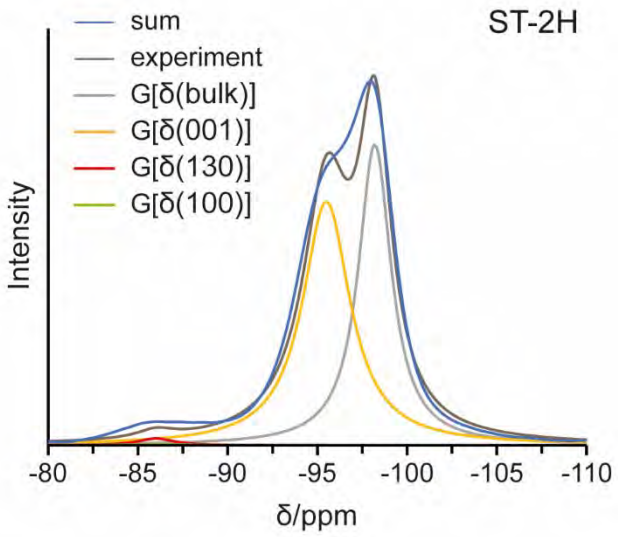
S6. ^{1}H DQ-SQ PC7 spectrum of ST-6H.

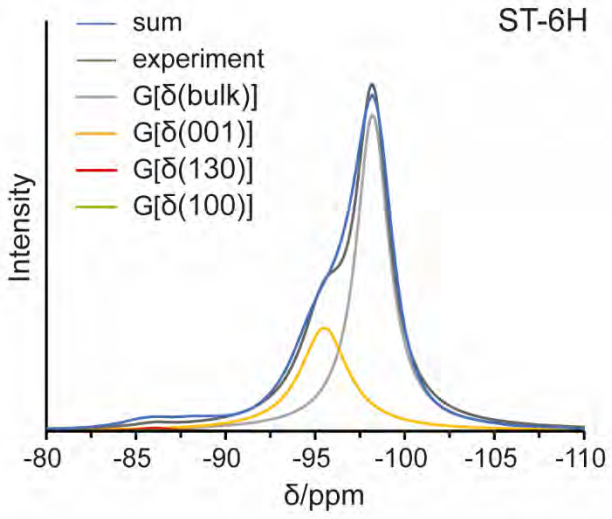
The ^{1}H DQ-SQ PC7 spectrum shows contributions between 1-2 ppm (in the SQ dimension) and 2-4 ppm (in the DQ dimension) which indicate the presence of silanols groups in very small quantity in the ST-6H sample.

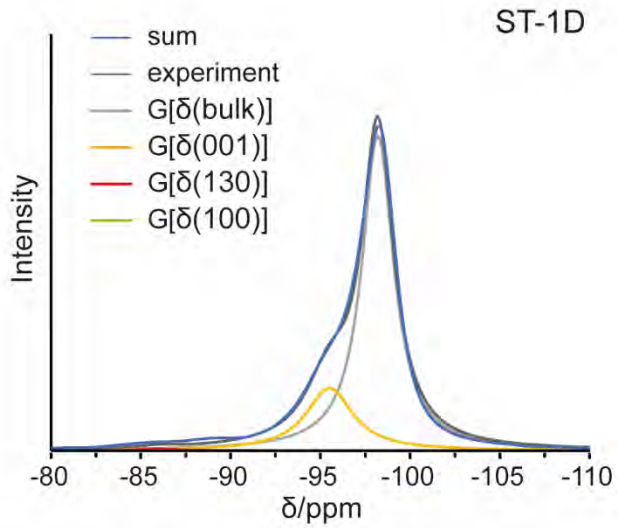


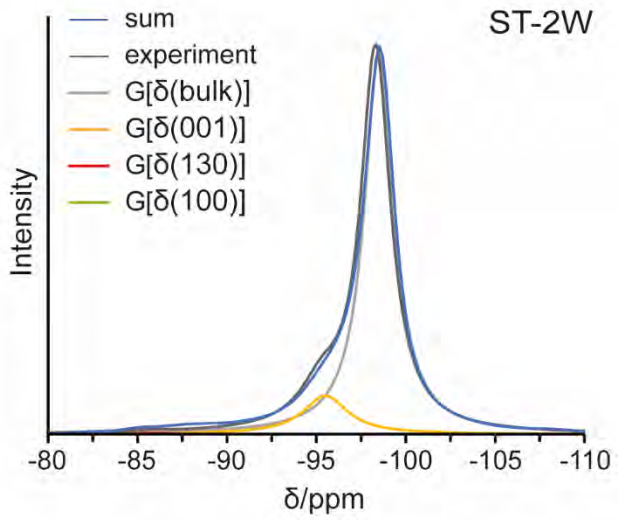
S7. Decompositions of ^{29}Si NMR chemical shifts profiles

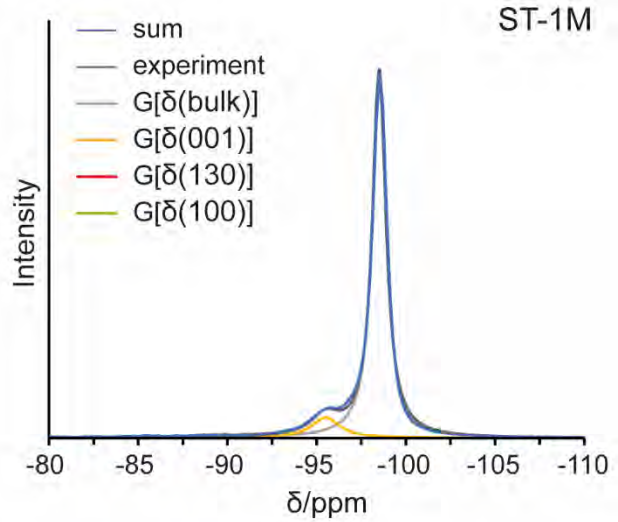
The figures presented in this section present distribution of NMR signals as function of ^{29}Si NMR chemical shift referenced to tetramethylsilane (TMS), in ppm. The experimental signal is normalized by its integral. Simulated contributions of the bulk and (001), (130), and (100) facets of talc nanocrystals sum up to a simulated normalized signal of integral 1. The nomenclature of samples is the same as in main text (e.g. ST-2H: Synthesis Time 2 hours, 6H 6 hours, 1D 1 day, 2W 2 weeks, 1 M 1 month, 2W-F fines fraction from centrifugation of ST-2W, 2W-C coarse fraction from centrifugation of ST-2W).

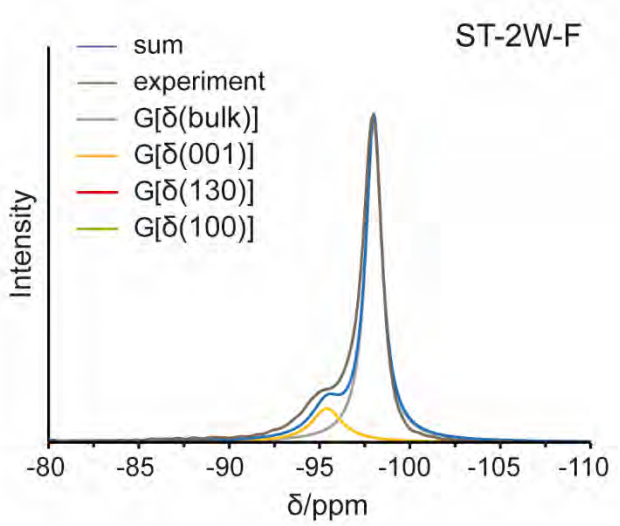


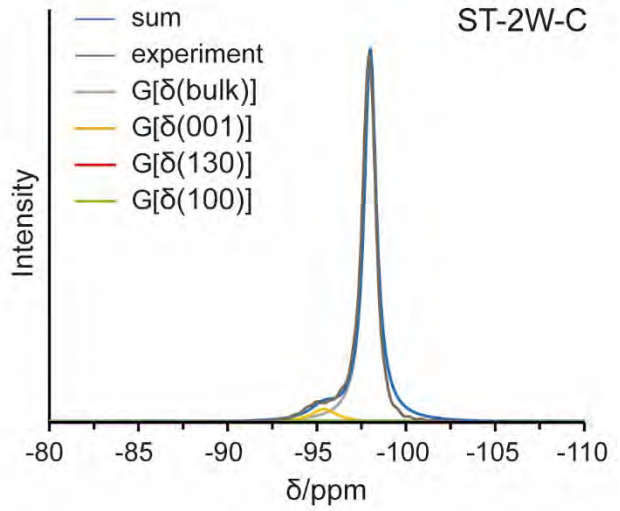



ST-1D
sum
experiment
G[δ(bulk)]
G[δ(001)]
G[δ(130)]
G[δ(100)]
Intensity
-80
-85
-90
-95
-100
-105
-110
δ/ppm


ST-2W
sum
experiment
G[δ(bulk)]
G[δ(001)]
G[δ(130)]
G[δ(100)]
Intensity
-80
-85
-90
-95
-100
-105
-110
δ/ppm


ST-1M
sum
experiment
G[δ(bulk)]
G[δ(001)]
G[δ(130)]
G[δ(100)]
Intensity
-80
-85
-90
-95
-100
-105
-110
δ/ppm


ST-2W-F
sum
experiment
G[δ(bulk)]
G[δ(001)]
G[δ(130)]
G[δ(100)]
Intensity
-80
-85
-90
-95
-100
-105
-110
δ/ppm


ST-2W-C
sum
experiment
G[δ(bulk)]
G[δ(001)]
G[δ(130)]
G[δ(100)]
Intensity
-80
-85
-90
-95
-100
-105
-110
δ/ppm

S8. Variation of Log-normal talc nanoparticle size distributions parameters with synthesis sime.

Figure S8a. Variation of the mean talc nanoparticle thickness with synthesis time.

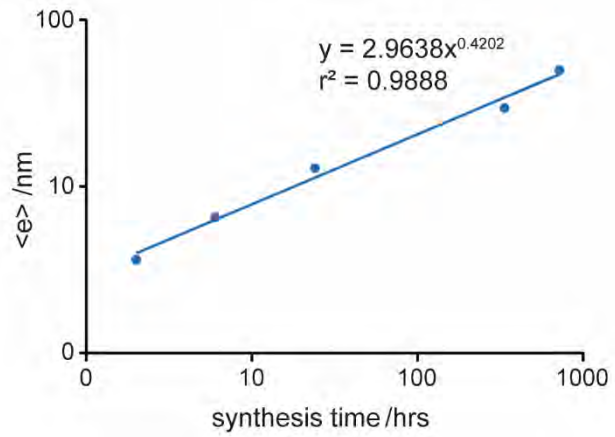
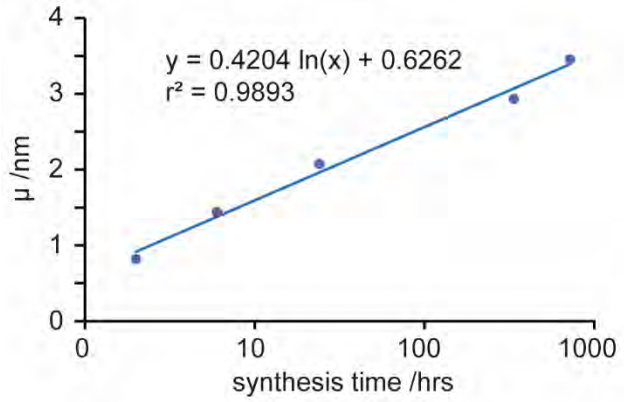


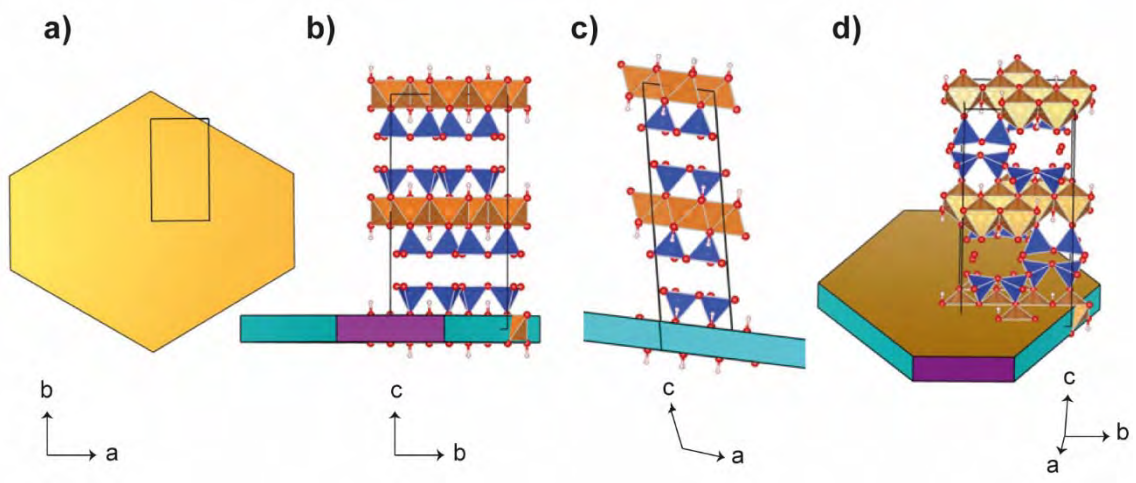
Figure S8b. Variation of the log-normal distribution parameter μ with time of synthesis



S9. Calculation of the hydrodynamic radius of a talc nanocrystallite at equilibrium morphology

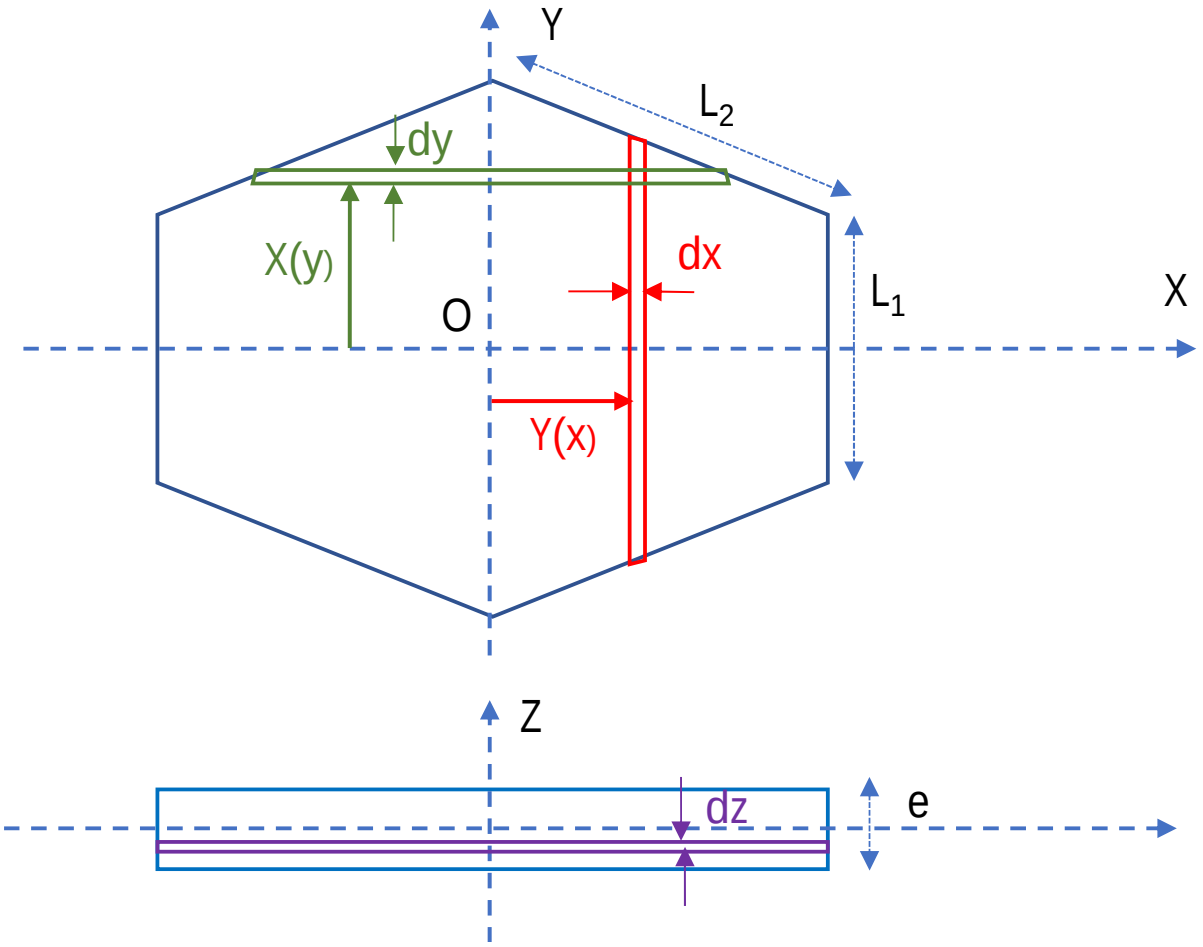
A crystallite of talc at equilibrium morphology in presence of liquid water expresses facets (001) , (130) and (100) forming an irregular hexagonal prism as represented on figure 11 of main text, reproduced hereafter for convenience:

Figure 11. Equilibrium morphology of a fully hydrated talc crystallite: (a) view along طي axis; (b) view along طي axis; (c) view along طي axis; (d) perspective view. Color code: facets (001) light orange, facets (130) light blue, facets (100) purple; polyhedral T in TOT layers blue, O in TOT layer orange, oxygen atoms red, hydrogen atoms light grey.



Its 6 summit angles are equal to ⁄3, and its shape is then fully determined by its thickness and lengths ₀ and . of facets (100) and (130) respectively. Thickness can be choosen to fix the spatial scale, and lengths ₀ and . at equilibrium morphology at any scale will obey equations (13) and (14) of main text, i.e. set in fixed proportions.

Let us compute the radius of gyration about its center of gravity of such a solid particle assumed homogeneous, as function of , ₀, . and density . The following scheme summarizes our notations:



We compute first the moments of inertia رذ ، رز ، زذ about planes yz, zx, and xy:

رذ سي 2 ∫ ي ۲ وؤ ڤ ق/٤ . (SI-1)

Where:

سي (SI-2)

and:

سي ه طى . 1 طي ذ٠ / وؤ √١ (SI-3)

Therefore:

رذ سي 2 ∫ ي ۲ وؤ √١/٠ ه طى . ٠ طي ٠ / √١ ۲ ي وؤ √١/٠ ١ (SI-4)

or

$$\text{سي رذ } 2 \quad \frac{\text{وؤ٨وؤ}}{\text{١}} \text{هي} \quad \frac{\text{وؤ}\sqrt{\text{١}}}{\text{٠}} \text{طي} \frac{\text{٠}}{\text{٢}\sqrt{\text{١}}} \quad \frac{\text{وؤ}\sqrt{\text{١}}}{\text{٠}} \text{سي}^{\text{٢}} \tag{SI-5}$$

$$\text{سي رذ } 2 \quad \frac{\text{وؤ}\sqrt{\text{١}}}{\text{٠}} \quad \frac{\text{وؤ٨وؤ}}{\text{١}} \text{طي} \frac{\text{وؤ}}{\text{٢}} \tag{SI-6}$$

and finally:

$$\text{سي رذ } \frac{\text{وؤتتق}\sqrt{\text{١}}\text{ى}}{\text{٥٤}} \quad 4 \quad \text{ه طى} \quad . \tag{SI-7}$$

Similarly:

$$\text{سي رذ } 2 \quad \text{ه} \quad . \tag{SI-8}$$

Where:

$$\text{for} \quad 0, \text{ه}/2 \text{ ,} \quad \text{سي} \quad \text{ه} \quad \text{سي} \quad .\sqrt{3} \tag{SI-9}$$

$$\text{and for} \quad \frac{\text{وؤ}}{\text{٠}}, \frac{\text{وؤ٨وؤ}}{\text{٠}} \text{ ,} \quad \text{سي} \quad . \quad \text{سي } 2\sqrt{3} \quad \frac{\text{وؤ٨وؤ}}{\text{٠}} \text{طي} \tag{SI-10}$$

so that:

$$\text{سي رذ } 2 \quad \text{ه}^{\text{وؤ}/\text{٠}} \text{ي} \quad .\sqrt{3} \quad \text{ه طى} \quad \text{ه}^{\text{وؤ}/\text{٠}}\text{وؤ٨وؤ} \quad 2\sqrt{3} \quad \frac{\text{وؤ٨وؤ}}{\text{٠}} \text{طي} \quad . \tag{SI-11}$$

Therefore:

$$\text{سي رذ } 2 \quad \frac{\text{وؤ}\sqrt{\text{١}}}{\text{١}} \quad \frac{\text{وؤ}}{\text{٠}} \quad \text{١} \text{ طى} \frac{\text{وؤ٨وؤ}}{\sqrt{\text{١}}} \text{هي} \quad \frac{\text{وؤ٨وؤ}}{\text{٠}} \quad \text{١} \text{ طي} \quad \frac{\text{وؤ}}{\text{٠}} \quad \text{١} \text{ سي طي} \frac{\sqrt{\text{١}}}{\text{٠}} \text{هي} \quad \frac{\text{وؤ٨وؤ}}{\text{٠}} \text{ ٢ طي} \quad \frac{\text{وؤ}}{\text{٠}} \quad \text{٢} \text{ سي} \tag{SI-12}$$

or:

$$\text{سي رذ } 2 \quad \frac{\text{وؤ}}{\text{٠}} \quad \text{١} \quad \frac{\text{وؤ٩}}{\text{٢}\sqrt{\text{١}}} \text{ طى} \quad \frac{\text{وؤ٨وؤ}}{\text{٠}} \quad \text{٢} \quad \frac{\text{٥}}{\text{٠}\sqrt{\text{١}}} \tag{SI-13}$$

And rearranging:

$$\text{سي رذ} \frac{\text{تق}}{\sqrt{١}} \text{هي} \frac{\text{وؤ٨وؤ}}{\text{٠}} \text{طي}^{٢} \frac{\text{وؤ}}{\text{٠}} \text{سي}^{٢} \quad \text{(SI-14)}$$

or:

$$\text{سي رذ} \frac{\text{وؤ٨٠وؤ وؤتق}}{٢\sqrt{١}} \text{هي} \frac{\text{وؤ٨وؤ}}{\text{٠}} \text{طى} \frac{\text{وؤ}}{\text{٠}} \text{سي} \quad \text{(SI-15)}$$

Lastly:

$$\text{سي ذذ 2} \quad \text{ي}^{\text{ت/٠}} \quad \text{سي} \quad \frac{\text{عتـ}}{٥٠} \quad \text{(SI-16)}$$

Where:

$$\text{سي} \frac{\sqrt{١}\text{وؤ}}{\text{٠}} \text{2 ه طى} \quad \text{(SI-17)}$$

is the basal area. Let us express further the mass of the crystallite:

$$\text{سي} \quad \text{(SI-17)}$$

Let us now express the 3 moments of inertia about axes , , :

$$\text{ذذ طى ذر سي ذ} \quad \text{(SI-18)}$$

$$\text{ذر طى ذذ سي ذ} \quad \text{(SI-18)}$$

$$\text{ذر طى ذر سي ر} \quad \text{(SI-18)}$$

The moment of inertia about the center of mass O is:

$$\text{سي إ} \frac{\text{ـرآ٨ـهآ٨ـهآ}}{١} \quad \text{(SI-19)}$$

and the corresponding radius of gyration:

$$\text{سي إ} = \frac{\overline{\text{آ}}}{\text{ؤ}}\text{شمخ} \qquad \text{(SI-20)}$$

Therefore:

$$\text{سي ز} = \frac{\text{عتـ}}{\text{٥٠}}\text{طى سي}^{\text{وؤ}}_{\text{٠}} \text{ طى } \frac{\text{وؤ٨وؤ}}{\text{٠}} \text{هي} \frac{\text{وؤ٨٠وؤ}}{\text{وؤ٨وؤ٠ ٤}}\text{هي} \qquad \text{(SI-21)}$$

$$\text{سي ذ} = \frac{\text{عتـ}}{\text{٥٠}}\text{طى} \frac{\text{وؤ٨وؤ٢ عوؤ}}{\text{وؤ٨وؤ٠ ٦}} \qquad \text{(SI-22)}$$

$$\text{سي ة} = \text{سي}\frac{\text{وؤ٨وؤ٢ عوؤ}}{\text{وؤ٨وؤ٠ ٦}}\text{طى سي}^{\text{وؤ}}_{\text{٠}} \text{ طى } \frac{\text{وؤ٨وؤ}}{\text{٠}} \text{هي} \frac{\text{وؤ٨٠وؤ}}{\text{وؤ٨وؤ٠ ٤}}\text{هي} \qquad \text{(SI-23)}$$

And therefore:

$$\text{سي إ} = \text{هي}\frac{\text{٠}}{\text{١}}\text{هي}\frac{\text{وؤ٨٠وؤ}}{\text{وؤ٨وؤ٠ ٤}}\text{هي}\frac{\text{وؤ٨وؤ}}{\text{٠}} \text{ طى } \text{سي}^{\text{وؤ}}_{\text{٠}} \text{ طى } \frac{\text{وؤ٨وؤ٢ عوؤ}}{\text{وؤ٨وؤ٠ ٦}} \text{طى} \frac{\text{عتـ}}{\text{٥٠}}\text{سيخي}^{\text{٥/٠}} \qquad \text{(SI-24)}$$

Let us now assume $\text{سي}_{\text{٥}}$ and $\text{سي}_{\text{٠}}$, the previous equation becomes:

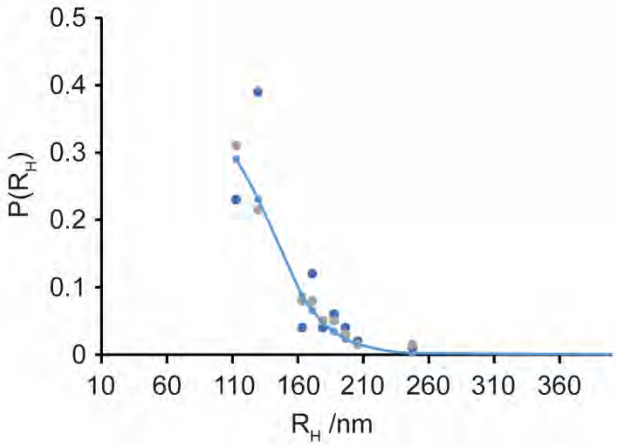
$$\text{سي إ} = \text{هي}\frac{\text{٠}}{\text{١}}\text{هي}\frac{\text{ع٨٠ظ}}{\text{ع٨ظ٠ ٤}}\text{هي}\frac{\text{ع٨ظ}}{\text{٠}} \text{ طى } \text{سي}^{\text{ظ}}_{\text{٠}} \text{ طى } \frac{\text{ع٨ظ٢ عع}}{\text{ع٨ظ٠ ٦}} \text{طى} \frac{\text{٥}}{\text{٥٠}}\text{سيخي}^{\text{٥/٠}} \qquad \text{(SI-25)}$$

إ is identical to the hydrodynamic radius آ under the assumption that there are no strongly adsorbed solvent molecules contributing to the nanoparticle inertia. Taking سي 4.05 and سي 7.35 from equation (13) and (14) at the equilibrium morphology of hydrated talc, we get:

$$\text{شي آ} = 3.443 \qquad \text{(SI-26)}$$

S10. Example of lognormal distribution fitting DLS data of ST-2W.

On the figure presented, the raw DLS data are the blue dots, the grey dots are the moving averages of period 2 classes, and the blue line is the log-normal distribution fitted on the moving averaged data.



ANNEXE 9

Journal of Geochemical Exploration 200 (2019) 27–36

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Geochemical Exploration

journal homepage: www.elsevier.com/locate/gexplo

A review of Ni and Co incorporation during talc synthesis: Applications to crystal chemistry, industrial compounds and natural Ni- and Co-rich ore

François Martin[a,*], Cyril Aymonier[b], Sandra Einloft[c], Christel Carême[d], Mathilde Poirier[a], Marie Claverie[a,b,d], Manoela Argenton Prado[a,c], Guilherme Dias[a,c], Cyril Quilfen[b], Guillaume Aubert[b], Pierre Micoud[a], Christophe Le Roux[a], Stefano Salvi[a], Angela Dumas[a], Suzanne Féry-Forgues[e]

[a] GET UMR 5563 CNRS-UPS, Université de Toulouse III, OMP, ERT Géomatériaux, 14 Avenue Édouard Belin, 31400 Toulouse, France
[b] ICMCB UMR 5026 CNRS, Université de Bordeaux, 33600 Pessac, France
[c] Faculdade de Química (FAQUI), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, Brazil
[d] IMERYS, 2 Place Édouard Bouillères, 31100 Toulouse, France
[e] SPCMIB UMR 5068 CNRS-UPS, Université Toulouse III, 118, route de Narbonne -Bât 2R1, 31062 Toulouse Cedex 09, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Ni
Synthesis
Talc
Materials
Crystal growth

ABSTRACT

This article reviews the current knowledge on the incorporation of Ni and Co cations in mineral synthesis. In addition, it overviews the interest in developing such materials, and discusses a number applications in which these materials are used as mineral fillers. A reflection is then conducted showing that synthetic minerals rich in Ni and Co compare closely to those occurring in Ni- and Co-rich natural lateritic environment, which can thus be considered as mutual proxies. It follows that studies of lateritic environments can provide valuable information on formation processes of synthetic minerals, and vice versa. An example of cross-checking data between these two thematic fields is presented, which allows solving chemical fractionation problems encountered in lateritic environments.

1. Introduction

Clays constitute an abundant and cheap resource worldwide. Clays can find applications in many different fields, as they can induce new properties in ceramic, polymer, paper, cosmetic, pharmaceutical, oil drilling and isolation industries, and are also commonly used as mineral fillers in order to reduce production costs (Kloprogge et al., 1999). Among the T-O-T phyllosilicates, talc is the least complex, with the formula $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. This mineral has been known since the Antiquity for its softness and its whiteness when reduced to powder. Nowadays, the genesis of talc deposits is well understood, and it is recognized that the broad spectrum of conditions that can lead to its formation can explain the wide diversity in color, grain size, crystallinity, lamellar-character, softness, chemical composition and presence of accessory minerals such as chlorite and carbonates, found in different deposits (Zazenski et al., 1995; Robert and Fragnier, 1996; Soriano et al., 1998, 2002). However, as usages of talc in industry evolve towards more and more complex applications, new requirements and limitations emerge, such as (i) the need for extreme talc ore purity, particularly in cosmetic and pharmacologic uses; (ii) problems related to the difficulty in dispersing talc in water, and (iii) the need to use submicrometric talc particles to develop polymer-based nanocomposites (Usuki et al., 1993a, 1993b; Kojima et al., 1993a, 1993b). To satisfy these requirements, a number of measures were taken by different workers: (i) the need of high-purity talc was solved by searching for new, highly pure talc deposit (Misch et al., 2018) and by improving talc ore purifying techniques (Baba et al., 2015; Castillo et al., 2014; Dumas et al., 2015a); (ii) improvement of the ability to disperse talc dispersion in water was achieved by surface treatments such as pre-coating by carboxyl-methyl cellulose adsorption (e.g., Bonino et al., 2002; Bacchin et al., 2006); and (iii) the need of submicrometric talc particles led to the development of new grinding processes such as air-jet milling, sonication, stirred-ball milling and dry milling (Godet, 2001). Nevertheless, using these so-called top-down approaches was not as satisfactory as hoped, because to grind natural talc to below 1 μm in size, homogeneously, invariably led to amorphization and disordering of its

* Corresponding author.
E-mail addresses: francois.martin@get.omp.eu (F. Martin), cyril.aymonier@icmcb.cnrs.fr (C. Aymonier), Einloft@pucrs.brc (S. Einloft), Christel.Careme@imerys.com (C. Carême), s@chimie.ups-tlse.fr (S. Féry-Forgues).

https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.02.002
Received 26 March 2018; Received in revised form 17 January 2019; Accepted 9 February 2019
Available online 11 February 2019
0375-6742/ © 2019 Published by Elsevier B.V.

structure (Liao and Senna, 1992; Sanchez-Soto et al., 1997; Dellisanti et al., 2009; Cavajda et al., 2015; Borges et al., 2016). It is within this context that most research in the last couple of decades has focused on bottom-up approaches, including the technique of hydrothermal synthesis, in the hope of obtaining a combination of the three sought parameters (purity, nano-size without amorphization of the structure and hydrophilic character) (Martin et al., 1992, 1996; Martin, 1994; Dumas et al., 2011a; Martin et al., 2006; Lèbre, 2007; Arseguel et al., 2006; Le Roux et al., 2010; Dumas et al., 2013a, 2013b; Dumas, 2013; Claverie et al., 2018). In collaboration with industrial partners (IMERYS), synthesis processes were recently revised and optimized, resulting in a simpler, faster, and more e□cient process that complies with industrial requirements. Preparation of synthetic talc requires two steps: (i) preparation of a talc precursor at room temperature with the appropriate Mg/Si ratio and (ii) a hydrothermal treatment. Currently, synthetic talc is used in various industrial sectors as a competitive and innovative filler, and it is forecasted that the demand for this novel material will lead to a significant technological transfer within the year.

However, before scaling up the process, crystallogenetic mechanisms should be considered. Although synthetic talc is a well-documented product, very little information is available on the precursor material. Some authors confirmed its amorphous character and revealed a highly agglomerated and porous (micropores and mesopores) product (Dietemann, 2012; Dietemann et al., 2013; Claverie et al., 2018). Moreover, understanding the growth mechanisms of synthetic talc can help shedding light on the crystallization of talc in a variety of natural settings, including low- (sedimentary, weathering) as well as high-temperature (metamorphic, hydrothermal) geological environments.

Typical techniques used to investigate natural talc growth mechanism include di□raction and spectroscopic methods, while X-ray di□raction (XRD) data is generally used to gain information on its crystalline structure at the scale of approximately 50 Å. Techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) can provides details on the local structure. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) is an excellent technique to probe the immediate environment of the octahedral cations, as it can provide the distances and coordination number (CN) of the octahedral absorbing atoms. The procedure of talc synthesis allows partial to complete substitution of the magnesium cation in the octahedral sheet by a nickel cation (ionic radius of 0.69 and 0.72 Å for Ni and Mg, respectively). The fact that the energy absorption of Ni atoms is more easily measured by EXAFS than that of Mg atoms (8333 and 1305 eV for Ni and Mg, respectively) resulted in an increased production of studies on synthetic Ni-talcs (Dumas et al., 2015b).

This note aims to review the potential of talc nanoparticles, particularly, Ni-bearing talc particles. We focus on the processes used to produce synthetic talc in a very short time, on the transition from prototalc (i.e., talc precursor) to talc using variable Ni and Mg ratios in the octahedral layer, and on the prospect to use synthetic Ni-talc to evaluate dispersion into polymer matrixes by monitoring its green color. Similar observations may be done using Co cations, as they can easily replace Ni and Mg in the TOT structure during hydrothermal synthesis. In natural lateritic environments, it is Mn oxides that are commonly regarded as the major Co-bearing minerals (Dublet et al., 2017), while TOT phases are generally not considered.

2. The talc synthesis process

Talc is a hydroxylated magnesium phyllosilicate (sheet silicate), with the formula $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. It is the simplest pole of 2:1 type phyllosilicates. It is constituted by a stack of a large number of sheets along the c* axis (Fig. 1). Each sheet is composed of a hydrophilic octahedral $MgO_4(OH)_2$ layer, covalently bonded to two hydrophobic SiO_4 tetrahedral layers. Because the 2:1 (or TOT) sheets of talc are electrically neutral, no ion or water molecule is present in the interfoliar space. The sheets are connected to each other by Van der Waals electrostatic forces, which explains the relative ease in slipping talc sheets relative to each other when the grain is subjected to tangential shearing.

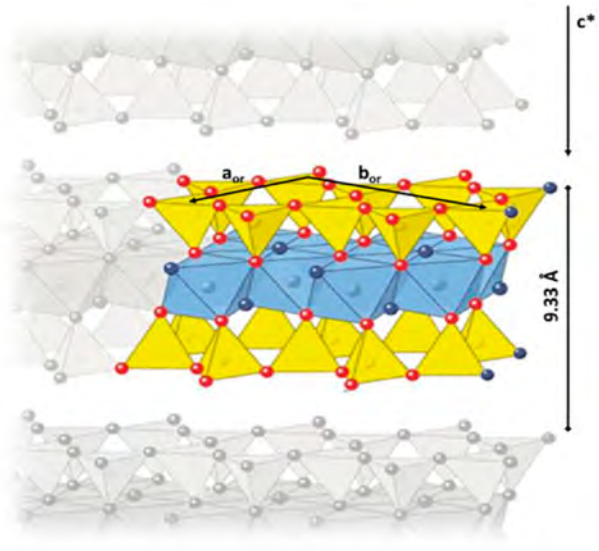


Fig. 1. Structure of talc (2:1 phyllosilicate); yellow ball: silicon; light blue ball: magnesium; dark blue ball: hydroxide; red ball: oxygen. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The review paper by Claverie et al. (2018) summarizes the history of talc synthesis since its beginning, during the 1950s. In brief, the first synthesis trial was carried out at high temperatures (> 700 °C). Subsequently, at least until 2014, workers used hydrothermal of “batch” type or closed reactors, generally between 200 and 500 °C (Fig. 2). The quantities of products obtained were of a few tens of grams, which was enough for crystallochemical and crystallographic studies (Chabrol et al., 2010; Dumas et al., 2013a, 2013b; Dumas, 2013; Martin, 1994; Martin et al., 1992, 1996; Lèbre, 2007).

To screen the potential of synthetic talcs in some applications, IMERYS decided to finance a large batch reactor to obtain around 1 kg of product at the end of one run (Fig. 3). Encouraged by the good results, in 2015 IMERYS continued funding studies to test alternative ways of manufacturing talc, with the objective of producing it in a continuous mode. It turned out that under supercritical conditions, synthesis times could be reduced to only a few tens of seconds, a major achievement compared to the nearly 10 h required to run a complete production cycle in a closed reactor (Aymonier et al., 2014). Based on the techniques developed by Aymonier's group at the ICMCB lab in Bordeaux (Reveron et al., 2006; Aymonier et al., 2007; Cansell and Aymonier, 2009), the consortium [composed of ICMCB, GET and IMERYS] developed a semi-industrial pilot facility that met the group's as well as industry's expectations in demand, being able to produce sufficient quantities to perform application tests. This process takes advantage of the specific properties of water, which is neither a liquid nor a gas under supercritical conditions (above 374 °C and 221 bars). The hydrothermal reaction is indeed a precipitation reaction, as described in Fig. 4. The principle of the hydrothermal reactor (Fig. 5), which operates in continuous mode under supercritical conditions, is as follows: a precipitation reaction involving sodium metasilicate and magnesium acetate (plus acetic acid and sodium acetate) is carried out (with a ratio of 4 Si for 3 Mg in order to produce talc, for example). Then, high pressure pumps drive this precipitate to a reactor where supercritical water conditions prevail between 10 and 60 s at most (controlled by a pressure regulator). The resulting product is then either recovered directly (followed by 3 to 4 successive washes to remove

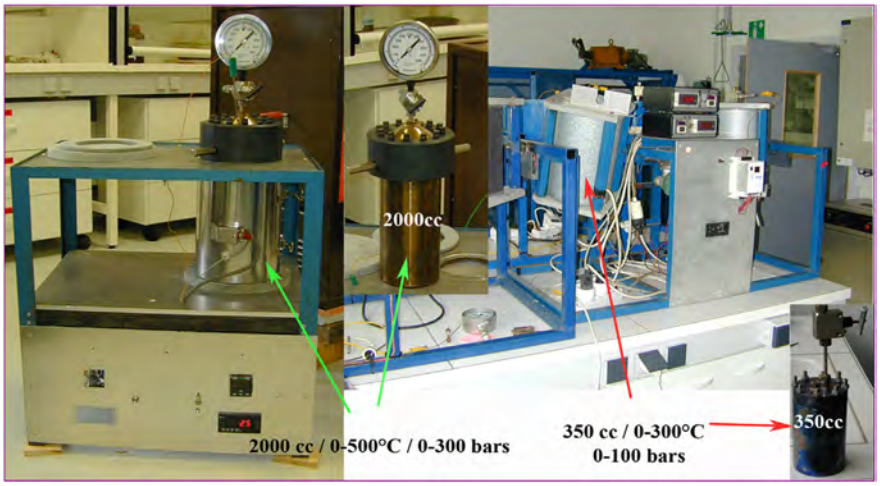


Fig. 2. Di□erent batch type reactors from 350 to 2000 cc for temperatures ranging from 0 to 500 °C and maximum pressures of 300 bar.

Fig. 3. 18 L batch reactor implanted at GET and owned by IMERYS.

excess sodium acetate) or passed through a ceramic sinter that separates the product formed from the residual sodium acetate (Dumas et al., 2016; Claverie et al., 2018).

In our example, the product obtained is talc with a basal line located at 9.6Å (Fig. 6), higher than reference natural talc thanks to the particles size of the final product (Fig. 7) which is lower than 1 µm, with two populations centered around 90 nm and 240 nm. A transmission electron microscopy image of a synthetic talc is shown in Fig. 8. It is well defined, with a stack of layers visible in the c* direction (8 nm), with homogeneous fine particle size at around 45 nm. Scanning electron microscopy (Fig. 9) confirms the TEM observation. These electron microscopy images tell us about the morphology of the synthesized particles, in particular a strong extension in the (a, b) plane with respect to the stacking along the c* axis (less than a dozen of sheets). Thus, the products have a high aspect ratio, which is an important physical feature to consider for their insertion into composite matrices, such as polymers.

As soon as the system is in supercritical conditions, the run products are obtained after very short reaction times, typically between 10 and 60 s (Dumas et al., 2016; Claverie et al., 2018). In Fig. 10, it is easy to observe that talc is formed above the supercritical conditions of water, whereas below these conditions, a poorly crystallized phase

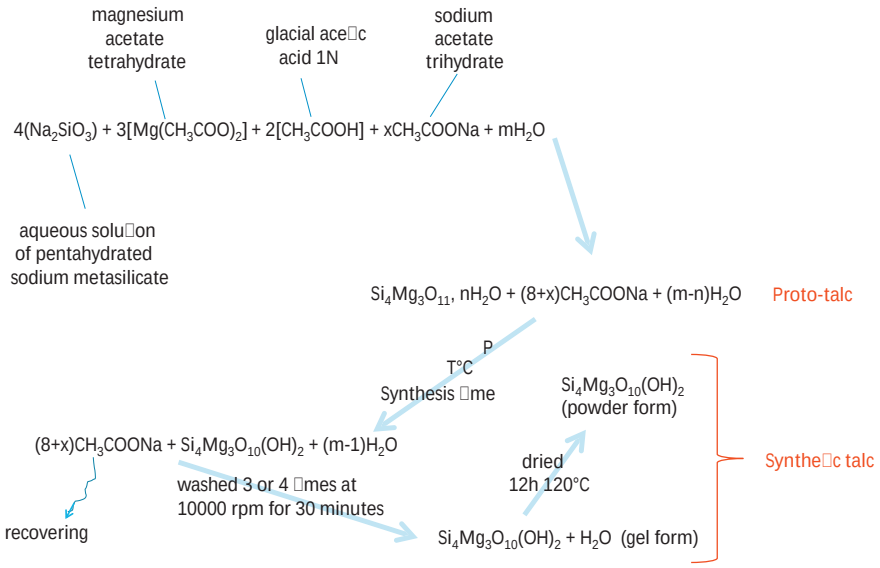


Fig. 4. Reaction of precipitation leading to the formation of proto-talc and then to the synthesis of talc.

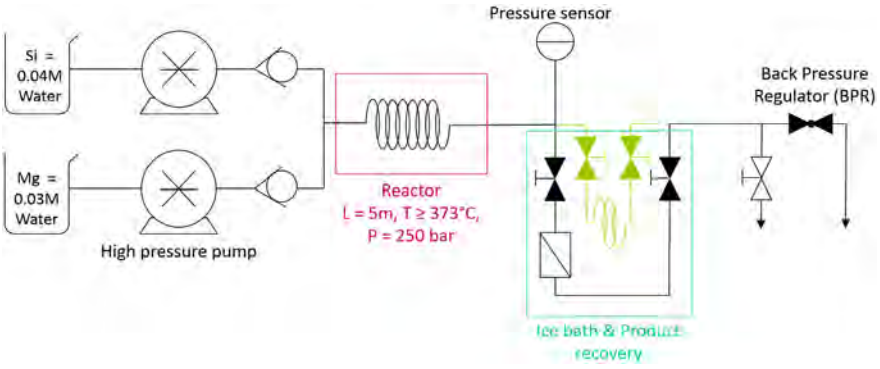


Fig. 5. Conceptual diagram of the phyllosilicate synthesis in continuous mode under supercritical conditions.

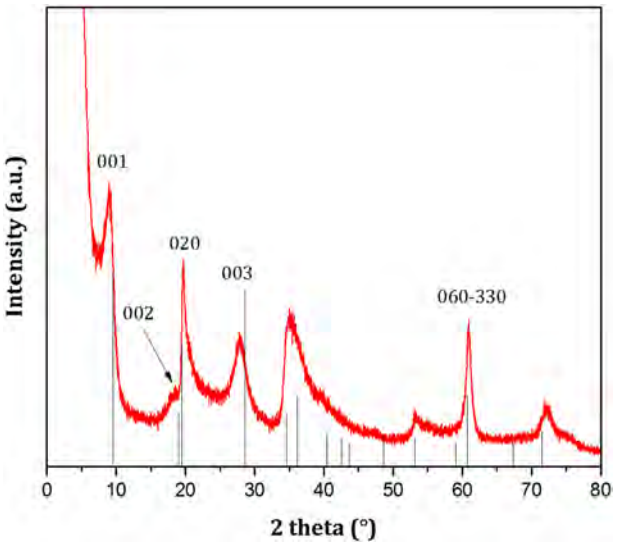


Fig. 6. X-ray diffractogram of a talc synthesized in supercritical water for a time of 20 s. Red: synthetic talc. Black: X-ray lines of natural talc. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

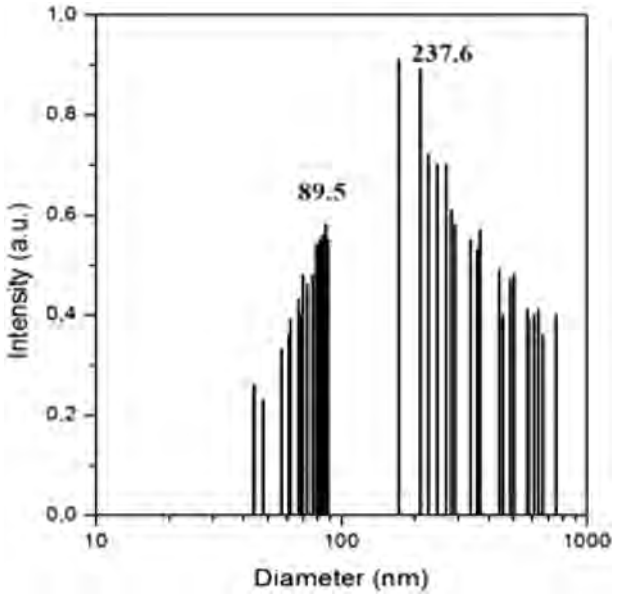


Fig. 7. Particle size distribution of a talc synthesized in supercritical water for a time of 20 s.

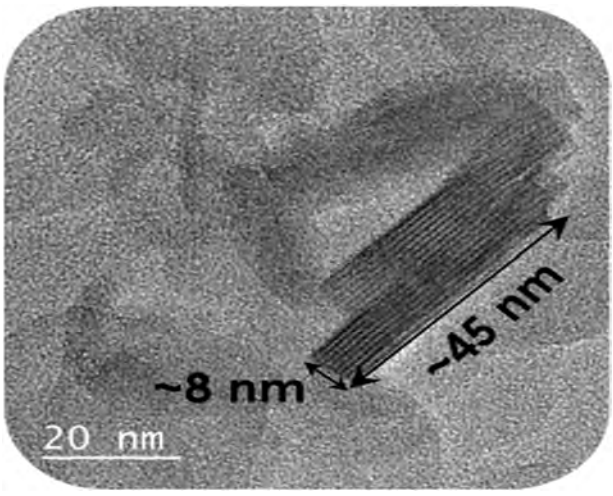


Fig. 8. Transmission electron microscopy image of a talc synthesized in supercritical water for a time of 20 s.

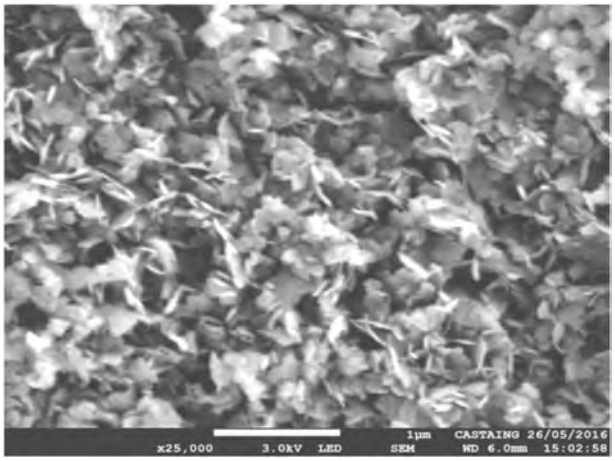


Fig. 9. Scanning electron microscope image of a talc synthesized in supercritical water for a time of 20 s.

(amorphous) called proto-talc forms. The samples synthesized under supercritical conditions (TF-38023 and TF-40023) exhibit the 001, 020–110, 003, and 060–330 reflections characteristic of the talc structure. At lower temperature (TF-35020), the 00ℓ reflections of talc are almost nonexistent and only the 020–110 and 060–330 reflections of clays are developed. The crystallinity of sample TF-40023 is comparable to that of the synthetic talc sample obtained in a batch reactor running 2 h at 300 °C and 85 bar. When the reaction time is reduced by half (TF-40010), talc of lower crystallinity is obtained. A specific

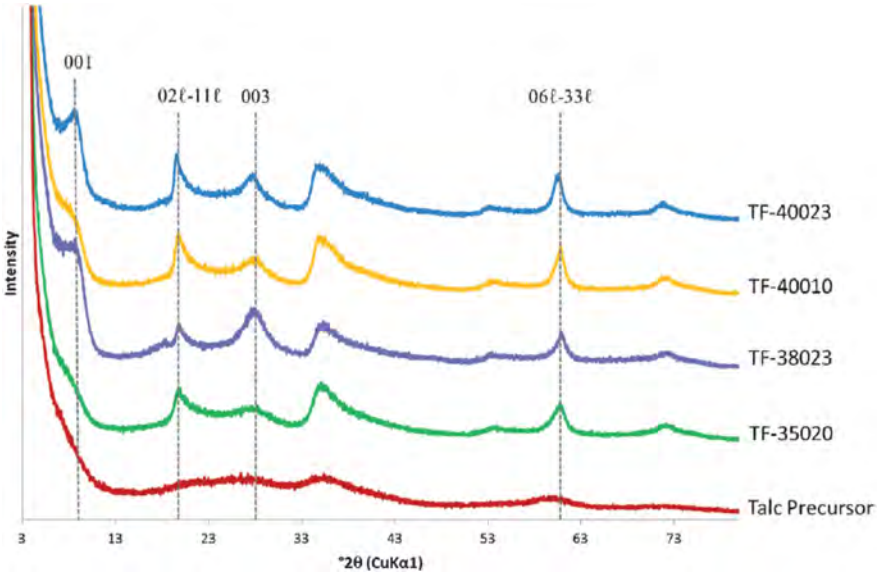


Fig. 10. XRD patterns of synthetic talc samples obtained using the supercritical hydrothermal flow synthesis process. XRD patterns of samples obtained by varying temperature (350 °C (green), 380 °C (purple), 400 °C (yellow and blue)), or synthesis time (10 s (yellow) and 20 or 23 s (green, purple, and blue)). The XRD of proto-talc (red) is named as talc precursor. From Dumas et al. (2016). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Fig. 11. Synthetic talc powder (left) and aqueous gel of synthetic talc (right).

particularity of synthetic talcs, compared to their natural counterparts, is the perfect equilibrium of their particles in an aqueous medium, implying that the synthetic product is in the form of an aqueous or hydroalccolic gel (Fig. 11 on the right), due to the hydrophilic nature of synthetic talc. Conversely, the strongly hydrophobic natural talc precipitates under the same conditions. Drying and grinding of the synthetic talc produces a white powder (Fig. 11 on the left), which, by wetting it, can be resuspended to make a synthetic talc gel again. This reversibility is an undeniable advantage of synthetic talc over natural talc.

This property can be explained by the fact that the submicrometer-size particles of synthetic talc have much higher BET values (220 to 600 $m^2 \cdot g^{-1}$) than natural talcs ($\leq$ 20 $m^2 \cdot g^{-1}$), because of their higher exchange surface and higher ratio of hydrophilic lateral borders to hydrophobic basal surfaces. Also, the edges are the location of silanol (SiOH) and MgOH groups. Thus, the borders have significant amounts of physisorbed water (up to 14%; determined by di□erential thermal gravity), resulting in an equilibrium with the aqueous medium (Fig. 12) and gel formation.

3. Octahedral substitutions: From proto-talc to talc

The chemistry of the synthesis process makes it possible to replace divalent Mg atoms, in part or totally, by other divalent atoms such as Ni, Co, Cu, Fe and Mn. (Fig. 13). Whatever the octahedral cation, the obtained products are talcs, and many studies have shown occurrence of solid solutions between end-members (Ni, Mg, Fe^{2+}, …)$_3$ $Si_4O_{10}(OH)_2$ (Martin et al., 1992; Petit et al., 1995, 2004a; Corona et al., 2015). It is thus possible to obtain synthetic talc compounds that are colored to the core. Fig. 14 shows the comparison between a natural pink talc from China (François Martin's personal collection), and a green synthetic talc in which Mg was replaced by Ni. The natural sample loses its color after grinding (like the colored talc samples studied by Misch et al., 2018, this talc is very pure and contains no minerals that could explain the pink color, which is probably due to the arrangement of crystallites in the bulk ore inducing a light reflection phenomenon) while the synthetic Ni sample retains its green color.

The paper of Dumas et al. (2015b), based on the superior visibility of Ni in EXAFS spectroscopy with respect to Mg, aimed to first understand the genesis of Ni-rich talc from nucleation to crystal growth. All of the characterization methods showed that, with synthesis duration, talc progressively structured to a local (FTIR, EXAFS) or an extended (crystalline) order (XRD). Talc growth unit is constituted by 2–3 Ni-octahedra 3.07 Å apart, and 3–4 Si-tetrahedra distributed on the top and bottom of the octahedral "sheet" and distanced from Ni by 3.29 Å. This "nano-talc" entity is the result of talc precipitation. With the synthesis duration, these talc units get interlocked through the octahedral sheet. Simultaneously, the tetrahedral sheets grow, and SieOeSi chains are progressively formed. At 300 °C in classic batch reactor, or above supercritical conditions, the synthesis time only influences the particle size at the local order. The mixing of starting material and its impact on the cationic distribution reveal that, independently of the proto-talc preparation, a random distribution between octahedral cations is obtained at 300 °C. Contrary to previous statements in the literature (Decarreau et al., 1989), no cluster formation was evidenced at low temperatures.

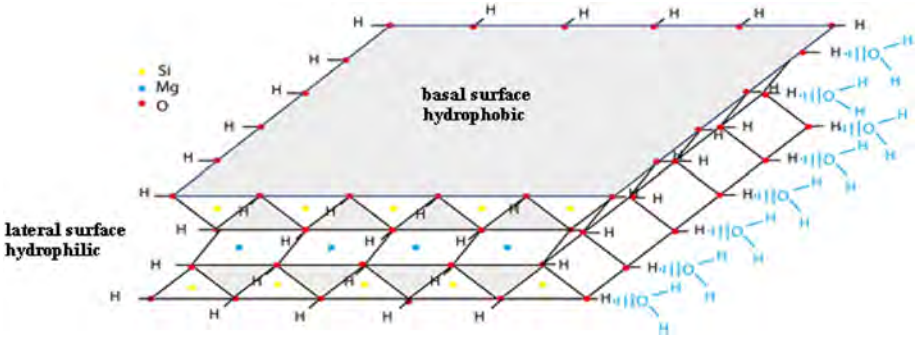


Fig. 12. Diagram of hydrophilic borders and hydrophobic surfaces of synthetic talc. The scheme has sizes of 4 nm^2 of area over 1 nm thick and is not the representation of a synthesized particle (size at least 10 times larger in the (ab) plane).

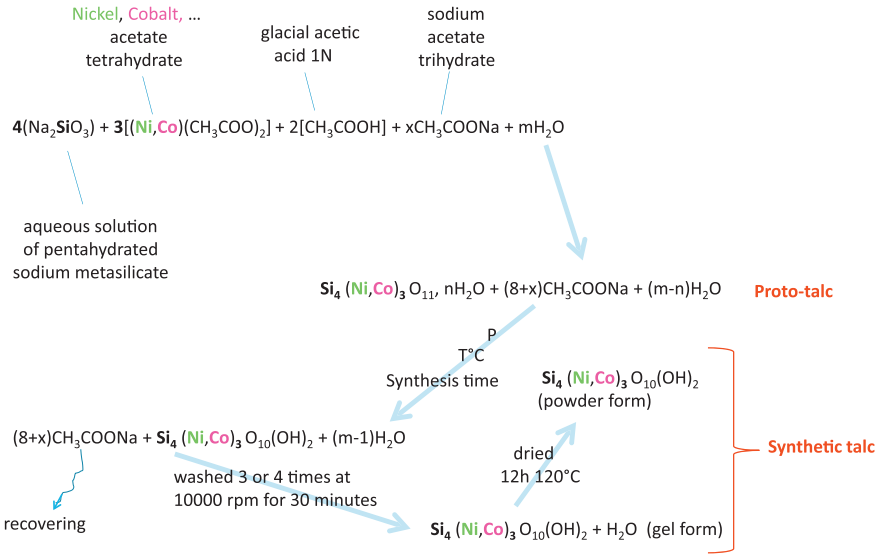


Fig. 13. Reaction precipitation leading to the formation of (Ni, Co, …)-bearing proto-talc and then to the synthesis of (Ni, Co, …)-bearing talc.

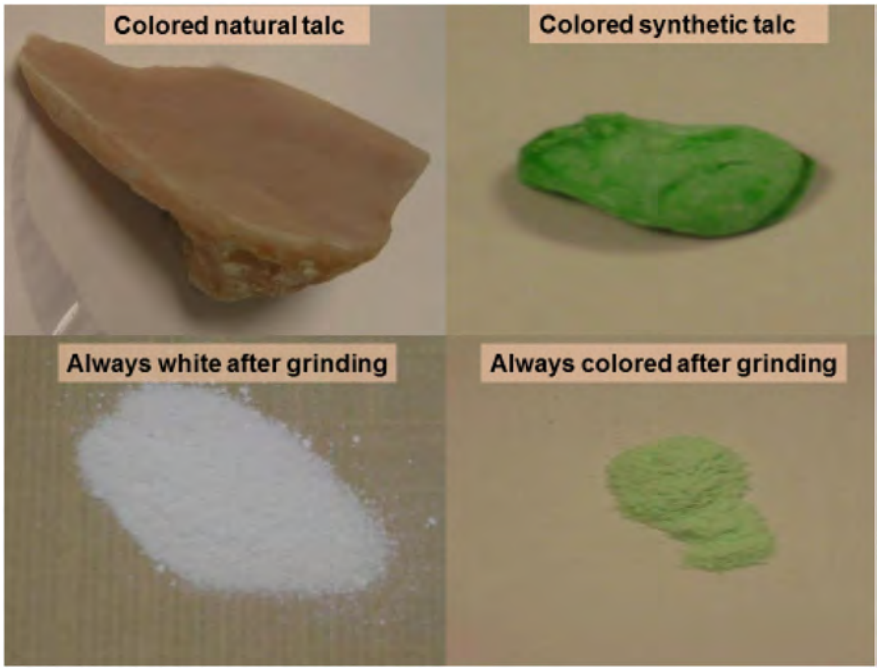


Fig. 14. Pink natural talc (left) and green synthetic talc (right) and their respective powder after grinding. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Fig. 15. Examples of synthetic talc colors by partial or complete substitution of magnesium by others divalent cations.

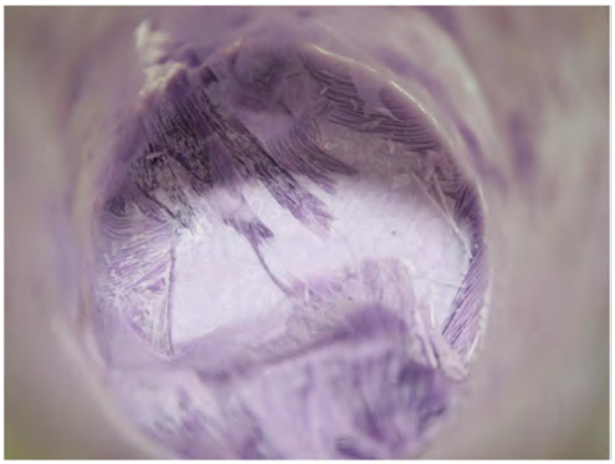


Fig. 16. Co-bearing talc with shiny appearance.

Fig. 17. Pearl film of Ni-Mg-bearing talc.

Accessing a wide range of colors is possible just by the set of substitutions (Fig. 15). Visual aspect can also be modified. For instance, synthetic Co-talcs (Fig. 16) not only present the pearled and shiny aspect of natural talcs, but they form films that keep these visual properties after pressing (Fig. 17). An interesting and unexpected aspect of this game of substitutions is that it may lead to products with new physical characteristics, such as low-temperature permanent magnetism for samples with Ni.

Remarkably, nano-divided mineral products can also be inserted in the surface of synthetic talc to endow particles with electrical conduction (Bonino et al., 2012) or magnetic properties. For example, synthetic talc particles displaying valuable magnetism at room temperature were obtained by inserting nano-magnetites on their borders by a one-pot process (Fig. 18) (Dumas et al., 2011b).

4. Dispersion in polymer matrix

In principle, the adsorption of various molecules, atoms and mineral phases can be envisaged in order to confer new chemical and physical properties to synthetic talcs. For instance, colored and/or fluorescent organic molecules have been successfully adsorbed on synthetic talc particles (Aymonier et al., 2017a, 2017b). Of course, the amount of adsorbed species can be much larger on synthetic talcs than on natural talcs, because of increased specific surface and extended borders where SiOH and MgOH groups favor hydrogen bonds and electrostatic interactions. Synthetic talcs thus present original physical behaviors and functionalities, which are highly sought after by manufacturers, in order to develop new composite materials. Polymers are materials in which these nanoparticles are of particular interest. Indeed, introducing a small and well dispersed mineral filler allows the mechanical strength and other physical or chemical parameters of polymers to be improved. Many studies done with talcs and natural clays have shown the interest of using these micrometric mineral fillers. Recently, a large number of polymer stability studies have been carried out using synthetic talc fillers, and they have shown the superiority of these submicrometric particles.

