

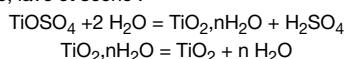
# Applications et propriétés de TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> se trouve essentiellement sous trois formes cristallines : la brookite, l'anatase et le rutile, ce dernier étant la phase stable thermodynamiquement.

Chimiquement parlant, un pigment minéral est un monocristal ou une particule élémentaire d'une taille et d'une forme définies ayant une fonction colorante. TiO<sub>2</sub> est listé comme colorant. Les deux phases pigmentaires sont l'anatase et le rutile [1].

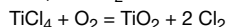
Deux grands types de procédés permettent de produire TiO<sub>2</sub>, avec principalement comme minerais l'ilménite FeTiO<sub>3</sub> et le rutile naturel ou artificiel :

– Le **procédé sulfate**, procédé discontinu développé depuis 1916 : après une attaque sulfurique de l'ilménite, on obtient du sulfate de titanyl qui est hydrolysé, lavé et séché :



Ce procédé sol-gel avant l'heure conduit naturellement au cours de la calcination à de l'anatase pigmentaire du fait de l'adsorption des sulfates en surface du TiO<sub>2</sub> hydraté. Il reste par ailleurs un procédé versatile permettant de produire une grande variété de produits en tailles et en formes.

– Le **procédé chlore**, procédé continu plus récent (1934) : après une attaque du minerai au chlore gazeux, on obtient du TiCl<sub>4</sub> qui est oxydé à haute température (1 400 °C) en TiO<sub>2</sub> et en chlore (qui est recyclé) :



Compte tenu des températures, on obtient directement une phase pigmentaire rutile dont la taille est facilement réglée à de faibles valeurs (0,2 µm).

Par contre, élaborer des pigments rutile assez fins par le procédé sulfate a nécessité un certain temps dans la mesure où la transformation se faisait à trop haute température (900 °C), donnant des pigments trop gros. Des agents de pigmentation sont nécessaires pour obtenir à plus basse température la bonne taille de rutile [2-3].

## Applications

- **TiO<sub>2</sub> pigmentaire** : les pigments couvrent l'essentiel des applications – peintures (57 %), plastiques (24 %), papier (12 %) –, auxquelles s'ajoutent des marchés de spécialités (6 %) : fibres, encres, additifs alimentaires, etc. [4].
- **TiO<sub>2</sub> dit ultrafin** : ce marché est de l'ordre du pourcent, avec des produits utilisés dans des applications de spécialités basées sur des nanoparticules [5] : supports de catalyseurs (notamment abattement des NOx), applications relevant des propriétés photocatalytiques de TiO<sub>2</sub> (vitres autonettoyantes, ciments dépolluants...), crèmes solaires [6].

## TiO<sub>2</sub> pigment

### • Couleur

Comme le carbonate de calcium et de nombreux minéraux, le dioxyde de titane est blanc, et n'adsorbe donc pas dans les longueurs d'onde du visible. Il en résulte que toutes les ondes du visible sont réfléchies, comme le montre la *figure 1*. Les dioxydes de titane se différencient des autres pigments par leurs indices de réflexion plus élevés. Par contre, on constate qu'ils absorbent les UV (comme le noir de carbone). Dans le détail, on voit que le rutile adsorbe des longueurs d'onde plus courtes dans le bleu lointain du spectre. De ce fait, il a un ton plus jaune que l'anatase. Ceci est compensé par un indice de réfraction plus élevé qui lui confère une plus grande réflectivité et un meilleur pouvoir couvrant. On note aussi que des traces infimes d'impuretés peuvent altérer la blancheur de TiO<sub>2</sub> et donc ses caractéristiques d'adsorption de la lumière.

### • Propriétés requises

Les propriétés recherchées pour les pigments sont l'obtention de revêtements blancs avec un sous-ton adéquat ou des préparations colorées très pâles auxquelles le pigment apporte un bon pouvoir éclaircissant et une « fraîcheur de teinte », et d'une manière générale, avec un fort pouvoir couvrant ou une haute opacité pour une épaisseur minimum. Pour cela, un certain nombre de propriétés sont requises :

– **Granulométrie** : les cristaux élémentaires du pigment doivent avoir des tailles et des formes bien appropriées pour permettre la réflexion maximale de la lumière incidente. Des calculs théoriques (théorie de Mie) confirmés par l'expérience montrent que pour TiO<sub>2</sub>, le maximum de réflexion dans le visible correspond à une dimension de cristaux élémentaires égale à la moitié de celle de la longueur incidente, soit sensiblement de 0,15 à 0,30 µm dans le cas du visible. Comme le montre la *figure 2*, la taille des particules élémentaires des pigments est répartie suivant une courbe de Gauss, dont l'allure est représentative de la qualité des produits.

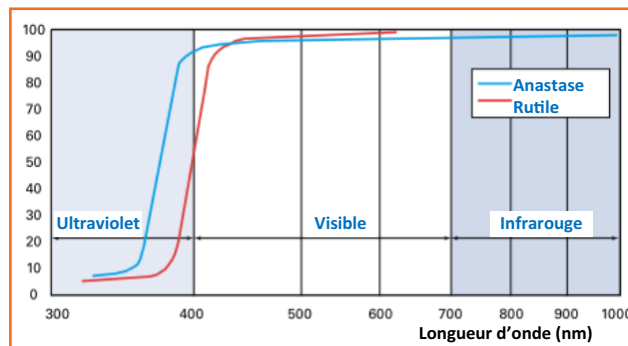


Figure 1 - Pourcentage de réflexion [7].

– **Blancheur et sous-ton** : du fait de sa granulométrie et de son indice de réfraction élevé, TiO<sub>2</sub> présente un coefficient de diffusion élevé sans zone d'adsorption pour le spectre de la lumière visible. On peut dire que dans l'air, au moins 96 % de la lumière incidente est réfléchi, et ce pour toutes les longueurs d'onde. C'est cette régularité de réflexion qui donne à l'œil l'impression physiologique du blanc.

Plus la différence entre l'indice de réfraction du pigment et le milieu où il est dispersé est grande, plus le taux de réflexion de la lumière incidente est grand. Ceci explique la supériorité de TiO<sub>2</sub> sur les autres pigments blancs, et du rutile qui a un indice de réfraction de 2,76 sur l'anatase dont l'indice est de 2,55. Néanmoins, selon leur répartition granulométrique, ils présentent des nuances de couleur légèrement différentes, ou sous-ton. La dominante bleue révèle la présence de particules fines, alors que la dominante brun-rouge indique une prédominance de grosses particules.

– **Prise d'huile et récheur** : par définition, l'empilement des pigments dans un revêtement est poreux et on le souhaite le plus dense possible. Cet aspect est mesuré par deux critères : la prise d'huile et la récheur. La prise d'huile d'un pigment est déterminée comme la masse d'huile de lin nécessaire pour permettre à la pâte de passer de l'état grumeleux à l'état lisse et compact. C'est ce que l'on appelle la concentration volumique pigmentaire critique (CVPC). La récheur est évaluée d'après la masse d'huile de lin permettant d'obtenir une pâte fluide. Ces deux valeurs dépendent, en plus de leur finesse, de la forme des particules et de leur état de surface.

– **Dispersibilité** : ces pigments sont souvent dispersés dans des milieux organiques. Si on veut éviter des floculations intempestives, ils doivent être traités pour assurer une bonne compatibilité avec le milieu de dispersion. C'est le cas notamment des élastomères. Pour rendre les pigments lipophiles, on absorbe par exemple des alcoxysilanes en surface [7]. Cela nécessite de mettre les pigments en suspension, de les disperser par agitation mécanique, de procéder à l'adsorption de l'agent de comptabilité, puis de filtrer et sécher les pigments traités.