To the best of our knowledge, no Ni-rich talc particles have been introduced in polymers yet. However, the following example suggests that it may be possible to do so. Using synthetic talc or Fe_3O_4-synthetic talc as filler in the synthesis of polyurethane by physical mixture, Dias et al. (2015, 2016) and Dos Santos et al. (2015) obtained

Fig. 18. Magnetic synthetic talc attracted by the magnet. Note that all the powder is attracted to the magnet.

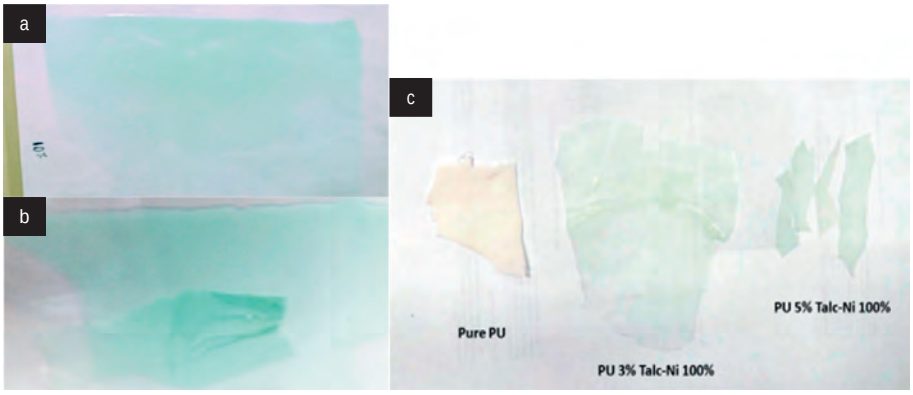


Fig. 19. Polyurethane films with various Ni-bearing talc contents: a) homogeneous distribution of nano-charges; b) heterogeneous distribution of nano-charges; c) films containing low talc charge.

nanocomposites in which the mineral filler was well dispersed into the polyurethane matrix, even at high filler content of 10 wt%. These composite materials showed superior crystallization temperature and thermal stability. Synthetic talc gel (Dias et al., 2018) and nano-Fe_3O_4-synthetic talc gel (Dos Santos et al., 2018) was also incorporated into a waterborne polyurethane (WPU) matrix, which is much more environmentally friendly than its solvent-based analogue. For example, in the case of nano-Fe_3O_4-synthetic talc gel, the obtained composite displayed a typical ferromagnetic behavior below Curie temperature (about 120 K), a superparamagnetic behavior above this temperature and superior mechanical properties compared to solvent-based nanocomposites. Synthetic talcs manufactured in nano-gel form are particularly interesting because their interaction with water favors the dispersion of the fillers within the WPU matrix.

The high surface area of synthetic talc plays a significant role in the increase of crystallinity and thermal properties of nanocomposites, provided that the nano-fillers are well dispersed or are exfoliated into the various polymer matrices, which is generally the case (Yousfi et al., 2013, 2014, 2015). However, the dispersion of nanometric charges is often difficult to measure without using expensive investigations techniques (SEM, TEM, AFM, …). Magnesium synthetic talc are white, just like the polymer matrices, and the submicrometer size makes the particles very difficult to observe by optical methods. A simple solution is to replace Mg with Ni or with another divalent element, to obtain a colored powder or gel (Prado et al., 2015). Fig. 19a shows a sample of polyurethane loaded with 10% Ni talc. The homogeneous green color suggests that the nano-charges are well dispersed. On the other hand, for the same concentration, in Fig. 19b, a segregation of the nano-charges has taken place during the preparation of the polyurethane film, and the coloration is irregular. For low nano-charge concentrations, the good dispersions of nano-charges in the matrix can be observed with the naked eye (Fig. 19c).

5. Mineral synthesis: hints to the understanding the Ni- and Co-rich lateritic environments

From the above sections, the interest of incorporating Ni, Co, or other divalent elements into talc, is obvious. Another potential of this practice is that synthetic crystal growth is a proxy to natural processes. In natural environments, Ni-rich mineral phases constitute the so-called garnierite Ni-ores. In most of the New Caledonia occurrences, these are dominated by talc-like minerals, also called kerolite or pimelite depending on the relative concentration of Mg and Ni. The NieMg kerolite solid solution varies between the two end-members, e.g. Mg-rich kerolite to Ni-rich pimelite (Cathelineau et al., 2015, 2016, 2017; Myagkiy et al., 2017; Quesnel et al., 2017). Kerolite has a structure close to that of talc, with an interlayer distance of ~9.5 Å, but it is characterized by an excess of Mg in the octahedral site and a relative deficit of Si in the tetrahedral site (Brindley et al., 1979). Its H_2O content is also higher than that in talc and an ideal chemical formula is: $(Ni,Mg)_{3+x}(Si_{4-y})O_{10}(OH)_2{\cdot}nH_2O$, where x = 2y and n ~ 1.

The solid solution between the Ni and Mg end-members is complete, corresponding to a NieMg substitution in the octahedral sheet. Raman spectra in the OH stretching vibration region have been recorded on representative samples from Ni-ores in New-Caledonia, covering the whole range of NieMg substitution (Cathelineau et al., 2015). This study shows a continuous and significant evolution from the Mg to the Ni end-member and reveals that four possible arrangements of Ni and Mg in the octahedral sheet are encountered, these arrangements being dependent on the NieMg substitution rate. For synthetic talcs, the formula is identical but without the water molecules, the solid solutions are also complete (Martin et al., 1992, 1996; Martin, 1994; Petit et al.,

2004a, 2004b; Dumas, 2013; Dumas et al., 2015b). The difference between talc and kerolites is very small, and the question is whether natural kerolites are more like synthetic talcs or synthetic proto-talcs. Substitutions, complete and continuous solid solutions between the Mg and Ni poles are arguments to say that the phenomena of the natural environment are similar to those of hydrothermal laboratory processes. In both natural and synthetic cases, a random distribution was observed but no cluster distribution.

The similarities between crystal growth in natural environments and in a synthetic medium will prompt us to compare the three major phases, namely proto-talc, synthetic talc and natural kerolites, in the course of further work. The results will be essential to clarify the synthesis processes during the transition to industrial production. Indeed, mineral fillers are vastly used because they allow the material's properties to be much improved, in addition to lowering the price of the material in which they are inserted. If the size of the conventional inorganic fillers is micrometric or multi-micrometric, the tests with nanodivided charges show an increase of certain properties if and only if these charges are uniformly distributed in the composite materials. The work on the new fillers will open the possibility of moving the dozen patents on hydrophilic sub-micron charges filed by L'OREAL into production. Incorporation of these charges can modify the rheology of certain preparations, which could not be achieved using those charged with hydrophobic natural minerals.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the financial support from IMERYS Company for the PhD. grants of Marie Claverie and Mathilde Poirier and CAPES (Brazil government) for PhD scholarship of Manoela Argenton Prado, and Guilherme Dias and CNPq for DT grant (number 303467/2015-0).

References

Arseguel, D., Bonino, J.-P., Decarreau, A., Ferrage, E., Ferret, J., Grauby, O., Lebre, C., Martin, F., Petit, S. (2006) Method for preparing talcose compositions comprising synthetic mineral particles containing silicon, germanium and metal. Patents FR2903680, WO2008009799.

Aymonier, C., Erriguible, A., Marre, S., Serani, A., Cansell, F., 2007. Processes using supercritical fluids: a sustainable approach for the design of functional nanomaterials. Int. J. Chem. React. Eng. 5, A77.

Aymonier, C., Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., Poirier M., Slostowski, C. (2014) Process for the continuous preparation of phyllomineral synthetic particles. Patents FR3019813, WO2015159006.

Aymonier, C., Fery-Forgues, S., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., Poirier M. (2017a) Coloured organic/inorganic hybrid materials and method for preparing same. Patents FR3062074, WO2018138148.

Aymonier, C., Fery-Forgues, S., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., Poirier M. (2017b) Photoluminescent hybrid organic/inorganic materials and method for preparing same. Patent FR3062073, WO2018138153.

Baba, A.A., Ibrahim, A.S., Bale, R.B., Adekola, F.A., Alabio, A.G.F., 2015. Purification of a Nigerian talc ore by acid leaching. Appl. Clay Sci. 114, 476–483. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.031.

Bacchin, P., Bonino, J.P., Martin, F., Combacau, M., Barthes, P., Petit, S., Ferret, J., 2006. Surface pre-coating of talc particles by carboxyl methyl cellulose adsorption: Study of adsorption and consequences on surface properties and settling rate. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 272, 211–219. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.07.026.

Bonino, J. P., Bacchin, P., Martin, F., Barthes, P., Ferrage, E., Vautrin, W., Vaillant, S. (2002) Composite material consisting of a metal matrix and talc. Patent FR2848219, WO2004063428.

Bonino, J.P., Dumas, A., Flahaut, E., Fraichard, L., Greenhill-Hooper, M., Gressier, M., Martin, F. and Menu, M.J. (2012) Talc composition. Patent EP2747091, WO2014096203.

Borges, R., Dutra, L.M., Barison, A., Wypych, F., 2016. MAS NMR and EPR study of structural changes in talc and montmorillonite induced by grinding. Clay Miner. 51, 69–80. https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.1.06.

Brindley, G.W., Bish, D.L., Wan, H.M., 1979. Compositions, structures, and properties of nickel-containing minerals in the kerolite-pimelite series. Am. Mineral. 64, 615–625.

Cansell, F., Aymonier, C., 2009. Design of functional nanostructured materials using supercritical fluids. J. Supercrit. Fluids 47, 508–516. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.10.002.

Castillo, L.A., Barbosa, S.E., Maiza, P., Capiati, N.J., 2014. Integrated process for Purification of Low Grade Talc Ores. 32. pp. 1–7. https://doi.org/10.1080/02726351.2012.755588.

Cathelineau, M., Caumon, M.C., Massei, F., Brie, D., Harlaux, M., 2015. Raman spectra of Ni-Mg kerolite: effect of Ni-Mg substitution on O-H stretching vibrations. J. Raman Spectrosc. 46 (10), 933–940. https://doi.org/10.1002/jrs.4746.

Cathelineau, M., Quesnel, B., Gautier, P., Boulvais, P., Couteau, C., Drouillet, M., 2016. Nickel dispersion and enrichment at the bottom of the regolith: formation of pimelite target-like ores in rock block joints (Koniambo Ni deposit, New Caledonia). Mineral. Deposita 51 (2), 271–282. https://doi.org/10.1007/s00126-015-0607-y.

Cathelineau, M., Myagkiy, A., Quesnel, B., Boiron, M.C., Gautier, P., Boulvais, P., Ulrich, M., Truche, L., Golfier, F., Drouillet, M., 2017. Multistage crack seal vein and hydrothermal Ni enrichment in serpentinized ultramafic rocks (Koniambo massif, New Caledonia). Mineral. Deposita 52 (7), 945–960. https://doi.org/10.1007/s00126-016-0695-3.

Cavajda, V., Uhlik, P., Derkowski, A., Caplovicova, M., Madejova, J., Mikula, M., Ifka, T., 2015. Influence of grinding and sonication on the crystal structure of talc. Clay Clay Miner. 63 (4), 311–327. https://doi.org/10.1346/CCMN.2015.0630405.

Chabrol, K., Gressier, M., Pebere, N., Menu, M.J., Martin, F., Bonino, J.P., Marichal, C., Brendle, J., 2010. Functionalization of synthetic talc-like phyllosilicates by alkoxyorganosilane grafting. J. Mater. Chem. 20, 9695–9706. https://doi.org/10.1039/c0jm01276a.

Claverie, M., Dumas, A., Carême, C., Poirier, M., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F., Aymonier, C., 2018. Synthetic talc and talc-like structures: preparation, features and applications. Chem. Eur. J. 24, 519–542. https://doi.org/10.1002/chem.201702763.

Corona, J.C., Jenkins, D.M., Dyar, M.D., 2015. The experimental incorporation of Fe into talc: a study using X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and Mössbauer spectroscopy. Contrib. Mineral. Petrol. 170, 29. https://doi.org/10.1007/s00410-015-1180-1.

Decarreau, A., Mondesir, H., Besson, G., 1989. Synthesis and stability of Mg and Ni stevensite, kerolite and talcs between 80°C and 240°C. C. R. Acad. Sci., Ser. III 308, 301–306.

Dellisanti, F., Valdre, G., Mondonico, M., 2009. Changes of the main physical and technological properties of talc due to mechanical strain. Appl. Clay Sci. 42, 398–404. https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.04.002.

Dias, G., Prado, M.A., Carone, C., Ligabue, R., Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Einloft, S., 2015. Synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) as nanofillers: comparing the effect of different hydrothermal treatments on the PU/SSMMP nanocomposites properties. Polym. Bull. 72 (11), 2991–3006. https://doi.org/10.1007/s00289-015-1449-6.

Dias, G., Prado, M., Carone, C., Ligabue, R., Dumas, A., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F., Einloft, S., 2016. Comparing different synthetic talc as fillers for polyurethane nanocomposites. Macromol. Symp. 367, 136–142. https://doi.org/10.1002/masy.201500141.

Dias, G., Prado, M., Le Roux, C., Poirier, M., Micoud, P., Ligabue, R., Martin, F., Einloft, S., 2018. Analyzing the influence of different synthetic talcs in waterborne polyurethane nanocomposites obtainment. J. Appl. Polym. Sci. 135 (14), 46107. https://doi.org/10.1002/app.46107.

Dietemann, M., 2012. Etude de la précipitation du silicate de magnésium amorphe assistée par ultrasons: synthèse, caractérisation et modélisation. PhD thesis. University of Toulouse - INP, France.

Dietemann, M., Baillon, F., Espitalier, F., Calvet, R., Accart, P., Del Confetto, S., Greenhill-Hooper, M., 2013. Evaluation of the physico-chemical properties of an amorphous magnesium silicate synthesized by an ultrasound-assisted precipitation. Chem. Eng. J. 215–216, 658–670. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.079.

Dos Santos, L.M., Ligabue, R., Dumas, A., Le Roux, C., Micoud, P., Meunier, J.F., Martin, F., Einloft, S., 2015. New magnetic nanocomposites: polyurethane/Fe_3O_4-synthetic talc. Eur. Polym. J. 69, 38–49. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.05.026.

Dos Santos, L.M., Ligabue, R., Dumas, A., Le Roux, C., Micoud, P., Meunier, J.F., Martin, F., Corvo, M., Almeida, P., Einloft, S., 2018. Waterborne polyurethane/Fe_3O_4-synthetic talc composites: synthesis, characterization, and magnetic properties. Polym. Bull. 75, 1915–1930. https://doi.org/10.1007/s00289-017-2133-9.

Dublet, G., Juillot, F., Brest, J., Noël, V., Fritsch, E., Proux, O., Olivi, L., Ploquin, F., Morin, G., 2017. Vertical changes of the Co and Mn speciation along a lateritic regolith developed on peridotites (New Caledonia). Geochim. Cosmochim. Acta 217, 1–15. https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.07.010.

Dumas, A., 2013. Elaboration de nouveaux procédés de synthèse et caractérisation de talcs sub-microniques: de la recherche fondamentale vers des applications industrielles. PhD Thesis. University of Toulouse III - Paul Sabatier, France.

Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P. (2011a) Process for preparing a composition comprising synthetic mineral particles and composition. Patents FR2977580, WO2013004979.

Dumas, A., Gardes, E., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P. (2011b) Process for preparing a magnetic talcous composition and magnetic talcous composition. Patents FR2984872, WO2013093376.

Dumas, A., Martin, F., Ferrage, E., Micoud, P., Le Roux, C., Petit, S., 2013a. Synthetic talc advances: coming closer to nature, added value and industrial requirements. Appl. Clay Sci. 85, 8–18. https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.006.

Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendle, J., Grauby, O., Greenhill-Hooper, M., 2013b. Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. Phys. Chem. Miner. 40, 361–373. https://doi.org/10.1007/s00269-013-0577-5.

Dumas, A., Martin, F., Ngo Ke, T., Nguyen Van, H., Nguyen Viet, D., Nguyen Tat, V., Kieu Quy, N., Micoud, P., de Parseval, P., 2015a. The crystal-chemistry of Vietnamese talcs from the Thanh Son district (Phu Tho province, Vietnam). Clay Miner. 50, 607–617. https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.5.05.

Dumas, A., Mizrahi, M., Martin, F., Requejo, F.G., 2015b. Local and extended-order evolution of synthetic talc during hydrothermal synthesis: extended X-ray absorption

fine structure, X-ray diffraction, and Fourier transform infrared spectroscopy studies. Cryst. Growth Des. 15, 5451–5463. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01076.
Dumas, A., Claverie, M., Slostowski, C., Aubert, G., Careme, C., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F., Aymonier, C., 2016. Fast-geomimicking using chemistry in supercritical water. Angew. Chem. Int. Ed. 55, 9868–9871. https://doi.org/10.1002/anie.201604096.
Godet, L., 2001. Broyage fin du talc par jets d'air opposés. PhD thesis. University of Lorraine - INPL, France.
Kloprogge, J.T., Komarneni, S., Amonette, J.E., 1999. Synthesis of smectite clay minerals: a critical review. Clay Clay Miner. 47, 529–554. https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470501.
Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., 1993a. Mechanical properties of Nylon-6 clay hybrid. J. Mater. Res. 8, 1185–1189. https://doi.org/10.1557/JMR.1993.1185.
Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., 1993b. Sorption of water in Nylon-6 clay hybrid. J. Appl. Polym. Sci. 49, 1259–1264. https://doi.org/10.1002/app.1993.070490715.
Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., Dumas, A. (2010) Method for preparing a composition including synthetic inorganic particles. Patents FR2969594, WO2012085239.
Lèbre, C., 2007. Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels. PhD Thesis. University of Toulouse III - Paul Sabatier, France.
Liao, J., Senna, M., 1992. Thermal behavior of mechanically amorphized talc. Thermochim. Acta 197, 295–306.
Martin, F., 1994. Etude cristallographique et cristallochimique de l'incorporation du Germanium et du Gallium dans les phyllosilicates: approche par synthèse minérale. PhD thesis. University of Aix-Marseille, France.
Martin, F., Petit, S., Grauby, O., Noack, Y., Hazemann, J.L., Decarreau, A., 1992. Experimental study of Si-Ge tetrahedral solid solution in Ni-Co-Mg talcs. Thin Solid Films 222, 189–195.
Martin, F., Ildefonse, P., Hazemann, J.L., Petit, S., Grauby, O., Decarreau, A., 1996. Random distribution of Ge and Si in synthetic talc: an EXAFS and FTIR study. Eur. J. Mineral. 8, 289–299.
Martin, F., Ferret, J., Lèbre, C., Petit, S., Grauby, O., Bonino, J.P., Arseguel, D., Decarreau, A., Ferrage, E. (2006) Method for preparing a synthetic talc composition from a kerolite composition. Patents FR2903682, WO2008009801.
Misch, D., Pluch, H., Mali, H., Ebner, F., Hui, H., 2018. Genesis of giant Early Proterozoic magnesite and related talc deposits in the Mafeng area, Liaoning Province, NE China. J. Asian Earth Sci. 160, 1–12. https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2018.04.005.
Myagkiy, A., Truche, L., Cathelineau, M., Golfier, F., 2017. Revealing the conditions of Ni mineralization in the laterite profiles of New Caledonia: insights from reactive geochemical transport modelling. Chem. Geol. 466, 274–284. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.018.
Petit, S., Robert, J.L., Decarreau, A., Besson, G., Grauby, O., Martin, F., 1995. Contribution of spectroscopic methods to 2:1 clay characterization. Bull. Centres Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine 19 (1), 119–148.
Petit, S., Decarreau, A., Martin, F., Buchet, R., 2004a. Refined relationship between the position of the fundamental OH stretching and the first overtones for clays. Phys. Chem. Miner. 31, 585–592. https://doi.org/10.1007/s00269-004-0423-x.
Petit, S., Martin, F., Wiewiora, A., de Parseval, P., Decarreau, A., 2004b. Crystal-chemistry of talc: a near infrared (NIR) spectroscopy study. Am. Mineral. 89, 319–326. https://doi.org/10.2138/am-2004-2-310.
Prado, M.A., Dias, G., Carone, C., Ligabue, R., Dumas, A., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F., Einloft, S., 2015. Synthetic Ni-talc as filler for producing polyurethane nanocomposites. J. Appl. Polym. Sci. 132 (16), 41854. https://doi.org/10.1002/app.41854.
Quesnel, B., Le Carlier de Veslud, C., Boulvais, P., Gautier, P., Cathelineau, M., Drouillet, M., 2017. 3D modeling of the laterites on top of the Koniambo Massif, New Caledonia: refinement of the per descensum lateritic model for nickel mineralization. Mineral. Deposita 52 (7), 961–978. https://doi.org/10.1007/s00126-017-0712-1.
Reveron, H., Elissalde, C., Aymonier, C., Bousquet, C., Maglione, M., Cansell, F., 2006. Continuous supercritical synthesis and dielectric behaviour of the whole BST solid solution. Nanotechnology 17, 3527–3532. https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/14/028.
Robert, J.F., Fragnier, P., 1996. Talc production: an overview. Macromol. Symp. 108, 13–18. https://doi.org/10.1002/masy.19961080104.
Sanchez-Soto, P.J., Wiewiora, A., Aviles, M.A., Justo, A., Perez-Maqueda, L.A., Perez-Rodriguez, J.L., Bylina, P., 1997. Talc from Puebla de Lillo, Spain. II. Effect of dry grinding on particle size and shape. Appl. Clay Sci. 12 (4), 297–312. https://doi.org/10.1016/S0169-1317(97)00013-6.
Soriano, M., Melgosa, M., Sanchez-Maranon, M., Delgado, G., Gamiz, E., Delgado, R., 1998. Whiteness of talcum powders as a quality index for pharmaceutical uses. Color. Res. Appl. 23 (3), 178–185.
Soriano, M., Sanchez-Maranon, M., Melgosa, M., Gamiz, E., Delgado, R., 2002. Influence of chemical and mineralogical composition on color for commercial talcs. Color. Res. Appl. 27 (6), 430–440. https://doi.org/10.1002/col.10096.
Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., 1993a. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for omega-amino acids by epsilon-caprolactam. J. Mater. Res. 8 (5), 1174–1178. https://doi.org/10.1557/JMR.1993.1174.
Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., 1993b. Synthesis of nylon-6 clay hybrid. J. Mater. Res. 8 (5), 1179–1184. https://doi.org/10.1557/JMR.1993.1179.
Yousfi, M., Livi, S., Dumas, A., Le Roux, C., Crépin-Leblond, J., Greenhill-Hooper, M., Duchet-Rumeau, J., 2013. Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: thermal and mechanical properties. J. Colloid Interface Sci. 403, 29–42. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.04.019.
Yousfi, M., Livi, S., Dumas, A., Crépin-Leblond, J., Greenhill-Hooper, M., Duchet-Rumeau, J., 2014. Compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends using new synthetic nanosized talc fillers: morphology, thermal, and mechanical properties. J. Appl. Polym. Sci. 131 (13), 40453. https://doi.org/10.1002/app.40453.
Yousfi, M., Livi, S., Dumas, A., Crépin-Leblond, J., Greenhill-Hooper, M., Duchet-Rumeau, J., 2015. Ionic compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends using an ionic liquids/nanotalc filler combination: morphology, thermal and mechanical properties. RSC Adv. 5 (57), 46197–46205. https://doi.org/10.1039/c5ra00816f.
Zazenski, R., Ashton, W.H., Briggs, D., Chudkowski, M., Kelse, J.W., MacEachern, L., McCarthy, E.F., Nordhauser, M.A., Roddy, M.T., Teetsel, N.M., Wells, A.B., Gettings, S.D., 1995. Talc – occurrence, characterization, and consumer applications. Regul. Toxicol. Pharmacol. 21 (2), 218–229. https://doi.org/10.1006/rtph.1995.1032.

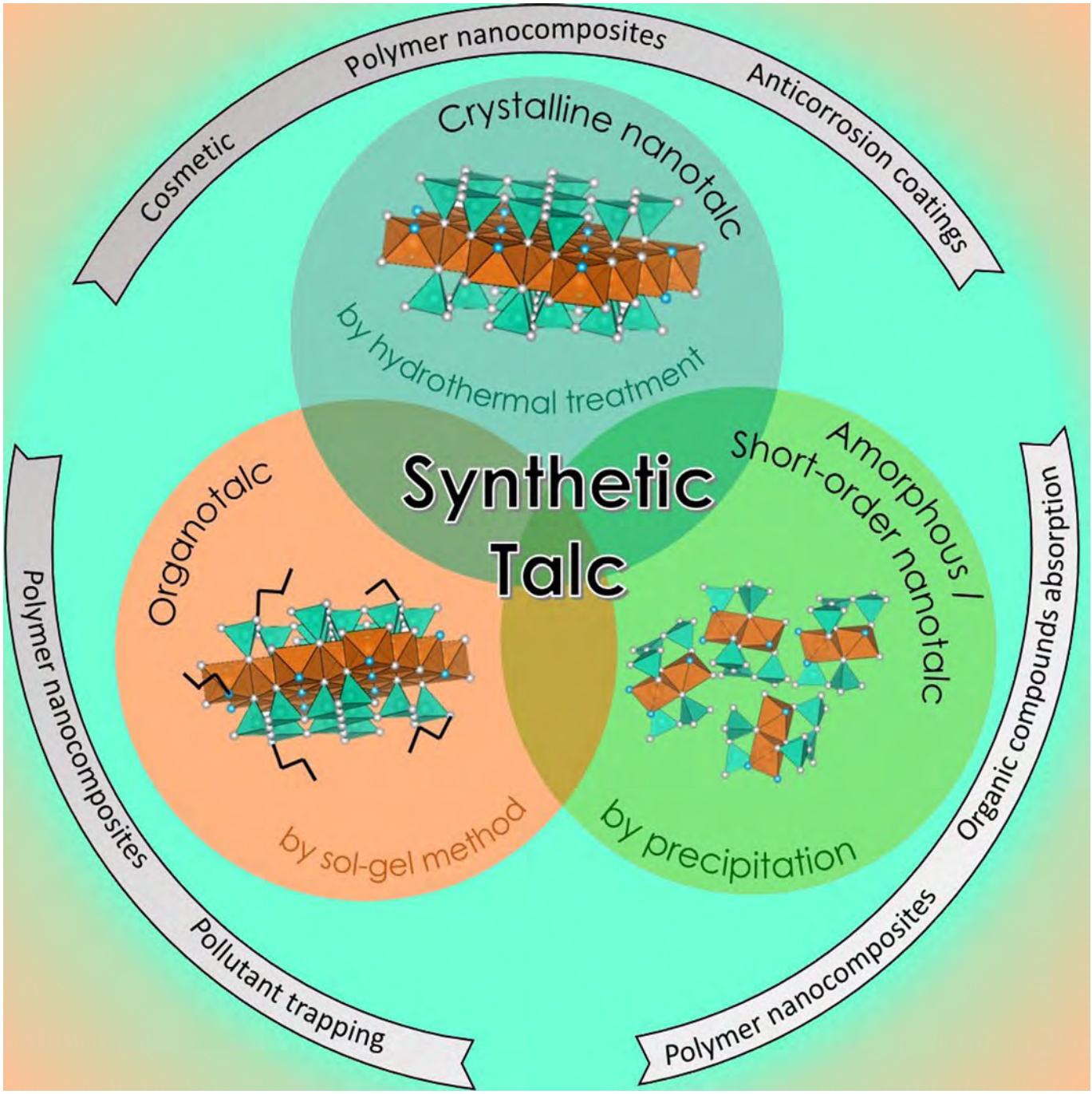
ANNEXE 10

ChemPubSoc Europe
DOI: 10.1002/chem.201702763
CHEMISTRY A European Journal Review

& Materials Science

Synthetic Talc and Talc-Like Structures: Preparation, Features and Applications

Marie Claverie,[a] Angela Dumas,[b] Christel Carþme,[a] Mathilde Poirier,[b] Christophe Le Roux,[b] Pierre Micoud,[b] FranÅois Martin,*[b] and Cyril Aymonier*[c]



2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Abstract: This contribution gives a comprehensive review about the progress in preparation methods, properties and applications of the different synthetic talc types: i) crystalline nanotalc synthesized by hydrothermal treatment; ii) amorphous and/or short-range order nanotalc obtained by precipitation, and iii) organic–inorganic hybrid talc-like structures obtained through a sol–gel process or a chemical grafting. Several advantages of nanotalc such as high chemical purity, high surface area, tunable submicronic size, high thermal stability, and hydrophilic character (leading to be the first fluid mineral) are emphasized. Synthetic nanotalc applications are also considered including its use as nanofiller in composite materials, as absorbers of organic compounds, as anticorrosion coatings and as agents for cosmetic applications. Regarding their high industrial application potential, intensive research has been carried out to better understand their behavior and develop processes to produce them. To facilitate further research and development, scientific and technical challenges are discussed in this Review article.

1. Introduction

Clays are abundant and cheap resources distributed worldwide, which find application in many different fields. Clays are usually used as mineral fillers in ceramic, polymer, paper, cosmetic, pharmaceutical, oil drilling and isolation industries.[1] Clay minerals belong to the phyllosilicates group and can be classified as T-O (1:1), T-O-T (2:1) or T-O-T-O (2:1:1) phyllosilicates based on the arrangement of tetrahedral silicate sheets and octahedral hydroxide sheets.[2,3] Among T-O-T phyllosilicates, talc is the less complex with the formula $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$.[4]

Talc is known from antiquity for its softness and its whiteness in powder form[5] and was first named in 1546 by Georgius Agricola.[6] Talc deposits are the result of the transformation of preexistent magnesian rocks (dolomite, magnesite or serpentinite) or siliceous rocks (quartzite or pelite), by hydrothermal circulations carrying components necessary to the formation of minerals such as MgO, SiO_2, CO_2 and H_2O.[7] The conditions required for its formation are those of a metamorphism (due to changes of pre-existing rocks under pressure and temperature) of low intensity, that is, at temperatures of about 350 8C. The broad spectrum of talc formation conditions explains the diversity of talc ore deposits all over the world. Thus, talc ore has to be described in term of color,[8,9] grain size, crystallinity, lamellar character, softness, chemical composition and the accessory minerals such as chlorite and carbonates.[10,11]

Talc is a monoclinic and/or triclinic mineral[12] with a density between 2700 and 2800 kg m^{-3}.[13] It is composed of neutral layer stacks, bonded together only by weak van der Waals interactions (Figure 1). The interlamellar distance is 9.33 Å and the energy necessary for the displacement of the layers was quantified to be about 4 kcal mol^{-1}.[14,15] An elementary layer is composed of a sheet of linked [$MgO_4(OH)_2$] octahedra ("O") sandwiched between two sheets of SiO_4 tetrahedra combined

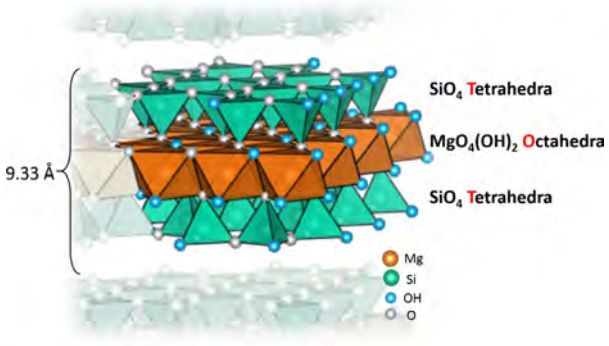


Figure 1. Crystal structure of talc (2:1 phyllosilicate) ▫ 1 elementary layer = T-O-T + interlayer space. Reprinted with permission from reference [20].

to six-member rings ("T"), giving the so-called "T-O-T"-layered structure (Figure 1).[15–17] Within the layer structure, atoms are linked by covalent bonds. The basal faces of the layers account for 90% of the total surface[18] and do not contain hydroxyl groups or active ions contrary to the lateral faces that contain few ▫SiOH and ▫MgOH groups. The lateral surface, which is more reactive,[19] presents a Brønsted acidity whereas the basal surface of talc, consisting of Si-O-Si siloxane bonds, presents a low level of Lewis basicity. Because of the lamellar geometry, the predominance of hydrophobic basal surfaces explains the difficult dispersion of natural talc in aqueous medium.

Like the hydrophobic character, the talc lamellar structure described above explains the intrinsic properties of this mineral such as its lubricant character, its chemical inertness, its adsorption properties or its high thermal stability up to 900 8C. Its lubricant character (or its softness and its low-hardness) originates from the weak binding forces between talc layers. Talc is at the origin of a wide range of applications as shown in Figure 2. Talc is used as mineral filler in various industries to reduce production cost and/or gain new properties. As example, for its high thermal stability, talc is used as a refractory ma-

[a] M. Claverie, C. Carbme
Imerys, 2 place douard Bouilli res, 31100 Toulouse (France)
[b] Dr. A. Dumas, M. Poirier, Dr. C. Le Roux, Dr. P. Micoud, Prof. F. Martin
Geosciences Environment Toulouse (GET), UMR 5563
UPS-CNRS-IRD-CNES, ERT 1074 G omat riaux
14 Avenue douard Belin, 31400 Toulouse (France)
E-mail: francois.martin@get.omp.eu
[c] Dr. C. Aymonier
CNRS, Univ. Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, 33600 Pessac (France)
E-mail: cyril.aymonier@icmcb.cnrs.fr
The ORCID identification number for the author of this article can be found under: https://doi.org/10.1002/chem.201702763.

2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

terial in kiln furniture; for its neutral electric charge, it is used as an electrical and thermal insulator material in composites. For its platy shape, talc is dispersed in polymer to increase the stiffness, the heat resistance and barrier properties to reduce shrinkage.[21] For most of these applications, talc is used as a fine powder.

However, throughout talc applications, new requirements and/or new limitations have appeared such as: i) the need for talc ore purity, particularly in cosmetic and pharmacological uses; ii) the difficulty to disperse talc in an aqueous medium;[23] and iii) the need to use submicronic talc particles to develop polymer-based nanocomposites (the first polymer/clay nano-

Marie Claverie is currently a Ph.D. student working on the continuous preparation of synthetic talc in supercritical water. She received her M.Sc. degree in Materials Science from Toulouse University (France) in 2014. Her Ph.D. project is based on a collaboration between the IMERYS group, the group of Dr. Cyril Aymonier (ICMCB, Bordeaux) and the group of Prof. FranÅois Martin (GET, Toulouse). Her research interests are focused on the near- and supercritical hydrothermal synthesis of phyllominerals.

Angela Dumas is currently associated researcher at the University of Brasilia (Brasil). After conducting her Ph.D. research in geoscience at the University of Toulouse, France (GET, Geomaterial group), she explored material chemistry through a postdoctoral position at the INIFTA (La Plata, Argentine) and the ICMCB (Bordeaux, France). Her research is at the interface between materials science and earth sciences and is focused on natural and synthetic clay minerals and clay-based materials.

Christel Carþme is Technical Market Manager for IMERYS. She has a Master's degree in industrial process. She is in charge of new product development in several applications and manages a team of five development engineers. She is also in charge of a global and strategic project for IMERYS: the development of synthetic minerals.

Mathilde Poirier is a Ph.D. student at the GET laboratory of Toulouse (France). She is currently working on the preparation of new organic–inorganic hybrids based on synthetic phyllosilicates and she investigates the adsorption mechanisms occurring at the organic–inorganic interface.

Christophe Le Roux is CNRS researcher at the Laboratoire G□osciences Environnement Toulouse (GET, France). His main research interests are mineral synthesis of nanostructured materials through solvothermal synthesis and their functionalization, organometallic catalysis (bismuth chemistry) and organic chemistry (green chemistry).

Pierre Micoud is research engineer at Toulouse University (GET, France). After studying geology he obtained a Ph.D. degree in materials science. He works on the technical development of synthetic clay structures and has been the patent referent in the geomaterials group directed by FranÅois Martin for the past eleven years.

FranÅois Martin is full Professor of mineralogy and crystal chemistry at Toulouse University (France). He obtained his Ph.D. degree in Physical Chemistry from the Aix-Marseille University (France) in 1994. He is the pioneer of the nanomineral syntheses and the "father" of "mineral fluids". He is currently working on the insertion of minerals into composites with various companies. He is also laureate of many prizes in innovation, and the head of the geomaterials group.

Cyril Aymonier is CNRS senior researcher at the Institute of Condensed Matter Chemistry of Bordeaux (ICMCB). His current research interests are the study of the chemistry and nucleation and growth in supercritical fluids applied to the design of advanced and multifunctional nanostructured materials, the study of materials recycling using supercritical fluids, and the development of associated technologies. He is head of the department "Supercritical Fluids" of ICMCB.

□ 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

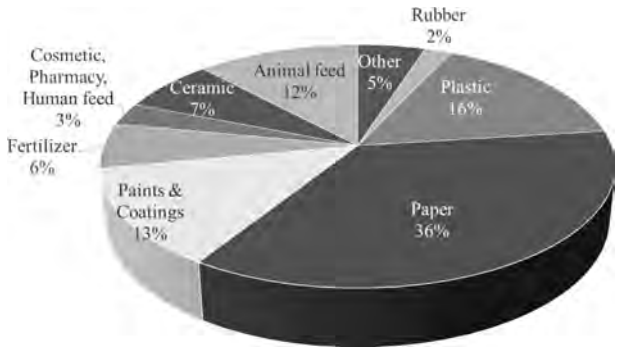


Figure 2. Distribution of talc uses in industry (data for 2013).[22]

composites were reported in the pioneering work of a group at Toyota in 1993).[24–27] To satisfy these requirements, possible means have been put forward: i) the need for high purity talc was solved by the exploration of new highly pure talc deposit[28,29] and/or the improvements of techniques to purify talc-ore deposits;[30] ii) talc dispersion in an aqueous medium was improved by using surface-treatment such as pre-coating by carboxyl methyl cellulose adsorption, for example;[31–33] and iii) the need for submicronic talc particles has led to the development of grinding processes such as air jet milling,[34,35] sonication,[36] stirred ball milling[37] and dry milling.[38] Alternatively, the company Nanova has developed a mechanical–chemical process to reduce particle size and increase the surface area of talc.[39] However, using these top-down approaches, the results were not as successful since natural talc is difficult to ground homogeneously below 1 mm without leading to amorphization and structural disordering.[40,41] In this context, in the aim to obtain the combination of the three requirements (purity; nanosize without amorphization of the structure and hydrophilic character), bottom-up approaches have been investigated in the last 20 years.

This Review aims to describe the different types, synthesis methods and applications of nanotalc. Three nanotalc types are found in the literature and differ by synthesis methods, structural order and composition. So, this Review is divided into three parts according to these nanotalc types (Figure 3). The first one concerns the synthesis of crystalline nanotalc using hydrothermal treatment since it has been the first method historically used by geoscientists. The second one deals with the study of amorphous nanotalc, also called short-range order nanotalc. As regards the third part, different organic-talc-like structures will be detailed. For each nanotalc type, an overview of the synthesis methods is described, followed by characterization, properties and application of these synthetic materials. Synthetic talc mineral with high purity and well-designed structure is a new route towards advanced functional materials, which aim at developing new applications.

2. Crystalline Nanotalc Obtained by Hydrothermal Treatment

This chapter deals with talc synthesis using hydrothermal treatment and provides a better understanding of the needs of researchers to mimic nature at the nanoscale. It runs through the history and the advancement of synthetic talc processes. The first aim for synthesizing talc was to answer fundamental geological questions, then, synthetic talc stimulated interests of material scientists to develop innovative geo-based materials.

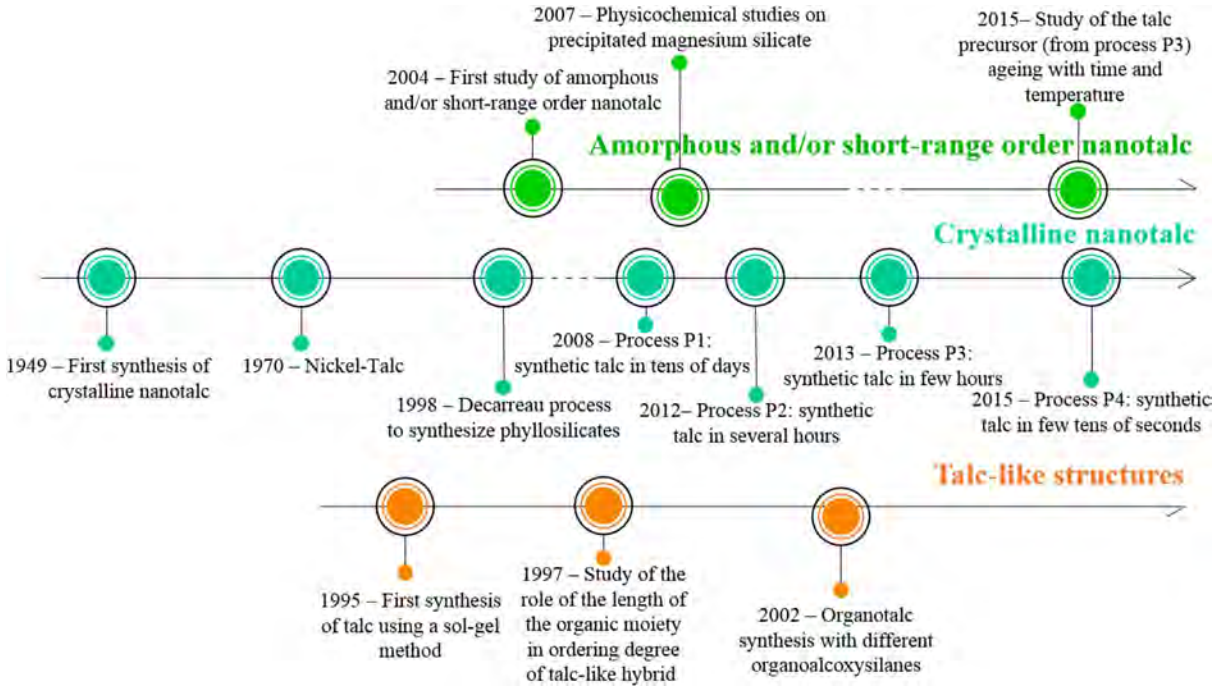


Figure 3. Historical timeline of the synthesis method of nanotalc.

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

2.1. Evolution of synthesis methods for crystalline nanotalc

2.1.1. Synthetic nanotalc obtained by conventional hydrothermal synthesis.

From milligrams for geoscience studies…

Synthesis of talc was first reported by geoscientists in chemistry with the aim to better understand geological formation mechanisms of clays. In the 1950s, synthetic talc was the result of phase equilibria studies in the systems $MgO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ and $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ at high temperatures and high pressures. These experiments were conducted to understand the stability of metamorphic minerals and mineral assemblies. These syntheses were achieved thanks to the simultaneous development of equipment able to support high pressures and high temperatures such as the Tuttle apparatus[42] or the test-tube bomb.[43] In this context, Bowen and Tuttle performed the first synthesis of talc in hydrothermal conditions from $MgO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ at temperatures up to 1000 8C under pressures between 100 and 280 MPa, for synthesis durations of a few hours to a few days.[44] These first results showed that talc was formed at temperatures lower than 800 8C under pressures between 40 and 200 MPa. A few years later, in 1955, the study of the system $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ led to synthesis of talc under milder conditions.[45] Talc was synthesized in 20 days at a temperature between 275 and 300 8C, under a pressure of around 69 MPa. In 1969, Johannes showed that the lowest limit of talc stability was 320 8C in the system $MgO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O\text{-}CO_2$.[46]

In parallel with these phase equilibrium studies, Wilkins and Ito synthesized a wide range of talc composition with different octahedral cations such as Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} and Zn^{2+} to understand the effect of octahedral substitution in talc on infrared spectroscopic signals.[47] To do so, the authors first prepared a silico-metallic precipitate from a mixture of sodium silicate and magnesium hydroxide or metallic carbonate; then, the precipitate was put in a stainless steel autoclave at temperatures between 680 and 700 8C, under pressures between 200 and 300 MPa, for 15 to 72 h.

In 1970, nickel talc was synthesized by mixing silicon dioxide and nickel hydroxide and by treating hydrothermally the precipitate at 350 8C for 120 h in a stainless steel autoclave.[48] Nickel talc was synthesized to study thermal decomposition and the reduction of nickel silicate to develop nickel catalyst on silicate.

In 1982, magnesium silicate mineral derived from the talc-water system in hydrothermal conditions was studied by Whitney and Eberl.[49] The hydrothermal treatment of a gel precursor of talc was realized in a tiny autoclave lined with gold at temperatures between 300 and 550 8C, for a synthesis duration varying from 7 to 200 days, at a constant pressure of 100 MPa. The authors showed that talc precursor was transformed in talc after 7 days whatever the temperature. However, they reported that after 7 days of synthesis at a temperature between 300 and 450 8C, the obtained talc was not stable over time and was degraded progressively into stevensite (a T-O-T phyllosilicate with a negative charge layer and with the formula $Mg_{3-x}Si_4O_{10}(OH)_2{\cdot}n\,H_2O$). On the other hand, above 500 8C, talc crystallinity was improved with synthesis time and no mineral transformation was observed.

Simultaneously, mineral synthesis was a tool to understand the formation mechanism of clays and soils. In this way, at the end of the 1980s, Mond□sir[50] and Decarreau[51] presented evidence for clay phase transition as a function of temperature: stevensite/kerolite (mineral with formula $(Mg,Fe,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$) and kerolite/talc. Decarreau et al.[51] demonstrated that the stability of the mineral depended on the temperature of the hydrothermal synthesis and concluded that the starting temperature for talc crystallization was approximately 170 8C. However, this method led to an unstable synthetic talc, as observed in a retromorphosis experiment during which the crystallinity decreased to form kerolite.

Later, in the 1990s, based on the Decarreau process,[51] Martin et al. synthesized phyllosilicates in which the tetrahedral and octahedral cations were partly or wholly substituted by germanium and gallium or nickel and cobalt, respectively.[12,52–54] These studies aimed to access the insertion possibilities of these elements in phyllosilicates to obtain crystallographic and crystal-chemistry data. An increase of crystallinity was observed in substituted talcs without any modification of the symmetry group in the crystal lattice.[52,54]

The synthesis of talc described by Decarreau et al. offers the mildest synthesis conditions (80–240 8C) and was used further as a reference synthesis.[51] For this reason, the protocol followed by Decarreau et al. is detailed below. The synthesis starts with the formation of a precipitate obtained from the mix between a solution of sodium metasilicate and magnesium chloride with a Mg/Si identical to that of talc (i.e., 3/4). The precipitation reaction is [Eq. (1)], with m and n as whole integers.

$$4\,(Na_2SiO_3) + 3\,(MgCl_2) + 2\,HCl + m\,H_2O \rightarrow Si_4Mg_3O_{11},n\,H_2O + 8\,NaCl + (m+n+1)\,H_2O \quad (1)$$

The precipitate is cleaned to take away the NaCl salt and dried at 60 8C for three days. A trituration process is then necessary after drying because of the formation of a solid agglomerate. Then, the obtained powder is dispersed in water and the suspension is introduced in a metallic autoclave lined with polytetrafluoroethylene (maximal stability temperature: 240 8C). The synthesis is performed at 240 8C, under autogenous water pressure (1.6 MPa), for 15 to 30 days.

Since the work of Decarreau et al.,[51] talc synthesis has evolved significantly and shown a resurgence of interest due to potential applications in materials science, leading to production from a few milligrams to few grams between 1989 and 2013. Figure 4 reports the evolution of synthetic talc processes.[55]

… to tens of grams for materials investigation

The work of Decarreau et al.[51] was used in materials research as a starting point for the synthesis of nanotalc. All the synthetic talc preparations described below require at least two steps: 1) the formation of a talc precursor (this results from the

□ 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

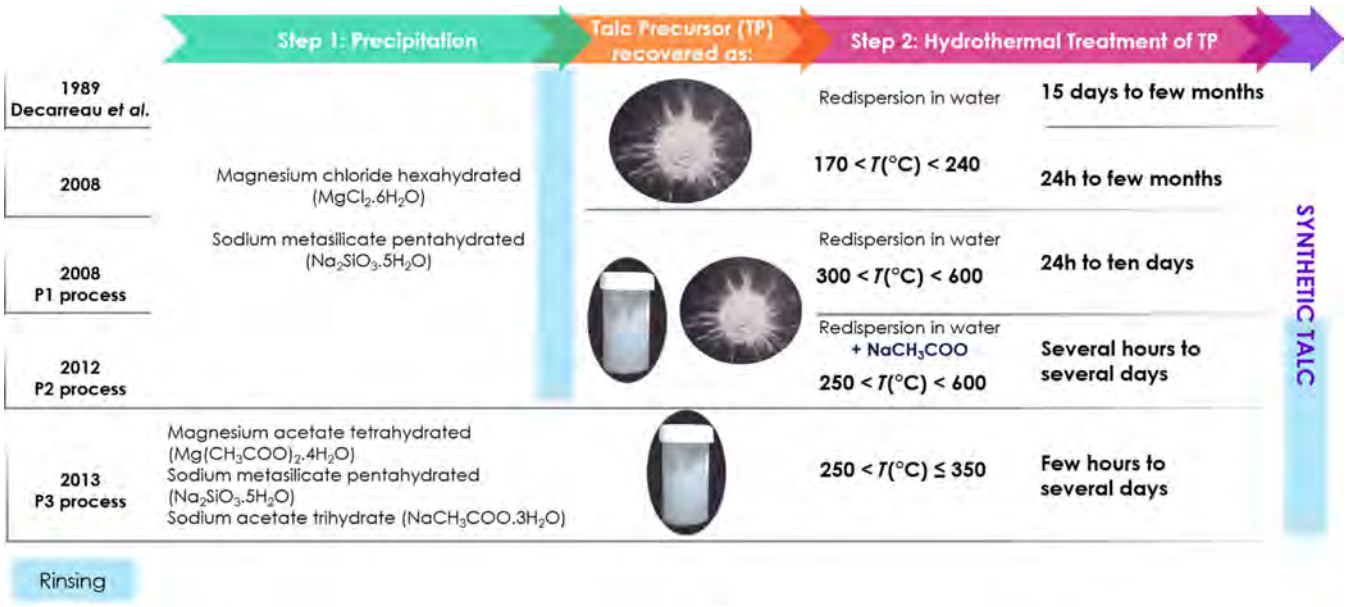


Figure 4. Evolution of the hydrothermal talc synthesis process. Reprinted with permission from Elsevier (ref. [55]).

mixture of a source of silicon and a source of magnesium in a ratio corresponding to the stoichiometric ratio of talc: 4 silicon atoms to 3 magnesium atoms), and 2) the hydrothermal treatment of this talc precursor in an autoclave.

As the method described by Decarreau et al.[51] did not lead to a stable product, the first patented process described how a stable talc composition could be obtained from a synthetic kerolite through annealing, for example, at 550 8C for 5 h.[56] Although this process allowed obtaining talc particles, this process was still long and tedious.

L□bre's[57] contribution led to a significant process evolution by detailing the influence of various synthesis parameters such as the reactants, the drying method, the temperature, the pressure, the synthesis duration or the solid/liquid ratio introduced into the reactor. To perform a hydrothermal treatment at higher temperatures (300–600 8C), autoclaves made of titanium or Hastelloy, instead of Teflon-coated ones, were developed. This process, referred to as P1, eliminates the step of drying and grinding before the hydrothermal synthesis, reduces the hydrothermal treatment step from months to weeks, and does not require the annealing step of the former process (Figure 4).[57,58] The reactants used in the P1 process were identical to the ones used by Decarreau et al.[51] These syntheses were carried out at a small scale (0.35 or 2 L) and the process was then developed at a larger scale (18.5 L autoclave reactor) to produce a few hundred grams instead of a few tens of grams (Figure 5). The synthesis scale-up did not require further process modifications. The process was reliable whatever the volume of the autoclave for similar synthesis conditions.

In 2012, the synthetic talc process evolved, allowing the duration of the hydrothermal-treatment step to be reduced from weeks to a few days (Figure 4).[59] The innovation was based on the addition of a carboxylate salt to the talc precursor before the hydrothermal treatment. The formula of this carboxylate salt is R-COOM, where M is either Na or K, and where R is either H or an alkyl group having less than ten carbon atoms. In this process, named P2, the precipitation step is identical to that described in P1; the novelty occurs before the hydrothermal treatment when the precursor (powder or gel) is dispersed in a carboxylate salt solution; then, the mixture is introduced into the autoclave and the hydrothermal treatment is commonly performed at 300 8C, under an autogenous water pressure (8.5 MPa) in a titanium autoclave; after the hydrothermal treatment, talc in the form of gel is separated from the salt solution through successive centrifugation cycles. Several salts have been tested, such as sodium formate (HCOONa), potassium acetate (CH_3COOK), sodium acetate (CH_3COONa) and sodium butyrate (CH_3□CH_2□CH_2□COONa). Figure 6 compares the XRD patterns of talc synthesized with these different carboxylate salts. Finally, sodium acetate was chosen for its low cost, its nontoxicity for humans and the environment and its

Figure 5. An 18.5 L stainless steel autoclave used for the preparation of P3-nanotalc (GET laboratory, Toulouse, France; Parr Instrument Company; property of Imerys Talc Europe).

□ 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

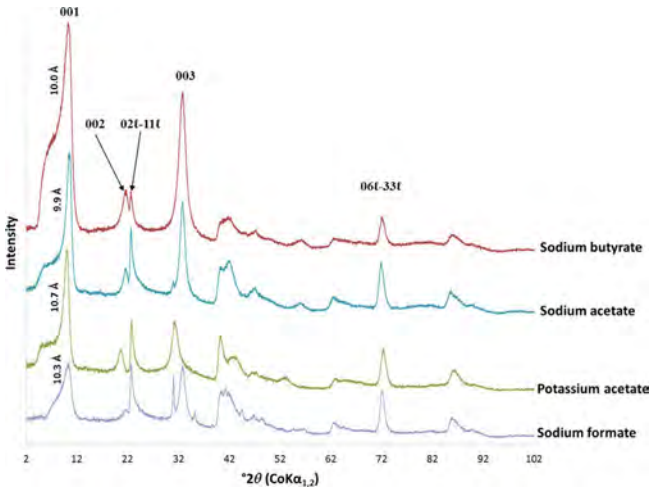


Figure 6. XRD patterns of synthetic talc obtained with the P2 process using different carboxylate salts (1 m solution). Reprinted with permission from reference [65].

stability during the hydrothermal treatment.[60–62] Moreover, the use of sodium acetate has led to a gain in talc crystallinity. Although the P2 process has improved the kinetics of transformation of the talc precursor into crystalline talc, it has complicated the process by the addition of talc precursor into a salt solution. In this context, the process named P3, which was aimed to keep "the catalytic effect" of the carboxylate while optimizing the process, was developed.[63] The novelty of this process was in the precipitation step and more precisely in the change of the reactants and the mixing procedure (Figure 4).[55,64] The change in the magnesium source from magnesium chloride to magnesium acetate and precipitation with sodium metasilicate allows the production of sodium acetate as follow [Eq. (2)], with m, n and y as whole integers.

$$4\,(Na_2SiO_3) + 3\,(Mg(CH_3COO)_2) + 2\,(CH_3COOH) + m\,H_2O + y\,CH_3COONa \rightarrow Si_4Mg_3O_{11},\,n\,H_2O + (8 + y)\,CH_3COONa + (2 + (m - n + 1))\,H_2O \quad (2)$$

Contrary to P2, the cleaning step subsequent to the talc precursor precipitation is removed and the gel obtained is directly introduced in the autoclave to undergo the hydrothermal treatment. The synthesis is performed commonly at 300 8C under an autogenous pressure of water (8.5 MPa) in a titanium autoclave as previously described. After the hydrothermal treatment, the gel of the talc is separated from the solution of sodium acetate by centrifugation and is cleaned. Synthetic talc can be recovered as a gel or as a dry powder. The P3 process, in addition to simplifying the synthesis procedure, presents the advantage of reducing once more the hydrothermal treatment duration from a day to a few hours. Using the P3 process, the influence of several synthesis parameters (reaction time, temperature, pH, addition of sodium acetate, pressure) on the talc crystallinity was investigated by Dumas et al.[55]

To conclude, the process evolution of talc synthesis by hydrothermal treatment is time-saving since it simplifies the synthesis steps and reduces significantly the hydrothermal treatment duration. To obtain a synthetic talc having a similar crystallinity using P1, P2 and P3 processes, 21 days are necessary using P1, as opposed to 24 h using P2 and only 6 h with P3 (Figure 7).

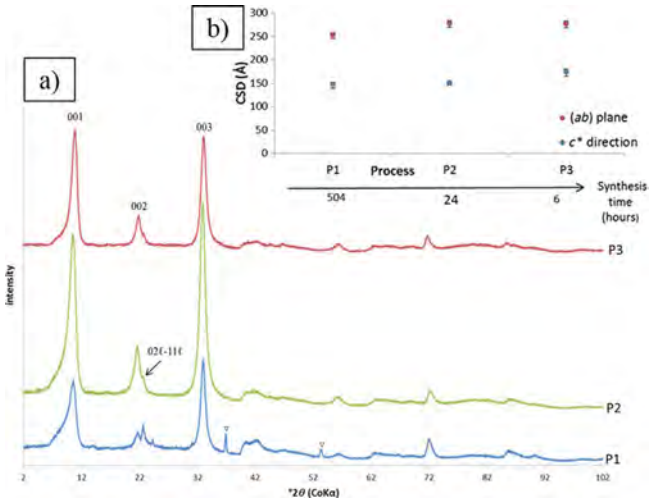


Figure 7. a) XRD patterns of synthetic talc from processes P1, P2, and P3 (! : NaCl) with the same crystallinity (about 160 □ in the c* direction and 270 □ in the (ab) plane). The synthesis temperature was 300 8C, and the related autogenous pressure was approximately 8.5 MPa; synthesis times were 21 days, 24 h, and 6 h for P1, P2, and P3, respectively. b) Coherent scattering domain (CSD) sizes in the c* direction and the (ab) plane as a function of the talc process. Reprinted with permission from Elsevier (ref. [55]).

The P3 process was also adapted for the synthesis of substituted talcs. Talcs with nickel, cobalt, zinc, manganese, copper and germanium were produced. While in the octahedral sheet cobalt and nickel can entirely substitute magnesium, substitutions by zinc, manganese and copper are limited.[65] When nickel or cobalt are used to completely replace magnesium atoms in the talc structure, an increase of the talc crystallinity is observed. A study was carried out to evaluate the benefits of low insertions of divalent or trivalent cations in the talc structure. The cationic insertion was considered as a tool to increase talc crystallinity or to reduce synthesis duration.[65]

To conclude, since 2012, the process of synthetically obtaining talc has been revisited with the aim of making it compatible with industrial requirements in terms of yield and cost-effectiveness. The development of the synthesis protocol has made it possible to considerably reduce the synthesis time from several days to only a few hours. With the continued aim of increasing the productivity of synthetic talc in mind, an alternative way of heating has been tested: heating with microwaves.

2.1.2. Microwaves-assisted synthesis of talc

To optimize the process of talc synthesis, microwave radiation has been tested with the P3 protocol. The hydrothermal treat-

□ 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

ment was performed in a 100 mL Teflon reactor in a Milestone Start D microwave furnace by varying synthesis duration from one minute to several hours. Due to the microwave reactor material used, synthesis temperature was restricted to 230 8C (500 W). Microwave hydrothermal treatment at 230 8C provides a rapid structuration of the talc precursor into crystalline talc. This result was supported by X-ray diffraction (XRD), XRD simulations, NMR spectroscopy and FTIR analysis. This experimental approach of talc synthesis using an alternative heating route indicates that talc structuration can be a rapid process. One minute under microwave radiation is enough to obtain a talc comparable in the c* direction to the one obtained by conventional heating for several hours (Figure 8). Moreover, as synthesis duration did not influence crystallinity, these experiments demonstrated that temperature is a key parameter for the growth of talc in the c* direction.

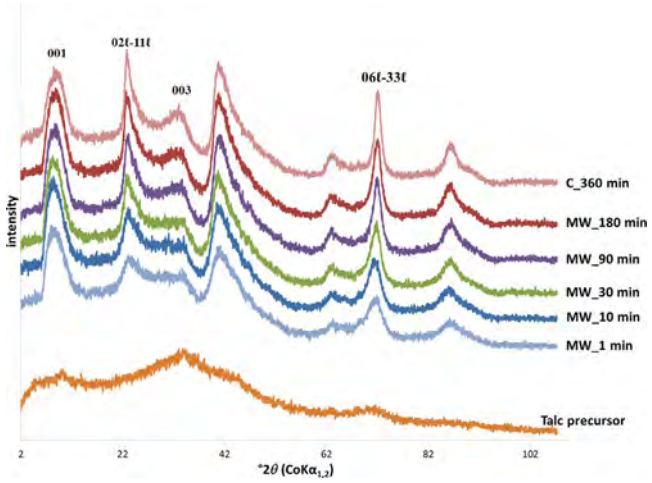


Figure 8. XRD patterns of synthetic talcs obtained by microwaves (MW) heating 230 8C under autogenous vapor pressure for synthesis time varied between 1 and 180 min. MW-talc samples are compared to a talc precursor and synthetic talc obtained by using a conventional heating system at 230 8C for 360 min. Reprinted with permission from reference [65].

However, hydrothermal synthesis research by microwave heating did not go further because of scale-up difficulties of batch reactors with microwaves radiation.[66] In addition, temperature limitation due to the nonexistence of microwave-transparent material stable at temperature of 300 8C was an obstacle to talc crystallinity.[65] With the objective to always adapt the protocol of talc synthesis to the requirements of an industrial production, supercritical hydrothermal synthesis in continuous flow was investigated.

2.1.3. Continuous synthesis of talc in supercritical water

Hydrothermal nanotalc has received industrial interest which is the driving force for investigating new scalable synthesis solutions. This section deals with the innovative route to synthesize talc using supercritical water (SCW). A fluid is said to be in the supercritical condition when it is processed above its critical temperature (T_c) and above its critical pressure (p_c). Working in the supercritical domain offers the possibility of a continuous change from the liquid phase to the gas phase: density, viscosity and diffusivity can be finely tuned between those of a gas and a liquid.

Supercritical water is a good candidate for use as a supercritical fluid. The phase diagram of water is presented in Figure 9. SCW is cheap, nontoxic, nonflammable, nonexplosive, and can be used as a “green” solvent. The properties of water drastically change around the critical point (T_c = 374 8C, p_c = 22.1 MPa and 1_c = 322 kg m^{-3}; Figure 9 b). The reduction in water density and dielectric constant (e) seen between room conditions and the critical point (from e ≈ 80 to e ≈ 6) has important consequences for water solubility of compounds[67] (organic compounds become highly soluble[68] whereas the solubility of inorganic salts is strongly reduced). The drastic fall in water density at the critical point has an impact on the water structure at the microscopic scale and thus, on solvation mechanisms, solubility and reactivity (also on the fall of the dielectric constant). Moreover, the decrease of the ionic product of water will change the hydrogen ion (H^+) and hydroxide ion (OH^-) concentrations and thus, the acido-basic processes.[69]

Industrially, supercritical fluids are mainly used in extraction processes[72] but also in the domains of the environment,[70] energy[73] and cleaning.[74,75] Supercritical fluid (for instance supercritical carbon dioxide) for synthesis of metal particles has also been subject to increasing consideration.[76–80] In recent decades, supercritical water has found innovative applications in inorganic nanomaterials synthesis.[81–86] In the early 1990s, Adschiri and co-workers pioneered the use of this method to synthesize cerium oxide nanoparticles.[84] The nanoparticle design in terms of size, morphology, structure, composition and crystallinity can be controlled by varying water properties adjusting temperature and pressure.[81,87,88] Several publications highlight the advantages of this process for the processing of nanomaterials.[70,81,82,87,89,90]

In improving the chemical reactivity,[70,74,91–94] the use of SCW has resulted in a significant reduction of the process time from a few hours to only tens of seconds. This is the reason why the process described below is particularly suitable for scaling-up in industry.[89,91,95] Dumas et al.[96,97] highlighted the proof-of-concept for talc synthesis combining a continuous set-up and the use of supercritical conditions. For the first time, talc precursor preparation and hydrothermal synthesis are performed in only one step based on the process developed by Slostowski et al. for the synthesis of cerium oxide.[90,98] The reduction of synthesis steps and the use of supercritical water offer a major technical breakthrough since they allow a drastic decrease of the synthesis time. Moreover, contrary to the batch P3 process, the continuous-flow synthesis in supercritical conditions does not require an excess of sodium salts. At the tee mixer, talc precursor is formed according to Equation (3), with m and n as whole integers.

$$4\,(Na_2SiO_3) + 3\,(Mg(CH_3COO)_2) + 2\,(CH_3COOH) + m\,H_2O \rightarrow Si_4Mg_3O_{11},\ n\,H_2O + 8\,CH_3COONa + (m-n+1)\,H_2O \quad (3)$$

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

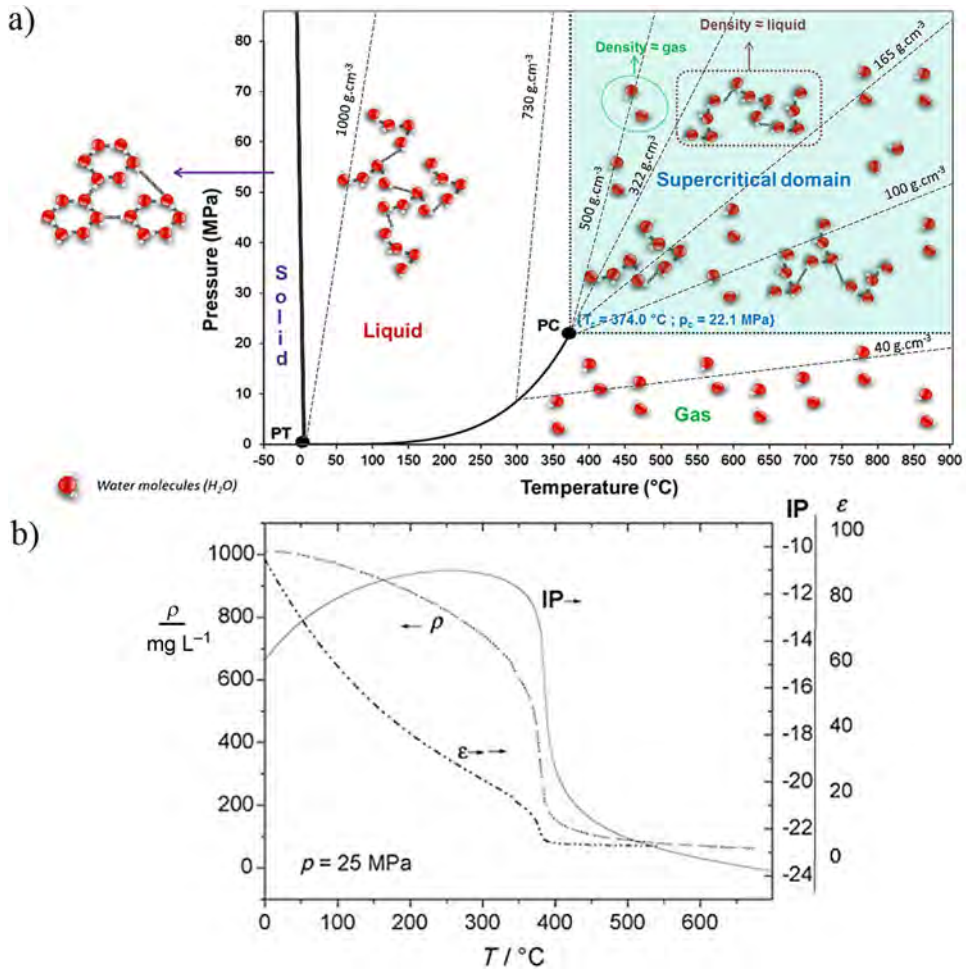


Figure 9. a) Pressure–temperature phase diagram of pure water. PT is the triple point (T_{PT} = 0 8C, P_{PT} = 0.612 MPa) and PC is the critical point (T_{PC} = 374 8C, P_{PC} = 22.1 MPa). Some isochoric curves are drawn (dotted lines). Reprinted with permission from Wiley (ref. [70]). b) Evolution of density (1), ionic product (IP) and dielectric constant (e) of the water as a function of the temperature. Reprinted with permission from Elsevier (ref. [68]) and the American Society of Mechanical Engineers (ref. [71]).

Talc has been synthesized using a simple custom-built and continuous supercritical hydrothermal reactor (referred to as the P4 process) which is illustrated in Figure 10.

The whole device is designed with a 1/8 in. 316 L stainless steel coiled tubing. The heater is a homemade coiled ceramic resistor allowing control over temperatures up to 500(□ 1)8C. A back-pressure regulator (BPR—micrometer needle valve—Autoclave Engineers) placed downstream the reactor, allows control over the pressure in the reactor up to 40 MPa. In this process, the precursor solutions (sodium metasilicate and magnesium acetate solutions) are introduced with high-pressure pumps and directly mixed at the tee-mixer point. At this point, the mixture of precursors precipitates to form the talc precursor entity and sodium acetate. This mixture is then directed into the reactor operating in supercritical conditions where the talc crystallization occurs. The reaction is quenched thermally downstream the reactor with an ice bath and the talc is trapped in a filter while the solvent solution is recovered by depressurization through the micrometric valve. At the end of the procedure, the filter is disassembled from the reactor, opened and synthetic talc can be recovered.

Based on this study, a scale-up of talc synthesis is currently being studied. A series of talc was synthesized in tens of seconds in near- or supercritical water using this continuous-flow process (Figure 11). This approach highlights the possibility for a rapid talc structuration (in tens of seconds) and demonstrates that synthesis time and temperature influence the growth of talc in the c* direction. It should be noted that these XRD characterizations were performed on talc gel directly recovered from the filter and dried without being cleaned. Besides reducing the synthesis time, the absence of salt signals denotes another innovative character of this process: the elimination of the cleaning step of the talc gel.

Thus, this study has shown: 1) the possibility to synthesize talc in a continuous-flow system; and 2) the feasibility of talc production under supercritical hydrothermal conditions. This new approach of talc synthesis makes it possible to curtail even more synthesis time. For the first time, talc is obtained in less than one minute. Jointly with the reduction of the synthesis time, this process simplifies the protocol by removing: 1) the addition of the sodium acetate during the reaction of precipitation, used as a catalyst of the reaction (P3 protocol),

2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

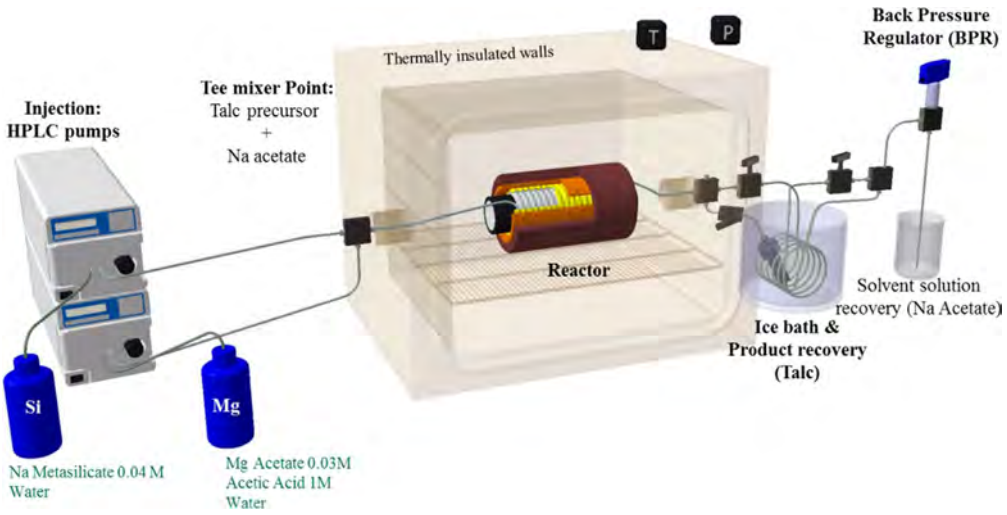
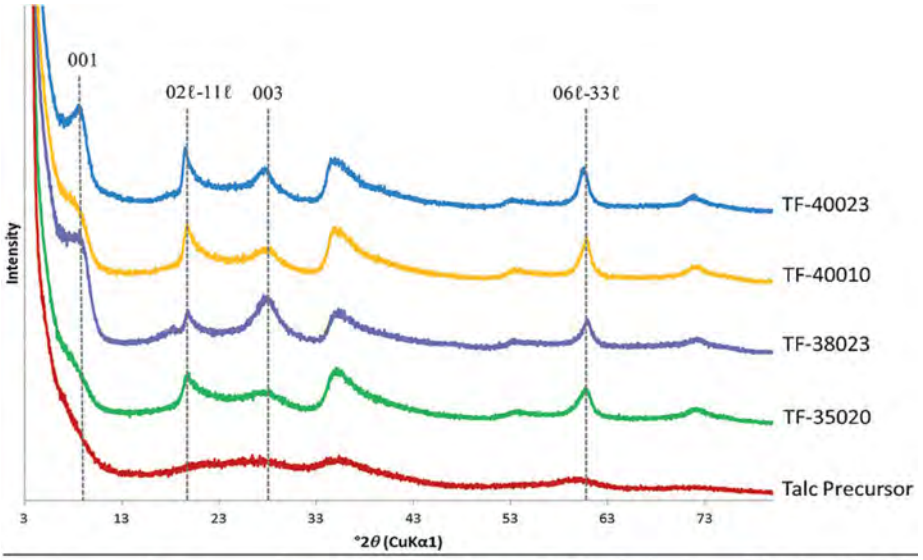


Figure 10. Custom-built continuous supercritical hydrothermal process for talc synthesis. T = thermocouple; P = manometer. Reprinted with permission from Wiley-VCH (ref. [96]).



Sample	Reactor	Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Synthesis duration [s]	CSD *c** [Å]	CSD (*ab*) [Å]
TF-35020	Continuous	350	25	20–23	46 (1)	94 (2)
TF-38023		380			63 (1)	125 (4)
TF-40020		400			92 (3)	174 (8)
TF-40010				10	70 (2)	132 (5)
Talc precursor	Obtained at room temperature and ambient pressure				amorphous	

Figure 11. XRD patterns of synthetic talc obtained by using the continuous near- and supercritical hydrothermal synthesis process for different temperatures (350, 380 and 400 8C) and for different synthesis times (10 or 20 s). Conditions of synthesis and coherent scattering domain (CSD) measurements. Reprinted with permission from Wiley-VCH (ref. [96]).

and 2) the cleaning step. This system of production could be the solution for the change of scale necessary for industrialization.

2.2. Characteristics of crystalline nanotalc

Synthetic talc prepared by using hydrothermal processes (P2, P3 and P4) leads to a product: 1) with a talc-like structure (Figure 7 and Figure 11), 2) with a high chemical purity, 3) with submicronic size, crystallinity or lamellarity defined, and 4) with a hydrophilic character (gel of talc).

Synthetic particles from the P1 process were characterized by using spectroscopic methods (FTIR, NMR spectroscopy). These characterization methods reveal numerous structural defects caused by the synthesis of a biphasic material composed of stevensite-talc interstratified product.[57,99,100]

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Contrary to P1, the P2, P3 and P4 processes lead to a single-phase product.[55] P3 talcs have been extensively studied with various spectroscopic methods (FTIR, NMR spectroscopy), XRD and microscopy (scanning electron microscopy, transmission electron microscopy).[64,96] The structural evolution of synthetic talc particles as a function of synthesis time was investigated and shows that the synthesis time influences particle size in the (ab) plane.[64,96] The longer the synthesis time is, the bigger the particles are (Figure 12a, b). Moreover, synthesis times between a few seconds (continuous process) and few hours (Figure 12c) do not influence particle thickness (< 10 nm).[65] Talc particle size and the number of stacked layers were accessed by using AFM and low-pressure argon adsorption analyses (Figure 13).

While synthetic nanotalc and natural micronic talc have the same crystal structure, new spectroscopic signals in NMR spectra and FTIR appear in nanotalc. In ^{29}Si NMR spectra, natural talc is characterized by a broad peak centered at □97(□1) ppm, which corresponds to silicon in a Q^3 environment (Si surrounded by 3 others Si, in blue in Figure 14). In the case of synthetic talc, in addition to the □97 ppm peak, a signal located at □95 ppm appears and its area decreases with synthesis time while the one at □97(□1) ppm peak increases. By analogy with crystalline growth observations with synthesis time, this peak at □95 ppm is assigned to a Q^2 environment characteristic of sheet edges (in green on Figure 14).

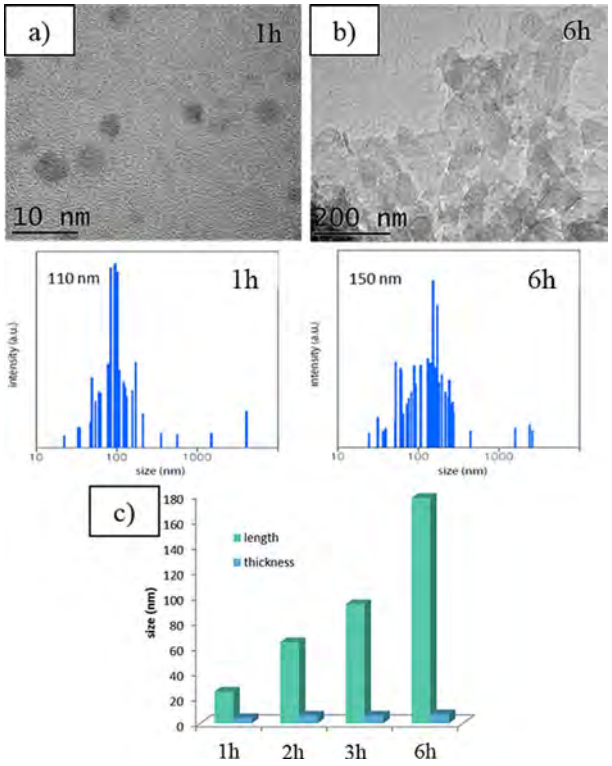


Figure 12. TEM images and size-distribution histogram analysis of synthetic talc after: a) 1 h, and b) 6 h of hydrothermal treatment, and c) evolution of the length and the thickness of particles with synthesis duration (estimated from low-pressure adsorption analyses). Reprinted with permission from reference [65].

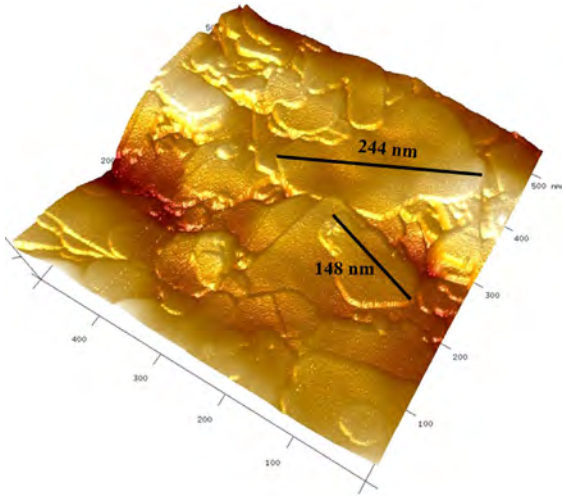


Figure 13. AFM picture of the surface of talc synthesized in 6 h. Reprinted with permission from reference [65].

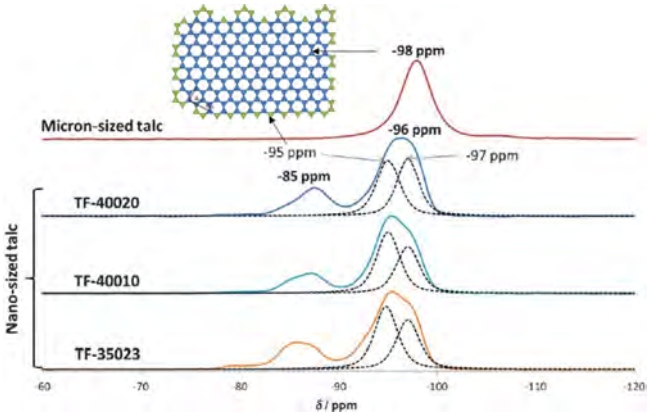


Figure 14. ^{29}Si MAS-NMR spectra recorded on natural talc and synthetic talc. Reprinted with permission from Wiley-VCH (ref. [96]). Scheme of the talc tetrahedral sheet. Reprinted with permission from reference [65].

Effects of nanosize on talc characteristics have also been evidenced by ^{1}H NMR spectroscopy. ^{1}H NMR spectra of synthetic talc reveal three signals at 0.5, 1.8 and 4 ppm while natural talc is characterized by a broad peak centered at 0.5 ppm and attributed to the structural hydrogen atoms in a trioctahedral Mg environment (Figure 15).[101,102] The peaks observed in synthetic talc samples are assigned to silanol groups on particle edges[102] and physisorbed water at 1.8 and 4.3 ppm, respectively. The hydrophilic character of synthetic talc was also identifiable by FTIR analysis.[64]

Thermogravimetric analyses of natural talc and P3 synthetic powder revealed a high thermal stability up to 800 8C (Figure 16). However, unlike natural talc, synthetic talc presents a gradual thermal degradation. This stair-form evolution becomes gradually less pronounced with the growth of particle size. These observations are explained by a progressive dehydroxylation of synthetic talc according to its sizes: the smaller the particle size, the more the OH groups are accessible.[64]

These characterizations of synthetic talc particles allow the observation of a growth of particle sizes during the hydrother-

□ 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

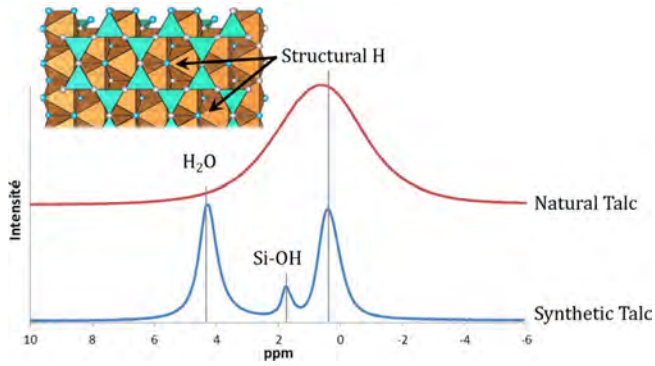


Figure 15. ^{1}H MAS-NMR spectra recorded on natural talc and P3 synthetic talc. Reprinted with permission from reference [65]. Inset: scheme of the talc layer (top view).

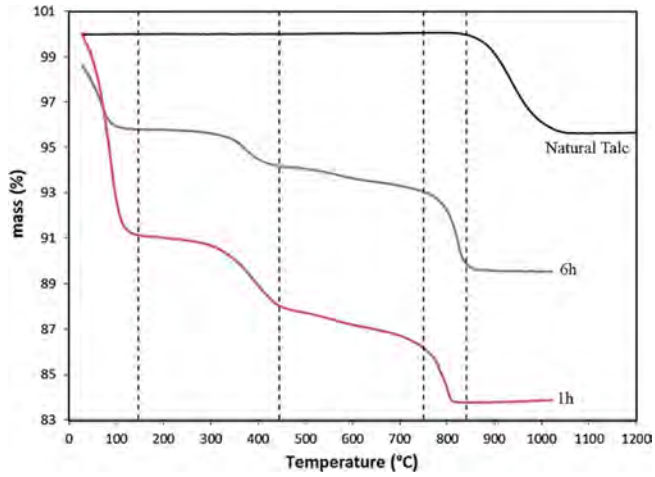


Figure 16. Thermogravimetric curves of P3 talc synthesized in 1 and 6 h. Reprinted with permission from Springer (ref. [64]).

mal treatment. Particles obtain between 1 and 6 h of synthesis meet the objectives, which are the monodispersity and the nanometric character. Spectroscopic analyses allow the identification of specific signatures due to the environments of edge of the particles. So, the longer the time of synthesis is, the larger the particles are and thus, the less intense characteristic signals of small particles are. The nanometric character brings also a new property: an exacerbated hydrophilicity. Lastly, these new synthetic talc particles have the advantage of being able to be easily functionalized (magnetism, grafting) with the aim of bringing new properties.

2.3. Functionalization and applications of nanotalc

Whereas initially natural talc was introduced into polymer matrices to reduce the production cost, today nanotalc is studied as a mineral filler to bring new properties and/or functionalities (mechanical reinforcement and barrier properties) to composite materials.

2.3.1. P1 nanotalc

Lubricant composite material

The lubricant properties offered by the introduction of P1 nanotalc and micronic natural talc in a metallic matrix (Zn-Ni and Ni-P) were compared by Bonino et al.[103] and Etcheverry.[104] Compared to natural talc, P1 nanotalc offers a significant decrease of the roughness and a better dispersion.[104] An international industrial patent has been deposited to use P1 nanotalc particles as high temperature lubricant material.[105]

Anticorrosion coating

Joncoux-Chabrol et al.[99] were the first to study the incorporation of P1 synthetic nanotalc in a sol–gel coating to improve metal corrosion protection. The barrier properties of P1 nanotalc into sol–gel coating were studied and showed an easier dispersion of the synthetic particles, in contrast with natural talc, in the sol–gel matrix. The incorporation of this filler at a concentration of 20 g L^{-1} greatly enhanced the barrier effect of the coating. However, the long duration synthesis required to obtain P1 synthetic nanotalc (48 h[106]) did not match with industrial requirements.

Polymer nanocomposite

Fiorentino et al.[107] investigated the influence of both the P1 nanotalc nucleating power and its dispersion rate in a polypropylene (PP) matrix. P1 nanotalc was modified on its surface (grafting) and a compatibilizer (a maleic anhydride-grafted PP) was used to develop long-range interactions between filler and matrix.[107] The results highlighted an enhancement of the nucleating effect in PP of the grafted nanotalc. Furthermore, by coupling the incorporation of a compatibilizer with P1 nanotalc after organophilic surface treatment, an enhancement of the dispersion and a reduction of the thermal degradation of the filled matrix were observed.[107] With respect to the thermal properties, a higher temperature degradation of synthetic talc polymer nanocomposite was evidenced. This fact was improved by the use of modified synthetic talc.

2.3.2. P3 nanotalc

The easiest, optimized and most cost-efficient method to obtain synthetic talc is by using the P3 process. As discussed previously, P3 nanotalc has been extensively characterized by several methods.[55,64] For these reasons, the majority of scientific studies are based on the use of P3 nanotalc to meet the needs of industrial applications.

Polymer nanocomposite

The insertion of P3 nanotalc was studied by Yousfi et al.[108] in a nonpolar PP matrix and in a polar polyamide (PA6) matrix to evaluate its contribution on the mechanical and thermal properties of the composite material. The thermal stability of the P3 nanotalc-filled PP systems is considerably enhanced and the

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

best ductility was observed. For PA6 systems, a good dispersion of P3 nanotalc was possible (Figure 17) and a significant increase in Young modulus was highlighted. The authors attributed these phenomena to the high affinity between the hydrophilic synthetic talc and the polar PA6 matrix. Later, the authors used room temperature ionic liquids (RTILs) as effective compatibilizers of PP/PA6/synthetic talc blends.[109] They functionalized P3 nanotalc with two kinds of RTILs based on phosphonium cations. They observed an enhancement of both the thermal properties of PP/PA6/synthetic talc (+ 80 8C) and the mechanical performance without reducing the strain at rupture. They demonstrated a harmonious reaction between ionic liquids and synthetic talc.

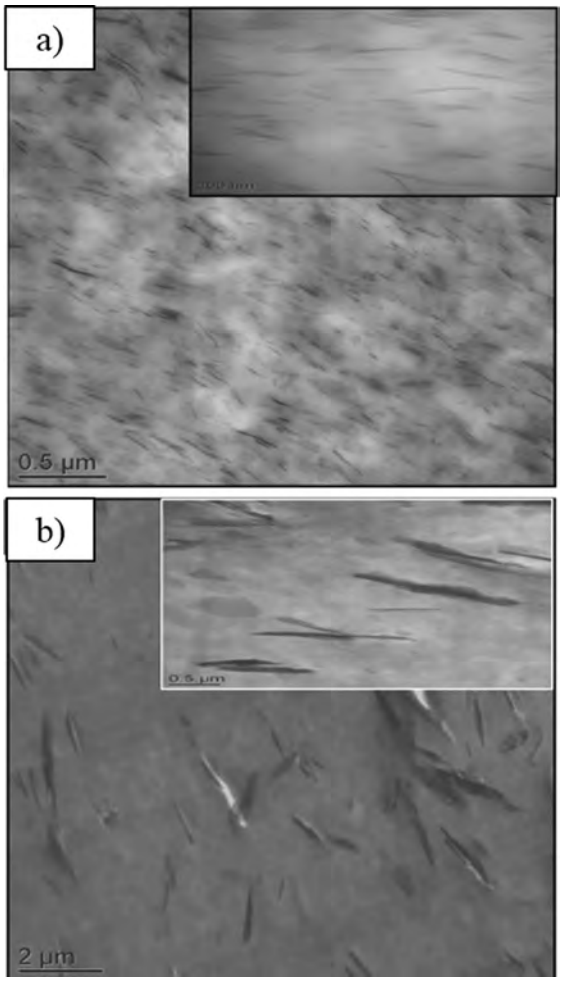


Figure 17. TEM images of: a) PA6/synthetic talc, and b) PA6/natural talc. Reprinted with permission from Elsevier (ref. [108]). This figure shows a higher exfoliation and dispersion of synthetic talc in the matrix in comparison with natural talc.

In their study, Beuguel et al.[110] introduced P3 nanotalc in PA6 and PA12 matrices and analyzed the rheological and structural properties of the nanocomposites. The results show that P3 nanotalc is better dispersed in PA6 matrix than in PA12 matrix (by reason of the matrix polarity). However, in another study, they highlighted that synthetic talc can be considered as potential challengers of montmorillonite clay, when dispersed in PA12 matrix, since synthetic talcs exhibit a mainly nanometric structure.[111]

As polymeric matrix, polyurethanes (PU) must be considered because of the different niches of application, such as coatings, adhesives, foams, thermoplastic elastomers, among others. PU presents good mechanical properties but possess low thermal stability and barrier properties. Prado et al.[112] focused on the use of synthetic P3 Ni-talc as filler in the preparation of PU nanocomposites by in situ polymerization. They show a good dispersion of Ni-talc in the matrix which is testified by a homogeneous green coloration. So, great compatibility between filler and polymer is highlighted. This significant dispersion can be explained by several OH interactions of the P3 Ni-Talc with the urethane group of the polymeric matrix. The nanocomposites of synthetic Ni-talc/PU also show enhancement in thermal stability and of the crystallization temperature in comparison with natural talc/PU composites or with a pure PU. Figure 18 shows how both pure PU and natural talc/PU present a random distribution of the crack growth on the surface. Ni-talc/PU revealed a rough ordered fractured surface indicating good dispersion and adhesion of filler and polymeric matrix.

Dos Santos et al.[113] used new P3 nanotalc associated with nano-Fe_3O_4[114] (Figure 19) as filler for producing magnetic polymeric nanocomposites. They demonstrated good dispersion of

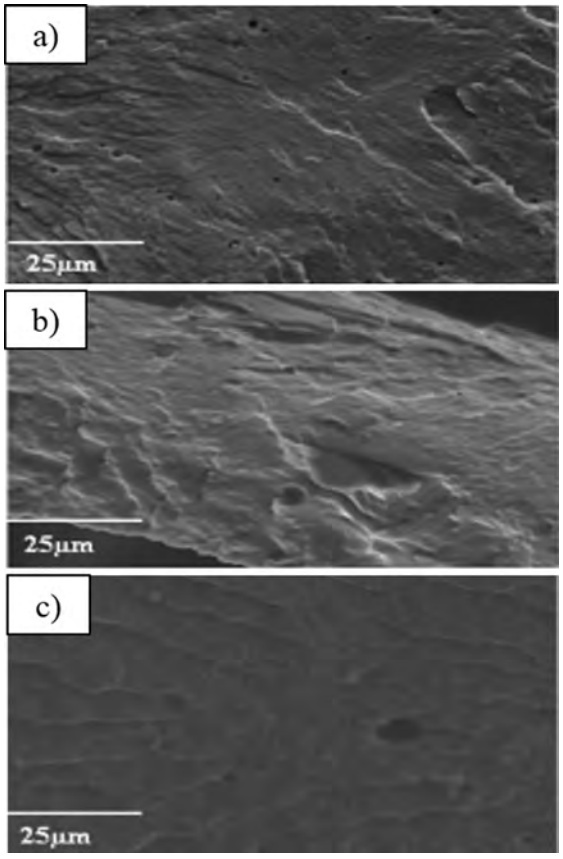


Figure 18. Cryofractured SEM images of: a) pure PU, b) PU with 3 wt.% natural talc, and c) PU with 3 wt.% Ni-Talc. Reprinted with permission from Wiley (ref. [112]).

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

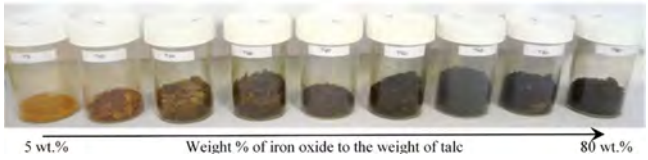


Figure 19. Magnetic synthetic talc ranges obtained. Reprinted with permission from reference [65].

Fe_3O_4-nanotalc in a PU matrix even at high filler content of 10 wt.%. They confirmed the possible use of this filler to obtain magnetic nanocomposites leading to improved materials with high crystallization temperature and thermal stability.[113]

The use of talc as filler in polymeric matrices is limited by its electrical insulation property (between 10^{-11} and 10^{-16} S m^{-1}). Indeed, it is essential for some applications to have antistatic materials, in particular in the electronic and automotive industry. Fraichard[20] succeeded in producing synthetic talc with electrical conductivity. Fraichard et al.[115] modified the synthetic talc through two approaches: functionalization with carbon nanotubes and grafting of a conductive polymer (polypyrrole). They obtained a conductive filler about one hundred S m^{-1}. The introduction of these conductive fillers in a low-density polyethylene matrix by extrusion has demonstrated that the mechanical properties of the matrix are maintained and its conductive properties are notably improved. These composites may be used as sensors or antistatic parts.

Filler for safety documents

In 2014, the Arjowiggins Security group patented the use of P3 nanotalc in the production of safety documents.[116] The chemical control of the synthetic talc during synthesis is the main asset of this material for authentication and/or identification of documents. Synthetic talc is used for its chemical signatures (tetrahedral and octahedral substitutions) which can be easily and quickly detected by spectroscopic methods such as Raman spectroscopy and near-infrared spectroscopy directly on paper.

Filler for cosmetic application

In 2014 and 2015, the L'Oreal Group deposited 14 patents concerning the use of synthetic talc in the form of an aqueous gel in cosmetic formulations. In cosmetics, the purity of synthetic talc is highly valued, since it prevents the risks of undesirable mineral contaminations. Among the 14 patents, the inventions relate a cosmetic composition for the treatment of skin and nails, comprising a synthetic talc and an electrolyte, a polyelectrolyte, a polyol and/or a UV filter.[117–120] The inventions relate also the use of the synthetic talc as an agent for stabilizing a Pickering-type emulsion.[121] Moreover, synthetic talc in the form of powder is patented as a mattifying and homogenizing agent in cosmetic care and make-up.[117,122] Indeed, in cosmetics, it is currently popular to use aqueous gel to stabilize emulsions and dispersion of solid particles such as fillers and pigments. These patents meet the need to propose cosmetic compositions able to convey electrolytes while remaining stable, with a viscosity appreciated by consumers.

Consequently, synthetic crystalline nanotalc illustrates a new filler with highly interesting properties such as a nanoscale, a high purity and a hydrophilic character. These characteristics make it attractive for several applications in which natural talc cannot be used. It should also be highlighted that synthetic talc can be easily functionalized, opening a wide range of applications.

3. Amorphous and/or Short-Range Order Nanotalc

3.1. Formed at the beginning of precipitation

The magnesium silicate precipitation research was developed in materials science with the objective to develop new synthetic fillers. With this aim, Krysztafkiewicz et al.[123] realized a parametric study of magnesium silicate precipitation in the presence of sodium hydroxide solution. Precipitation was performed by "a drop-by-drop mixing of solutions of sodium metasilicate and magnesium salts" (chloride, sulfate, and nitrate) at 80 8C (Figure 20 a).[123] The presence of a sodium hydroxide solution during the precipitation significantly affected the quality of the obtained magnesium silicate (modification of chemical composition, lower particle size, and higher homogeneity of particle size). Later, Ciesielczyk et al.[124,125] proposed three procedures to obtain highly dispersed magnesium silicate (Figure 20 b). The authors optimized the precipitation reaction by studying the influence of temperature (20–80 8C), reagent dosing rate, rate of mixing reactants, substrate concentration.

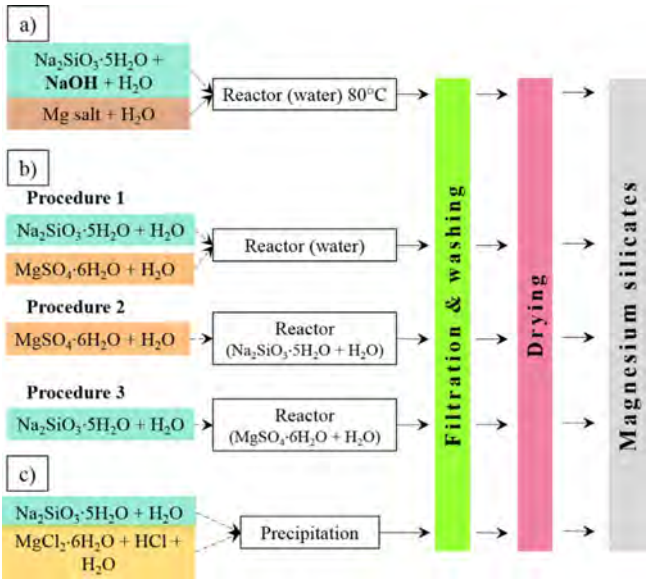


Figure 20. Schemes of the procedure followed to synthesize magnesium silicate according to: a) Krysztafkiewicz et al., b) Ciesielczyk et al., and c) Dietemann et al. Reprinted with permission from Elsevier (ref. [123]), Wroclaw University of Science and Technology Publisher (ref. [126]) and Elsevier (ref. [127]), respectively.

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Using procedure III (Figure 20b), a magnesium silicate having the nearest chemical composition of talc was obtained. However, an amorphous magnesium silicate was obtained in the form of agglomerate (Figure 21a and b). Ciesielczyk et al.[126] also studied the surface modification of synthetic magnesium silicate and the physicochemical parameters of the obtained product (particle size, bulk density, hydrophobic character).

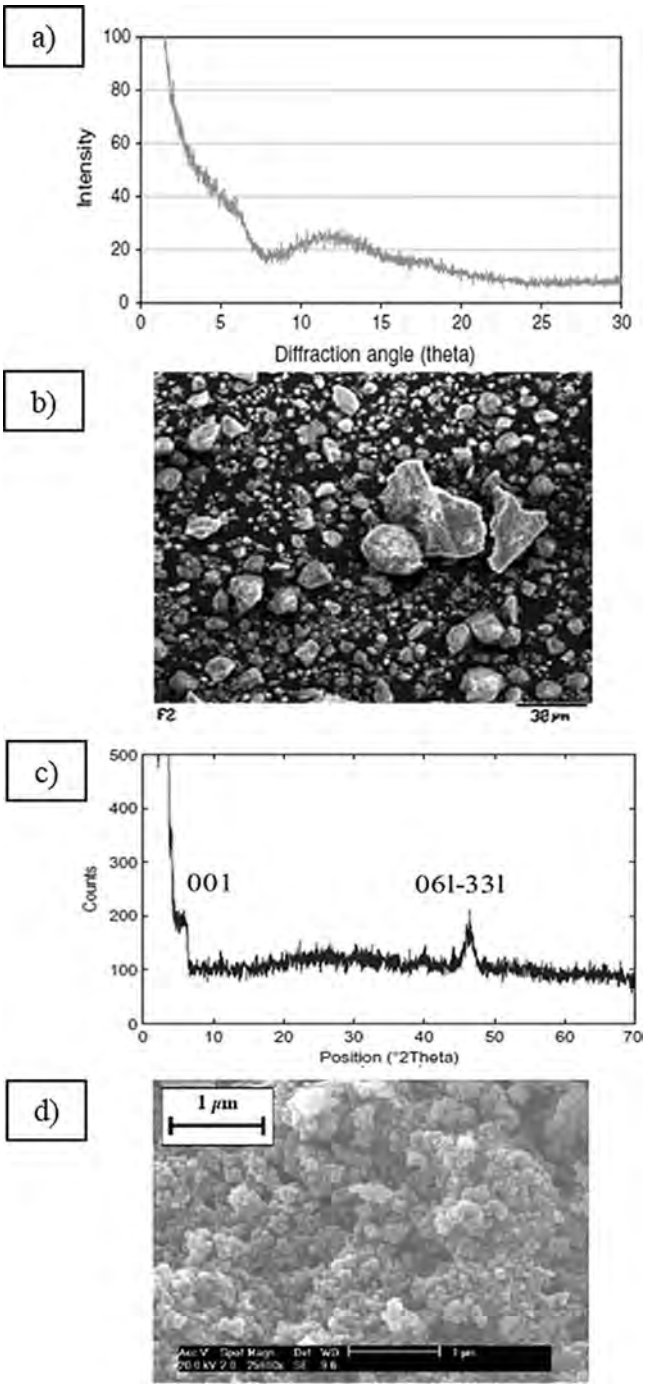


Figure 21. a) XRD, and b) SEM images of synthetic magnesium silicate obtained by Ciesielczyk et al. and c) XRD and d) SEM images of synthetic magnesium silicate obtained by Dietemann et al. Reprinted with permission from Springer (ref. [125]) and Elsevier (ref. [127]).

Dietemann et al. studied the magnesium silicate precipitation reaction (from the P1 process, Figure 20c)[22,127] which was as follow [Eq. (4)] with m and n as whole integers.

$$\delta Na_2SiO_3\flat + 3\,\delta MgCl_2\flat + 2\,HCl + m\,H_2O \rightarrow Si_4Mg_3O_{11},\ n\,H_2O + 8\,NaCl + \delta m \pm n + 1\flat H_2O \quad \delta 4\flat$$

The authors determined the influence of different precipitation parameters (reactant nature, reactant addition, temperature, molarities and ultrasound) on product properties, such as particle-size distribution.[127] Dietemann et al. described an amorphous and porous structure highly agglomerated (Figure 21c,d). Evaluation of the drying process (frying oven, freeze-drying and spray-drying) was also studied to improve particle deagglomeration.

More recently, with the aim to gain insight into talc crystallogenesis, Dumas et al.[65] studied the talc precursor (from P3) aged with time and temperature by XRD, FTIR and NMR spectroscopy and showed that talc precursor evolves structurally with time in the (ab) plane while the stacking order in the c* direction is limited (Figure 22). Contrary to L□bre[57] who described talc precursor as a brucite sheet and few polymerized silicon tetrahedra, an extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) study showed that Ni-talc precursor was a nanotalc entity; the talc growth unit was constituted by 2–3 Ni-octahedra distanced from each other by 3.07 □ and 3–4 Si-tetrahedra distributed on the top and bottom of the octahedral "sheet" and distanced from Ni by 3.29 □.[128]

Simultaneously to the research of magnesium silicate precipitation for developing new materials, basic research on magnesium silicate was conducted in cement research. Magnesium silicate hydrate gel having an Mg/Si ratio of 0.75 was precipitated and characterized by NMR spectroscopy, XRD, FTIR and SEM. This study aimed to offer structural information about this phase that can be formed in cement.[129]

The magnesium silicate material obtained by precipitation is considered as amorphous or as a short-range order material. However, very little information has been obtained. Some studies of the effects of process parameters and treatments on solid properties were performed with a view to adapt this material for adsorption or reinforcement applications.

3.2. Properties and applications of short-range order nanotalc

Synthetic amorphous nanotalc was developed to compete with precipitated fumed silica as a filler for the reinforcement of elastomers. It plays a very important role in new products for adsorptive properties.[130] It is speculated that the materials would permit a selective and very effective adsorption, notably for cleaning wastewater of heavy metals and organic compounds.[131]

Absorption

The works of Ciesielczyk et al.[125,131,132] focused on applications of amorphous nanotalc as an adsorbent of organic com-

□ 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

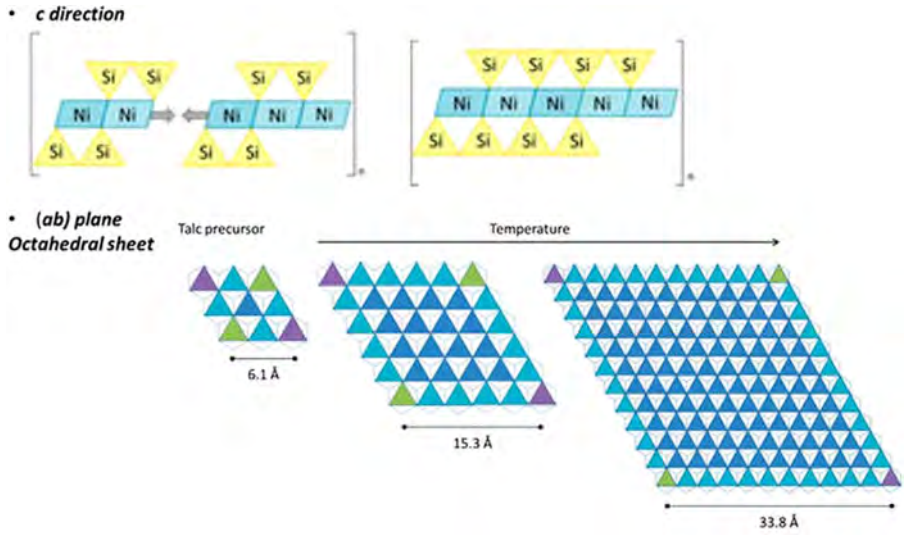


Figure 22. Scheme of the structural evolution of the talc precursor with the temperature in both the c* direction and in the (ab) plane. Reprinted with permission from the ACS (ref. [128]).

pounds. Information was gained on the understanding of the effect of some process parameters (temperature, reagent dosing rate, substrate concentration, etc.) and solid treatment (surface modification to introduce functional groups) on properties such as crystallinity, nitrogen-adsorption properties and the ability to absorb diverse solvents (water, dibutyl phthalate and paraffin oil).[125] The authors also studied the adsorption of phenol on the surface of amorphous magnesium silicates. Authors showed that adsorption abilities of amorphous nanotalc are mainly due to its high specific area (500 $m^2 g^{-1}$) and were not influenced by surface treatment by organofunctional silanes.[132]

In other studies, Ciesielczyk et al. highlighted the effects of amorphous nanotalc treatment by nonionic additives[124] or by silane.[126] All the modified samples became mesoporous after treatment, which increased the surface activity of the solid[124] and so the capacity of absorption of organic solvents (dibutyl phthalate and liquid paraffin).[124,131] This increase of absorption capacity of modified samples was linked with an increase in lipophilicity which was a considerable advantage for good dispersion in a polymer matrix.

Polymer filler

Amorphous nanotalc was introduced as a filler in several matrices such as SBR (styrene butadiene rubber)[130] or PP[22] with the aim to study the mechanical properties of the nanocomposite material. Increase of the Young modulus and the elongation at break was observed when amorphous nanotalc was introduced in SBR matrix.[130] These properties are improved when the amorphous nanotalc is modified with a silane. Regarding the amorphous system nanotalc/PP, good dispersion of the filler was observed and an increase of the Young modulus and the elongation at break of the nanocomposite material was obtained.[22]

Although synthetic nanotalc (after hydrothermal treatment) is a well-studied product, little information about its precursor (amorphous nanotalc) exists. Amorphous nanotalc reveals attractive properties in polymers and absorption. By the same token, the study of its deagglomeration could be interesting to prevent synthetic talc agglomeration.

4. Talc-Like Structures

In the literature, organic–inorganic hybrid "talc" can be found under the following terms: talc-like structure,[133,134] organic–inorganic talc hybrid,[135–137] talc-like hybrid (TLH) and organotalc.[138] Mainly three methods allow the synthesis of this covalently linked inorganic–organic phyllosilicate: i) one step sol–gel synthesis, ii) grafting of organic molecules on talc, or iii) precipitation step with an oxysilane soluble in water.

4.1. The sol–gel process

The sol–gel process is described as as "soft chemistry" since reactions occur at ambient temperature. In this process, a sol (or solution) evolves towards a gel-like system containing both a liquid phase and a solid phase.[139] The effectiveness of this process is influenced by several parameters including temperature, pH, nature of solvent used, nature of catalyzer and metallic precursor, as well as the concentration of reagents.[140–142]

Ebelman and Graham[143,144] were the first scientists to show an interest in the sol–gel method for the synthesis of inorganic materials (ceramic and glass) as early as the mid-1800s.[145] The first synthesis of talc by this method was reported in 1995 by Fukushima and Tani.[136] In view of the formation conditions of talc in nature (high pressure and high temperature: 320 8C and 250 MPa for the deposit of Trimouns),[146–148] the synthesis of talc at room temperature with a sol–gel process was a challenge. Indeed, in this process, low temperature is required because of the organic nature of the precursor, its thermal de-

2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

composition being usually below 2008C.[149] Nowadays this method is commonly used, as shown by the number of publicationS on the subject over the last 10 years (more than 20 published papers).[133,135,150–154]

The synthesis of functionalized talc consists in formulating in a single step a lamellar material, the elementary layer of which has a TOT structure identical to that of talc. The only difference between natural or synthetic talc and this organo-"talc" is that organic compounds are fixed on silicon atoms of the tetrahedral layers as shown in Figure 23.[137]

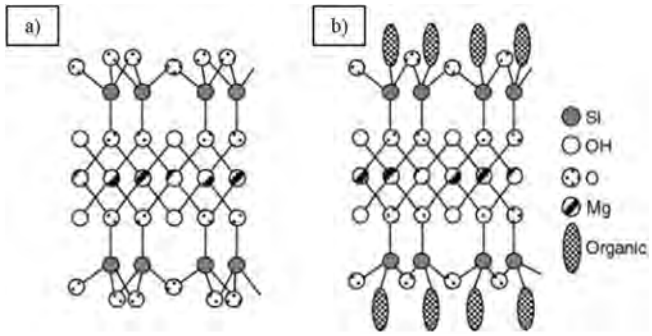


Figure 23. a) TOT layer structure of a natural talc, and b) proposed TOT layer structure of an organotalc. Reprinted with permission from the RSC (ref. [137]).

Hydrated salts and organo-alcoxysilanes are used as precursors for the octahedral layer and the tetrahedral layers, respectively. Precursors are typically dissolved independently in an alcoholic solution and mixed. During the precipitation, the formation of a hybrid talc occurs by increasing the pH by soda addition.[155–157] The sol–gel synthesis of talc is performed at room temperature for 24 h by using organotrialkoxysilane ($RSi(OR')_3$) as a silicon source, where R is the organic part and R' corresponds to ethoxy or methoxy groups.[137] For example, linear alkyl,[158–160] functionalized linear alkyl[134,153,161] and phenyl[162] have been employed for the synthesis of organotalcs (Table 1). This synthesis leads to talc with organic moieties covalently linked to the silicon atoms of the tetrahedral sheets and hanging in the interlayer space.[137]

In 1995, Fukushima and Tani[136] proposed a one-step synthesis involving a sol–gel process to obtain an organotalc. They realized an organotalc synthesis by dissolution of magnesium chloride and an organoalcoxysilane in methanol. They obtained a material with a talc structure which contains functional moieties $\square CH_2\square CH_2\square CH_2\square O\square CO\square CCH_3{=}CH_2$. Similarly, Burkett and Whilton[163] investigated a one-step synthesis of organotalc using series of organoalkoxysilanes (Table 1) with lamellar structures analogous to talc. In each case, the authors confirmed the layered structure of the organotalc by X-ray powder diffraction (Figure 24). The observed reflections are broader than those from natural talc, suggesting significant interlayer disorder due to the presence of the organic moieties.

Ukrainczyk et al.[137,158] evidenced the role of the length of the organic moiety in the ordering degree of talc-like hybrid: the increase of the length of organic moiety induced an increase of the ordering degree leading to a well-organized organotalc.

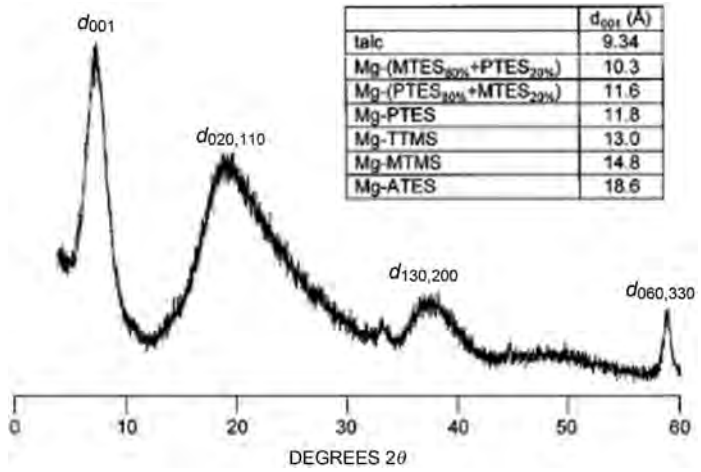
Fonseca et al.[135] were able to improve the condensation rates and the crystallinity of organotalc by realizing the sol–gel synthesis at 1008C instead of working at room temperature. Later, Silva et al.[134] realized the synthesis using organoalcoxysilane (type urea) containing carbon chains with different lengths. They showed that organoalcoxysilane behaves as an anionic surfactant. Moreover, hydrophilic groups join to form micelles which facilitate the formation of covalent bond $Si\square O\square Mg$ while allowing the growth of the lamellar structure.[134]

In a recent publication, Ciesielczyk et al.[165] confirmed the strong influence of sol–gel process parameters on physicochemical properties of the resulting $x\,MgO{\cdot}y\,SiO_2$ materials (one of these materials is similar to an organotalc). Figure 25 illustrates the three methodologies employed for the synthesis of

Table 1. Commonly used precursors for the organotalc synthesis with the sol–gel method.

Organosiloxanes	Other compounds	Conditions	Reference
phenyltriethoxysilane (PTES) (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (TTMS) (3-aminopropyl)triethoxysilane (ATES) (3-(methacryloxy)propyl)trimethoxysilane (MTMS) mixtures of methyltriethoxysilane (MTES) and PTES	magnesium chloride hexahydrate sodium hydroxide solutions ethanolic solution	RT (24 h)	Burkett et al.[163]
glycidylpropyltrimethoxysilane (EPTMS) 3-(2-aminoethyl-3-aminopropyl)trimethoxysilane (EDTMS) 1-propenyltrimethoxysilane (ALTMS) dihydrotriethoxysilylpropyl-1H-imidazol (ITES)	magnesium chloride hexahydrate sodium hydroxide solutions ethanolic solution	RT (24 h)	Whilton et al.[152]
tetraethoxyorthosilicate (TEOS) 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (MSPEA)	magnesium chloride hexahydrate sodium hydroxide solutions ethanolic solution	RT (24 h)	Patel et al.[154]
13-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) tetraethoxyorthosilicate (TEOS)	magnesium nitrate hexahydrate sodium hydroxide ethanolic solution	1008C 48 h	Ferreira et al.[164]

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



	d_{001} (Å)
talc	9.34
Mg-($MTES_{80\%}$+$PTES_{20\%}$)	10.3
Mg-($PTES_{80\%}$+$MTES_{22\%}$)	11.6
Mg-PTES	11.8
Mg-TTMS	13.0
Mg-MTMS	14.8
Mg-ATES	18.6

Figure 24. XRD pattern of organotalc obtained by Burkett et al. Reprinted with permission from the ACS (ref. [163]).

materials through the sol–gel method. They confirmed that samples exhibiting the best morphology were obtained through simultaneous dosing of TEOS and basic catalyst into reaction system (II Variant).[165]

The sol–gel process allows the possibility to combine properties of organic and inorganic components. Very often the sol–gel method is exploited for the preparation of hybrid materials. In fact, this synthesis allows hybrid materials organic/inorganic to be obtained with a talc matrix and with numerous functional organic moieties inserted in the interlayer space. The quality of these organotalcs is considerably dependent on their purity and particle size which can be designed precisely in sol–gel process.[153,159] In view of the use of expensive chemical precursors and especially the use of excess caustic soda, the synthesis of talc with sol–gel method is not industrially viable. Moreover, the presence of high amounts of organic compounds leads to materials having low crystallinity.

4.2. Applications of organotalc

Hybrid materials organic/inorganic with a clay matrix have been studied for around thirty years. These materials are used as environmental barriers as pollutant absorber,[166] as fillers in polymers,[167,168] as catalytic supports or as chemical sensors.[169–171] The synthesis of organotalc was motivated by various applications for which natural talc is not or is less competitive. Although the organic moieties covalently bound to the inorganic layer restrict the use of high temperature, organotalc can find a broad range of applications as detailed below.

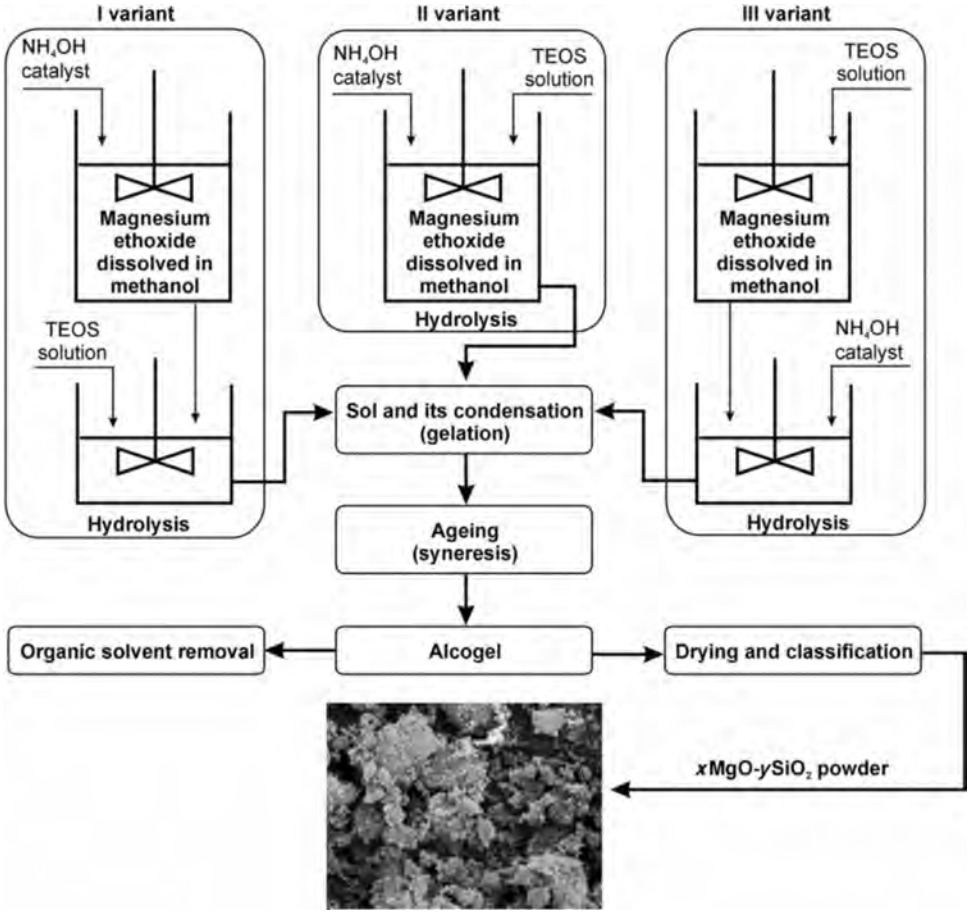


Figure 25. Methodology of precipitation of $xMgO{\cdot}ySiO_2$ powders ($0.64 \leq x \leq 0.99$ and $0.83 \leq y \leq 1.00$) by the sol–gel method according to Ciesielczyk et al. Reprinted with permission from Springer (ref. [165]).

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Drug vector

The organofunctionalities of organotalc have been investigated to improve biocompatibility of talc. For example, Yang et al.[170] synthesized an organotalc (3-aminopropyl functionalized talc) and incorporated a drug (flurbiprofen) into the interlayer space using different drug/clay ratios. Flurbiprofen was selected as a model drug because it is one of the widely used nonsteroidal anti-inflammatory drugs. Their results suggested that the bioavailability of flurbiprofen is improved by the use of organotalc in the drug.

Polymer nanocomposite

The major advantage of organotalc is its ability to be exfoliated, which is an interesting property for polymer applications. Mann et al.[172] showed that the delamination of organotalc could be achieved by a simple ultrasound treatment in water by creation of surface groups on lamella. Recently, Andrade et al.[138] reported an increase up to 54 □ of the organotalc interlayer space by functionalization of the layers with dendrimers. The growth of dendrons induced an increase of the interlamellar space and a disorganization of lamella packing. The authors highlighted the use of this dendron-talc in a gel electrolyte for dye-sensitized cells (Figure 26).[173] Organotalcs play also a promising role as additives in liquid electrolytes due to their great chemical stability, exclusive swelling capacity and ion-exchange potential. Moreover, Wang et al.[171] observed an increase of the solar cell efficiency using organotalc gel electrolyte compared to classic liquid electrolyte.

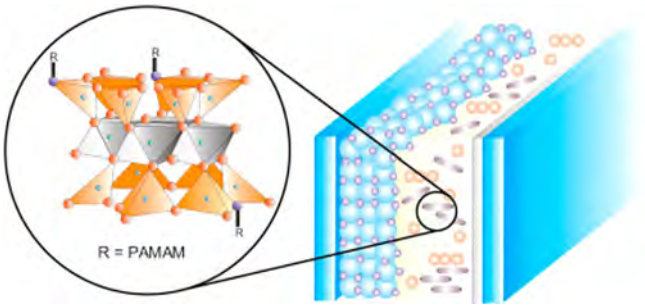


Figure 26. Scheme showing dendron-modified talcs to gel liquid electrolytes and apply to dye-sensitized solar cells. Reprinted with permission from Elsevier (ref. [173]).

Pollutant trapping

Organotalc has also been synthesized for use in environmental applications, such as the recovery of hazardous cations. The preeminent features of talcs for pollutant trapping include their specific areas associated with their small particle size. However, the limitations of organotalcs as sorbents for heavy metals are their low loading capacity, small metal-ion binding constants and low selectivity to diverse types of metal.[133,174] To bypass these limitations, organotalc has been functionalized with chelating functions for example. Functionalization of organotalc has allowed both the heavy-metal blinding capacities of organotalcs and their selectivity to specific metals to be enhanced. The reactivity of these organotalcs was mostly explored for cation removal, mainly those that contain nitrogen[175,176] and sulfur[177] centers attached to the pendant groups directly bonded to the inorganic matrix.[153] Organotalcs with mercapto-groups have been demonstrated to be highly efficient agents for heavy-cation removal.[178]

An organotalc containing nickel ions located in the octahedral sheet was developed by Melo et al.[157] for barium adsorption by organic chains. Dey et al.[179] managed to synthesize an organotalc with a silylating agent (GTPS-TU) containing both nitrogen and sulfur as metal coordination sites and explored the metal-sorption affinity (Cr, Mn, Zn, etc.).

Badshah et al.[133] used organotalc to investigate the sorption of polluting cations in liquids. The organic chains of the synthetic organotalc contained several chelating sites that were used for divalent lead, copper and cadmium removal from aqueous solutions.

4.3. The grafting of organic molecules on synthetic talc

In the second method, organo-grafted talc is obtained by formation of covalent bonds between silanols functions (located at the lateral surfaces of talc) and chemical compounds with anhydride or alkoxysilane functions.[100,106,135,180] This chemical grafting is made by condensation between the hydrolyzed organoalkoxysilane and few silanols bonds (Figure 27).

Very few studies report the organoalkoxysilane grafting on talc. Da Fonseca et al.[181,182] highlighted the synthesis of organo-grafted natural talc (thermally activated at 473 K under vacuum for 24 h) using the coupling agents 3-aminopropyl-, N-propylethylenediamine and N-propyltriethylenediaminetrimeth-

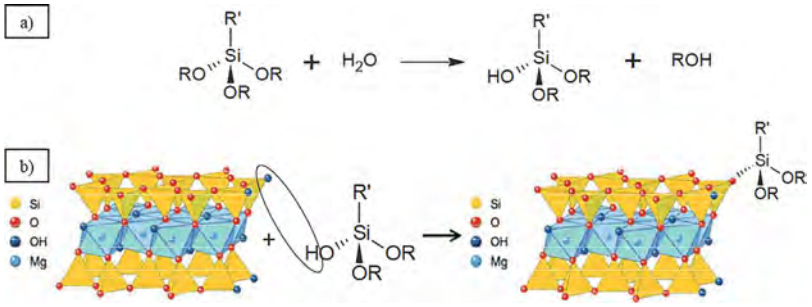


Figure 27. a) Organoalkoxysilane hydrolysis, and b) condensation with talc. Reprinted with permission from reference [100].