– **Mesures colorimétriques** [8] : la couleur de TiO<sub>2</sub> et des films de peinture secs est aujourd'hui exprimée de manière systématique dans les termes du système L\*a\*b\*, où L est une mesure de brillance, (a) une mesure de la chromatocité sur un axe rouge-vert, et (b) une mesure de la chromatocité sur un axe bleu-jaune. L\* et b\* sont les caractéristiques essentielles de TiO<sub>2</sub> ; elles sont utilisées pour décrire la couleur d'un produit relativement à un échantillon de référence. À noter que sous la nomenclature E 171, le dioxyde de titane est un additif colorant, utilisé plutôt dans le domaine alimentaire, en particulier dans les confiseries et les chewing-gums.

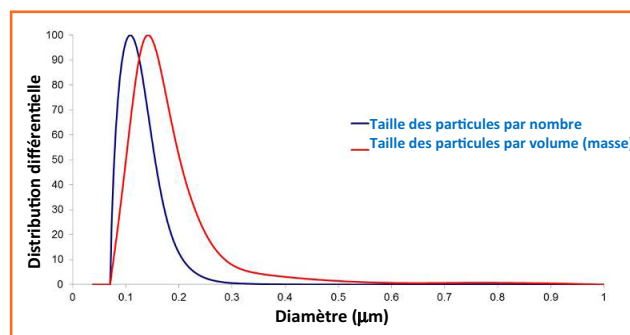


Figure 2 - Exemple de courbe granulométrique des pigments.

## TiO<sub>2</sub> semi-conducteur

TiO<sub>2</sub> est un semi-conducteur de type P. L'irradiation de TiO<sub>2</sub> par des UV forme des radicaux oxydants, avec plusieurs conséquences :

- **Tenue au vieillissement et traitement de surface**

Cela provoque des défauts de structure au niveau des cristaux élémentaires, qui influent sur la teinte du pigment.

Dans un film de peinture, on peut observer des variations de teinte qui apparaissent généralement très lentement.

Dans la mesure où les pigments sont incorporés dans un film organique – comme dans la grande majorité des applications : peintures ou polymères –, on doit traiter la surface du pigment pour éviter l'oxydation du milieu qui conduit au déchaussement du pigment (processus de « farinage »). On dépose ainsi une mince couche d'oxyde sur le pigment (silice, alumine ou zircone selon les cas). Comme pour le traitement par des agents de compatibilité, les pigments doivent être broyés pour casser les agglomérats et libérer les particules élémentaires qui seront ensuite mises en suspension en milieu aqueux. Puis une couche d'oxyde d'épaisseur contrôlée est précipitée sur chaque pigment.

- **Utilisation comme photocatalyseur d'oxydation**

De nombreuses recherches sont menées sur l'oxydation des matières organiques. Les radicaux libres formés sous excitation UV peuvent en effet réagir avec des éléments organiques déposés ou adsorbés sur une surface de TiO<sub>2</sub> et aboutir à une transformation en CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Trois développements sont en cours :

- **Murs dépolluants et autonettoyants** : TiO<sub>2</sub> est introduit dans les façades et les murs en ciment ou en béton [8]. Les radicaux libres oxygénés formés par l'irradiation UV de TiO<sub>2</sub> réagissent avec les composés (souillures organiques ou polluants) adsorbés ou déposés sur la surface de l'anatase, conduisant à leur dégradation. Les produits dégradés sont sur le revêtement et seront lavés en surface par l'eau de pluie (procédé autonettoyant). Par ailleurs, les oxydes d'azote créés par la circulation et les activités industrielles sont adsorbés dans la matrice cimentuse et seront oxydés en ions nitrate puis éliminés également par l'eau de pluie (procédé dépolluant).

- **Verres autonettoyant** : un verre autonettoyant est composé d'un verre clair sur lequel est déposée une couche transparente d'un matériau minéral photocatalytique et hydrophile (TiO<sub>2</sub> en l'occurrence). Intégrée à la surface du verre, la couche a une durée de vie élevée. Les propriétés mécaniques, thermiques et acoustiques de ces verres sont identiques à celles d'un verre classique. Utilisant la double action des rayons UV et de l'eau, ils luttent efficacement contre les saletés accumulées sur la face extérieure du vitrage (traces de pluie, poussières, embruns, polluants atmosphériques organiques). Cette solution est promue par tous les verriers. Pour assurer la transparence du TiO<sub>2</sub>, la taille des cristaux doit être très faible. Le revêtement de TiO<sub>2</sub>, d'une épaisseur de 10 à 20 nm, est appliqué par dépôt en phase vapeur.