□ 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

oxysilane in anhydrous conditions. Despite chemical inertness, the authors obtained grafting rates from about 2.03 to 4.38 mmol per gram of talc depending on the organoalkoxysilane grafted. The synthesized materials maintain the original structure of talc (Figure 28) and organic compounds are supported on the lateral surface of talc.

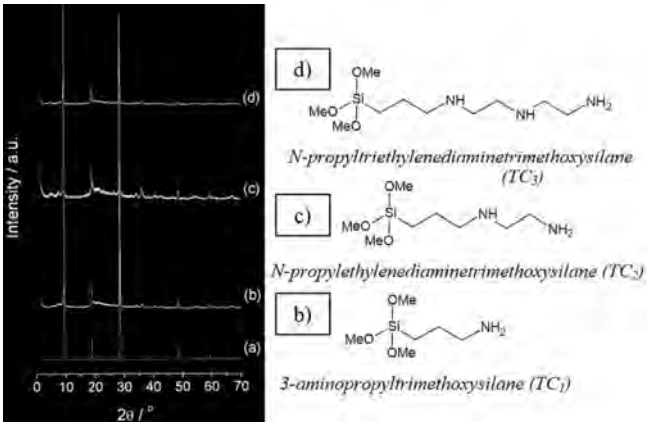


Figure 28. XRD of: a) talc and grafted talc using b) TC_1, c) TC_2 and d) TC_3. Reprinted with permission from Elsevier (ref. [181]).

As considered previously, Joncoux-Chabrol et al.[106] studied the formation of covalently linked synthetic talc (P1) with two organoalkoxysilanes (corrosion inhibitors: IM2H and HTDK, Figure 29). The influence of synthetic inorganic–organic talcs on the barrier properties of the coating deposited on carbon steel was examined. According to the authors, some properties of P1 talc-like product, such as the hydrophilic character, the nanoscale and the specific surface can explain the improvement of the barrier properties of the sol–gel coating.[99] Moreover, better dispersion of the materials in the sol compared to the dispersion of natural talc was observed.

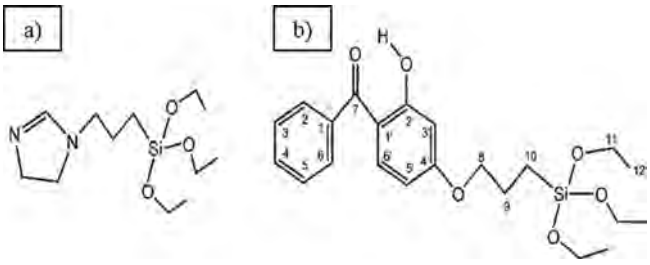


Figure 29. Structure of: a) N-(3-triethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole (IM2H), and b) 2-hydroxy-4-(3-triethoxysilylpropoxy)-diphenylketone (HTDK). Reprinted with permission from reference [100] and the RSC (ref. [106]).

4.4. Hydrogel comprising an organic-talc hybrid

Two patents have been put forward that describe processes that allow an organic–inorganic hybrid of magnesium silicate with a talc structure to be obtained, in aqueous environment, by replacing a part of the silicon precursor by an organic compound soluble in water. The principle of these processes is the same as the nanotalc synthesis (short-range order and crystalline nanotalcs), that is:

1) Formation of an organic-talc precursor by co-precipitation in aqueous medium. It is a co-precipitation between a magnesium salt, sodium metasilicate and an oxysilane soluble in water, in order to have a Si/Mg atomic ratio equal to 4/3.[183]
2) Hydrothermal treatment of this organic-talc precursor.[184] This treatment is carried out at a temperature ideally between 240 and 250 8C improving the crystallinity of the product (compared to hydrogel). This invention relates a composition comprising functionalized talc particles in which 1 to 75% of the silicon atoms are covalently bonded to organic groups as illustrated in Figure 30.

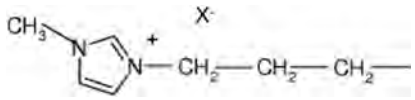


Figure 30. Chemical formula of the organic group covalently bounded to silicon atoms of the organic–inorganic hybrid talc. Reprinted with permission from reference [184].

The advantage of this process is to produce organic–inorganic hybrid materials with important content in the organic group. These inventions propose a simple and fast method compatible with industrial constraints, without production of polluting chemical compounds. Moreover, this invention is less expensive than sol–gel process since the synthesis is realized in an aqueous medium. Nevertheless, the choice of oxysilane (organic functions) is limited due to its necessary water solubility. Compared to the grafting method, the quantity of organic function is controlled since it depends on the proportion of organic precursor used for the precipitation. These inventions also intend to offer a hydrogel that can be used as a support of ionic liquid (SIL) in catalysis.

5. Conclusions and Outlook

This contribution offers a comprehensive review of the different types, the synthesis methods and the applications of synthetic nanotalc. Table 2 summarizes the main features of the crystalline nanotalc, the short-range order nanotalc and the organic talc-like structure.

Ultimately this Review provides the opportunity to redefine the main characteristics of talcous material and to distinguish natural talc mineral and synthetic talc. The term “talc” refers to the natural mineral structure with the following characteristics: i) a silicon/magnesium molar ratio of 4/3, ii) a (001) ray situated around 9.3–9.4 Å which does not vary after ethylene glycol treatment (definition of a non-swelling phyllosilicate), and iii) a (06l-33l) ray of around 1.51–1.54 Å (characteristic of a trioctahedral phyllosilicate).

This Review evidences that this talc-mineral structure is an inspiring force for the development of new materials.

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Table 2. Conditions, properties and applications of the synthetic talc.

Synthesis method		Conditions (T8, P, t)	Precursors	Quantity	Properties	Applications
hydrothermal	batch (P3)	250–350 8C 8.6 MPa few hours to several days	$Mg(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ $Na_2SiO_3{\cdot}5H_2O$ CH_3COOH $NaCH_3COO{\cdot}3H_2O$	tens of grams	submicron size high purity high crystallinity hydrophilic respect of principles of green chemistry	P1 nanotalc: lubricant composite material anticorrosion coating polymer nanocomposite P3 nanotalc: polymer nanocomposite filler for safety document filler for cosmetic application
	microwave radiation route	230 8C (500 W) 1 min to few hours				
	continuous	400 8C 25 MPa few tens of seconds	$Mg(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ $Na_2SiO_3{\cdot}5H_2O$ CH_3COOH	> 1 g		
precipitation		20–80 8C ambient P few seconds	Mg salts (Cl, SO_4 and NO_3) $Na_2SiO_3.5H_2O$ HCl or NaOH	tens of grams	amorphous in form of agglomerate high values of specific area (500 $m^2 g^{-1}$)	polymer nanocomposite organic compounds absorption
sol–gel		24–100 8C ambient P 48 h	Mg salts (Cl, SO_4 and NO_3) organosiloxanes NaOH ethanoic solution	tens of grams	organic compounds fixed on T layers	drug vector polymer nanocomposite pollutant trapping
grafting of organic molecules on talc		24–110 8C N_2 atmosphere 48 h	natural or synthetic talc organoalkoxysiloxanes	tens of grams	organic compounds fixed on T layers	drug vector polymer nanocomposite pollutant trapping

Synthetic nanotalc is an innovative product due to its high purity, its submicronic size and its tunable hydrophilic character (leading to the first fluid mineral). These unique characteristics account for the reason for the great research interest in this area. In recent decades, synthetic talc has evolved from a geological model tool to a geo-based advanced material filler. This evolution has led to improvements in its synthesis techniques. Presently, a new process allows the crystalline nanotalc synthesis in only a few tens of second. Regarding its applications, nanotalc has been tested, in its aqueous gel or powder form, in many areas from polymer to cosmetic industries. This innovative material has been approved in various specific applications as demonstrated by the numerous application patent deposits.

The main challenges that remain are how to delaminate the nanotalc and to scale-up the synthesis process for industrial production. The first challenge can be enlightened by deagglomeration of the talc precursor or by intercalation of organic compounds in the interspace layer using organotalc. For the second challenge, supercritical fluid technology appears to be one of the most promising solutions.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the financial support from Imerys Company for the Ph.D. grant of M.C. We acknowledge the Conseil R□gional de la Nouvelle-Aquitaine.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: nanotalc · organotalc · phyllosilicate · supercritical water · synthetic talc

[1] J. T. Kloprogge, S. Komarneni, J. E. Amonette, Clays Clay Miner. 1999, 47, 529–554.
[2] R. T. Martin, S. W. Bailey, D. D. Eberl, D. S. Fanning, S. Guggenheim, H. Kodama, D. R. Pevear, J. Srodon, F. J. Wicks, Clays Clay Miner. 1991, 39, 333–335.
[3] D. Zhang, C.-H. Zhou, C.-X. Lin, D.-S. Tong, W.-H. Yu, Appl. Clay Sci. 2010, 50, 1–11.
[4] S. W. Bailey, Clays Clay Miner. 1969, 17, 355–371.
[5] R. J. Ha□y, Trait□ de Min□ralogie, Bachelier Et Huzard, 1822.
[6] G. Agricola, De Natura Fossilium (Textbook of Mineralogy), Courier Corporation, 2004.
[7] B. W. Evans, S. Guggenheim, Rev. Mineral. Geochem. 1988, 19, 225–294.
[8] M. Soriano, M. Melgosa, M. S□nchez-MaraÇ□n, G. Delgado, E. G□miz, R. Delgado, Color Res. Appl. 1998, 23, 178–185.
[9] M. Soriano, M. S□nchez-MaraÇ□n, M. Melgosa, E. G□miz, R. Delgado, Color Res. Appl. 2002, 27, 430–440.
[10] J. F. Robert, P. Fragnier, L. Europe, Macromol. Symp. 1996, 108, 13–18.
[11] R. Zazenski, W. H. Ashton, D. Briggs, M. Chudkowski, J. W. Kelse, L. MacEachern, E. F. McCarthy, M. A. Nordhauser, M. T. Roddy, N. M. Teetsel, Regul. Toxicol. Pharmacol. 1995, 21, 218–229.
[12] F. Martin, Habilit. □ Dir. Rech. Univ. Toulouse III, Paul Sabatier 1999.
[13] "Talc": W. Tufar, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
[14] J. F. Alcover, R. F. Giese, Clay Miner 1986, 21, 159–169.

□ 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[15] R. F. Giese, Clays Clay Miner. 1979, 27, 213–223.
[16] W. F. Bleam, Clays Clay Miner. 1990, 38, 527–536.
[17] J. H. Rayner, Clays Clay Miner. 1973, 21, 103–114.
[18] K. E. Bremmell, J. Addai-Mensah, J. Colloid Interface Sci. 2005, 283, 385–391.
[19] E. M. de C. Lobato, Determination of Surface Free Energies and Aspect Ratio of Talc, 2004, Master's Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University.
[20] L. Fraichard, Nanotalcs Fonctionnalis□s Vers de Nouveaux Composites Conducteurs, Ph.D. thesis, Universit□ de Toulouse, Universit□ Toulouse III, Paul Sabatier, 2012.
[21] "Imerys Talc," can be found under http://www.imerystalc.com/.
[22] M. Dietemann, □tude de La Pr□cipitation Du Silicate de Magn□sium Amorphe Assist□e Par Ultrasons: Synth□se, Caract□risation et Mod□lisation, Ph.D. thesis, Universit□ de Toulouse, Universit□ Toulouse III, Paul Sabatier, 2012.
[23] L. F. Gate, Preparation of Aqueous Suspensions of Talc, 1984, US4430249 (A).
[24] A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res. 1993, 8, 1174–1178.
[25] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res. 1993, 8, 1179–1184.
[26] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res. 1993, 8, 1185–1189.
[27] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Appl. Polym. Sci. 1993, 49, 1259–1264.
[28] C. Nkoumbou, F. Villieras, O. Barres, I. Bihannic, M. Pelletier, A. Razafitianamaharavo, V. Metang, C. Yonta Ngoune, D. Njopwouo, J. Yvon, Clay Miner. 2008, 43, 317–337.
[29] C. Nkoumbou, F. Villieras, D. Njopwouo, C. Yonta Ngoune, O. Barres, M. Pelletier, A. Razafitianamaharavo, J. Yvon, Appl. Clay Sci. 2008, 41, 113–132.
[30] L. A. Castillo, S. E. Barbosa, P. Maiza, N. J. Capiati, Part. Sci. Technol. 2014, 32, 1–7.
[31] P. Bacchin, J.-P. Bonino, F. Martin, M. Combacau, P. Barthes, S. Petit, J. Ferret, Colloids Surf. A 2006, 272, 211–219.
[32] J. Alexis, C. Gaussens, B. Etcheverry, J.-P. Bonino, Mater. Chem. Phys. 2013, 137, 723–733.
[33] R. P. Orosco, M. del C. Ruiz, L. I. Barbosa, J. A. Gonz□lez, Int. J. Miner. Process. 2011, 101, 116–120.
[34] G. Alfano, P. Saba, M. Surracco, Int. J. Miner. Process. 1996, 44, 327–336.
[35] L. Godet-Morand, A. Chamayou, J. Dodds, Powder Technol. 2002, 128, 306–313.
[36] L. A. P□rez-Maqueda, A. Duran, J. L. P□rez-Rodr□guez, Appl. Clay Sci. 2005, 28, 245–255.
[37] S. Sakthivel, B. Pitchumani, Part. Sci. Technol. 2011, 29, 441–449.
[38] S. Sakthivel, R. Prasanna Venkatesh, Int. J. Min. Sci. Technol. 2012, 22, 651–655.
[39] W. s. DePolo, D. g. Baird, Polym. Compos. 2009, 30, 188–199.
[40] F. Martin, J.-P. Bonino, P. Bacchin, S. Vaillant, E. Ferrage, (En) Composite Material Consisting of a Metal Matrix and Talc (Fr) Materiau Composite Constitue Par Une Matrice Metallique Et Du Talc., 2004, WO 2004063428 A1-FR 2848219 B1.
[41] K. Derya, H. □. Toplan, J. Ceram. Process. Res. 2015, 16, 544–547.
[42] O. F. Tuttle, Am. J. Sci. 1948, 246, 628–635.
[43] R. Roy, E. F. Osborn, Econ. Geol. 1952, 47, 717–721.
[44] N. L. Bowen, O. F. Tuttle, Geol. Soc. Am. Bull. 1949, 60, 439–460.
[45] D. Roy, R. Roy, Am. Mineral. 1955, 40, 147–178.
[46] W. Johannes, Am. J. Sci. 1969, 267, 1083–1104.
[47] R. W. T. Wilkins, J. Ito, Am. Mineral. 1967, 52, 1649.
[48] G. Martin, A. Renouprez, G. Dalmai-Imelik, B. Imelik, J. Chim. Phys. 1970, 67, 1149–1160.
[49] G. Whitney, D. Eberl, Am. Mineral. 1982, 67, 944–949.
[50] H. Mond□sir, Le Syst□me Ni-Mg-Si-H_2O Entre 25 et 250 Degr□ C: Mesure Des Coefficients de Partage Solide/Solution Pour Le Couple Ni/Mg: Cristallochimie et Stabilit□ Des Lizardites, Talcs, K□rolites et Stevensites de Synth□se, Ph.D. thesis, Universit□ de Paris-Sud, Facult□ des Sciences d'Orsay, 1987.
[51] A. Decarreau, H. Mond□sir, G. Besson, C. R. Acad. Sci. Ser. II 1989, 308, 301–306.
[52] F. Martin, S. Petit, A. Decarreau, O. Grauby, J. L. Hazemann, Y. Noack, Thin Solid Films 1992, 222, 189–195.
[53] F. Martin, P. Ildefonse, J.-L. Hazemann, S. Petit, O. Grauby, A. Decarreau, Eur. J. Mineral. 1996, 8, 289–300.
[54] F. Martin, Etude Cristallographique et Cristallochimique de l'incorporation Du Germanium et Du Gallium Dans Les Phyllosilicates: Approche Par Synth□se Min□rale, Ph.D. thesis, Universit□ de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, 1994.
[55] A. Dumas, F. Martin, E. Ferrage, P. Micoud, C. Le Roux, S. Petit, Appl. Clay Sci. 2013, 85, 8–18.
[56] F. Martin, J. Ferret, C. Lebre, S. Petit, O. Grauby, J.-P. Bonino, D. Arseguel, A. Decarreau, E. Ferrage, (en) Method for Preparing a Synthetic Talc Composition from a Kerolite Composition (fr) Proc□d□ De Pr□paration D'une Composition De Talc Synth□tique □ Partir D'une Composition De K□rolites, 2008, WO 2008009801 A2-FR 2903682 A1.
[57] C. L□bre, Elaboration et Caract□risation de Talcs Synth□tiques pour L'am□lioration des Propri□t□s Physiques des Mat□riaux Composites Industriels (revþtement de surface, plastiques, peintures), Ph.D. thesis, Universit□ Paul Sabatier, 2007.
[58] D. Arseguel, J.-P. Bonino, A. Decarreau, E. Ferrage, J. Ferret, O. Grauby, C. Lebre, F. Martin, S. Petit (En), Method for Preparing Talcose Compositions Comprising Synthetic Mineral Particles Containing Silicon, Germanium and Metal (Fr) Proc□d□ de Pr□paration de Compositions Talqueuses Comprenant des Particules Min□rales Silico/Germano-M□talliques Synth□tiques, 2008, WO 2008009799 A1-FR 2903680 A1.
[59] C. Le Roux, F. Martin, P. Micoud, A. Dumas, (En) Method for Preparing a Composition Including Synthetic Inorganic Particles (Fr) Proc□d□ de Pr□paration D'une Composition Comprenant Des Particules Min□rales Synth□tiques, 2012, WO 2012085239 A1-FR 2969594 A1.
[60] Y. K. Kharaka, W. W. Carothers, R. J. Rosenbauer, Geochim. Cosmochim. Acta 1983, 47, 397–402.
[61] S. E. Drummond, D. A. Palmer, Geochim. Cosmochim. Acta 1986, 50, 825–833.
[62] D. A. Palmer, S. E. Drummond, Geochim. Cosmochim. Acta 1986, 50, 813–823.
[63] A. Dumas, C. Le Roux, F. Martin, P. Micoud, (En) Process for Preparing a Composition Comprising Synthetic Mineral Particles and Composition (Fr) Proc□d□ De Pr□paration D'une Composition Comprenant Des Particules Min□rales Synth□tiques Et Composition, 2013, WO 2013004979 A1-FR 2977580 A1.
[64] A. Dumas, F. Martin, C. Le Roux, P. Micoud, S. Petit, E. Ferrage, J. Brendle, O. Grauby, Phys. Chem. Miner. 2013, 40, 361–373.
[65] A. Dumas, □laboration de Nouveaux Proc□d□s de Synth□se et Caract□risation de Talcs Sub-Microniques: De La Recherche Fondamentale Vers Des Applications Industrielles, Ph.D. thesis, Universit□ de Toulouse, Universit□ Toulouse III, Paul Sabatier, 2013.
[66] M. Damm, T. N. Glasnov, C. O. Kappe, Org. Process Res. Dev. 2010, 14, 215–224.
[67] R. Deul, E. U. Franck, Ber. Bunsen-Ges. 1991, 95, 847–853.
[68] A. Kruse, E. Dinjus, J. Supercrit. Fluids 2007, 39, 362–380.
[69] T. B. Thomason, M. Modell, Hazard. Waste 1984, 1, 453–467.
[70] A. Loppinet-Serani, C. Aymonier, F. Cansell, J. Chem. Technol. Biotechnol. 2010, 85, 583–589.
[71] C. A. Meyer, R. B. McClintock, G. J. Silvestri, R. C. Spencer, Thermodynamic and Transport Properties of Steam, American Society of Mechanical Engineers, 1993.
[72] G. N. Sapkale, S. M. Patil, U. S. Surwase, P. K. Bhatbhage, Int. J. Chem. 2010, 8, 729–743.
[73] S. E. Bozbag, C. Erkey, J. Supercrit. Fluids 2012, 62, 1–31.
[74] G. Brunner, J. Supercrit. Fluids 2009, 47, 373–381.
[75] R. Nagarajan, in Supercrit. Fluid Clean. (Eds.: S. P. Sawan, J. McHardy), William Andrew, Westwood, 1998, pp. 38–69.
[76] S. Marre, F. Cansell, C. Aymonier, Nanotechnology 2006, 17, 4594.
[77] S. Marre, A. Erriguible, A. Perdomo, F. Cansell, F. Marias, C. Aymonier, J. Phys. Chem. C 2009, 113, 5096–5104.
[78] O. Pascu, B. Cacciuttolo, S. Marre, M. Pucheault, C. Aymonier, J. Supercrit. Fluids 2015, 105, 84–91.
[79] M. T□rk, J. Supercrit. Fluids 1999, 15, 79–89.
[80] M. T□rk, R. Lietzow, AAPS PharmSciTech 2004, 5, 36–45.
[81] C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, H. Rever□n, Y. Garrabos, F. Cansell, J. Supercrit. Fluids 2006, 38, 242–251.

□ 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[82] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue, K. Arai, J. Nanopart. Res. 2001, 3, 227–235.
[83] P. M. Gallagher, M. P. Coffey, V. J. Krukonis, N. Klasutis, in Supercritical Fluid Science and Technology, ACS, Washington, 1989, pp. 334–354.
[84] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, J. Am. Ceram. Soc. 1992, 75, 1019–1022.
[85] D. W. Matson, R. D. Smith, J. Am. Ceram. Soc. 1989, 72, 871–881.
[86] F. Cansell, C. Aymonier, J. Supercrit. Fluids 2009, 47, 508–516.
[87] F. Cansell, B. Chevalier, A. Demourgues, J. Etourneau, C. Even, V. Pessey, S. Petit, A. Tressaud, F. Weill, J. Mater. Chem. 1999, 9, 67–75.
[88] H. Duan, D. Wang, Y. Li, Chem. Soc. Rev. 2015, 44, 5778–5792.
[89] G. Philippot, C. Elissalde, M. Maglione, C. Aymonier, Adv. Powder Technol. 2014, 25, 1415–1429.
[90] C. Slostowski, S. Marre, J.-M. Bassat, C. Aymonier, J. Supercrit. Fluids 2013, 84, 89–97.
[91] Y. Marcus, in Supercritical Water, Wiley, Hoboken, 2012, pp. 151–182.
[92] Y. Marcus, in Supercritical Water, Wiley, Hoboken, 2012, pp. 100–150.
[93] E. Kiran, P. G. Debenedetti, C. J. Peters, Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications, Springer, Berlin, 2012.
[94] A. A. Galkin, V. V. Lunin, Russ. Chem. Rev. 2005, 74, 21.
[95] T. Voisin, A. Erriguible, D. Ballenghien, D. Mateos, A. Kunegel, F. Cansell, C. Aymonier, J. Supercrit. Fluids 2017, 120, 18–31.
[96] A. Dumas, M. Claverie, C. Slostowski, G. Aubert, C. Careme, C. Le Roux, P. Micoud, F. Martin, C. Aymonier, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 9868–9871; Angew. Chem. 2016, 128, 10022–10025.
[97] C. Aymonier, C. Slostowski, A. Dumas, P. Micoud, C. Le Roux, F. Martin, (En) Process for the Continuous Preparation of Phyllomineral Synthetic Particles (Fr) Proc□d□ De Pr□paration De Particules Synth□tiques Phyllomin□rales En Contin□, 2015, WO 2015159006 A1-FR 3019813 A1.
[98] C. Slostowski, S. Marre, O. Babot, T. Toupance, C. Aymonier, Langmuir 2012, 28, 16656–16663.
[99] K. Joncoux-Chabrol, J.-P. Bonino, M. Gressier, M.-J. Menu, N. P□b□re, Surf. Coat. Technol. 2012, 206, 2884–2891.
[100] K. Joncoux-Chabrol, Synth□se et Fonctionnalisation de Phyllosilicates de Types Talc: Applications □ Des Revêtements Sol–Gel Pour La Protection Contre La Corrosion, Ph.D. thesis, Universit□ de Toulouse, Universit□ Toulouse III, Paul Sabatier, 2010.
[101] M. Alba, A. Becerro, M. Castro, A. Perdig□n, Chem. Commun. 2000, 0, 37–38.
[102] F. Martin, E. Ferrage, S. Petit, P. de Parseval, L. Delmotte, J. Ferret, D. Arseguel, S. Salvi, Eur. J. Mineral. 2006, 18, 641–651.
[103] J.-P. Bonino, P. Bacchin, F. Martin, P. Barthes, E. Ferrage, W. Vautrin, S. Vaillant, Mat□riau Composite Utilisable Comme Revêtement Lubrifiant, 2006, FR 2848219.
[104] B. Etcheverry, Adh□rence, M□canique et Tribologie Des Revêtements Composites NiP/Talc Multifonctionnels □ Empreinte □cologique R□duite, Ph.D. thesis, Institut national polytechnique (Toulouse), 2007.
[105] F. Martin, V. Baylac, J.-P. Bonino, J. Ferret, C. Lebre, P. Micoud, (En) Composite Material Consisting of a Metal Matrix in Which Synthetic Lamellar Phyllosilicated Nanoparticles Are Distributed (Fr) Mat□riau Composite Constitu□ Par Une Matrice M□tallique Dans Laquelle Sont R□parties Des Nanoparticules Phyllosilicat□es Lamellaires Synth□tiques, 2009, WO 2009081046 A1-FR 2925529 A1.
[106] K. Chabrol, M. Gressier, N. Pebere, M.-J. Menu, F. Martin, J.-P. Bonino, C. Marichal, J. Brendle, J. Mater. Chem. 2010, 20, 9695.
[107] B. Fiorentino, R. Fulchiron, V. Bounor-Legar□, J.-C. Majest□, J. C. Leblond, J. Duchet-Rumeau, Appl. Clay Sci. 2015, 109–110, 107–118.
[108] M. Yousfi, S. Livi, A. Dumas, C. Le Roux, J. Cr□pin-Leblond, M. Greenhill-Hooper, J. Duchet-Rumeau, J. Colloid Interface Sci. 2013, 403, 29–42.
[109] M. Yousfi, S. Livi, A. Dumas, J. Cr□pin-Leblond, M. Greenhill-Hooper, J. Duchet-Rumeau, RSC Adv. 2015, 5, 46197–46205.
[110] Q. Beuguel, J. Ville, J. Crepin-Leblond, P. Mederic, T. Aubry, Polymer 2015, 62, 109–117.
[111] Q. Beuguel, J. Ville, J. Crepin-Leblond, P. Mederic, T. Aubry, Appl. Clay Sci. 2017, 135, 253–259.
[112] M. A. Prado, G. Dias, C. Carone, R. Ligabue, A. Dumas, C. Le Roux, P. Micoud, F. Martin, S. Einloft, J. Appl. Polym. Sci. 2015, 132, 41854–41862.
[113] L. M. dos Santos, R. Ligabue, A. Dumas, C. Le Roux, P. Micoud, J.-F. Meunier, F. Martin, S. Einloft, Eur. Polym. J. 2015, 69, 38–49.
[114] A. Dumas, F. Martin, C. Le Roux, P. Micoud, (En) Process for Preparing a Magnetic Talcous Composition, and Magnetic Talcous Composition (Fr) Proc□d□ De Pr□paration D'une Composition Talqueuse Magn□tique Et Composition Talqueuse Magn□tique, 2013, WO 2013093376 A1-FR 2984872 A1.
[115] L. Fraichard, M. Gressier, M.-J. Menu, J.-P. Bonino, F. Martin, E. Flahaut, M. Greenhill-Hooper, A. Dumas, (En) Talc Composition (Fr) Composition De Talc, 2014, WO2014096203-EP 2747091 A1.
[116] P. Sarrazin, (En) Safety Document, and Synthetic Particles (Fr) Document De Securite Et Particules Synthetiques, 2015, WO 2015136431-FR 3018474 A1.
[117] B. Bouarfa, V. Ferrari, F. Springinsfeld, M. Chabrillangeas, L. Sebillotte-Arnaud, R. Lorant, (en) Hydroalcoholic or Aqueous Gel of Synthetic Phyllosilicates as a Thickening, Mattifying and/or Application Homogenising Agent (fr) Gel Aqueux Ou Hydroalcoolique De Phyllosilicates Synthetiques a Titre D'agent Viscosant, Matifiant Et/Ou Homogeneisant D'application, 2016, WO 2016083385-FR 3028753 & FR 3028758.
[118] R. Lorant, M. Chabrillangeas, C. Jouy, M.-L. Chiron, (en) Cosmetic Composition Comprising a Synthetic Phyllosilicate and a Polyol and/or a Uv Filter (fr) Composition Cosmetique Comprenant Un Phyllosilicate Synthetique Et Un Polyol Et/Ou Un Filtre Uv, 2016, WO 2016083404-FR 3028750 A1 & FR 3028755 A1.
[119] F. Springinsfeld, C. Jouy, M. Chabrillangeas, L. Arnaud-Sebillotte, R. Lorant, N. Jager Lezer, (en) Cosmetic Composition Comprising a Synthetic Phyllosilicate and an Electrolyte and/or a Polyelectrolyte (fr) Composition Cosmetique Comprenant Un Phyllosilicate Synthetique Et Un Electrolyte Et/Ou Un Polyelectrolyte, 2016, WO 2016083418 A1-FR 3028756 A1 & FR 3028757.
[120] G. Kergosien, C. Li, Compositions Filmogenes Comprenant Du Phyllosilicate Synth□tique, 2016, FR 3028752.
[121] F. Springinsfeld, L. Arnaud-Sebillotte, V. Lechaux-Tarbouriech, (en) Pickering-Type Emulsion Comprising a Synthetic Phyllosilicate (fr) Emulsion De Type Pickering Comprenant Un Phyllosilicate Synthetique, 2016, WO 2016083389 A1-FR 3028754 A1.
[122] L. Arnaud-Sebillotte, R. Lorant, M. Chabrillangeas, C. Moussay, (en) Synthetic Phyllosilicate in Powder Form as a Mattifying and/or Application Homogenising Agent (fr) Phyllosilicate Synthetique Sous Forme De Poudre a Titre D'agent Matifiant Et/Ou Homogeneisant D'application, 2016, WO 2016083387-FR3028751.
[123] A. Krysztafkiewicz, L. K. Lipska, F. Ciesielczyk, T. Jesionowski, Adv. Powder Technol. 2004, 15, 549–565.
[124] F. Ciesielczyk, A. Krysztafkiewicz, T. Jesionowski, Physicochem. Probl. Miner. Process. 2004, 38, 197.
[125] F. Ciesielczyk, A. Krysztafkiewicz, T. Jesionowski, J. Mater. Sci. 2007, 42, 3831–3840.
[126] F. Ciesielczyk, A. Krysztafkiewicz, T. Jesionowski, Physicochem. Probl. Miner. Process. 2005, 39, 155–164.
[127] M. Dietemann, F. Baillon, F. Espitalier, R. Calvet, P. Accart, S. D. Confetto, M. Greenhill-Hooper, Chem. Eng. J. 2013, 215–216, 658–670.
[128] A. Dumas, M. Mizrahi, F. Martin, F. G. Requejo, Cryst. Growth Des. 2015, 15, 5451–5463.
[129] D. R. M. Brew, F. P. Glasser, Cem. Concr. Res. 2005, 35, 85–98.
[130] F. Ciesielczyk, A. Krysztafkiewicz, K. Bula, T. Jesionowski, Compos. Interfaces 2010, 17, 481–494.
[131] F. Ciesielczyk, A. Krysztafkiewicz, T. Jesionowski, Physicochem. Probl. Miner. Process. 2007, 41, 185–193.
[132] F. Ciesielczyk, A. Krysztafkiewicz, T. Jesionowski, Appl. Surf. Sci. 2007, 253, 8435–8442.
[133] S. Badshah, C. Airoldi, Chem. Eng. J. 2011, 166, 420–427.
[134] C. R. Silva, M. G. Fonseca, J. S. Barone, C. Airoldi, Chem. Mater. 2002, 14, 175–179.
[135] M. G. da Fonseca, J. S. Barone, C. Airoldi, Clays Clay Miner. 2000, 48, 638–647.
[136] Y. Fukushima, M. Tani, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995, 241–242.
[137] J.-C. Gall□go, M. Jaber, J. Mieh□-Brendl□, C. Marichal, New J. Chem. 2008, 32, 407–412.
[138] M. A. S. Andrade, H. O. Pastore, ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 1884–1892.
[139] C. J. Brinker, G. W. Scherer, in So-l-Gel Science, Academic Press, San Diego, 1990, p. xvi-18.

□ 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[140] K. Kamitani, M. Uo, H. Inoue, A. Makishima, J. Sol–Gel Sci. Technol. 1993, 1, 85–92.
[141] I. Kimura, Y. Taguchi, M. Tanaka, J. Mater. Sci. 1999, 34, 1471–1475.
[142] H. Tamon, T. Kitamura, M. Okazaki, J. Colloid Interface Sci. 1998, 197, 353–359.
[143] Ebelmen, Recherches sur les Combinaisons des Acides Borique et Silicique avec les Ethers, Paris, 1846.
[144] T. Graham, J. Chem. Soc. 1864, 17, 318–327.
[145] L. L. Hench, J. K. West, Chem. Rev. 1990, 90, 33–72.
[146] P. de Parseval, Etude min□ralogique et g□ochimique du gisement de talc et chlorite de Trimouns (Pyr□n□es, France), Ph.D. thesis, Universit□ de Toulouse III, 1992.
[147] P. de Parseval, S. Y. Jiang, F. Fontan, R. C. Wang, F. Martin, J. Freeet, Acta Petrol. Sin. 2004, 20, 877–886.
[148] U. Sch□rer, P. de Parseval, M. Polv□, M. de Saint Blanquat, Terra Nova 1999, 11, 30–37.
[149] M. Nocun, R. Gajerski, S. Siwulski, Opt. Appl. 2005, 35, 901–906.
[150] K. A. Carrado, L. Xu, R. Csencsits, J. V. Muntean, Chem. Mater. 2001, 13, 3766–3773.
[151] K. Okamoto, M. P. Kapoor, S. Inagaki, Chem. Commun. 2005, 1423–1425.
[152] N. T. Whilton, S. L. Burkett, S. Mann, J. Mater. Chem. 1998, 8, 1927–1932.
[153] J. A. A. Sales, G. C. Petrucelli, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoldi, J. Colloid Interface Sci. 2006, 297, 95–103.
[154] H. A. Patel, S. K. Sharma, R. V. Jasra, J. Mol. Catal. A 2008, 286, 31–40.
[155] Y.-C. Lee, Y.-S. Choi, M. Choi, H. Yang, K. Liu, H.-J. Shin, Appl. Clay Sci. 2013, 83–84, 474–485.
[156] M. Jaber, J. Mieh□-Brendl□, M. Roux, J. Dentzer, R. Le Dred, J.-L. Guth, New J. Chem. 2002, 26, 1597–1600.
[157] M. A. Melo, Jr., F. J. V. E. Oliveira, C. Airoldi, Appl. Clay Sci. 2008, 42, 130–136.
[158] L. Ukrainczyk, R. A. Bellman, A. B. Anderson, J. Phys. Chem. B 1997, 101, 531–539.
[159] M. Jaber, J. Mi□h□-Brendl□, L. Delmotte, R. Le Dred, Microporous Mesoporous Mater. 2003, 65, 155–163.
[160] M. Jaber, J. Mi□h□-Brendl□, L. Delmotte, R. Le Dred, Solid State Sci. 2005, 7, 610–615.
[161] M. Richard-Plouet, S. Vilminot, M. Guillot, New J. Chem. 2004, 28, 1073.
[162] G. Kumaraswamy, Y. Deshmukh, V. V. Agrawal, P. Rajmohanan, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 16034–16039.
[163] S. L. Burkett, A. Press, S. Mann, Chem. Mater. 1997, 9, 1071–1073.
[164] R. B. Ferreira, C. R. da Silva, H. O. Pastore, Langmuir 2008, 24, 14215–14221.
[165] F. Ciesielczyk, M. Przybysz, J. Zdarta, A. Piasecki, D. Paukszta, T. Jesionowski, J. Sol–Gel Sci. Technol. 2014, 71, 501–513.
[166] C. Y. Liao, J. Y. Chiou, J. J. Lin, RSC Adv. 2015, 5, 100702–100708.
[167] M. Arroyo, M. A. L□pez-Manchado, B. Herrero, Polymer 2003, 44, 2447–2453.
[168] M. U. Wahit, A. Hassan, Z. A. Mohd Ishak, A. R. Rahmat, N. Othman, Polym. J. 2006, 38, 767–780.
[169] Z. Yan, C. Wang, L. Hou, J. Liu, S. Jiang, Q. Liu, Food Anal. Methods 2016, https://doi.org/10.1007/s12161-016-0614-3.
[170] L. Yang, S.-K. Choi, H.-J. Shin, H.-K. Han, Int. J. Nanomed. 2013, 8, 4147–4155.
[171] X. Wang, S. A. Kulkarni, B. I. Ito, S. K. Batabyal, K. Nonomura, C. C. Wong, M. Gr□tzel, S. G. Mhaisalkar, S. Uchida, ACS Appl. Mater. Interfaces 2013, 5, 444–450.
[172] S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whilton, Chem. Mater. 1997, 9, 2300–2310.
[173] M. A. S. Andrade, Jr., A. F. Nogueira, K. Miettunen, A. Tiihonen, P. D. Lund, H. O. Pastore, J. Power Sources 2016, 325, 161–170.
[174] L. Mercier, C. Detellier, Environ. Sci. Technol. 1995, 29, 1318–1323.
[175] M. G. da Fonseca, C. Airoldi, J. Mater. Chem. 2000, 10, 1457–1463.
[176] M. G. da Fonseca, E. C. da Silva Filho, R. S. A. Machado Junior, L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espinola, C. Airoldi, J. Solid State Chem. 2004, 177, 2316–2322.
[177] M. G. da Fonseca, C. Airoldi, Thermochim. Acta 2000, 359, 1–9.
[178] I. L. Lagadic, M. K. Mitchell, B. D. Payne, Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 984–990.
[179] R. K. Dey, A. S. Oliveira, T. Patnaik, V. K. Singh, D. Tiwary, C. Airoldi, J. Solid State Chem. 2009, 182, 2010–2017.
[180] J. M. Raquez, Y. Nabar, R. Narayan, P. Dubois, Macromol. Mater. Eng. 2008, 293, 310–320.
[181] M. G. da Fonseca, C. Airoldi, Mater. Res. Bull. 2001, 36, 277–287.
[182] M. G. da Fonseca, C. Airoldi, J. Therm. Anal. Calorim. 2001, 64, 273–280.
[183] A. Dumas, C. Le Roux, F. Martin, P. Micoud, (En) Method for Preparing a Hydrogel Comprising Silico-Metallic Mineral Particles and Hydrogel (Fr) Proc□d□ De Pr□paration D'un Hydrogel Comprenant Des Particules Min□rales Silico-M□talliques Et Hydrogel, 2013, WO 2013093339 A1-FR2984869 A1.
[184] A. Dumas, C. Le Roux, F. Martin, P. Micoud, E. Gardes, (En) Method for Preparing a Composition Comprising Functionalised Silico/Germano-Metal Particles and Composition Obtained (Fr) Proc□d□ De Pr□paration D'une Composition Comprenant Des Particules Silico/Germano-M□talliques Fonctionnalis□es Et Composition Obtenue, 2014, WO 2014202920 A1-FR 3007405 A1.

Manuscript received: June 15, 2017
Accepted manuscript online: August 3, 2017
Version of record online: October 18, 2017

 □ 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

ANNEXE 11

Physics and Chemistry of Minerals (2018) 45:843–854
https://doi.org/10.1007/s00269-018-0966-x

ORIGINAL PAPER

Infrared spectroscopic study of the synthetic Mg–Ni talc series

Marc Blanchard[1] · Merlin Méheut[1] · Louise Delon[1] · Mathilde Poirier[1] · Pierre Micoud[1] · Christophe Le Roux[1] · François Martin[1]

Received: 11 January 2018 / Accepted: 31 March 2018 / Published online: 22 May 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract
Five talc samples [$(Mg,Ni)_3Si_4O_{10}(OH)_2$] covering the entire Mg–Ni solid solution were synthesized following a recently developed and patented process (Dumas et al., Process for preparing a composition comprising synthetic mineral particles and composition, 2013a; Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques et composition, 2013b), which produces sub-micron talc particles replying to industrial needs. Near- and mid-infrared spectra were collected and compared to infrared spectra modeled from first-principles calculations based on density functional theory. The good agreement between experimental and theoretical spectra allowed assigning unambiguously all absorption bands. We focused in particular on the four main OH stretching bands, which represent good probes of their local physical and chemical environment. The description of the vibrational modes at the origin of these absorption bands and the theoretical determination of absorption coe cients provide a firm basis for quantifying the talc chemical composition from infrared spectroscopy and for discussing the distribution of divalent cations in the octahedral sheet. Results confirm that these synthetic talc samples have a similar structure as natural talc, with a random distribution of Mg and Ni atoms. They only di er from natural talc by their hydrophilic character, which is due to their large proportion of reactive sites on sheet edges due to sub-micronic size of the particles. Therefore, the contribution on infrared spectra of hydroxyls adsorbed on edge sites has also been investigated by computing the infrared signature of hydroxyls of surface models.

Keywords Talc · Hydrothermal synthesis · Infrared spectroscopy · First-principles calculation · DFT

Introduction

Talc is a trioctahedral phyllosilicate with the structural formula $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. A representation of its structure can be found for instance in Dumas et al. (2015), where we see the octahedral sheet containing Mg atoms sandwiched by two tetrahedral sheets containing Si atoms. In talc, each hydroxyl group is bonded to three octahedral cations (Mg) and is oriented perpendicular to the (*ab*) plane (i.e., plane defined by talc sheets).

Natural talc is used in many industrial applications, in particular as filler in composite materials to reduce the production costs and possibly to improve their physical and chemical properties (Claverie et al. 2017). However, natural talc has important limitations. It contains minor or trace elements (Martin et al. 1999), and is often associated with other minerals like chlorite, chrysotile, pyrite, graphite, calcite or amphibole. Furthermore, industrial applications usually require small and homogeneous particles. This cannot be achieved by grinding natural talc since the crystal structure becomes amorphized. These limitations were circumvented by developing a new process to synthesize sub-micron talc particles (Dumas et al. 2013a, b, 2016; Claverie et al. 2017). These syntheses produce a single-phased chemically pure product from a short hydrothermal treatment (from a few seconds to few hours). Providing talc products of accurately controlled chemical compositions, and at the same time, an inexpensive and convenient method to verify this composition would increase the industrial applications. In this aim, we investigate here the Mg–Ni series by

Electronic supplementary material The online version of this article (https://doi.org/10.1007/s00269-018-0966-x) contains supplementary material, which is available to authorized users.

* Marc Blanchard
marc.blanchard@get.omp.eu

[1] Géosciences Environnement Toulouse (GET), Université de Toulouse, CNRS, IRD, UPS, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

infrared spectroscopy, building on the work by Dumas et al. (2015). This previous study focused on the transformation mechanism from the amorphous talc precursor to crystalline synthetic talc, using samples with 50% and 100% Ni substitution.

We report here the infrared spectroscopic investigation of synthetic talc samples with five compositions spanning the entire Mg–Ni solid solution. The measured spectra are discussed in light of the modeling of the infrared spectra of Mg–Ni talcs from first-principles calculations based on the density function theory. A special attention is given to the absorption bands related to OH stretching vibrations in the near- and mid-infrared regions, since OH groups of talc are known to be a good probe of the local chemical environment (e.g., Wilkins and Ito 1967; Petit et al. 2004a, b; Martin et al. 2006). Since the pioneer work of Wilkins and Ito (1967), the four OH absorption bands observed in binary octahedral solid solutions of talc are assigned to OH groups characterized by their specific cationic environment. These bands can be used to derive the chemical composition of talc and to discuss the distribution of the magnesium and the substituting ion between the two crystallographically distinct octahedral sites. The present theoretical modeling of infrared spectra provides new insights on these applications. Submicron talc particles are characterized by a large proportion of edge surfaces with many reactive sites. This explains the observed hydrophilic character of synthetic talc compared to the well-known hydrophobicity of natural talc (Dumas et al. 2013c, 2016; Claverie et al. 2017). To improve our understanding of the infrared spectra of synthetic talcs, we also modeled the infrared signature of OH and H_2O adsorbed on particle edge sites.

Materials and methods

Samples preparation

The starting materials for the co-precipitation experiments were magnesium acetate tetrahydrate ($Mg(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$), nickel acetate tetrahydrate ($Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$), sodium metasilicate pentahydrate ($Na_2SiO_3{\cdot}5H_2O$), sodium acetate trihydrate ($NaCH_3COO{\cdot}3H_2O$), and acetic acid. All reagents were purchased from Aldrich and used without any further purification. A 1N solution of glacial acetic acid was prepared using deionized water.

Five samples of synthetic talc (labeled Ni0, Ni25, Ni50, Ni75 and Ni100, according to the mol % Ni targeted) were prepared using the process describes in patent of Dumas et al. (2013a, b). Synthetic talc preparation was achieved in two steps. First, a talc precursor was prepared at room temperature and atmospheric pressure with the right (Mg + Ni)/Si talc ratio (Table 1). Second, a hydrothermal treatment at 300 °C and 86 bar during 6 h transformed the precursor into synthetic talc. Before analysis, samples were centrifuged and rinsed to remove any traces of sodium acetate salt.

Characterization

X-ray di raction analysis (XRD) was performed on dried talc powders using the side-loading procedure to minimize preferential orientations. The XRD patterns were recorded on a Bruker D2 Phaser di ractometer over the 0–80°2θ CuKα_{1+2} angular range, with a step size of 0.02°2θ and a 0.5 s count time per step.

The Fourier transformed infrared spectroscopy in the near-infrared region was recorded with 32 scans at a resolution of 4 cm^{-1} between 4000 and 10,000 cm^{-1} using a Thermo Nicolet 6700 FTIR spectrometer (Services Communs de Chimie, UPS, University of Toulouse) with a smart NIR Integrating Sphere (CaF2 beam splitter and InGaAs detector). No specific sample preparation was needed.

Mid-infrared spectra were recorded with a Thermo Nicolet 6700 FTIR spectrometer equipped with a DLaTGS detector using a transmission mode. The spectral conditions consisted in a resolution of 4 cm^{-1} between 400 and 4000 cm^{-1} using 16 scans. Sample powders were diluted into KBr pellets.

Regions of OH stretching modes were analyzed using the Fityk program (Wojdyr 2010) to decompose the infrared signal into pseudo-Voigt components. The baseline was defined around the two regions where vibrational modes are related to structural OH groups (i.e., 6900–7300 cm^{-1} in

Table 1 Starting materials used for the preparation of talc precursors

Sample	Sodium metasilicate pentahydrate (mol)	Magnesium acetate tetrahydrate (mol)	Nickel acetate tetrahydrate (mol)	Acetic acid (ml)	Sodium acetate trihydrate (g)
Ni0	0.10	0.075	0.000	50.0	50.0
Ni25	0.10	0.056	0.019	50.0	50.0
Ni50	0.10	0.038	0.038	50.0	50.0
Ni75	0.10	0.019	0.056	50.0	50.0
Ni100	0.10	0.000	0.075	50.0	50.0

near-infrared and 3610–3730 cm^{-1} in mid-infrared, respectively). During the decomposition, the number of components was kept as minimal as possible.

Computational methods

Structural relaxations and calculation of vibrational properties were performed within the framework of the density functional theory (DFT), using periodic boundary conditions and the generalized gradient approximation (GGA) to the exchange–correlation functional, with the PBE parameterization (Perdew et al. 1996). The ionic cores were described using the latest version of ultrasoft pseudopotentials from the GBRV library (Garrity et al. 2014). Wave functions and charge density were expanded in plane-waves with 40 and 240 Ry cuto s, respectively, corresponding to a convergence of the total energy better than 1 mRy/atom. For the electronic integration, the Brillouin zone of the triclinic talc unit cell (space group *C*-1) was sampled using a shifted $4 \times 2 \times 2$ *k*-points grid. For Ni-bearing talc, calculations were spin-polarized and set up to the ferromagnetic structure. The structure relaxations and vibrational mode calculations were done using the PWscf and PHonon codes of the Quantum ESPRESSO package (Giannozzi et al. 2009; http://www.quantum-espresso.org). During the relaxations, forces on atoms were minimized to less than 10^{-4} Ry/a.u. Transmission infrared spectra were calculated using an electrostatic model similar to the one developed by Balan et al. (2001, 2008a). This approach is based on the ab initio calculation of the low-frequency dielectric tensor, which requires the frequencies and atomic displacements of the normal vibrational mode and dielectric quantities (Born e ective charges and electronic dielectric tensor), all computed within the harmonic approximation using the linear response theory (Baroni et al. 2001) as implemented in the PHonon code. To avoid the divergence of the low-frequency dielectric tensor at the resonance frequencies, we used a damping coe cient arbitrarily fixed to 2 cm^{-1} (cf Eq. 1 of Balan et al. 2001).

Talc unit cell contains 6 Mg atoms in the octahedral sheet. To investigate the Mg–Ni series, starting from this pure Mg-talc, we substituted 1, 3, 5 or 6 Mg atoms by Ni atoms, leading to structural models corresponding to talcs with Ni concentrations of 0.0, 16.7, 50.0, 83.3 or 100.0 mol%, respectively (the theoretical models were labeled Ni0, Ni17, Ni50, Ni83 and Ni100, respectively).

In addition to the investigation of the vibrational properties of bulk Mg–Ni talcs, we also explored the infrared signature of hydroxyl groups and water molecules remaining adsorbed on edge sites of small talc particles even after drying of talc powders. To this aim, we also built two surface models [surfaces (100) and (010)] for the two end members of the Mg–Ni series. We adopted a supercell approach, in which a slab bounded by either (100) or (010) surfaces was cut from the optimized bulk structure of either Mg-talc or Ni-talc. Slabs were cut in a manner for preserving the tetrahedral coordination of Si atoms and the octahedral coordination of Mg or Ni atoms. Protons were then added to surface O atoms to compensate the O charge, which leads to neutral slabs containing 92 or 99 atoms for the (010) or (100) surfaces, respectively. The slab surfaces were separated from their adjacent images by a vacuum gap of at least 9 Å. The four triclinic simulation cells have the following *X*, *Y*, *Z* dimensions: 21.40, 9.27, 10.12 Å for the (100) surface of Mg-talc, 5.35, 27.80, 10.12 Å for the (010) surface of Mg-talc, 21.31, 9.24, 9.67 Å for the (100) surface of Ni-talc, and 5.33, 27.72, 9.67 Å for the (010) surface of Ni-talc. Surface relaxation was performed at constant volume and with a Brillouin zone sampling reduced to a single point in the direction perpendicular to the surface. Vibrational properties were computed only for OH stretching modes.

Results and discussion

Structural properties

X-ray di raction patterns were collected on the five synthetic talc samples (Fig. S1). Each pattern shows inter-reticular distances characteristic of 001, 003 and 02*l*-11*l* reflections of talc structure (e.g., Dumas et al. 2015). No other mineral phase is detected. One can note that 001 and 003 peaks become sharper and more intense with increasing Ni content, which reflects a progressive increase in the crystallinity degree, as previously observed by Martin et al. (1992).

Table 2 compares the experimental and DFT-optimized values of cell parameters and mean bond lengths for the Mg end member of talc. In our calculations, *a* and *b* cell parameters are overestimated by 1% while *α*, *β*, *γ* angles are slightly underestimated by less than 0.4%. These trends are similar to those observed by Ulian et al. (2013). The only discrepancy is the significant overestimation of the *c* cell parameter, but this larger interlayer space does not a ect the interatomic bond lengths that are only 1% larger than their experimental

Table 2 Calculated (this study) and experimental (Perdikatsis and Burzla 1981) cell parameters and mean bond lengths of Mg-talc

	Calc.	Exp.
a (Å)	5.349	5.290
b (Å)	9.268	9.173
c (Å)	10.116	9.460
α (°)	90.35	90.46
β (°)	98.28	98.68
γ (°)	90.01	90.09
Si–O (Å)	1.642	1.623
Mg–O (Å)	2.090	2.071
O–H (Å)	0.977	–

counterparts. It is well-known that standard DFT does not capture accurately van der Waals interactions that govern the cohesion of talc layers. However, Larentzos et al. (2007) already demonstrated that first-principles calculations using DFT-GGA functionals are su ciently accurate in predicting the mineral structure and vibrational properties of talc.

In the solid solution of interest, Mg atoms are progressively substituted by Ni atoms in octahedral sites. Because the ionic radius of Ni^{2+} (69 pm) is slightly smaller than the one of Mg^{2+} (72 pm), we obtain a mean Ni–O bond length (2.07 Å in the Ni100 model) slightly shorter than the mean Mg–O bond length (2.09 Å in the Ni0 model). This decrease is in agreement with the values derived experimentally [2.055 Å for the Ni-talc according to the EXAFS analysis of Dumas et al. (2015), and 2.071 Å for the Mg-talc according to Rietveld refinement of X-ray di raction patterns on large Mg natural talc single crystal of Perdikatsis and Burzla (1981)]. Thus, the Mg–Ni substitution leads to a slight contraction of the crystal lattice. Cell parameters *a* and *b* decrease from 5.35 to 5.33 Å, and from 9.27 to 9.24 Å, respectively (Fig. 1).

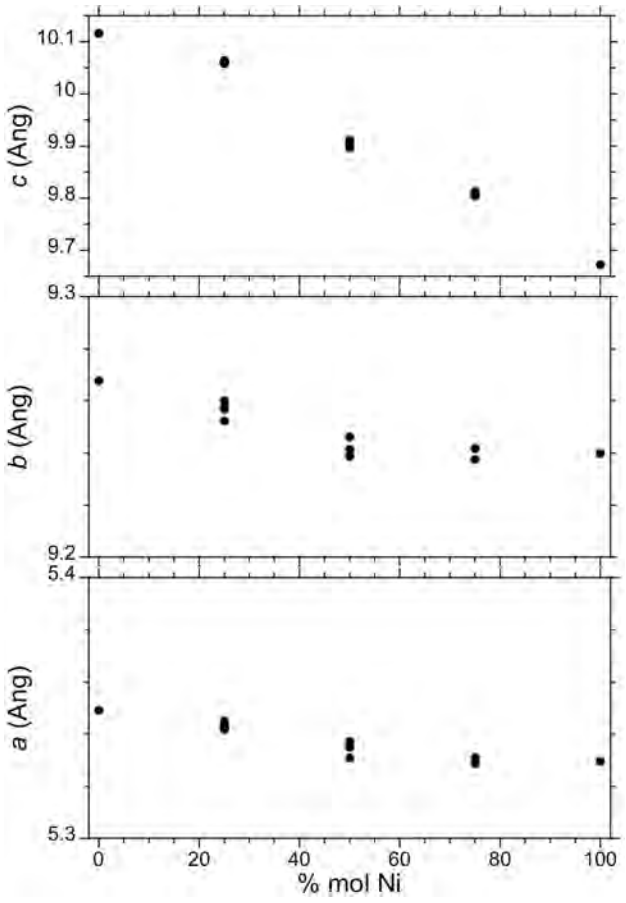


Fig. 1 DFT optimized cell parameters of talc as a function of the Ni molar concentration. Angles ($\alpha = 90.35°$, $\beta = 98.28°$, $\gamma = 90.01°$) remain nearly constant over the Mg–Ni series

Infrared spectra of Mg-talc and Ni-talc

Experimental infrared spectra of Mg-talc (sample Ni0) and Ni-talc (sample Ni100) are shown in Fig. 2. The higher

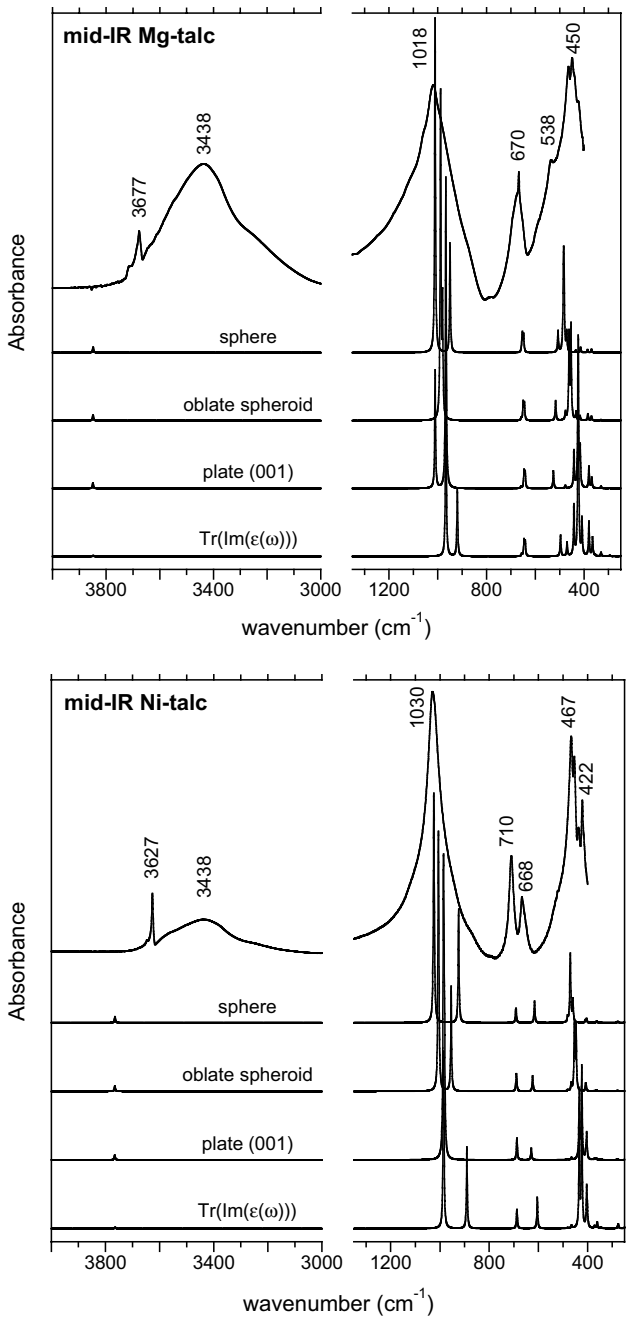


Fig. 2 Experimental (top) and theoretical mid-IR absorption spectra of Mg-talc (sample and model Ni0) and Ni-talc (sample and model Ni100). Spectra have been computed for three particle shapes: a plate perpendicular to the *c** axis, a sphere and an intermediate shape. The trace of the imaginary part of the dielectric tensor computed for an infinite crystal (bottom) serves as reference and indicates the frequency of normal modes in absence of the depolarization field occurring in small particles

degree of crystallinity of Ni-talc already mentioned from the X-ray diffraction patterns is also visible in infrared spectroscopy. Absorption bands are sharper in Ni-talc. Above 3000 cm^{-1}, spectra are characterized by a broad band with its maximum at 3438 cm^{-1} and a sharp band at higher frequency (3677 cm^{-1} in Mg-talc and 3627 cm^{-1} in Ni-talc). Below 1200 cm^{-1}, we can observe three groups of absorption bands at about 1000, 700 and 450 cm^{-1}. The striking difference between the spectra of Mg-talc and Ni-talc is in the group of bands around 700 cm^{-1}. Mg-talc displays a unique band at 670 cm^{-1} while Ni-talc shows two bands at 668 and 710 cm^{-1}.

Infrared spectra have also been computed from first-principles calculations on models Ni0 and Ni100, taking into account the shape of talc particles. Indeed, for particles smaller than the infrared wavelength (sub-micron particles), the electric field (depolarization field) induced by surface charges in the polarized particles shifts the absorption bands and affects their intensity with respect to the resonances of the dielectric tensor of the bulk mineral (e.g., Balan et al. 2008a). These resonances of the dielectric tensor correspond to the spectra at the bottom of Fig. 2. Three particle shapes have been considered: a plate perpendicular to the c^* axis, a sphere and an intermediate shape (oblate spheroid). The correspondence between theoretical and experimental absorption bands is straightforward (Fig. 2). For Mg-talc, the plate shape provides the best description of the bands observed at 670, 538 and 450 cm^{-1}, and in particular their spacings. For Ni-talc, only the plate shape gives the right ratio of intensity between the two bands at 668 and 710 cm^{-1} and in the same time, the intense and rather symmetric band at 1030 cm^{-1}. This suggests that the particles of the synthetic sub-micron talc samples reflect their layered structure and probably have only few talc sheets. A large staking of talc sheets relative to the lateral extension of the particle would approach the sphere model instead.

Looking at the theoretical vibrational modes enables us to assign the observed absorption bands. The sharp band above 3600 cm^{-1} corresponds to the stretching vibration of the structural OH groups. The difference in wavenumber between calculated and observed OH bands is at least partly explained by the anharmonicity. OH stretching vibrations show a certain degree of anharmonicity while calculations are performed within the harmonic approximation. The broad band around 3438 cm^{-1} is not related to the talc structure. It is usually assigned to weakly bound water and will be discussed further. The normal mode calculated at about 900 cm^{-1} (bottom spectrum of Fig. 2) corresponds to a Si–O stretching mode polarized along the c^* axis while the more intense band calculated at ~980 cm^{-1} is due to two degenerated Si–O stretching modes polarized in the (*ab*) plane. For the plate shape, the band at ~980 cm^{-1} remains at the same position while the band at ~900 cm^{-1} shifts to higher wavenumbers. The two bands become superimposed in Ni-talc, which contributes to the strong intensity and symmetry of the band observed at 1030 cm^{-1}. While in Mg-talc, the mode polarized along the c^* axis appears at even higher wavenumber than the modes polarized in the (*ab*) plane, thus explaining the asymmetric shape of the band observed at 1018 cm^{-1} with a shoulder at ~1060 cm^{-1}. At lower wavenumber, the band at 670 cm^{-1} in Mg-talc and 710 cm^{-1} in Ni-talc corresponds to OH libration motions. Our analysis of the theoretical data also shows that in Ni-talc, even if the band observed at 668 cm^{-1} appears in the same region, the vibrational mode involved is fundamentally different. This band corresponds to a lattice mode polarized along the c^* axis and involving Ni, O and H atoms. In Mg-talc, the same mode (involving now Mg, O, H atoms) gives rise to the band observed at 538 cm^{-1}. Finally, the most intense doublet at ~450, 467 cm^{-1} is assigned to lattice modes polarized in the (*ab*) plane and involving all atoms.

Infrared spectra of OH stretching bands in the Mg–Ni series

Figure 3 reports the measured near-infrared and mid-infrared spectra in the range of the first overtones and fundamentals OH stretching modes for the five synthetic samples. Both spectra look very similar with the presence of up to four main absorption bands. The decomposition of all spectra required considering, in addition to these four bands, two less intense contributions on the high frequency side (at 7226 and 7206 cm^{-1} for the first overtones, and at 3716 and 3687 cm^{-1} for the fundamental modes). These contributions were assigned to OH groups on sheet edges by Dumas et al. (2013c). The spectra decompositions can be found in supplementary information (Figs. S2 and S3), and the derived data for the four main OH bands are compiled in Table 3. These absorption bands remain nearly at the same wavenumbers over the entire solid solution (at 3677, 3662, 3646 and 3627 cm^{-1} for the fundamental modes). However, as reported by Wilkins and Ito (1967) for well-crystallized synthetic samples, a closer look indicates that the separation between bands slightly decreases when Ni content increases. This variation does not exceed 3 cm^{-1} over the entire compositional range. It is possible to assess the anharmonicity of OH vibrations from the wavenumbers of fundamental modes ($W_{\nu OH}$) and first-overtones ($W_{2\nu OH}$), by calculating the anharmonicity constant, $X = W_{2\nu OH}/2 - W_{\nu OH}$ (Bourdéron and Sandorfy 1973). Results are given in Table 3. Considering the standard deviations, we found the anharmonicity constant to be the same for all OH stretching modes and for all compositions, $X = -85.0 \pm 2.2$ cm^{-1} (2σ). It is in good agreement with the value found by Petit et al. (2004b) for various natural and synthetic talcs, $X = -86.0 \pm 2.5$ cm^{-1}. The anharmonicity constant being independent on the clay

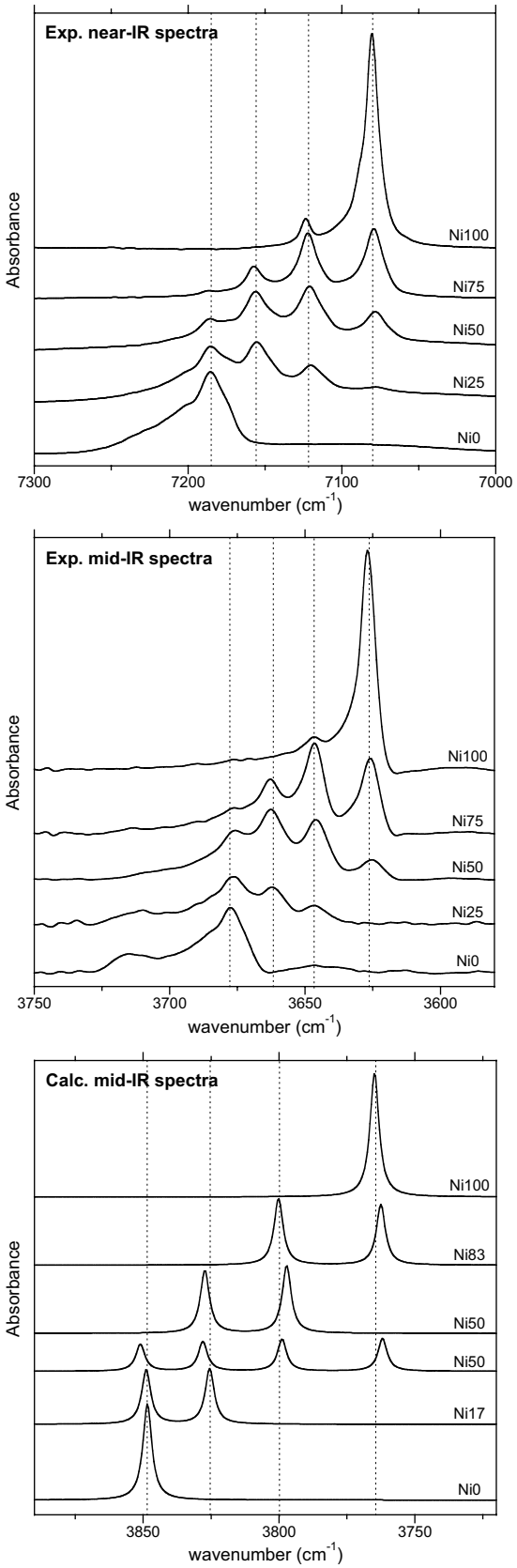


Fig. 3 Experimental IR spectra of Mg–Ni synthetic talcs (in the regions of fundamental modes and first overtones of OH stretching vibrations) compared to theoretical spectra of fundamental modes. Vertical dashed lines are guides for the eye

chemistry, these authors could apply this relation to improve the interpretation of the near-infrared spectra of other phyllosilicates like smectite and kaolinite polymorphs.

Figure 3 also shows the theoretical spectra obtained for the talc models considered. Talc unit cell contains six octahedral sites (2 M1 sites and 4 M2 sites). For the Ni17 model, one Ni atom was placed in either M1 or M2 site. The two spectra are equivalent. In a similar manner, the Ni83 model corresponds to one Mg atom placed in either M1 or M2 site, which leads to the same spectrum. For the Ni50 model, several configurations of the three Ni atoms over the six octahedral sites have been tested, and the two spectra obtained are shown in Fig. 3. Theoretical spectra, like measured ones, display up to four absorption bands. We can already note that the distribution of the cations on the octahedral sites a ects significantly the infrared spectrum (number of bands and their intensities). For a given composition, the limited size of the simulation cell imposes an ordered cation distribution that does not reflect the distribution occurring in synthetic or natural samples. This explains the di erences observed between experimental and theoretical spectra in Fig. 3. Wavenumbers and absorbances derived from the theoretical spectra are listed in Table 4. Talc unit cell contains four hydroxyl groups. Due to their position perpendicular to the layers, all OH stretching modes are polarized along the c^* axis. Each hydroxyl group is bonded to three octahedral cations. To know which hydroxyl group is involved in each vibrational mode, we calculated the displacement of each of these four H atoms (Table 4). Results confirm unambiguously the assignment of the four main absorption bands. From high to low frequency, the four bands correspond to the stretching vibration of hydroxyl groups bonded to 3Mg, 2Mg1Ni, 1Mg2Ni, and 3Ni atoms. The present data also demonstrate that there is no coupling between hydroxyl groups with distinct cationic environments. These conclusions fully support the interpretation of Wilkins and Ito (1967).

Water adsorption on edge sites

Natural talc is known to be hydrophobic in relation with its sheet-like morphology of few tens of micrometers wide (Fig. 4). Indeed the very large basal hydrophobic surface dominates over the lateral surfaces (sheet edges), which display, however, many reactive sites and a hydrophilic behavior. Talc particles synthesized here conserve their sheet-like morphology but present sub-micron sizes. As illustrated in Fig. 4, the particles size decreases drastically

Table 3 Infrared-active OH stretching modes of Mg–Ni talc samples: wavenumber (W in cm^{-1}) and relative integrated absorbance (A) for the fundamental (νOH) and first overtone bands (2νOH), anharmonicity constant calculated as follow $X = W_{2\nu OH}/2 - W_{\nu OH}$ (Bourdéron and Sandorfy 1973)

Sample	$W_{\nu OH}$	$A_{\nu OH}$	$W_{2\nu OH}$	$A_{2\nu OH}$	X
Ni0	3677	1.00	7184	1.00	− 85
Ni25	3676	0.52	7184	0.43	− 84
	3662	0.33	7154	0.35	− 85
	3646	0.15	7119	0.19	− 86.5
	–	–	7077	0.03	–
Ni50	3676	0.17	7185	0.18	− 83.5
	3662	0.41	7156	0.34	− 84
	3646	0.33	7121	0.34	− 85.5
	3625	0.10	7078	0.14	− 86
Ni75	3676	0.03	7183	0.05	− 84.5
	3662	0.25	7157	0.14	− 83.5
	3647	0.43	7122	0.30	− 86
	3625	0.28	7079	0.51	− 85.5
Ni100	3646	0.20	7123	0.17	− 84.5
	3627	0.80	7080	0.83	− 87

Data derived from the spectra decomposition shown in supplementary information (Figs S2 and S3)

and concomitantly the proportion of sheet edges increases making the hydrophilic behavior measurable. This is clearly evidenced by thermogravimetric analyses (Dumas et al. 2013c). While natural talc has a single loss of weight around 950 °C corresponding to its destabilization, synthetic submicron talc undertakes two additional losses before 150 and 450 °C, attributed first to physisorbed water and second to silanols (Si–OH) and magnesium hydroxides (Mg–OH) on the sheet edges. This previous study employed spectroscopic techniques (nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopies) to access the edges contributions of synthetic sub-micron Mg-talc. In ^{1}H NMR spectra, two new narrow and distinct peaks were interpreted as associated to physisorbed water and silanol groups. In near-infrared spectra, two small contributions at 7200 and 7230 cm^{-1} (next to the band at 7185 cm^{-1} of structural OH groups) were assigned to OH groups on edge sites, i.e., Si–OH and Mg–OH, respectively. To investigate further the influence of sheet edges on the infrared spectra, we built surface models with several distinct hydroxyl groups (OH bonded to one Si, to one Si and one Mg, or to two Mg) and water molecules chemisorbed on a Mg site (Fig. 5). These models do not consider physisorbed water molecules.

During the structural optimization of both surfaces (100) and (010) of Ni-talc, a water molecule desorbed. This molecule was removed before calculating the vibrational properties. Therefore, the surface relaxation di ers between Ni-talc and Mg-talc. The final arrangement of hydroxyl groups is di erent. Results analysis indicates that hydroxyl groups pointing outward vibrate at a frequency close to the structural hydroxyl groups. On the contrary, Si–OH groups pointing toward another talc layer or OH groups pointing toward another O atom of the sheet edge vibrate at lower frequency. The stronger the hydrogen bond formed, the lower the frequency of the associated absorption band. These results suggest that the observed broad band centered at 3440 cm^{-1} is due not only to the physisorbed water molecules (not

Table 4 Theoretical infrared-active OH stretching modes of talc models: wavenumber (W in cm^{-1}), normalized displacement (a.u.) of each of the four H atoms of the simulation cell defined by their cationic environment, integrated molar absorption coe cient (K_{int} in $Lmol^{-1}\ cm^{-2}$) and contribution of each mode to the total absorbance (%)

Model	W	Norm. displ. and neighbor cations				K_{int}
		3 Mg	3 Mg	3 Mg	3 Mg	8117
Ni0	3848	0.49	0.49	0.48	0.48	100%
		3 Mg	3 Mg	2Mg1Ni	2Mg1Ni	8958
Ni17	3849	0.69	0.69	0.03	0.03	49.7%
	3826	0.03	0.03	0.69	0.69	50.3%
		3 Mg	2Mg1Ni	1Mg2Ni	3Ni	9327
Ni50a	3851	0.97	0.02	0.01	0.01	22.4%
	3828	0.02	0.97	0.02	0.01	24.5%
	3799	0.01	0.02	0.97	0.01	26.3%
	3762	0.01	0.01	0.01	0.97	26.8%
		2Mg1Ni	2Mg1Ni	1Mg2Ni	1Mg2Ni	9778
Ni50b	3827	0.81	0.53	0.01	0.01	47.5%
	3797	0.01	0.01	0.74	0.63	52.5%
		1Mg2Ni	1Mg2Ni	3Ni	3Ni	9377
Ni83	3800	0.69	0.69	0.01	0.01	52.6%
	3762	0.01	0.01	0.69	0.69	47.4%
		3Ni	3Ni	3Ni	3Ni	8868
Ni100	3765	0.49	0.49	0.48	0.48	100%

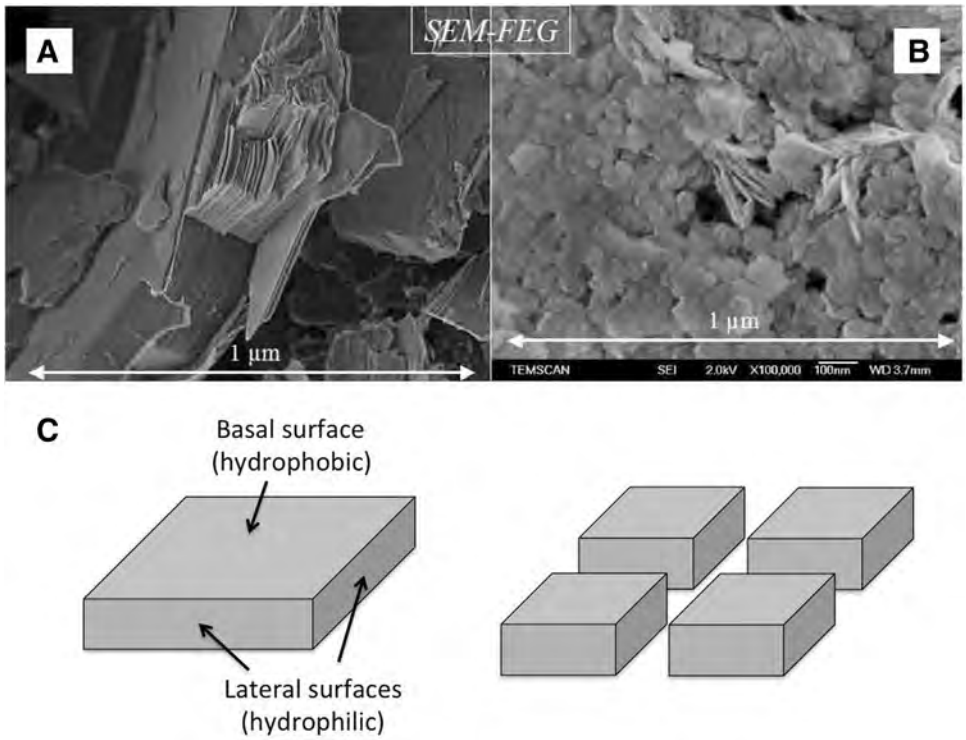


Fig. 4 Scanning electron microscope images taken at the same scale of a natural talc (**a**) and a talc synthesized using the present protocol (**b**) (images from F. Martin's library). **c** Schematic representation of a talc particle (left) and the same particle split in four (right), highlighting that the basal surface remains constant in both cases while lateral surfaces are doubled. This explains why the hydrophilic character of talc increases when the size of talc particles decreases

modeled here), but also to the multitude of geometries of hydroxyls chemically adsorbed on edge sites. In experimental studies investigating the infrared absorption bands related to structural OH groups, the spectrum baseline is defined in such a way that the contribution of the broad band is removed, but small features remain on the high-frequency side. As mentioned above, Dumas et al. (2013c) looked at these small bands in the near-infrared region for synthetic Mg-talc. Above the structural OH band (7185 cm^{-1}), the two weak bands at 7200 and 7230 cm^{-1} were assigned to Si–OH and Mg–OH, respectively. It is worth mentioning that, in the mid-infrared region, our calculations lead to similar features. Above the structural OH band calculated at 3848 cm^{-1}, we found two weak bands at 3873 and 3885 cm^{-1} related to Si–OH and Mg_2–OH groups, respectively.

Quantification of the chemical composition

The four main OH stretching bands are now unambiguously attributed to specific structural OH groups defined by their cationic environment. For the mid-infrared region, the bands at 3677, 3662, 3646 and 3627 cm^{-1} are related to hydroxyl groups bonded to 3Mg, 2Mg1Ni, 1Mg2Ni, 3Ni atoms, respectively. To use the relative absorbance of these bands (i.e., ratio of bands areas) to quantify the concentration of each of the hydroxyl types and, therefore, the chemical composition of the talc, one has to assume that the absorption coe cients of these di erent hydroxyls are the same whatever the local chemistry around OH groups. This is generally assumed in most experimental studies (e.g., Petit et al. 2004a). However, it has been shown (Balan et al. 2008b) that considering many minerals, absorption coe cients of OH stretching modes globally decrease with increasing frequency. This assumption of constant absorption coe cients can be checked from our theoretical study.

Theoretical molar absorption coe cients, K_{int}, and the relative integrated absorbances for each vibrational mode (i.e., each OH band) are given in Table 4. We can note that with a mean value of K_{int} = 9071 $Lmol^{-1}$ cm^{-2}, the talc OH groups have an absorption coe cient similar as inner OH groups of lizardite and clinochlore (Balan et al. 2008b). Most importantly, if we look at the relative absorbance of each OH band for a given sample, we see variations, but these variations do not follow systematic trends. In model Ni17, both bands contribute almost equally to the total absorbance. In model Ni50a, bands with lower wavenumbers contribute slightly more (up to 26.8%) than bands with higher wavenumbers (down to 22.4%). But this trend is opposite in model Ni83. We can consider these variations either as inherent to the configurations investigated or due to the uncertainty of the calculation (absorption coe cients are properties extremely sensitive to the structural optimization). To clarify this point, we estimate the composition of these fully constrained models from these values of relative absorbance. Table 5 shows for instance for the model Ni50a, that the calculated relative absorbances lead to a composition of 52.5 mol% Ni, di erent from the expected 50 mol% Ni that one obtains if OH band contributes equally to the

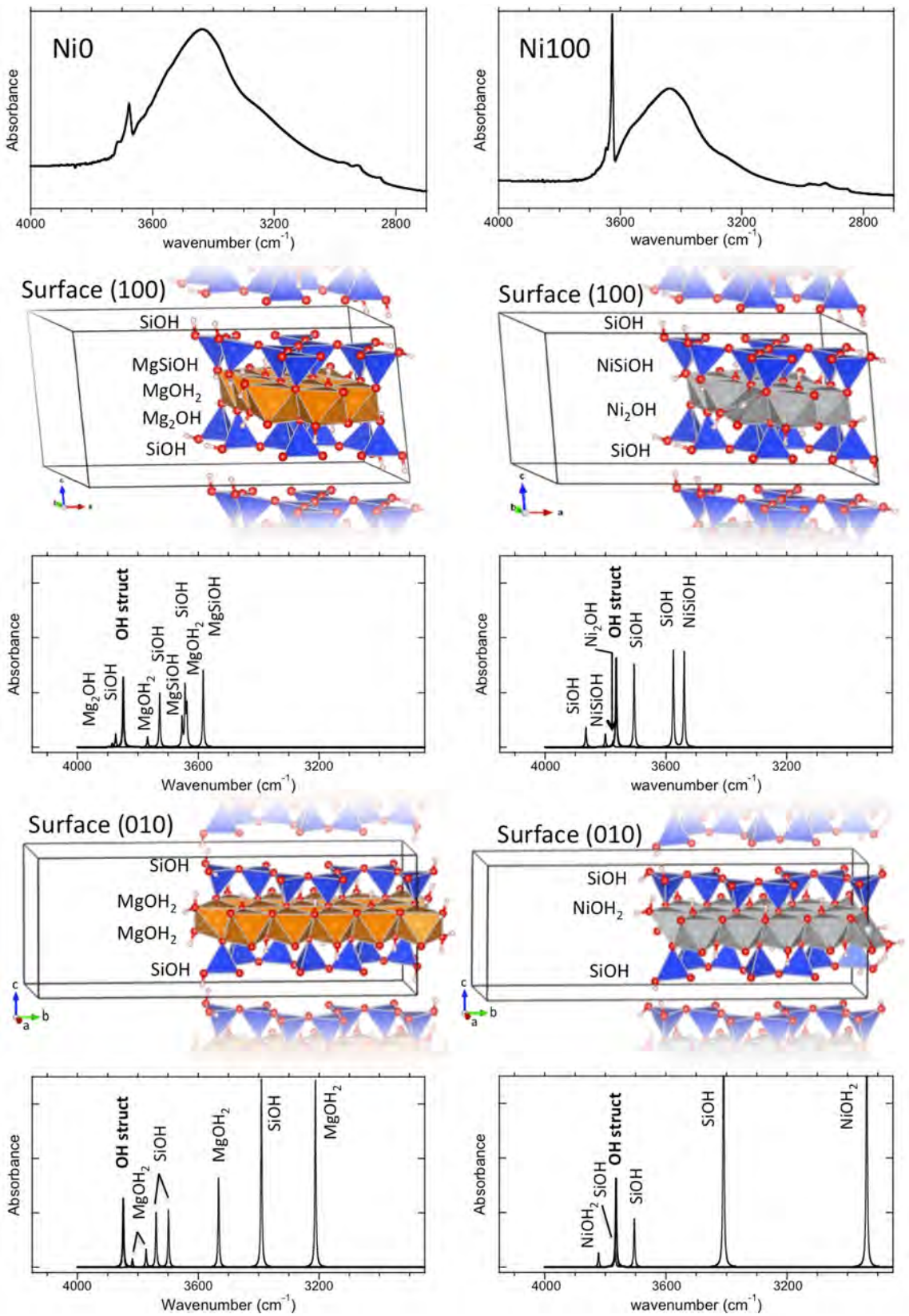


Fig. 5 Structural models of the (100) and (010) surfaces of Mg-talc (left) and Ni-talc (right), with the corresponding theoretical IR spectra of OH and H_2O groups. Experimental IR spectra in the 4000–2700 cm^{-1} range are shown for comparison (top)

Table 5 Ni proportions in theoretical models estimated from the relative integrated absorbances and compared to the exact value

Model	mol% Ni from *A*	Exact mol% Ni
Ni17	16.77	16.67
Ni50a	52.50	50.00
Ni50b	50.83	50.00
Ni83	82.47	83.33

Table 6 Ni proportions in synthetic samples estimated from the relative integrated absorbances of the fundamental and first overtone OH bands

Sample	mol% Ni from νOH	mol% Ni from 2νOH
Ni0	0	0
Ni25	21	27
Ni50	45	48
Ni75	66	75
Ni100	93	94

total absorbance. The present theoretical results suggest that the small observed variations are related to computational uncertainties and, therefore, that the assumption of a constant absorption coe cient whatever the cationic environment around the hydroxyls is correct.

The procedure is applied to the synthetic samples and talc compositions obtained from the relative integrated absorbances of either the fundamental modes or the first-overtone modes are compared (Table 6). Assuming that during the synthesis process, all nickel is incorporated into the talc particles, we find that results from the near-infrared region are sensibly better than those from the mid-infrared region. They provide the correct composition within 2 mol%. Only sample Ni100 shows a larger di erence of 6 mol% between the expected composition and the one derived from infrared spectroscopy. While no magnesium is used in the synthesis of this sample, both near- and mid-infrared spectra display a weak band (at 7123 and 3646 cm^{-1} respectively), which could be attributed, according to its position, to OH groups bonded to 1 Mg and 2 Ni atoms. Note that Dumas et al. (2015) already reported the presence of such weak band for the Ni end-member of a similar synthetic sub-micron talc. The presence of this weak band either reflects a contamination during the synthesis or a wrong assignment. An electron microprobe analysis was performed on this Ni100 sample and leads to a Ni proportion of 98.8 ± 0.2 mol%, incompatible with the 94 mol% derived from infrared spectroscopy. Therefore, the weak band at 7123 cm^{-1} cannot be explained by a Mg contamination. As suggested by the calculated spectra of surface models for Ni-talc (Fig. 5), this weak band is rather related to OH groups on edge sites, like Ni–OH or Si–OH. This assignment is also supported by the fact that a band located at a similar wavenumber (7121 cm^{-1}) was previously observed by Christy (2010) on a silica gel surface.

Cationic distribution

The infrared spectroscopic data can also be used to discuss the distribution of cations in the octahedral sheet (Petit et al. 2004a). If Mg and Ni atoms are randomly distributed, the four OH bands should occur with the probabilities specified in Table 7. It is, therefore, possible to calculate the relative integrated absorbances that one expects for a given composition and a random distribution of octahedral cations. These values are compared with the relative absorbances obtained by spectral decomposition in Table 7 and Fig. 6. The good correlation observed in Fig. 6 indicates that divalent cations are randomly distributed in the octahedral sheets of these synthetic sub-micron talc samples like in the various natural samples investigated by Petit et al. (2004a). This conclusion is supported by our DFT calculations, which predict that nickel has no preference for M1 and M2 octahedral sites. The energy di erence (0.3 kJ/mol) is one order of magnitude smaller than the thermal energy at ambient temperature.

Table 7 Relative integrated absorbances for the fundamental (νOH) and first overtone (2νOH) OH bands, calculated assuming a random distribution of octahedral cations (rand). In that case, we used the sample composition derived from infrared spectroscopy and the probabilities of occurrence of each OH band that are specified in the Table. Results are compared to the ones obtained by spectral decomposition (dec)

OH group	Probability	Ni25 νOH		Ni25 2νOH		Ni50 νOH		Ni50 2νOH		Ni75 νOH		Ni75 2νOH		Ni100 νOH		Ni100 2νOH	
		rand	dec	rand	dec	rand	dec	rand	dec	rand	dec	rand	dec	rand	dec	rand	dec
Mg_3OH	$[Mg]^3$	0.49	0.52	0.39	0.43	0.17	0.17	0.14	0.18	0.04	0.03	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg_2NiOH	$3[Mg]^2[Ni]$	0.39	0.33	0.43	0.35	0.41	0.41	0.39	0.34	0.23	0.25	0.14	0.14	0.01	0.00	0.01	0.00
$MgNi_2OH$	$3[Mg][Ni]^2$	0.10	0.15	0.16	0.19	0.33	0.33	0.36	0.34	0.44	0.43	0.42	0.30	0.18	0.20	0.15	0.17
Ni_3OH	$[Ni]^3$	0.01	0.00	0.02	0.03	0.09	0.10	0.11	0.14	0.29	0.28	0.43	0.51	0.81	0.80	0.84	0.83

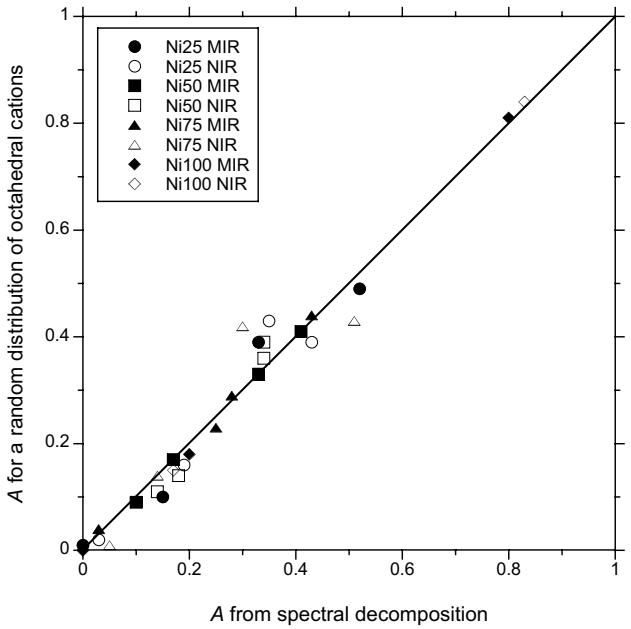


Fig. 6 Comparison of relative integrated absorbances calculated assuming a random distribution of octahedral cations and obtained by spectral decomposition. Solid and open symbols correspond to fundamental and first overtone OH bands, respectively

Conclusion

This combined experimental and theoretical infrared spectroscopic study allowed us to characterize further a synthetic talc product with potential industrial applications. Over the whole range of the Mg–Ni solid solution, the sub-micron talc particles present: (1) a random distribution of Mg and Ni cations in the octahedral sheets, (2) platy shapes nicely reflecting their layered structure, and (3) an interesting hydrophilic character related to the large proportion of sheet edges. The Mg–Ni substitution is also accompanied by an increase in the crystallinity degree.

The confrontation of measured and calculated infrared spectra enabled to fix the spectra interpretation to firm physical basis. Absorption bands below 1200 cm^{-1} have been assigned to the corresponding vibrational modes, allowing us to understand the di erences observed between Mg-talc and Ni-talc. In the OH stretching region related to structural hydroxyl groups, our calculations show no coupling between the stretching modes of OH groups distinguishable by their cationic environment. Results thus fully support the assignment made by Wilkins and Ito (1967). We have also demonstrated that absorption coe cients of OH groups are constant whatever the cationic environment of these hydroxyls. This validates the key assumption for quantifying the talc composition from the relative absorbance of OH bands.

The surface models considered here suggest that the infrared signatures of hydroxyls adsorbed on the reactive sites of sheet edges fall in the same wavenumber range as the broad band assigned to physisorbed water molecules (band observed between 3000 and 3700 cm^{-1}). In more details, the bands related to the most weakly hydrogen-bonded OH surface groups are located in the same range as the bands attributed to OH structural groups. This observation might hinder the accurate determination of talc composition. However, absorption bands related to OH surface groups have relatively weak intensities and do not a ect the infrared-derived composition by more than a few percent.

Acknowledgements Calculations were performed using HPC resources from CALMIP (Grant 2017-P1037). Salary of Louise Delon (3rd year student of UPSSITECH School, Toulouse) was supported by IMERYS group. We thank L. Menjot, C. Routaboul and Ph. de Parseval for their help in XRD, IR, and EMP measurements, respectively.

References

Balan E, Saitta AM, Mauri F, Calas G (2001) First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite. Am Mineral 86:1321–1330

Balan E, Blanchard M, Hochepied J-F, Lazzeri M (2008a) Surface modes in the infrared spectrum of hydrous minerals: the OH stretching modes of bayerite. Phys Chem Miner 35:279–285

Balan E, Refson K, Blanchard M, Delattre S, Lazzeri M, Ingrin J, Mauri F, Wright K, Winkler B (2008b) Theoretical infrared absorption coe cient of OH groups in minerals. Am Mineral 93:950–953

Baroni S, de Gironcoli S, Dal Corso A, Giannozzi P (2001) Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. Rev Mod Phys 73:515–561

Bourdéron C, Sandorfy C (1973) Association and the assignment of the OH overtones in hydrogen-bonded alcohols. J Chem Phys 59:2527–2536

Christy AA (2010) New insights into the surface functionalities and adsorption evolution of water molecules on silica gel surface: a study by second derivative near infrared spectroscopy. Vib Spectrosc 54:42–49

Claverie M, Dumas A, Careme C, Poirier M, Le Roux C, Micoud P, Martin F, Aymonnier C (2017) Synthetic talc and talc-like structures: preparation, features and applications. Chem Eur J 23:2–26

Dumas A, Le Roux C, Martin F, Micoud P (2013a) Process for preparing a composition comprising synthetic mineral particles and composition. WO2013004979 A1

Dumas A, Le Roux C, Martin F, Micoud P (2013b) Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques et composition. FR2977580 A1

Dumas A, Martin F, Le Roux C, Micoud P, Petit S, Ferrage E, Brendlé J, Grauby O, Greenhill-Hooper M (2013c) Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. Phys Chem Miner 40:361–373

Dumas A, Mizrahi M, Martin F, Requejo FG (2015) Local and extended-order evolution of synthetic talc during hydrothermal synthesis: extended X-ray absorption fine structure, X-ray di raction, and fourier transform infrared spectroscopy studies. Cryst Growth Des 15:5451–5463

Dumas A, Claverie M, Slostowski C, Aubert G, Careme C, Le Roux C, Micoud P, Martin F, Aymonier C (2016) Fast-geomimicking using chemistry in supercritical water. Angew Chem 128:1–5

Garrity KF, Bennett JW, Rabe KM, Vanderbilt D (2014) Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. Comput Mater Sci 81:446–452

Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti GL, Cococcioni M, Dabo I, Dal Corso A, de Gironcoli S, Fabris S, Fratesi G, Gebauer R, Gerstmann U, Gougoussis C, Kokalj A, Lazzeri M, Martin-Samos L, Marzari N, Mauri F, Mazzarello R, Paolini S, Pasquarello A, Paulatto L, Sbraccia C, Scandolo S, Sclauzero G, Seitsonen AP, Smogunov A, Umari P, Wentzcovitch RM (2009) Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. J Phys Condens Matter 21:395502

Larentzos JP, Greathouse JA, Cygan RT (2007) An ab initio and classical molecular dynamics investigation of the structural and vibrational properties of talc and pyrophyllite. J Phys Chem C 111:12752–12759

Martin F, Petit S, Decarreau A, Grauby O, Hazemann J-L, Noack Y (1992) Experimental study of Si–Ge tetrahedral solid solution in Ni–Co–Mg talcs. Thin Solid Films 222:189–195

Martin F, Micoud P, Delmotte L, Maréchal L, Le Dred R, de Parseval P, Mari A, Fortuné J-P, Salvi S, Béziat D, Grauby O, Ferret J (1999) The structural formula of talc from the Trimouns deposit, Pyrénées, France. Can Mineral 37:975–984

Martin F, Ferrage E, Petit S, de P Ph, Delmotte L, Ferret J, Arseguel D, Salvi S (2006) Fine probing the crystal-chemistry of talc by MAS NMR spectroscopy. Eur J Mineral 18:641–651

Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Generalized gradient approximation made simple. Phys Rev Lett 77:3865 – 3868

Perdikatsis B, Burzlaff H (1981) Strukturverfeinerung am talk $Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}]$. Zeitschrift für Kristallographie 156:177–186

Petit S, Martin F, Wiewiora A, De Parseval P, Decarreau A (2004a) Crystal-chemistry of talc: a near infrared (NIR) spectroscopy study. Am Mineral 89:319–326

Petit S, Decarreau A, Martin F, Robert R (2004b) Refined relationship between the position of the fundamental OH stretching and the first overtones for clays. Phys Chem Miner 31:585–592

Ulian G, Tosoni S, Valdrè G (2013) Comparison between Gaussian-type orbitals and plane wave ab initio density functional theory modeling of layer silicates: Talc $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$ as model system. J Chem Phys 139:204101

Wilkins RWT, Ito J (1967) Infrared spectra of some synthetic talcs. Am Mineral 52:1649–1661

Wojdyr M (2010) Fityk: a general-purpose peak fitting program. J Appl Crystallogr 43:1126–1128

ANNEXE 12

Polymer Bulletin
https://doi.org/10.1007/s00289-019-02789-w

ORIGINAL PAPER

Synthetic talc as catalyst and filler for waterborne polyurethane-based nanocomposite synthesis

Guilherme Dias[1] · Manoela Prado[1] · Christophe Le Roux[4] · Mathilde Poirier[4] · Pierre Micoud[4] · Rosane Ligabue[1,2] · François Martin[4] · Sandra Einloft[1,3]

Received: 17 January 2019 / Revised: 25 March 2019 / Accepted: 19 April 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

In this work, synthetic talc was used as catalyst and filler aiming to obtain waterborne polyurethane (WPU) nanocomposites by in situ polymerization. Filler was used both in gel and in powder forms in order to compare its effects into the WPU matrix. The use of synthetic talc as filler is interesting due to the possibility of hydrogen bond formation between WPU chains/Si–O–Si and OH groups in synthetic talc edges promoting changes in physical, mechanical and thermal properties. Moreover, WPUs are environmentally friendly polymers replacing organic solvents by water as dispersion medium reducing pollutant emission in the atmosphere. Material structure analyzed by FTIR evidenced that it is possible to synthesize WPU using synthetic talc as catalyst and proved hydrogen bonding formation between synthetic talcs and WPU matrix. Synthetic talcs were well dispersed even with higher filler content, as supported by XRD, TEM, FESEM and AFM analyses. Thermal and mechanical performance was improved with synthetic talc fillers' addition in order to obtain WPU nanocomposites. Also, T_g of WPU nanocomposites was affected by fillers' addition as presented by DSC corroborating synthetic talc good dispersion as evidenced by XRD and TEM analyses. Synthetic talcs used as catalyst/filler resulted in nanocomposites with superior thermal and mechanical properties being a new path to utilize synthetic talcs to obtain multifunctional materials.

Keywords Waterborne polyurethane · Synthetic talc · In situ polymerization · Hydrogen bond

Electronic supplementary material The online version of this article (https://doi.org/10.1007/s00289-019-02789-w) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Sandra Einloft
einloft@pucrs.br

Extended author information available on the last page of the article

Published online: 23 April 2019

Introduction

Waterborne polyurethane (WPU) is a polyurethane system in which water is used as dispersion medium replacing conventional organic solvents (toluene and acetone). The use of water as solvent reduces volatile organic compounds' (VOCs) release to the atmosphere contributing to environment protection [1]. WPU has interesting applications as adhesives, coatings and membranes owing to its good processing properties, abrasion resistance, non-toxicity, low cost and great adhesion [2, 3].

However, thermal stability, insolubility and mechanical properties of WPU are lower when compared to the organic solvent-borne PU which needs to be improved. Using nanoparticle fillers is an effective way to alter and enhance WPU properties [4]. In this context, various inorganic particles are used to obtain new nanocomposites, like Fe_3O_4 [1, 2, 5], silica [6–9], attapulgite [4], clay [10–13], metallic oxides [14–17], etc. Among all potential nanocomposite precursors, those based on clay and layered silicates have been most widely investigated, probably due to the easy availability of starting clay materials. Moreover, talc particles are widely used as plate-like mineral filler because it is a low-cost material [18]. Despite their good performance as filler and low price, natural talc presents some drawbacks. Natural talc cannot be ground homogeneously below 5 µm without leading to structure amorphization. To solve this issue and also to control particle size, we turned to talc obtained from hydrothermal synthesis [19]. Synthetic talcs used as fillers were reported by many researches to produce new materials such as solvent-borne polyurethanes [20–24], polypropylene and polyamide 6 (PA6) nanocomposites [18], PP/PA6 blends [25], PP/PA6 blends using ionic liquids/nanotalc as fillers [26], PA6 and PA12 nanocomposites [27], ternary nanotalc reinforced PA6/SEBS-g-MA composites [28] and also WPUs [29, 30]. Moreover, tin catalysts as dibutyl tin dilaurate (DBTDL), widely used as catalyst in PU synthesis, are known as toxic compounds [31]; for this reason, it is interesting to use environmentally friendly catalysts, like synthetic talc. As far as we know in this work, we describe for the first time the use of synthetic talc as catalyst. Filler effect in polymerization reaction as catalyst and as reinforcement in waterborne polyurethane nanocomposite properties was evaluated as well.

Experimental

Materials

Synthetic talcs were manufactured using the following materials: magnesium acetate tetrahydrate ($Mg(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$), sodium metasilicate pentahydrate ($Na_2SiO_3{\cdot}5H_2O$), sodium acetate trihydrate ($NaCH_3COO{\cdot}3H_2O$) and acetic acid. All reagents were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification.

Isophorone diisocyanate (IPDI, for synthesis, Bayer, Germany), polyester diol (Mn = 1000 g/mol) and 2,2-bis(hydromethyl) propionic acid (DMPA, 99%,

Perstorp, Sweden) were used to obtain waterborne polyurethanes. NCO/OH molar ratio of 1:7 was utilized. Dibutyl tin dilaurate [DBTDL Miracema Nuodex Ind., Brazil (0.1% w/w)] was used as catalyst for pristine WPU. DMPA carboxylic acid was neutralized with trimethylamine (J.T Baker, Center Valley, Pennsylvania, USA). Free NCO content was measured by titration with *n*-dibutylamine (Bayer, Leverkusen, Germany), and hydrazine (Merck, Kenilworth, NJ, USA) was used as chain extender.

Synthetic talc preparation

Synthetic talc was obtained by hydrothermal synthesis as described in the literature [32]. First, talc precursor was obtained by reacting sodium metasilicate pentahydrate with magnesium acetate tetrahydrate in a proportion of Si/Mg = 4/3, in the presence of sodium acetate. In a second step, talc precursor was hydrothermally treated under high temperature (300 °C) and pressure (85 bar) during a period of time of 6 h in order to obtain well-crystallized nano-sized talc gel. Synthetic talc (ST) was obtained in gel form (ST-g) or in powder form (ST-p) after drying in an oven at 120 °C and grinding. Specific surface area of synthetic talc manufactured in these conditions is 130 $m^2\ g^{-1}$, as reported previously by our group [29].

Waterborne polyurethane nanocomposite preparation method

Waterborne polyurethane nanocomposites and pristine waterborne polyurethane were prepared by in situ polymerization. In a glass reactor, the following reagents were placed: IPDI, the polyester diol and DMPA (NCO/OH molar ratio of 1:7 and 5% w/w of DMPA in relation to prepolymer solid content). The NCO-terminated prepolymer reaction was carried out under constant mechanical stirring and inert atmosphere (N_2) at 80 °C for 1 h. To quantify the residual-free isocyanate content, titrations were performed with *n*-dibutylamine based on the ASTM 2572 standard technique. Then, to neutralize the acid groups from DMPA, molar equivalent of trimethylamine was added to the reactor and stirred for 30 min at 50 °C as previously described in the literature [16, 29]. Lastly, a mixture of the previously neutralized prepolymer and hydrazine (chain extender in amount equivalent to the residual-free NCO content) was poured in water and kept under mild agitation (200 rpm) at room temperature for 30 min. To prepare pristine WPU, DBTDL was used as catalyst. To produce WPU nanocomposites, synthetic talc in gel and powder form was used aiming to substitute DBTDL as catalyst and perform as reinforcement. Filler content was 0.5 wt%, 1 wt% and 3 wt%. The average solid content was 37% w/w. Lastly, films with 70 μm of thickness were produced by casting.

Characterization methods

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

The films were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, PerkinElmer Spectrum 100 spectrometer) in transmission mode in the range 4000–650 cm^{-1}, to ascertain filler and nanocomposite structural properties.

X-ray diffraction analysis (XRD)

X-ray diffraction (Shimadzu XRD-7000) patterns were recorded with $CuK\alpha_{1,2}$ Bragg–Brentano geometry θ–θ radiations, between 5° and 80° with a step size of 0.028, voltage of 40 kV and current of 30 mA.

Differential scanning calorimetry (DSC)

Differential scanning calorimetry (DSC, TA Instruments Q20 calorimeter) was used to determine glass transition temperature (T_g) from − 90 to 200 °C, with a heating rate of 10 °C/min under an inert atmosphere of nitrogen, from the second heat cycle.

Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis (TA Instruments Q600 simultaneous thermal analyzer) was carried out with a heating rate of 20 °C/min, from room temperature to 800 °C under nitrogen atmosphere.

Tensile strength analysis

Mechanical tests were performed in triplicate according to ASTM D822 standard technique (TA Instruments Q800 dynamic mechanical analyzer) for determination of Young's modulus and stress × strain tests.

Field emission scanning electron microscopy (FESEM)

Field emission scanning electron microscopy (FESEM, FEI Inspect F50) analyses were performed in secondary electron (SE) mode and used for the assessment of filler distribution in the polymer matrix.

Atomic force microscopy (AFM)

Atomic force microscopy (AFM) was used to collect roughness data of the WPU and its nanocomposites. The AFM analyses were performed in tapping mode to construct phase/height contrast images at different locations on the top surface of the samples using a Bruker Dimension Icon PT equipped with a TAP150A probe

(resonance frequency of 150 kHz and 5 N m^{-1} spring constant) and calibrated prior to sample measurements. The scanned area of images was 5×5 μm^2 with a resolution of 512 frames per area.

Results and discussion

FTIR analysis

WPU nanocomposites, neat WPU, synthetic talc in gel and in powder form were characterized by FTIR spectroscopy (Fig. 1). In synthetic talc spectra (ST-p and

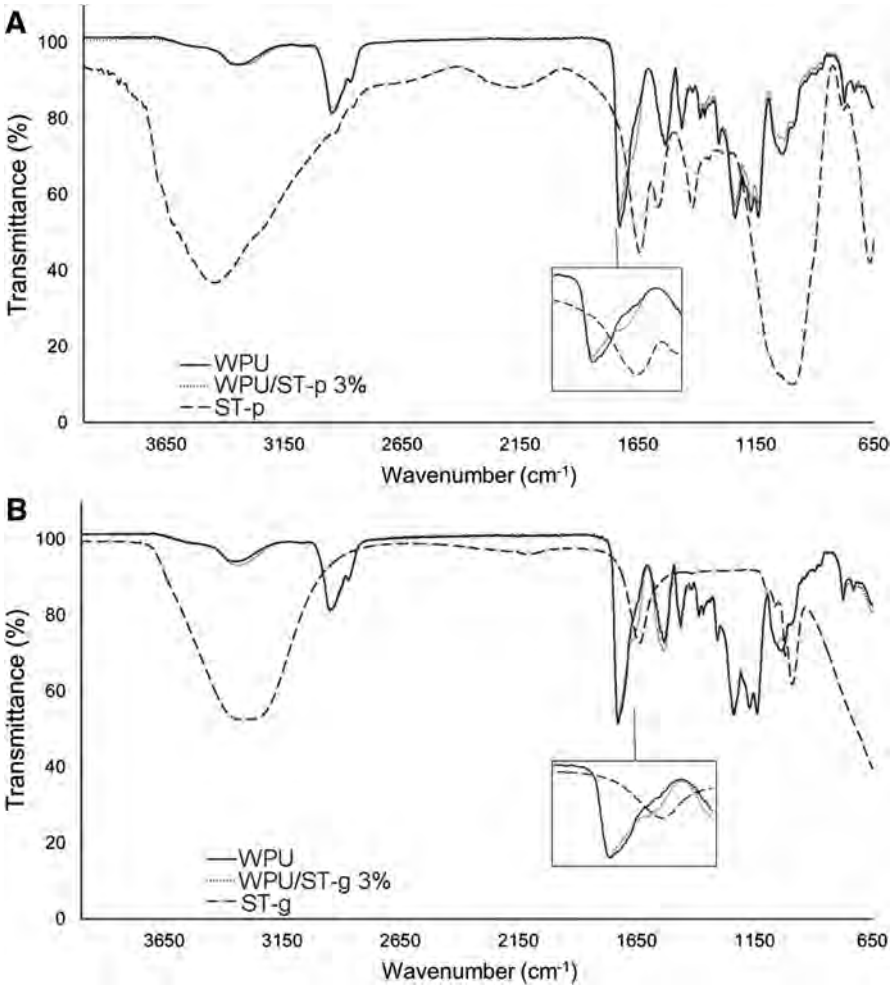


Fig. 1 FTIR spectra of **A** neat WPU, WPU/ST-p 3% and ST-p and **B** neat WPU, WPU/ST-g 3% and ST-g

ST-g), it was observed characteristic bands assigned to talc around 1650 cm^{-1} related to Si–O vibrations [33] and the band between 1200 and 800 cm^{-1} characteristic of Si–O and Si–O–Si bonds [20, 23, 24, 33, 34]. For neat WPU and its nanocomposites, the bands in regions of 3500–3400 cm^{-1} are attributed to urethane linkage N–H. The bands in 2950 and 2870 cm^{-1} are associated with different vibrational modes of polymeric chain CH_2 group. The band in 1731 cm^{-1} is characteristic of C=O of urethane bond. Region around 1520 cm^{-1} is related to CN and NH of urethane bonds. CO–O bond appears in 1243 cm^{-1} region. In 1185 and 1135 cm^{-1} appear the bands associated with N–CO–O and C–O–C groups [13, 15, 20–24, 29, 30]. WPU nanocomposite formation is proved by FTIR (Fig. 1), confirming synthetic talc as a substitute for commercial catalyst in polymerization reaction. It also can be observed that the band related with C=O decreases as filler content increased and a shoulder appeared around 1650 cm^{-1} in the nanocomposites, probably due to hydrogen bond formation between C=O of polymeric chain and hydroxyl groups available on synthetic talc layer edges [16].

XRD-TEM analysis

Figure 2A, C shows diffraction patterns of pristine WPU, synthetic talcs and their nanocomposites. Characteristic XRD diffraction peaks associated with natural talc are observed, but for synthetic talcs these diffraction peaks are broader and less intense. This behavior indicates that synthetic talc layers are smaller compared

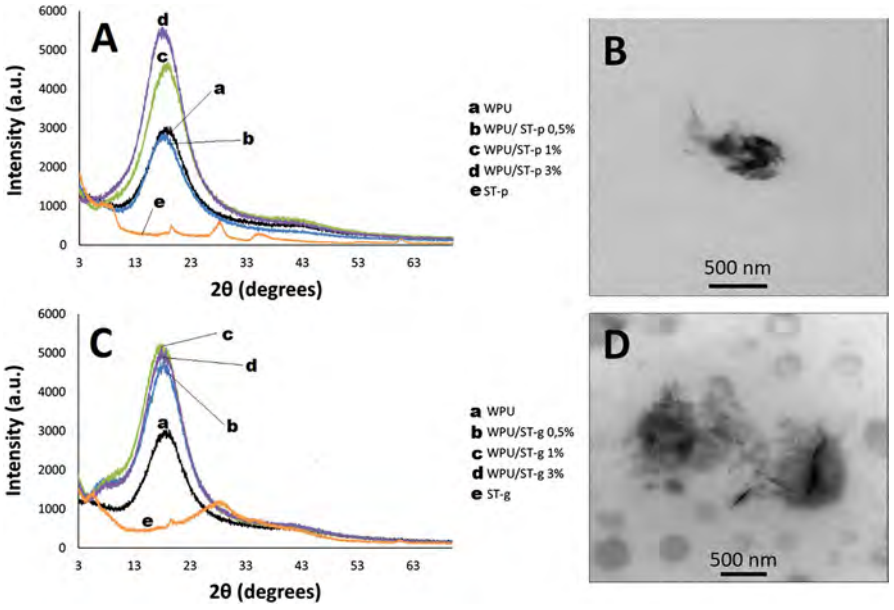


Fig. 2 XRD patterns of **A** WPU/ST-p and **C** WPU/ST-g nanocomposites, compared to neat WPU and synthetic talc. TEM images of **B** WPU/ST-p 3% and **D** WPU/ST-g 3%

to natural talc [18, 19, 22, 29]. For pure WPU films, a broad diffraction peak is located around $2\theta = 20°$; this diffraction is associated with PU amorphous phase and appeared in all nanocomposite samples [2]. The diffraction peak around $2\theta \cong 9°$ for synthetic talc in powder form disappeared in WPU/ST-p nanocomposite XRD pattern, suggesting that polymer enters between two nanoparticle layers leading to the layer intercalation and resulting in good filler dispersion throughout WPU films [3]. Characteristic diffraction peaks of synthetic talc in gel form appeared in WPU/ST-g nanocomposite diffraction patterns. Moreover, this peak located at $2\theta \cong 9°$ raised in XRD patterns of WPU nanocomposites with ST-g content, indicating that synthetic talc in gel form layers is intercalated between two individual nanoparticles [35, 36]. Figure 2B, D shows TEM images of WPU/ST nanocomposite samples containing 3 wt% of synthetic talc. As illustrated in TEM images, the dark areas are attributed to ST fillers and lighter colored region attributed to WPU matrix [2]. With 3 wt% of filler content into the WPU matrix, we observed that for sample ST-p 3% a good dispersion was not achieved although a degree of dispersion is observed in ST-g 3% sample, see Fig. 2B, D [20, 22, 23, 25, 28, 30].

Mechanical properties

Table 1 presents stress/strain properties of neat WPU and WPU nanocomposites. Synthetic talc addition affected nanocomposite mechanical properties. The nanocomposites do not break at test conditions. Interactions between filler and polymer alternatively to filler and filler interactions are probably associated with mechanical properties enhancement [21–23, 29]. Well-dispersed fillers in polymer matrix as well as strong interfacial interaction between polymer and filler improved the stress transfer between polyurethane matrix and fillers increasing polymer resistance to deformation. This augmentation in mechanical properties can be related to hydrogen bonding between synthetic talcs and WPU in nanocomposites [37]. Young's modulus tended to increase with increasing filler content into the WPU nanocomposites; sample with 1 wt% of synthetic talc in gel form presented a different behavior, probably because some agglomeration occurred and affected WPU film formation and its mechanical performance. Moreover, talcs with high aspect ratio tend to stiffen materials [38]. Yet, this stiffening may be related to hydrogen bonding interactions, corroborating FTIR results [29, 39]. Our group showed in the previous works that

Table 1 Mechanical properties of the nancomposites and neat WPU

Samples	Young's modulus (MPa)	Strain (%)	Stress (MPa)
WPU	31 ± 3	136 ± 9	6 ± 0.6
WPU/St-p 0.5%	80 ± 9	97 ± 13	11 ± 1
WPU/ST-p 1%	38 ± 4	137 ± 12	7 ± 2
WPU/ST-p 3%	64 ± 12	115 ± 21	10 ± 2
WPU/St-g 0.5%	35 ± 10	93 ± 30	6.5 ± 0.6
WPU/ST-g 1%	108 ± 1	4 ± 1	4 ± 0.8
WPU/ST-g 3%	49 ± 4	77 ± 39	8 ± 1

synthetic talc filler improved Young's modulus of WPU nanocomposites, like for WPU/synthetic talc nanocomposites formed by blending method [29] and WPU/Fe_3O_4 synthetic talc nanocomposites also by blending method [30]. These results corroborate with TEM results and reinforce the fact that dispersion affects nanocomposite mechanical properties.

Thermal properties

In order to investigate thermal stability of neat WPU, WPU nanocomposites and the effect of the synthetic talcs on their thermal behavior, TGA was carried out (Figure S1). Results are listed in Table 2. It was observed from TGA data that WPU film thermal stability was enhanced by fillers' addition, which can be attributed to the action of nanoparticles as thermal insulator. Also the good filler dispersion into the WPU matrix resulted in an improvement in thermal stability of nanocomposite films [2]. The first stage is related to hard segment degradation and the second stage to soft segment degradation. Layered silicates can make the path longer for thermally decomposed volatiles to escape. It is clearly observed that the initial stage thermal decomposition temperature is the major and sharp which involves the thermal decomposition of the intercalated polymers [13]. The increase in the decomposition temperature is likely due to the interaction between WPU and fillers. Synthetic talc structure into the WPU matrix could limit the segmental movement of polymer chains or act as thermal insulator and mass transport barrier to the volatile products generated during decomposition, as a consequence retarding material degradation [8, 14]. In the previous works, it was reported that the thermal stability of nanocomposites is improved by the use of synthetic talc, because the large amount of hydroxyl groups present at the filler layer edges favors interactions between filler and polymer [21–23, 40]. But when nanocomposites with synthetic talc in gel form were prepared by physical mixture, thermal stability did not increase as when nanocomposites prepared by in situ polymerization, as reported in a previous work [29].

Thermal property of neat WPU and WPU nanocomposite films was studied by DSC (Figure S2). No melting peak was found in the DSC analysis for the pristine WPU and WPU/synthetic talc samples, indicating that no crystallization domain was formed in their hard or soft phases. This is corroborated with XRD results that

Table 2 Thermal properties of the nancomposites and neat WPU

Samples	T_{onset} (°C)	$T_{peakmax1}$ (°C)	$T_{peakmax2}$ (°C)	$T_{g\text{-}DSC}$ (°C)
WPU	330.2	373.2	430.6	− 33.3
WPU/St-p 0.5%	341.7	367.1	435.2	− 34.9
WPU/ST-p 1%	348.3	376.9	439.7	− 33.5
WPU/ST-p 3%	336.9	358.8	431.4	− 37.1
WPU/St-g 0.5%	344.8	372.4	440.6	− 37.2
WPU/ST-g 1%	338.4	369.4	431.9	− 40.1
WPU/ST-g 3%	338.2	364.1	435.9	− 40.6

show these polymers are amorphous [12]. Higher concentration of synthetic talc slightly decreased T_g. This effect could be associated with filler dispersion, as shown by XRD, TEM and FESEM results [41]. Also, phase separation could increase due to breakage of H-bonds between hard and soft segments decreasing T_g values [2, 17].

Morphological study

FESEM was employed to inspect nanocomposite microstructure. FESEM images of samples' fractured section are illustrated in Fig. 3. Figure 3 shows FESEM micrographs of neat WPU and WPU nanocomposites. All samples showed deeper and longer cracks when fractured with liquid nitrogen comparing with neat WPU. However, with the increasing filler content fracture surfaces became rough. This is related to the alteration of WPU matrix after adding higher filler content. This trend could be explained by supposing a homogenous nanoparticle distribution and an improvement in polymer/filler interaction in the nanocomposites, and therefore, a crack propagation path occurs inside the polyurethane matrix [8]. The rough fracture surface indicates that there was a strong resistance to further crack propagation. Meanwhile, the rough fracture surface means that a large crack would encounter difficulties in propagating. This effect can be responsible for nanocomposite mechanical properties improvement [42].

AFM results

Figure 4 shows the height AFM topographic images, and Table 3 shows the average roughness (R_a), root mean square roughness (R_q) and maximum height roughness (R_{max}) for neat WPU and its nanocomposites measured by AFM in

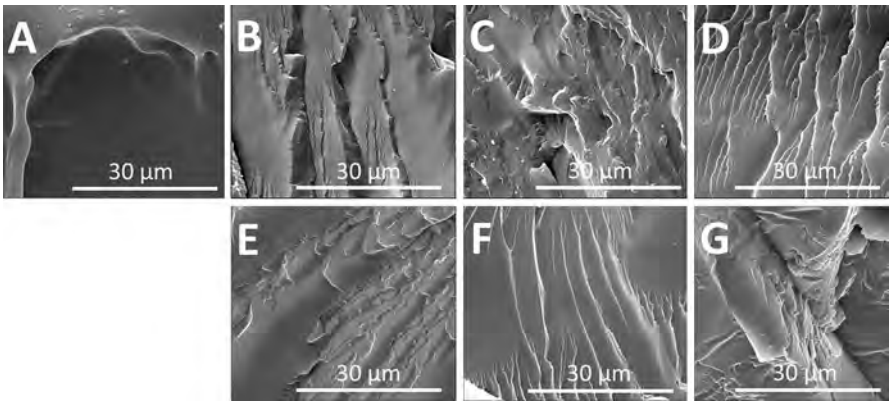


Fig. 3 Micrographs from cryogenically fractures of the materials at magnification of ×5000, mode SE, **A** WPU, **B** WPU/St-p 0.5%, **C** WPU/ST-p 1%, **D** WPU/ST-p 3%, **E** WPU/St-g 0.5%, **F** WPU/ST-g 1% and **G** WPU/ST-g 3%

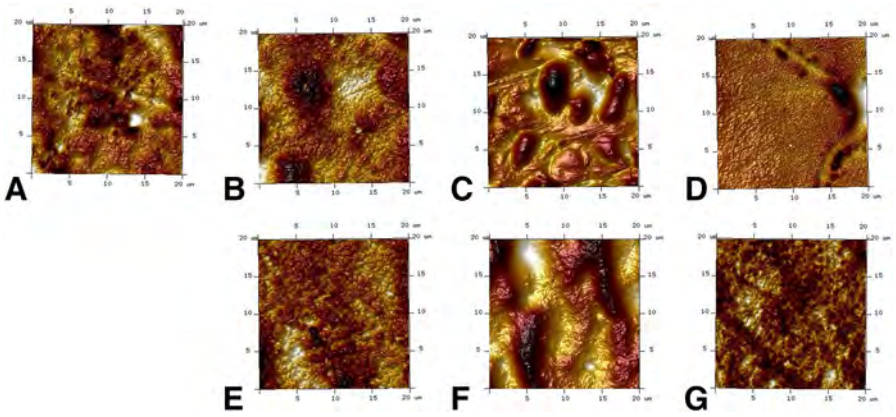


Fig. 4 AFM images (height). **A** WPU, **B** WPU/St-p 0.5%, **C** WPU/ST-p 1%, **D** WPU/ST-p 3%, **E** WPU/St-g 0.5%, **F** WPU/ST-g 1% and **G** WPU/ST-g 3%

Table 3 AFM results: average roughness (R_a), root mean square roughness (R_q), and maximum height roughness (R_{max}) of neat WPU and its nanocomposites

Samples	R_q (nm)	R_a (nm)	R_{max} (nm)
WPU	9	7	116
WPU/St-p 0.5%	59	46	431
WPU/ST-p 1%	78	58	585
WPU/ST-p 3%	24	13	330
WPU/St-g 0.5%	55	49	362
WPU/ST-g 1%	142	115	805
WPU/ST-g 3%	20	16	148

tapping mode. In WPU matrix (Fig. 4A), dark regions are associated with amorphous domains (soft segments) and bright regions are associated with crystalline domains (hard segments). The results of R_a, R_q and R_{max} demonstrate that with fillers' addition surface roughness of nanocomposites increased, indicating fillers' influence on the surface morphology of systems [29, 43]. As shown in Fig. 4, with fillers' addition on nanocomposites the rugged domains come more prominent evidencing the interactions between filler and polymer probably by hydrogen bonding among fillers and hard segments of the WPU [9, 29]. It can be seen that when 3 wt% of fillers was added to the WPU matrix, roughness decreased. Introducing higher filler content into WPU matrix restricted the shrinkage of the polymer surface, reducing nanocomposite roughness [10]. The higher values of these parameters comparing to pristine WPU confirm the presence of filler particles on the surface, as reported in the literature [11]. This interaction corroborates the mechanical properties improvements in nanocomposites once compared to pristine WPU.

Conclusions

New waterborne polyurethane nanocomposites were synthesized using synthetic talcs as catalyst and as filler by in situ polymerization. FTIR confirmed that it is possible to produce WPU/synthetic talc nanocomposites without adding the commercial catalyst. Also, FTIR indicated hydrogen bonds between filler and polymer chains. Synthetic talcs were well dispersed into the WPU matrix as supported by XRD, TEM, FESEM and AFM analyses. Thermal stability of WPU nanocomposites increased when compared to pristine WPU. DSC indicated that the glass transition temperature of nanocomposites was affected by the addition of synthetic talcs, probably due to good filler dispersion. Mechanical properties improvement can be associated with hydrogen bonding between filler and polymer and good filler dispersion. It has been proved that synthetic talc can be used as catalyst and filler to produce WPU nanocomposites with desired properties. This new waterborne polyurethane synthetic talc nanocomposites can be used for flexible films and/or coating industries.

Acknowledgements GD and MP thank CAPES for their PhD scholarship. SE acknowledges CNPq for DT Grant (Number 303467/2015-0). This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior—Brasil (CAPES)—Finance Code 001. Thanks to Nokxeller—Microdispersions by the supply of part of the reagents used in this work.