- **Abatement des impuretés** : la propriété photocatalytique du TiO<sub>2</sub> peut être utilisée pour l'épuration de l'air et des effluents gazeux mal odorants. Ce procédé est plus coûteux que celui au charbon actif (CA) car il faut irradier le flux avec des lampes UV. Mais alors que l'on doit régénérer le CA, les produits sont transformés ici en CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Des développements sont en cours. Les technologies utilisées sont des dépôts de TiO<sub>2</sub> sur des supports poreux constitués de fibres de verre, de mousses de polyuréthane, de mousses de SiC, ou même de mousses poreuses de TiO<sub>2</sub>.

## TiO<sub>2</sub> ultrafin

Il y a deux raisons de produire et d'utiliser le TiO<sub>2</sub> ultrafin (UF) :

- **Propriétés catalytiques ou photocatalytiques** : si on veut les exacerber, il faut des produits de grande surface spécifique, donc de faible taille de particules élémentaires. En ce qui concerne la catalyse, les produits à base de TiO<sub>2</sub> UF sont au centre des technologies pour l'abatement des NOx par le procédé de réduction catalytique sélective (RCS) dans le traitement des effluents industriels et pour la postcombustion des moteurs et pour la récupération du soufre à partir de H<sub>2</sub>S par le procédé Claus où TiO<sub>2</sub> est préféré à l'alumine pour sa résistance à la sulfatation.

- **Adsorption des UV dans un milieu transparent** : en réduisant la taille des cristaux de TiO<sub>2</sub> en deçà de 0,02 µm, l'adsorption des UV est doublée et TiO<sub>2</sub> est transparent. Évidemment, l'activité photocatalytique est exacerbée par ce haut niveau de réactivité et un traitement de surface est crucial pour éviter les dégradations. On considère quatre domaines d'applications :

- **Protection des aliments** : en incorporant des particules fines de TiO<sub>2</sub> directement dans le film plastique de l'emballage. Les UV sont adsorbés, assurant une protection des aliments.

- **Protection des matériaux** : l'addition de TiO<sub>2</sub> traité dans un polymère permet de ralentir sa destruction sous l'effet des UV.

- **Protection des individus** (concept introduit en 1985 par la société japonaise Tekoku) et développement de ces produits notamment comme crème solaire [9]. L'oxyde de titane traité en surface par de l'alumine ou de la silice, référencé CI-77891-231, se retrouve dans la plupart des marques.

- **Photodégradation des polymères** : on peut incorporer *a contrario* du TiO<sub>2</sub> non traité pour accélérer la photodégradation des polymères, notamment pour les films plastiques employés en agriculture.

## Aspects sanitaires des TiO<sub>2</sub> ultrafins, état des lieux [10]

L'ordre de grandeur des particules ultrafines de TiO<sub>2</sub> est de 10 à 60 nm, ce qui correspond bien aux définitions les plus usuelles des nanoparticules (plus de 50 % en nombre de particules inférieures à 100 nm). Cette définition n'inclut pas le fait que cette taille soit en elle-même un risque. Par ailleurs, le TiO<sub>2</sub> UF n'existe pas à l'état de particules discrètes mais sous forme d'agrégats ou d'agglomérats, qu'il faut donc disperser.

En plus des usages et des bénéfices décrits précédemment, on les retrouve aussi dans les composants électroniques d'appareils utilisés quotidiennement. Actuellement, la production de TiO<sub>2</sub> UF correspond à 1 % de la production totale, soit 50 000 t.

Quels sont les risques pour la santé humaine ? À partir des résultats d'études collectés à ce jour, les produits fournis par les fabricants et dans les usages décrits plus haut ne présentent pas de danger. Les formes UF de TiO<sub>2</sub> ne sont pas classifiées en Europe comme dangereuses aussi bien selon la directive des substances dangereuses (EU Directive 67/548/EEC) que selon la plus récente classification « Labelling and Packaging » (CLP) (Régulation EC 1272/2008).

## Les acteurs

La capacité mondiale de production de TiO<sub>2</sub> (tous procédés confondus) est de l'ordre de 6,5 Mt [11]. La production serait de l'ordre de 5 Mt, dont 60 % issus du procédé chlore et 40 % du procédé sulfate, avec comme principaux acteurs : Dupont, Huntsman, Cristal, Kronos, Tronox, Sichuan Lomon, Henan Billions, Ishihara, China National Blue Star, CNNC Hua Yuan, Pangang, Shandong Doguide.

Dans la plupart des applications peintures et plastiques, une usine au procédé sulfate moderne produit des pigments aux performances égales à celles des procédés gaz.

En Europe [12], la production (de l'ordre de 1,4 Mt) est à 70 % en voie sulfate. La Chine (1,7 Mt) se tourne vers le chlorure mais produit aujourd'hui encore 80-90 % en sulfate.

## Références

- [1] [www.chemtube3d.com/solidstate/\\_sync/anatase.htm](http://www.chemtube3d.com/solidstate/_sync/anatase.htm)
- [2] Hanaor D.A.H., Sorrell C.C., Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater. Sci.*, **2011**, *46*, p. 855.
- [3] Cassaignon S., Koelsch M., Jolivet J.-P., Selective synthesis of brookite, anatase and rutile nanoparticles: thermolysis of TiCl<sub>4</sub> in aqueous nitric acid, *J. Mater. Sci.*, **2007**, *42*, p. 6689.
- [4] [www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/titanium-dioxide.html](http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/titanium-dioxide.html)
- [5] <http://dioxidedetitanetpe.blogspot.fr>
- [6] [www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/peau/loupe\\_anti\\_uv.html](http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/peau/loupe_anti_uv.html)
- [7] [www2.dupont.com/Titanium\\_Technologies/en\\_US/tech\\_info/literature/Coatings/CO\\_B\\_H\\_65969\\_Coatings\\_Brochure.pdf](http://www2.dupont.com/Titanium_Technologies/en_US/tech_info/literature/Coatings/CO_B_H_65969_Coatings_Brochure.pdf)
- [8] [www.picada-project.com/dominio/SitePicada/Picada.nsf/1f9d19927a32e752c12569ab002c7ff8/50905a4f28b6ae58c12571320033f015/\\$FILE/D21.1.pdf](http://www.picada-project.com/dominio/SitePicada/Picada.nsf/1f9d19927a32e752c12569ab002c7ff8/50905a4f28b6ae58c12571320033f015/$FILE/D21.1.pdf)
- [9] [www.cinkarna.si/en/files/default/teh\\_inf/uf\\_tio2/Technical%20data%20sheet%20-%20rutile%20CCR%20110.pdf](http://www.cinkarna.si/en/files/default/teh_inf/uf_tio2/Technical%20data%20sheet%20-%20rutile%20CCR%20110.pdf)
- [10] [www.gianniberti.it/Editoriali/ke/Application\\_guide/Application\\_guide.pdf](http://www.gianniberti.it/Editoriali/ke/Application_guide/Application_guide.pdf)
- [11] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/mcs-2012-titan.pdf>
- [12] [www.cefic.org/About-us/How-Cefic-is-organised/Fine-Speciality-and-Consumer-Chemicals/Titanium-Dioxide-Manufacturers-Association-TDMA](http://www.cefic.org/About-us/How-Cefic-is-organised/Fine-Speciality-and-Consumer-Chemicals/Titanium-Dioxide-Manufacturers-Association-TDMA)

Cette fiche a été réalisée par **Régis Poisson** (regis.poisson@aetv-balard.com), retraité, qui a consacré sa carrière à la R & D et à l'innovation dans l'industrie chimique. Membre de l'EIRMA (à titre individuel), il dirige la société de conseil en innovation AETV-Balard. Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : [bleneau@lactualitechimique.org](mailto:bleneau@lactualitechimique.org)). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11](http://www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11).