References

1. Chen S, Zhang S, Jin T, Zhao G (2016) Synthesis and characterization of novel covalently linked waterborne polyurethane/Fe_3O_4 nanocomposite films with superior magnetic, conductive properties and high latex storage stability. Chem Eng J 286:249–258
2. Hoseini Z, Nikje MMA (2018) Synthesis and characterization of a novel thermally stable water dispersible polyurethane and its magnetic nanocomposites. Iran Polym J 27:733. https://doi.org/10.1007/s13726-018-0650-5
3. Gurunathan T, Mohanty S, Nayak SK (2015) Effect of reactive organoclay on physicochemical properties of vegetable oil-based waterborne polyurethane nanocomposites. RSC Adv 5:11524
4. Peng L, Zhou L, Li Y, Pan F, Zhang S (2011) Synthesis and properties of waterborne polyurethane/attapulgite nanocomposites. Compos Sci Technol 71:1280–1285
5. Zhang S, Li Y, Peng L, Li Q, Chen S, Hou K (2013) Synthesis and characterization of novel waterborne polyurethane nanocomposites with magnetic and electrical properties. Compos Part A Appl Sci Manuf 55:94–101. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.05.018
6. Chen JJ, Zhu CF, Deng HT et al (2009) Preparation and characterization of the waterborne polyurethane modified with nanosilica. J Polym Res 16:375. https://doi.org/10.1007/s10965-008-9238-7
7. Zhang SW, Liu R, Jiang JQ, Yang C, Chen M, Liu XY (2011) Facile synthesis of waterborne UV-curable polyurethane/silica nanocomposites and morphology, physical properties of its nanostructured films. Prog Org Coat 70:1–8
8. Peruzzo PJ, Anbinder PS, Pardini FM, Pardini OR, Plivelic TS, Amalvy JI (2016) On the strategies for incorporating nanosilica aqueous dispersion in the synthesis of waterborne polyurethane/silica nanocomposites: effects on morphology and properties. Mater Today Commun 6:81–91
9. Han Y, Chen Z, Dong W, Xin Z (2015) Improved water resistance, thermal stability, and mechanical properties of waterborne polyurethane nanohybrids reinforced by fumed silica via in situ polymerization. High Perform Polym 27:824–832
10. Kuan H, Ma CM, Chuang W, Su H (2005) Hydrogen bonding, mechanical properties, and surface morphology of clay/waterborne polyurethane nanocomposites. J Polym Sci B Polym Phys 43:1–12. https://doi.org/10.1002/polb.20256

11. Maji PK, Bhowmick AK (2012) Efficacy of clay content and microstructure of curing agents on the structure–property relationship of new-generation polyurethane nanocomposites. Polym Adv Technol 23:1311–1320
12. Rafiemanzelat F, Adli V, Mallakpour S (2015) Effective preparation of clay/waterborne Azo-containing polyurethane nanocomposite dispersions incorporated anionic groups in the chain termini. Des Mono Polym 18:303–314. https://doi.org/10.1080/15685551.2014.999459
13. Ramesh S, Punithamurthy K (2017) The effect of organoclay on thermal and mechanical behaviors of thermoplastic polyurethane nanocomposites. Dig J Nanomater Biostruct 12:331–338
14. Gao X, Zhu Y, Zhou S, Gao W, Wang Z, Zhou B (2011) Preparation and characterization of well-dispersed waterborne polyurethane/$CaCO_3$ nanocomposites. Coll Surf A Physicochem Eng Asp 377:312–317. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.01.025
15. Demétrio da Silva V, dos Santos LM, Subda SM et al (2013) Synthesis and characterization of polyurethane/titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization. Polym Bull 70:1819. https://doi.org/10.1007/s00289-013-0927-y
16. Soares RR, Carone C, Einloft S et al (2014) Synthesis and characterization of waterborne polyurethane/ZnO composites. Polym Bull 71:829. https://doi.org/10.1007/s00289-014-1095-4
17. Malik M, Kaur R (2018) Mechanical and thermal properties of castor oil-based polyurethane adhesive: effect of TiO_2 filler. Adv Polym Technol 37:24–30. https://doi.org/10.1002/adv.21637
18. Yousfi M, Livi S, Dumas A, Le Roux C, Crépin-Leblond J, Greenhill-Hooper M, Duchet-Rumeau J (2013) Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: thermal and mechanical properties. J Coll Interface Sci 403:29–42
19. Dumas A, Martin F, Ferrage E, Micoud P, Le Roux C, Petit S (2013) Synthetic talc advances: coming closer to nature, added value, and industrial requirements. Appl Clay Sci 85:8–18
20. Dias G, Prado MA, Carone C et al (2015) Synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) as nanofillers: comparing the effect of different hydrothermal treatments on the PU/SSMMP nanocomposites properties. Polym Bull 72:2991. https://doi.org/10.1007/s00289-015-1449-6
21. Prado MA, Dias G, Carone C, Ligabue R, Dumas A, Roux C, Micoud P, Martin F, Einloft S (2015) Synthetic Ni-talc as filler for producing polyurethane nanocomposites. J Appl Polym Sci 132:41854. https://doi.org/10.1002/app.41854
22. dos Santos LM, Ligabue R, Dumas A, Le Roux C, Micoud P, Meunier JF, Martin F, Einloft S (2015) New magnetic nanocomposites: polyurethane/Fe_3O_4-synthetic talc. Eur Polym J 69:38–49
23. Dias G, Prado M, Ligabue R, Poirier M, Le Roux C, Martin F, Fery-Forgues S, Einloft S (2018) Synthetic talc as a new platform for producing fluorescent clay polyurethane nanocomposites. Appl Clay Sci 158:37–45
24. Dias G, Prado M, Ligabue R, Poirier M, Le Roux C, Micoud P, Martin F, Einloft S (2018) Hybrid Pu/synthetic talc/organic clay ternary nanocomposites: thermal, mechanical and morphological properties. Polym Polym Compos 26:127–140
25. Yousfi M, Livi S, Dumas A, Crépin-Leblond J, Greenhill-Hooper M, Duchet-Rumeau J (2014) Compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends using new synthetic nanosized talc fillers: morphology, thermal, and mechanical properties. J Appl Polym Sci 131:40453. https://doi.org/10.1002/app.40453
26. Yousfi M, Livi S, Dumas A, Crépin-Leblond J, Greenhill-Hooper M, Duchet-Rumeau J (2015) Ionic compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends using an ionic liquids/nanotalc filler combination: morphology, thermal and mechanical properties. RSC Adv 5:46197. https://doi.org/10.1039/c5ra00816f
27. Beuguel Q, Ville J, Crepin-Leblond J, Mederic P, Aubry T (2015) Comparative study of the structural and rheological properties of PA6 and PA12 based synthetic talc nanocomposites. Polymer 62:109–117. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.02.031
28. Hemlata MSN (2014) Mechanical, morphological, and thermal properties of nanotalc reinforced PA6/SEBS-g-MA composites. J Appl Polym Sci 132:41381. https://doi.org/10.1002/app.41381
29. Dias G, Prado M, Le Roux C, Poirier M, Micoud P, Ligabue R, Martin F, Einloft S (2017) Analyzing the influence of different synthetic talcs in waterborne polyurethane nanocomposites obtainment. J Appl Polym Sci 135:46107. https://doi.org/10.1002/app.46107
30. dos Santos LM, Ligabue R, Dumas A et al (2018) Waterborne polyurethane/Fe_3O_4-synthetic talc composites: synthesis, characterization, and magnetic properties. Polym Bull 75:1915. https://doi.org/10.1007/s00289-017-2133-9

31. Fernandes IP, Costa MRPFN, Ferreira MJ, Barreiro MF (2015) Water-based poly(urethane-urea) dispersions—meeting the European Union legislation. Polymery 60:536–540. https://doi.org/10.14314/polimery.2015.536
32. Le Roux C, Martin F, Micoud P, Dumas A (2013) Process for preparing a composition comprising synthetic mineral particles and composition. Int. Pat. WO 2013/004979 A1
33. Zhang M, Hui Q, Lou XJ, Redfern SAT, Salje EKH, Tarantino SC (2006) Dehydroxylation, proton migration, and structural changes in heated talc: an infrared spectroscopic study. Am Miner 91:816–825. https://doi.org/10.2138/am.2006.1945
34. Martin F, Micoud P, Delmotte L, Marichal CL, Dred RD, Parseval P, Mari A, Fortune JP, Salvi S, Beziat D, Ferret OG (1999) The structural formula of talc from the Trimouns deposit, Pyrenees, France. J Can Miner 37:997
35. Ray SS, Okamoto M (2003) Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Prog Polym Sci 28:1539–1641
36. Paul DR, Robeson LM (2008) Polymer nanotechnology: nanocomposites. Polymer 49:3187–3204
37. Hajializadeh S, Barikani M, Bellah SM (2017) Synthesis and characterization of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposites. Polym Int 66:1074–1083. https://doi.org/10.1002/pi.5362
38. Castillo LA, Barbosa SE, Capiati NJ (2013) Influence of talc morphology on the mechanical properties of talc filled polypropylene. J Polym Res 20:152. https://doi.org/10.1007/s10965-013-0152-2
39. Han W (2013) Synthesis and properties of networking waterborne polyurethane/silica nanocomposites by addition of poly(ester amine) dendrimer. Polym Compos 34:156. https://doi.org/10.1002/pc.22388
40. Dumas A, Martin F, Le Roux C et al (2013) Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. Phys Chem Miner 40:361. https://doi.org/10.1007/s00269-013-0577-5
41. Romo-Uribe A, Santiago-Santiago K, Zavala-Padilla G, Reyes-Mayer A, Calixto-Rodriguez M, Arcos-Casarrubias JA, Baghdachi J (2016) Waterborne layered silicate/acrylate nanocomposites by in situ emulsion polymerization: thermal and mechanical reinforcement. Prog Org Coat 101:59–70
42. Wu Y, Du Z, Wang H, Cheng X (2016) Preparation of waterborne polyurethane nanocomposite reinforced with halloysite nanotubes for coating applications. J Appl Polym Sci. https://doi.org/10.1002/app.43949
43. Santamaria-Echart A, Ugarte L, García-Astrain C, Arbelaiz A, Corcuera MA, Eceiza A (2016) Cellulose nanocrystals reinforced environmentally-friendly waterborne polyurethane nanocomposites. Carbohydr Polym 151:1203–1209

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Affiliations

Guilherme Dias[1] · Manoela Prado[1] · Christophe Le Roux[4] · Mathilde Poirier[4] · Pierre Micoud[4] · Rosane Ligabue[1,2] · François Martin[4] · Sandra Einloft[1,3]

1 Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Porto Alegre, Brazil

2 School of Science, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Porto Alegre, Brazil

3 School of Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Porto Alegre, Brazil

4 ERT Géomatériaux, GET, Université de Toulouse, CNRS, IRD, UPS, Toulouse, France

View publication stats

ANNEXE 13

Journal of Applied Polymer Science

Analyzing the influence of different synthetic talcs in waterborne polyurethane nanocomposites obtainment

Guilherme Dias,[1] Manoela Prado,[1] Christophe Le Roux,[2] Mathilde Poirier,[2] Pierre Micoud,[2] Rosane Ligabue,[1,3] François Martin,[2] Sandra Einloft[1,3]

[1]Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, Brazil

[2]ERT 1074 géomatériaux, GET UMR 5563 CNRS, Université de Toulouse, Toulouse, France

[3]Faculdade de Química (FAQUI), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, Brazil

Correspondence to: S. Einloft (E-mail: einloft@pucrs.br)

ABSTRACT: Waterborne polyurethane (WPU) nanocomposites were produced utilizing synthetic talc in gel form in order to improve its physical–chemical properties. Synthetic talc manufactured in nano-gel form are interesting because their interaction with water occurs through hydrogen bonding favoring fillers dispersion within the WPU matrix. WPUs are environmental friendly materials because no organic solvents are used in its production. The nanocomposites obtained with the three synthetic talc nano-gel fillers presented a good dispersion even when higher amounts of fillers were added, as seen by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, field emission scanning electron microscopy, and atomic force microscopy analyses. The addition of synthetic talcs improved WPU nanocomposites mechanical properties. Storage and loss modulus results proved fillers incorporation into the WPU matrix corroborating with Fourier transform infrared spectroscopy results. Results demonstrated that synthetic talcs in nano-gel form are interesting to obtain WPU nanocomposites with superior mechanical properties. © 2017 Wiley Periodicals, Inc. J. Appl. Polym. Sci. **2018**, *135*, 46107.

KEYWORDS: mechanical properties; nanoparticles; nanowires; nanocrystals; polyurethane

Received 14 August 2017; accepted 23 November 2017
DOI: 10.1002/app.46107

INTRODUCTION

Waterborne polyurethanes (WPU) are known for their wide range of applications such as flexible films, coatings, and medical applications.[1,2] When compared to traditional solvent-based polyurethanes, WPU are environmental friendly materials. The use of water as solvent attend to environmental requirements limiting the quantity of volatile organic components released to the environment.[2,3] Nevertheless, WPU have some disadvantages as low thermal–mechanical properties, low adhesion, low drying rate, and so on.[2,4,5] The incorporation of inorganic particles in the WPU matrix is a solution to improve its physical–chemical properties.[5,6] Organic–inorganic nanocomposites have been widely discussed,[7] improvements promoted by nanofillers are frequently associated to their concentration, shape, size, degree of aggregation, surface area, degree of dispersion, and the interaction between nanofiller/polymer.[8] Dispersed nanofillers improve physical/chemical properties of nanocomposites such as mechanical strength, conductivity, thermal stability, and optical properties.[9] Literature describes that different fillers have been introduced into WPU such as silver nanoparticles,[1,17] halloysite nanotubes,[2] metallic oxides,[4,9,10,13] graphene,[5] silica,[6,15] nanoclays,[7,8,11,12,18,19] nano-Fe_3O_4,[14] and cellulose nanocrystals.[16] Talc is also a good alternative due to its low cost and availability. Natural talc presents some disadvantages namely mineralogical and crystallochemical impurities, hydrophobicity, and the impossibility of being ground to nano-sizes.[20–22] Synthetic talc can be produced in a form of a hydrophilic nano-gel suspension since it presents numerous edges (Si—O and Mg—O) and OH groups forming hydrogen bonds and polar interaction with water.[23] The filler in a gel form improves its dispersion within WPU matrix.[23] The usage of synthetic talc as nanofillers has been reported to obtain new materials such as solvent-borne polyurethanes,[22,24–26] polypropylene (PP), and polyamide 6 (PA6) nanocomposites,[21] PP/PA6 blends,[27] and also WPU.[28] The main objective of this work is to obtain and characterize new WPU/synthetic talcs nanocomposites produced by physical mixture. Three synthetic nano-gel talcs were used as fillers aiming to compare the talc syntheses conditions effects with the WPU matrix properties.

Additional Supporting Information may be found in the online version of this article.

© 2017 Wiley Periodicals, Inc.

EXPERIMENTAL

Synthetic Talc Syntheses

Synthetic talcs were prepared as described in literature.[20,29] D43001 10,4% dry extract (synthetic talc heated at 300 °C for 1 h), D43006 8.7% dry extract (synthetic talc heated at 300 °C for 6 h) and Prototalc (PT) (Mg100, 25 °C for 30 min) 16.4% dry extract, all samples were used in gel form without any functionalization.

Materials

To synthesize WPU, isophorone diisocyanate (IPDI, for synthesis, Bayer, Germany), polyester diol ($M_n = 1000$ g/mol) and 2,2-bis(hydromethyl) propionic acid (DMPA, 99%, Perstorp, Sweden) were used. Dibutyl tin dilaurate [DBTDL Miracema-Nuodex Ind., Brazil (0.1% w/w)] was used as catalyst. The NCO/OH molar ratio of 1.7 was utilized. DMPA carboxylic acid was neutralized with trimethylamine (J.T Baker, Center Valley, Pennsylvania, USA). The free NCO content was measured by titration with *n*-dibutylamine (Bayer, Leverkusen, Germany) and hydrazine (Merck, Kenilworth, New Jersey, USA) was used as chain extender.

WPU Nanocomposites Syntheses

The WPU syntheses were performed in a glass reactor utilizing the following reagents: IPDI, a polyester diol ($M_n = 1000$ g/mol) and DMPA (NCO/OH molar ratio of 1.7:5% w/w of DMPA in relation to the prepolymer solids content). The NCO terminated prepolymer reaction was carried out under constant mechanical stirring and inert atmosphere (N_2) at 80 °C for 1 h. To quantify the residual free isocyanate content, titrations were performed with *n*-dibutylamine based on the ASTM 2572 standard technique. Then, to neutralize the acid groups from DMPA, molar equivalent of trimethylamine was added to the reactor and stirred for 30 min at 50 °C. Lastly, a mixture of the previously neutralized prepolymer and hydrazine (chain extender in amount equivalent to the residual free NCO content) was poured in water and kept under mild agitation (200 rpm) at room temperature for 30 min. After that, synthetic talc filler were mixed with pristine WPU under mild agitation for 30 min, regarding the total mass of non-volatile, to form the WPU/nanocomposites. Filler contents were of 1, 3, 5, and 10% w/w. The average solids content for the WPU and WPU nanocomposites was 33% w/w.

Characterization Methods

WPU nanocomposites and neat WPU characterizations were performed using dried films, samples of these films were analyzed by: nitrogen adsorption–desorption isotherms determined at 77 K, using a volumetric method, with a Quantachrome Autosorb-1 apparatus (GET laboratory, University of Toulouse). The isotherms were recorded in the 0.05–0.3 relative pressure range and high purity nitrogen was used. Samples were outgassed for 15 h at 120 °C under vacuum before analysis. Surface areas were calculated using a Brunauer–Emmett–Teller (BET) method[30]; Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, PerkinElmer, spectrometer model Spectrum100) from film samples in transmission mode in the range 4000–650 cm^{-1}, was used to ascertain the structural properties of the fillers and nanocomposites; X-ray diffraction (Shimadzu XRD-7000) patterns were recorded with CuKα Bragg–Brentano geometry θ–θ radiations, between 5 and 80° with a step size of 0.02°, current of 40 kV and voltage of 30 mA; transmission electron microscopy (TEM, Tecnai G2 T20 FEI) was used to determine morphology and the degree of dispersion of nanocomposites. The samples were cryomicrotomed and analyzed at 200 KV; differential scanning calorimetry (DSC equipment, Q20 model, TA Instruments) was used to determine the glass transition temperature (T_g) from −90 to 200 °C, with a heating rate of 10 °C/min under an inert atmosphere of nitrogen, from the heat second cycle; Thermogravimetric analysis (SDT equipment, Q600 model, TA Instruments) was carried out with a heating rate of 20 °C/min, from an ambient temperature to 800 °C under nitrogen atmosphere; mechanical tests were performed in triplicate according to ASTM D822 standard technique (DMTA equipment, Q800 model, TA Instruments) for determination of Young's modulus and stress × strain tests. The field emission scanning electron microscopy (FESEM, FEI Inspect F50) analyses were performed in secondary electrons (SE) mode and used for assessment of fillers distribution in the polymer matrix. Atomic force microscopy (AFM) was used to collect roughness data of the WPU and its nanocomposites. The analyses were performed in tapping mode to construct phase/height contrast images at different locations on the top surface of the samples using a Bruker Dimension Icon PT equipped with a TAP150A probe (Bruker, resonance frequency of 150 kHz and 5 N/m^{-1} spring constant). The equipment was calibrated prior to samples measurements. The scanned area of images was 5 × 5 μm^2 with a resolution of 512 frames per area.

RESULTS AND DISCUSSION

BET Analysis

BET tests were performed aiming to compare the influence of different hydrothermal treatments in surface area of synthesized nano-gel talcs. Literature described that specific surface area decreases as synthesis time increased, consequently decreasing the hydroxyl group number on layers edges.[20] D43006 (300 °C; 6 h) and D43001 (300 °C; 1 h) presented specific surface area of 130 and 222 $m^2 g^{-1}$, respectively. Yet, the prototalc (25 °C; 30 min) presented a specific surface area of 214 $m^2 g^{-1}$. This results evidenced that the specific surface area values for synthetic talcs are much higher than for natural talc (20 $m^2 g^{-1}$).[21,29] The possibility of obtaining synthetic fillers with distinct specific surface area offers a platform of possibilities to promote desired changes in physical–chemical properties of WPU nanocomposites adapting it for different applications in coatings or films industry.

FTIR Analysis

Figure 1(A–C) shows the results of FTIR analyses for synthetic nano-gel talcs, WPU nanocomposites with 10% w/w of synthetic talcs and neat WPU. In synthetic talc spectra, the band around 700–600 cm^{-1} is related to the free OH of the talc structure[22,31] and the characteristic band around 1000–900 cm^{-1} is attributed to Si—O and Si—O—Si bond[28,31,32] as can be seen in Figure 1(A.c), (B.c), and (C.c). For neat WPU and nanocomposites [Figure (1A.a–c, B.a–c, and C.a–c)] the bands in regions of 3500–3400 cm^{-1} are attributed to urethane linkage N—H. This spectrum region is affected by polymer/filler interaction [Figure 1(D.a–c, E.a–c, and F.a–c)]. The bonded NH

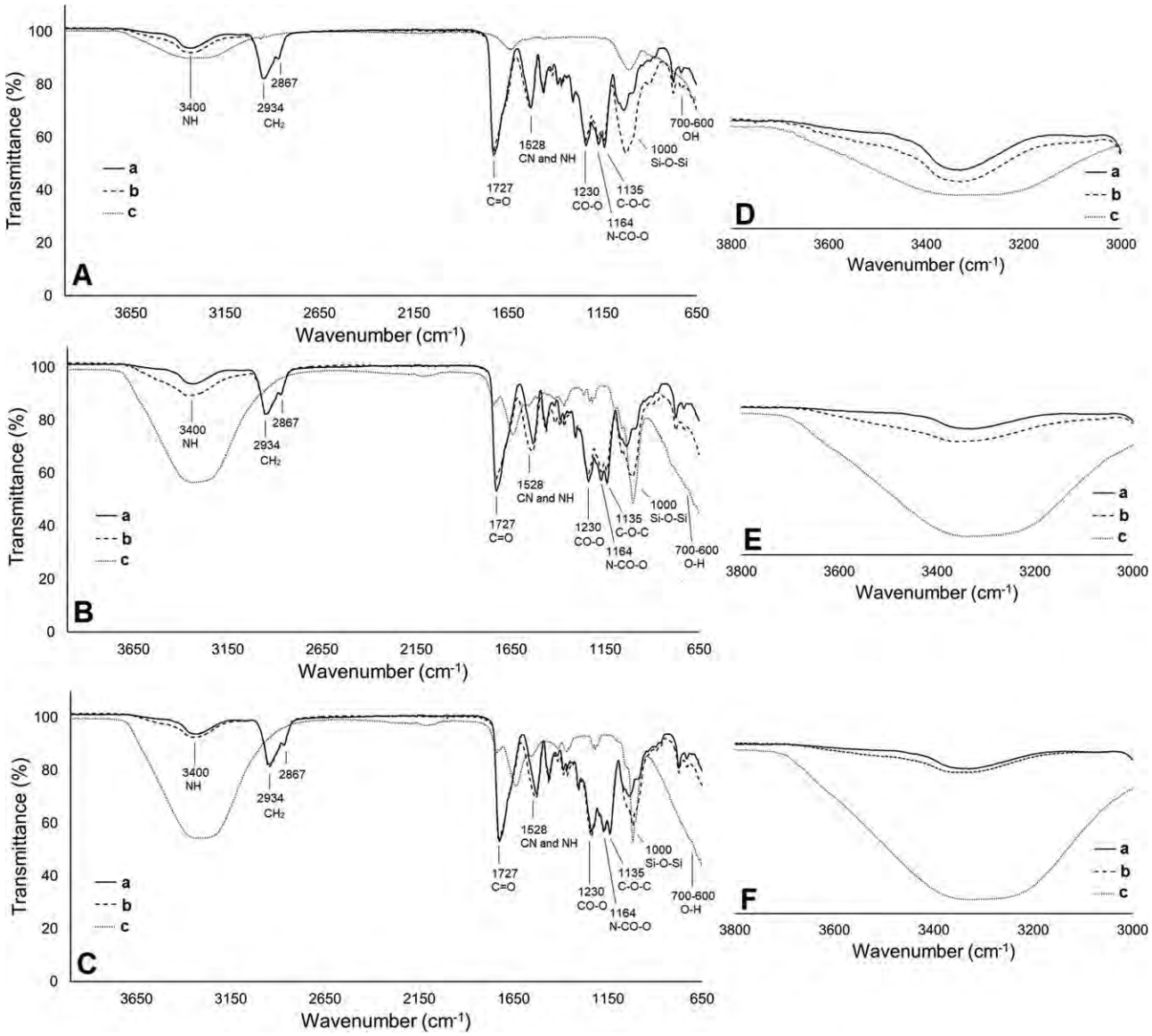


Figure 1. FTIR overlays (A) (a) WPU, (b) WPU/PT 10%, (c) Prototalc (PT). (B) (a) WPU, (b) WPU/D43001 10%, (c) D43001. (C) (a) WPU, (b) WPU/D43006 10%, (c) D43006 and FTIR overlays around 3400 cm^{-1}. (D) (a) WPU, (b) WPU/PT 10%, (c) Prototalc (PT). (E) (a) WPU, (b) WPU/D43001 10%, (c) D43001. (F) (a) WPU, (b) WPU/D43006 10%, (c) D43006.

stretching vibration exhibited a strong absorption peak at ~3400 cm^{-1} due to hydrogen bonding while the free N—H stretching vibration appears at ~3500 cm^{-1}.[33] One can observe from Figure 1(D.a–c, E.a–c, and F.a–c) that with the increasing of synthetic talc concentration the N—H bands shifted to the free N—H region indicating hydrogen bonding between WPU/fillers.[34] The bands in 2934 and 2867 cm^{-1} are associated to different vibrational modes of CH_2 group of polymeric chain. The band in 1727 cm^{-1} is characteristic of C═O of urethane bond. The region in 1528 cm^{-1} is related to CN and NH of the urethane bonds. The CO—O group appears in the region of 1230 cm^{-1}. In 1164 and 1135 cm^{-1} appears the bands associated to N—CO—O and C—O—C groups.[22,24–26,28] It can be highlighted that with the increasing of fillers amount into the matrix the characteristic band around 1000 cm^{-1} attributed to Si—O—Si bonds becomes more prominent, proving fillers incorporation into WPU matrix. Previous works demonstrated similar results.[22,24–26,28]

TEM–XRD Structure Analysis

TEM analyses evidenced the nanoscale dispersion of fillers for WPU nanocomposites as presented in Figure 2. The dark entities that appears in the brighter background of the matrix represent synthetic talc layers; some individual layers appears even at higher fillers content evidencing that some synthetic talc layers are "exfoliated" and some points of agglomeration are presented.[19] Cross-section TEM micrographs (Figure 2) of the WPU nanocomposites demonstrates that talc layers were parallel to the surface of the films and well dispersed in WPU matrix.[35] The different processes used to manufacture the synthetic nanogel talcs modified its structures and influenced fillers distribution into the WPU matrix.

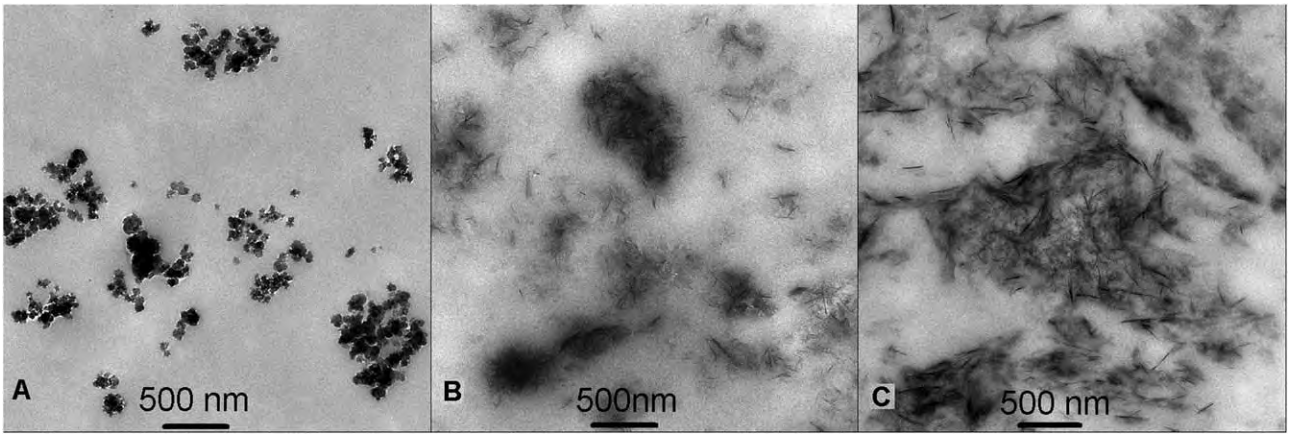


Figure 2. TEM micrographs, magnification of 13,500× (a) WPU/PT 10%, (b) WPU/D43001 10%, and (c) WPU/D43006 10%.

Figure 3 presents crystalline structures of fillers, pristine WPU and its nanocomposites. Fillers characteristic XRD diffraction peaks associated with natural talc are observed, but for synthetic talcs these diffraction peaks are broader and less intense. This behavior indicates that synthetic talc layers are smaller than for natural talc.[20,21] The augmentation in the diffraction peak at 2θ ≅ 9° is noticed as the quantity of filler content increases indicating fillers intercalation between WPU chains.[36,37] For neat WPU, a broad diffraction halo related with WPU amorphous phase is seen close 2θ = 20°.[38] All the nanocomposites presented the same amorphous nature of neat WPU, but it can be noticed that as synthetic talc content increases, the intensities of diffraction peaks increased as well, indicating that synthetic talc in nanocomposites tended to self-aggregate with an increase in fillers content.[39,40]

Mechanical Properties

Table I presents stress/strain properties of neat WPU and WPU nanocomposites. With a higher content of synthetic talc, Young Modulus, stress, and strain values increased. The nanocomposites do not break at the tests conditions. Hydrogen bonding interaction among fillers/WPU matrix, as evidenced in FTIR section, can be responsible for this behavior.[41] Unlike the others samples the WPU nanocomposite with 3% w/w of synthetic talc D43001 as filler achieved higher values of Young Modulus and stress/strain when compared to 5 and 10% w/w (Figure S1). This improvement in mechanical properties in lower filler concentration can be somehow associated to a good filler dispersion due to filler–polymer interaction alternatively to filler–filler interaction with the increase in fillers content.[22,24] Furthermore, layered silicates as synthetic talcs can improve the elongation at break of the nanomaterials, as reported for WPU/clay nanocomposites by Kuan *et al.*,[35] corroborating with strain results for WPU nanocomposites obtained with synthetic talcs D43001 and D43006. These results corroborate with TEM results and reinforce the fact that dispersion affects nanocomposites mechanical properties.[24]

The storage modulus, loss modulus and tan δ of the WPU nanocomposites films with different synthetic talcs and neat WPU as a function of temperature are shown in Figure 4. The

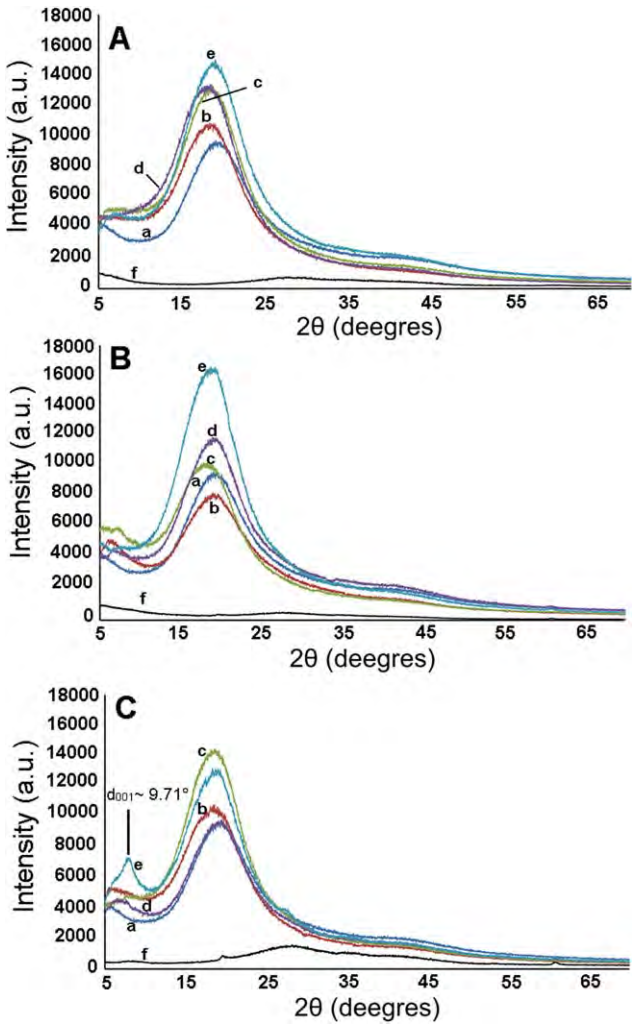


Figure 3. XRD diffractograms. (A) (a) WPU, (b) WPU/PT 1%, (c) WPU/PT 3%, (d) WPU/PT 5%, (e) WPU/PT 10%, and (f) Prototalc (PT). (B) (a) WPU, (b) WPU/D43001 1%, (c) WPU/D43001 3%, (d) WPU/D43001 5%, (e) WPU/D43001 10%, and (f) D43001. (C) (a) WPU, (b) WPU/D43006 1%, (c) WPU/D43006 3%, (d) WPU/D43006 5%, (e) WPU/D43006 10%, and (f) D43006. [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

Table I. Mechanical Properties of the Nanocomposites and Neat WPU

Sample	Young modulus (MPa)	Stress (MPa)	Strain (%)
WPU	58 ± 0.9	10 ± 0.6	137 ± 12.6
WPU/PT 1%	44 ± 0.5	7 ± 0.2	126 ± 4.8
WPU/PT 3%	57 ± 1.5	9.5 ± 0.1	128 ± 3.8
WPU/PT 5%	58 ± 0.9	10 ± 0.6	137 ± 12.6
WPU/PT 10%	126 ± 12.1	13 ± 2.5	128 ± 18.9
WPU/D43001 1%	91 ± 7	11 ± 0.6	144 ± 6.4
WPU/D43001 3%	138 ± 9.6	16 ± 1.6	146 ± 3.3
WPU/D43001 5%	93 ± 6.5	12 ± 0.2	150 ± 0.5
WPU/D43001 10%	73 ± 1.1	10 ± 0.2	134 ± 8
WPU/D43006 1%	89 ± 3.8	10 ± 0.8	139 ± 17.9
WPU/D43006 3%	89 ± 1.7	10 ± 0.2	138 ± 18.7
WPU/D43006 5%	105 ± 16.7	11 ± 0.8	142 ± 14.3
WPU/D43006 10%	109 ± 11.9	9 ± 1.1	154 ± 10.6

Table II. TGA and DSC Analyses Results for Pristine WPU and its Nanocomposites

Samples	T_{onset} (°C)	$T_{peakmax}$ (°C)	$T_{g\text{-}DSC}$ (°C)
WPU	325	348	−33.0
WPU/PT 1%	332	350	−33.7
WPU/PT 3%	325	347	−34.6
WPU/PT 5%	325	344	−33.5
WPU/PT 10%	323	339	−34.1
WPU/D43001 1%	324	344	−32.9
WPU/D43001 3%	318	340	−33.2
WPU/D43001 5%	309	338	−33.0
WPU/D4300110%	305	329	−33.7
WPU/D43006 1%	328	352	−32.1
WPU/D43006 3%	314	337	−33.9
WPU/D43006 5%	311	340	−32.8
WPU/D4300610%	307	330	−34.0

value of the storage modulus [Figure 4 (A,D,G)] of the nanocomposites films increased significantly upon filler addition as compared to the neat WPU proving fillers incorporation into the WPU matrix and a strong interaction between filler/polymer,[42] comparing neat WPU (1020 MPa), WPU/PT 10% (2892 MPa), WPU/D43001 10% (4560 MPa), and WPU/D43006 10% (3930 MPa). The nanocomposites capability to maintain higher modulus values even at temperatures above T_g is an advantage, dos Santos *et al.*[28] noticed the same behavior for WPU/Fe_3O_4-synthetic talc composites. T_g was provided by the tan δ maximum values.[43] Tan δ curves [Figure 4(C,F,I)] intensity tended to decrease with D43001 and D43006 fillers addition, probably because synthetic talcs fillers restricted the mobility of the WPU chains.[44] From the loss modulus curves [Figure 4-(B,E,H)], a transition peak can be noticed and the temperature at the peak is assigned as the T_g of the soft segments of WPU matrix.[45] The

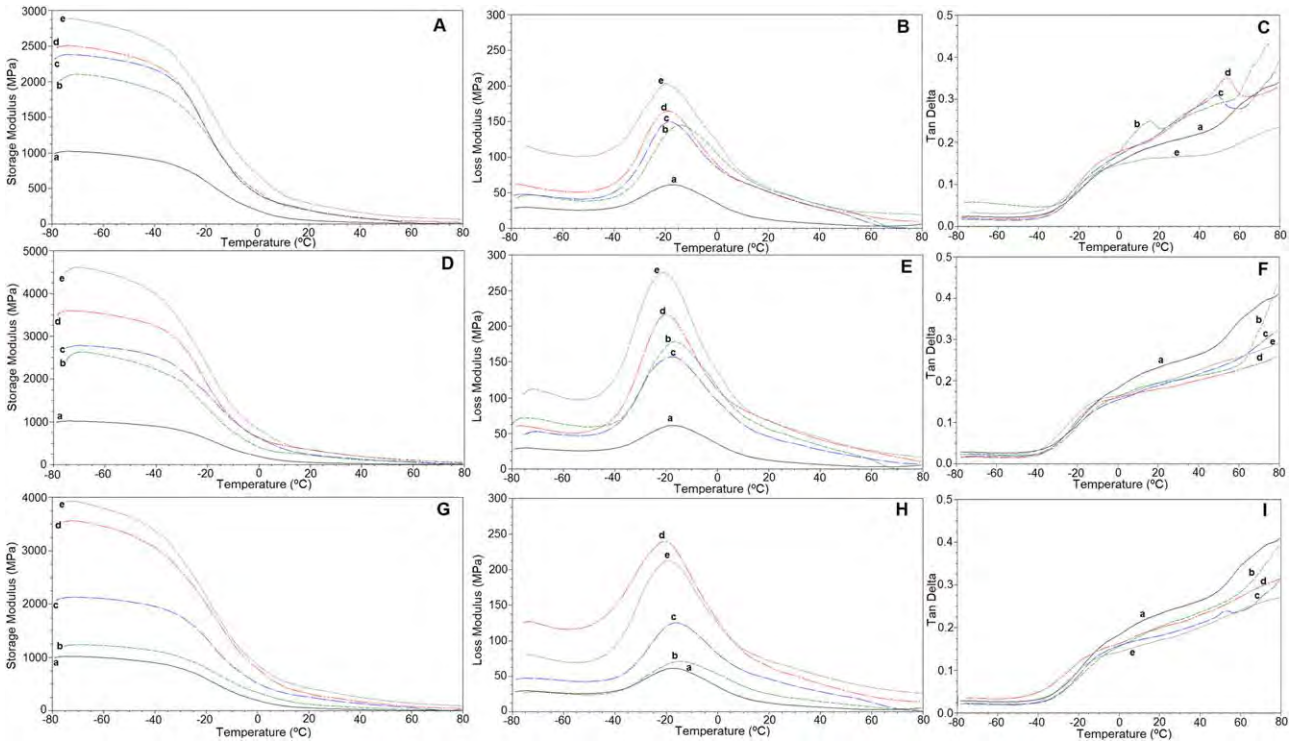


Figure 4. Storage modulus, loss modulus, and tan delta of the nanocomposites and neat WPU films. (A–C) (a) WPU, (b) WPU/PT 1%, (c) WPU/PT 3%, (d) WPU/PT 5%, and (e) WPU/PT 10%. (D–F) (a) WPU, (b) WPU/D43001 1%, (c) WPU/D43001 3%, (d) WPU/D43001 5%, and (e) WPU/D43001 10%. (G–I) (a) WPU, (b) WPU/D43006 1%, (c) WPU/D43006 3%, (d) WPU/D43006 5%, and (e) WPU/D43006 10%. [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

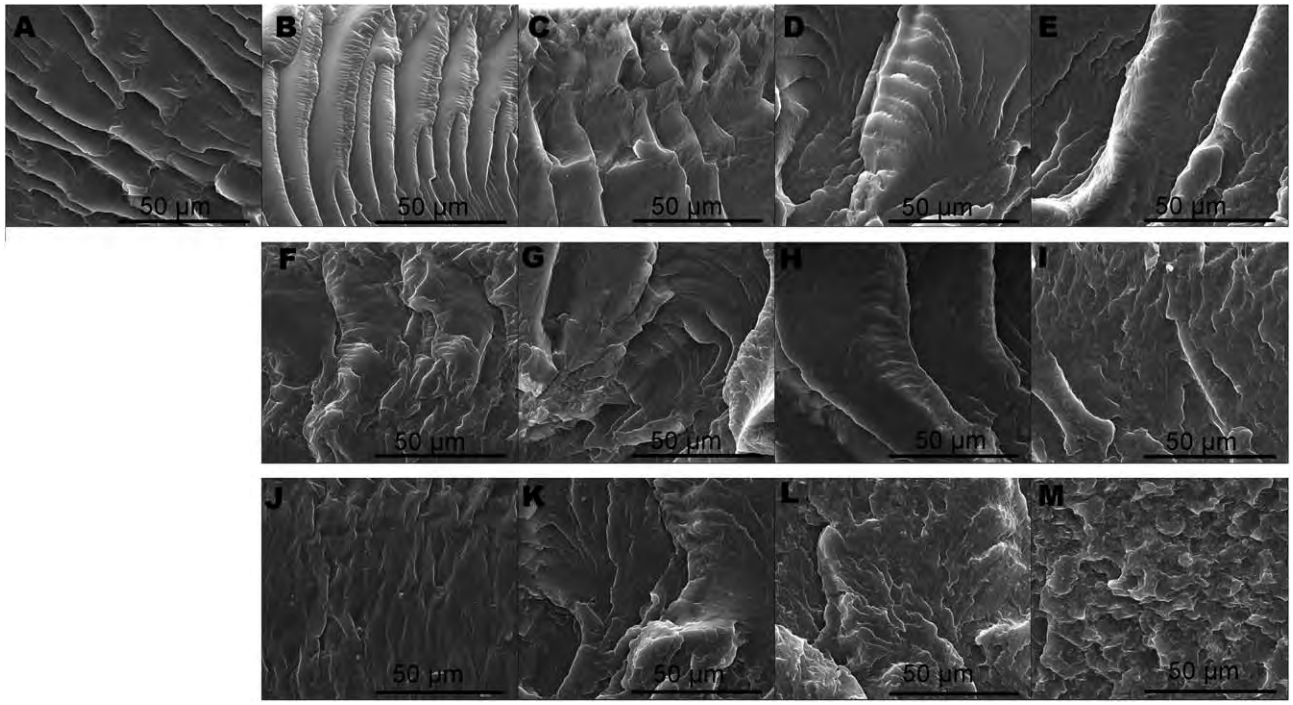


Figure 5. Micrographs from cryogenically fractures of the materials at magnification of 3000×, mode SE, (a) WPU, (b) WPU/PT 1%, (c) WPU/PT 3%, (d) WPU/PT 5%, (e) WPU/PT 10%, (f) WPU/D43001 1%, (g) WPU/D43001 3%, (h) WPU/D43001 5%, (i) WPU/D43001 10%, (j) WPU/D43006 1%, (k) WPU/D43006 3%, (l) WPU/D43006 5%, and (m) WPU/D43006 10%.

loss modulus and T_g augmentation (neat WPU: 61.2 MPa at −17.3 °C; WPU/PT10%: 203.3 MPa at −20.2 °C; WPU/D43001 10%: 275.1 MPa at −20.8 °C; and WPU/D43006 10%: 211.5 MPa at −19.9 °C) are related with the incorporation of the fillers into the polymeric matrix which is attributed to the confinement of the intercalated polymer chains into the fillers layers, which corroborates with XRD and TEM results. Moreover, the enlargement in the T_g peak can be related to the

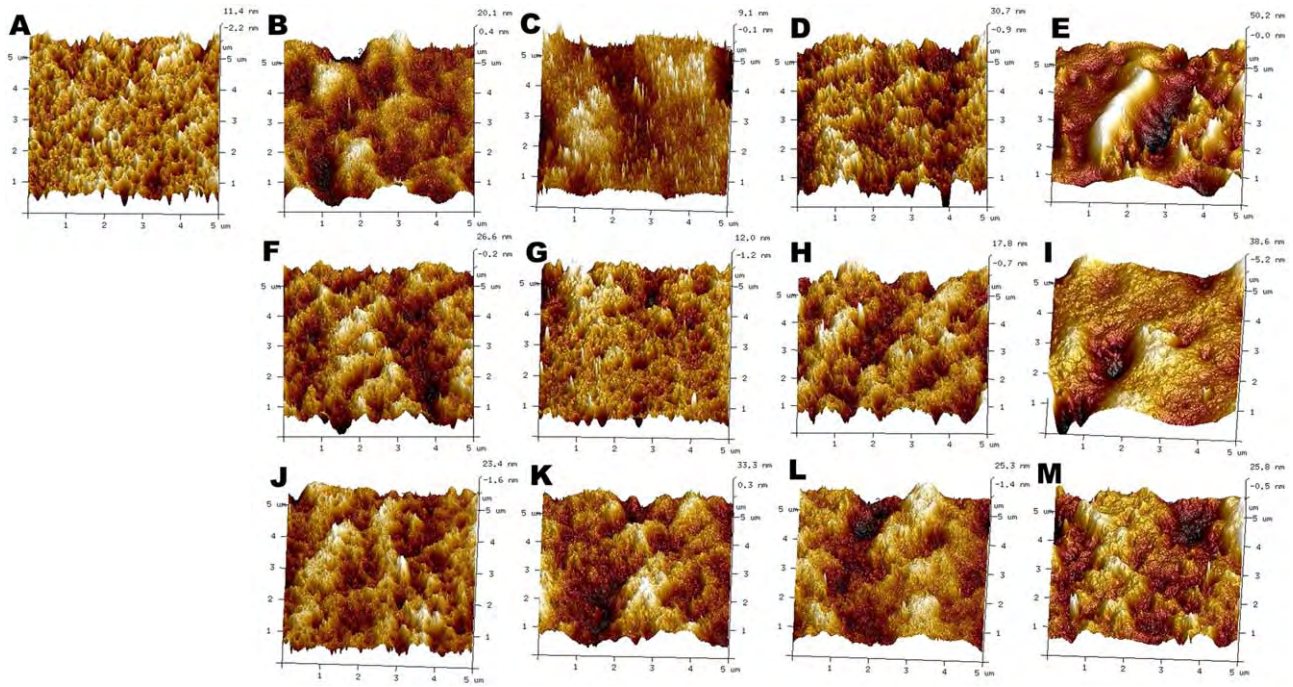


Figure 6. AFM images (height). (a) WPU, (b) WPU/PT 1%, (c) WPU/PT 3%, (d) WPU/PT 5%, (e) WPU/PT 10%, (f) WPU/D43001 1%, (g) WPU/D43001 3%, (h) WPU/D43001 5%, (i) WPU/D43001 10%, (j) WPU/D43006 1%, (k) WPU/D43006 3%, (l) WPU/D43006 5%, and (m) WPU/D43006 10%. [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

Table III. AFM Results: Average Roughness (R_a), Root Mean Square Roughness (R_q), and Maximum Height Roughness (R_{max}) of Neat WPU and its Nanocomposites

Sample	R_a (nm)	R_q (nm)	R_{max} (nm)
WPU	2.3	3.2	38.3
WPU/PT 1%	4.3	5.4	42.4
WPU/PT 3%	5.6	7.0	57.1
WPU/PT 5%	7.5	9.4	94.6
WPU/PT 10%	11.9	16.0	98.3
WPU/D43001 1%	6.5	8.1	53.9
WPU/D43001 3%	6.2	7.8	70.5
WPU/D43001 5%	6.4	8.6	195.0
WPU/D43001 10%	8.0	11.8	176.0
WPU/D43006 1%	5.5	6.9	54.7
WPU/D43006 3%	7.5	9.5	75.1
WPU/D43006 5%	6.2	7.8	51.4
WPU/D43006 10%	5.9	7.5	71.9

motion of the polymer chains at the polymer-filler matrix interface.

Thermal Properties (TGA–DSC)

Table II and Figure S2 presents thermogravimetric analysis values and DSC analyses results for neat WPU and nanocomposites films. It can be highlighted that the first stage of initial weight loss is related to the removal of residual water (Figure S2).[46] Two-step weight loss was observed for all samples, thermal decomposition temperature range in first step was between 305 and 325 °C and thermal decomposition temperature range in second step was between 390 and 420 °C, associated to the earlier decomposition of the hard segment and the later decomposition of the soft segment, respectively.[7,14] It could be observed that initial degradation temperature of the nanocomposites decreased with the addition of synthetic talcs, this result indicates that nanocomposites decompose at lower temperatures than neat WPU matrix; same results were described for WPU/ZnO composites.[47] The available hydroxyl groups located at fillers layers edges interaction with the WPU hard segments can result in a deleterious effect on the nanocomposites thermal stability, breaking urethane and urea bonds of the hard segments as described for WPU/halloysite nanotubes nanocomposites.[2] DSC analyses showed no significant changes on the glass transition temperature (T_g) with values varying from −33 to −34 °C for the neat WPU and the nanocomposites.

FESEM

Figure 5 shows the FESEM micrographs of the neat WPU and WPU nanocomposites having 1, 3, 5, and 10% w/w of synthetic talc fillers. All samples showed deeper and longer cracks because of brittle fractures in the liquid nitrogen but, compared with neat WPU [Figure 5(a)], WPU nanocomposites [Figure 5(b–m)] samples presented rougher fractured surfaces.[2] A homogeneous distribution of the fillers into the polymeric matrix was observed without agglomeration points in all nanocomposites, implying that the miscibility between the synthetic talcs and the polymer matrix is good. Uniform distribution of the fillers in the WPU matrix played an important role in improving the mechanical performance of the resulting nanocomposite films as discussed.[7,14]

AFM

Figure 6 shows the three-dimensional height AFM topographic images and Table III shows the average roughness (R_a), root mean square roughness (R_q), and maximum height roughness (R_{max}) for neat WPU and its nanocomposites measured by AFM in tapping mode. In WPU matrix, dark regions are associated with amorphous domains (soft segments) and bright regions are associated with crystalline domains (hard segments).[16] The results of R_a, R_q, and R_{max} demonstrates that with fillers addition the surface roughness of the nanocomposites increased, indicating the fillers influence on the surface morphology of the systems. As seen in Figure 6, with the addition of fillers on the nanocomposites the rugged domains come more prominent evidencing the interactions between filler/polymer probably by hydrogen bonding among fillers and hard segments of the WPU.[6,11] This interactions corroborates the mechanical properties improvements in nanocomposites once compared to pristine WPU.

CONCLUSIONS

WPU nanocomposites were prepared by physical mixture in order to obtain new environmental friendly materials with superior mechanical properties. Synthetic talcs specific surface area influenced the final WPU nanocomposites properties. XRD, TEM, FESEM, and AFM analyses indicated that synthetic talc fillers are well dispersed into the polymer matrix. Storage modulus and loss modulus improvement proved the good fillers incorporation into the WPU matrix. The compatibility of synthetic talcs in nano-gel form with WPU is related to the interaction with water occurring through hydrogen bonding. This interactions favor fillers dispersion within the WPU matrix. Yet, the distinct fillers synthesis conditions resulting in different specific surface areas provides an interesting platform to obtain WPU nanocomposites with a range of possible mechanical and thermal properties. These newly developed synthetic talc-WPU system can found potential application niches in coatings and flexible films industry.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank CAPES and CNPq for doctorate, post-doc, and research scholarship.

REFERENCES

1. El-Sayed, A. A.; Salama, M.; Salem, T.; Rehan, M. *Indian J. Sci. Technol.* **2016**, *9*, DOI: 10.17485/ijst/2016/v9i17/87216.
2. Wu, Y.; Du, Z.; Wang, H.; Cheng, X. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, DOI: 10.1002/app.43949.
3. Wang, H.; Zhou, Y.; He, M.; Dai, Z. *Colloid Polym. Sci.* **2015**, *293*, 875.
4. Gao, X.; Zhu, Y.; Zhou, S.; Gao, W.; Wang, Z.; Zhou, B. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, *377*, 312.
5. Kim, Y. J.; Kim, B. K. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292*, 51.

6. Han, Y.; Chen, Z.; Dong, W.; Xin, Z. *High Perform. Polym.* **2015**, *27*, 824.
7. Peng, L.; Zhou, L.; Li, Y.; Pan, F.; Zhang, S. *Compos. Sci. Technol.* **2011**, *71*, 1280.
8. Romo-Uribe, A.; Santiago-Santiago, K.; Zavala-Padilla, G.; Reyes-Mayer, A.; Calixto-Rodriguez, M.; Arcos-Casarrubias, J. A.; Baghdachi, J. *Prog. Org. Coat.* **2016**, *101*, 59.
9. Christopher, G.; Kulandainathan, M. A.; Harichandran, G. *J. Coat. Technol. Res.* **2015**, *12*, 657.
10. Soares, R. R.; Carone, C.; Einloft, S.; Ligabue, R.; Monteiro, W. F. *Polym. Bull.* **2014**, *71*, 829.
11. Kuan, H. C.; Chuang, W. P.; Ma, C. C. M.; Chiang, C. L.; Wu, H. L. *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 179.
12. Ayres, E.; Oréfice, R. L. *Polím.: Ciên. Tecnol.* **2007**, *17*, 339.
13. Wu, D. M.; Qiu, F. X.; Xu, H. P.; Yang, D. Y. *Plast. Rubber Compos.* **2011**, *40*, 449.
14. Zhang, S.; Li, Y.; Peng, L.; Li, Q.; Chen, S.; Hou, K. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2013**, *55*, 94.
15. Heck, C. A.; dos Santos, J. H. Z.; Wolf, C. R. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2015**, *58*, 13.
16. Santamaria-Echart, A.; Ugarte, L.; García-Astrain, C.; Arbelaiz, A.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *151*, 1203.
17. Hsu, S. H.; Tseng, H. J.; Lin, Y. C. *Biomaterials* **2010**, *31*, 6796.
18. Barboza, E. M.; Delpech, M. C.; Garcia, M. E. F.; Pimenta, F. D. *Polymer* **2014**, *24*, 94.
19. Stratigaki, M.; Choudalakis, G.; Gotsis, A. D. *J. Coat. Technol. Res.* **2014**, *11*, 899.
20. Dumas, A.; Martin, F.; Le Roux, C.; Micoud, P.; Petit, S.; Ferrage, E.; Brendlé, J.; Grauby, O.; Greenhill-Hooper, M. *Phys. Chem. Miner.* **2013**, *40*, 361.
21. Yousfi, M.; Livi, S.; Dumas, A.; Le Roux, C.; Crépin-Leblond, J.; Greenhill-Hooper, M.; Duchet-Rumeau, J. *J. Colloid Inter. Sci.* **2013**, *403*, 29.
22. dos Santos, L. M.; Ligabue, R.; Dumas, A.; Le Roux, C.; Micoud, P.; Meunier, J. F.; Martin, F.; Einloft, S. *Eur. Polym. J.* **2015**, *69*, 38.
23. Dumas, A.; Claverie, M.; Slostowski, C.; Aubert, G.; Careme, C.; Le Roux, C.; Micoud, P.; Martin, F.; Aymonier, C. *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10022.
24. Prado, M. A.; Dias, G.; Carone, C.; Ligabue, R.; Dumas, A.; Le Roux, C.; Micoud, P.; Martin, F.; Einloft, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, DOI: 10.1002/app.41854.
25. Dias, G.; Prado, M. A.; Carone, C.; Ligabue, R.; Dumas, A.; Martin, F. L.; Roux, C.; Micoud, P.; Einloft, S. *Polym. Bull.* **2015**, *72*, 2991.
26. Dias, G.; Prado, M.; Carone, C.; Ligabue, R.; Dumas, A. L.; Roux, C.; Micoud, P.; Martin, F.; Einloft, S. *Macromol. Sympos.* **2016**, *367*, 136.
27. Yousfi, M.; Livi, S.; Dumas, A.; Crépin-Leblond, J.; Greenhill-Hooper, M.; Duchet-Rumeau, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, DOI: 10.1002/app.40453.
28. dos Santos, L. M.; Ligabue, R.; Dumas, A. L.; Roux, C.; Micoud, P.; Meunier, J. F.; Martin, F.; Corvo, M.; Almeida, P.; Einloft, S. *Polym. Bull.* **2017**, 1.
29. Dumas, A.; Martin, F.; Ferrage, E.; Micoud, P.; Le Roux, C.; Petit, S. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *85*, 8.
30. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
31. Martin, F.; Micoud, P.; Delmotte, L.; Marichal, C. L.; Dred, R. D.; Parseval, P.; Mari, A.; Fortuné, J. P.; Salvi, S.; Béziat, D.; Grauby, O.; Ferret, J. *Can. Miner.* **1999**, *37*, 997.
32. Zhang, M.; Hui, Q.; Lou, X. J.; Redfern, S. A. T.; Salje, E. K. H.; Tarantino, S. C. *Am. Miner.* **2006**, *91*, 816.
33. Peruzzo, P. J.; Anbinder, P. S.; Pardini, F. M.; Pardini, O. R.; Plivelic, T. S.; Amalvy, J. I. *Mater. Today Commun.* **2016**, *6*, 81.
34. Jena, K. K.; Sahoo, S.; Narayan, R.; Tejraj, M.; Aminabhavic, T. M.; Rajua, K. V. S. N. *Polym. Int.* **2011**, *60*, 1504.
35. Kuan, H. C.; Ma, C. C. M.; Chuang, W. P.; Su, H. Y. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2005**, *43*, 1.
36. Paul, D. R.; Robeson, L. M. *Polymer* **2008**, *49*, 3187.
37. Ray, S. S.; Okamoto, M. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539.
38. Zhang, S.; Jiang, J.; Yang, C.; Chen, M.; Liu, X. *Prog. Org. Coat.* **2011**, *70*, 1.
39. Chen, G.; Wei, M.; Chen, J.; Huang, J.; Dufresne, A.; Chang, P. R. *Polymer* **2008**, *49*, 1860.
40. Chang, P. R.; Ai, F.; Chen, Y.; Dufresne, A.; Huang, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *111*, 619.
41. Han, W. *Polym. Compos.* **2013**, *34*, 156.
42. Rahman, M. M.; Kim, H. D.; Lee, W. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 3697.
43. Lorandi, N. P.; Cioffi, M. O. H.; Ornaghi, H. Jr. *Sci. Cum. Ind.* **2016**, *4*, 48.
44. Fu, H.; Yan, C.; Zhou, W.; Huang, H. *Comp. Sci. Technol.* **2013**, *85*, 65.
45. Cao, X.; Habibi, Y.; Lucia, L. A. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7137.
46. García-Pacios, V.; Costa, V.; Colera, M.; Martín-Martínez, J. M. *Prog. Org. Coat.* **2011**, *71*, 136.
47. Ma, X. Y.; Zhang, W. D. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 1103.

ANNEXE 14

Hybrid Pu/Synthetic Talc/Organic Clay Ternary Nanocomposites: Thermal, Mechanical and Morphological Properties

Guilherme Dias[1], Manoela Prado[1], Rosane Ligabue[1,2], Mathilde Poirier[3], Christophe Le Roux[3], Pierre Micoud[3], François Martin[3] and Sandra Einloft[1,2]

[1]Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). Porto Alegre, Brazil
[2]Faculdade de Química (FAQUI) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). Porto Alegre, Brazil
[3]ERT 1074 géomatériaux – GET UMR 5563 CNRS - Université de Toulouse – Toulouse, France

Received: 20 July 2017, Accepted: 13 October 2017

ABSTRACT

Polyurethane (PU) nanocomposites filled with inorganic particles, aiming at the improvement of mechanical and thermal properties, are well known. Unlike previous work we describe here the combination of two fillers, synthetic talc (silico-metallic mineral particles-SSMMP) with distinct hydrothermal processes (SSMMP 7 h and 24 h) and organically-modified commercial clay (SPR), aiming towards development of new polyurethane ternary nanocomposites by *in situ* polymerisation. Fillers were added 3 wt.% of the mass of pristine polymer, with a ranging of weight proportions (75:25/25:75) of SSMMP and SPR. Results were compared to those for nanocomposites containing pure SSMMP and SPR fillers. Dispersion degrees and filler interactions with the polyurethane matrix were followed by FTIR, XRD, SEM, TEM and AFM techniques. Results showed that the fillers presented a good dispersion and were exfoliated/well dispersed in the polyurethane matrix. Thermal and mechanical properties of nanocomposites were evaluated in comparison to the binary nanocomposites (PU/SSMMP 7 h, PU/SSMMP 24 h and PU/SPR). All nanocomposites presented superior values of Young's modulus to that of pristine PU. Results evidenced that the blend of SSMMP and SPR fillers is an interesting strategy to improve thermal and mechanical properties of nanocomposites.

Keywords: polyurethane; synthetic talc; ternary nanocomposites; organic clay; mechanical properties

1. INTRODUCTION

Polyurethanes are multifunctional polymers whose properties can be easily tailored by changing their molecular structures of 'soft segment' and 'hard segment'. To improve polyurethane properties, a common method is to add inorganic particles to the polymer matrix. The high aspect ratio of reinforcing particles such as talc, mica, silica, clay and calcium carbonate is of great importance to further increase polymers thermo-mechanical properties[1]. The best performance of polymeric nanocomposites is achieved when the silicate layers are well dispersed in the polymer matrix. Depending on the polymer's degree of interaction with the layered silicate mineral particles, hybrids nanocomposites are obtained with structures ranging from intercalated to exfoliated[2–4]. Talc, a layered magnesium silicate mineral with ideal formula $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ is used as filler in composite materials to reduce their production costs, improve their physical and chemical properties, and/or to offer new functionalities[5,6]. Montmorillonite (MMT) is also a layered silicate, but its structure consists of octahedral sheet of alumina sandwiched between two external silica tetrahedrons. The specificity of MMT is due to the presence in the interlayer of hydrated cations. MMT is a swellable clay mineral[7]. Polymer/clay nanocomposites have become important due to their improvements in mechanical strength and stiffness, thermal stability and

*Correspondent author:
E-mail: einloft@pucrs.br

©Smithers Information Ltd., 2018

gas barrier properties[8–10]. Layered silicates have often been described in the literature as fillers due to the availability of clay materials[11]. Natural talc ores consist in a mixture of several minerals, exhibiting some cationic substitutions[12] and consequently are inhomogeneous in chemical structure, crystalline phase and size distribution[13]. Manufacture of synthetic talc with a well-defined chemical composition and high purity, besides the possibility of the crystallinity, particle size and layer thickness control is a viable alternative. For example, by varying by a few tens of degrees the temperature of hydrothermal reaction, the average particle size can vary by several hundreds of nanometres[14,15]. The advantage of polymer nanocomposites is that the improvement in their properties can be achieved with a low percentage of layered silicates[16]. Several matrix polymers have been used to obtain polymer-layered silicate nanocomposites including polyurethane[1–5,7,8,10,16–34], PMMA[9], blends[14,35–40], polypropylene[41–43], polyamides[44], polylactide[45,46], polystyrene[47] and EVA[48]. In previous studies, our group investigated the performance of PU/synthetic talc nanocomposites with different filler percentages. Best results were obtained when a loading of 3 wt.% was used[21–23]. To further improve the performance of nanocomposites, the use of filler mixtures has been described. Alavi et al. produced ternary nanocomposites of PP/talc/nanoclay resulting in materials showing a better filler dispersion and an increase in mechanical properties[49]. Aguilar et al. prepared PP-based nanocomposites with organically modified montmorillonite (oMMT) and different types of $CaCO_3$ via melt blending. The resulting materials presented enhanced dispersion and better mechanical and thermal properties[50]. Kodal et al. investigated the mechanical, thermal and morphological properties of PA6 hybrid composites containing talc and wollastonite[51]. Garmabi et al. produced HDPE/nanoclay/nano $CaCO_3$ nanocomposites evidencing that the co-incorporation of this fillers improved nanocomposites' mechanical properties[52].

In this work, new polyurethane based nanocomposites were obtained by *in situ* polymerisation by mixing synthetic silico-metallic mineral particles produced by different hydrothermal treatments; SSMMP 24 h/205°C (SSMMP 24 h) and SSMMP 7 h/315°C (SSMMP 7 h) and SPR clay in different weight proportions (75:25 and 25:75) of fillers (3 wt.% regarding the mass of pristine polyurethane) were obtained.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

Polycaprolactone diol (PCL) MM: 2000 g/mol by Aldrich, hexamethylene diisocyanate (HDI) by Merck; dibutyltin dilaurate (DBTDL) by Miracema-Nuodex Ind. and methyl ethyl ketone (MEK) by Merck were used as received. Magnesium acetate tetrahydrate $(CH_3COO)_2Mg.4H_2O$), sodium metasilicate pentahydrate ($Na_2SiO_3.5H_2O$), sodium acetate trihydrate ($CH_3COONa.3H_2O$) and acetic acid were used for the syntheses of SSMMP powders (24 h/205°C and 7 h/ 315°C). All reagents were purchased from Aldrich and used without any further purification[6]. Samples were prepared as described elsewhere[53]. Organically modified commercial clay Rheotix SPR was donated by Nokxeller. Fillers were added in a percentage of 3 wt% relative to the pristine polymer without any treatments. Proportions of 75:25/25:75 of synthetic talc and SPR clay respectively, were used.

2.2 Hybrid Nanocomposites Obtained by *in situ* Polymerisation

The dispersion of SSMMP and SPR clay (in the desired proportions) was carried out in ultrasound bath (40 kHz) for 60 min, utilising methyl ethyl ketone as solvent. A glass reactor of 500 mL equipped with five inputs was used to perform the reactions. Mechanical stirring, thermocouple (to maintain the temperature at 40°C), reflux system and an addition funnel were connected to the reaction system. The reaction occurred in one step. Polycaprolactone diol (PCL) MM: 2000 g/mol, hexamethylene diisocyanate (HDI) (molar ratio between PCL and HDI = 1.1:1), DBTDL as catalyst (0.1% regarding the mass of reagents) and methyl ethyl ketone (MEK) as solvent (≅100 mL) as well as the fillers were added to the reactor. First, PCL was heated to melt with MEK. After that, a mixture of SSMMP/SPR (in the desired proportions) and the catalyst (DBTDL) were placed in the reactor. HDI was placed slowly, at the end of its addition the reaction started and was kept under reflux for 2 h and 30 min in an inert atmosphere (N_2). Lastly, films with ≅ 0.1 mm of thickness were produced by casting and dried at room temperature.

2.3 Testing and Characterisation

2.3.1 X-ray Diffraction (XRD)

Fillers in a form of powder and hybrid nanocomposites in the form of films were analysed by X-ray diffraction (XRD) recorded on a Shimadzu XRD-7000 diffractometer with CuKα Bragg-Brentano geometry θ-θ radiations, between 5 and 80 degrees with a step size of 0.02 degrees, current of 40 kV and voltage of 30 mA.

2.3.2 Transmission Electron Microscopy (TEM)

Transmission electron microscopy (TEM) was used to determine the morphology and dispersion

degree of hybrid nanocomposites. Samples of the hybrid nanocomposites in the form of films were cryomicrotomed and samples of the fillers were dispersed in water to obtain TEM images, utilising the equipment Tecnai G2 T20 FEI operating at 200 kV.

2.3.3 Fourier Transfer-infrared (FTIR) Spectroscopy

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-Perkin Elmer FTIR spectrometer model Spectrum 100) was used to reveal the structural properties of fillers (powders) and hybrid nanocomposites (films), scanned from 650–4000 cm^{-1} utilising a UATR accessory.

2.3.4 Thermogravimetric Analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis were performed to ascertain the thermal decomposition of pristine PU and hybrid nanocomposites in a SDT equipment (TA Instruments Model Q600), tests were carried out in a temperature range from 25°C to 800°C with a heating rate of 20°C min^{-1} under constant N_2 flow, utilising pristine PU and hybrid nanocomposites films and performed in triplicate.

2.3.5 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Melting temperature (Tm) and crystallisation temperature (Tc) of pristine PU and hybrid nanocomposites films were obtained by Differential Scanning Calorimetry (DSC) (TA Instruments model Q20 equipment). The tests were carried out under N_2 in a temperature range from −90°C to 200°C with a heating/cooling rate of 10°C min^{-1}, in two heating cycles.

2.3.6 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

Tensile tests (stress/strain) of pristine PU and hybrid nanocomposites were performed in DMTA equipment (TA Instruments Model Q800); tests were carried out at 25°C with rectangular shape films (thickness ~0.10 mm, length 12 mm, width ~7.0 mm) at 1 N min^{-1}. ASTMD638 was used to determine the Young moduli of samples. Analyses were carried out in triplicate until the rupture of samples.

2.3.7 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

Field emission scanning electron microscopy (FESEM) analyses were performed in FEI Inspect F50 equipment in secondary electrons (SE) mode and used for assessment of filler distributions in the polymer matrix. The samples (films) were placed in a stub and covered with a thin gold layer.

2.3.8 Atomic Force Microscopy (AFM)

Atomic force microscopy (AFM) was used to collect roughness data of pristine PU and hybrid nanocomposites. The cryomicrotomed samples were used to obtain the data. Analyses were performed in tapping mode to construct phase/height contrast images at different locations on the top surface of the samples using a Bruker Dimension Icon PT equipped with a TAP150A probe (Bruker, resonance frequency of 150 kHz and 5 N m^{-1} spring constant). The equipment was calibrated prior sample measurements. Scanned area of the images was 5 × 5 μm^2 with a resolution of 512 frames per area.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 X-ray Diffraction Analysis (XRD)

Crystalline structure of fillers (SSMMP 7 h and SPR clay) and hybrid nanocomposites were evaluated by XRD (**Figure 1**). The XRD pattern for SSMMP 7 h (**Figure 1g**) presents low intensity enlarged peaks meaning synthetic talc are formed by coherent domains with a small number of layers[14,22,23]; evidencing that crystal sizes of synthetic talc are smaller than those of natural talc which present well-defined and intense peaks in the XRD spectrum[6,22,23].

The diffractograms of fillers and hybrid nanocomposites indicated that the peak associated with the fillers ($2\theta \cong 20°$) disappeared in the nanocomposites diffractograms, indicating a good dispersion of the fillers and suggesting that silicate layers are exfoliated within the polymeric chains[33]. Baniasadi et al. described the same behaviour for PP/clay nanocomposites synthesised by *in situ* polymerisation[41]. Garmabi et al. noticed that for HDPE/nanoclay/nano $CaCO_3$, the intensity of ternary nanocomposites X-ray peaks were reduced, indicating intercalated/exfoliated morphology[52]. Likewise the diffraction peak associated with the polyurethane crystalline phase decreases for the hybrid nanocomposites indicating that the filler is well dispersed into the polymer matrix due to the interaction filler–polymeric chain[24,25]. It can be highlighted that even with two fillers mixed into the polyurethane matrix, a good dispersion was obtained, presumably due to the fillers hydroxyl groups interacting with the polyurethane chains[21,24,25].

3.2 Transmission Electron Microscopy (TEM)

From TEM images (**Figure 2** and **Figure 3**), it can be seen that for all systems individual particles and some local aggregates are present. TEM images also demonstrated that the combination of fillers did not

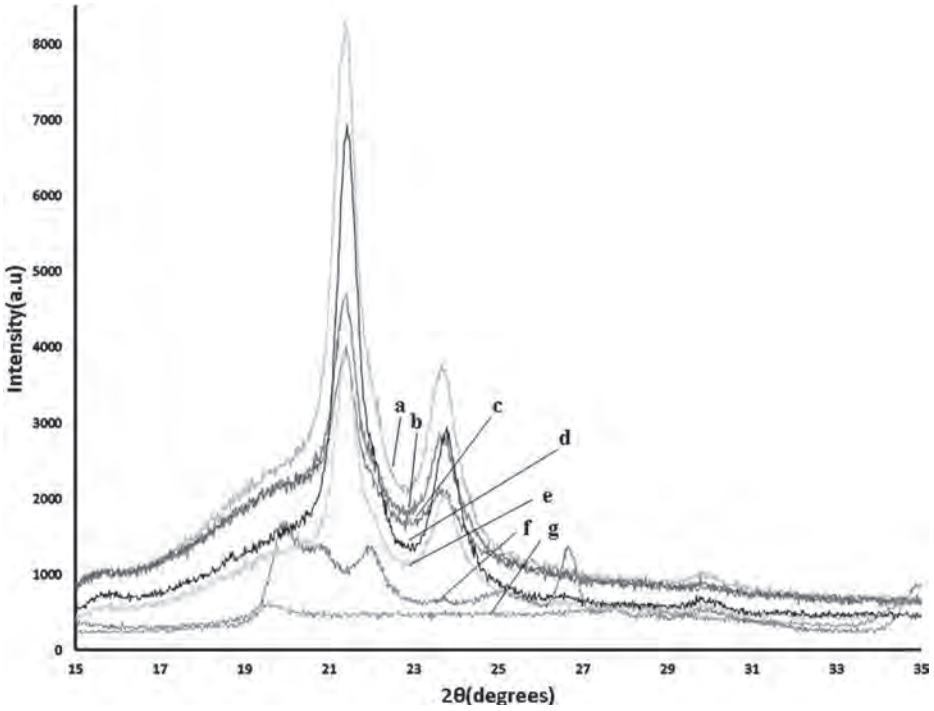


Figure 1. X-ray diffractogram patterns (a) PU, (b) PU/SSMMP 7 h+SPR 3% 25:75, (c) PU/SSMMP 7 h+SPR 3% 75:25, (d) PU/SPR 3%, (e) PU/SSMMP 7 h 3%, (f) SPR clay and (g) SSMMP 7 h

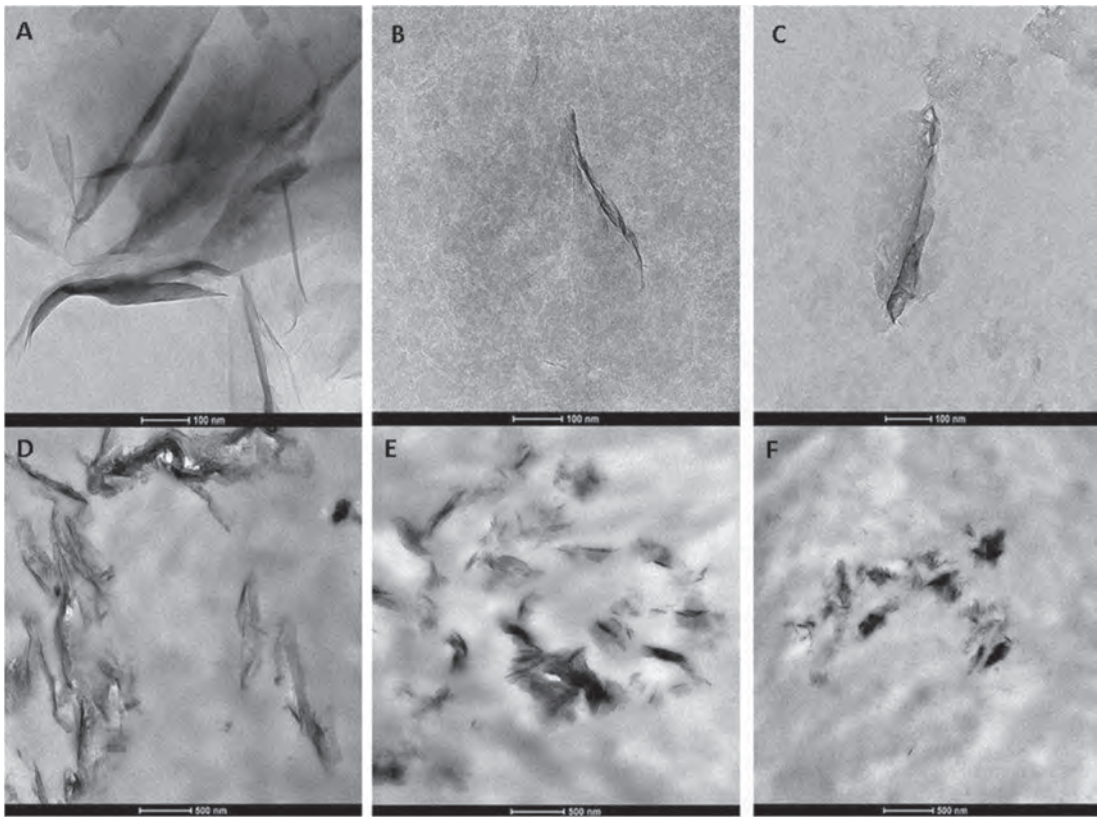


Figure 2. TEM micrographs of (a) SPR clay, (b) SSMMP 7 h, (c) SSMMP 24 h, (d) PU/SPR 3%, (e) PU/SSMMP 7 h 3% and (f) PU/SSMMP 24 h 3%

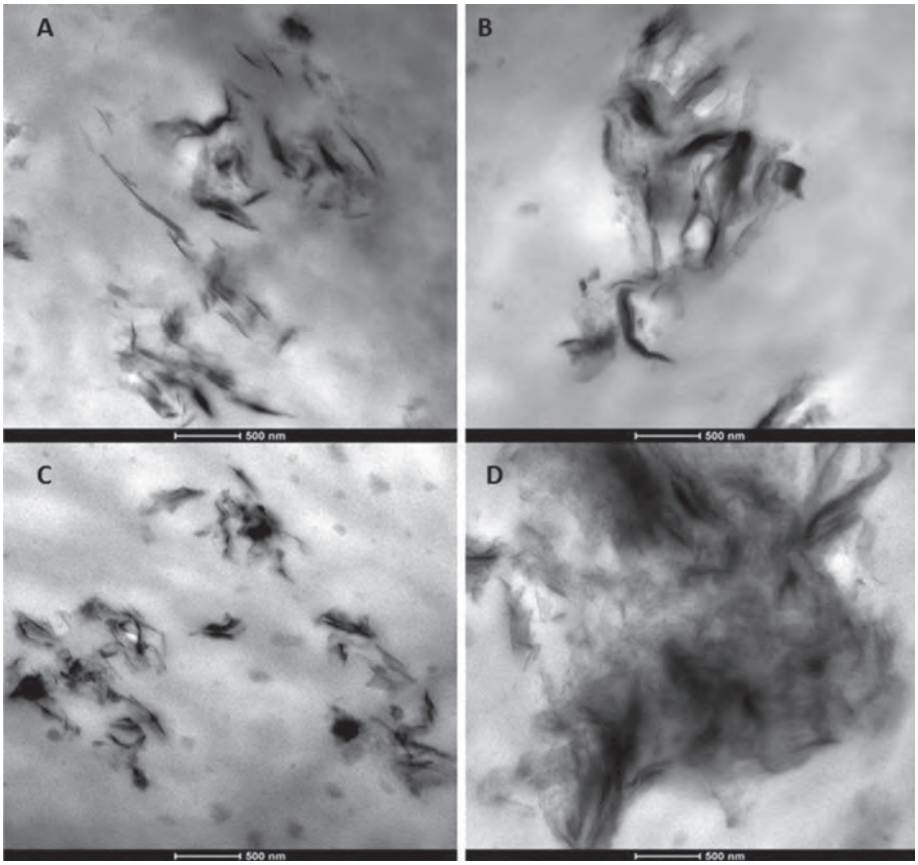


Figure 3. TEM micrographs of (a) PU/SSMMP7h+SPR 3% 75:25, (b) PU/SSMMP 7 h+SPR 3% 25:75, (c) PU/SSMMP 24 h+SPR 3% 75:25 and (d) PU/SSMMP 24 h+SPR 3% 25:75

negatively affect their good dispersion. Dark entities indicate the cross-section of intercalated or stacked clay layers; these stacked silicate layers are due to agglomeration. The bright fields in TEM micrograph represent the matrix[4,45,48].

As seen in TEM micrographs (**Figure 2** D-F and **Figure 3**), some intercalated structures can be seen along with exfoliated ones. Yet, XRD results indicated the presence of exfoliated morphology, probably related to the fact that the total number of intercalated structures, was too insignificant to provide a prominent peak in XRD diffractogram[10]. **Figure 2** and **Figure 3** prove that the layers are arranged parallel and well dispersed in the polyurethane matrix probably reflecting in the thermal and mechanical properties[7].

3.3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

FTIR was performed to evaluate the structure of hybrid nanocomposites, the fillers (SSMMPs and SPR clay) and the neat PU, as seen in **Figure 4-I**. Bands assignments of SSMMPs and SPR clay were fulfilled regarding the characteristic vibrational modes described in literature. In the spectrum of SPR clay (**Figure 4-Ig**), it can be seen that clay particles produced characteristic bands associated with stretching vibration of Si—O in Si—O—Si groups of tetrahedral sheet around 1000 cm^{-1} and small bands at 915 and 800 cm^{-1} assigned to Si—O stretching and Al—Al—OH and Al—Mg—OH (present on the edges of the clay platelets) hydroxyl bending vibrations. The absorption band at 3626 cm^{-1} is assigned to stretching vibrations of Al—OH and the hydrogen-bonded water bending band at 1633 cm^{-1}. Bands at 2930 and 2858 cm^{-1} were due to the asymmetric and symmetric –CH stretching vibrations related to the alkylammonium group, at 1460 cm^{-1} for C-H bending, and around 753 cm^{-1} the symmetric Si—O—Si stretching mode is observed[4,19,54].

In the spectrum of neat SSMMP 7 h (**Figure 4-If**), the Mg_3OH band appears at 3679 cm^{-1} and the bands around 3400 cm^{-1} and 1629 cm^{-1} are related to

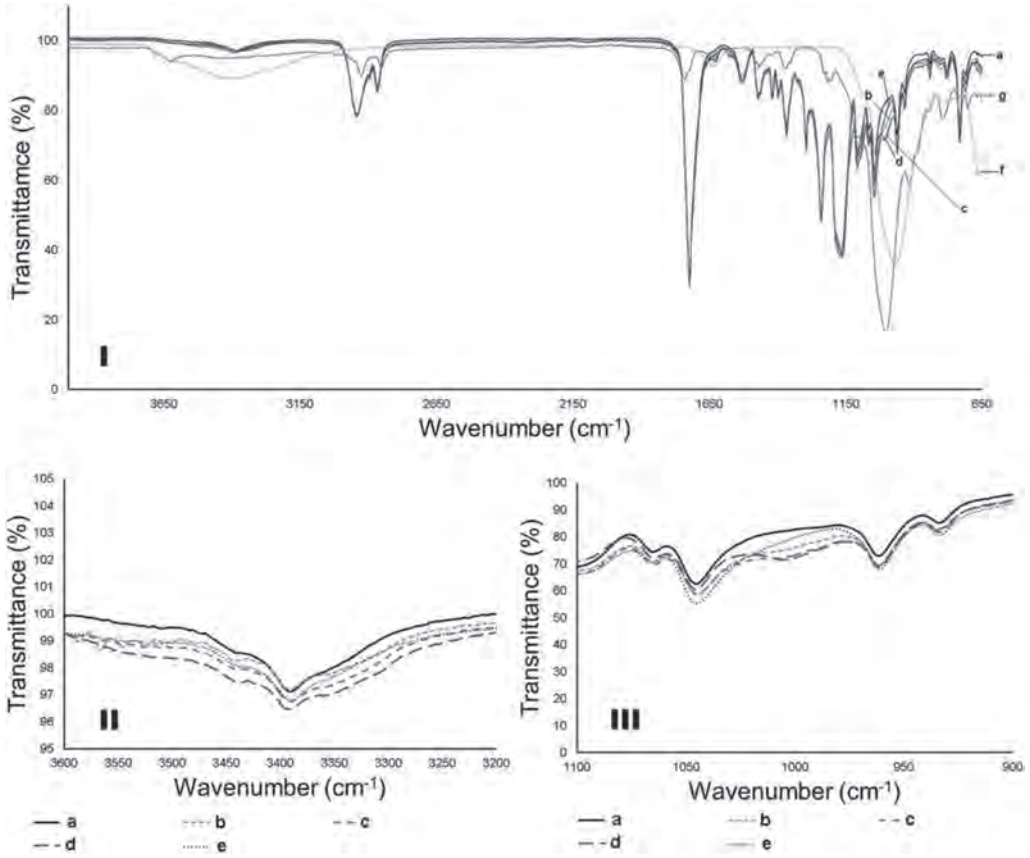


Figure 4. FTIR spectra of (a) PU pure, (b) PU/SSMMP 7 h+SPR 3% 25:75, (c) PU/SSMMP 7 h+SPR 3% 75:25, (d) PU/SSMMP 7 h 3%, (e) PU/SPR 3%, (f) SSMMP 7 h and (g) SPR clay in different wavenumber I (4000–650 cm^{-1}), II (3600–3200 cm^{-1}) and III (1100–900 cm^{-1})

the (Mg_2) O—H stretching[12]. At 1000 and 990 cm^{-1}, stretching vibrations of Si—O—Si appeared[12,22,23,55,56]. For neat PU, hybrid nanocomposites PU/SSMMP 7 h+SPR 75:25 3%, PU/SSMMP 7 h+SPR 25:75 3% and the nanocomposites PU/SSMMP 7 h 3% and PU/SPR 3% (**Figure 4-Ia-e**), the band at 3396 cm^{-1} corresponds to the urethane bonds (NH). Bands at 2946 and 2862 cm^{-1} are related to CH_2 vibrational modes. The C═O band of the urethane bonds appears at 1725 cm^{-1}. Bands around 1536 cm^{-1} represent the CN and NH bonds of the urethane groups. CO—O group bands at 1243 and 1172 cm^{-1}, and the band at 730 cm^{-1} corresponds to other vibrational modes of the CH_2 group[20–25,33]. In **Figure 4-II**, the augmentation of the band around 3400 cm^{-1} for the nanocomposites indicates that available hydroxyl groups of fillers are interacting with N-H urethane bonds of the polyurethane chains[20–25]. In **Figure 4-III**, the FTIR spectra of the nanocomposites present a new band near 1000 cm^{-1}, that can be associated with Si—O and Si—O—Si bonds stretching vibrational modes of the fillers, attesting that the fillers are incorporated into the polyurethane matrix, as noticed by our group in previous studies[22–25].

3.4 Thermogravimetric Analysis (TGA)

An increase on onset temperatures of hybrid nanocomposites with filler addition (**Figure 5**) was evidenced. Neat PU presented the lowest degradation temperature (302°C). The presence of blended fillers improved thermal stability of the hybrids (PU/SSMMP 7 h+SPR clay ≅ 336°C and PU/SSMMP 24 h+SPR clay ≅ 337°C). It can be highlight that the nanocomposites with SSMMPs presented higher values of degradation temperature[22,23] compared to the nanocomposite with SPR clay (PU/SSMMP 7 h, 340°C; PU/SSMMP 24 h, 337°C and PU/SPR, 326°C). This behaviour can be associated with filler dispersion into the polyurethane matrix. PU/SSMMP nanocomposites are better exfoliated[22,23] than PU/SPR nanocomposite, corroborating with TEM discussions. Also, SSMMPs even at lower concentrations appears to be more important when thermal properties are evidenced.

Observing DTG curves (%/°C) (**Figure 6**), an augmentation of the second peak is noticed in samples with SSMMP and SSMMP+SPR clay. In the SPR clay

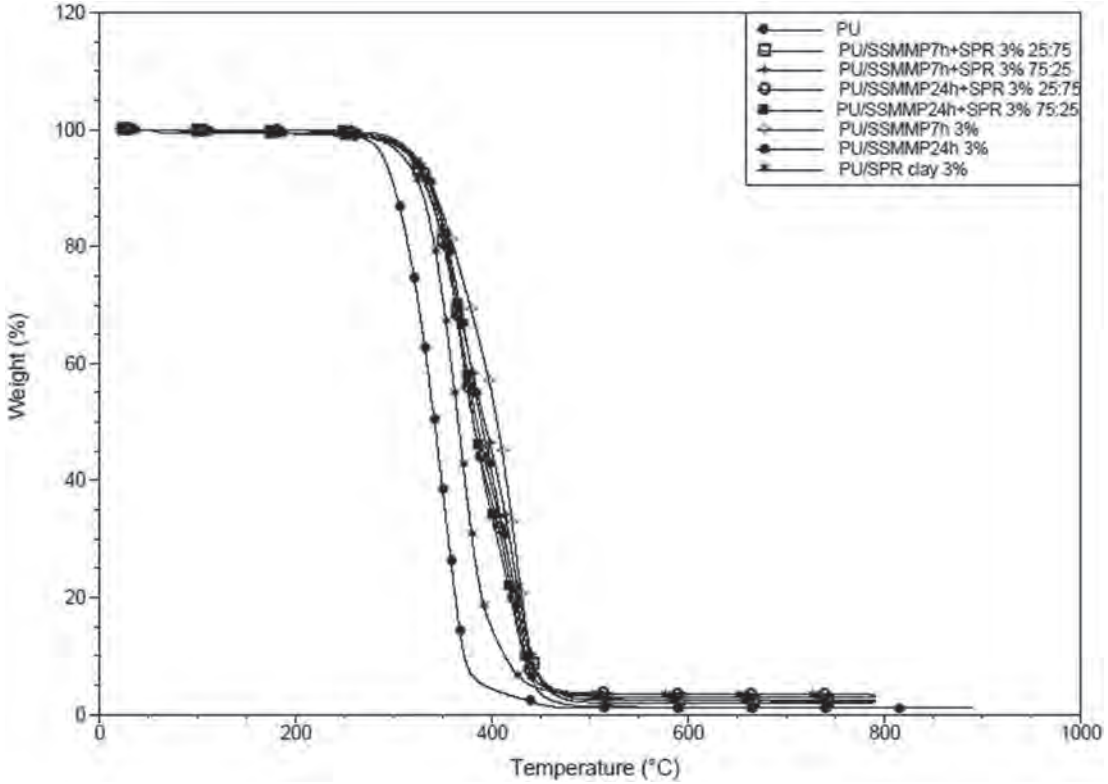


Figure 5. TGA curves for the pristine PU and the hybrid nanocomposites

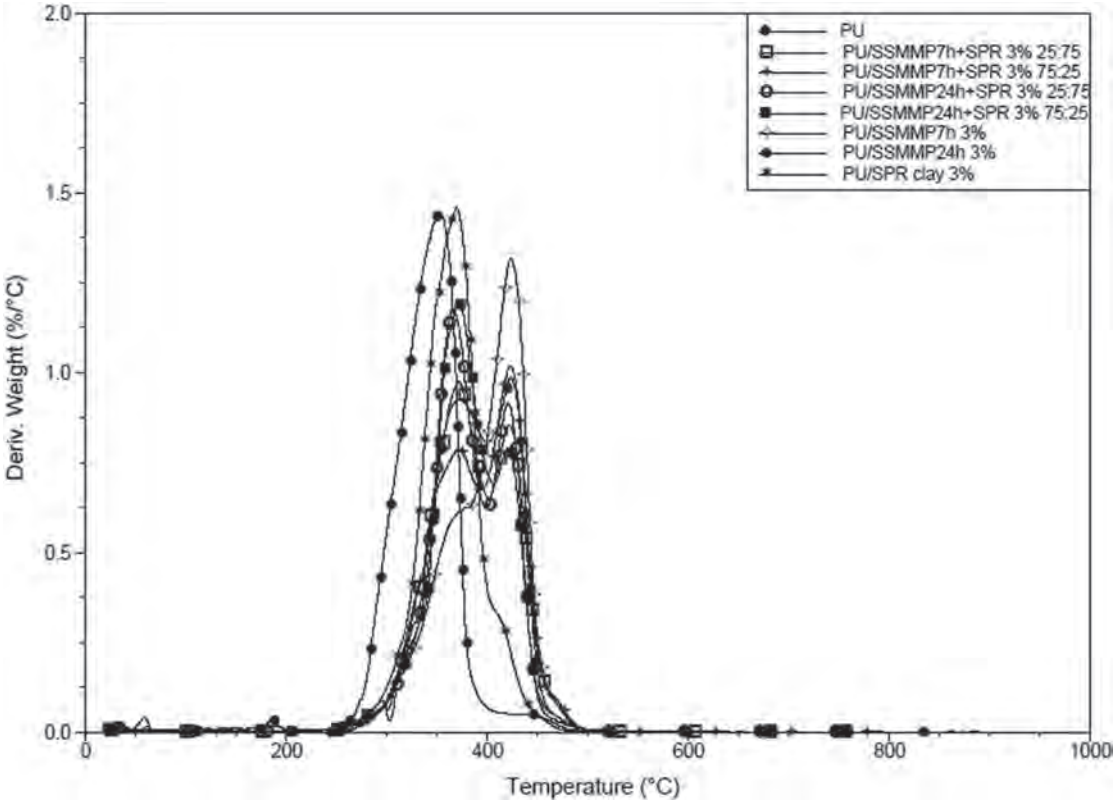


Figure 6. DTGA curves (%/°C) versus temperature of the pristine PU and the hybrid nanocomposites

Table 1. Results obtained by DSC analysis for the nanocomposites

Samples	Tc (°C)	Tm (°C)	△Hc (J/g)	ΔHm (J/g)
PU	0.26	37.61	33.40	33.49
PU/SSMMP7 h+SPR 3% 75:25	1.49	37.34	30.91	31.52
PU/SSMMP7 h+SPR 3% 25:75	−0.56	37.34	28.25	29.32
PU/SSMMP24 h+SPR 3% 75:25	0.33	37.77	33.80	35.34
PU/SSMMP24 h+SPR 3% 25:75	−1.53	37.45	28.60	32.11
PU/SSMMP7 h 3%	6.31	40.24	39.85	39.40
PU/SSMMP24 h 3%	5.95	40.10	40.75	41.92
PU/SPR 3%	8.29	44.79	41.12	42.96

sample, this behaviour was not observed. The hydroxyl groups of SSMMP can form a network structure with polyurethane chains as described in literature[22,23,44] and be responsible for the appearing of the second peak on DTG curves (**Figure 6**).

As described elsewhere thermal stability of pristine PU is improved by the presence of clay-layered crystals, which form a maze or 'tortuous path' in the PU matrix[10]. The incorporation of clay into the polymer matrix enhanced thermal stability by acting as a superior insulator and mass transport barrier to volatile products. These results can be attributed to dispersion and barrier effects of the clay layers against oxygen diffusion through the matrix[26,31,32,41,45].

3.5 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Table 1 presents the crystallisation temperatures (Tc) of hybrid nanocomposites. Tc temperatures of hybrid nanocomposites slightly changed once compared to neat PU, suggesting that the nucleating effect of the combined fillers is less important than when they are not blended. When fillers are combined the exfoliated structures restrict the movement of the polymeric chains retarding the crystallisation of the matrix[57]. For samples obtained with SSMMP (7 h and 24 h) and SPR clay an increase in the crystallisation temperatures values were observed. This behaviour is well known when talc and clay are added as fillers, and it is frequently reported that plate-like fillers are good nucleating agents because of their high aspect ratios[22,24,41,42,45]. For melting temperatures values the same behaviour was observed.

3.6 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

Stress–strain results are seen in **Figure 7**. All hybrid nanocomposites with SSMMP 7 h/24 h/SPR clay samples presented greater values of stress to small deformations when compared to PU. Fillers addition made the materials more rigid, most likely because the fillers (SSMMPs and SPR clay) and the polyurethane matrix formed crosslinks resulting from hydrogen bonding, as seen in FTIR[20–25].

Figure 8 exhibits the Young's modulus for neat polyurethane and hybrid nanocomposites. Young's modulus values presented a significant augmentation, suggesting that the materials stiffness at lower stress was affected as usual by fillers incorporation. The nanocomposite filled with SPR clay presented the higher value (366 MPa). The nanocomposite filled with SSMMP 7 h+SPR clay 25:75 presented a larger value for Young's modulus of 238 MPa, while the pristine PU presented 92 MPa (**Figure 8**). SSMMPs seem to influence directly mechanical behaviour of hybrids. But Young's Modulus augmentation is more pronounced when SPR clay is added. Young's modulus augmentation is attributed to the reinforcement provided by the dispersed fillers with a large aspect ratio, which reduces the molecular mobility of polymer chains, consequently stiffening the material[22,33]. Garmabi et al. described that for HDPE/nanoclay/nano $CaCO_3$ systems the reinforcing effect of the nanoclay was superior to $CaCO_3$, due to the nanoclay's large aspect ratio[52].

Therefore, the increase in the Young's modulus can be associated with the interfacial interaction between silicate layers and polyurethane matrix[17,29,43,45]. The surface area and shape play an important role in these properties. Yousfi et al. also related a significant increase of 39.4% on the Young's Modulus in PP/PA6 blends filled with synthetic talc (1880 MPa for the PP/PA6 blends and 2620 MPa with synthetic talc)[14] and our group noticed a maximum increment to the sample PU/synthetic Ni-talc 1 wt%, which presented an increase of 5.7% when compared to pristine PU, and an increase

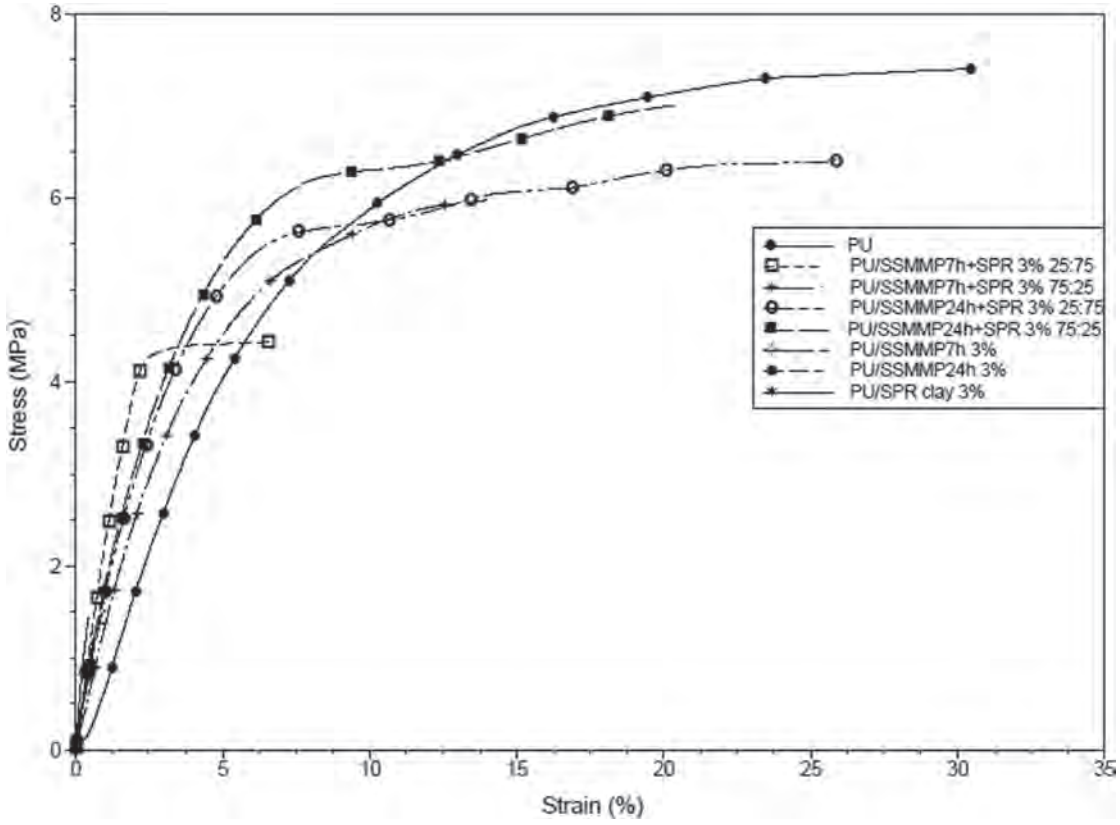


Figure 7. Stress x Strain, by DMA, for the hybrid nanocomposites and pristine PU

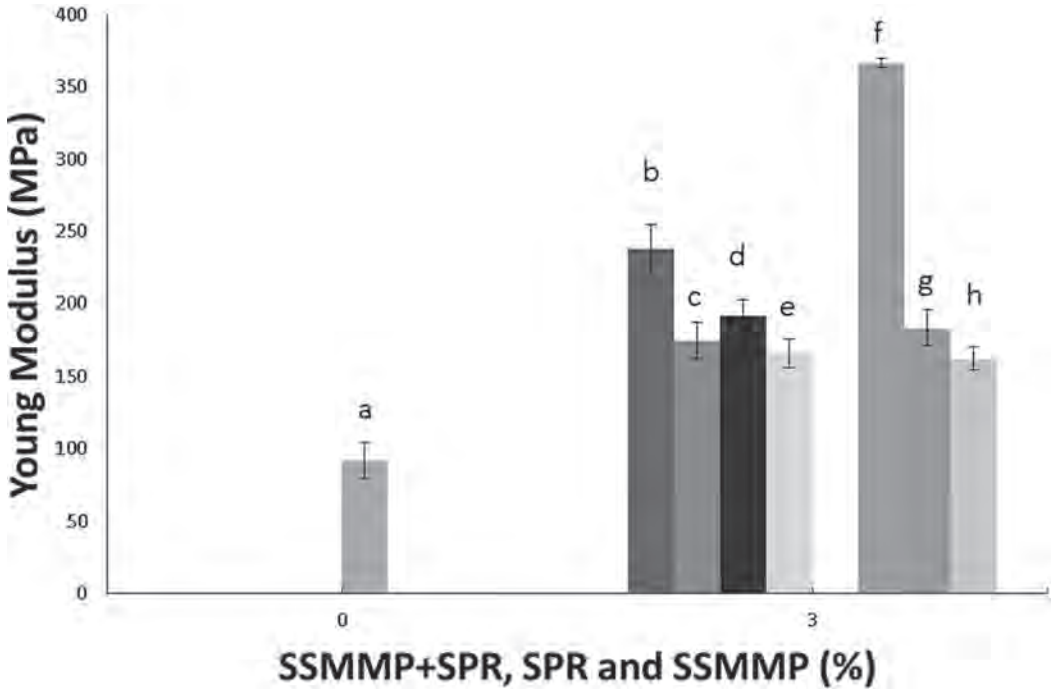


Figure 8. Young's modulus values for hybrid nanocomposites and pristine PU (a) PU Pure; (b) PU SSMMP 7 h+SPR 3% 25:75; (c) PU SSMMP 7 h+SPR 3% 75:25; (d) PU SSMMP 24 h+SPR 3% 25:75, (e) PUSSMMP 24 h+SPR 3% 75:25, (f) PU/SPR clay 3%, (g) PU/SSMMP 7 h 3% and PU/SSMMP 24 h 3%

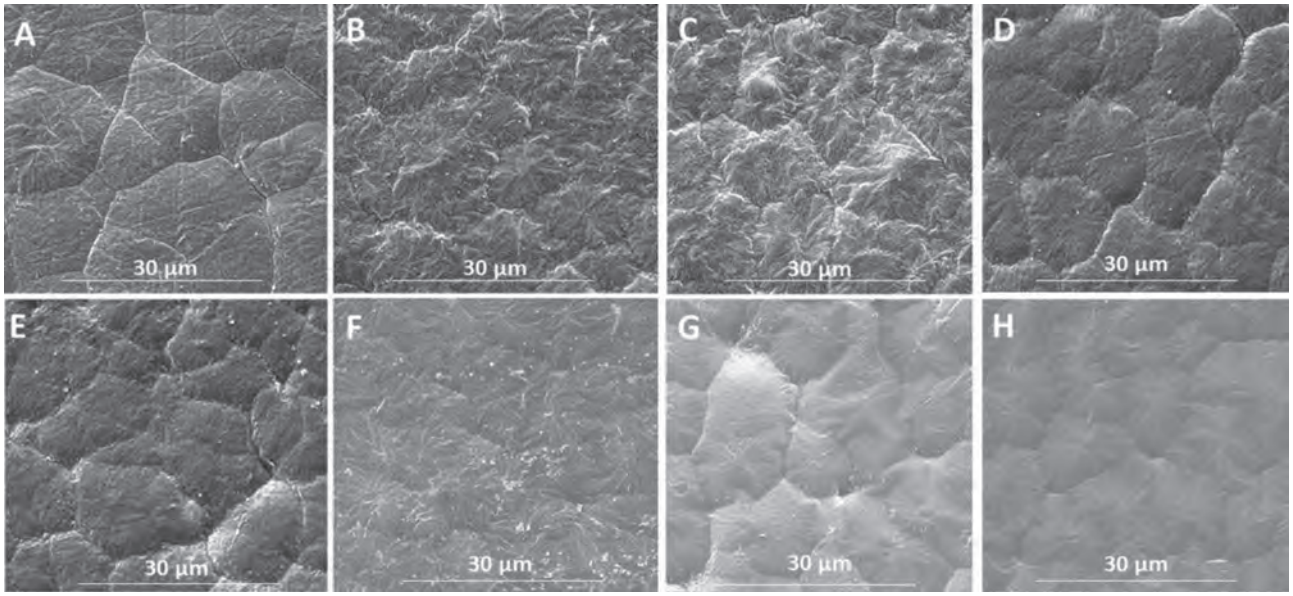


Figure 9. Micrographs, mode SE, of the materials at magnification of 5000x. (a) PU pure, (b) PU/SSMMP 7 h+SPR 3% 75:25, (c) PU/SSMMP 7 h+SPR 3% 25:75, (d) PU/SSMMP 24 h+SPR 3% 75:25, (e) PU/SSMMP 24 h+SPR 3% 25:75, (f) PU/SSMMP 7 h 3%, (g) PU/SSMMP 24 h 3% and (h) PU/SPR 3%

of 65% on the sample PU/SSMMP 7 h 3 wt%[21,22]. Therefore, when both fillers are placed together into the polyurethane matrix it is possible to obtain hybrid nanocomposites with superior mechanical properties.

3.7 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

On the basis of the morphological study of the prepared hybrid materials, as seen in **Figure 9**, it can be noticed that the achieved dispersion of the fillers into the polyurethane matrix was uniform and homogeneous[37]. Defects and stress concentration sites are prevented without the formation of agglomerated particles[22,35]. Good filler dispersion generated a superior contact area between matrix/filler, switching molecular mobility and consequently thermo-mechanical properties of the matrix[22,29]. **Figure 9** evidences that nucleation sites were formed in all hybrid nanocomposites; these morphological changes associated with a good dispersion of fillers and fillers-polymer interaction are probably promoting the different thermo-mechanical properties of hybrid nanocomposites[22,24].

Figure 10 shows SEM images of cryogenically fractured surface of pristine PU and hybrid nanocomposites. For pristine PU (**Figure 10A**), the appearance of grooves occurred randomly distributed on the cryo-fractured surface which looks more flat and smoother, presenting no important voids[22,23]. A different behaviour can be seen for the hybrid nanocomposites' cryo-fractured surfaces (**Figure 10B-H**). Hybrid nanocomposites presented a rough cryo-fractured surface full of voids and cracks. Similar results were found for PU/synthetic talcs, PLA/talc, PLA/clay and PLA blends composites[23,38,39,46]. An increase in the clay content modified the fracture profile, with an increase of the surface roughness, corroborating with mechanical properties results.

3.8 Atomic Force Microscopy (AFM)

A 3D height image of pristine PU and hybrid nanocomposites is shown in **Figure 11**. The hard segments appear bright due to their higher hardness, which resist penetration by the AFM probe tip. The soft segments appear with a darker contrast as they can be penetrated relatively easily by the AFM probe tip[10]. Addition of SSMMPs and SPR clay affected the morphology of this hard-soft segmental arrangement, especially when the interactions were on the nanoscale. With the addition of fillers, average roughness (Ra), root mean square roughness (Rq) and maximum height roughness (Rmax) had increased (**Table 2**). The higher values of these parameters comparing to pristine PU confirms the presence of filler particles on the surface, as reported in literature[31]. It can be seen from **Figure 11** that the layers of the fillers are well distributed both in soft and hard domain of the matrix. The presence of hydroxyl groups in both fillers seemed to significantly

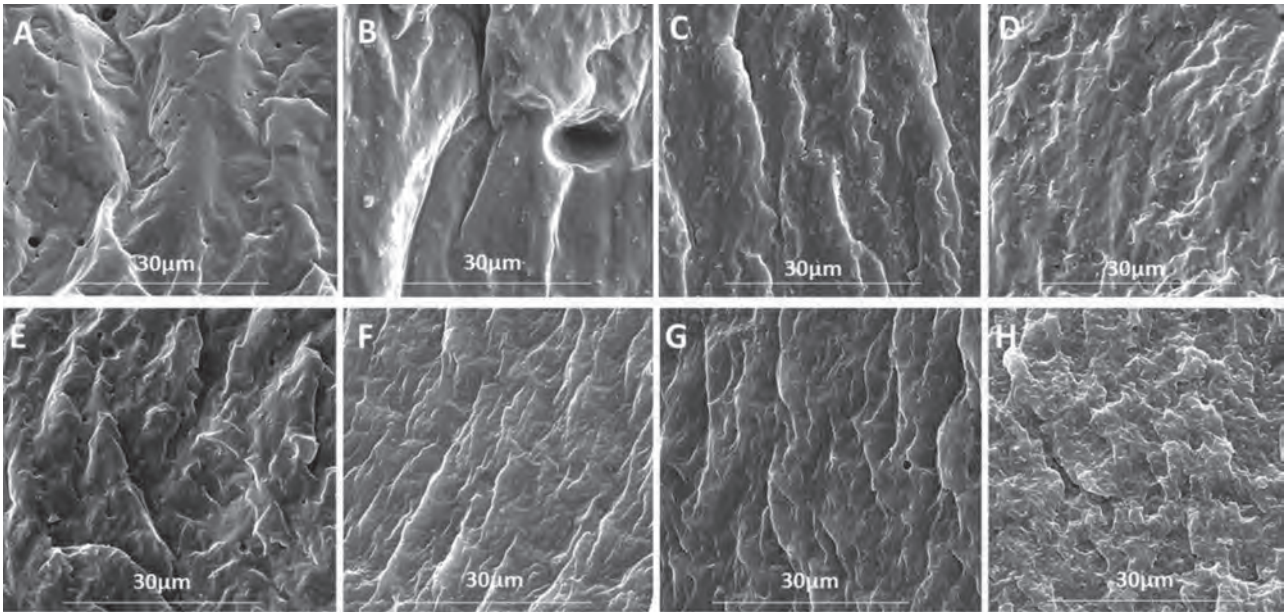


Figure 10. Micrographs from fractures, mode SE, of the materials at magnification of 5000x. (a) PU Pure, (b) PU/SSMMP 7 h+SPR 3% 75:25, (c) PU/SSMMP 7 h+SPR 3% 25:75, (d) PU/SSMMP 24 h+SPR 3% 75:25, (e) PU/SSMMP 24 h+SPR 3% 25:75, (f) PU/SSMMP 7 h 3%, (g) PU/SSMMP 24 h 3% and (h) PU/SPR 3%

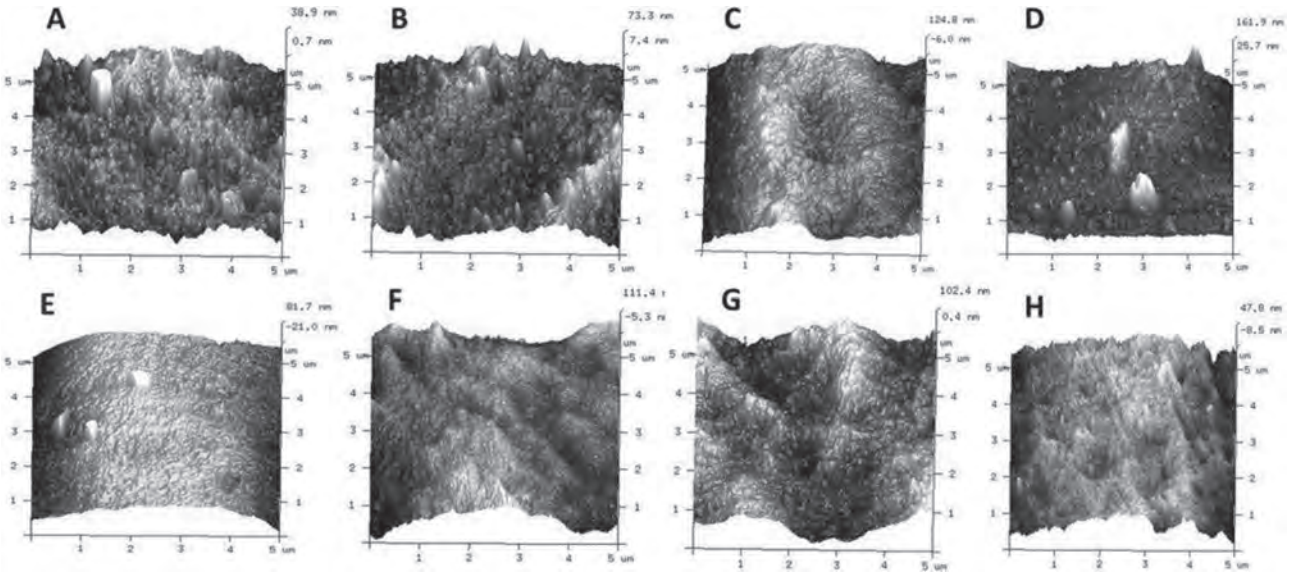


Figure 11. AFM images (height) (a) PU, (b) PU/SSMMP 7 h+SPR 3% 75:25, (c) PU/SSMMP 7 h+SPR 3% 25:75, (d) PU/SSMMP 24 h+SPR 3 % 75:25, (e) PU/SSMMP 24 h+SPR 3% 25:75, (f) PU/SSMMP 7 h 3%, (g) PU/SSMMP 24 h 3% and (h) PU/SPR 3%

influence the interactions between its layers and polyurethane chains[32].

4. CONCLUSIONS

Ternary nanocomposites were prepared by in situ polymerisation utilising SSMMPs and SPR clay as fillers, proving that it is possible to blend these fillers together. Structural analyses (XRD and FTIR) allied to morphological tests (TEM, SEM and AFM) demonstrated that the fillers are well dispersed/exfoliated into the polymeric matrix leading to nanocomposites PU/SSMMP/SPR with superior thermal and mechanical properties. Using blended fillers into a polyurethane

Table 2. Average roughness (Ra); root mean square roughness (Rq); maximum height roughness (Rmax) for the hybrid nanocomposites

Samples	Ra (nm)	Rq (nm)	Rmax (nm)
PU Pure	7.95	11	136
PU/SSMMP 7 h+SPR 3% 75:25	13.7	18	138
PU/SSMMP 7 h+SPR 3% 25:75	32.9	41.3	236
PU/SSMMP 24 h+SPR 3% 75:25	20.2	29.1	290
PU/SSMMP 24 h+SPR 3% 25:75	28.8	35	244
PU/SSMMP 7 h 3%	24.4	31.7	244
PU/SSMMP 24 h 3%	24.9	31.3	199
PU/SPR 3%	16.4	13.2	144

matrix results in materials that can perform functions that require high thermal and mechanical performance. These results corroborate previous studies showing that synthetic talcs are interesting to the development of materials with distinguished properties, and may also be combined with other fillers.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank CAPES and CNPq for doctorate, post-doc and research scholarship. Also to Nokxeller – Microdispersions for providing SPR clay.

REFERENCES

1. X. Zhang, R. Xu, Z. Wu, C. Zhou, The synthesis and characterization of polyurethane/clay nanocomposites *Polymer International*, **52** (2003), 790–794.
2. B. Finnigan, D. Martin, P. Halley, R. Truss, K. Campbell, Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates, *Polymer*, **45** (2004), 2249–2260.
3. N. Salahuddin, S.A. Abo-El-Enein, A. Selim, O.S. El-Dien, Synthesis and characterization of polyurethane/organo-montmorillonite nanocomposites, *Applied Clay Science*, **47** (2010), 242–248.
4. A.K. Barick, D.K. Tripathy, Effect of organically modified layered silicate nanoclay on the dynamic viscoelastic properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Applied Clay Science*, **52** (2011), 312–321.
5. G. Zhao, T. Wang, Q. Wang, Studies on wettability, mechanical and tribological properties of the polyurethane composites filled with talc, *Applied Surface Science*, **258** (2012), 3557–3564.
6. A. Dumas, F. Martin, C. Le Roux, P. Micoud, S. Petit, E. Ferrage, J. Brendlé, O. Grauby, M. Greenhill-Hooper, Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc, *Physics and Chemistry of Minerals*, **40** (2013), 361–373.
7. C. Saha, T.K. Chaki, N.K. Singha, Synthesis and characterization of elastomeric polyurethane and PU/clay nanocomposites based on an aliphatic diisocyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, **130** (2013), 3328–3334.
8. M. Strankowski, J. Strankowska, M. Gazda, Ł. Piszczyk, G. Nowaczyk, S. Jurga, Thermoplastic polyurethane/(organically modified montmorillonite) nanocomposites produced by in situ polymerization, *Express Polymer Letters*, **6** (2012).
9. T.Y. Tsai, M.J. Lin, Y.C. Chuang, P.C. Chou, Effects of modified clay on the morphology and thermal stability of PMMA/clay nanocomposites, *Materials Chemistry And Physics*, **138** (2013), 230–237.
10. S. Anandhan, H.S. Lee, Influence of organically modified clay mineral on domain structure and properties of segmented thermoplastic polyurethane elastomer, *Journal of Elastomers & Plastics*, **46** (2014), 217–232.
11. S. Livi, J. Duchet-Rumeau, T.N. Pham, J.F. Gérard, Synthesis and physical properties of new surfactants based on ionic liquids: improvement of thermal stability and mechanical behaviour of high density polyethylene nanocomposites, *Journal of Colloid and Interface Science*, **354** (2011), 555–562.
12. F. Martin, P. Micoud, L. Delmotte, C. Marichal, R. Le Dred, P. De Parseval, A. Mari, J.P. Fortune, S. Salvi, D. Beziat, O. Grauby, J. Ferret, The structural formula of talc from the Trimouns deposit, Pyrénées, France, *The Canadian Mineralogist*, **37** (1999), 997–1006.
13. F. Martin, *International Patent*, 081046 (2009).
14. M. Yousfi, S. Livi, A. Dumas, C. Le Roux, J. Crépin-Leblond, M. Greenhill-Hooper, J. Duchet-Rumeau, Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: thermal and mechanical properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, **403** (2013), 29–42.
15. A. Dumas, F. Martin, E. Ferrage, P. Micoud, C. Le Roux, S. Petit, Synthetic talc advances: Coming closer to nature, added value, and industrial requirements, *Applied Clay Science*, **85** (2013), 8–18.
16. M. Song, D.J. Hourston, K.J. Yao, J.K. Tay, M.A. Ansarifar, High performance nanocomposites of polyurethane elastomer and organically modified layered silicate, *Journal of Applied Polymer Science*, **90** (2003), 3239–3243.
17. H. Jin, J.J. Wie, S.C. Kim, Effect of organoclays on the properties of polyurethane/clay nanocomposite

coatings, *Journal of Applied Polymer Science*, **117** (2010), 2090–2100.

18. A.F. Osman, K. Jack, G. Edwards, D. Martin, Effect of processing route on the morphology of thermoplastic polyurethane (TPU) nanocomposites incorporating organofluoromica, *In Advanced Materials Research*, **832** (2014), 27–32.
19. S. Taheri, G.M. Sadeghi, Microstructure–property relationships of organo-montmorillonite/polyurethane nanocomposites: Influence of hard segment content, *Applied Clay Science*, **114** (2015), 430–439.
20. V.D. da Silva, L.M. dos Santos, S.M. Subda, R. Ligabue, M. Seferin, C.L. Carone, S. Einloft, Synthesis and characterization of polyurethane/ titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization, *Polymer Bulletin*, **70** (2013), 1819–1833.
21. M.A. Prado, G. Dias, C. Carone, R. Ligabue, A. Dumas, C. Le Roux, P. Micoud, F. Martin, S. Einloft, Synthetic Ni-talc as filler for producing polyurethane nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, **132** (2015).
22. G. Dias, M.A. Prado, C. Carone, R. Ligabue, A. Dumas, F. Martin, C. Le Roux, P. Micoud, S. Einloft, Synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) as nanofillers: comparing the effect of different hydrothermal treatments on the PU/SSMMP nanocomposites properties, Polymer *Bulletin*, **72** (2015), 2991–3006.
23. G. Dias, M. Prado, C. Carone, R. Ligabue, A. Dumas, C. Le Roux, P. Micoud, F. Martin, S. Einloft, Comparing different synthetic talc as fillers for polyurethane nanocomposites, *Macromolecular Symposia*, **367** (2016), 136–142.
24. L. M. dos Santos, R. Ligabue, A. Dumas, C. Le Roux, P. Micoud, J. F. Meunier, F. Martin, S. Einloft, New magnetic nanocomposites: Polyurethane/Fe_3O_4-synthetic talc, *European Polymer Journal*, **69** (2015), 38–49.
25. L.M. dos Santos, R. Ligabue, A. Dumas, C. Le Roux, P. Micoud, J. F. Meunier, F. Martin, M. Corvo, P. Almeioda, S. Einloft, Waterborne polyurethane/ Fe_3O_4-synthetic talc composites: synthesis, characterization and magnetic properties, *Polymer Bulletin*, (2017), 1–16.
26. A. Dorigato, A. Pegoretti, A. Penati, Effect of the polymer-filler interaction on the thermo-mechanical response of polyurethane-clay nanocomposites from blocked prepolymer, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **30** (2011), 325–335.
27. G. Verma, A. Kaushik, A.K. Ghosh, Preparation, characterization and properties of organoclay reinforced polyurethane nanocomposite coatings, *Journal of Plastic Film & Sheeting*, **29** (2013), 56–77.
28. M. Haghayegh, G. Mir Mohamad Sadeghi, Synthesis of shape memory polyurethane/clay nanocomposites and analysis of shape memory, thermal, and mechanical properties, *Polymer Composites*, **33** (2012), 843–849.
29. A. Kaushik, D. Ahuja, V. Salwani, Synthesis and characterization of organically modified clay/castor oil based chain extended polyurethane nanocomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **42** (2011), 1534–1541.
30. S.C. Amico, C.P. Freitag, I.C. Riegel, S.H. Pezzin, Efeito da incorporação de talco nas características térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas de poliuretanos termoplásticos, *Revista Matéria*, **16** (2011), 597–605.
31. P.K. Maji, A.K. Bhowmick, Efficacy of clay content and microstructure of curing agents on the structure–property relationship of new-generation polyurethane nanocomposites, *Polymers for Advanced Technologies*, **23** (2012), 1311–1320.
32. G. Verma, A. Kaushik, A.K. Ghosh, Comparative assessment of nano-morphology and properties of spray coated clear polyurethane coatings reinforced with different organoclays, *Progress in Organic Coatings*, **76** (2013), 1046–1056.
33. S. Ramesh, K. Punithamurthy, The effect of organoclay on thermal and mechanical behaviours of thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Digest Journal Of Nanomaterials And Biostructures*, **12** (2017), 331–338.
34. K. Malkappa, B.N. Rao, T. Jana, Functionalized polybutadiene diol based hydrophobic, water dispersible polyurethane nanocomposites: Role of organo-clay structure, *Polymer*, **99** (2016), 404–416.
35. Y. Zhou, V. Rangari, H. Mahfuz, S. Jeelani, P.K. Mallick, Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites, *Materials Science and Engineering: A*, **402** (2005), 109–117.
36. E. G Bajsić, V. Rek, B. O. Pavić, The influence of talc content on the thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane/polypropylene blends, *Journal of Elastomers & Plastics*, **45** (2013), 501–522.
37. J. Pavlićević, M. Špírková, O. Bera, M. Jovičić, K.M. Szécsényi, J. Budinski-Simendić, The influence of bentonite and montmorillonite addition on thermal decomposition of novel polyurethane/organoclay nanocomposites, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **32** (2013), 319–330.
38. Z.W. Liu, H.C. Chou, S.H. Chen, C.T. Tsao, C.N. Chuang, L.C. Cheng, C.H. Yang, C.K. Wang, K.H. Hsieh, Mechanical and thermal properties of thermoplastic polyurethane-toughened polylactide-based nanocomposites, *Polymer Composites*, **35** (2014), 1744–1757.

39. Y. Qin, J. Yang, M. Yuan, J. Xue, J. Chao, Y. Wu, M. Yuan, Mechanical, barrier, and thermal properties of poly(lactic acid)/poly (trimethylene carbonate)/talc composite films, *Journal of Applied Polymer Science*, **131** (2014).

40. M. Yousfi, S. Livi, A. Dumas, J. Crépin-Leblond, M. Greenhill-Hooper, J. Duchet-Rumeau, Compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends using new synthetic nanosized talc fillers: Morphology, thermal, and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, **131** (2014).

41. H. Baniasadi, S. J S. A.A.R. Nikkhah, Investigation of in situ prepared polypropylene/clay nanocomposites properties and comparing to melt blending method, *Materials & Design*, **31** (2010), 76–84.

42. K. Wang, N. Bahlouli, F. Addiego, S. Ahzi, Y. Rémond, D. Ruch, R. Muller, Effect of talc content on the degradation of re-extruded polypropylene/talc composites, *Polymer Degradation and Stability*, **98** (2013), 1275–1286.

43. L.A. Castillo, S.E. Barbosa, N.J. Capiati, Influence of talc morphology on the mechanical properties of talc filled polypropylene, *Journal of Polymer Research*, **20** (2013), 152.

44. G.P. Balamurugan, S.N. Maiti, Effects of nanotalc inclusion on mechanical, microstructural, melt shear rheological, and crystallization behavior of polyamide 6-based binary and ternary nanocomposites, *Polymer Engineering & Science*, **50** (2010), 1978–1993.

45. A.K. Mohapatra, S. Mohanty, S.K. Nayak, Dynamic mechanical and thermal properties of polylactide-layered silicate nanocomposites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **27** (2014), 669–716.

46. T.F. Cipriano, A.L. Silva, A.H. Silva, A.M. Sousa, G.M. Silva, M.G. Rocha, Thermal, rheological and morphological properties of poly (lactic acid) (PLA) and talc composites, *Polímeros*, **24** (2014), 276–282.

47. A. Arora, V. Choudhary, D.K. Sharma, Effect of clay content and clay/surfactant on the mechanical, thermal and barrier properties of polystyrene/organoclay nanocomposites, *Journal of Polymer Research*, **18** (2011), 843–857.

48. H.M. Hassanabadi, D. Rodriguez, Effect of particle size and shape on the reinforcing efficiency of nanoparticles in polymer nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, **299** (2014), 1220–1231.

49. S.M. Alavi, M. Esfandeh, J. Morshedian, Y. Jahani, Study of the Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Polypropylene/Talc/Nanoclay Ternary Nanocomposites, *Polymers & Polymer Composites*, **20** (2012), 299.

50. H. Aguilar, M. Yazdani-Pedram, P. Toro, R. Quijada, M. López-Manchado, Synergic effect of two inorganic fillers on the mechanical and thermal properties of hybrid polypropylene composites, *Journal of the Chilean Chemical Society*, **59** (2014), 2468–2473.

51. M. Kodal, S. Erturk, S. Sanli, G. Ozkoc, Properties of talc/wollastonite/polyamide 6 hybrid composites, *Polymer Composites*, **36** (2015), 739–746.

52. H. Garmabi, S.E.A. Tabari, A. Javadi, H. Behrouzi, G. Hosseini, An investigation on morphology and mechanical properties of HDPE/nanoclay/nano $CaCO_3$ ternary nanocomposites, *AIP Conference Proceedings*, **1713** (2016), 090005.

53. A. Dumas, C. Le Roux, F. Martin, P. Micoud, Process for preparing a composition comprising synthetic mineral particles and composition, WO2013004979 A1 (2013).

54. A.K. Mishra, S. Allauddin, R. Narayan, T.M. Aminabhavi, K.V. Raju, Characterization of surface-modified montmorillonite nanocomposites, *Ceramics International*, **38** (2012), 929–934.

55. J.D. Russell, V.C. Farmer, B. Velde, Replacement of OH by OD in layer silicates, and identification of the vibrations of these groups in infra-red spectra, *Mineralogical Magazine*, **37** (1970), 869–879.

56. M. Zhang, Q. Hui, X.J. Lou, S.A. Redfern, E.K. Salje, S.C. Tarantino, Dehydroxylation, proton migration, and structural changes in heated talc: An infrared spectroscopic study, *American Mineralogist*, **91** (2006), 816–825.

57. H. Chen, M. Wang, Y. Lin, C.M. Chan, J. Wu, Morphology and mechanical property of binary and ternary polypropylene nanocomposites with nanoclay and $CaCO_3$ particles, *Journal of Applied Polymer Science*, **106** (2007), 3409–3416.

ANNEXE 15

Applied Clay Science 158 (2018) 37–45

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/clay

Research paper

Synthetic talc as a new platform for producing fluorescent clay polyurethane nanocomposites

Guilherme Dias[a], Manoela Prado[a], Rosane Ligabue[a,b], Mathilde Poirier[c], Christophe Le Roux[c], François Martin[c], Suzanne Fery-Forgues[d,¤], Sandra Einloft[a,b,¤¤]

[a] Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, Brazil
[b] Faculdade de Química (FAQUI), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, Brazil
[c] ERT 1074 Géomatériaux, GET UMR 5563 CNRS, Université de Toulouse, Toulouse, France
[d] SPCMIB, CNRS UMR5068, Université Toulouse III Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Clay polymer nanocomposite (CPN)
Synthetic talc
Fluorescence properties
Mechanical properties

ABSTRACT

As a non-swelling clay, talc generally interacts very weakly with organic molecules. However, two new nanometric synthetic talcs that incorporate berberine chloride were successfully used as fluorescent fillers in clay polyurethane nanocomposites obtained by the blending method. A micrometric natural talc filler was also used for comparison. The clay polymer nanocomposites (CPN) were characterized by FTIR, molar mass analysis and XRD. All talc fillers were well dispersed into the polyurethane matrix even at high filler content of 5 wt%, as supported by TEM and SEM analyses. Morphological changes were confirmed by AFM. The optical properties of the fluorescent talcs, dye-doped polymer and CPN were compared. While the dye-doped polymer suffered from conventional fluorescence quenching due to dye aggregation, the emission quantum yield of the CPN was increased with increasing the filler content. The best emission efficiency was observed for the CPN that contains the smallest talc-berberine hybrid particles. The use of fluorescent synthetic talc resulted in materials with good thermal and mechanical properties, and can be considered as a new method to produce fluorescent CPN in view of multiple applications.

1. Introduction

Over the past fifteen years, the development of inorganic-filler polymer nanocomposites has stimulated extensive research in both industry and academia (Hussain et al., 2006; Paul and Robeson, 2008). The nature of nanofillers, their immobilization and the structuration of the polymer matrix around them lead to strong changes in the physical and chemical properties, and govern all possible applications. In this context, clay polymer nanocomposites (CPN) are of special practical and commercial significance, since their strength, fire retardation and chemical stability are markedly enhanced with respect to conventional polymers and polymer composites (Da Silva et al., 2013; Galimberti et al., 2013; Gürses, 2015; Shunmugasamy et al., 2015; Taheri and Sadeghi, 2015). They may also display additional specific properties, in particular fluorescence, after introduction of appropriate organic compounds (Aloisi et al., 2010; Esposito et al., 2010; Diaz et al., 2013; Hao et al., 2014; Zhong et al., 2017). A smart way to ensure good dispersion of the photoactive agent into the CPN is to modify the clay filler by organic molecules before introduction into the polymer. To do so, two strategies can be considered. The most popular one requires synthesis efforts. It consists of covalently labeling the nanoclay with various dye molecules, as reported for montmorillonite linked to fluorescein, rhodamine and anthracene derivatives (Aloisi et al., 2010; Esposito et al., 2010; Diaz et al., 2013). Although it would be easier to implement, the non-covalent approach has seldom been used. For instance, the characteristic property of swelling clays, i.e. the replacement of interlayer inorganic cations by cationic organic molecules (Suzuki et al., 2011; Bujdák et al., 2011; Felbeck et al., 2013; Ley et al., 2015), has only recently been exploited to obtain a fluorescent CPN (Zhong et al., 2017). Besides, the non-covalent approach has not been extended to non-swelling clays, which do not contain inorganic charge-exchange cations, probably because they are known to interact very weakly with organic compounds.

The aim of the present work was to introduce fluorescence into CPN

¤ Corresponding author.
¤¤ Corresponding author at: Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, Brazil.
E-mail address: Einloft@pucrs.br (S. Einloft).

https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.012
Received 23 November 2017; Received in revised form 5 March 2018; Accepted 6 March 2018
0169-1317/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

by using a non-swelling clay modified by a very simple and effective process. The clay is expected to confer both mechanical and spectroscopic properties to the polymer. Talc polyurethane nanocomposites were considered as the continuation of other works performed on this type of materials (Dias et al., 2015; Dos Santos et al., 2015; Prado et al., 2015). Polyurethanes (PU) are formed by hard and soft segment blocks that can be tailored by varying their chemical composition to enable a wide variety of applications such as coatings, foams, elastomers and biomaterials (Li et al., 2012; Amela-Cortes et al., 2015). The addition of talc particles decreases gas permeability, and improves corrosion resistance (Kantheti et al., 2015). However, in this system, the use of natural talc (NTlc) presents some disadvantages because talc particles cannot be ground homogenously below one micron without losing their structure and becoming amorphous (Dumas et al., 2013, 2015; Yousfi et al., 2013; Dos Santos et al., 2015). In contrast, synthetic talc (STlc), like the one developed in the team, has well-defined chemical composition, high purity, crystallinity, particle size and layer thickness control. Among numerous applications that have recently been reviewed (Claverie et al., 2018), STlc has been used successfully as nanofiller in CPN, in particular for the reinforcement of PU. The good compatibility of organic and inorganic phases has been attributed to hydrogen bonding interactions between the OH groups of the filler and the PU chain (Dumas et al., 2013, 2015; Dias et al., 2015; Dos Santos et al., 2015; Prado et al., 2015). Moreover, studies have shown that STlc has a remarkable capacity to adsorb colored and fluorescent organic molecules (Aymonier et al., 2017a,b). Berberine chloride (Fig. 1) was chosen as the fluorescent dye to be incorporated into the talc particles. This compound is emissive in organic phases (Díaz et al., 2009; Zhang et al., 2014), constrained media (Megyesi and Biczók, 2006; Gade and Sharma, 2014) and in the solid state (Soulié et al., 2016). Its fluorescence properties are closely dependent on the micro-environment and provide useful information in this regard. The incorporation into polymers has scarcely been investigated (Gade and Sharma, 2014). Besides, berberine is a natural alkaloid of wide therapeutic interest, and it can be used to mimic the behavior of drugs in systems designed for biomedical applications (Soulié et al., 2015; Duval and Duplais, 2017). Synthetic talc fillers were therefore synthesized, loaded with berberine, and introduced into PU matrices. A comparison was made with NTlc. Here, it is of significance to note that, for the sake of simplicity, all clay polymer composites have been called “nanocomposites” and abbreviated CPN, even if the inorganic filler is of micrometric size. At each stage, the compounds were characterized by various analytical methods. Special attention was brought to homogeneity because the simple dispersion of inorganic particles in a polymer matrix often leads to phase segregation, which is an obstacle in the preparation of CPN (Amela-Cortes et al., 2015). Present studies showed that modified STlc fillers can be used as original platforms to produce fluorescent CPN. This simple concept allows potential applications to be envisioned in various fields: materials for optics, light-emitting devices, and controlled released of drug molecules.

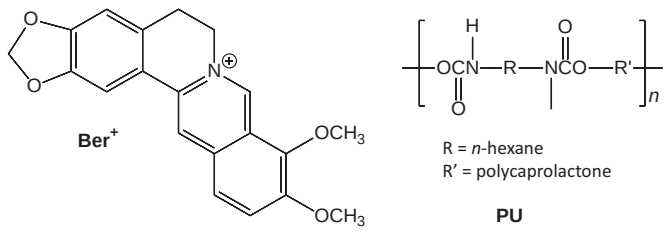


Fig. 1. Chemical formula of berberine chloride and the polyurethane used in this work.

2. Materials and methods

2.1. Preparation

The PU synthesis was performed by reacting poly(caprolactone) diol (PCL, MM = 2000 g/mol, Sigma–Aldrich) and 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI, Merck) in a molar ratio of NCO/OH of 1:1. Dibutyl tin dilaurate (DBTDL, Miracema-Nuodex Ind.) was used as catalyst (0.1% w/w) and methyl ethyl ketone (MEK, P.A., Merck) as solvent (about 50 mL). Commercial natural talc was obtained from IMERYS (Talc de Luzenac). STlc was prepared as described elsewhere (Le Roux et al., 2013). Fluorescent talcs were prepared by mixing an aqueous solution of berberine (9,10-dimethoxy-2,3-methylenedioxy-5,6-dihydrodibenzo [a,g] quinolizinium) chloride hydrate (Sigma Aldrich, 1 mg/mL) with dry STlc or NTlc in a ratio of 0.6 mg berberine/1 g of talc. A volume of 100 mL of water was added. The dispersions were then sonicated and placed in an oven at 100 °C for 12 h.

To prepare dye-doped PU, berberine chloride (1.2×10^{-4} g, 3.6×10^{-4} g and 6.0×10^{-4} g) dissolved in 100 mL of MEK was mixed with 20 g of PU. To prepare the CPN, 20 g of PU were solubilized in 100 mL of MEK, and then various talc filler contents were added (1 wt %, 3 wt% and 5 wt% in relation to pure PU). All dispersions were stirred for 30 min. After solvent evaporation at room temperature, the films were prepared using a hydraulic press (1 Pa; 50 °C), resulting in a thickness of approximately 0.10 mm.

2.2. Characterizations

Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was performed with a Perkin Elmer FTIR spectrometer model Spectrum100. The nitrogen adsorption–desorption isotherms were measured at 77 K using a volumetric method, with a Quantachrome Autosorb-1 apparatus. They were recorded in the 0.05–0.30 relative pressure range, and high purity N_2 was used. Samples were outgassed for 15 h at 120 °C under vacuum before analysis. Specific surface areas were calculated using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method (Brunauer et al., 1938). The XRD patterns were recorded on a Shimadzu XRD-7000 diffractometer using CuKα Bragg-Brentano geometry θ-θ radiations, operating between 5 and 80° with a step size of 0.02°, at 40 kV and 30 mA. For transmission electron microscopy (TEM), the samples were cryomicrotomed and analyzed in a Tecnai G2 T20 FEI apparatus operating at 200 kV. Size exclusion chromatography (SEC) was performed using a liquid chromatograph equipped with an isocratic pump 1515 (eluent: tetrahydrofuran (THF), flow: 1 mL/min) and a refractive index detector 2414 from Waters Instruments with styragel column set at 45 °C. Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out using a TA Instruments model Q20 equipment. Analyses were performed in two heating cycles, under N_2 in a temperature range from −90 °C to 200 °C with a heating/cooling rate of 10 °C min^{-1}. Thermogravimetric analysis (TGA) was made using a DSC-TGA coupled (SDT) equipment (TA Instruments Model Q600). Tests were carried out in a temperature range from 25 °C to 800 °C with a heating rate of 20 °C min^{-1} under constant N_2 flow. The analyzed samples weighted between 15 and 20 mg. Tensile tests (stress/strain) were performed using a dynamic mechanical thermal analysis in the static mode (DMTA) equipment (TA Instruments Model Q800). Tests were carried out at 25 °C with rectangular shape films (thickness ~ 0.15 mm, length 12 mm, width ~7.0 mm) with a force-ramp rate of 1 N min^{-1}. The Young's moduli of the materials were determined according to the standard test methods ASTM D638. The field emission scanning electron microscopy (FESEM) analyses were performed using a FEI Inspect F50 equipment in secondary electron (SE) mode. The samples in the form of 200 μm thick films were placed into a stub and covered with a thin gold layer. Atomic force microscopy (AFM) was performed in tapping mode using a Bruker Dimension Icon PT equipped with a TAP150A probe (Bruker, resonance frequency of 150 kHz and 5 N m^{-1} spring constant). The equipment was calibrated

prior to sample measurements. The scanned area of the images was 5 × 5 μm^2 with a resolution of 512 frames per area. Corrected photoluminescence spectra of all solid samples were obtained using a SAFAS Xenius spectrofluorometer equipped with a $BaSO_4$ integrating sphere. The absolute photoluminescence quantum yield values (Φ_{PL}) were determined as described elsewhere (Soulié et al., 2016).

3. Results and discussion

3.1. Preparation of talc-berberine hybrids and CPN

Fluorescent STlc fillers were prepared via hydrothermal synthesis according to a procedure patented by Le Roux et al. (2013). In a first step, the talc precursor was formed by reacting sodium metasilicate pentahydrate with magnesium acetate tetrahydrate in proportion that fits the ratio Si/Mg = 4/3, in the presence of a catalyst. The second step turned the amorphous prototalc into well-crystallized nano-sized talc gel by subjecting it to thermal treatment under high pressure for a specified period of time. Two samples of STlc of formula $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$ were therefore obtained and fully characterized by usual methods (Dumas et al., 2013). In sample STlc1, manufactured in only 6 h, the particle size was between 100 and 300 nm, and the specific surface area was 250 m^2 g^{-1}. In sample STlc2, obtained via a 3-day process, the particle size was between 100 and 2300 nm, and the specific surface area was 130 m^2 g^{-1}. A commercially available natural talc (NTlc) was used for comparison purposes. This high aspect ratio (length/thickness ratio) sample presents a particle size larger than 50 μm and a specific surface area of 10 m^2 g^{-1}. Crystallinity was as its best for NTlc and comparatively weaker for STlc, for which it was increased with the duration of the hydrothermal process (Dumas et al., 2013).

The three talc samples were then placed in contact with an aqueous solution of berberine chloride. The total amount of berberine in modified talc was 0.6 mg (1.5 × 10^{-6} mol) for 1 g talc. After evaporation of water, the talc-berberine hybrids (STlc1-Ber, STlc2-Ber and NTlc-Ber) were powders. Their morphological characteristics were unchanged compared to the respective starting materials.

Clay polymer nanocomposites STlc1-Ber PU, STlc2-Ber PU and NTlc -Ber PU were finally prepared by incorporating various amounts of talc-berberine hybrids into PU dissolved in an organic solvent. After drying and pressing, the resulting samples were films of homogeneous thickness (0.10 mm). The hybrid concentration in the polymer ranged from 1 to 5 wt%.

3.2. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy

Due to the small amount of organic compound in the mineral matrix, the characteristic peaks of berberine chloride (Fig. S1, Supplementary materials) were not visible in the FTIR spectra of the talc-berberine hybrids (Fig. 2). However, the FTIR spectra reflect the nature of talc. The band around 3672 cm^{-1} arises from the Mg_3OH vibrations of STlc (Martin et al., 1999; Dos Santos et al., 2015; Dumas et al., 2015). Its intensity increases in the order STlc1-Ber < STlc2-Ber < NTlc-Ber because it is related to crystallinity (Dumas et al., 2013). The bands around 3400 and 1550 cm^{-1} are related to the Mg–OH vibrations (Zhang et al., 2006), while that around 1000–900 cm^{-1} is characteristic of Si–O and Si–O–Si bonds (Martin et al., 1999; Zhang et al., 2006; Dos Santos et al., 2015; Prado et al., 2015). Fig. 2 also allows the comparison between PU and the CPN. In the PU spectrum, the bands around 3385, 1724, and 1526 cm^{-1} correspond respectively to the NH, C] O and CN groups of urethane bonds (Dos Santos et al., 2015). The bands at 2940, 2866, and 732 cm^{-1} are assigned to di□erent vibrational modes of CH_2 group (Da Silva et al., 2013; Dias et al., 2015; Prado et al., 2015). The C–O–O bond can be identified by bands at 1238 and 1162 cm^{-1}. The clay polymer composite spectra are characterized by bands around 1000 cm^{-1} related to the Si–O bonds. The fingerprint of each talc filler therefore appeared in the FTIR spectra and this confirms incorporation.

3.3. Molar mass analysis

SEC was performed to obtain the number average and weight average molar mass (Mn and Mw, respectively). The Mn values for PU and CPN varied in the range of 190,000 Da to 219,000 Da, while the Mw were in the range of 344,000 Da to 379,000 Da. These very small variations showed that the incorporation of fillers into the polymer did not a□ect the molecular structure of the PU chains.

3.4. X-ray diffraction (XRD) analysis and transmission electron microscopy (TEM)

The crystalline structures were evaluated by XRD analysis (Fig. 3). The fillers presented the most characteristic reflections associated to natural talc (Yousfi et al., 2013; Dumas et al., 2015). However, the reflections of STlc1-Ber were broader and less intense than those of STlc2-Ber, which are themselves badly defined with respect to NTlc-Ber. This indicates that the number of talc layers and the size of the crystals were increased in the order STlc1-Ber < STlc2-Ber < NTlc-Ber, as it is the case for the precursors without organic dye (Dumas et al., 2013; Yousfi et al., 2013). The reflections of the hybrids were clearly found in the CPN patterns, showing that the crystallinity of each filler has been retained after incorporation into PU. Moreover, the appearance of new reflections in the XRD patterns of CPN evidenced that the STlc layers are intercalated between the polymer chains as is assumed to be the case when the CPN are not exfoliated (Ray and Okamoto, 2003; Paul and Robeson, 2008). From TEM images (Fig. 3, insets), it can be seen that the talc particles form elongated micro-domains, whose good dispersion was achieved for all samples, even at high concentration of filler. Similar morphological structures have been observed for CPN made of PU (Dias et al., 2015; Dos Santos et al., 2015), polypropylene (PP) and polyamide-6 (PA6) blends (Yousfi et al., 2014; Hemlata and Maiti, 2015) filled with STlc. Exfoliated silicate layers were also observed here in the TEM images for CPN obtained with STlc, even at 5 wt% filler. This observation is in line with the broadness of the XRD peak, which suggests a diversity of co-existing structures and possibly the influence of a local disorder within the crystallites (Morgan and Gilman, 2003). All these results highlight the good compatibility of the fillers with the polymer matrix and this is particularly significant because the CPN have been obtained by physical mixture.

3.5. Field emission scanning electron microscopy (FESEM)

The FESEM images displayed in Fig. 4 allow the surface of pristine PU and CPN to be visualized. Heterogeneities can be observed for all STlc2-Ber PU samples and for STlc1-Ber PU at 5 wt% filler. In contrast, NTlc-Ber PU had a very plain surface, comparable to that of pristine PU. In any case, the talc fillers seem to be well dispersed in the PU matrix and this suggests good interactions between these two components. These interactions should a□ect the molecular mobility and consequently the thermal and mechanical properties of the PU matrix (Zhou et al., 2005; Pavličević et al., 2013). The uniform dispersion of the filler should also prevent the formation of defects in the materials.

3.6. Atomic force microscopy (AFM)

AFM allows a more detailed analysis of the surface. The high values of the roughness parameters (Table S1) obtained for CPN with respect to PU confirm the presence of the fillers at the sample surface (Maji and Bhowmick, 2012). No obvious di□erences were found between CPN containing STlc and NTlc. Fig. 5 displays the 3D height images of pure PU and CPN. Hard segments are represented by the brightest regions

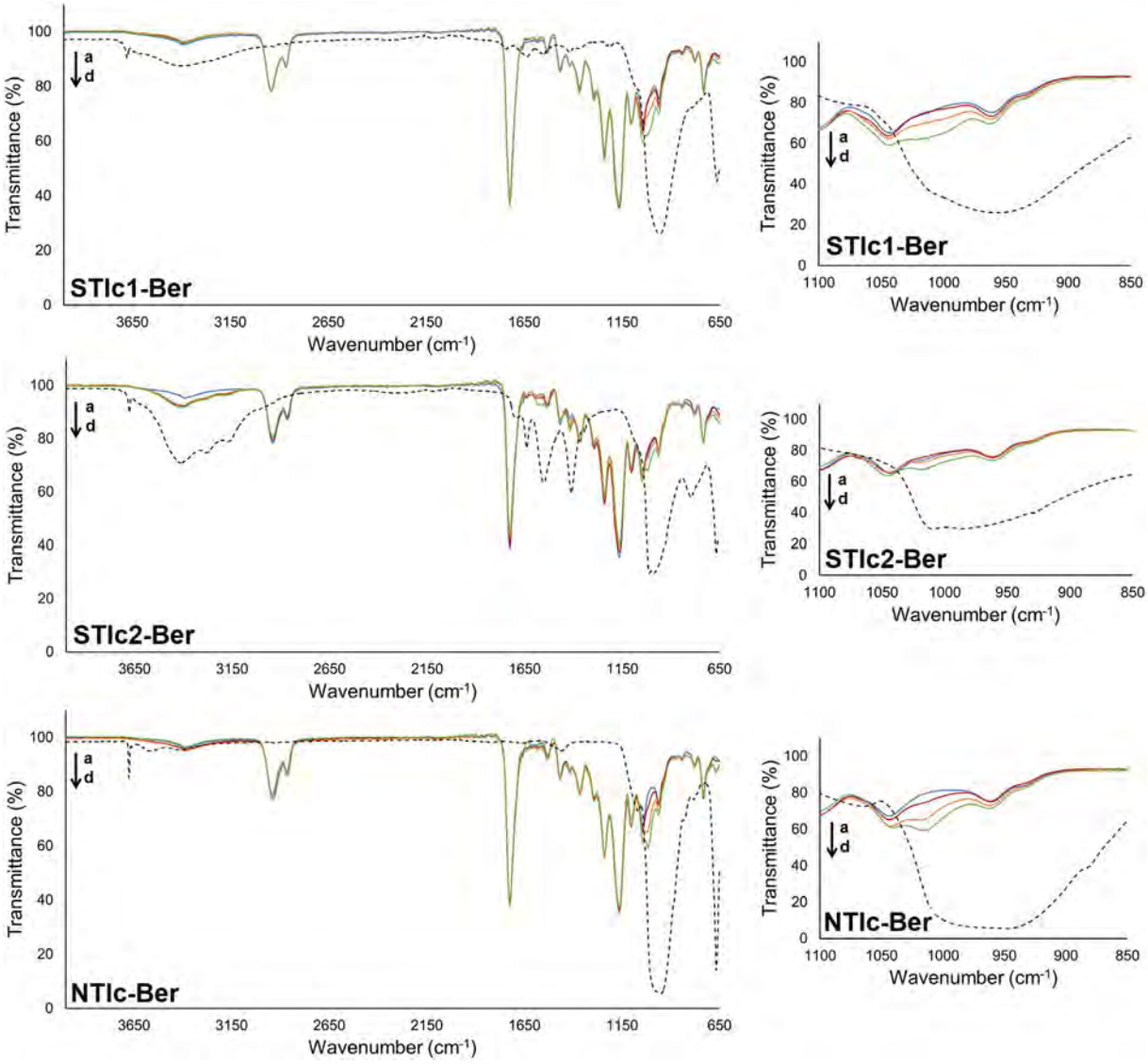


Fig. 2. I: Left: FTIR spectra of the three types of talc-berberine hybrids (i.e. STlc1-Ber, STlc2-Ber and NTlc -Ber, black dotted lines) and polyurethane (color solid lines) containing 0 wt% (a), 1 wt% (b), 3 wt% (c) and 5 wt% (d) of the corresponding hybrid. Right: expansion of the 1000–900 cm^{-1} region.

and soft segments appear dark, according to the resistance that they present to penetration by the AFM probe tip (Anandhan and Lee, 2014). It can be seen that the fillers are well distributed both in soft and hard domains of the PU matrix. Again, this good dispersion can be attributed to the hydroxyl groups of the fillers that significantly leverage the interactions with polymer (Verma et al., 2013).

It is noteworthy that the hard segments of PU and CPN with low content of fillers (1 wt%) (Fig. 5 A, B, E and H) show some connectivity, the bright regions being associated to one another. This behavior could be explained by some hydrogen bonding between hard/hard segments. In the presence of large filler contents, the polymer/filler and filler/filler interactions become more important than interactions between hard/hard and hard/soft segments (Fig. 5 D, G and J). In this case, the hard and soft segments reorganize, and their miscibility is increased due to the formation of new hydrogen bonds between the fillers and polymeric chains (Dos Santos et al., 2015).

3.7. Spectroscopic properties

3.7.1. Talc-berberine hybrids

During the preparation of the hybrids, the instant interaction between talc and berberine was visualized by a drastic change in the shape and intensity of the absorption spectrum, and the appearance of a strong fluorescence signal at 538 nm, while the berberine cation alone is virtually not emissive in water (Díaz et al., 2009) (Fig. 6). Since no cation-exchange interaction can take place in talc, this interaction is assumed to be adsorption at the talc surface, as will be thoroughly described in a forthcoming article.

After drying, the hybrids NTlc-Ber and STlc2-Ber were pale yellow powders, while STlc1-Ber was bright yellow. All of them were emissive in the yellow-green when illuminated by a hand-held UV lamp, and the emission intensity was particularly intense for STlc1-Ber (Fig. 7). The emission spectra showed a strong unresolved band at around 547 nm (Fig. S2). The photoluminescence quantum yield Φ_{PL} of modified NTlc was 0.02, comparable to that of the dye in the solid state (Soulié et al., 2016) and in solution in organic solvents (Díaz et al., 2009). Most interestingly, this value was markedly increased with passing from NTlc-Ber to STlc2-Ber (Φ_{PL} = 0.10) and then to STlc1-Ber (Φ_{PL} = 0.23), and to our knowledge, this high fluorescence e□ciency is unprecedented for berberine (Table S2). The berberine molecules are probably well dispersed at the surface of the talc particles in STlc1-Ber, while some aggregation may occur in STlc2-Ber and even more in NTlc-Ber.

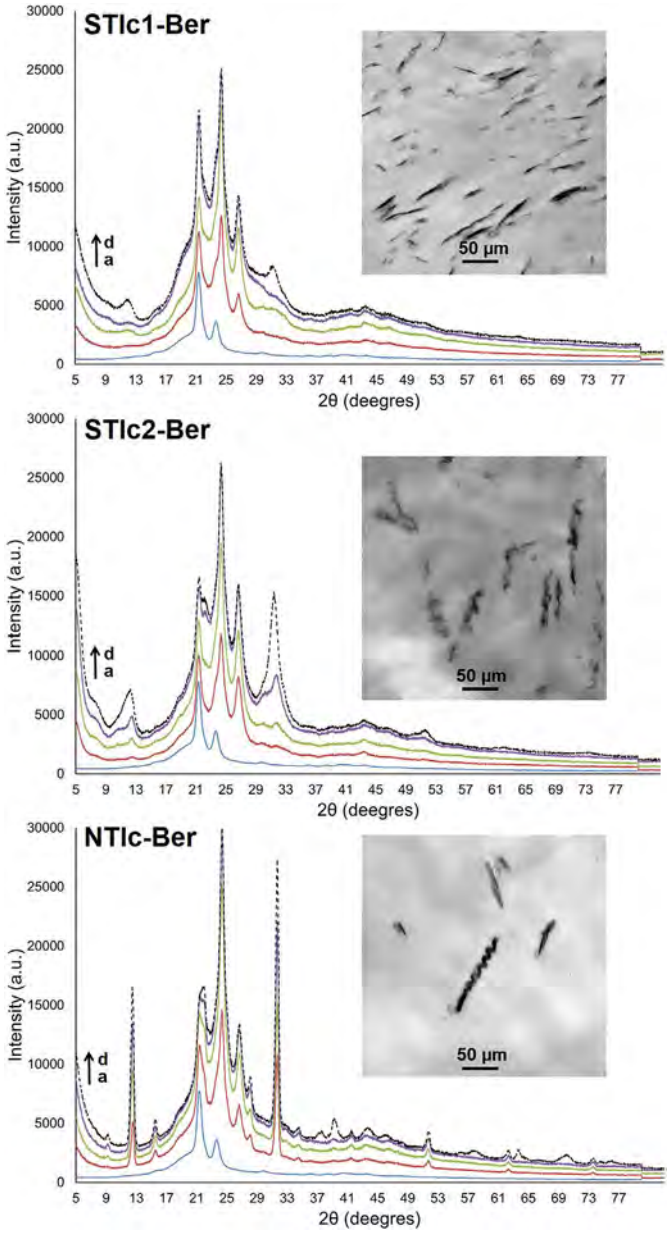


Fig. 3. XRD patterns of the three types of talc-berberine hybrids (i.e. STlc1-Ber, STlc2-Ber and NTlc-Ber, black dotted lines) and polyurethane (color solid lines) containing 0 wt% (a), 1 wt% (b), 3 wt% (c) and 5 wt% (d) of the corresponding hybrid. Insets: TEM micrographs of the CPN containing 5 wt% hybrid.

3.7.2. Direct incorporation of berberine into PU

Before going any further, it is instructive to study the behavior of berberine-doped PU (Ber PU samples). The polymer used in this work is hydrophobic and very weakly polar (Fig. 1). It emits weakly in the blue with a maximum around 504 nm, probably due to traces of aromatic compounds. Solid samples of PU incorporating berberine chloride at three di□erent concentrations (6×10^{-4}, 1.8×10^{-3} and 3×10^{-3} wt %) were prepared. They were pale yellow and emitted yellow-green fluorescence with a maximum at 547 nm (Fig. S3). This observation suggests that the dye molecules interact with heteroatoms of PU because they emit at shorter wavelengths when dissolved in weakly polar media (Díaz et al., 2009). The Φ_{PL} value was between 0.03 and 0.04, similar to organic solutions, indicating that the medium rigidity has induced no fluorescence enhancement (Table S3). The fluorescence intensity was increased with passing from the least concentrated sample to the intermediate one, and then it was decreased again for the most

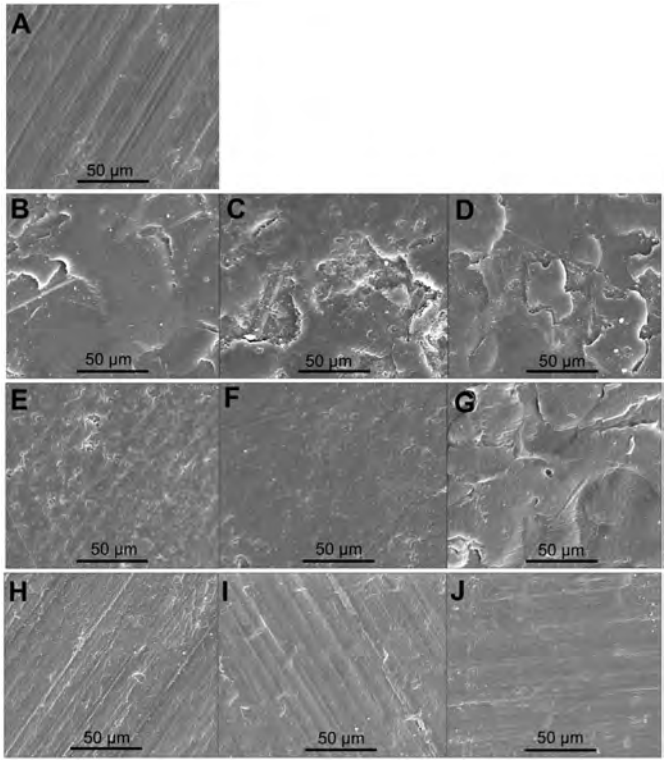


Fig. 4. FESEM Micrographs, mode SE, of the materials at magnification of 2000 × (A) PU, (B) STlc1-Ber PU 1 wt%, (C) STlc1-Ber PU 3 wt%, (D) STlc1-Ber PU 5 wt%, (E) STlc2-Ber PU 1 wt%, (F) STlc2-Ber PU 3 wt%, (G) STlc2-Ber PU 5 wt%, (H) NTlc-Ber PU 1 wt%, (I) NTlc-Ber PU 3 wt% and (J) NTlc-Ber PU 5 wt%.

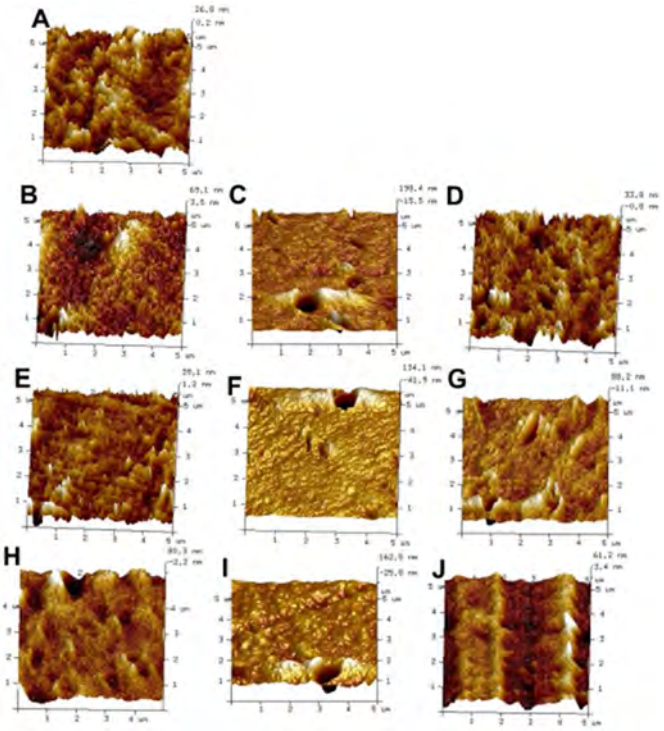


Fig. 5. AFM images (height) (A) PU, (B) STlc1-Ber PU 1 wt%, (C) STlc1-Ber PU 3 wt% (D) STlc1-Ber PU 5 wt%, (E) STlc2-Ber PU 1 wt%, (F) STlc2-Ber PU 3 wt%, (G) STlc2-Ber PU 5 wt%, (H) NTlc-Ber PU 1 wt%, (I) NTlc-Ber PU 3 wt% and (J) NTlc-Ber PU 5 wt%.

concentrated sample, probably due to dye stacking and formation of aggregates. It is noteworthy that other samples heavily loaded with 1 to 5 wt% berberine had a pronounced yellow color, their fluorescence

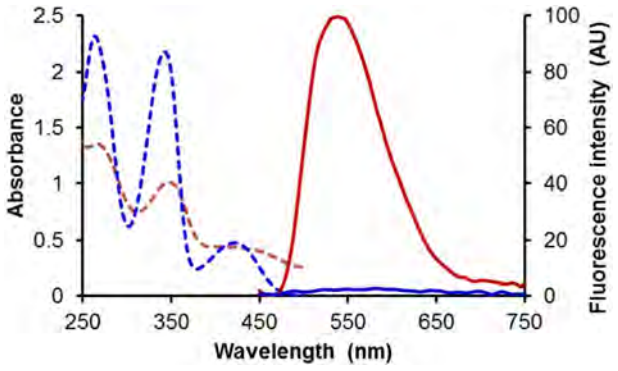


Fig. 6. Absorption (dotted lines) and fluorescence emission spectra (solid lines) of berberine chloride dissolved in water in the absence (blue lines) and in the presence (red lines) of synthetic talc STlc1. Dye concentration: 8.7×10^{-5} M for absorption and 8.7×10^{-6} M for emission. λ_{ex} = 420 nm. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

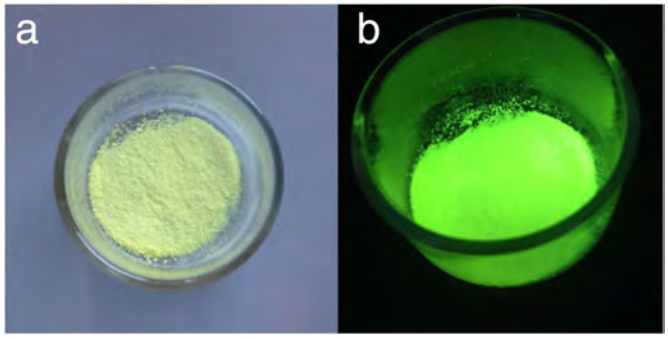


Fig. 7. Powder of STlc1-Ber hybrid observed (a) in natural light and (b) under illumination by a hand-held UV lamp (λ_{ex} = 365 nm).

spectra were red-shifted by about 10 nm and they were comparatively much less emissive than the weakly concentrated samples (Fig. S3 and Table S3), all this supporting the hypothesis of dye aggregation in the polymer.

3.7.3. Spectroscopic properties of the CPN

The talc-berberine hybrids were very stable and almost no leaching occurred in organic solvents like ethyl acetate. It may thus be assumed that the dye molecules remain at the surface of the talc particles after incorporation into PU. The resulting CPN were pale yellow films. When illuminated by UV light, all of them were luminescent to the naked eye. Due to the weak blue fluorescence of PU, the emitted color was varied from blue-green for the CPN samples that contain a weak amount of talc-berberine hybrid, to yellow-green for the most concentrated ones (Fig. 8). In CPN incorporating 1, 3, and 5 wt% talc-berberine hybrid, the dye concentration was 6×10^{-4}, 1.8×10^{-3} and 3.0×10^{-3} wt%, respectively, identical to the berberine-doped PU (Ber PU) samples studied above. Since all samples were studied in the same experimental conditions, they can be easily compared. The first observation is that no CPN emits more efficiently than the best Ber PU sample and the corresponding talc-berberine hybrids (Table S4). In particular, the excellent fluorescence properties of the STlc hybrids were not retained after incorporation into PU. This shows that the adsorption of the dye molecules on the talc particles does not prevent fluorescence quenching from PU. A second striking feature is that CPN incorporating STlc, and especially STlc1-Ber PU, emitted more strongly than the one incorporating NTlc. Therefore, the talc morphological characteristics and crystallinity influence the fluorescence emission intensity of the CPN.

Finally, it is noteworthy that fluorescence intensity was increased with increasing the filler content. A similar observation has been reported for pyrene-anchored ZnO PU nanocomposites (Kantheti et al., 2015). Most remarkably, the Φ_{PL} value was also increased with the filler content. This behavior is the exact opposite of the self-quenching effect that has been observed for the Ber PU samples. It was hoped that adsorption on the talc surface would prevent aggregation of the dye molecules, and the best case scenario was therefore that Φ_{PL} remains steady with increasing the filler concentration. But, the observed augmentation of fluorescence efficiency was much beyond what could have been expected. For example, the Φ_{PL} value passed from 0.006 to 0.04 when the filler concentration was increased from 1 to 5 wt% in STlc1-Ber PU. This phenomenon could be attributed to an increase of effective excitation energy due to internal scattering or reflection of the light beam within the CPN films (Lee et al., 2001). Most likely, a cooperative effect is taking place here. The TEM pictures have shown the formation of micro-domains resulting from the incorporation of the hybrids into PU. In these agglomerates, the dye molecules may be protected from the detrimental quenching effect of PU, and even more so as the hybrid concentration is high, and this could explain the spectacular fluorescence revival.

3.8. Thermal properties

The thermal properties of the CPN compared to pristine PU are presented in Table S5. The thermogravimetric analysis (TGA) showed a significant increase in the onset temperatures for the STlc1-Ber PU and NTlc-Ber PU samples. For example, this value passed from 321 °C for PU to 343 °C for STlc1-Ber PU 5 wt%, and 342 °C for NTlc-Ber PU 5 wt%, evidencing that the thermal resistance has been increased with addition of the fillers. This behavior can be related to the filler dispersion in the PU matrix and to the formation of a network structure between the fillers and the polymeric chains (Balamurugan and Maiti, 2010). Indeed, it was shown in previous works that the thermal stability of CPN is improved by the use of synthetic talc, because the large amount of hydroxyl groups present at the filler layer edges favors interactions with PU (Dumas et al., 2013, 2015; Dias et al., 2015; Prado et al., 2015). Curiously, a different behavior was noticed for all STlc2-Ber PU samples, the onset temperatures of which was lower than for pristine PU. The huge particle size distribution (100–2300 nm) of these CPN is probably detrimental to thermal stability.

The crystallization temperatures (Tc) of the CPN ranged between −1.2 and −1.9 °C. They were quite close to pristine PU (−1.4 °C) (Table S5), indicating that the synthetic talc fillers do not promote the crystallization of PU and do not act as nucleating agents. Fiorentino et al. (2015) have reported similar results for CPN made of PP and STlc. The melting temperature values of the CPN ranged between 37.0 °C and 37.7 °C, very similar to PU (37.3 °C).

3.9. Mechanical testing (DMTA)

The static mechanical properties were investigated by DMTA (Table 1 and Fig. S4). The stress at break did not present a significant change for the CPN when compared to pristine PU, probably due to the good dispersion and intercalation of the fillers in the polymeric chains. In contrast, the stiffness of the CPN, quantified by Young's modulus, was enhanced with respect to pure PU and depended markedly on the talc-berberine hybrid concentration. This effect may be due to filler–polymer interactions that are increased with the filler content, including the crosslinks formed between the fillers and the polymer matrix through hydrogen bonding (Da Silva et al., 2013; Dias et al., 2015; Dos Santos et al., 2015; Prado et al., 2015). Interestingly, the three samples investigated showed almost the same increase of Young's modulus. Similar observations have been reported as regards incorporation of NTlc, STlc and chemically modified STlc in PP, PA6 and PU (Castillo et al., 2013; Yousfi et al., 2013; Dias et al., 2015; Prado et al., 2015). The increase of Young's modulus has been associated with the orientation of talc particles, the good dispersion of the fillers (Saha et al., 2013), and the particle morphology (Castillo et al., 2013). In general, talcs with

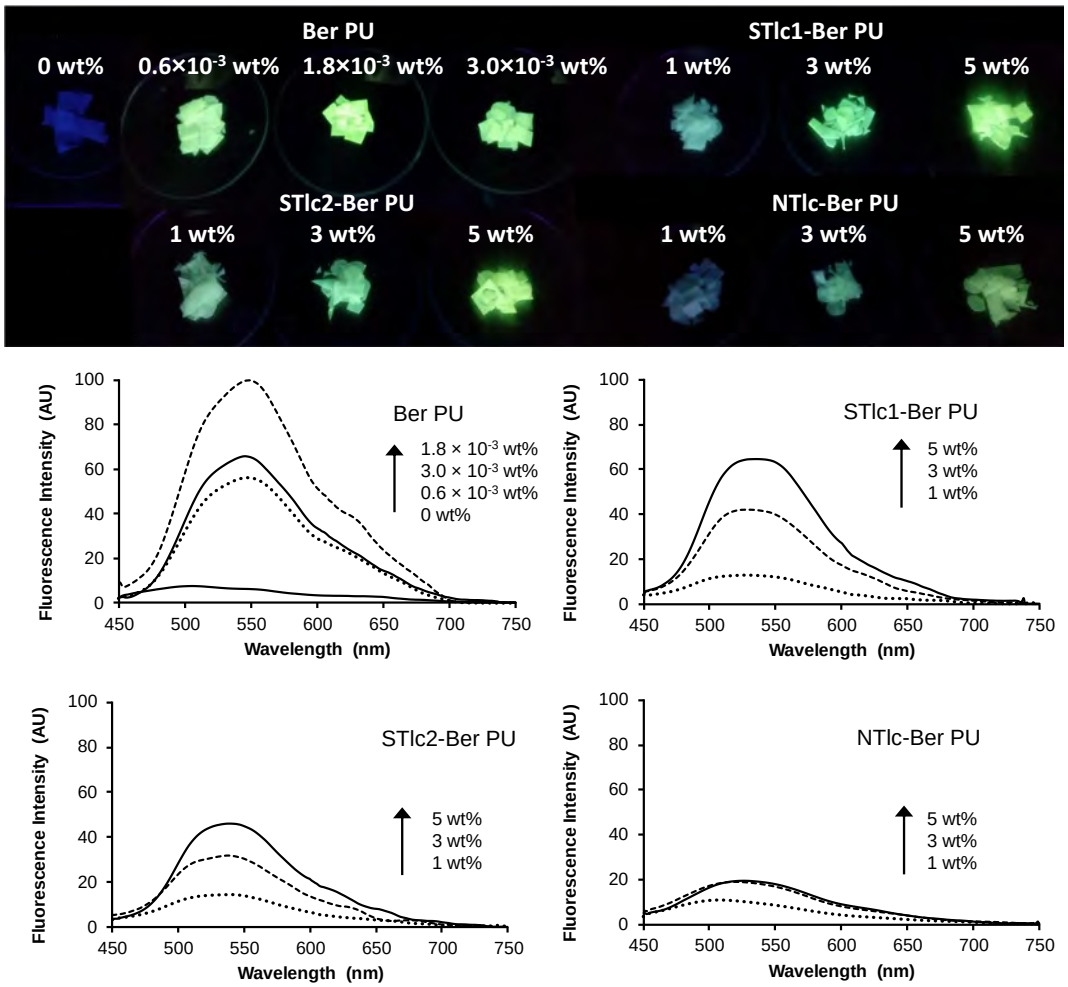


Fig. 8. Images of PU alone, PU loaded with three concentrations of berberine (Ber PU), and CPN STlc1-Ber PU, STlc2-Ber PU and NTlc-Ber PU loaded with 1, 3 and 5 wt% talc-berberine hybrid, under illumination by 365-nm UV light. Corresponding fluorescence spectra with λ_{ex} = 420 nm. All spectra were recorded in the same experimental conditions and their height is proportional to the fluorescence intensity.

high aspect ratio show a better sti□ening e□ect than those with high particle symmetry, such as macroscopic talcs (Castillo et al., 2013). Here, the present results indicate that the close behavior of the three samples is in line with their high aspect ratio and the fact that they all form well-distributed micro-domains.

Finally, it might have been expected that filler-polymer interactions restrict the movement of the polymer chains, resulting in a reduction in the elastic behavior of the CPN when compared to pure polymer (Lapcik et al., 2008; Zhang et al., 2011; Castillo et al., 2013). The creep-recovery tests showed that this was actually not the case, meaning that the recovery properties of the CPN are maintained even with high contents of fillers.

4. Conclusions

New fluorescent CPN, which incorporate natural and synthetic talcs as fillers, have been obtained and characterized by various methods. It was proposed that the Mg-OH groups situated on the edges of the talc layers interact with the PU chains. Thanks to these interactions, the talc particles were well dispersed into the PU matrix even at high filler content, without addition of coupling agents or compatibilizers. The onset temperatures were increased in the presence of STlc1 and NTlc fillers with respect to pure PU, and the sti□ness was increased for all the CPN, whatever the nature of the talc filler.

In contrast, the talc characteristics played an important role on

Table 1
Mechanical properties of PU and CPN.

Samples	Young's modulus (MPa)	Strain at break (%)	Stress at break (MPa)	Creep recovery (%)
PU	81 ± 5	90 ± 9	6 ± 0.4	90 ± 1
STlc1-Ber PU 1 wt%	81 ± 15	88 ± 16	5 ± 0.5	87 ± 1
STlc1-Ber PU 3 wt%	94 ± 11	125 ± 30	7 ± 0.3	85 ± 1
STlc1-Ber PU 5 wt%	96 ± 13	98 ± 31	6 ± 0.6	84 ± 3
STlc2-Ber PU 1 wr%	77 ± 6	92 ± 29	6 ± 0.5	87 ± 1
STlc2-Ber PU 3 wt%	86 ± 13	101 ± 33	6 ± 1.5	85 ± 7
STlc2-Ber PU 5 wt%	95 ± 10	104 ± 28	6 ± 0.4	87 ± 1
NTlc-Ber PU 1 wt%	81 ± 18	102 ± 21	6 ± 0.8	89 ± 2
NTlc-Ber PU 3 wt%	88 ± 9	99 ± 7	6 ± 0.3	89 ± 3
NTlc-Ber PU 5 wt%	97 ± 6	89 ± 32	6 ± 0.6	87 ± 3

the luminescence properties of the CPN. The STlc1 hybrid, where the talc particles are the smallest, brought strongest fluorescence. The originality of our CPN is that the fluorescent agent is molecularly dispersed at the surface of the talc filler, and so the ubiquitous aggregation-caused quenching e□ect was circumvented, contrary to what is observed in the dye-doped polymer. Berberine is not the best fluorescent probe, but the results obtained suggest that the concept can be easily applied to other fluorescent or electroluminescent dyes, thus opening new routes towards highly emissive materials also endowed with good thermal and mechanical properties. It must be emphasized that silicates polymer-layered nanocomposites are promising in the field of light-emitting devices (Lee et al., 2001), but are still in their infancy, and the incorporation of dye-loaded talc filler could be a distinct advantage. Finally, the strong adsorption of berberine on the talc filler suggests that many biologically-active molecules that are badly soluble in water should behave similarly. This method could be of great value for the controlled released of these molecules and would deserve further investigations.

Acknowledgements

GD and MP thanks CAPES for their PhD scholarship. SE acknowledges CNPq for DT grant (number 303467/2015-0).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.012.

References

Aloisi, G.G., Elisei, F., Nocchetti, M., Camino, G., Frache, A., Costantino, U., Latterini, L., 2010. Clay based polymeric composites: preparation and quality characterization. Mater. Chem. Phys. 123, 372–377.
Amela-Cortes, M., Paofai, S., Cordier, S., Folliot, H., Molard, Y., 2015. Tuned red NIR phosphorescence of polyurethane hybrid composites embedding metallic nanoclusters for oxygen sensing. Chem. Commun. 51, 8177–8180.
Anandhan, S., Lee, H.S., 2014. Influence of organically modified clay mineral on domain structure and properties of segmented thermoplastic polyurethane elastomer. J. Elastom. Plast. 46, 217–232.
Aymonier, C., Fery-Forgues, S., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., Poirier, M., 2017a. Matériaux hybrides organique/inorganique photoluminescents et procédé pour leur préparation. (Fr. Pat. FR 1750612).
Aymonier, C., Fery-Forgues, S., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., Poirier, M., 2017b. Matériaux hybrides organique/inorganique colorés et procédé pour leur préparation. (Fr. Pat. FR 1750613).
Balamurugan, G.P., Maiti, S.N., 2010. E□ects of nanotalc inclusion on mechanical, microstructural, melt shear rheological, and crystallization behavior of polyamide 6-based binary and ternary nanocomposites. Polym. Eng. Sci. 50, 1978–1993.
Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Surface area measurements of activated carbons, silica gel and other adsorbents. J. Am. Chem. Soc. 60, 309–319.
Bujdák, J., Czímerová, A., López Arbeloa, F., 2011. Two-step resonance energy transfer between dyes in layered silicate films. J. Colloid Interface Sci. 364, 497–504.
Castillo, L.A., Barbosa, S.E., Capiati, N.J., 2013. Influence of talc morphology on the mechanical properties of talc filled polypropylene. J. Polym. Res. 20, 152–161.
Claverie, M., Dumas, A., Carême, C., Poirier, M., Le Roux, C., Micoud, P., Martin, F., Aymonier, C., 2018. Synthetic talc and talc-like structures: preparation, features and applications. Chem. Eur. J. 24, 519–542.
Da Silva, V.D., Dos Santos, L.M., Subda, S.M., Ligabue, R., Seferin, M., Carone, C.L., Einloft, S., 2013. Synthesis and characterization of polyurethane/titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization. Polym. Bull. 70, 1819–1833.
Dias, G., Prado, M.A., Carone, C., Ligabue, R., Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Einloft, S., 2015. Synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) as nanofillers: comparing the e□ect of di□erent hydrothermal treatments on the PU/SSMMP nanocomposites properties. Polym. Bull. 72, 2991–3006.
Díaz, M.S., Freile, M.L., Gutiérrez, M.I., 2009. Solvent e□ect on the UV/Vis absorption and fluorescence spectroscopic properties of berberine. Photochem. Photobiol. Sci. 8, 970–974.
Diaz, C.A., Xia, Y., Rubino, M., Auras, R., Jayaraman, K., Hotchkiss, J., 2013. Fluorescent labeling and tracking of nanoclay. Nanoscale 5, 164–168.
Dos Santos, L.M., Ligabue, R., Dumas, A., Le Roux, C., Micoud, P., Meunier, J.F., Einloft, S., 2015. New magnetic nanocomposites: polyurethane/Fe_3O_4-synthetic talc. Eur. Polym. J. 69, 38–49.
Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Greenhill-Hooper, M., 2013. Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. Phys. Chem. Miner. 40, 361–373.
Dumas, A., Martin, F., Ferrage, E., Micoud, P., Le Roux, C., Petit, S., 2015. Synthetic talc advances: coming closer to nature, added value, and industrial requirements. App. Clay Sci. 85, 8–18.
Duval, R., Duplais, C., 2017. Fluorescent natural products as probes and tracers in biology. Nat. Prod. Rep. 34, 161–193.
Esposito, A., Raccurt, O., Charmeau, J.-Y., Duchet-Rumeau, J., 2010. Functionalization of Cloisite 30B with fluorescent dyes. Appl. Clay Sci. 50, 525–532.
Felbeck, T., Behnke, T., Ho□mann, K., Grabolle, M., Lezhnina, M.M., Kynast, U.H., Resch-Genger, U., 2013. Nile-red−nanoclay hybrids: red emissive optical probes for use in aqueous dispersion. Langmuir 29, 11489–11497.
Fiorentino, B., Fulchiron, R., Bounor-Legaré, V., Majesté, J.C., Leblond, J.C., Duchet-Rumeau, J., 2015. Chemical modification routes of synthetic talc: influence on its nucleating power and on its dispersion state. Appl. Clay Sci. 109–110, 107–118.
Gade, C.R., Sharma, N.K., 2014. Synthesis and spectroscopic studies of berberine immobilized modified cellulose material. RSC Adv. 4, 39337–39342.
Galimberti, M., Cipolletti, V.R., Coombs, M., 2013. Applications of clay-polymer nanocomposites (CPN). In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), Handbook of Clay Science. Elsevier, Amsterdam, pp. 539–586 Chapter 4.4, Vol. 5 B.
Gürses, A., 2015. Introduction to Polymer-clay Nanocomposites. CRC Press, Boca Raton Florida, USA.
Hao, W., Ding, S., Zhang, L., Liu, W., Yang, W., 2014. Nacrelike nanocomposite films from fluorescent hyperbranched poly(amido amine)s and clay nanosheets. Chem. Plus Chem. 79, 211–216.
Hemlata, J., Maiti, S.N., 2015. Mechanical, morphological, and thermal properties of nanotalc reinforced PA6/SEBS-g-MA composites. J. Appl. Polym. Sci. 132, 41381.
Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, R.E., 2006. Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. J. Compos. Mater. 40, 1511–1575.
Kantheti, S., Narayan, R., Raju, K.V., 2015. Pyrene-anchored ZnO nanoparticles through click reaction for the development of antimicrobial and fluorescent polyurethane nanocomposite. Polym. Int. 64, 267–274.
Lapcik, L., Jindrova, P., Lapcikova, B., Tamblyn, R., Greenwood, R., Rowson, N., 2008. E□ect of the talc filler content on the mechanical properties of polypropylene composites. J. Appl. Polym. Sci. 110, 2742–2747.
Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., Dumas, A., 2013. Process for Preparing a Composition Comprising Synthetic Mineral Particles and Composition. (Int. Pat. WO 2013/004979 A1).
Lee, T.W., Park, O.O., Yoon, J., Kim, J.J., 2001. Polymer-layered silicate nanocomposite light-emitting devices. Adv. Mater. 13, 211–213.
Ley, C., Brendlé, J., Walter, A., Jacques, P., Ibrahim, A., Allonas, X., 2015. On the interaction of triarylmethane dye crystal violet with LAPONITEs clay: using mineral nanoparticles to control the dye photophysics. Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 16677–16681.
Li, X., Ni, X., Liang, Z., Shen, Z., 2012. Synthesis of imidazolium-functionalized ionic polyurethane and formation of CdTe quantum dot–polyurethane nanocomposites. J. Polym. Sci. Part A. 50, 509–516.
Maji, P.K., Bhowmick, A.K., 2012. E□cacy of clay content and microstructure of curing agents on the structure–property relationship of new-generation polyurethane nanocomposites. Polym. Adv. Technol. 23, 1311–1320.
Martin, F., Micoud, P., Delmotte, L., Marichal, C., Le Dred, R., De Parseval, P., Mari, A., Fortuné, J.P., Salvi, S., Béziat, D., Grauby, O., Ferret, J., 1999. The structural formula of talc from the trimouns deposit, Pyrenees, France. Can. Mineral. 37, 997–1006.
Megyesi, M., Biczók, L., 2006. Considerable fluorescence enhancement upon supramolecular complex formation between berberine and p-sulfonated calixarenes. Chem. Phys. Lett. 424, 71–76.
Morgan, A.B., Gilman, J.W., 2003. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray di□raction: a comparative study. J. Appl. Polym. Sci. 87, 1329–1388.
Paul, D.R., Robeson, L.M., 2008. Polymer nanotechnology: nanocomposites. Polymer 49, 3187–3204.
Pavličević, J., Špírková, M., Sinadinović-Fišer, S., Budinski-Simendić, J., Govedaric, O., Janković, M., 2013. The influence of organoclays on the morphology, phase separation and thermal properties of polycarbonate-based polyurethane hybrid materials, Macedon. J. Chem. Eng. 32, 151–161.
Prado, M.A., Dias, G., Carone, C., Ligabue, R., Dumas, A., Roux, C., Micoud, P., Martin, F., Einloft, S., 2015. Synthetic Ni-talc as filler for producing polyurethane nanocomposites. J. Appl. Polym. Sci. 132, 41854.
Ray, S.S., Okamoto, M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Prog. Polym. Sci. 28, 1539–1641.
Saha, C., Chaki, T.K., Singha, N.K., 2013. Synthesis and characterization of elastomeric polyurethane and PU/clay nanocomposites based on an aliphatic diisocyanate. J. Appl. Polym. Sci. 130, 3328–3334.
Shunmugasamy, V.C., Xiang, C., Gupta, N., 2015. Clay/polymer nanocomposites: Processing, properties, and applications. In: Hybrid and Hierarchical Composite Materials. Springler International Publishing, pp. 161–200.
Soulié, M., Frongia, C., Lobjois, V., Fery-Forgues, S., 2015. Fluorescent organic ion pairs based on berberine: counter-ion e□ect on the formation of particles and on the uptake by colon cancer cells. RSC Adv. 5, 1181–1190.
Soulié, M., Carayon, C., Sa□on, N., Blanc, S., Fery-Forgues, S., 2016. A comparative study of nine berberine salts in the solid state: optimization of the photoluminescence and self-association properties through the choice of the anion. Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 29999–30008.
Suzuki, Y., Tenma, Y., Nishioka, Y., Kamada, K., Ohta, K., Kawamata, J., 2011. E□cient two-photon absorption materials consisting of cationic dyes and clay minerals. J. Phys. Chem. C 115, 20653–20661.
Taheri, S., Sadeghi, G.M.M., 2015. Microstructure–property relationships of organo-

montmorillonite/polyurethane nanocomposites: influence of hard segment content. Appl. Clay Sci. 114, 430–439.
Verma, G., Kaushik, A., Ghosh, A.K., 2013. Comparative assessment of nano-morphology and properties of spray coated clear polyurethane coatings reinforced with di□erent organoclays. Prog. Org. Coat. 76, 1046–1056.
Yousfi, M., Livi, S., Dumas, A., Le Roux, C., Crépin-Leblond, J., Greenhill-Hooper, M., Duchet-Rumeau, J., 2013. Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: thermal and mechanical properties. J. Colloid Interface Sci. 403, 29–42.
Yousfi, M., Livi, S., Dumas, A., Crépin-Leblond, J., Greenhill-Hooper, M., Duchet-Rumeau, J., 2014. Compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends using new synthetic nanosized talc fillers: morphology, thermal, and mechanical properties. J. Appl. Polym. Sci. 131, 46197.
Zhang, M., Hui, Q., Lou, X.J., Redfern, S.A., Salje, E.K., Tarantino, S.C., 2006. Dehydroxylation, proton migration, and structural changes in heated talc: an infrared spectroscopic study. Amer. Miner. 91, 816–825.
Zhang, S.W., Liu, R., Jiang, J.Q., Yang, C., Chen, M., Liu, X.Y., 2011. Facile synthesis of waterborne UV-curable polyurethane/silica nanocomposites and morphology, physical properties of its nanostructured films. Prog. Org. Coat. 70, 1–8.
Zhang, Z., Chen, Y., Deng, J., Jia, X., Zhou, J., Lv, H., 2014. Solid dispersion of berberine–phospholipid complex/TPGS 1000/SiO_2: preparation, characterization and in vivo studies. Int. J. Pharm. 465, 306–316.
Zhong, J., Li, Z., Guan, W., Lu, C., 2017. Cation-π interaction triggered-fluorescence of clay fillers in polymer composites for quantification of three-dimensional macrodispersion. Anal. Chem. 89, 12472–12479.
Zhou, Y., Rangari, V., Mahfuz, H., Jeelani, S., Mallick, P.K., 2005. Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites. Mater. Sci. Eng. A 402, 109–117.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES