Université de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Cotutelle internationale avec :

Présentée et soutenue par :
Deka MOUSSA RAGUEH
Le lundi 12 décembre 2011

Titre :

Filtration de silices précipitées: mise en évidence des relations entre propriétés macroscopiques et échelles locales caractéristiques dans les dépôts

---

École doctorale et discipline ou spécialité :
ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de recherche :
Laboratoire de Génie Chimique

Directeur(s) de Thèse :

Martine MEIRELES, Directrice de recherche, CNRS, LGC, Toulouse
Sylvaine NEVEU, correspondante RHODIA CRTA, Aubervilliers

Rapporteurs :

Pierre LEVITZ, Directeur de recherche, CNRS, UPMC, PECSA, Paris
Frédéric PIGNON, Chargé de recherche, CNRS, LR, Grenoble

Autre(s) membre(s) du jury :
Bernard CABANE, Directeur de recherche, CNRS, ESPCI, LPPMH, Paris (examinateur)
Christel CAUSSERAND, Professeur, UPS, LGC, Toulouse (examinatrice)
Jacques PERSELLO, Professeur, UNS, LPMC, Nice (examinateur)
Nicolas SANSON, Maître de conférence, UPMC, ESPCI, PPMD (examinateur)
Philippe SCHMITZ, Professeur, INSA, LISBP (président du jury)

Résumé

Le procédé de fabrication de la silice précipitée, destinée au renforcement d'élastomères inclut une étape de filtration qui permet de récupérer dans la dispersion issue de la synthèse, des agglomérats, puis d'éliminer les sels et les impuretés par un lavage avant un séchage. Cette étude a pour but de corréler l'organisation multi-échelle des agglomérats de silices précipitées avec les propriétés mécaniques et hydrodynamiques des dépôts formés en filtration avec ou sans élimination des sels ou impuretés. Les propriétés structurelles, mécaniques et hydrodynamiques de dépôts de filtration formés à différentes pressions et à partir de silices issues de plusieurs synthèses industrielles ont fait l'objet d'investigations menées par des expériences de diffusion aux petits angles, de compression osmotique, de filtration et de lavage. De ces travaux, il ressort que pour chaque système, deux grandeurs caractéristiques : le diamètre maximum des agrégats et le seuil de percolation correspondant à la formation d'un réseau mécaniquement résistant, se corrèlent parfaitement avec la perméabilité hydraulique des dépôts obtenus par filtration. Nous montrons par ailleurs que l'on parvient à un niveau correct de prédiction de la vitesse de filtration par un modèle de Brinkman. Enfin, il apparaît que l'élimination des sels ou impuretés lors du lavage des dépôts ne modifie ni l'organisation locale dans les dépôts, ni la perméabilité.

Mots-clés : silice précipitée, filtration, perméabilité hydraulique, organisation multi-échelle, diffusion aux petits angles, agrégat, modélisation

Abstract

The production process of precipitated silica used as reinforcing fillers includes a filtration step carried out to collect silica agglomerates in the synthesized silica dispersion and then to eliminate salts and impurities before drying. The purpose of this study is to correlate the multilevel structure of silica agglomerates to the mechanical and hydrodynamic properties of filter cakes with or without a washing step. For that, we have chosen different reinforcing silicas which differ from the way the synthesis is conducted and conducted the filtration at several operating pressures. The structural, mechanical and hydrodynamic properties of filter cakes were investigated by small angle scattering, osmotic compression and filtration and washing experiments. It appears that for each system two characteristic quantities : the maximum diameter of aggregates and the percolation threshold corresponding to the formation of a network that begins to resist to compression, are correlated to the hydraulic permeability of filter cakes. Moreover, we show that the calculated permeability using a Brinkman model is in quite reasonable agreement with experimental data. Finally, we demonstrate that the elimination of salts and impurities in filter cakes during the washing step affects neither the local organization of filter cakes nor the permeability.

Keywords : precipitated silica, filtration, hydraulic permeability, multilevel organization, small angle scattering (SAXS), aggregate, modelling

Remerciements

J'ai entrepris ce travail de thèse au Laboratoire de Génie Chimique à Toulouse. Je tiens donc tout d'abord à remercier les 2 équipes de direction successives que j'ai connues pour m'y avoir accueillie et facilité mon travail. Ma thèse a été financée par un contrat CIFRE en partenariat avec l'industriel RHODIA. Je remercie à cette occasion mes deux interlocutrices, Malika Clouin et Sylvaine Neveu pour le temps qu'elles ont bien voulu consacrer à suivre ce travail, aux nombreuses discussions et Sylvaine pour avoir participé au jury de thèse.

Mes plus vives remerciements reviennent à Martine Meireles, ma directrice de thèse qui a suivi et soutenu régulièrement mon travail. Merci pour ta confiance, tes conseils avisés et ta convivialité sans faille durant ces 3 ans. Je remercie chaleureusement Philippe Schmitz d'avoir présidé mon jury de thèse, Pierre Levitz et Frédéric Pignon d'avoir soigneusement rapporté mon travail. Je remercie aussi Bernard Cabane, Christel Causserand, Jacques Persello et Nicolas Sanson pour leur participation à mon jury de thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je profite de l'occasion présente pour remercier toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide sur des aspects techniques : Jean-Christophe Rouch pour le montage de mon dispositif expérimental, Sandrine Desclaux pour les analyses COT, Antoine Bouchoux et Paul Menut pour les mesures de pression osmotique de solutions de PEG, Jean-Christophe Remigy pour la formation à la tomographie X, Laure Latapie et Gwenaëlle Raimbeaux pour les analyses BET et mercure et enfin Bernard Cabane dont les multiples conseils mais aussi les discussions et les échanges nombreux m'ont beaucoup aidé. Je remercie également tous les membres du laboratoire avec qui j'ai pu partager des discussions scientifiques animées et puisque je m'en rappelle, merci à Patrice Bacchin pour le sens profond que prennent la pression osmotique ou même le nombre de Péclet à présent. Merci enfin aux équipes de diffusion de la ligne ID02 de l'ESRF et de la ligne ID13 de l'ILL pour leur accueil et leur aide lors des mesures.

Je tiens à remercier vivement aussi tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires que j'ai rencontrés durant ces trois ans. D'abord mes collègues de bureau successifs : Ryohei, puis Virginie, Aurélie et Quentin, avec qui j'ai traversé ces années de thèse ponctuées de bons moments et de plus insolites. Puis viennent tous les autres : Anne-Laure, Joseph "le nouveau" et Marie-Laure "l'ancienne", Julie et Julien, Gwenaëlle et Axel, Charlotte et Julie M., Jérémie, Nelly et Clélia etc... J'en oublie certainement mais je remercie tous les membres du laboratoires pour tous les moments passés en leur compagnie.

Il va sans dire que je dois beaucoup à mes proches. Tout d'abord mes parents, Isan et Moussa, dont j'ai hérité des convictions, la force de caractère et le goût de l'effort. Mes frère et sœurs comptent également beaucoup pour moi et m'ont soutenue : encore merci Idil, Mahado, Migane, Saada, Idmane, Ragueh et Raisso et bon courage dans vos voies respectives ! Merci ensuite à mes amis émaciens et particulièrement les copines : Sylvia, Maeva, Cynthia, Marie, Marie-Anne et Camille qui égayent ma vie depuis les années albigeoises. Et enfin, merci Hassan pour ton amour et ton soutien inconditionnel, pour ta patience durant les longues heures passées dans les avions et les trains depuis Paris et pour tous les projets que nous partageons ensemble.

Trois ans c'est long et court à la fois. J'ai douté beaucoup, appris davantage, et finalement c'est avec une pointe de nostalgie et beaucoup de fierté et d'excitation pour les étapes à venir que je clos cet épisode de ma vie.

Table des matières

Introduction 1

1 Éléments bibliographiques 5

1 Pré-requis et motivations 5
1.1 La silice de renforcement 5
1.2 Propriétés d'usage 5
1.3 Procédé de fabrication 7
2 Les silices précipitées 8
2.1 Synthèse 8
2.1.1 Mécanismes mis en jeu 8
2.1.2 Morphologies 9
2.2 Physicochimie 10
2.2.1 Double couche électrique 10
2.2.2 Forces de la théorie DLVO 13
2.2.3 Forces supplémentaires 15
2.3 Approche structurale 15
2.4 Les silices de l'étude 17
3 Filtration et perméabilité 18
3.1 Équations de base de la filtration 18
3.2 Détermination des performances en filtration 20
3.3 Modèles de perméabilité 22
3.3.1 Origines 22
3.3.2 Modèles de pores capillaires 23
3.3.3 Modèles d'écoulement autour d'objets 25
3.3.4 Écarts à la sphéricité des particules 27
3.3.5 Écarts à l'homogénéité 29
3.3.6 Écart à l'écoulement en régime laminaire 30
3.3.7 Comparaison 31
4 Organisation à l'échelle locale 32

4.1 Techniques de caractérisation locales 32
4.1.1 Techniques de microscopie 33
4.1.2 Caractérisation de la porosité 35
4.1.3 Caractérisation du milieu dense 36
4.1.4 Synthèse 36
4.2 La diffusion aux petits angles de Rayons X (SAXS) 37
4.2.1 Aspects théoriques 37
4.2.2 Décomposition de l'intensité 37
4.2.3 Description d'un spectre 38
4.2.4 Modèles de l'organisation structurale d'un échantillon 39
4.3 Exemples d'études 41
4.3.1 Quelques exemples de travaux 41
4.3.2 La vision multi-échelle 42
Conclusion 44

2 Matériels et méthodes 45
1 Matériaux étudiés 45
1.1 Les dispersions de silices 45
1.1.1 Physicochimie 46
1.1.2 Surfaces spécifiques 47
1.1.3 Distribution en tailles 48
1.2 Floculation 52
1.3 Protocole de cisaillement 52
2 La filtration et le lavage sur cellule laboratoire 53
2.1 Dispositif expérimental 53
2.2 Toiles filtrantes 56
2.3 Protocole opératoire 56
2.3.1 Conduite de la filtration 56
2.3.2 Conduite du lavage 60
2.4 Limites en filtration 61
3 La compression osmotique 62
3.1 Principe 63
3.2 Choix du polymère 63
3.3 Choix du sac de dialyse 65
3.4 Temps de mise à l'équilibre 65
3.5 Mise en œuvre 66
4 La diffusion aux petits angles 67
4.1 Le SAXS, outil d'étude des milieux concentrés 67
4.2 Dispositif expérimental 67
4.3 Mise en œuvre 70
4.3.1 Le vecteur de diffusion 70
4.3.2 L'intensité diffusée 71
4.4 Échelles sondées et représentations adaptées 71
4.4.1 Allure de spectres SAXS 71

4.4.2 La représentation de Porod et les interfaces 73
4.4.3 La représentation de Kratky et la "brique" constitutive d'une structure 74
4.4.4 La représentation de Guinier : vers les plus gros objets diffusant 75

3 Structures de dispersions et de dépôts de silice à l'échelle submicronique 77
1 Allure des spectres 77
2 Échelles locales 80
2.1 Grands vecteurs de diffusion et petites échelles 80
2.1.1 Représentation de Porod 80
2.1.2 Propriétés interfaciales 82
2.2 Vecteurs de diffusion et échelles intermédiaires 84
2.2.1 Représentation de Kratky 84
2.2.2 Diamètres des agrégats 85
2.2.3 Processus d'agrégation 88
2.3 Faibles vecteurs de diffusion et corrélation entre agrégats . 90
2.3.1 Représentation de Kratky étendue 90
3 Évolution des structures 92
3.1 Conservation des surfaces spécifiques 93
3.2 Évolution de l'échelle des agrégats et de leur organisation 94
3.2.1 Filtration et lavage 95
3.2.2 Cisaillement 96
3.2.3 Compression osmotique avec modification de la force ionique des silices 97
3.3 Variation des fractions volumiques 99
4 Modélisation 102
4.1 Modèles fractals 102
4.2 Modèle éponge 104
4.3 Modèle de corrélation entre agrégats 105
4.3.1 Empilement des agrégats dans les agglomérats . . . 105
4.3.2 Comparaison avec le modèle de sphères dures 107
Conclusion 108

4 Propriétés macroscopiques et échelles caractéristiques dans un dépôt de silice 111
1 Compression osmotique 112
1.1 Compression osmotique sans ajustement de la composition ionique 112
1.1.1 Analyse des courbes de compression 113
1.1.2 Seuil de "percolation" 115

1.2 Compression osmotique avec ajustement de la composition ionique . . . 116
1.2.1 Effet des ions sulfate sur la pression osmotique du PEG . . . 117
1.2.2 Analyse des courbes de compression . . . 117
2 Filtration . . . 120
2.1 Résistances spécifiques des dépôts de silice . . . 120
2.2 Influence de la pression de filtration sur la résistance spécifique . . . 121
2.3 Influence du cisaillement des dispersions de silice . . . 124
3 Modélisation de la perméabilité . . . 125
3.1 Échelles locales caractéristiques . . . 125
3.2 Modélisation de la perméabilité par un modèle de Brinkman 127
3.3 Écarts au modèle de Brinkman . . . 129
4 Leviers . . . 131
4.1 Floculation des dispersions de silice . . . 131
4.2 Modification des dispersions de silice par dilution . . . 133
4.3 Mélange de silices . . . 136
Conclusion . . . 138

5 Approche phénoménologique du lavage des dépôts de silice 141
1 Lavage : aspects théoriques . . . 141
1.1 Courbes et taux de lavage . . . 142
1.2 Relation filtration-lavage . . . 144
2 Lavage des silices étudiées . . . 146
2.1 Résultats expérimentaux . . . 146
2.1.1 Résistance spécifique et temps de lavage . . . 146
2.1.2 Profils de lavage . . . 148
2.2 Discussion . . . 149
3 Étude locale du lavage par SANS . . . 151
3.1 Méthode de variation du contraste . . . 151
3.2 Suivi local du lavage par annulation du contraste . . . 152
3.3 Profil local du lavage de deux silices . . . 155
Conclusion . . . 157

Conclusion générale et perspectives 159

Bibliographie i

Notations viii

Table des figures xi

Liste des tableaux xvii

Annexes xix

Introduction

Dans l'industrie des pneumatiques, des charges de renforcement sont utilisées pour améliorer la résistance au roulement et la longévité des pneus. Jusqu'au début des années 90, le noir de carbone était traditionnellement utilisé comme charge. Aujourd'hui le matériau principalement utilisé pour le renforcement des pneumatiques est la silice précipitée qui permet d'améliorer la résistance des gommes élastomères mais également de réduire la perte énergétique au roulement. Certains produits dérivés de matières premières renouvelables d'origine végétale, comme l'amidon de maïs sont aujourd'hui de nouveaux candidats comme charge de renforcement pour les pneumatiques.

Rhodia Silcea, leader mondial de la fabrication de silice précipitée, développe des programmes de recherche et développement afin d'améliorer ses produits et ses procédés de fabrication. Comme nous le détaillerons dans ce manuscrit, le procédé de fabrication de la silice précipitée inclut une étape de filtration qui permet de récupérer la dispersion de silice (ou bouillie réactionnelle) produite lors de l'étape de synthèse. L'étape de filtration est suivie d'une étape de lavage au cours de laquelle, les sels et les impuretés sont éliminés.

Ce procédé de filtration/lavage met en œuvre un procédé de séparation des particules qui les conduit à s'empiler à la surface d'un media filtrant pour former progressivement un dépôt. Les propriétés de ce dépôt, et notamment ses propriétés géométriques telles que la porosité et la taille des objets qui le composent vont déterminer la vitesse d'écoulement du fluide sous l'effet d'un gradient de pression. La productivité d'une étape de filtration dépend naturellement de la vitesse d'écoulement du fluide à travers le dépôt formé (on parlera de vitesse de filtration) mais également de la concentration finale en silice dans le dépôt. Quant à l'étape de lavage, qui consiste à remplacer progressivement dans les interstices du dépôt formé, les " eaux mères " contenant sels et impuretés, par de l'eau " propre ", son efficacité et son coût en termes de temps et de volume d'eau nécessaires au

lavage, sont eux aussi étroitement dépendants des propriétés géométriques des dépôts formés au cours de l'étape de filtration.

Dans un souci d'amélioration des performances des étapes de filtration et de lavage, un objectif majeur est de définir des relations quantitatives entre les propriétés macroscopiques (vitesse de filtration, concentration finale en silice, temps de lavage) et les propriétés géométriques de dépôts. Ces dernières sont naturellement corrélées à la morphologie des particules qui composent les dépôts.

Dans le cas des silices précipitées, ces particules ont de fait une morphologie plutôt complexe. Différents travaux ont porté sur l'étude de la morphologie des silices précipitées. Ils démontrent que trois échelles coexistent :

- celle des particules primaires formées par précipitation et dont la taille est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres ;
- celle des agrégats formés par collage de particules primaires et dont la taille est de l'ordre d'une centaine de nanomètres ;
- celle des agglomérats qui correspond à une taille finie des objets détectée dans une dispersion ; cette échelle est supérieure au micromètre.

Si ces échelles sont connues et ont pu être identifiées en faisant appel à des techniques de diffusions aux petits angles, certaines ambigüités demeurent dans la représentation multi-échelle de la morphologie de ces systèmes.

Même dans le cas où la morphologie des objets est connue, définir une relation univoque entre la vitesse de filtration et la pression opératoire est source de questionnement. C'est alors la géométrie de l'empilement dans le dépôt qui est en cause, sa régularité, sa possible réorganisation sous l'effet de la contrainte subie par l'écoulement du fluide. Là encore, les travaux développés n'apportent que des réponses partielles.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un partenariat entre le Laboratoire de Génie Chimique et Rhodia Silcea. Les discussions qui ont précédées cette thèse ont porté sur le besoin de pouvoir définir des leviers pour l'amélioration de la productivité de l'étape de filtration lavage. Deux objectifs sont plus particulièrement visés : augmenter la vitesse de filtration pour une pression donnée, réduire le temps (ou le volume) nécessaire au lavage.

Dans ce contexte industriel, la problématique consistait donc à (i) établir des corrélations quantitatives entre les propriétés morphologiques des silices acquises à l'issue de la synthèse et les performances mesurables lors l'étape de filtration et de lavage, (ii) proposer des modus operandi en aval de la synthèse permettant d'améliorer une ou plusieurs de ces performances.

Ce manuscrit de thèse décrit la démarche qui fut la nôtre. Il est composé de cinq chapitres et d'une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous présentons une brève revue sur les silices précipitées ainsi que les quatre silices retenues pour cette étude. Puis nous discutons sur la base d'un bref état de l'art des différents modèles permettant de relier propriétés de filtration et propriétés géométriques d'un milieu poreux.

Le second chapitre fait l'objet d'une présentation détaillée des silices étudiées ainsi que des méthodes auxquelles nous avons eu recours pour accéder à la morphologie des silices dans les dispersions issues de synthèse et dans les dépôts formés au cours d'une filtration. Les protocoles expérimentaux mis en œuvre au laboratoire sur une cellule de filtration pour quantifier la vitesse de filtration et la teneur finale en silice des dépôts sont également détaillés.

Dans les troisième et quatrième chapitres, nous examinons les structures locales dans les dispersions de silice et dans les dépôts et nous mettons en relation les différentes échelles et leur organisation avec les propriétés macroscopiques. Nous proposons une représentation de la morphologie des silices étudiées conforme à leur comportement en filtration ainsi qu'un modèle permettant de quantifier la perméabilité d'un dépôt. Enfin nous discutons de modus operandi permettant d'améliorer certaines performances.

Le cinquième chapitre est une étude phénoménologique du lavage menée à l'échelle macroscopique complétée par quelques essais réalisés à l'échelle locale.

Éléments bibliographiques

1

If I have seen further, it is by standing on the shoulders of giants.

Isaac Newton

1 Pré-requis et motivations

1.1 La silice de renforcement

Depuis toujours, la gomme des pneus est fabriquée à base de mélanges complexes de polymères et de charges renforçantes. Les charges sont d'une importance capitale car elles permettent de "renforcer" la structure du pneu, c'est-à-dire de lui conférer une meilleure résistance aux déchirures, à l'abrasion et à l'usure (Frohlich *et al.* (2005)). Le noir de carbone était classiquement utilisé comme charge de renforcement jusqu'au début des années 90. Le développement des "pneus verts" par la société Michelin, la silice s'est de plus en plus imposée comme charge de renforcement dans les élastomères (MICHELIN (2002)). Cet essor est la retombée de nombreuses recherches qui ont démontré l'excellente aptitude des silices comme charge renforçante (Pol et Nijman (2005), Roux (2008)).

1.2 Propriétés d'usage

Les dernières gammes de silices développées par Rhodia et dites hautement dispersibles améliorent considérablement les propriétés de renforcement d'élastomères comparées aux silices classiques. Le gain que représente le remplacement des charges traditionnelles comme le noir de carbone ou la silice classique par la silice hautement dispersible a été évalué (cf. figure 1.1 page 6).

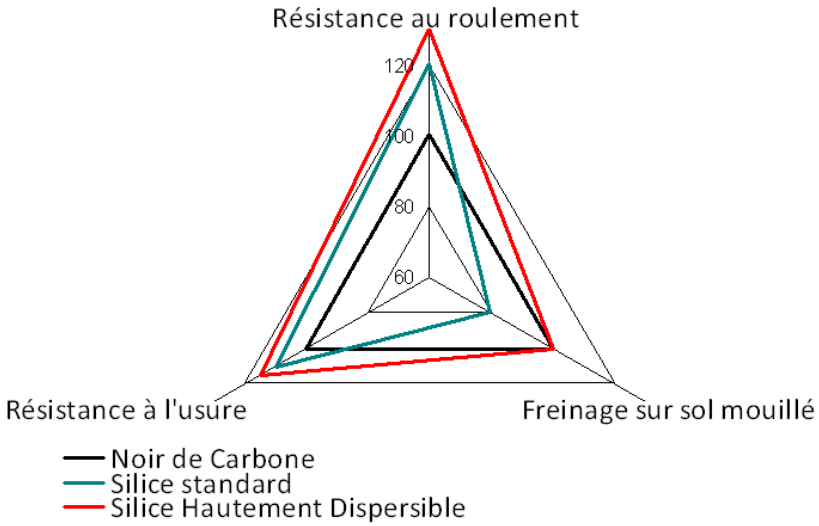


FIGURE 1.1: Évaluation des propriétés d'usage des élastomères selon la charge renforçante utilisée (extrait de Roux (2008)).

La qualification d'une silice comme charge de renforcement résulte de la conjonction entre trois propriétés :

- la surface spécifique développée par la silice. Elle doit être élevée pour augmenter l'interface charge-élastomère et garantir la cohésion du matériau final.

- la morphologie de la silice définie par sa structure et sa porosité donne une indication sur les échelles qui vont résister aux contraintes mécaniques et perdurer dans l'élastomère pour le renforcer et celles qui vont disparaître lors de l'application de fortes contraintes. Cette caractéristique est à corréler avec le critère de dispersibilité des silices.

- l'activité chimique de surface de la silice (ou énergie de surface) qui va définir la compatibilité chimique de la silice avec l'élastomère.

L'énergie de surface ou l'activité chimique de la silice est souvent améliorée par une fonctionnalisation de surface de la silice par greffage d'un agent de couplage (généralement un silane avec des groupements éthoxy qui se greffent sur les silanols en surface de la silice et des groupements tétrasulfanes qui se lient à l'élastomère). En ce qui concerne les deux autres paramètres, comme représenté sur la figure 1.2 page 7, les charges les plus fines (surface spécifique élevée) et "structurées" (morphologie pseudo-fractale) sont celles pour lesquelles l'effet de renforcement sera le plus élevé (Pol et Nijman (2005), Dupres (2006), Roux (2008)).

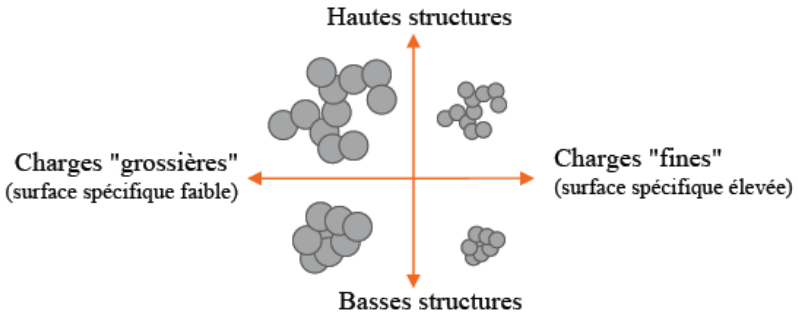


FIGURE 1.2: Représentation morphologique des silices selon leurs structures et leurs surfaces spécifiques Pol et Nijman (2005), Dupres (2006), Roux (2008).

1.3 Procédé de fabrication

Rhodia est le leader mondial de la fabrication de silices précipitées. Le procédé de fabrication représenté sur la figure 1.3 page 7, comprend une première étape de synthèse. Selon les propriétés physicochimiques recherchées, la précipitation de la silice se décline en une nucléation, une croissance, une agrégation et/ou une agglomération. En sortie de réacteur, une dispersion de silice appelée “bouillie réactionnelle” est récupérée ; elle contient les particules de silice, des sels issus de la réaction de précipitation et de l’eau. La bouillie réactionnelle est ensuite filtrée et lavée pour éliminer ses impuretés et la concentrer ; à l’issue de cette étape, on récupère un gâteau de filtration. Enfin, le gâteau subit une opération de séchage pour éliminer l’eau restante et mettre en forme la poudre (sous forme de granules ou de microperles par exemple).

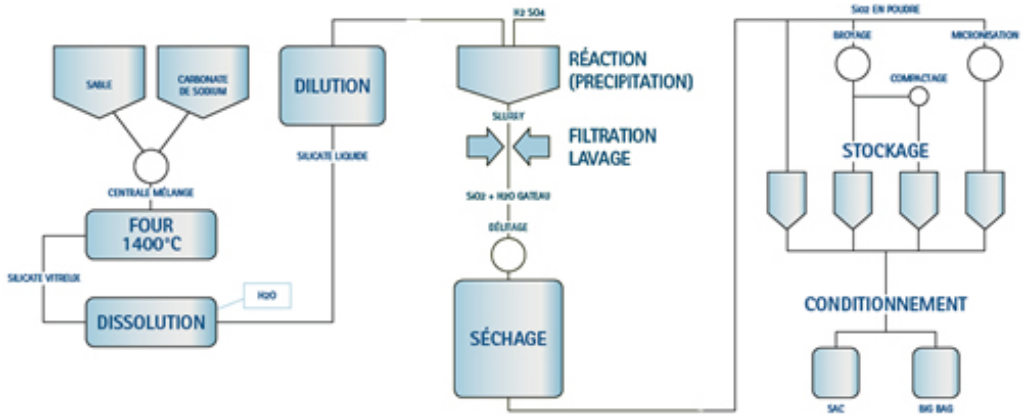


FIGURE 1.3: Procédé de fabrication de la silice (source : `www.rhodia.com`).

Depuis les travaux de Iler (1979), les mécanismes de précipitation de la silice sont connus et éprouvés et de nouvelles silices aux propriétés améliorées sont régulièrement synthétisées. L'opération de filtration/lavage a été moins étudiée alors même qu'elle est l'étape clé dans la production d'une silice. La relation entre les propriétés macroscopiques définissant les performances en filtration/lavage et les propriétés physicochimiques des silices reste encore floue.

2 Les silices précipitées

2.1 Synthèse

La voie industrielle classique de fabrication de silice précipitée consiste à faire réagir un acide sur une solution de silicate. Les silices produites par Rhodia sont obtenues par précipitation d'une solution de silicate de sodium avec de l'acide sulfurique. Le silicate de sodium est préparé par fusion de sable dans du carbonate de sodium à 1400°C. La solution de silicate de sodium, de formule $SiO_{2\,Rm}(Na_2O)$ (à une mole de Na_2O est associée Rm moles de SiO_2), est caractérisée par un nombre adimensionnel, R_m ou R_p rapport pondéral entre les masses de SiO_2 et de Na_2O.

2.1.1 Mécanismes mis en jeu

Deux mécanismes chimiques sont mis en jeu pour synthétiser la silice. Le silicate est neutralisé par l'acide et conduit à la formation de groupes silanols (hydrolyse) qui se regroupent pour former des liaisons Si-O-Si (condensation) :

$$SiO_4^{4-} + 4H^+ \rightarrow Si(OH)_4(hydrolyse) \tag{1.1}$$

$$-SiOH + HOSi- \rightarrow -SiOSi - + H_2O(condensation) \tag{1.2}$$

Les ponts siloxanes -Si-O-Si- ainsi formés, constituent les unités de base du polymère inorganique. Il se forme ainsi des structures sphériques constituées d'une dizaine de monomères (nucléi). Ces nucléi croissent pour donner des particules élémentaires d'une dizaine de nanomètres. La compétition entre l'hydrolyse et la condensation conditionne la nucléation et la croissance ; elle détermine ainsi, à l'échelle nanométrique, la taille des particules élémentaires. Ces particules élémentaires s'agrègent pour donner des structures contrôlées par le pH, la température et la force ionique.

2.1.2 Morphologies

La morphologie des agrégats de silice dépend des conditions physico-chimiques mises en œuvre à la synthèse. Elle va fortement dépendre du pH mais aussi de la force ionique et de la température. En milieu basique (pH>7) et à faible force ionique, les particules sont chargées négativement en surface et se repoussent ; elle peuvent croître pour former des particules élémentaires de plus grande taille conduisant à la formation d'un sol. Par basculement du pH en milieu acide et/ou par ajout de sels (force ionique élevée), les charges des particules sont écrantées ; les particules peuvent s'agréger pour former une structure 3D ou gel. La figure 1.4 page 9 résume les différentes morphologies de silice rencontrées selon les conditions physicochimiques.

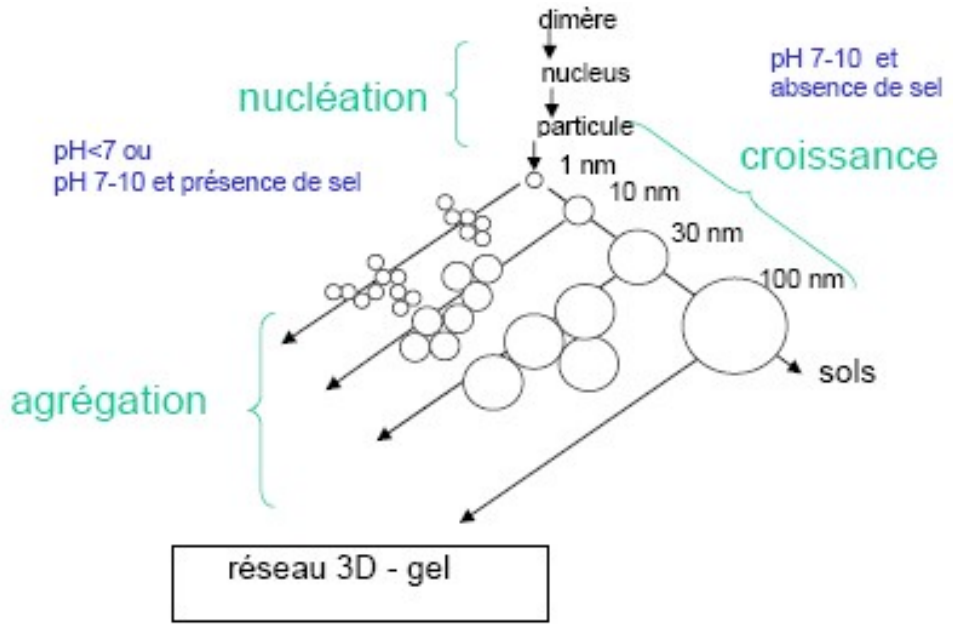


FIGURE 1.4: Représentation schématique des chemins de synthèse envisageables en précipitation des silices selon les conditions les conditions physicochimiques et morphologies qui en découlent.

Les silices ainsi formées présentent plusieurs niveaux d'organisation et sont assimilées à des structures multi-échelles, composées de particules élémentaires, d'agrégats et d'agglomérats.

La particule élémentaire

La particule élémentaire est le premier niveau de la structure des silices. Elle se caractérise par un diamètre moyen de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

L'agrégat

L'agrégat constitué par collage de particules élémentaires, a une taille de l'ordre d'une centaine de nanomètres. Il peut être consolidé ; autrement dit les particules élémentaires sont liées de manière irréversible dans l'agrégat. Cette consolidation peut être opérée par dissolution de la silice à la surface des particules puis reprécipitation aux jonctions entre les particules primaires de l'agrégat. Cette étape permet la constitution de l'agrégat de renforcement.

L'agglomérat

L'agglomérat est l'entité de plus grande taille et il est constitué de "grappes" d'agrégats. Cette étape permet de faciliter les opérations de traitement en aval de la précipitation. Cependant, à l'application d'une contrainte suffisante (malaxage, cisaillement), l'agglomérat disparaît au profit des agrégats. C'est le principe des silices hautement dispersibles.

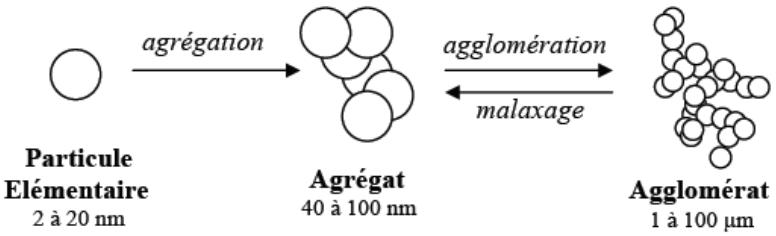


FIGURE 1.5: Représentation des niveaux d'organisation d'une silice de renforcement.

2.2 Physicochimie

Dans une dispersion, les particules peuvent se déplacer sous l'action du mouvement brownien (si elles sont suffisamment petites), de la gravité ($\propto 100\mu m$) ou de forces hydrodynamiques externes (agitation, cisaillement). Leur mouvement relatif va favoriser les collisions et selon les conditions physicochimiques, induire l'agrégation entre les particules. La physicochimie de la silice précipitée a fait l'objet de nombreuses études depuis les travaux de Iler (1979). Elle est au cœur des mécanismes qui conduisent à la formation des agrégats et des agglomérats et conditionne dès lors, la morphologie de la silice. Nous présentons dans cette partie, les forces à l'origine des interactions entre les particules de silice.

2.2.1 Double couche électrique

Après précipitation et à pH basique, les particules de silice présentent à leur surface des charges négatives. Ces charges de surface vont contribuer au

développement d'une distribution de la concentration ionique depuis la surface des particules vers le cœur de la solution. Les cations présents dans la solution (appelés contre-ions) viennent préférentiellement se placer dans la première couche à la surface des particules pour rétablir l'électroneutralité. Cette première couche de contre-ions est supposée immobile à la surface des particules et est appelée couche de Stern. Elle est suivie par une couche plus diffuse contenant des ions mobiles. La limite fictive entre la couche d'ions immobile et la couche d'ions mobiles est matérialiée par un plan appelée plan de Helmotz. L'ensemble des deux couches constitue la double couche électrique d'une particule dans une dispersion (cf. figure 1.6 page 11).

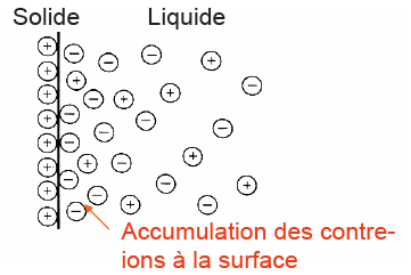


FIGURE 1.6: Distribution des ions à la surface d'une particule (extrait de Bacchin et Canselier (2007-2008)).

La mobilité des ions peut être mesurée dans le plan de Helmotz ce qui permet de prendre en compte les charges à la surface d'une particule dans la couche de Stern mais également le nuage d'ions qui gravite autour. La distribution des ions dans la couche diffuse est décrite par le modèle de Boltzman liant la concentration locale en ions au potentiel électrique local Ψ.

$$\frac{c_i}{c_0} = \exp(-\frac{z_i e \Psi}{k_B T}) \tag{1.3}$$

avec :
c_i : concentration en ions i (mol/L) ;
c_0 : concentration initiale en ions i en solution (mol/L) ;
z_i : valence des ions (-) ;
e : charge électrique (C) ;
k_B : constante de Boltzman (J/K) ;
T : température du milieu (K).

L'équation de Poisson décrit l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la surface.

$$\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2}{\partial^2 x} \Psi = -\frac{F \sum_i z_i c_i}{e} \tag{1.4}$$

Ψ : potentiel à la distance x ;
F : constante de Faraday (C) ;
x : distance à la surface de la particule (m).

La théorie de Gouy-Chapman (Gouy (1910), Chapman (1913)) permet de décrire l'accumulation des contre-ions à la surface d'une particule (en la supposant plane) comme une fonction décroissante de la distance à la surface (cf. figure 1.7 page 13). La variation du potentiel électrostatique peut être exprimée en fonction de la distance entre la surface d'une particule et la dispersion qui la contient, comme une exponentielle décroissante de la distance à la surface :

$$\Psi(x) = \Psi_w \exp(-\frac{x}{\lambda_D}) \tag{1.5}$$

avec :
Ψ : potentiel à la distance x ;
Ψ_w : potentiel à la surface chargée ;
R : constante des gaz parfaits (J/mol/K) ; λ_D : longueur de Debye définit comme suit

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2F^2 \sum z_i^2 c_i}} = \frac{3{,}0710^{-10}}{\sqrt{I}}$$

I : force ionique de la dispersion telle que :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

C'est cette première représentation de la distribution des ions dans une solution de particules chargées qui est à l'origine de la théorie DLVO. Elle a été étendue pour des surfaces non planes ; dans le cas de particules sphériques, Marmur (1979) et Adamson et Gast (1997) proposent une expression pour des faibles potentiels (<25 mV, approximation de Debye-Hückel). La linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzman donne :

$$\Psi(x) = \frac{z_i e}{\epsilon} \exp(\frac{(a-r)}{\lambda_D}) \tag{1.6}$$

avec :
a : rayon des sphères (m) ;
r : distance au centre de la sphère à laquelle est relevée le potentiel (m).

Expérimentalement, le potentiel au plan de Helmotz est accessible par électrophorèse (potentiel zêta). Cette technique permet de mesurer le mouvement des particules chargées sous l'action d'un champ électrique entre

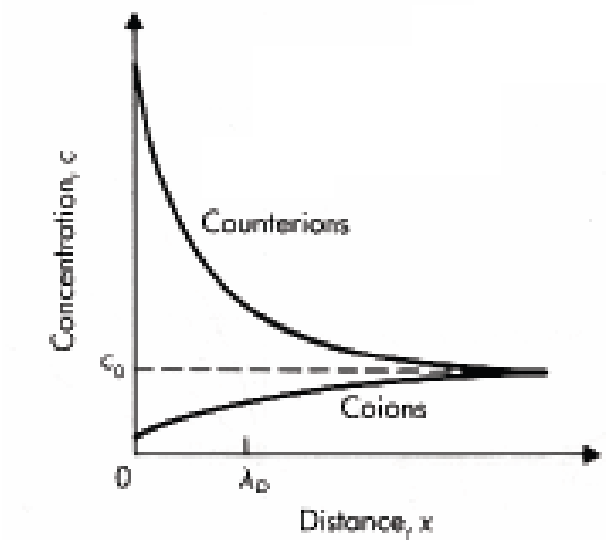


FIGURE 1.7: Accumulation des contre-ions à la surface d'une particule (source : cours de Bacchin et Canselier (2007-2008)).

deux électrodes (le champ électrique doit être alternatif pour éviter la polarisation des électrodes). Le rapport de la vitesse de déplacement des particules u et de la force du champ électrique E définissent leur mobilité électrophorétique m.

$$m = \frac{u}{E} \tag{1.7}$$

avec :
m : mobilité électrophorétique $(m^2/V/s)$;
u : vitesse électrophorétique (m/s) ;
E : force du champ électrique (V/m).

La vitesse électrophorétique est déterminée par l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski :

$$u = \frac{\epsilon \zeta E}{\mu} \tag{1.8}$$

avec :
ϵ : permittivité diélectrique (F/m) ;
ζ : potentiel zêta (V).

2.2.2 Forces de la théorie DLVO

La théorie DLVO du nom de ses auteurs (Derjaguin et Landau (1941), Verwey et Overbeek (1948)) permet de quantifier les interactions entre

surfaces de particules. Elle repose sur l'existence de deux types de forces ; les forces attractives (V_{Att}) et les forces répulsives (V_{Rp}) qui sont considérées comme additives.

$$V_{Tot} = V_{Att} + V_{Rp}$$

Forces attractives

Les forces attractives sont majoritairement des forces de type Van Der Waals comprenant trois contributions :

- les forces de Keesom, définissant les interactions dipole-dipole, telles que
$$V_K = \frac{-2\mu^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6}$$
;

- les forces de Debye telles que
$$V_D = \frac{-\mu^2\alpha_D}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$
;

- les forces de dispersion de London telles que
$$V_L = \frac{-2\alpha_D^2 d\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$
.

Finalement :

$$V_{Att} = \sum V_i = \frac{-A}{6}\left[\frac{2a^2}{d^2+4ad} + \frac{2a^2}{d^2+4ad+4a^2} + \ln\left(\frac{2a^2}{d^2+4ad+4a^2}\right)\right] \tag{1.9}$$

avec :
A=constante de Hamaker(J) ;
a : rayon des sphères (m) ;
d : distance entre les particules (m).

Lorsque la distance d entre les particules devient suffisamment petite devant la taille des particules a (ie. a»d), l'expression se simplifie et devient :

$$V_{Att} \approx -\frac{Aa}{12d} \tag{1.10}$$

Forces électrostatiques

Les forces électrostatiques dépendent du potentiel électrostatique développé par les particules chargées. Les forces répulsives sont donc fonction du nombre d'ions dans la dispersion de particules, de leur charge et de la distance qui les sépare. Dans le cas de particules sphériques, Derjaguin (1934) propose l'expression suivante :

$$V_{rp} = \frac{64\pi k_B T a n_0 \gamma^2}{\lambda_D} \exp(-\frac{d}{\lambda_D}) \tag{1.11}$$

avec :
n_0 : nombre d'ions $(nombre/m^3)$;
γ : énergie de surface (N/m) définit comme suit :

$$\tanh(\frac{z\Psi e}{4kT})$$

2.2.3 Forces supplémentaires

Depuis la théorie DLVO, des forces supplémentaires ont été proposées pour interpréter certains comportements et doivent être prises en compte dans l'évaluation des interactions. On en dénombre principalement trois types :

- les forces de proximité (Born) expliquant les interactions à très courte distance entre deux particules ;
- les forces d'hydratation liées à la présence d'une couche d'hydratation à la surface de certaines particules qui amoindrit son potentiel d'interaction ;
- les liaisons hydrogène qui peuvent se créer si une particule présente à sa surface un groupe OH qui peut se lier irréversiblement à un groupe OH sur une autre particule.

2.3 Approche structurale

Les conditions physicochimiques retenues à la synthèse vont dicter la morphologie de la silice à l'échelle de la particule élémentaire puis de l'agrégat et de l'agglomérat. Les agrégats peuvent présenter des formes irrégulières généralement incompatibles avec la théorie classique euclidienne et décrites comme des fractales ou pseudo-fractales. Un agrégat fractal dispose de propriétés P, comme la masse ou la surface spécifique, qui évoluent selon une loi puissance de la dimension fractale.

$$P \propto R^{D_f} \tag{1.12}$$

la dimension fractale D_f est un nombre adimensionnel ; D_f vaut 1 pour une chaîne linéaire et 3 pour une sphère.

De nombreuses études numériques ont porté sur les processus d'agrégation (Meakin (1983), Kolb *et al.* (1983), Brown et Ball (1985)). Souvent, un modèle de type amas-amas ("cluster-cluster") permet de décrire les mécanismes de croissance des agrégats. Brièvement deux types de croissance d'agrégation peuvent être rencontrées : le processus d'agrégation dominé par la diffusion (DLCA Diffusion-Limited Clusters Aggregation) et le processus de croissance dominé par la réaction (RLCA Reaction-Limited Clusters Aggregation). Les mécanismes de diffusion et l'hydrodynamique sont en compétition et le phénomène dominant dicte le processus d'agrégation.

Nous retrouvons la signature des mécanismes d'agrégation (DLCA et RLCA) sur les spectres de diffusion des échantillons obtenus par diffusion aux petits angles, comme suit Gaboriaud (1999) :

- DLCA : le mécanisme de diffusion domine. Dans ce cas, on suppose que la probabilité de collage entre les particules est élevée et que la cinétique est limitée par le temps de diffusion. Ainsi, dès qu'une particule est en contact avec une particule ou un amas de particules, elle se colle. Généralement la croissance des agrégats selon un mécanisme DLCA est caractérisée par une dimension fractale plutôt faible de l'ordre de 1,7.

- RLCA : la diffusion ne domine plus, c'est le temps de "réaction" ou de collage de deux particules qui est limitant dans le processus d'agrégation. La probabilité de collage des particules est alors plus faible à cause d'une barrière de potentiel. Les dimensions fractales sont alors plus élevées et de l'ordre de 2,1.

Dans leurs travaux numériques, Kallala *et al.* (1992) et Kallala (1992) proposent d'expliquer la croissance d'agrégats de TiO_2 selon leur réactivité chimique et le nombre de voisins de chaque particule. Pour cela, ils proposent d'intégrer un paramètre décrivant les conditions physicochimiques, w et écrivent la réactivité d'une particule i comme :

$$f(v_i) = w^{v_i} \tag{1.13}$$

avec :
v_i : nombre de voisins d'une particule.

La probabilité de collage des particules s'exprime en fonction de cette fonction de la réactivité d'une particule :

$$P_i = \frac{f(v_i)}{\sum_{f(v_i)}} \tag{1.14}$$

La croissance des agrégats peut ainsi s'opérer en trois régimes différents :

- pour w<1, l'agrégation a lieu essentiellement en bout de chaîne et aboutit à une dimension fractale de 1,65, semblable à un régime DLCA ;
- pour w=1, l'agrégation démarre par un régime limité par la diffusion (DLCA). Puis, elle se poursuit par un processus limité par la réaction (RLCA) avec une dimension fractale de 2,1.
- Enfin lorsque w>1, l'agrégat commence par un régime limité par la diffusion (DLCA) avec une dimension fractale de 1,65. Puis a lieu une étape de densification de l'agrégat par les particules élémentaires restantes qui conduit à des structures très denses avec une dimension fractale comprise entre 2,1 et 3.

2.4 Les silices de l'étude

Quatre silices précipitées produites industriellement par Rhodia ont été retenues pour l'étude. Les silices industrielles peuvent être discriminées selon de nombreux critères : la surface spécifique, la morphologie, le chemin cinétique et physico-chimique suivi à la synthèse, etc... Ici nous avons retenu deux de ces critères : la surface spécifique développée et les voies de synthèse qui conduisent à des morphologies différentes (cf. figure 1.4 page 9).

Comme nous l'avons rapporté précédemment (cf. section 1, page 5), les propriétés d'application des silices comme charges dans le renforcement d'élastomères, vont être fixées à l'étape de précipitation, par les conditions physico-chimiques choisies et les paramètres de conduite du procédé de synthèse. Le type de synthèse est donc un des paramètres de notre étude. Toutefois, pour des raisons de confidentialité, nous ne disposons pas des chemins physicochimiques et cinétiques empruntés pour les silices étudiées ; l'industriel se propose de les sélectionner lui-même dans cette étude. Des silices précipitées suivant le même chemin physicochimique et cinétique sont dites de la même famille.

On se propose alors de mener l'étude sur deux familles de silice A et B. Pour la famille A, trois silices ayant des surfaces spécifiques différentes sont sélectionnées.

Une première silice dénommée S1, est choisie comme référence. Il s'agit d'une silice classique de renforcement. Pour étudier l'influence de la surface

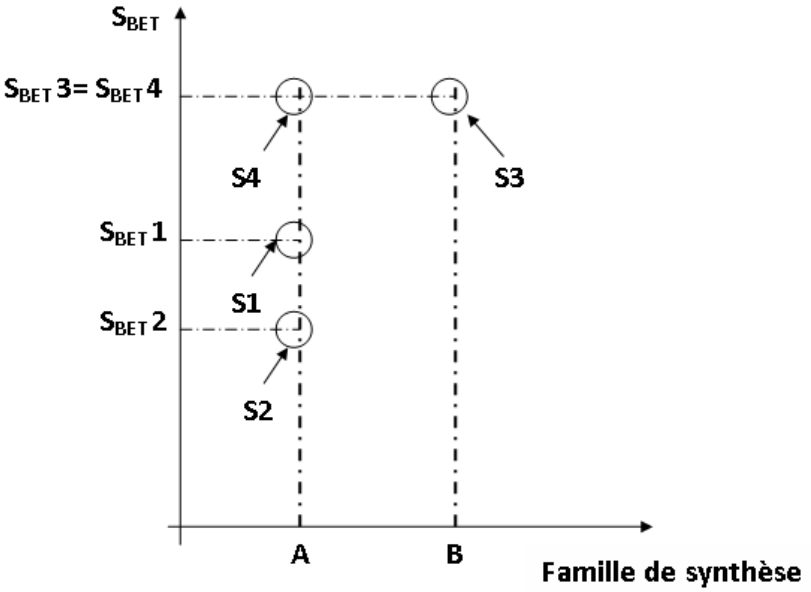


FIGURE 1.8: Silices industrielles retenues pour l'étude.

spécifique sur les performances en filtration, deux silices fabriquées suivant le même chemin physicochimique et cinétique que S1 mais disposant de surfaces spécifiques différentes, sont sélectionnées : la S2 et la S3. Ces trois silices appartiennent à la même famille (famille A). L'influence de la voie de précipitation sur les performances en filtration a pu être menée en complétant l'étude avec une silice précipitée selon une autre voie de synthèse (famille B) mais à iso-surface spécifique : la S4 a été choisie et développe la même surface spécifique que S3.

3 Filtration et perméabilité

Cette partie est l'occasion de faire une revue des concepts de base de la filtration classique utilisés tout au long de ce travail. Des approches différentes de la théorie conventionnelle de filtration existent ; ce travail ne se présentant pas comme une étude bibliographique exhaustive des théories de la filtration, nous présenterons dans cette partie, la plus connue et la plus usuelle d'entres elles. Enfin, de nombreux travaux ont porté sur la modélisation de la filtration et ont conduit à la proposition de modèles de perméabilité ; nous les décrirons et discuterons des avantages et des limitations de chacun d'eux.

3.1 Équations de base de la filtration

Équations de continuité

La filtration sur support (ou filtration sur gâteau) consiste à amener une dispersion de concentration connue et dont les particules sont préalablement caractérisées, sur un média filtrant. Les particules sont retenues et se déposent sur le média pour constituer un dépôt (gâteau de filtration) alors que le fluide s'écoule et est récupéré en sortie du média filtrant. La figure 1.9 page 19, propose une représentation schématique en 1D d'une opération de filtration avec formation de gâteau.

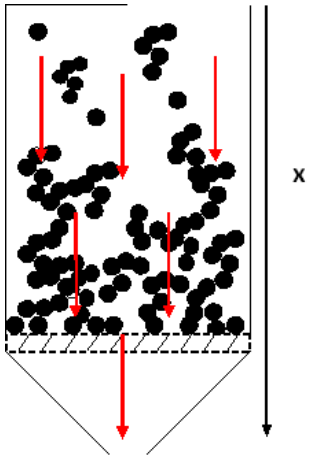


FIGURE 1.9: Représentation schématique de la formation d'un gâteau de filtration.

D'après la figure 1.9 page 19 les équations de continuité sur le fluide et les particules peuvent s'écrire pour une épaisseur de dépôt dx :

Pour le fluide :

$$\frac{\partial q_l}{\partial x} = -\frac{\partial \phi}{\partial t} \tag{1.15}$$

avec :
q_l : vitesse locale du fluide (m/s) ;
ϕ : fraction volumique en solide sur dx (-) ;
t : temps de filtration (s) ;
x : direction de construction du dépôt (m).

Pour le solide :

$$\frac{\partial q_s}{\partial x} = \frac{\partial \phi}{\partial t} \tag{1.16}$$

avec :
q_s : vitesse locale du solide (m/s) ;

Une hypothèse majeure de la théorique classique de filtration, repose sur le fait que l'on néglige la vitesse locale de solide par rapport à la vitesse de fluide durant une opération de filtration. Autrement dit, la vitesse de sédimentation des particules est négligeable face au débit de fluide.

La combinaison des deux précédentes équations nous donne :

$$\frac{\partial}{\partial x}(q_l + q_s) = \frac{\partial}{\partial x} q_l = 0 \tag{1.17}$$

La réécriture des équations de continuité à la lecture de l'hypothèses précédemment posée, permet d'obtenir la loi de Darcy. Le débit du liquide s'exprime en fonction de la perte de charge comme suit :

$$q_l = \frac{k}{\mu} \frac{\partial p_l}{\partial x} \tag{1.18}$$

avec :
k : Perméabilité du dépôt sur une épaisseur dx (m^2) ;
μ : Viscosité dynamique du liquide (Pa.s) ;
∂p_l : gradient de pression appliqué au liquide (Pa).

L'équation 1.18 peut également s'écrire :

$$\mu \rho_s \phi q_l dx = k \rho_p \phi dp_l \tag{1.19}$$

avec :
ρ_p : masse volumique des particules (kg/m^3).

Pour une pression appliquée constante, le paramètre classiquement suivi en filtration décrit la résistance à l'écoulement au passage du fluide, induite par une couche de dépôt d'épaisseur donnée (ou de masse déposée par unité de surface donnée). On détermine alors la résistance spécifique de la couche dx de gâteau à partir de l'équation 1.19 page 20 :

$$\alpha = \frac{1}{k.\rho_p.\phi} \tag{1.20}$$

avec :
α : résistance spécifique à la filtration de dx (m/kg).

3.2 Détermination des performances en filtration

L'équation de base régissant la perte de charge à travers une couche de dépôt est celle de Darcy (équation 1.18). Le débit de filtration s'écrit également :

$$q_l = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \tag{1.21}$$

avec :
V : Volume de filtrat (m^3) ;
t : Temps nécessaire pour récupérer V (s) ;
A : Surface de filtration (m^2) ;

De l'intégration de l'équation de Darcy, il est possible de déterminer la résistance spécifique à partir d'une expérience de filtration. Toutefois, il est nécessaire de poser un certain nombre d'hypothèses. Considérons des particules sphériques et denses conduisant à la formation d'un gâteau incompressible. La perte de charge à travers le dépôt seul (Δp_{gateau}) n'est pas directement mesurable ; elle s'écrit comme la pression initiale appliquée à la suspension (p_0) à laquelle on soustrait la perte de charge correspondant au média filtrant (Δp_m) :

$$\Delta p_{gateau} = p_0 - \Delta p_m \tag{1.22}$$

En intégrant l'équation 1.18 sur l'épaisseur du dépôt L et sur la perte de charge concernée, on obtient :

$$q_l \int_0^L dx = \frac{k}{\mu} \int_{\Delta p_m}^{p_O} dp_l \tag{1.23}$$

soit d'après l'équation 1.20 :

$$q_l \mu \int_0^L \rho_p \phi dx = \int_{\Delta p_m}^{p_O} \frac{1}{\alpha} dp_l \tag{1.24}$$

Le gâteau étant incompressible, la résistance spécifique du dépôt est considérée constante et indépendante de la pression. L'équation 1.24 devient :

$$q_l \mu \int_0^L \rho_p \phi dx = \frac{1}{\alpha} \int_{\Delta p_m}^{p_O} dp_l \tag{1.25}$$

avec :
$\int_0^L \rho_p \phi dx = m_s$: teneur en solide sec dans le gâteau par unité de surface filtrante.

La teneur du gâteau en solide sec peut également s'écrire :

$$m_s = \frac{W.V_{filtrat}}{A}$$

.

avec :
W : masse de gâteau déposée par unité de filtrat ($kg_{solide}/m^3_{filtrat}$).
$V_{filtrat}$=V : volume de filtrat récupéré à un instant t.

On peut réécrire la loi de Darcy à travers le dépôt :

$$q_l = \frac{1}{A}\frac{dV}{dt} = \frac{1}{\mu}\frac{A\Delta p_{gateau}}{W\alpha V} \tag{1.26}$$

et à travers le média filtrant :

$$q_l = \frac{1}{A}\frac{dV}{dt} = \frac{1}{\mu}\frac{\Delta p_m}{R_m} \tag{1.27}$$

avec :
R_m : résistance spécifique propre au média filtrant.

A pression de filtration constante, les équations 1.26 et 1.27 se combinent comme suit :

$$\Delta P = (p_0 - p_m) + (p_m - p_{ext}) = \Delta P_{gateau} + \Delta P_m = \frac{\mu\alpha W}{A^2}\frac{dV}{dt}V + \mu R_m \frac{1}{A}\frac{dV}{dt} \tag{1.28}$$

Par intégration entre l'instant initial ($t = t_0$, $V = V_0$) et l'instant final de filtration (t,V) et en supposant la résistance du média filtrant R_m, constante durant une opération de filtration, on obtient :

$$\frac{t - t_0}{V - V_0} = \frac{\mu\alpha W}{2\Delta P A^2}(V + V_0)\frac{\mu R_m}{\Delta P A} \tag{1.29}$$

En proposant l'équation 2.4 pour relier les performances d'une opération de filtration aux conditions opératoires et aux propriétés des dispersions, Ruth (1935, 1946) fût le pionnier de la modélisation de la formation d'un dépôt lors d'une étape de filtration. De nombreux auteurs se sont penchés depuis, sur les diverses limitations de cette approche et ont proposé des approches complémentaires. Une avancée théorique est proposée par Smiles (1970, 1986) et Smiles *et al.* (1982). Cette théorie repose sur une prise en compte des forces inertielles des particules, auparavant négligées, et proposent une description phénoménologique de la filtration comme un processus de diffusion. Pour cela, les équations de continuité, précédemment en coordonnées physiques, sont réécrites en coordonnées matérielles.

3.3 Modèles de perméabilité

3.3.1 Origines

La loi de Darcy et l'équation de Ruth permettent d'obtenir une description macroscopique des performances en filtration d'un dépôt par la

détermination de la perméabilité moyenne du dépôt. Or les propriétés de transport du fluide au travers du dépôt, découlent de nombreuses caractéristiques comme les propriétés des particules et des pores (distribution granulométrique, distribution de la porosité dans le dépôt, etc...). La modélisation constitue alors l'étape clé pour corréler les propriétés macroscopiques (perméabilité et porosité moyennes du dépôt) à l'échelle d'organisation locale dans le dépôt (propriétés des particules et des pores). De nombreux travaux suggèrent des modèles plus ou moins complexes qui relient la perméabilité aux caractéristiques locales sondées par diverses techniques (nous y reviendrons ultérieurement). Dans cette partie, nous revenons sur les différents modèles, empiriques ou semi-empiriques, qui ont été proposés à partir de la théorie classique de filtration.

La perméabilité est la propriété traduisant l'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux. A l'origine de la modélisation de la perméabilité, on retrouve donc les bases de la mécanique des fluides (équations de continuité et Navier-Stokes) qui permettent en théorie de calculer la vitesse d'écoulement et la pression d'un fluide en tout point pour des conditions aux limites données. La loi de Poiseuille (Navier-Stokes simplifié) décrit la vitesse d'un fluide dans un pore assimilé à une géométrie simple comme un tube cylindrique de la manière suivante :

$$u = -\frac{d_{pore}^2}{32\eta}\frac{dP}{dx} \tag{1.30}$$

avec :
u : vitesse d'écoulement du fluide (m/s) ;
d_{pore} : diamètre du tube/pore (m) ; dP : gradient de pression (Pa) ;
dx : distance entre les bords du pore (m) ;
η : viscosité dynamique (Pa.s).

3.3.2 Modèles de pores capillaires

Modèle de Kozeny-Carman (1927, 1939)

A l'appui de la loi de Poiseuille, Kozeny (1927) propose de modéliser la porosité d'un dépôt par un faisceau de pores cylindriques identiques. Il définit alors la perméabilité comme une fonction de la surface spécifique développée par les pores et une fonction de la porosité :

$$k = \frac{l^2 f(\epsilon)}{9h_K} \tag{1.31}$$

avec :
l : longueur caractéristique de l'écoulement (m) ;
h_K : constante de Kozeny (-) ;

ϵ : porosité (-).

La constante h_K a été déterminée empiriquement avec une valeur comprise entre 4 et 5 par Carman (1937) pour des porosités allant de 0,3 à 0,6. Pour les gâteaux compressibles, cette constante est supérieure à 5. Elle permet de corriger la porosité par la compressibilité des dépôts (Tiller (1953)). Pour des pores cylindriques, la longueur caractéristique est le diamètre des pores.

La relation de Kozeny ne prend en compte que la porosité connectée avec une distribution homogène en taille et dans l'espace des pores. L'assimilation à un faisceau de pores cylindriques doit également être validée. En pratique, ces conditions sont difficilement réunies, surtout celle selon laquelle les pores sont des tubes cylindriques. Carman (1939) introduit la notion originale de diamètre hydraulique. Supposons maintenant que la porosité est composée d'un ensemble de canaux droits mais de forme irrégulière. Le diamètre hydraulique décrit alors la surface des pores réellement au contact du fluide et dépend de la surface spécifique développée par les particules et de la porosité du dépôt :

$$D_h = 4\frac{\text{volume de fluide dans le dépôt}}{\text{surface mouillée par le fluide}} = 4\frac{\epsilon}{(1-\epsilon)}\frac{1}{S_v} \tag{1.32}$$

avec :
S_v : la surface spécifique par unité de volume des particules (m^{-1} ;
ϵ : porosité (-).

Pour des sphères :

$$S_v = \frac{4\pi d_p^2}{\frac{4}{3}\pi d_p^3} = \frac{6}{d_p} \tag{1.33}$$

avec :
d_p : diamètre des sphères (m).

Pour des pores cylindriques, on retrouve :

$$D_h = 8\frac{\frac{1}{4}\pi d_{pore}^2}{\pi d_{pore}} = d_{pore}$$

La constante de Kozeny a été réévaluée à une valeur de 20 (Carman (1937)) ; ce qui nous conduit à la relation de Kozeny-Carman telle qu'utilisée actuellement (Kozeny (1927); Carman (1939)) :

$$K_{K-C} = \frac{\epsilon^3}{9h_K(1-\epsilon)^2 S_v^2} \tag{1.34}$$

Modèle de Rumpf et Gupte (1971)

Rumpf et Gupte (1971), à la suite d'une série expérimentale, propose un modèle de perméabilité :

$$K_{R-G} = \frac{d_p^2 \epsilon^{5,5}}{5,6} \tag{1.35}$$

La perméabilité est ici fonction du diamètre des particules et de la porosité du dépôt. Cette relation empirique n'est établie que pour une gamme de porosité restreinte allant de 0,35 à 0,45.

Modèle de Dullien (1992)

Plus récemment, Dullien (1992) introduit dans l'équation de Kozeny-Carman, un facteur de forme des pores, k_0 et un facteur de tortuosité τ. La constante de Kozeny s'écrit alors :

$$h_K = k_0 \tau^2 \tag{1.36}$$

En fonction de la forme des pores, k_0 varie entre 2 et 3.

La perméabilité s'écrit alors :

$$K_D = \frac{\epsilon^3}{k_0 \tau^2 (1-\epsilon)^2 S_v^2} \tag{1.37}$$

3.3.3 Modèles d'écoulement autour d'objets

Les modèles phénoménologiques tels que celui de Kozeny-Carman, connaissent des limites lorsque $\epsilon \to 1$. Carman (1939) lui-même indiquait que l'équation de Kozeny-Carman ne devrait pas être utilisée pour des porosités supérieures à 0,7 ; au-delà le modèle diverge des valeurs expérimentales. De nombreux chercheurs ont alors étudié des voies d'amélioration de ce modèle pour l'adapter au cas de dépôts à très fortes porosités.

Lorsque la porosité est très élevée, l'image d'une porosité distribuée en un réseau de capillaires n'est plus satisfaisante : une autre approche consiste à percevoir le dépôt comme un ensemble de particules immergées dans le fluide. L'écoulement du fluide à travers le dépôt s'opère donc autour des particules qui constituent des obstacles, des éléments de friction.

En revenant aux bases de la mécanique des fluides, l'écoulement d'un fluide autour d'une particule, sous l'effet d'un gradient de pression, est donné par la loi de Stokes :

$$u = \frac{d_p^2}{18}\frac{\Delta P}{\phi L} \tag{1.38}$$

C'est à partir de cette équation que plusieurs chercheurs proposent des expressions théoriques ou empiriques de la perméabilité de dépôt à forte porosité.

Modèle de Brinkman (1947)

Brinkman (1947) fut le premier a proposé un modèle de la perméabilité de dépôts à fortes porosités. Il considère alors l'écoulement autour de sphères et traduit la perméabilité en terme de friction du fluide autour des particules.

$$K_B = k_{DL}[1 + \frac{3}{4}\phi(1 - \sqrt{\frac{8}{\phi} - 3})] \tag{1.39}$$

Le paramètre k_{DL} prend en compte la surface spécifique développée et la concentration en particules du dépôt et s'écrit :

$$k_{DL} = \frac{2d_p^2}{9\phi} \tag{1.40}$$

Modèle de Happel (1958) et Happel-Brenner (1991)

Lorsque la taille des particules devient suffisamment petite, on parle de colloïdes ; à l'exemple des ions, ils peuvent être polarisés ou ionisés en surface, provoquant leur solvatation. Happel (1958) propose une définition de la porosité qui s'appuie sur la notion de cellule à surface libre et qui présente l'avantage de prendre en considération les couches d'hydratation de particules par exemple.

$$K_H = k_{DL}\frac{6 - 9\phi^{1/3} + 9\phi^{5/3} - 6\phi^2}{6 + 4\phi^{5/3}} = \frac{2a^2}{9\phi}\frac{6 - 9\phi^{1/3} + 9\phi^{5/3} - 6\phi^2}{6 + 4\phi^{5/3}} \tag{1.41}$$

Ce modèle est valable pour des porosités supérieures à 0,6.

Modèle de Neale et Nader (1974)

Un autre aspect prédominant en présence de particules colloïdales concerne les charges qu'elles développent. Neal et Nader (1974) proposent une expression de la perméabilité prenant en compte la mobilité électrophorétique (au travers du potentiel zêta) des particules :

$$K_{N-N} = \frac{k_{DL}}{\zeta(\frac{d_p}{2\sqrt{k}}, \frac{\frac{d_p}{2\sqrt{k}}}{\phi^{1/3}})} \tag{1.42}$$

avec :
ζ : potentiel zêta (mV).

Modèles pour les très fortes porosités

Les modèles de Howells (1974) et Hinch (1977) et de Kim et Russel (1985) sont des lois empiriques établies pour des très fortes porosités. D'ailleurs, ils ne sont valables que pour des porosités supérieures à 0,9.

3.3.4 Écarts à la sphéricité des particules

Jusque-là tous les modèles prennent comme hypothèse que le gâteau de filtration est constitué d'un empilement de particules sphériques. Qu'en est-il lorsqu'on est en présence d'agrégats fractals ou de particules anisotropiques ?

Modèles pour particules anisotropiques

Modèle de Davies (1952)

Davies est le premier à proposer un modèle empirique de la perméabilité dans le cas de la filtration de particules anisotropriques, ici sous la forme de cylindres. Pour des porosités supérieures à 90%, il établit :

$$K_D = \frac{d_p^2}{16\phi^{1.5}[1 + 56\phi^3]} \tag{1.43}$$

Il est souvent utilisé pour la filtration avec des média constitués de fibres dont le rapport d'aspect est important.

Modèle de Jackson et James (1986)

Pour la filtration sur média fibreux, Jackson et James (1986) proposent une expression théorique de la perméabilité telle que :

$$K_{J-J} = \frac{3d_p^2}{5\phi}[-\ln\phi - 0{,}931 + \theta\frac{1}{(\ln\phi)}] \tag{1.44}$$

Modèles pour agrégats fractals

Par définition, les agrégats fractals sont constitués d'un ensemble N de particules consolidées selon un processus d'agrégation donné, déterminé par les conditions physicochimiques (cf. 2.3 page 15). Les dimensions de la particule élémentaire et de l'agrégat sont alors reliées comme suit :

$$N = \left(\frac{R}{r_p}\right)^{D_f} \tag{1.45}$$

avec :
R : longueur caractéristique de l'agrégat (m) ;
r_p : rayon de la particule élémentaire (m) ;
D_f : dimension fractale de l'agrégat (-).

L'agrégat est assimilé à un objet auto-assemblé de particules élémentaires et la dimension fractale décrit en fait la façon dont l'agrégat fractal remplit l'espace. La longueur caractéristique R de l'agrégat est couramment assimilée à la distance séparant le centre de l'agrégat de son extrémité (rayon maximal R_{max}).

La fraction volumique de l'agrégat, ϕ_R, se définit alors selon l'équation suivante :

$$\phi_R = N(\frac{r_p}{R_{max}})^3 \tag{1.46}$$

Une approche pour déterminer la perméabilité d'un dépôt d'agrégats fractals, consiste à utiliser les équations de type Kozeny-Carman ou Brinkman en intégrant un facteur correctif de la surface spécifique développée par l'agrégat par rapport à la sphère équivalente de diamètre R_{max} ou la fraction volumique de l'agrégat ϕ_R. Veerapaneni et Wiesner (1996) ont mesuré les perméabilités d'agrégats fractals et ont démontré qu'un modèle de type Brinkman peut s'avérer satisfaisant pour corréler les perméabilités expérimentales aux propriétés des agrégats. Kim et Stolzenbach (2002) ont complété ce résultat par une étude numérique comparant les rayons d'agrégats fractals calculés numériquement (à partir des forces mises en jeu selon la méthode de "dynamique Stokesienne") à ceux extraits de modèles de type Brinkman. Ces agrégats ont été générés numériquement avec différentes dimensions fractales classiquement rencontrées (2,33 ; 1,85 et 1,59).

La figure 1.10 page 29 présente l'évolution des rayons hydrauliques des particules élémentaires calculés selon plusieurs modèles de perméabilité en fonction des rayons des particules élémentaires calculés numériquement selon la méthode de dynamique Stokesienne.

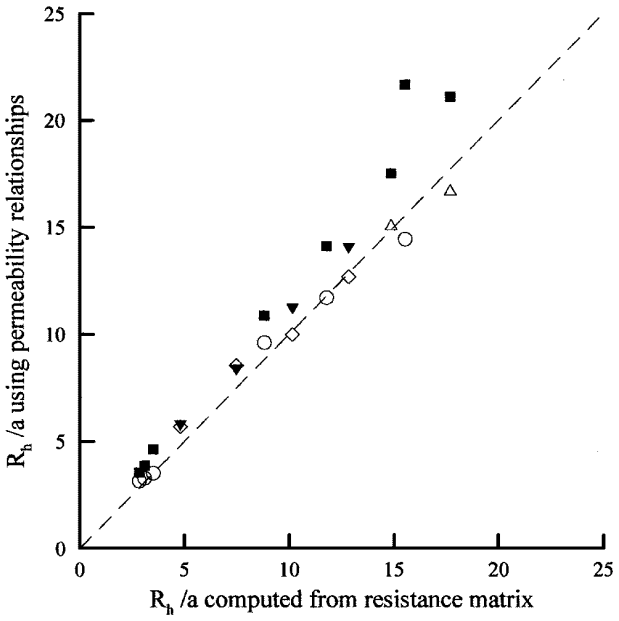


FIGURE 1.10: Évolutions des rayons calculées numériquement selon la méthode de dynamique Stokesienne et calculés avec des données expérimentales avec des modèles de perméabilité de type Brinkman présentés en section 3.3.3 : Davies : △, ○, ◊ ; Happel ■ ; Kozeny-Carman ▼.

Les rayons hydrauliques déterminés par les modèles de Brinkman, Davies, Happel et Kozeny-Carman sont globalement en bonne corrélation avec ceux déterminés numériquement par la méthode de dynamique Stokesienne, pour une gamme de dimensions fractales allant de 1,45 à 3. Le rayon hydraulique R_h pris en compte dans le calcul de la perméabilité est le rayon maximal de l'agrégat. Ainsi, l'écoulement s'établit autour de la sphère équivalente à l'agrégat tandis que l'écoulement à travers l'agrégat reste négligeable. La perméabilité d'agrégats fractals peut donc être assimilée à celle des sphères équivalentes de diamètre de l'ordre du diamètre maximal de l'agrégat. A la suite de ces travaux, une approche théorique des équations de perméabilité permet de valider l'ensemble de ces résultats expérimentaux et numériques (**?**).

3.3.5 Écarts à l'homogénéité

Théorie des milieux effectifs

L'homogénéité d'un dépôt est une condition nécessaire pour appliquer les modèles précédemment présentés. Cependant, elle peut s'avérer difficile à contrôler et à garantir quelque soit le matériau, compromettant le recours aux précédents modèles. La modélisation de dépôts hétérogènes a été au cœur de nombreux travaux et a conduit au développement de la théorie des

milieux effectifs. David (1991) et Doyen (1988) proposent la notion de milieu effectif : un milieu effectif est le dépôt homogène de même morphologie et de même propriétés macroscopiques (telle que la perméabilité) que le dépôt hétérogène à étudier (cf. figure 1.11, page 30). La théorie des milieux effectifs a été établi pour l'étude des roches mais l'analogie peut être faite entre les propriétés conductrices d'une roche et les propriétés d'écoulement d'un dépôt de filtration. Selon la théorie des milieux effectifs, Doyen (1988) a pu évaluer les dimensions des pores ; Berryman et Blair (1986), la surface spécifique.

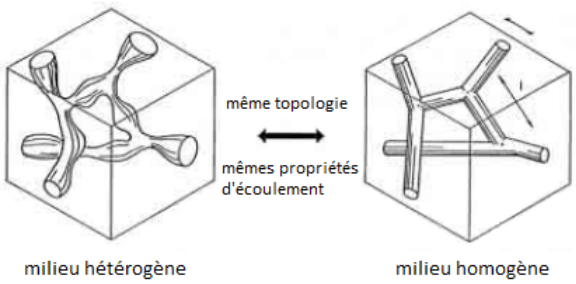


FIGURE 1.11: Représentation de l'analogie de la théorie des milieux effectifs entre milieux hétérogène et homogène (Larive (2002)).

La théorie des milieux effectifs n'est bien entendu appropriée que pour les milieux faiblement hétérogènes (David et al 1990). Lorsque les milieux sont fortement hétérogènes, la théorie des milieux effectifs conduit à une simplification de la morphologie, conduisant à une surévaluation de la perméabilité effective du milieu hétérogène.

3.3.6 Écart à l'écoulement en régime laminaire

Modèle d'Ergun 1952

Le modèle de Kozeny-Carman est basé sur la loi de Darcy, établie pour des écoulements dans un milieu poreux en régime laminaire. Lorsque le nombre de Reynolds augmente vers un régime d'écoulement turbulent, le modèle de Kozeny-Carman atteint ses limites car les effets d'inertie ne sont plus négligeables. Ergun et Orning (1952) proposent un terme supplémentaire associé aux effets inertiels qui engendrent du régime transitoire. La loi qu'ils établissent, inspirée par la loi de Darcy, s'écrit alors :

$$\frac{\Delta P}{L} = 4{,}17\frac{Q}{A}\mu S_v^2\frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} + 0{,}292\frac{Q}{A}^2\rho_{liq}S_v\frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \tag{1.47}$$

Pour un *Reynolds* < 1, le terme du régime transitoire est négligeable et nous retrouvons l'expression de la perméabilité selon Kozeny-Carman

(régime laminaire). Pour un *Reynolds* > 1000 nous ne sommes plus en régime laminaire le second terme de l'équation permet de prendre en compte l'apparition d'un régime transitoire.

3.3.7 Comparaison

Kim et Stolzenbach (2002) comparent pour des particules sphériques, les principaux modèles décrits précédemment, sur une large gamme de fractions volumiques des dépôts. Ils ont pris comme référence l'écoulement en régime dilué d'un fluide autour d'un obstacle, déterminé par la loi de Stokes. La figure 1.12 page 31 présente l'évolution de la perméabilité adimensionnalisée en fonction de la fraction volumique en solide, selon divers modèles.

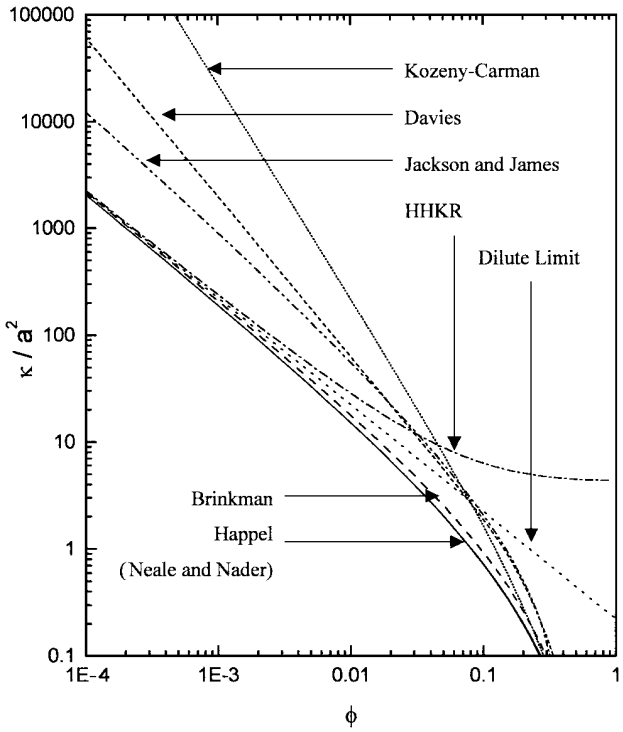


FIGURE 1.12: Évolution de la perméabilité en fonction de la fraction volumique selon les expressions des modèles analysés.

Le modèle semi-empirique de Kozeny-Carman est valide pour une fraction volumique supérieure à 0,3 et conduit alors à un résultat proche des modèles de Brinkman, Happel, Neale et Nader. A très faible fraction volumique, le modèle dévie au-delà de la perméabilité en régime dilué, alors que les modèles de Brinkman, Happel, Neale et Nader s'alignent sur le régime dilué. Les modèles pour particules anisotropiques (Davies et Jackson et James) conduisent à des perméabilités toujours supérieures au modèle

de Brinkman. Enfin, le modèle de Howells 1974 et Hinch (1977) et de Kim et Russel (1985), établis empiriquement pour les dépôts à fortes porosités, se corrèlent aux modèles de type Brinkman jusqu'à une fraction volumique de 0,05 et divergent au-delà.

Les modèles de Brinkman, Happel et Neale et Nader sont les modèles valables sur la gamme de fraction volumique ϕ la plus étendue. Enfin, il a été démontré que la perméabilité d'agrégats fractals peut être assimilée à celle de la sphère équivalente de diamètre de l'ordre du diamètre maximal de l'agrégat (Veerapaneni et Wiesner (1996), Kim et Stolzenbach (2002)).

En conclusion, les modèles de perméabilités existants sont satisfaisants dans la mesure où ils sont correctement choisis en fonction des conditions opératoires (porosité du dépôt, régime d'écoulement, homogénéité du dépôt, etc...) et implémentés avec les bonnes caractéristiques locales du dépôt. Cette analyse nous rappelle l'importance de la caractérisation des propriétés microscopiques des dépôts pour aboutir à une bonne corrélation des propriétés macroscopiques à l'organisation à l'échelle locale.

4 Organisation à l'échelle locale

Tous les modèles de perméabilité incluent des propriétés microscopiques du milieu poreux et du dépôt. Leur détermination est donc une étape cruciale. On pense souvent à tort que des propriétés comme la porosité du dépôt et la surface spécifique suffisent à définir un milieu poreux et par-là même sa perméabilité. Or lorsqu'on s'écarte du cas idéal d'un empilement homogène de particules, la détermination de ces propriétés microscopiques bien qu'indispensable, ne suffit pas. C'est le cas de systèmes à morphologie plus complexe tels que des objets auto-assemblés ou des agrégats fractals, à plusieurs niveaux d'organisation : rien n'indique a priori quelle échelle parmi toutes, dicterait les propriétés macroscopiques et les seules propriétés de porosité et de surface spécifique sont insuffisantes.

Il existe une multitude d'outils permettant de caractériser finement les propriétés microscopiques d'un dépôt et du milieu poreux associé. Ils ont fait l'objet de nombreuses études qui en ont démontré les avantages et les limitations. Dans cette partie, nous revenons sur les différents moyens, expérimentaux et de modélisation, à disposition pour déterminer les propriétés microscopiques d'un dépôt.

4.1 Techniques de caractérisation locales

Plusieurs techniques de caractérisation permettent d'étudier l'organisation structurelle de particules, agrégats ou agglomérats dans un réseau. Le choix de telle ou telle technique d'investigation est dictée par les limitations

qu'elles impliquent (résolution, préparation, temps d'analyse) et par le matériau à analyser (concentration, échelles de taille à sonder). La figure 1.13 page 33 représente les techniques existantes pour étudier la structure de matériaux en fonction de la taille des échelles sondées.

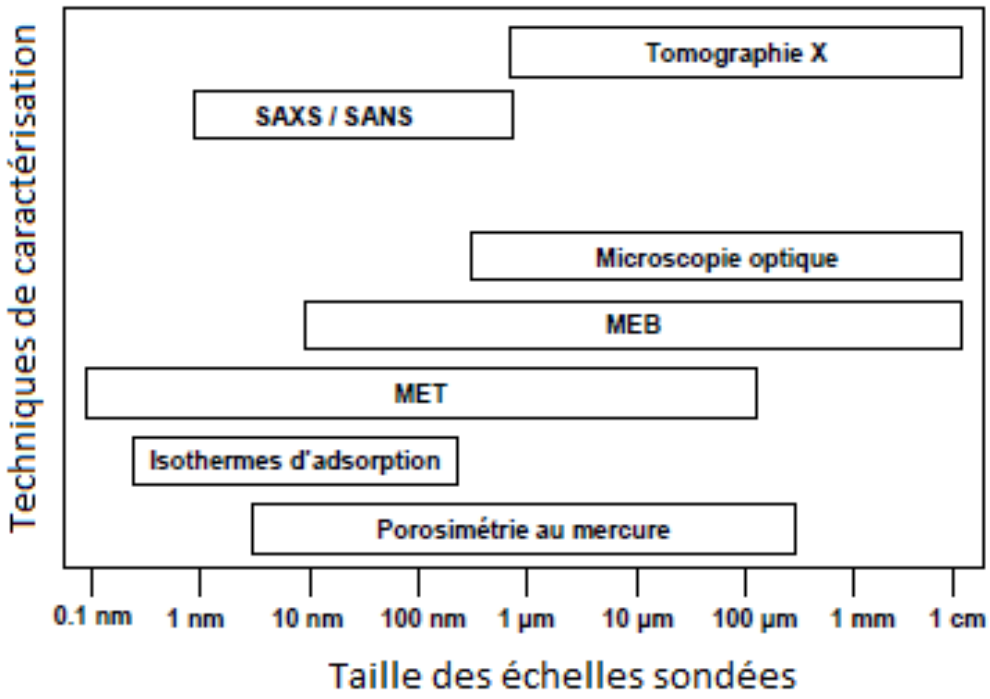


FIGURE 1.13: Techniques à disposition pour sonder les échelles locales d'un milieu poreux ou des objets constitutifs d'un dépôt (inspiré des travaux de thèse de Abécassis (2006) et de Jaffel (2006)).

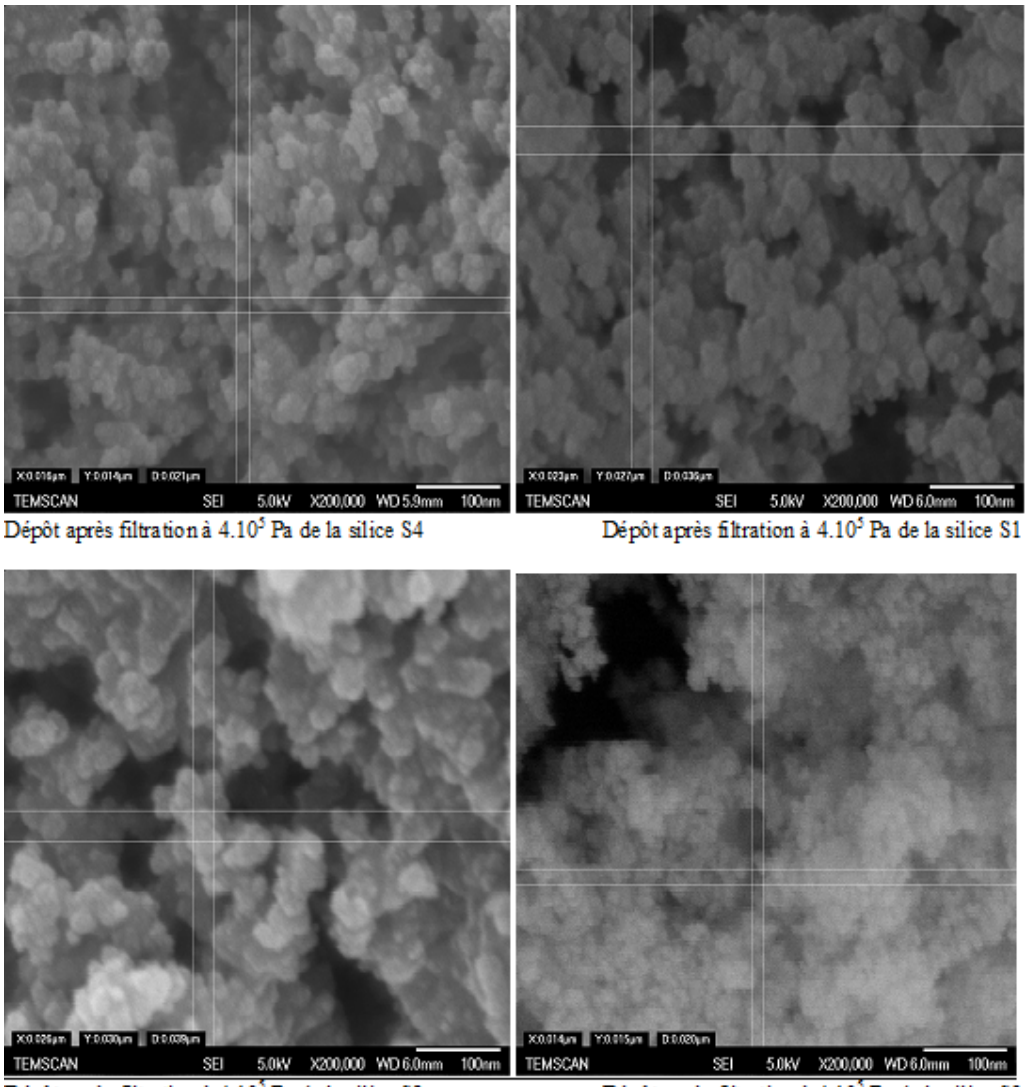
Nous pouvons distinguer principalement trois familles de techniques :
- des techniques de visualisation locale de l'organisation structurelle du matériau (MEB, MET ou tomographie X) ;
- des techniques permettant de caractériser les propriétés interfaciales du matériau (telles que la surface spécifique ou la porosité) ;
- des techniques de caractérisation d'interfaces qui permettent de remonter à des tailles d'objets ou de pores et à des morphologies (SAXS/SANS).

4.1.1 Techniques de microscopie

MEB et MET

La Microscopie Électronique à Balayage et la Microscopie Électronique à Transmission sont couramment utilisées pour visualiser des objets agrégés

à des échelles allant jusqu'à la dizaine de nanomètres. Quelques images réalisées sur des dépôts (cf figure 1.14) obtenus par filtration de particules nanométriques montrent si l'on peut distinguer des particules de quelques dizaines de nanomètres il est peu aisé d'en extraire des tailles de façon rigoureuse.



Dépôt après filtration à 4.10^5 Pa de la silice S4 — Dépôt après filtration à 4.10^5 Pa de la silice S1

Dépôt après filtration à 4.10^5 Pa de la silice S2 — Dépôt après filtration à 4.10^5 Pa de la silice S3

FIGURE 1.14: Image MEB des dépôts de filtration à 4.10^5 Pa des quatre silices.

Tomographie X

La tomographie X est une technique de plus en plus répandue pour analyser des milieux poreux à fort contraste. Elle permet d'obtenir des images du milieu poreux avec une échelle de résolution de l'ordre de quelques microns. Le laboratoire de Génie Chimique de Toulouse dispose depuis juin

2010 d'un tomographe de laboratoire Nanotom Phoenix X-Ray (GE Sensing, Pays-Bas). Quelques images ont été recueillies sur les dépôts de filtration (exemple figure 1.15 page 35) mais n'ont pas permis de déterminer des écarts significatifs entre les silices. La difficulté de cette technique par ailleurs intéressante, réside dans le temps d'acquisition très long (deux à trois jours pour analyser un échantillon de quelques microgrammes). Il est difficile de conserver immobiles des dépôts à fortes porosités sur ces durées.

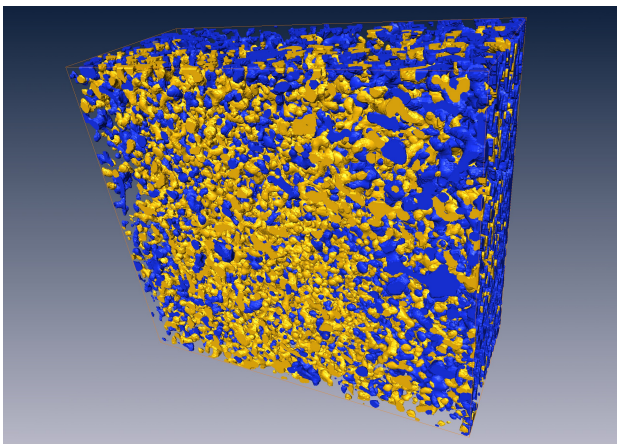


FIGURE 1.15: Tomographie X : caractérisation de la porosité (en jaune) et des particules (en bleu) dans un dépôt de la silice S1. Image de $7\mu m x 7\mu m$.

4.1.2 Caractérisation de la porosité

La porosité peut être sondée à deux niveaux. On peut évaluer les propriétés interfaciales d'un dépôt (surface spécifique) ou la distribution en tailles des pores (porosité).

Surface spécifique

La surface spécifique déployée par une silice est une des données principales. Classiquement elle est mesurée par adsorption d'un gaz, l'azote ou de molécules organiques tel que le bromure de céthylméthylammonium (CTAB). En supposant que les molécules de gaz ou organiques, s'adsorbent en monocouche sur la silice, on peut déterminer la surface spécifique par unité de masse de silice à partir du volume de molécules adsordées. Les molécules organiques telle que le CTAB étant plus grosses qu'un gaz, la surface spécifique déterminée est alors légèrement inférieure. La technique retenue dans le cadre de cette étude est celle de l'adsorption d'azote, appelée aussi porosimétrie azote (Rigby *et al.* (2004)) pour bien prendre en compte toute la porosité (rugosité, pore à section d'entrée très petite, etc...). A partir de la mesure de la quantité de gaz adsorbée en relation avec sa pression, le modèle de Brunner, Emmett et Teller ou méthode BET

(Brunauer *et al.* (1938)) permet de déterminer la surface spécifique correspondante, en prévoyant le nombre de molécules nécessaire à la formation d'une monocouche.

Porosité

La porosité d'un dépôt de silice peut être mesurée par porosimétrie mercure (Moscou et Lub (1981)). La technique consiste à injecter du mercure dans l'échantillon poreux ; le volume qui pénètre dans l'échantillon est relevé en fonction de la pression appliquée au mercure. Le diamètre minimal des pores pénétrés par le mercure peut être lié à la pression par la loi de Laplace :

$$d_{pore} = -\frac{4\gamma \cos\theta}{P} \tag{1.48}$$

Cette technique permet d'obtenir une distribution en tailles des pores et donne une évaluation de la porosité totale mais elle présente tout de même une limitation importante. Il est nécessaire de sécher les échantillon et dans le cas de systèmes très poreux, la structure serait modifiée avant analyse.

4.1.3 Caractérisation du milieu dense

Parmi les techniques présentées, la diffusion aux petits angles de rayons X (SAXS) ou de neutrons (SANS) permet de sonder les objets constituant le milieu poreux. Cette technique consiste à illuminer un échantillon avec une source de rayonnement (rayons X ou neutrons) et à récolter sur un détecteur l'intensité diffusée en fonction de la direction de diffusion. Elle présente l'avantage de ne nécessiter aucune préparation de l'échantillon et de permettre l'étude de milieux concentrés. L'étude peut s'étendre sur des échelles allant du nanomètre au micromètre environ et permet ainsi d'analyser des structures auto-assemblées, à plusieurs niveaux d'organisation. Les propriétés du matériau, de ses propriétés interfaciales (comme la surface spécifique) aux diamètres des objets constitutifs du dépôt, peuvent être déterminés précisément.

4.1.4 Synthèse

Le tableau 1.1 page 37 contient les critères qui vont dicter notre choix de caractérisation et l'adéquation des techniques présentées.

A la revue des différentes techniques de caractérisation, il apparaît que le SAXS est la technique qui permet d'embrasser une large gamme d'échelles de structures et qui peut être utilisée sur des dépôts (Pignon *et al.* (2000), Madeline *et al.* (2007), David *et al.* (2008)). En outre, la plupart des techniques présentées seront mises en œuvre pour compléter la caractérisation des structures des silices de renforcement.

Techniques	Préparation	Quantitatif	Tailles -	Tailles +	Temps courts
Poro Hg	√	×	√	√	×
Poro BET	×	×	√	×	×
MET	×	×	√	√	×
MEB	×	×	√	√	×
MO	√	×	×	√	√
SAXS	√	√	√	√	√
Tomo X	√	×	×	√	×

TABLE 1.1: Techniques de caractérisation de l'organisation locale d'un dépôt : avantages et inconvénients (inspiré des travaux de thèse de Abécassis (2006) et de Jaffel (2006)).

4.2 La diffusion aux petits angles de Rayons X (SAXS)

Guinier (1937) fut le pionnier de la diffusion aux petits angles de rayons X (SAXS). Depuis, de nombreux ouvrages développent le formalisme associé à cette technique (Guinier et Fournet (1955), Glatter et Kratky (1982), Cabane (1983), Lindner et Zemb (2002)). Cette technique sera au cœur de la caractérisation des silices et couplée aux autres techniques précédemment citées. A l'origine, le SAXS était destiné à l'étude de très petites échelles, de l'ordre de l'angström ou du nanomètre. Grâce au développement de la puissance des outils, notamment des sources de radiation, l'utilisation du SAXS s'est étendue à des objets de plus grande taille, de plus grand volume et s'impose maintenant pour l'étude de milieux concentrés comme des dépôts de filtration.

4.2.1 Aspects théoriques

Une expérience de SAXS consiste à illuminer un échantillon avec un faisceau de rayons X, d'une longueur d'onde λ donnée. Les photons libérés par les rayons X vont alors, en traversant l'échantillon, interagir avec les électrons qu'il contient. La variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion est mesurée grâce à un détecteur placé derrière l'échantillon.

Deux informations sont recueillies : l'intensité diffusée par l'échantillon et la direction de l'angle de diffusion ou vecteur de diffusion. La dimension de l'échelle sondée est inversement proportionnelle au vecteur de diffusion.

4.2.2 Décomposition de l'intensité

En réalité, un échantillon contient une multitude d'objets, définis par leurs formes mais aussi par leurs interactions. Considérons un système à

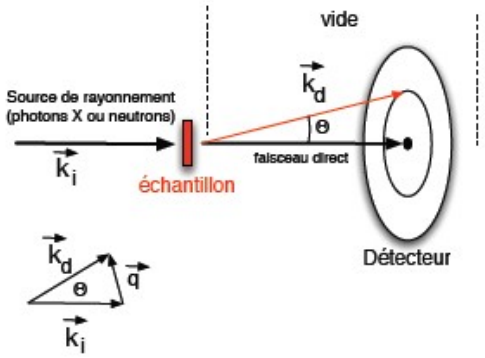


FIGURE 1.16: Schéma du principe de la diffusion aux petits angles.

deux phases, avec un solvant contenant des particules (système poreux composé de vides et de pleins). Une expression couramment utilisée de l'intensité est alors (Hansen et McDonald (1976) et Spalla (2002)) :

$$I(q) = \phi.V_{part}.P(q).S(q) \tag{1.49}$$

avec ϕ : fraction volumique de l'échantillon ;
V_{part} : volume d'une particule ;
P(q) : facteur de forme d'une particule ;
S(q) : facteur de structure de l'ensemble de l'échantillon.

Dans l'expression de l'intensité décrite à l'équation 1.49, nous distinguerons principalement deux termes :

- le facteur de forme P(q) décrivant la forme des objets (taille et polydispersité) ;

- du reste de l'équation, $(\phi.V_{part}.S(q))$ représentant l'organisation structurelle de l'échantillon, autrement dit la concentration des objets et leur corrélation.

4.2.3 Description d'un spectre

Une courbe de diffusion aux petits angles décrit l'évolution de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion (cf. Chapitre 2, section 4 page 67).

Guinier ($q \to 0$)

Guinier et Fournet (1955) déterminent le rayon de giration R_g de particules de taille finie, à partir d'un spectre de diffusion selon l'équation suivante :

$$I(q) = G\exp(\frac{-qR_g^2}{3}) \tag{1.50}$$

avec :
$G = N_p(\rho_e V_p)^2$: préfacteur de Guinier ;

Porod ($q \to \infty$)

Porod (1951, 1982) évalue la surface spécifique de particules à partir d'un spectre de diffusion :

$$I(q) = B_P q^4 \tag{1.51}$$

avec :
$B_P = 2\pi G_1 S_1/V_1^2$.

4.2.4 Modèles de l'organisation structurale d'un échantillon

De l'étude théorique du SAXS, la détermination de caractéristiques structurales d'un échantillon contenant des particules sphériques est accessible. Lorsqu'on s'écarte de cette hypothèse, des modèles ont été établis pour poursuivre l'extraction de paramètres physiques de l'échantillon à partir des spectres de diffusion.

Beaucage

Beaucage (2004, 1996) propose un modèle pour des agrégats fractals qui consiste en la superposition d'une région fractale et d'une région de Guinier où la taille finie de l'agrégat fractal est caractérisée par :

$$I(q) = G\exp(\frac{-qR_g^2}{3}) + B(\frac{1}{q^*})^P \tag{1.52}$$

avec :

$$q^* = \frac{q}{erf(\frac{kqR_g}{6^{1/2}})}^3$$

Ce modèle a été notamment testé par Hyeon-Lee *et al.* (1998) sur des poudres de silice et de titane nanostructurées.

Fisher-Burford

Fisher et Burford (1967) proposent un modèle pour des objets de forme différente de la sphère :

$$I(q) = I(0).\left[1 + \frac{q.R_G^2}{3.(\frac{D_f}{2})}\right] \tag{1.53}$$

avec :

Ce modèle est adapté pour l'étude de sphéroïdes par exemple.

Bouchoux-Cabane

Les agrégats fractals sont des structures auto-assemblées mais toutes les structures auto-assemblées ne se schématisent pas forcément comme des agrégats fractals. L'exemple qui a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs est celui des colloïdes laitiers, les micelles de caséine. En effet, les micelles de caséine sont des systèmes compressibles, à l'image d'une éponge, composées de nanoclusters CaP contenus dans des agrégats globulaires appelés sous-micelles, constitutives de la micelle. Bouchoux *et al.* (2010) ont étudié le comportement en compression de micelles de caséine par SAXS. Ils proposent un modèle de description de la structuration des micelles, les assimilant à des poupées gigognes avec des échelles imbriquées les unes dans les autres. Avec ce modèle, il devient possible de déterminer la fraction volumique à chaque niveau structurel.

L'intensité diffusée s'écrit en fonction de la forme des objets (facteur de forme P(q)) et la corrélation des objets (facteur de structure S(q)) comme suit :

$$I(q) = \alpha.\phi.(\Delta\rho)^2.P(q).S(q) \tag{1.54}$$

avec :
α : constante (-) ; ϕ : fraction volumique de l'échantillon ;
$\Delta\rho$: différence de contraste entre les objets et le solvant.

Bouchoux *et al.* (2010) supposent que la corrélation des objets diminue à mesure que ses derniers se rapprochent. Le facteur de structure S(q) se simplifie et s'écrit :

$$S(q) \approx (1 - \phi) \tag{1.55}$$

Les objets sont assimilés à des sphères polydisperses. Le facteur de forme retenu est celui de sphères polydisperses. Nous choisissons une fonction de

Schultz qui est la fonction de distribution en tailles de sphères polydisperses (Aragon et Pecora (1976)).

$$P(q) = f_{Schultz}(d_p,\xi) \tag{1.56}$$

Pour i niveaux structurels, l'intensité s'écrit :

$$I(q) = \sum_i \alpha_i.\phi_i.(1-\phi_i).P(q)_i \tag{1.57}$$

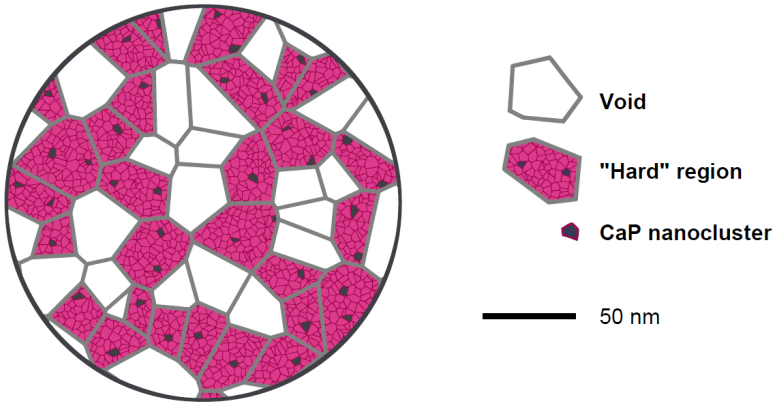


FIGURE 1.17: Représentation du modèle éponge à 3 niveaux (Bouchoux *et al.* (2010)).

L'approche de l'organisation structurelle contenue dans ce modèle peut évoquer celle des silices telles que Rhodia les représente après synthèse : des dispersions composées d'agglomérats eux-même contenant des agrégats, chaque agrégat étant issu de la consolidation d'un ensemble de particules élémentaires.

4.3 Exemples d'études

4.3.1 Quelques exemples de travaux

De nombreux travaux ont porté sur l'utilisation du SAXS pour caractériser des matériaux et en particulier les silices. Cabane et Persello (1994) ont été parmi les premiers à avoir eu recours au SAXS pour sonder les agrégats de silice. Depuis, de nombreux travaux ont porté sur les systèmes agrégés et leur cohésion, de la précipitation (Kammler et Beaucage (2005), Parneix *et al.* (2009)) au séchage (Suryawanshi *et al.* (2003)).

Pour l'étape de filtration, des études antérieures se sont intéressées aux échelles de structuration de dépôts d'agrégats colloïdaux de systèmes "modèles" et à leur réorganisation sous l'effet d'une contrainte compressive homogène. Le couplage de plusieurs techniques de caractérisation telles que

la compression osmotique ou la filtration et la diffusion aux petits angles (de rayons X ou de neutrons) permet une description phénoménologique du comportement des agrégats lors d'une compression. Madeline (2005); Madeline *et al.* (2007) ont suivi la réorganisation d'agrégats de silice modèles sous l'effet d'une compression homogène par SAXS. Cette étude sur des systèmes modèles a permis de détecter des seuils de compression correspondant à la disparition de la macroporosité. D'autres études ont conduit à la définition de seuils d'effondrement de la structure (Antelmi *et al.* (2001)). Par ailleurs, l'ultrafiltration frontale ou tangentielle de systèmes modèles (disques de laponite ou plaquettes de montmorillonite) a fait l'objet d'études par diffusion aux petits angles (Pignon *et al.* (2000)) conduisant à une meilleure compréhension des mécanismes de colmatage.

4.3.2 La vision multi-échelle

... selon Beaucage

Beaucage *et al.* (1995) ont les premiers caractérisé des structures multi-échelles pour des matériaux hydrides PDMS-silice. Cette caractérisation a nécessité le couplage de plusieurs techniques : SAXS, diffusion de lumière et diffraction de rayons X. Elle a permis d'identifier les différentes échelles dans les structures des matériaux étudiés.

... selon Schaefer

A l'instar de Beaucage *et al.* (1995), Schaefer *et al.* (2000) ont mené la même démarche sur des silices de renforcement (cf. figure 1.18 page 43).

Ils ont pu caractériser les trois échelles classiques dans la morphologie des silices de renforcement, particules élémentaires, agrégats et agglomérats et propose une schématisation telle que celle reportée sur la figure 1.19 page 43.

Dans le cadre du projet de thèse, il est intéressant de rapprocher ces études sur des systèmes référence, des problématiques industrielles de Rhodia lors des étapes de filtration/lavage de silices précipitées. Pour cela, une analyse des dépôts de filtration préparés sous différentes contraintes doit être menée par SAXS.

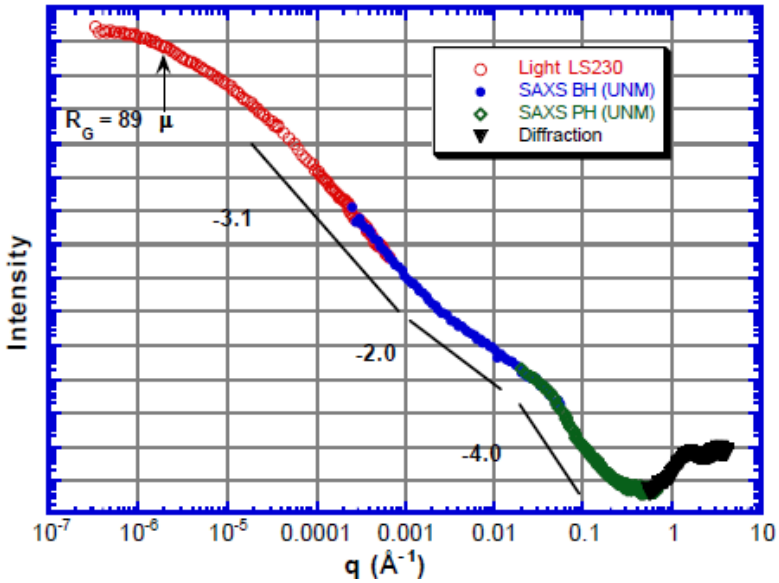


FIGURE 1.18: Spectre de diffusion d'une silice précipitée de renforcement à partir de données collectées sur quatre instruments (d'après Schaefer *et al.* (2000)).

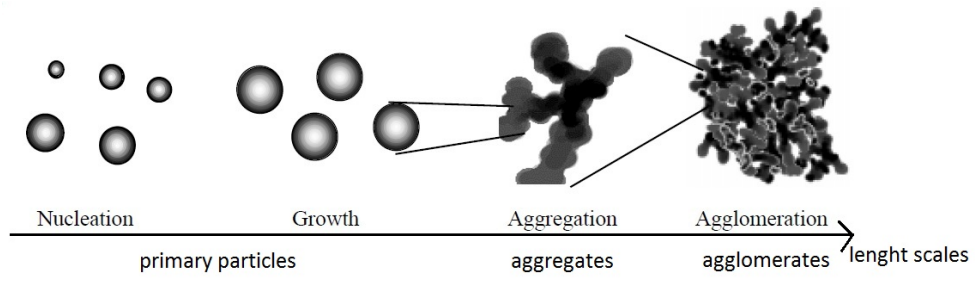


FIGURE 1.19: Représentation schématique d'une silice de renforcement (d'après Schaefer *et al.* (2000)).

Conclusion du chapitre

La théorie conventionnelle de filtration utilisée pour décrire la filtration des silices a été rappelée dans ce chapitre. Les équations nécessaires à l'évaluation des performances ont été posées. Les modèles de perméabilité classiquement utilisés ont été présentés ; ils prennent en compte deux paramètres, la porosité et une taille caractéristique. Les modèles à fortes porosités conviennent dans le cas des silices étudiées et il a été démontré que des modèles comme celui de Brinkman ou de Happel sont valables même dans le cas d'agrégats fractals ; il suffit de considérer les sphères équivalentes de diamètre maximum. Enfin, une étude des différentes techniques de caractérisation locales de la porosité et des tailles caractéristiques dans un échantillon est proposée. Il apparaît que la diffusion aux petits angles de rayons X (SAXS) est la technique la plus appropriée pour étudier des échantillons de filtration (concentrés) et sonder plusieurs échelles de tailles (nanomètre au micromètre).

De la revue bibliographique, il ressort la difficulté à établir des relations simples entre la perméabilité et les propriétés intrinsèques des produits étudiés les plus facilement accessibles telles que la surface spécifique et une taille caractéristique. De plus, il apparaît que les modèles et les techniques de caractérisation existants peuvent être satisfaisants dans la mesure où ils sont bien implémentés. Par conséquent, pour une meilleure compréhension des mécanismes de filtration, il s'agit d'établir le lien entre les propriétés intrinsèques des silices et leurs propriétés macroscopiques de filtration. Pour cela, dans le cadre de cette thèse, nous adoptons une approche expérimentale à la fois à l'échelle microscopique (propriétés des particules) et à l'échelle macroscopique (performances en filtration/lavage). Nous nous fixons comme objectif de mettre en œuvre les différentes techniques de caractérisation nécessaires et d'en corréler les résultats. La définition d'un modèle adapté pour décrire le comportement des silices en filtration/lavage serait la meilleure conclusion à cette approche.

Pour cela, notre approche repose sur la corrélation et la confrontation des résultats obtenus par :

- une étude de l'organisation locale des particules de silice au sein des dépôts pour définir les échelles de structuration et leur évolution [Chapitre 3] ;
- une étude du comportement en filtration des silices pour définir leurs propriétés macroscopiques. Il est également envisagé de procéder à la formation de dépôts de silice par une technique différente, ici la compression osmotique (les raisons qui ont dictées ce choix seront développés par la suite) [Chapitre 4] ;
- une étude des écoulement à travers les structures des dépôts de silice pour l'étape de lavage [Chapitre 5].

2 Matériels et méthodes

L'hypothèse la plus élaborée ne saurait remplacer la réalité la plus bancale.
Frédéric Dard

1 Matériaux étudiés

1.1 Les dispersions de silices

Les systèmes étudiés sont des silices précipitées, fabriquées par RHODIA. Selon le schéma d'Iler (1979) et d'après les informations fournies par Rhodia, elles se composeraient de particules élémentaires précipitées puis agrégées. Les agrégats seraient ensuite consolidés de façon irréversible avant d'être agglomérés. Plusieurs critères permettent de discriminer les silices ; dans le cadre de cette étude, nous en retenons deux (cf. chapitre 1, section 2.4, page 17) : la voie de synthèse qui indique le chemin physico-chimique et cinétique suivi pour précipiter chaque silice et la surface spécifique développée. Quatre silices ont été retenues : S1, S2, S3 et S4.

Les silices S1, S2 et S4 ont été synthétisées en suivant le même chemin de synthèse mais ont des surfaces spécifiques différentes (respectivement 160, 120 et 200 m^2/g). La silice S3 est fabriquée selon un chemin de synthèse différent mais développe une surface spécifique proche de celle de S4 (autour de 200 m^2/g). Les silices sont prélevées après synthèse sur les unités de production respectives et envoyées au Laboratoire de Génie Chimique à Toulouse. Elles sont alors à l'état de bouillie (dispersions) et sont caractérisées selon les protocoles décrits ci-après.

Les compositions des bouillies de silice sont fournies par Rhodia. Les dispersions contiennent de la silice, de l'eau et des sels qui sont les sous-produits de la synthèse. Les concentrations en chaque composant sont mesurées en

sortie de l'étape de précipitation. Le tableau 2.1 page 46, présente pour chaque bouillie de silice, les fractions massiques en silice et en sels, ainsi que la surface spécifique associée communiquées par Rhodia.

Silices	C_{SiO_2} $(\%wt)$	$C_{Na_2SO_4}$ $(\%wt)$	S_{BET} (m^2/g)
S1	5,2	4,1	160
S2	5,2	4,3	120
S3	3,9	3,5	210
S4	4,4	3,9	200

TABLE 2.1: Composition des bouillies de silice étudiées (données Rhodia).

A réception, les fractions massiques en silice des bouillies sont évaluées à partir de mesures d'extraits secs réalisées sur une balance thermogravimétrique (Halogen moisture analyser HR73, Mettler Toledo, France)/ Les mesures sont réalisées à une température de 105°C (sur les recommandations de Rhodia) jusqu'à stabilisation de la masse sèche avec une précision sur les masses sèches de 0,001g. L'extrait sec englobe les masses de silice et de sels ; c'est pourquoi les fractions en sels sont déduites des extraits secs à l'aide de la concentration théorique en sels des silices fournie par Rhodia. Par exemple pour la bouillie S1, l'extrait sec est de 9,3%wt et comprend la masse de silice et celle de sels dans la bouillie. En théorie la bouillie S1 contient 4,1%wt en sels ; cette masse en sels ($m_{Na_2SO_4th}$) est soustraite à la masse de l'extrait sec total ($m_{\%ES}$) pour déterminer la masse de silice (m_{SiO_2}).

$$m_{SiO_2} = m_{\%ES} - m_{Na_2SO_4th}$$

Les mesures d'extraits secs sont reproduites sur plusieurs prélèvements de bouillies avec des écarts inférieurs à 5% à la moyenne.

1.1.1 Physicochimie

Un certain nombre de caractéristiques physicochimiques de base, comme le pH, la conductivité des solutions et la mobilité électrophorétique, sont mesurées sur les bouillies (tableau 2.2 page 47). Le pH des silices est mesuré à 20°C et la conductivité de la solution contenant la silice également. Les propriétés de charge de surface de la silice dans les bouillies (densités de charge surfacique) sont évaluées à partir d'une mesure de la mobilité électrophorétique des particules de silice dans les bouillies, réalisée sur un appareil de zetamétrie (Nanosizer, Malvern,France). Cette grandeur est indicative de la stabilité de la bouillie (plus la valeur absolue de la mobilité électrophorétique est élevée, plus la dispersion est supposée stable).

Un pH moyen de 4,5 avec des écarts d'une à deux décimales, était annoncé pour toutes les silices par Rhodia. D'après les données du tableau

Silices	pH à 20°C	Conductivité (mS/cm)	Mobilité électrophorétique ($\mu.cm/Vs$)
S1	3,9	40	-0,88
S2	3	42	-0,94
S3	3,4	36	-1,13
S4	3	37	-0,92

TABLE 2.2: Caractéristiques physicochimiques des bouillies de silice étudiées.

2.2, nous constatons des écarts de un à deux points sur les valeurs de pH mesurées par rapport aux indications de Rhodia. Les mesures présentées par la suite, ont été réalisées sur les bouillies au pH à réception.

1.1.2 Surfaces spécifiques

Une des caractéristiques importante des silices concernent leur surface spécifique. Elle peut être mesurée par adsorption d'azote ou par CTAB avec des écarts de quelques m^2/g entre les deux mesures avec une surface spécifiques estimée par CTAB inférieure. Ces écarts sont liés à des molécules de CTAB plus grosses mais également à la méthodologie de la mesure par CTAB (Gerspacher *et al.* (1995)).

Les surfaces spécifiques sont mesurées par adsorption d'azote sur un appareil Gemini (Micrometrics, France). La surface spécifique est déterminée à partir de la quantité d'azote absorbée en couche sur la silice, selon la méthode BET, Brunauer, Emmett et Teller (Rigby *et al.* (2004)). La mesure est réalisée sur la silice dépourvue de sels, autrement dit la surface spécifique est déterminée sur les silices après filtration, lavage et séchage.

Les surfaces spécifiques mesurées au LGC ainsi que les valeurs fournies par Rhodia, sont reportées dans le tableau 2.3 page 47.

Silices	S_{BET} Rhodia (m^2/g)	S_{BET} (m^2/g)
S1	160	169
S2	120	114
S3	210	252
S4	200	219

TABLE 2.3: Surfaces spécifiques mesurées par adsorption d'azote.

Les surfaces spécifiques mesurées au LGC sont en accord les données de RHODIA avec des écarts inférieurs à 5%, exceptée pour la silice S3.

La surface spécifique mesurée au LGC pour S3 est plus élevée que celle communiquée par Rhodia, avec un écart de 10%.

1.1.3 Distribution en tailles

La synthèse conduit à la formation de silices disposant de morphologies à plusieurs échelles d'organisation (particules élémentaires, agrégats et agglomérats). Une propriété qu'il est nécessaire d'évaluer pour les silices concerne les tailles maximales des objets qu'elles contiennent à l'issue de la synthèse. Les distributions granulométriques des agglomérats dans les bouillies sont mesurées par diffraction de lumière sur un granulomètre laser Mastersizer 2000 (Malvern Instrument, France). Les distributions granulométriques des quatre bouillies de silice sont reportées sur le graphe 2.1, page 49.

Les granulométries des quatre silices sont différentes et seuls les objets de taille supérieure à quelques microns sont détectés. Une limitation propre à cette technique ne permettrait pas de détecter de fines particules en présence : la diffraction des gros objets masque celle des objets de plus petite taille. Des objets de taille inférieure à quelques microns peuvent être présents dans les bouillies mais seraient invisibles par granulométrie laser. Plus généralement, la mesure de distributions en taille par diffraction de lumière est à interpréter avec précaution, car la détermination des distributions en volume, résulte d'un ensemble de calculs impliquant des modèles, plus ou moins réalistes (modèles monomodal, bimodal, sphéricité des particules, etc...). Comme les objets analysés par granulométrie laser, disposent de diamètres supérieurs à quelques microns, nous pouvons les associer aux agglomérats qui sont les entités de plus grande taille dans les bouillies.

Ainsi, il apparait que S3 possède une distribution granulométrique monomodale et contiendrait des agglomérats d'un diamètre moyen de 65 μm. Les trois autres silices disposent de distributions granulométriques bimodales avec un facteur dix entre les deux échelles caractéristiques (20-30 μm et 200-300 μm dans des proportions différentes). La silice S2 contient majoritairement des agglomérats de 300 μm et peu de 30 μm. La silice S4 contient majoritairement des agglomérats 30 μm et peu de 300 μm. La silice S1 présente une distribution granulométrique intermédiaire aux deux précédentes et est composée d'agglomérats de 30 μm et 300 μm dans des proportions similaires. Finalement, il existe une voie de synthèse qui conduit à la formation d'agglomérats avec une distribution en tailles monomodale alors que la seconde voie de synthèse retenue oriente vers des distributions bimodales d'agglomérats.

Nous avons mesuré les distributions granulométriques au-delà de quelques microns, qu'en est-il des objets de taille inférieure ? La diffusion quasi-élastique de lumière (DLS) est appropriée pour déterminer les distri-

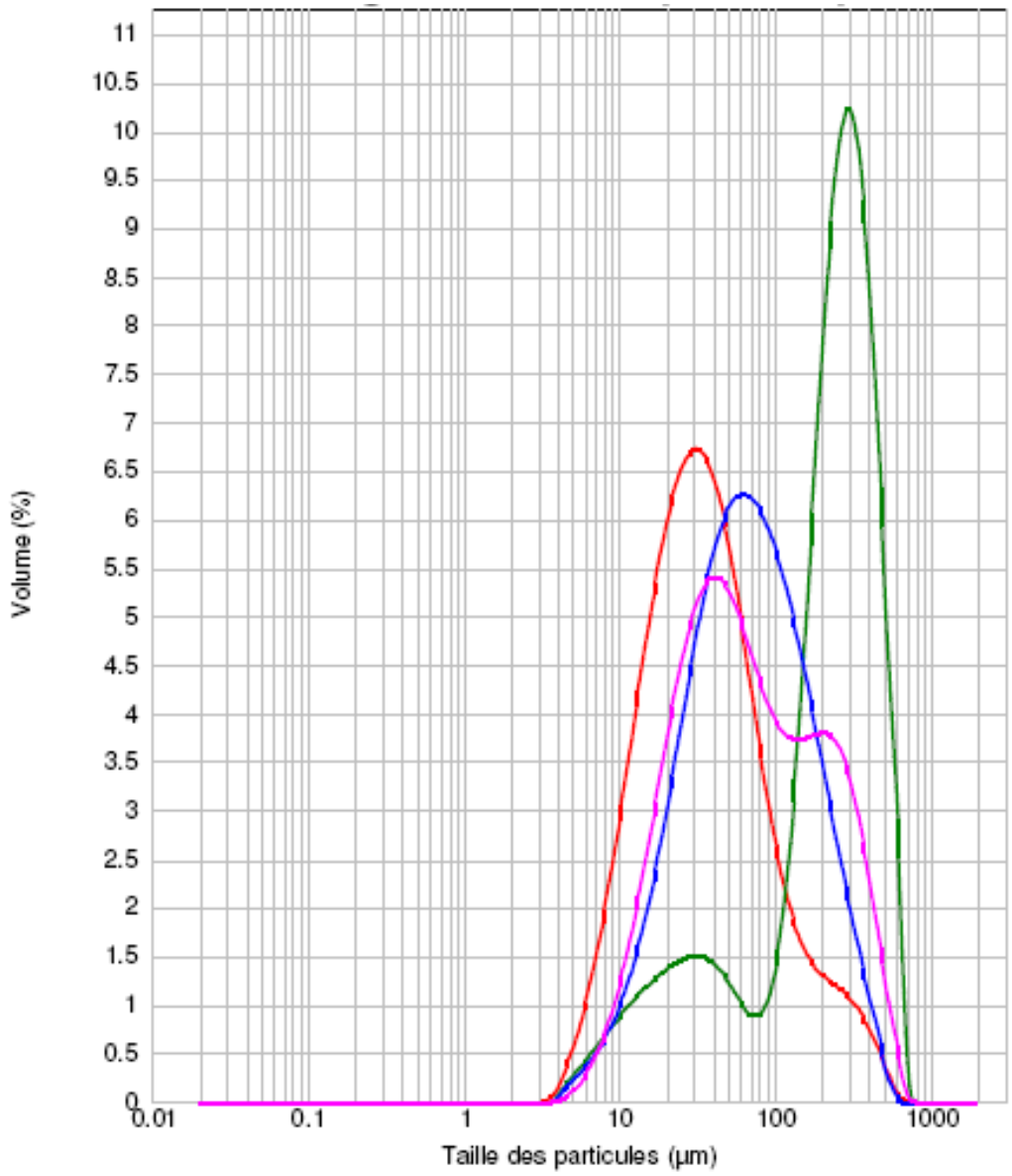


FIGURE 2.1: Distributions granulométriques des quatre silices étudiées : S1 : –, S2 : –, S3 : –, S4 –.

butions granulométriques d'objets de taille inférieure à quelques microns. Elle consiste à mesurer les fluctuations de la lumière diffusée au cours du temps et à déterminer un coefficient de diffusion brownienne des objets diffusants. Puis grâce à la relation de Stokes-Einstein (équation 2.1), il est possible d'extraire des diamètres hydrodynamiques des objets analysés. Les bouillies ne peuvent pas être analysées en l'état puisqu'elles contiennent toutes, des agglomérats de quelques dizaines ou centaines de microns. Ces agglomérats fausseraient grandement la mesure, c'est pourquoi nous procédons à la décantation des bouillies durant 48h. Un front de sédimentation séparant le surnageant dépourvu d'agglomérats et le sédiment qui les concentre, apparait dès la première heure de décantation. L'évolution de la hauteur de décantation ($h_{\text{décantation}}$) est suivi au cours du temps ($t_{\text{décantation}}$). L'évolution des fronts de décantation des silices est assimilé à des vitesses de sédimentation et les diamètres des particules sédimentant sont évalués à partir de la loi de Stokes :

$$v_{sedimentation} = \frac{h_{\text{décantation}}}{t_{\text{décantation}}} \frac{d_{Stokes}^2 . g . \Delta\rho}{18 . \mu} \tag{2.1}$$

Le tableau 2.4 page 50, contient les vitesses de sédimentation mesurées pour trois bouillies de silice et les diamètres moyens des particules sédimentant calculés (d_{Stokes}).

Silices	v_{Stokes} (nm/s)	d_{Stokes} après 24h (nm)	d_{Stokes} après 48h (nm)
S1	257	556	392
S2	360	658	466
S3	172	452	320

TABLE 2.4: Analyse des fines particules.

D'après les résultats contenus dans le tableau 2.4 page 50, la S2 est la silice dont les objets sédimentent le plus vite (360 nm/s), suivie par la S1 (257 nm/s) et enfin la S3 (172 nm/s). Les diamètres de Stokes déterminés à partir de la vitesse de sédimentation et reportés dans le tableau 2.4, indiquent que les bouillies contiennent des objets de quelques centaines de nanomètres au bout de 48h (d_{Stokes} vaut 392 nm pour S1, 466 nm pour S2 et 320 nm pour S3). Ces résultats sont en accord avec les mesures granulométriques effectuées sur les silices : la silice S2 contient les agglomérats de plus grande taille, suivie par S1 qui contient les mêmes agglomérats mais en plus faible proportion et enfin S3 est composée d'agglomérats plus petits.

Les surnageants sont analysés par DLS pour détecter la présence de fines particules de diamètre inférieur au diamètre de Stokes (d_{Stokes}). Les mesures sont réalisées sur un zétamètre Nanosizer 3000 (Malvern, France). Les distributions granulométriques des objets contenus dans les surnageants

sont présentées sur la figure 2.2 page 51.

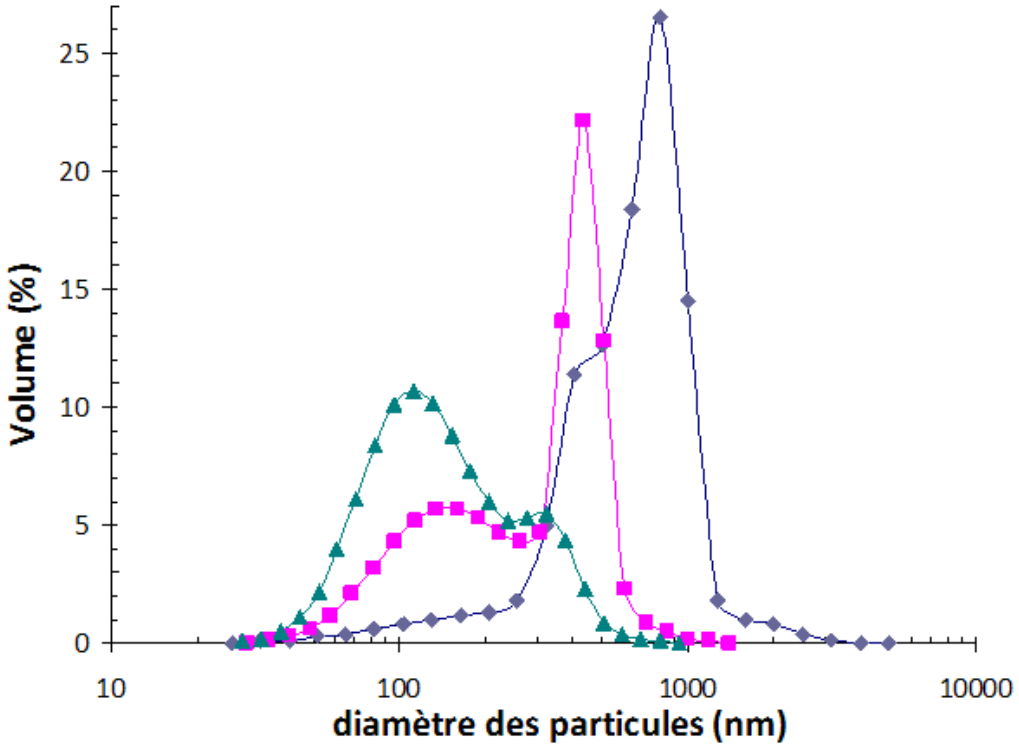


FIGURE 2.2: Distributions granulométriques en volume dans les surnageants de trois bouillies de silices mesurées par DLS : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲.

Les distributions en taille des objets contenus dans les surnageants et mesurées par DLS, indiquent la présence de particules de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres dans les bouillies.

Les distributions granulométriques déterminées par diffraction et diffusion quasi-élastique de lumière nous permettent de conclure que les silices sont composées d'objets multi-échelles, avec des tailles allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de microns. Une première distinction peut être effectuée sur les distributions en taille des silices selon la voie de synthèse (monomodale ou bimodale). Cependant, les limitations propres aux techniques (utilisation de modèles, des gammes de tailles analysées restreintes, etc) rendent difficile la détermination rigoureuse de tailles de particules élémentaires, d'agrégats ou d'agglomérats. De plus, les problèmes de sédimentation et d'échantillonnage, ne nous permettent pas de déterminer les proportions de fines particules dans les bouillies.

1.2 Floculation

L'effet d'une floculation sur les performances en filtration/lavage a été étudié. Le floculant retenu, Flopol FA 11 (SNF, France) est un polymère non ionique hydrosoluble, de masse molaire 110 000 g/mol. Il existe une gamme de concentrations en floculant qui mène à un comportement optimisé en filtration. Dans le cadre de cette étude, deux concentrations de 300 et 600 ppm de polymère par masse de silice ont été recommandées par Rhodia et testées, conduisant respectivement à aucun effet et à une variation d'un facteur 1,2 des performances en filtration (cf. résultats présentés en section 4.1, page 131). Pour l'étude, nous retenons les résultats en filtration obtenus à partir de bouillies floculées, avec une concentration en polymère de 600 ppm.

Le floculant est reçu sous forme de poudre et doit être dissout dans de l'eau ultrapure, avant d'être ajouté à la bouillie. Une solution de polymère de 1 g/L est préparée à température ambiante sous une agitation mécanique à faible vitesse maintenue pendant une demi-heure. La solution de polymère est aussitôt après ajoutée à la bouillie à la concentration de 600 ppm dans des conditions opératoires similaires à celles de préparation de la solution de polymère (faible vitesse d'agitation pour éviter de cisailler les flocs).

La distribution granulométrique de la bouillie S1 avant et après floculation, est présentée en exemple sur la figure 2.3, page 53.

Après floculation, on observe déjà une diminution des objets du premier pic caractéristique (autour de 25 μm), au profit de la seconde bosse caractéristique (à 200 μm). La floculation d'une bouillie aboutit logiquement à la formation de flocs de 200 μm environ à partir d'objets de taille inférieure ou égale à 25 μm. Les effets de floculation sont similaires pour les trois autres silices.

1.3 Protocole de cisaillement

L'effet d'un cisaillement des bouillies de silice sur leurs distributions granulométriques a été étudié. Le cisaillement peut être réalisé de multiples manières. Nous avons retenu la manière la plus simple de mise en œuvre et la plus réaliste, qui consiste à cisailler la bouillie par passages successifs à travers une pompe centrifuge. En effet, les filtres-presses industriels sont chargés en bouillies à l'aide de ces pompes. Selon le nombre de pompes traversées ou la puissance de la pompe réglée, la structuration de la bouillie peut être modifiée par cisaillement.

Expérimentalement, nous avons reproduit le cisaillement des bouillies par une recirculation de la bouillie à travers une pompe centrifuge réglée à une puissance de x W et une aspiration de 10%. La recirculation est maintenue pendant un temps donné, fixé arbitrairement à trente minutes,

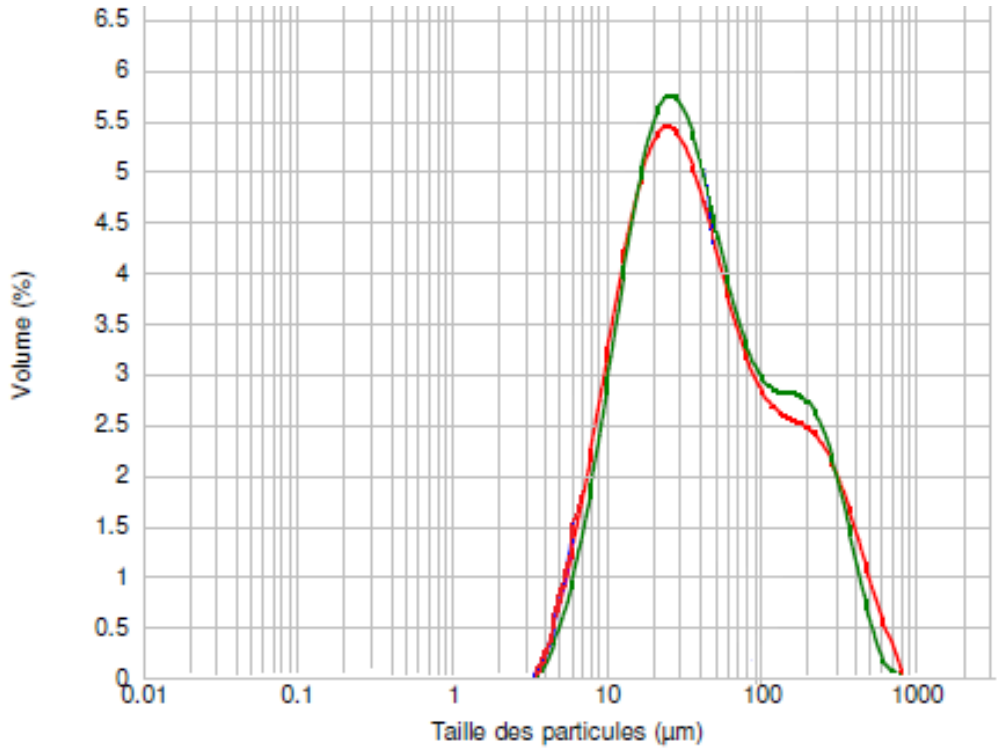


FIGURE 2.3: Distribution granulométrique de la bouillie S1 – et de la bouillie S1 après floculation (–).

temps qui est suffisant pour obtenir un effet marqué de cisaillement. Ce protocole conduit à une évolution des distributions en taille des silices comme le montre l'exemple de la silice S1, présenté sur la figure 2.4, page 54.

Pour la bouillie S1, le cisaillement résulte en une diminution des agglomérats d'une centaine de microns vers des agglomérats de plus petite taille. Il en est de même pour les trois autres silices.

2 La filtration et le lavage sur cellule laboratoire

2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de filtration/lavage installé au Laboratoire de Génie Chimique à Toulouse est une cellule de filtration/lavage (CHOQUENET, France). Elle est similaire au montage disponible au CRTA, représenté sur la figure 2.5, page 55.

Il se compose :

- d'une chambre de filtration d'un volume pouvant contenir de 102 cm^3 de gâteau de filtration (épaisseur de dépôt de 40 mm). Cette

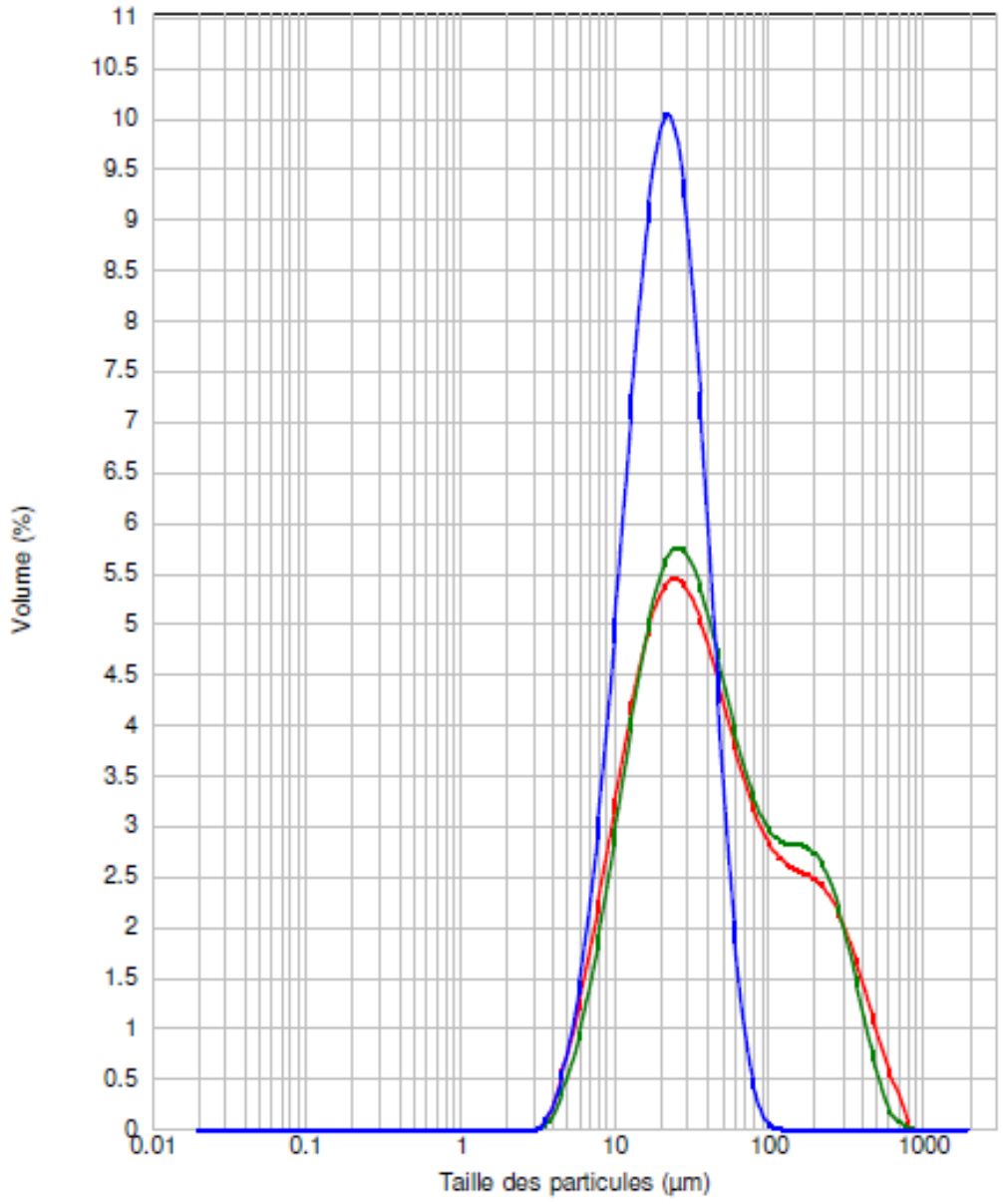


FIGURE 2.4: Distribution granulométrique de la bouillie S1 −, de la bouillie S1 après floculation (−) et après cisaillement(−).

épaisseur de gâteau est équivalente à celle de gâteaux obtenue sur procédé industriel. La chambre de filtration est cylindrique et dispose d'une surface de filtration de 51 cm^2 répartie sur deux toiles filtrantes, disposées de part et d'autre de la chambre.

- d'un ballon d'alimentation en bouillies à filtrer d'un litre, en inox (à droite sur le plan). Il alimente la chambre de filtration en bouillie par le haut (entrée perpendiculaire à l'axe du cylindre) et le filtrat est récupéré aux deux sorties par des collecteurs. Le ballon d'alimentation

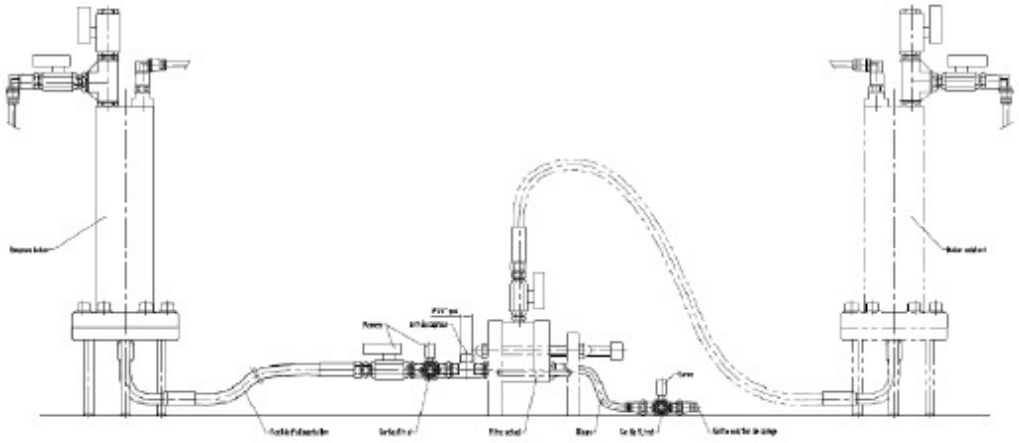


FIGURE 2.5: Pilote de filtration/lavage.

est connecté à l'air comprimé et la pression mesurée à l'aide d'un manomètre double détendeur avec une précision de 1% sur la valeur de pression.

- d'un ballon d'alimentation en eau de lavage d'un litre ; en inox (à gauche sur le plan représenté sur la figure 2.5), par lequel est injecté l'eau de lavage lors de l'étape de lavage. A la fin de la filtration, l'alimentation en bouillie de la chambre de filtration est coupée grâce à la vanne d'alimentation. La chambre de filtration remplie du gâteau est ensuite alimentée en eau de lavage par une des deux sorties (toile filtration) et les eaux issues du lavage collectées à l'autre sortie. Le ballon est mis sous pression avec de l'air comprimé et un manomètre simple détente avec une précision de x est utilisé pour relever la pression.

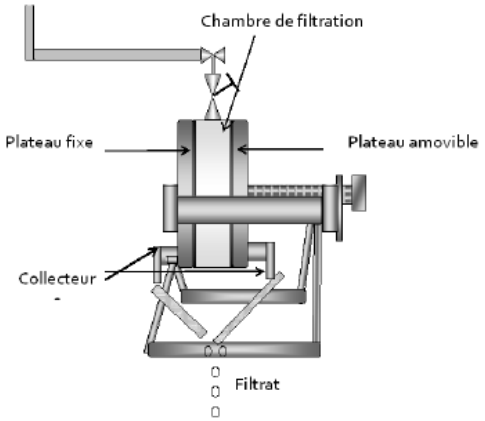


FIGURE 2.6: Cellule de filtration.

Si on regarde de plus près la cellule de filtration sur la figure 2.6, elle est composée de la chambre de filtration entourée de deux plateaux l'un fixe et l'autre amovible (permettant le déchargement du gâteau) sur lesquels sont disposés les toiles filtrantes. Des joints toriques fixés sur les plateaux ainsi qu'une solution d'enduction appliquée sur les rebords des toiles filtrantes garantissent l'étanchéité. En filtration, le filtrat est récupéré en sortie des deux collecteurs fixés à chaque plateau. En lavage, un collecteur est raccordé au ballon d'alimentation en eau de lavage et les eaux de lavage collectées au second.

2.2 Toiles filtrantes

Pour la présente étude, nous disposons de quatre toiles de filtration, nommées A, B, C et D (SEFAR FYLTIS, France). La caractéristique fournie avec chaque toile filtrante est la perméabilité à l'air ; les valeurs pour chaque toile sont résumées dans le tableau 2.5, page 56.

Toiles	A	B	C	D
Perméabilités à l'air ($m^3/m^2/h$ sous 20 mm CE)	15	100	90-130	13

TABLE 2.5: Perméabilités à l'air des toiles filtrantes.

Les premières expériences ont permis de démontrer que le choix de la toile filtrante n'avait aucune incidence sur les performances en filtration et sur le dépôt formé. La résistance équivalente de la toile filtrante est de l'ordre de 10^{11} m/kg (Grenier (2005)) et reste négligeable par rapport à la résistance spécifique des dépôts de filtration généralement dix à vingt fois plus élevée. Cependant elles sont plus susceptibles de se colmater sous l'effet de pression (Grenier (2005)). Pour la suite de l'étude et dans un souci d'éviter l'obstruction de la toile par des fines particules, la toile D est choisie comme référence pour tous les résultats présentés.

2.3 Protocole opératoire

2.3.1 Conduite de la filtration

Paramètres de fonctionnement

A l'échelle industrielle, le chargement du filtre est réalisé en deux étapes :

- une étape de remplissage du filtre à l'issue de laquelle on atteint une pression P_i ;

- une seconde étape durant laquelle la pression de filtration est augmentée jusqu'à atteindre la pression maximale utilisée P_{max}.

La reproduction de ce protocole opératoire sur une cellule de filtration laboratoire s'avère compliquée. Il est difficile de garantir une rampe de montée en pression identique à celle de l'échelle industrielle. Une étape de filtration avec une rampe graduelle de montée en pression, aboutit à la présence d'hétérogénéités dans le gâteau (zone plus ou moins denses) qui affecte la qualité du lavage par la suite. Pour ces raisons, la filtration sera conduite à pression constante. Cependant, pour approcher au mieux les conditions opératoires industrielles, la filtration est démarrée à une pression de 0,5 bar jusqu'à la collecte d'une première goutte de filtrat. On a alors rempli la chambre de filtrat de bouillie en analogie au chargement du filtre. Puis, on augmente la pression à 1,5 bars jusqu'à récupérer une masse de filtrat de 20g (stabilisation). Enfin, au-delà de 20g de filtrat recueilli, on procède à une filtration à pression constante. On reproduit ainsi les "petite et grande vitesses" appliquées en filtration à l'échelle industrielle. Les calculs de résistances spécifiques sont par la suite réalisés sur les données collectées après stabilisation de la pression de filtration.

Acquisition de données

Lors de la filtration, une acquisition en ligne permet d'enregistrer la masse de filtrat recueillie au cours du temps (cf. figure 2.7, page 58). La masse de filtrat est mesurée sur une balance de précision AE240 (Mettler, France) avec une incertitude de 10^{-4} g. Le volume de filtrat est déterminée avec la relation :

$$V_{filtrat} = \frac{m_{filtrat}}{\rho_{filtrat}} \tag{2.2}$$

avec :
$m_{filtrat}$: masse de filtrat (kg) ;
$\rho_{filtrat}$: masse volumique du filtrat (kg/m^3).

La masse volumique du filtrat est calculée avec la fraction massique en sels du filtrat et la température :

$$\rho_{filtrat} = 1000 + 7{,}3 * C_{Na_2SO_4}^{1,126} - 0{,}4667 * (T - 20) \tag{2.3}$$

avec :
$C_{Na_2SO_4}$: concentration massique en sels (g/g) ;
t : température du filtrat (°C).

L'acquisition en ligne consiste à mesurer la masse de filtrat au cours du temps (relevé toutes les secondes).

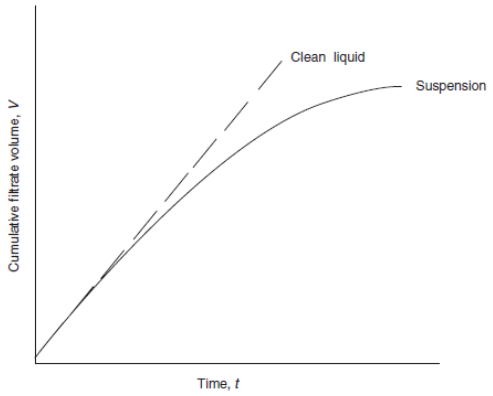


FIGURE 2.7: Courbe de filtration $V_{filtrat} = f(t)$.

On en déduit la courbe caractéristique de filtration à savoir, l'évolution de $\frac{t_{filtrat}}{V_{filtrat}}$ en fonction de $V_{filtrat}$ (avec $t_{filtrat}$ le temps de filtration nécessaire pour obtenir un volume de filtrat $V_{filtrat}$), représentée sur la figure 2.8, page 58.

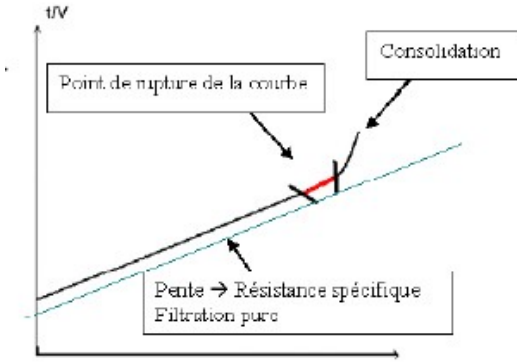


FIGURE 2.8: Courbe de filtration $\frac{t}{V_{filtrat}} = f(V_{filtrat})$.

De la pente de la courbe caractéristique d'une filtration, on détermine la résistance spécifique à la filtration de la silice selon l'équation de Ruth :

$$\frac{t - t_0}{V - V_0} = \frac{\mu \alpha W}{2\Delta P A^2}(V + V_0) + \frac{\mu R_m}{\Delta P A} \tag{2.4}$$

avec :
t_0 : temps de filtration où la pression atteint une valeur constante (s) ;
V_0 : volume de filtrat recueilli lorsque la pression atteint une valeur constante (m^3) ;
μ : Viscosité dynamique du liquide (Pa.s) ;

α : résistance spécifique à la filtration du dépôt (m/kg) ;
ΔP : perte de charge appliquée (Pa) ;
A : surface de filtration (m^2) ;
R_m : résistance spécifique propre au média filtrant (m/kg) ;
W : masse de gâteau déposé par unité de filtrat $(kg_{SiO_2}/m^3_{filtrat})$ tel que $W = \frac{m_{gateau} * \%ES}{V_{filtrat} * (1+\tau)}$

avec :
m_{gateau} : masse de gâteau pesée après déchargement de la cellule de filtration (kg) ;
$\%ES$: extrait sec du gâteau de filtration (%wt) ;
τ : taux de sels résiduels dans le gâteau de filtration. Il est supposé égal à la concentration théorique en sels après une expérience de filtration seule mais est déterminé à l'aide d'un modèle empirique établi par Rhodia, à partir d'une mesure de conductivité après filtration et lavage du gâteau.

Le point de rupture de la courbe de la figure 2.8, page 58, indique le passage d'une phase de construction d'un dépôt de filtration, à une phase de consolidation. Un arrêt de la filtration avant la rupture n'est pas optimal puisque la chambre de filtration n'est alors pas pleine (possibilité de charger plus de silice). Un arrêt bien après la rupture de pente, signifie que la chambre de filtration est remplie de dépôt et que la pression de filtration est maintenue ce qui engendre une diminution de la surface de filtration. Cette opération conduit à la consolidation du gâteau, à l'effondrement de la structure du dépôt, ce qui a pour conséquence de diminuer les performances de lavage. On associe à ce point de rupture de pente, un paramètre qui est le taux de chargement optimal en silice de la chambre de filtration (masse de silice "chargée" par unité de surface de filtration), défini comme suit :

$$\text{taux de chargement} = \frac{m_{gateau} * \%ES}{A * V_{filtrat} * (1+\tau)} \tag{2.5}$$

Ainsi, le point de rupture de pente correspond donc à une masse limite de filtrat récupérée (et donc une masse optimal de silice chargée dans la cellule). Expérimentalement, ce point de rupture est appréhendé lors d'une première expérience conduite au-delà de ce point et les expériences suivantes sont arrêtées juste avant. L'incertitude de la mesure sur la résistance spécifique (pente) est de l'ordre de 0,068%. Des écarts de 10% sont admis sur les valeurs de résistances spécifiques mesurées par rapport à la moyenne.

Fraction volumique

A la fin d'une expérience de filtration, le gâteau de filtration est pesé et la fraction volumique en silice déterminée. La fraction volumique en silice du dépôt après une expérience de filtration se calcule comme suit :

$$\phi = \frac{V_{silice}}{V_{total}} = \frac{\frac{m_{silice}}{\rho_{silice}}}{\frac{m_{silice}}{\rho_{silice}} + \frac{m_{filtrat}}{\rho_{filtrat}}} \tag{2.6}$$

avec :
$m_{silice} = \frac{m_{gateau}.\%ES}{1+\tau}$
tel que
m_{gateau} : masse du gâteau de filtration (kg) ;
$\%ES$: extrait sec du gâteau de filtration (-) ;
τ : taux de sels résiduel dans le gâteau(-).

Après une expérience de filtration, le taux de sels dans les silices ne varie pas et τ équivaut à la fraction massique en sels initiale, fournie par Rhodia.

2.3.2 Conduite du lavage

Paramètres de fonctionnement

Le lavage est réalisé avec une montée en pression sous forme de rampe. Cette augmentation graduelle de la pression permet d'éviter l'apparition d'hétérogénéités ou de chemins préférentiels de circulation de l'eau, sous l'application d'une forte pression. Les eaux de lavage sont collectées en sortie par échantillon de dix grammes. Le suivi du lavage est réalisé par mesure de la conductivité sur les échantillons des eaux de lavage au cours du temps. La conductivité est corrélée à la quantité de sels restante dans le gâteau et une valeur cible de conductivité à atteindre est fixée à 5 mS/cm (équivalente à un taux résiduel en sels de 0,4 g/g_{silice} selon les données Rhodia). La courbe caractéristique d'un lavage présente l'évolution de la conductivité relative dans les eaux de lavage en fonction du taux de lavage. Le taux de lavage a été adapté par Rhodia aux silices et équivaut à la masse d'eau nécessaire pour laver un kilogramme de silice.

Acquisition de données

Les courbes sur la figure 2.9, page 61, représentent différents profils de lavage.

Lorsque la courbe de lavage tend vers un profil de type piston, les eaux mères sont évacuées à volume équivalent par les eaux de lavage par simple déplacement, le volume d'eau de lavage utilisé est alors minimal. Un profil de type 2 est jugé satisfaisant par rapport au profil piston contrairement à

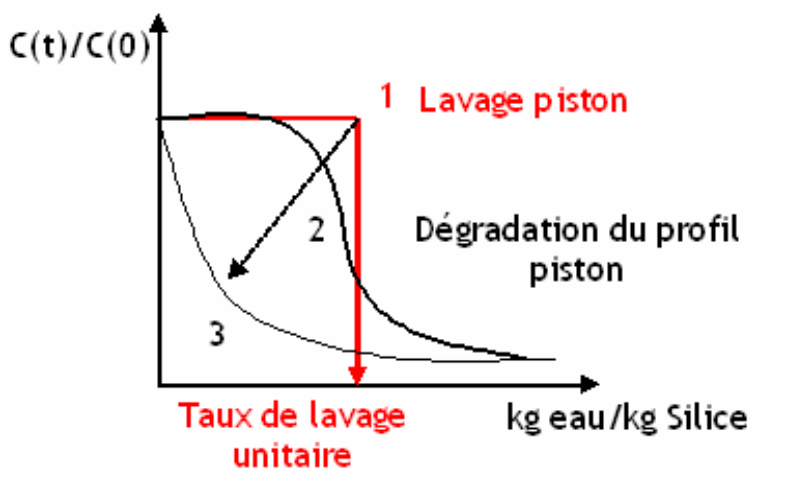


FIGURE 2.9: Courbes type de lavage.

un profil de type 3 qui correspond à un mauvais lavage (profil diffusionnel). La flèche sur la figure 2.9, page 61, indique le sens de dégradation du lavage par rapport au profil piston.

Fraction volumique

A l'issue d'une expérience de filtration suivie d'un lavage, la fraction volumique en silice dans le dépôt est calculée de la même manière :

$$\phi = \frac{V_{silice}}{V_{total}} = \frac{\frac{m_{silice}}{\rho_{silice}}}{\frac{m_{silice}}{\rho_{silice}} + \frac{m_{filtrat}}{\rho_{filtrat}}} \tag{2.7}$$

Seul le taux résiduel en sels varie par rapport à une expérience de filtration seule ; la concentration en sels dans le dépôt diminue. Le taux résiduel en sels après lavage est déterminé à l'aide d'un modèle empirique établi par Rhodia, à partir d'une mesure de conductivité dans les eaux de lavage.

2.4 Limites en filtration

La nécessité d'étudier les mécanismes qui contrôlent l'évolution de la structure sous une contrainte de filtration a été introduite et discutée (cf. Chapitre 1, section 1, page 5). Cette étape est nécessaire pour aboutir aux meilleures performances de filtration mais il n'est pas aisé de l'étudier en filtration directement. En effet, lors d'une filtration dans une cellule laboratoire, on applique une force à l'ensemble particules + fluide : à mesure que

le dépôt se construit, un gradient de pression peut s'installer sur l'épaisseur du dépôt (cf. figure 2.10).

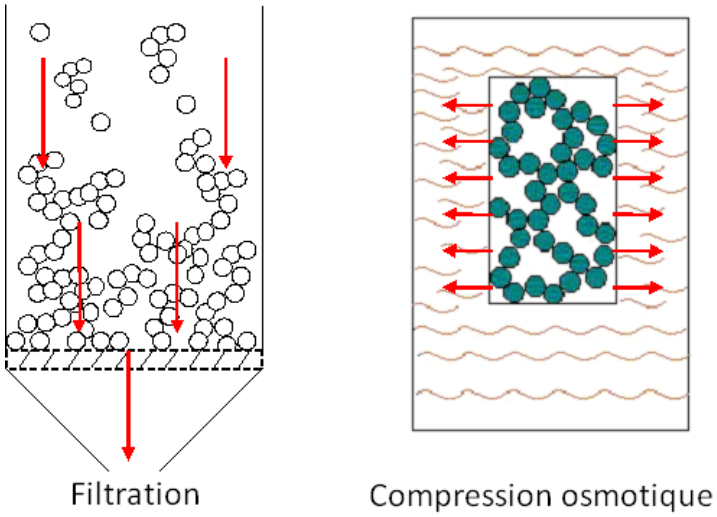


FIGURE 2.10: Comparaison des procédés de séparation par filtration (établissement d'un gradient de pression) et par compression osmotique (compression homogène).

La compression n'est alors plus tout à fait homogène et la pression appliquée n'est pas la même sur toutes les couches du gâteau ; il en est de même pour la concentration dans le dépôt. Il peut y avoir formation d'une couche dense qui contrôle la résistance au transfert et qui limite l'extraction de l'eau. Ce problème général est souvent éviter par le recours à la compression osmotique (Cabane *et al.* (1994), M. Meireles).

3 La compression osmotique

La technique qui a été retenue dans le cadre de cette étude pour procéder à la concentration des silices précipitées, et ce de façon homogène, est la compression osmotique. Il s'agit d'une compression lente et homogène qui repose sur l'établissement d'un équilibre thermodynamique entre une dispersion à concentrer et une solution de polymère concentrée. Cet équilibre supprime l'écueil classique du gradient de pressions dans le dépôt. L'utilisation de la compression osmotique est ici originale par rapport à l'usage classique qui consiste à établir des équations d'état ou à tester la résistance mécanique de l'organisation structurelle dans la dispersion. La compression osmotique est ici utilisée pour concentrer au maximum les silices. En fait, nous souhaitons déterminer dans quel cas, dans des conditions homogènes, il est plus facile d'extraire l'eau interstitielle.

3.1 Principe

Une expérience de compression osmotique consiste à amener au contact une dispersion de particules avec une solution de polymère, au travers d'une membrane de dialyse. La membrane de dialyse doit être choisie de telle sorte à maintenir chaque espèce de part et d'autre et à ne laisser circuler que l'eau et les espèces solubles. S'il y a un déséquilibre de potentiels chimiques, un phénomène d'osmose s'établit naturellement pour rétablir l'équilibre (transfert d'eau de la zone diluée vers la zone concentrée). Du fait du phénomène d'osmose qu'il provoque, on parle de polymère "stresseur". A l'équilibre des potentiels chimiques, les pressions de chaque coté de la membrane de dialyse sont identiques. Pour concentrer les dispersions de silice, on agit donc sur la concentration des solutions de polymère ; plus une solution est concentrée, plus elle va engendrer un transfert d'eau sous l'effet d'osmose. Il devient possible à partir de la mesure de la pression dans la solution de polymère à l'équilibre et de la concentration finale atteinte, de déterminer la plus ou moins grande facilité de concentration de chacun des systèmes.

3.2 Choix du polymère

Le choix du polymère stresseur est déterminant dans la technique de compression osmotique. Il doit être choisi neutre vis à vis de la dispersion mais également vis à vis des variations des conditions de pH, de force ionique ou de température que peut induire la compression. Un polymère remplissant ce critère est le PolyEthylène Glycol communément connu sous le nom de PEG (formule $H(OCH2CH2)_nOH$). Au regard des précédents travaux qui ont été menés au sein de l'équipe (Madeline (2005) et Rami (2009)), nous le choisissons avec une masse molaire de 35000 g/mol (Fluka, Sigma-Aldrich, France).

Lors d'une expérience de compression osmotique, une fois l'équilibre atteint, la pression osmotique appliquée à l'équilibre doit être évaluée. De nombreux travaux ont permis l'établissement d'une courbe d'étalonnage explicitant la pression osmotique générée par une solution de polymère à différentes concentrations. Pour le PEG35000, nous choisissons la courbe d'étalonnage établie par Persello (cf. figure 2.11, page 64) et complétée par Bouchoux (Bouchoux *et al.* (2009)).

La loi d'évolution de la pression osmotique appliquée par une solution de PEG 35000 en fonction de sa concentration qui s'ajuste aux résultats expérimentaux s'écrit :

$$LogP_{osm} = a + b.(\%wtPEG)^c \tag{2.8}$$

avec :
P_{osm} : pression osmotique d'une solution de PEG (Pa) ;

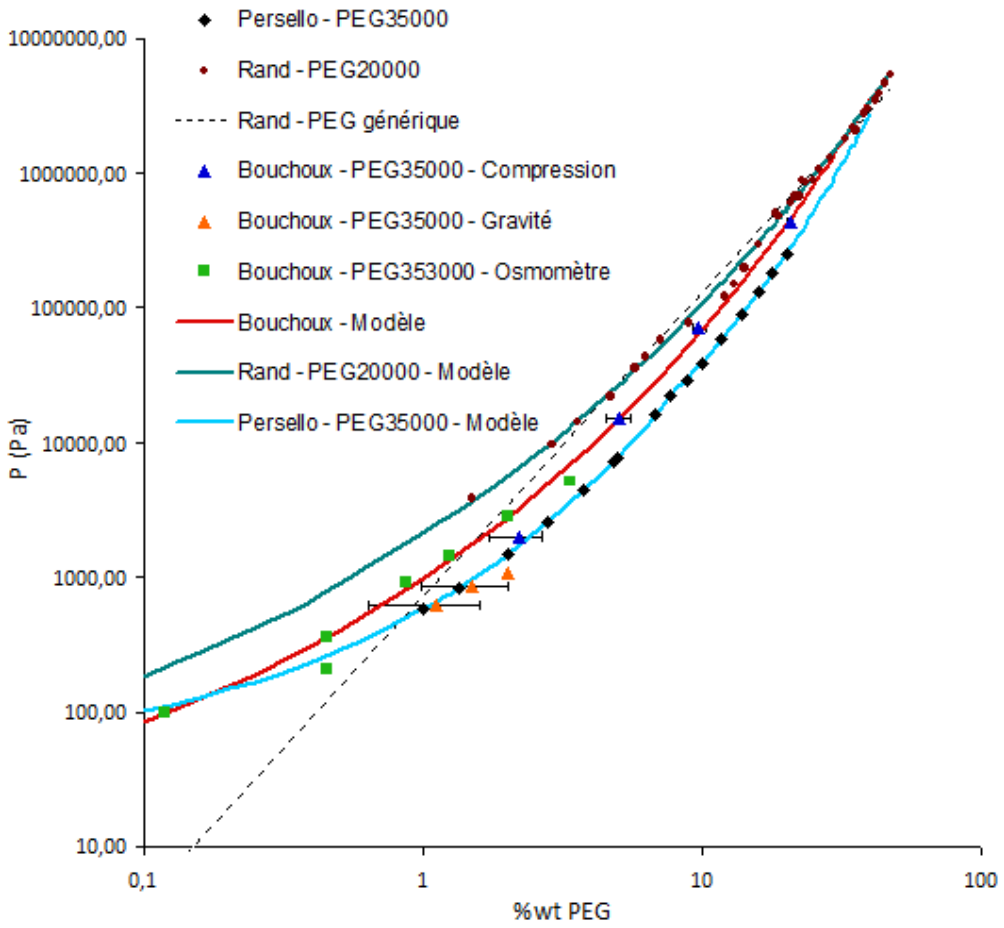


FIGURE 2.11: Courbe d'étalonnage du PEG obtenues par compression osmotique : données de Chang *et al.* (1995), Rand *et al.* (1986), Persello (Communication interne), Bouchoux *et al.* (2009).

$\%wtPEG$: fraction massique d'une solution en PEG (%) ;
a, b et c des constantes, telles que a=0.49 ; b=2.5 et c=0.24.

La gamme de validité de la loi s'étend de 100 Pa à 1000000 Pa. Pour les séries d'expériences réalisées, les pressions appliquées à l'équilibre sont déterminées avec la relation précédente, à partir des concentrations finales en PEG à l'équilibre.

3.3 Choix du sac de dialyse

La membrane retenue pour l'étude en compression osmotique est une membrane de dialyse qui dispose d'un seuil de coupure de 12-14 kDaltons [1] (Specta/Por®, Spectrum, Rancho Dominguez, USA). Plusieurs seuils de coupure ont été testés ; celui choisi permet de retenir de part et d'autre du sac de dialyse les particules étudiées et les molécules de PEG. Il y a bien évidemment un équilibre à trouver entre la taille des objets à maintenir séparés d'un coté, et la cinétique de transfert de l'eau et des espèces solubles de l'autre.

La membrane se présente sous la forme d'un cylindre de 32 mm de diamètre. Les longueurs de cylindres sont choisies en fonction du volume de solution qu'on souhaite étudier. En l'occurrence nous travaillerons avec des cylindres de 200 mm de long pour introduire à l'état initial, des volumes de bouillies allant de 20 à 30 mL. Des pinces de dialyse permettent de fermer le sac de dialyse de part et d'autre.

Au préalable des expériences de compression osmotique, le sac de dialyse est lavé du glycerol qui le recouvre et conditionné si nécessaire dans un milieu similaire à celui de la bouillie à étudier (même pH et force ionique).

3.4 Temps de mise à l'équilibre

Avant la réalisation d'une série d'expériences, le temps de mise à l'équilibre osmotique entre les silices et les bains de dialyse est évalué. Le graphe 2.12, page 66 présente l'évolution de la fraction volumique en silice au cours du temps à même pression appliquée pour un échantillon de S1.

Au-delà de deux semaines pour la silice S1, la fraction volumique ne varie plus ; on considère alors que l'équilibre est établi. Les expériences qui seront présentées et discutées par la suite ont été réalisées avec des temps de mise à l'équilibre de 20 jours pour garantir largement cet équilibre.

1. 12 kiloDaltons= 12 unités de masse atomique

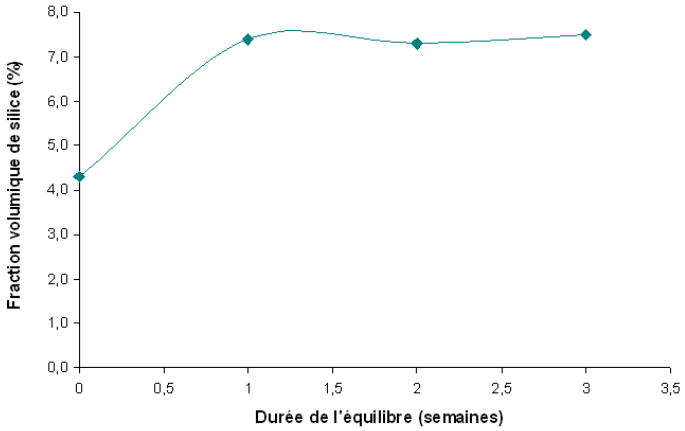


FIGURE 2.12: Établissement de l'équilibre en compression osmotique pour la silice S1.

3.5 Mise en œuvre

Lors d'une expérience de compression osmotique, on introduit la bouillie à étudier dans un sac de dialyse (volume de 20 mL). Le sac est fermé aux deux extrémités et plongé dans une solution de PEG à une concentration donnée (la solution est également appelée bain de dialyse). L'effet de concentration dépend du déséquilibre de potentiels chimiques entre les deux solutions en contact et donc du potentiel chimique de la solution de PEG. Classiquement, un rapport de 10 entre les volumes de bouillie et de bain de dialyse sera respecté pour éviter une dilution importante de la solution de PEG et donc des pressions appliquées trop faibles. La figure 2.13, page 67 représente une expérience de compression osmotique en cours. La plage de concentrations en PEG des bains de dialyse étudiée, s'étend de 0.1 à 27 %wt et permet d'appliquer des pressions initiales allant de 100 à 7 10^5 Pa.

Une fois l'équilibre établi (cf. section 3.4 page 65), la dispersion concentrée est récupérée et l'extrait sec mesuré. L'analyse thermogravimétrique est réalisée sur une balance dessicatrice, Halogen Moisture Analyser (Mettler Toledo, France). Quant à la concentration à l'équilibre du bain de dialyse en PEG, elle est déterminée par mesure de la teneur en carbone organique total (COT) avec un analyseur TOC 5050A (Shimadzu, France), le PEG étant la seule source de carbone. La pression finale appliquée par le PEG est calculée grâce à la loi d'étalonnage.

Au terme d'une série d'expériences, l'évolution des fractions volumiques en silice à l'équilibre est étudiée en fonction des pressions osmotiques à l'équilibre. Les courbes obtenues décrivent alors la résistance à la compression ou à l'extraction de l'eau que développe chaque silice en conditions homogènes.



FIGURE 2.13: Image d'une compression osmotique en cours.

4 La diffusion aux petits angles

4.1 Le SAXS, outil d'étude des milieux concentrés

La diffusion aux petits angles de rayons X (SAXS) permet de sonder la structure de la matière à des échelles pouvant aller du nanomètre au micromètre environ. Elle s'affirme de nos jours comme un outil solide d'étude des systèmes colloïdaux et des milieux poreux grâce aux avantages qu'elle présente.

En présence de structure multi-échelles, la plage étendue des angles de diffusion balayée, permet l'étude simultanée de plusieurs échelles locales. Comme il n'y a pas d'échange d'énergie entre l'échantillon et les photons qui le traversent ; les propriétés physiques de l'échantillon ne sont pas perturbées et l'information recueillie n'est pas altérée. La diffusion aux petits angles peut ainsi fournir des informations quantitatives de grandeurs physiques moyennées dans l'échantillon grâce à un ensemble de théorèmes et de modèles établis.

L'atout principal de cette technique de caractérisation réside pour nous, dans la possibilité d'étudier des échantillons concentrés (comme des dépôts de filtration) contrairement aux techniques de microscopie classiquement utilisées, et de travailler sur de grands volumes d'échantillon (quelques centimètres cube).

4.2 Dispositif expérimental

La technique de SAXS a recours au principe du rayonnement synchrotron. La campagne expérimentale de SAXS a été réalisée au synchroton de

l'ESRF à Grenoble sur la ligne ID02.

Le principe du synchrotron repose sur l'accélération d'électrons à une vitesse approchant celle de la lumière dans un anneau. Les électrons se chargent en énergie et la courbure de leur trajectoire génère une onde électromagnétique aux caractéristiques singulières appelée rayonnement synchrotron. Le principal avantage du rayonnement synchrotron réside dans son spectre d'émission qui s'étend de l'infrarouge aux rayons X avec une grande stabilité. Tout autour de l'anneau principal, des faisceaux sont récoltés pour des lignes telle que ID02 disposant chacune d'un dispositif expérimental particulier.

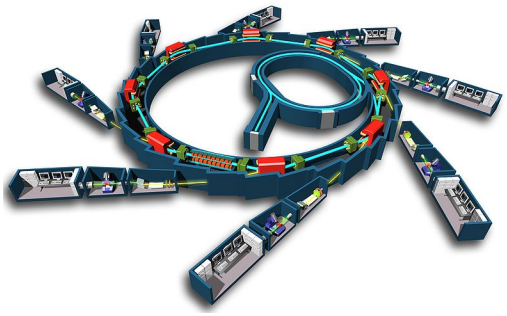


FIGURE 2.14: Schéma d'un synchrotron.

La ligne ID02 de rayons X dont le schéma complet est représenté sur la figure 2.15, page 69, permet de travailler sur une gamme de vecteurs de diffusion étendue. Pour cela, l'information recueillie sur plusieurs détecteurs (chaque détecteur correspondant à une gamme de vecteurs de diffusion) est alors couplée. Pour les échelles que nous souhaitons sonder dans les structures des silices, l'étude est menée sur deux dispositifs :

- le SAXS avec un détecteur à 1 m puis 10 m permettant de couvrir une gamme de vecteurs de diffusion allant respectivement de 0,1 à 6,5 nm^{-1} et 0,01 à 0,2 nm^{-1}.

- l'USAXS qui est un dispositif complémentaire permettant d'étendre l'étude à des échelles plus grandes. L'intensité diffusée est recueillie pour des vecteurs de diffusion variant de 10^{-5} nm^{-1} à 0,2 nm^{-1}.

Le tableau 2.6 page 69, résume les principales caractéristiques des rayons X de la ligne ID02, utilisés durant les campagnes expérimentales.

Le dispositif expérimental de la ligne ID02 intègre un chargeur pouvant contenir 30 échantillons. Le faisceau est programmé pour balayer chacune des positions du chargeur. Les échantillons sont introduits dans

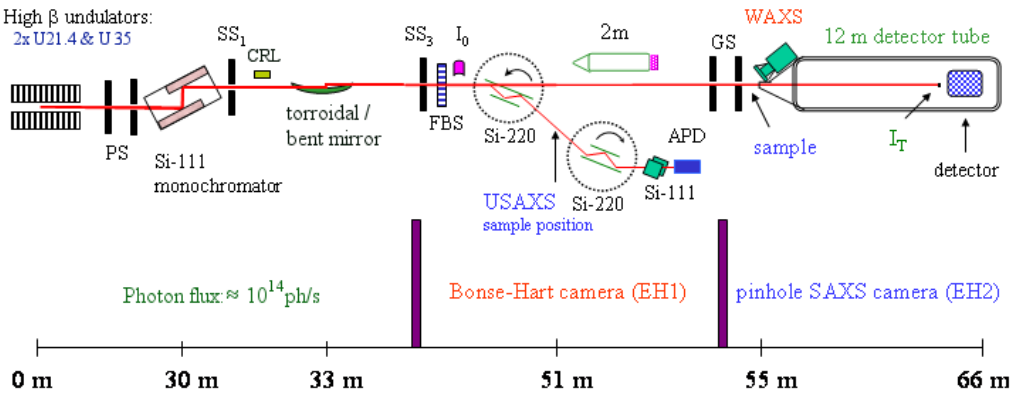


FIGURE 2.15: Dispositif expérimental disponible sur la ligne ID02 (source : `http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/SoftMatter/ID02/BeamlineLayout`).

Distance au faisceau	10 m
Energie des photons	12,46 keV
Taille du faisceau	0,2*0,2 mm
Longueur d'onde λ	0,103 nm
Gamme vecteurs de diffusion	$8{,}7.10^{-3} \leq q \leq 0{,}58\ nm^{-1}$

TABLE 2.6: Caractéristiques du faisceau de rayons X utilisé sur ID02.

des porte-échantillons qui sont de petits cylindres (diamètre de 1,6 cm) dont la hauteur est ajustable grâce au choix d'un espaceur. La hauteur de l'échantillon correspond à l'épaisseur qui est traversée par le faisceau. Le choix de l'épaisseur des échantillons est dicté par la concentration de l'échantillon. Un échantillon très concentré va peu diffuser ; il est alors nécessaire de diminuer l'épaisseur traversée par le faisceau pour recueillir suffisamment d'information en sortie. Trois espaceurs ont été utilisés durant les campagnes expérimentales définissant des épaisseurs de 0,5, 1 et de 2 μm.

Le passage en USAXS consiste en un éloignement de l'échantillon de la source du faisceau, et l'extension de l'analyse à des échelles supérieures au micron. Cette opération induit une augmentation de la diffusion multiple ; il devient alors peu aisé de distinguer cette diffusion multiple de la diffusion à proprement dite de la silice. L'épaisseur d'échantillon a été diminuée pour y remédier en n'insérant plus d'espaceurs et parfois même en écrasant manuellement l'échantillon entre les deux feuilles de mica. L'épaisseur a alors été diminuée jusqu'à la centaine de micromètres environ voire un peu moins. Mais il est dès lors difficile de vérifier si à la formation de couches très minces, nous ne modifions pas la structure même que nous cherchions à analyser. De part ces limitations, beaucoup de temps a été consacré à la

vérification de la reproductibilité des données et peu d'échantillons ont finalement été analysés en USAXS puisque l'intensité recueillie était fortement perturbée par la diffusion multiple.

4.3 Mise en œuvre

En pratique, un disque plat en mica est introduit dans le porte-échantillon, suivi de l'espaceur qui fixe l'épaisseur d'échantillon à analyser. Une fine couche homogène d'échantillon est déposée pour remplir le volume disponible et une seconde feuille de mica est superposée par dessus. Le porte-échantillon peut alors être refermé et chargé. Le faisceau peut être envoyé sur l'échantillon et l'acquisition démarrée.

Les photons libérés par les rayons X vont, en traversant l'échantillon, interagir avec les électrons qu'il contient ; il est pour cela nécessaire qu'il y ait une différence de contraste et donc de densité électronique, entre l'échantillon étudié, ici des particules de silices et son environnement, en l'occurrence l'eau. La variation du nombre de photons diffusé (proportionnel à l'intensité) est mesurée en fonction de l'angle de diffusion, grâce au détecteur placé derrière l'échantillon.

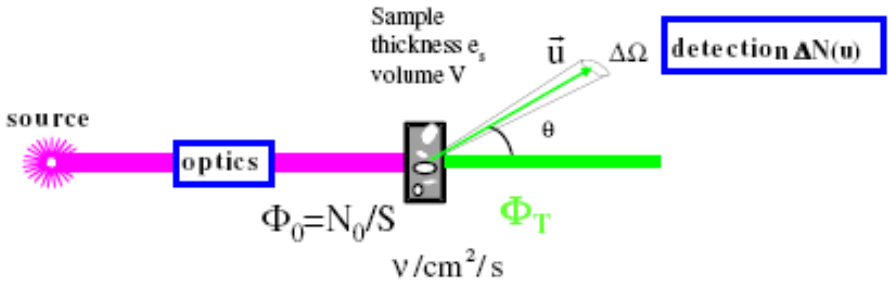


FIGURE 2.16: Schéma du principe de la diffusion aux petits angles.

Deux informations sont recueillies : l'intensité diffusée par l'échantillon et la direction de l'angle de diffusion.

4.3.1 Le vecteur de diffusion

En réalité, ce n'est pas l'angle de diffusion qui est directement utilisé mais un paramètre physique qui lui est associé : le vecteur de diffusion, dont le module est définit comme suit :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{2.9}$$

avec : q : le module du vecteur de diffusion ;
λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X ;
θ : l'angle de diffusion, défini par rapport au faisceau direct.

4.3.2 L'intensité diffusée

L'intensité diffusée par un échantillon est proportionnel au nombre de photons diffusée $\Delta N(\vec{u})$ dans une direction $\vec{u}$ donnée.

$$I = \frac{\Delta N}{N_0} \frac{1}{T e_s \Delta\Omega} \tag{2.10}$$

avec :
I : intensité diffusée (m^{-1}) ;
ΔN : nombre de photons diffusé (nombre de coups) ;
N_0 : nombre de photons initial avant passage à travers l'échantillon (nombre de coups) ;
T : transmission de l'échantillon (-) ;
e_s : épaisseur de l'échantillon traversée par les photons (m) ;
Ω : angle solide, traduisant la surface de projection des photons (-).

L'intensité diffusée peut être décomposée en deux fonctions dépendant des propriétés physiques de l'échantillon selon l'équation :

$$I(q) = \phi.V_{part}.P(q).S(q) \tag{2.11}$$

avec ϕ : fraction volumique de l'échantillon ;
V_{part} : volume d'une particule ;
P(q) : facteur de forme d'une particule ;
S(q) : facteur de structure des particules de l'échantillon.

Le facteur de forme P(q) décrit la forme des objets (taille et polydispersité) contenus dans l'échantillon. Le facteur de structure, $S(q)$ traduit l'organisation structurelle de ces objets dans l'échantillon (corrélations entre les objets). L'aspect théorique de la technique est introduit et détaillé par Lindner et Zemb (2002).

4.4 Échelles sondées et représentations adaptées

4.4.1 Allure de spectres SAXS

La figure 2.17 page 72 présente un spectre de diffusion.

Si l'on prend l'image d'une loupe à travers laquelle on observe l'échantillon, lorsqu'on observe à vecteur de diffusion plus grand, ça revient à réduire la fenêtre d'observation de la loupe et donc à zoomer sur la

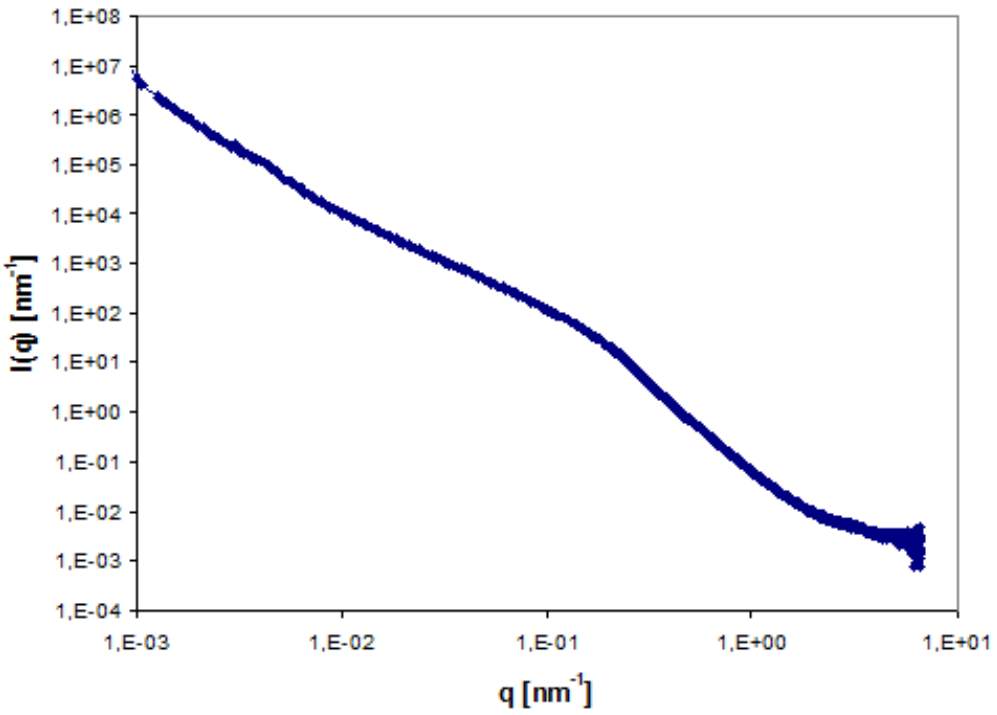


FIGURE 2.17: Spectre d'une silice : évolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion.

structure. La gamme de vecteurs de diffusion de l'étude, peut ainsi être décomposée en trois principaux domaines. Chaque domaine correspond à une fenêtre d'observation de la loupe et identifie une échelle dans la structure. La figure 2.18, page 72 propose une représentation de l'association entre fenêtre d'étude et échelle sondée.

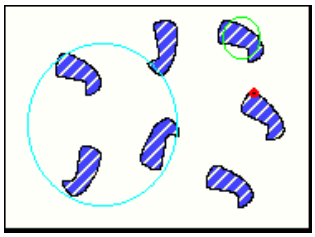


FIGURE 2.18: Dispersion de particules : représentation des zones analysées selon la gamme de vecteurs de diffusion.

- Le domaine des vecteurs de diffusion élevés :
  La fenêtre d'étude est réduite au minimum et seules les interfaces entre les deux milieux (silice et eau) diffusent. Ce domaine est associé à un régime dit de Porod, qui permet d'étudier toutes les propriétés

interfaciales de l'échantillon.

- Le domaine intermédiaire de vecteurs de diffusion :
  Les valeurs de vecteurs de diffusion sont diminuées, la fenêtre d'étude est donc élargie jusqu'à disposer d'une taille de l'ordre de la "brique" constitutive de la structure. Une représentation est adaptée pour mettre en perspective cette échelle intermédiaire et identifier la taille des "briques" (mesure d'un facteur de forme P(q)) : il s'agit de la représentation de Kratky.

- Le domaine des faibles vecteurs de diffusion :
  En continuant à diminuer les vecteurs de diffusion, on sonde une échelle bien plus grande que celle des objets constitutifs du dépôt. C'est alors leur corrélation qu'il est possible d'étudier (extraction d'un facteur de structure S(q)), indicative des interactions entre les objets ou de leur agencement dans le dépôt. Cette partie peut être étudier en représentation de Kratky. Parfois il est possible de voir apparaitre un plateau sur un spectre brut d'intensité, aux très faibles vecteurs de diffusion ; on a alors atteint la distance maximale de corrélation des objets. Cette distance est associée à celles des plus gros objets en présence, dans lesquels s'organisent les briques. Cette taille finie est calculée dans une représentation adaptée qui est celle de Guinier.

4.4.2 La représentation de Porod et les interfaces

Comportement aux forts q

La représentation de Porod consiste à représenter les spectres selon : $I(q).q^4 = f(q)$. Cette représentation permet de caractériser un spectre selon deux zones :

- Une zone où lorsque $q \to \infty$, un plateau apparaît ($I(q).q^4 = constante$). Ce plateau est alors caractéristique de l'interface diffusant dans l'échantillon. L'interface développée peut être convertie en particules élémentaires.

- A mesure que le vecteur de diffusion q diminue (et que l'échelle observée s'étend), $I(q).q^4$ décroît. Les pentes qui apparaissent sont alors caractéristiques d'un système à deux phases : on commence à observer un milieu poreux, fait de pleins (les particules à l'origine de la surface diffusante) et de vides (air ou solvant).

Les propriétés interfaciales de l'échantillon peuvent être calculé à partir de la limite de Porod (apparition du plateau) (Spalla (2002)), selon l'équa-

tion :

$$K = \lim_{q \to \infty} I(q).q^4 = 2.\pi.\rho_m.\Delta\rho^2 \frac{\sigma}{M} \tag{2.12}$$

avec :
K : limite de Porod ;
$\Delta\rho$: différence de contraste entre les objets et le solvant ;
ρ_m : densité des particules diffusantes (kg/m^3) ;
$\frac{\sigma}{M}$: surface spécifique (m^2/g).

Une autre proposition a été faite par Warr (Warr, Warr *et al.* (1990)) pour calculer la surface spécifique développée dans un échantillon :

$$S_{SAXS} = \frac{\sigma}{M} = \frac{\pi.\lim_{q \to \infty} I(q).q^4}{\int_0^\infty I_m(q).q^2.dq.\rho_m} \tag{2.13}$$

4.4.3 La représentation de Kratky et la "brique" constitutive d'une structure

Comportement aux q intermédiaires

En dehors des comportements asymptotiques aux valeurs extrêmes de q, il est intéressant d'étudier les milieux poreux aux échelles comprises entre les particules primaires et les agglomérats. Cette étude est réalisée en représentation de Kratky, à savoir $I(q).q^2 = f(q)$.

La représentation de Kratky permet de mettre en évidence l'échelle de la brique constitutive de la structure du dépôt. Le maximum dans cette représentation est associé à l'échelle de la brique constitutive dans le dépôt. Au-delà du maximum, Iq^2 peut soit décroitre et faire apparaitre un pic net, soit rester à un plateau. Physiquement, plus le pic en représentation de Kratky est net, plus les briques s'arrangent en chaines. A l'inverse la présence d'un plateau ou d'une remontée, indique une organisation des briques de façon plus isotrope, proche de la sphère.

La taille de la brique est évaluée à partir du vecteur de diffusion auquel apparait le maximum.

$$d_{brique} = \frac{2\pi}{q_{max}} \tag{2.14}$$

Un autre paramètre physique potentiellement accessible dans cette représentation est la concentration en agrégats, définie en fonction de l'aire sous la courbe :

$$Q \equiv \int_0^\infty I_m(q).q^2.dq = 2.\pi^2\phi.(1-\phi).(\Delta\rho)^2 \tag{2.15}$$

avec : :
Q : invariant (Glatter et Kratky (1982)), correspond à l'aire sous la courbe de Kratky ;
$I_m(q)$: intensité normée ;
ϕ : fraction volumique.

4.4.4 La représentation de Guinier : vers les plus gros objets diffusant

Comportement lorsque $q \to 0$

Parmi les régions visibles en SAXS, le domaine de Guinier est étudié en représentation de Guinier ($\log(I(q)) = f(q^2)$). Dans cette représentation, on peut extraire le rayon des objets diffusants de la partie linaire selon l'équation :

$$\ln\left(\frac{I(q)}{I(0)}\right) = -\frac{R_g^2}{3}.q^2 \tag{2.16}$$

Les objets caractérisés dans le domaine de Guinier sont les plus gros en présence ; en l'occurrence, il s'agirait des agglomérats dans les bouillies de silice.

Conclusion

Les 3 principales techniques de caractérisation décrites dans ce chapitre que sont la filtration sur cellule laboratoire, la compression osmotique et la diffusion aux petits angles vont nous permettre de mener une étude à la fois sur les propriétés macroscopiques des dépôts en lien direct avec les performances en filtration/lavage des silices mais également sur les propriétés microscopiques des particules de silice au sein des dépôts qui elles, définissent les propriétés des silices. C'est par le couplage d'une caractérisation macroscopique des performances et d'une analyse locale des structures, qu'une meilleure corrélation pourra être établie.

Structures de dispersions et de dépôts de silice à l'échelle submicronique

3

Il ne suffit pas de "voir" un objet jusque-là invisible pour le transformer en objet d'analyse. Il faut encore qu'une théorie soit prête à l'accueillir.

François Jacob

Les silices étudiées sont des systèmes à plusieurs échelles d'organisation. De la revue bibliographique, il apparaît qu'une caractérisation locale des silices est nécessaire pour être en mesure d'établir une corrélation entre les performances en filtration et les propriétés intrinsèques des silices. Nous avons identifié que la diffusion aux petits angles est une technique appropriée pour aboutir à une caractérisation de l'organisation locale que ce soit dans les dispersions initiales ou dans les dépôts de filtration. Dans ce chapitre, nous allons la mettre en œuvre. Nous discuterons des variations aux échelles locales des quatre silices retenues pour l'étude selon les contraintes qu'elles peuvent rencontrer pendant une étape de filtration/lavage. Enfin, une modélisation de l'organisation locale dans les dispersions de silice et dans les dépôts déterminées sera proposée.

1 Allure des spectres

L'étude est réalisée sur des spectres de diffusion représentant l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion. L'agrandissement de la fenêtre d'étude de l'échantillon revient à diminuer du vecteur de diffusion et donc à sonder de plus grandes échelles. Dès lors une analyse aux grands vecteurs de diffusion permet d'observer les petites distances caractéristiques dans l'échantillon. A l'inverse, une étude à faibles vecteurs de diffusion consiste

à observer les grandes échelles dans l'échantillon et rend possible la détermination de dimensions d'objets ou de leur corrélation. Tous les spectres présentés sont normés par le spectre du solvant utilisé (ici l'eau) et par l'épaisseur de l'échantillon analysé.

Présentons tout d'abord l'intensité diffusée par un système modèle d'agrégats fractals composés de sphères denses et monodisperses. Dans cet exemple, nous considérons le cas d'agrégats de dimension fractale égale à 2 et dont les particules élémentaires sont des sphères de diamètre égal à 50 nm. La figure 3.1 page 78 présente l'intensité diffusée par ces agrégats fractals en fonction du vecteur de diffusion q.

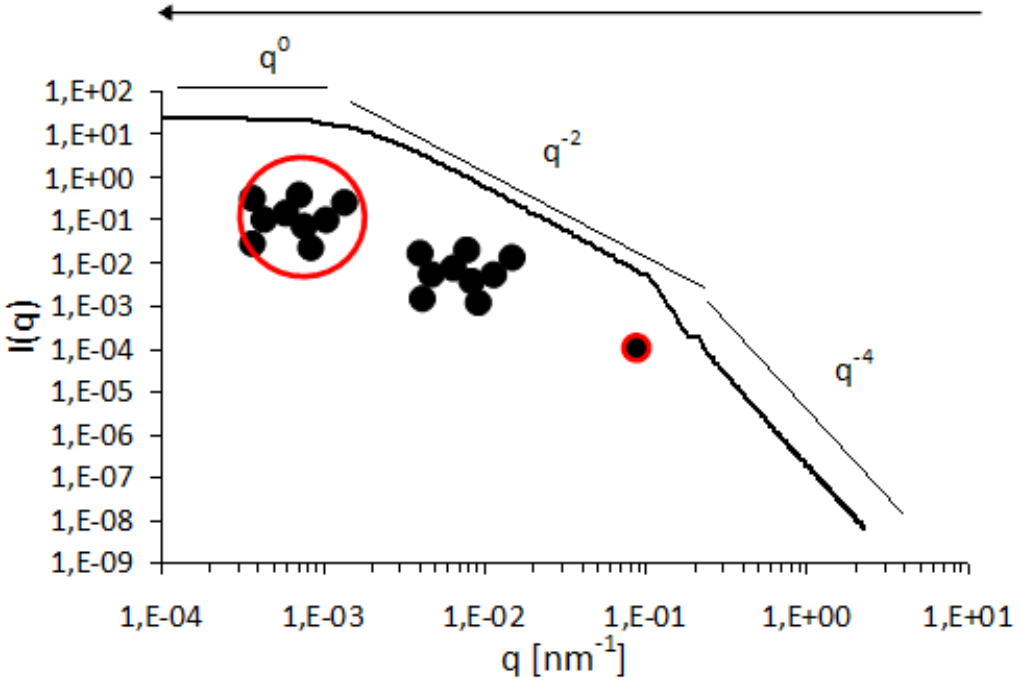


FIGURE 3.1: Spectres de diffusion d'agrégats fractals.

Sur le spectre d'un système composé d'agrégats fractals, comme l'exemple proposé sur la figure 3.1 page 78, nous distinguons clairement trois régimes. Aux faibles valeurs du vecteur de diffusion q, nous avons un premier régime d'évolution de l'intensité en fonction de q^{-4} ($I(q) \propto q^{-4}$). Ce régime définit la région de Porod qui permet de caractériser les interfaces des sphères composant l'agrégat. Aux valeurs intermédiaires de q, nous avons un deuxième régime avec une évolution de l'intensité en q^{-2} (plus généralement $I(q)$ est proportionnel à q^{-d} tel que 1<d<3). Ce régime délimite la région de Kratky et c'est alors l'organisation fractale des particules dans l'agrégat qui est sondée. Enfin, aux très grandes valeurs de q, un plateau apparaît ($I(q) \propto q^0$). Ce dernier régime définit la région de Guinier ; l'intensité n'est plus corrélée à q car la dimension finie des

agrégats est atteinte. Le "cross-over" entre les régions de Porod et de Kratky indique précisément la taille des particules élémentaires composant les agrégats fractals alors que le cross-over entre les régions de Kratky et de Guinier définit la taille de l'agrégat fractal.

Regardons à présent les résultats de SAXS obtenus pour les dispersions de silice. La figure 3.2 page 79 présente l'intensité diffusée par les quatre dispersions de silice en fonction du vecteur de diffusion.

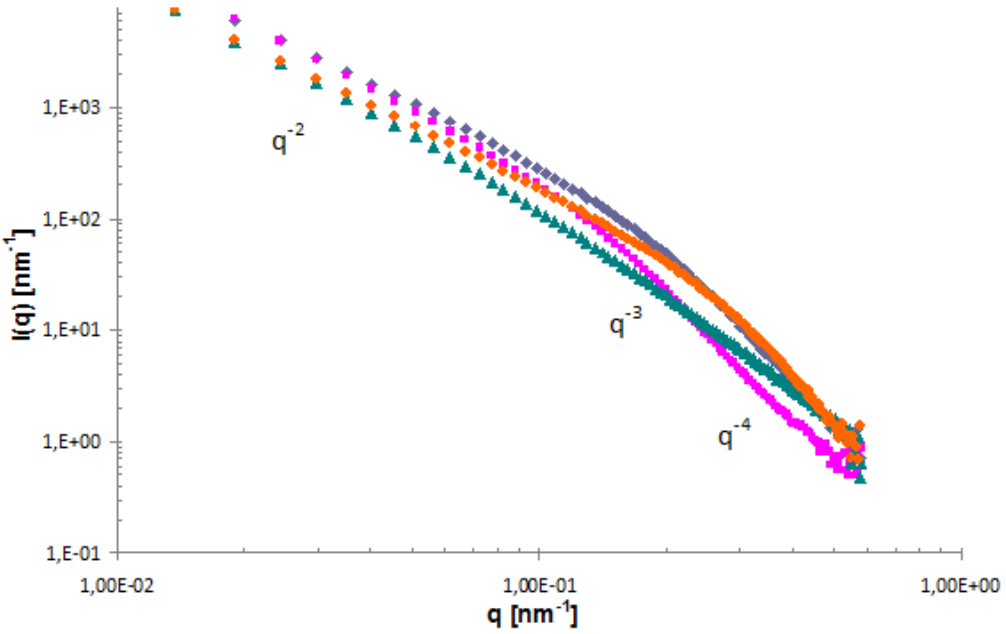


FIGURE 3.2: Spectres de diffusion des quatre bouillies de silice analysées : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ●.

Les spectres de diffusion que nous obtenons sont en accord avec ceux de Schaefer *et al.* (2000) qui ont caractérisés des silices de renforcement par SAXS. Notons que dans la gamme de valeurs de q étudiée ($10^{-2} < q < 1nm^{-1}$), nous n'identifions pas de région de Guinier pour les quatre silices. Autrement, les spectres des dispersions de silice ont la même allure que celui d'un système modèle d'agrégats fractals. Nous retrouvons une région de Porod ($I(q) \propto q^{-4}$) caractérisant les interfaces dans un échantillon et une région de Kratky qui définit la corrélation des particules élémentaires dans un agrégats ($I(q) \propto q^{-d}$ avec 1,7<d<2,3 selon la silice).

Dans le cas des dispersions de silice, nous détectons la présence d'un régime intermédiaire entre la région de Porod et la région de Kratky, où l'intensité évolue en q^{-3} qui n'est ni un régime en q^{-4} avec une interface nette qui diffuse, ni un régime en q^{-d} tel que 1<d<3 définissant des

objets poreux ou fractals. Il a été très récemment démontré qu'un tel régime ($I \propto q^{-3}$) est une déviation par rapport à une évolution en q^{-4} de l'intensité qui indique une distribution en tailles des objets élémentaires diffusants (Botet et Cabane (2011)). Les spectres SAXS contiennent donc une information relative à la polydispersité des objets contenus dans les silices.

Plusieurs représentations des spectres SAXS ont été présentées (cf. chapitre 2 section 4.4 page 71), chacune étant appropriée pour étudier une échelle dans les structures de silices. Nous reportons les spectres de diffusion dans les différentes représentations pour étudier successivement les échelles accessibles en SAXS.

2 Échelles locales

2.1 Grands vecteurs de diffusion et petites échelles

2.1.1 Représentation de Porod

Regardons tout d'abord les données SAXS des dispersions de silice en représentation de Porod $Iq^4 = f(q)$. Cette représentation est adaptée pour étudier un milieu à deux phases et évaluer ses propriétés interfaciales. Dans le cas modèle d'agrégats fractals, le plateau de Porod caractérise la surface diffusante des agrégats. Dans le cas présent, nous pouvons donc évaluer dans cette représentation la surface nette diffusante des agrégats de silice consolidés. La figure 3.3 page 81 présente les spectres des quatre silices dans cette représentation ; les écarts entre silices sont alors manifestes.

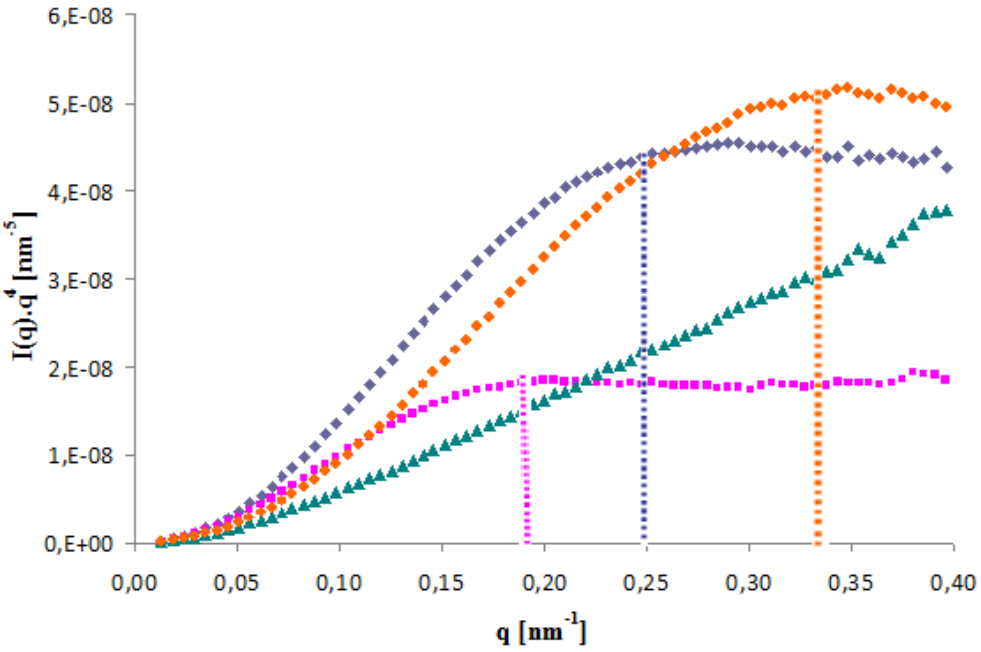


FIGURE 3.3: Spectres de diffusion des dispersions de silice en représentation de Porod : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ●.

Les deux régimes caractéristiques d'un spectre en représentation de Porod (une variation croissante de l'intensité dans l'ordre de vecteurs de diffusion croissant suivie d'un plateau) sont clairement identifiables pour trois des silices étudiées : S1, S2 et S4. Les vecteurs de diffusion à partir desquels Iq^4 est constant (cross-overs des deux régimes) varient d'une silice à une autre. Plus le plateau apparaît à un vecteur de diffusion élevé, plus la silice développe une surface diffusante élevée. Pour les silices S1, S2 et S4, Iq^4 croît en loi de puissance q^2 puis q^1 et le cross-over d'apparition du plateau de Porod se situe respectivement à $q = 0{,}25nm^{-1}$, $q = 0{,}18nm^{-1}$ et $q = 0{,}33nm^{-1}$. Rappelons qu'il a été démontré qu'une évolution de l'intensité en loi de puissance q^{-3} et donc une variation de Iq^4 en fonction de q caractérise une polydispersité du système (Botet et Cabane (2011)). Nous détectons un régime en q^{-3} sur une faible étendue de q pour les dispersions de silice S1, S2 et S4.

Pour la silice S3, Iq^4 croît linéairement suivant q et nous n'observons pas de plateau de Porod jusqu'au vecteur de diffusion le plus élevé atteint ($q \approx 0{,}4\ nm^{-1}$). L'absence du plateau de Porod indique qu'elle dispose d'une surface diffusante plus élevée que les autres silices (vecteur de diffusion d'apparition du plateau supérieur à $0{,}4\ nm^{-1}$). Nous étendons donc la gamme de vecteurs de diffusion vers de plus grandes valeurs jusqu'à $1\ nm^{-1}$ pour appréhender la surface diffusante de S3. Le spectre étendu de S3 est représenté sur la figure 3.4 page 82.

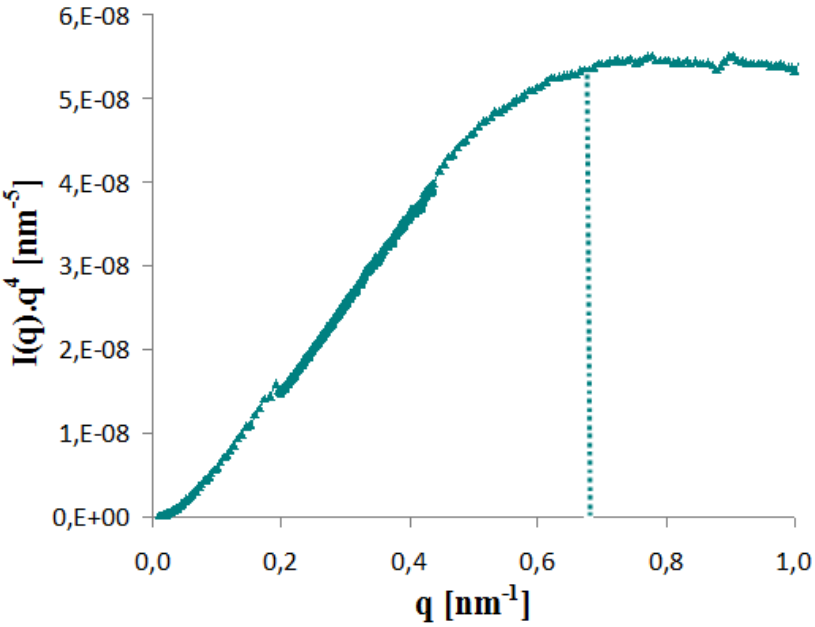


FIGURE 3.4: Spectres de diffusion de la dispersion S3 en représentation de Porod sur une plus large gamme de vecteurs de diffusion.

Sur le spectre étendu de S3, Iq^4 varie en loi de puissance q^1 et un plateau de Porod apparaît à $q = 0{,}63nm^{-1}$. Nous détectons un régime en q^{-3} également sur le spectre de la dispersion S3. Pour cette silice, le régime en q^{-3} est très étendu en comparaison des autre silices, indiquant une polydispersité accrue pour S3.

2.1.2 Propriétés interfaciales

Les surfaces diffusantes des silices (S_{SAXS}) peuvent être évaluées à partir des spectres de diffusion qui présentent un régime de Porod selon l'équation de Warr (3.1 page 82), rappelée ci-après :

$$S_{SAXS} = \frac{\sigma}{M} = \frac{\pi . \lim_{q\to\infty} I(q).q^4}{\int_0^\infty I_m(q).q^2.dq.\rho_m} \tag{3.1}$$

Dans le cas modèle d'agrégats fractals composés de sphères monodisperses, la surface diffusante obtenue à partir des données SAXS est égale à la surface spécifique développée par les sphères (Spalla (2002)). En supposant que les particules élémentaires qui composent les agrégats sont sphériques, nous évaluons les diamètres des sphères équivalentes qui contribueraient aux interfaces développées par les silices. Le diamètre théorique des sphères (d_p) peut être calculé comme suit :

$$d_p = \frac{6}{1000.\rho_s.S_{SAXS}} \tag{3.2}$$

avec :
ρ_s : masse volumique des particules de silice (kg/m^3).
d_p : diamètre des sphères (m).

Le tableau 3.1 page 83 contient les surfaces spécifiques mesurées expérimentalement par adsorption d'azote (S_{BET}), les surfaces diffusantes déterminées à partir des spectres SAXS (S_{SAXS}) ainsi que les diamètres des sphères équivalentes qui définiraient de telles surfaces (d_{pBET} et d_{pSAXS}).

Silices	S_{BET} (m^2/kg)	d_{pBET} (nm)	S_{SAXS} (m^2/kg)	d_{pSAXS} (nm)
S1	169	16	161	17
S2	114	24	110	25
S3	252	11	280	10
S4	214	13	219	12

TABLE 3.1: Surfaces spécifiques mesurées expérimentalement par adsorption d'azote, surfaces diffusantes déterminées à partir des spectres SAXS pour les silices et diamètres des sphères équivalentes qui définiraient de telles surfaces.

Les surfaces diffusantes déterminées par SAXS (S_{SAXS}) sont en bon accord avec les surfaces spécifiques mesurées expérimentalement (S_{BET}) pour les silices. Nous observons des écarts inférieurs à 3% entre les deux valeurs pour les silices S1, S2 et S4. La surface diffusante de S3 calculée à partir des spectres SAXS est de 10% plus élevée que la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote. Ces écarts découlent des différences de mesure entre les deux techniques.

Revenons au formalisme lié à la mesure d'une surface spécifique par BET. En raison des hypothèses de travail, une analyse BET ne permet pas de mesurer les volumes microporeux. En fait, il a été démontré que la densité de l'azote dans des micropores ($d < 2nm$) est différente de la densité de l'azote liquide (Sing (185)). Ainsi, la surface spécifique mesurée par BET est surestimée en présence de micropores, ce qui n'est pas le cas lors d'une analyse SAXS. Nous attribuons donc l'écart de surface spécifique de S3 par les deux techniques à la présence de micropores dans la silice S3.

Les diamètres des sphères équivalentes calculés à partir des deux surfaces spécifiques restent du même ordre de grandeur.

Pour conclure, nous avons évalué à partir des spectres SAXS en représentation de Porod, les surfaces spécifiques développées par les silices. Les valeurs obtenues sont en accord avec les mesures expérimentales par adsorption d'azote sauf pour la silice S3 qui présente un écart entre les deux

valeurs. Cet écart est attribué à la présence d'une microporosité dans la silice S3 qui reste invisible par BET. La microporosité de S3 pourrait être une signature de la famille de synthèse à laquelle appartient la silice. Nous obtenons par ailleurs des diamètres de particules élémentaires de silice du même ordre de grandeur par les deux techniques utilisées.

2.2 Vecteurs de diffusion et échelles intermédiaires

2.2.1 Représentation de Kratky

Passons à présent à la représentation de Kratky des données SAXS. Cette représentation permet d'étudier une échelle intermédiaire entre les grandes valeur de q (particules élémentaires) et les faibles valeurs de q (échelle de l'ordre d'une centaine de fois la particule élémentaire). Le maximum dans cette représentation indique la taille des objets denses. Dans le cas modèle d'agrégats fractals, le maximum caractérise la dimension des particules élémentaires denses. La figure 3.5 page 84 présente l'évolution de l'intensité en fonction de q pour les quatre silices à l'état de dispersion en représentation de Kratky.

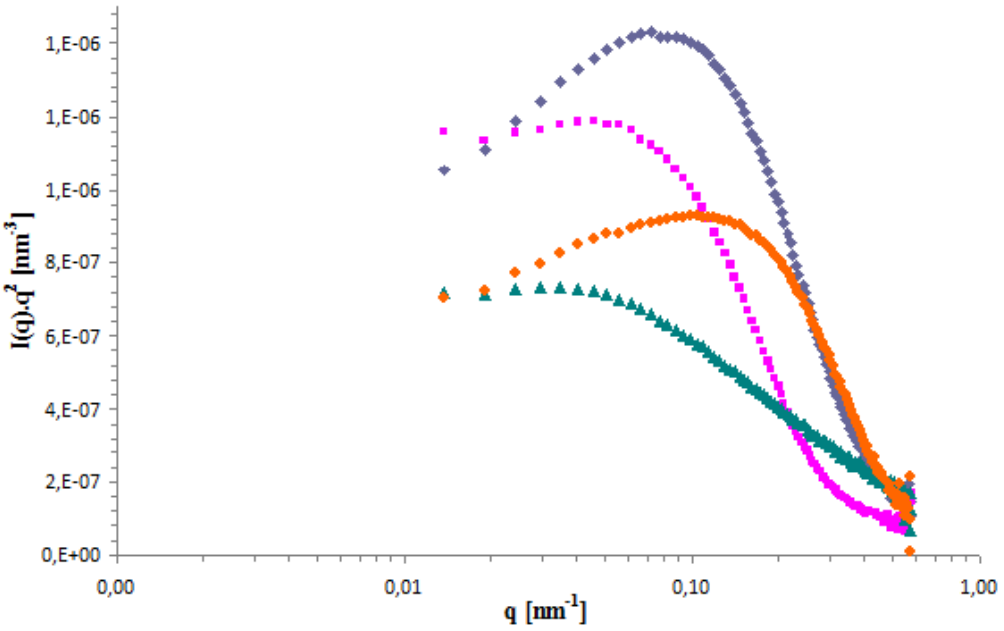


FIGURE 3.5: Spectres de diffusion des dispersions de silice en représentation de Kratky : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ●.

Sur la figure 3.5 page 84, les spectres présentent un maximum qui apparaît à un vecteur de diffusion spécifique à chaque silice. L'échelle intermédiaire identifiée au maximum caractérise une dimension d'objets denses. En théorie, ce devrait être l'échelle des particules élémentaires.

Or si nous prenons l'exemple de la silice S1, le maximum apparaît à $q = 7{,}6.10^{-2} nm^{-1}$ ce qui équivaut à une dimension d'objets denses de 82 nm. Avec des particules élémentaires de 82 nm, nous n'aurions pas pû obtenir une surface spécifique de 169 m^2/g comme c'est le cas. Nous en déduisons que les objets denses incorporent 4 à 18 particules élémentaires selon la silice ; nous attribuons donc l'échelle des objets denses en représentation de Kratky à celle des agrégats dans le cas des silices étudiées.

Pour les valeurs de q plus élevées que le maximum, des échelles plus petites que celles des agrégats sont sondées. Nous retrouvons les zones caractérisées en représentation de Porod, avec une intensité qui évolue en q^{-3} puis en q^{-4} (ie. $Iq^2 \propto q^{-1}$ puis $Iq^2 \propto q^{-2}$). La fenêtre d'étude étant plus petite que la taille des agrégats, c'est leur interface qui est sondée et donc celle des particules élémentaires qui les constituent.

Lorsque le vecteur de diffusion diminue au-delà du maximum de Kratky, nous sondons de plus grandes échelles que la dimension d'un agrégat de silice. L'intensité évolue en loi de puissance $I(q) \propto q^{-d}$ tel que 1,7<d<2,3. Cette évolution nous indique que l'analyse porte alors sur un milieu poreux dont les pleins sont les particules élémentaires et les agrégats eux-mêmes composés de particules élémentaires. C'est donc au final l'organisation des particules élémentaires qui est sondée jusqu'à la limite de $q = 10^{-2}\ nm^{-1}$ d'analyse ($d \approx 628nm$).

Enfin, la fraction volumique d'un échantillon peut être évaluée à partir de l'aire sous le spectre SAXS correspondant (cf. chapitre 2 section 4.4.3 page 74). Nous reviendrons sur ce point.

2.2.2 Diamètres des agrégats

Sur un spectre de diffusion, la taille des agrégats est définie au cross-over des régions de Porod et de Kratky. S'il n'y avait pas de polydispersité, la taille des agrégats déterminée en représentation de Porod à l'apparition du plateau de Porod et en représentation de Kratky au maximum de Kratky devraient être identiques.

Notons que les silices étudiées sont issus d'une production industrielle et s'écartent de ce fait de systèmes modèles. D'ailleurs, nous avons déjà identifié une polydispersité des silices avec la présence d'un régime $I(q) \propto q^{-3}$ plus ou moins étendu selon la silice. Ici nous avons déterminé les dimensions limites des agrégats dans chacune des représentations ($d_{limPorod}$ et $d_{limKratky}$). Si les agrégats ne sont pas polydisperses, nous devrions obtenir les mêmes valeurs. Les diamètres limites sont calculés à partir des vecteurs

de diffusion limites selon l'équation 3.3 page 86, rappelée ci-dessous :

$$d_{lim} = \frac{2\pi}{q_{lim}} \tag{3.3}$$

Nous avons dans un premier temps évalué dans le cas modèle de sphères polydisperses ce que représentait les dimensions limites déterminées en représentations de Porod et de Kratky d'un spectre. Pour cela, nous avons déterminé les diamètres limites en Porod et en Kratky et les avons reportés sur la fonction de distribution en tailles de sphères polydisperses bien connue (fonction de Schultz, Aragon et Pecora (1976)).

Prenons un premier exemple d'une dispersion de sphères peu polydiserses d'un diamètre moyen égal à 100 nm. Nous utilisons une faible polydispersité avec un coefficient de polydispersité σ faible (ici de 0,14). Les diamètres limites extraits des spectres d'intensité en représentations de Porod et de Kratky valent respectivement 73 et 105 nm. Nous les reportons donc sur la fonction de distribution en tailles des sphères polydisperses (fonction de Schultz). La figure 3.6 page 86 présente la fonction de distribution en tailles sur laquelle sont représentés les diamètres minimum et maximum extraits du spectre d'intensité reporté en représentations de Porod et de Kratky.

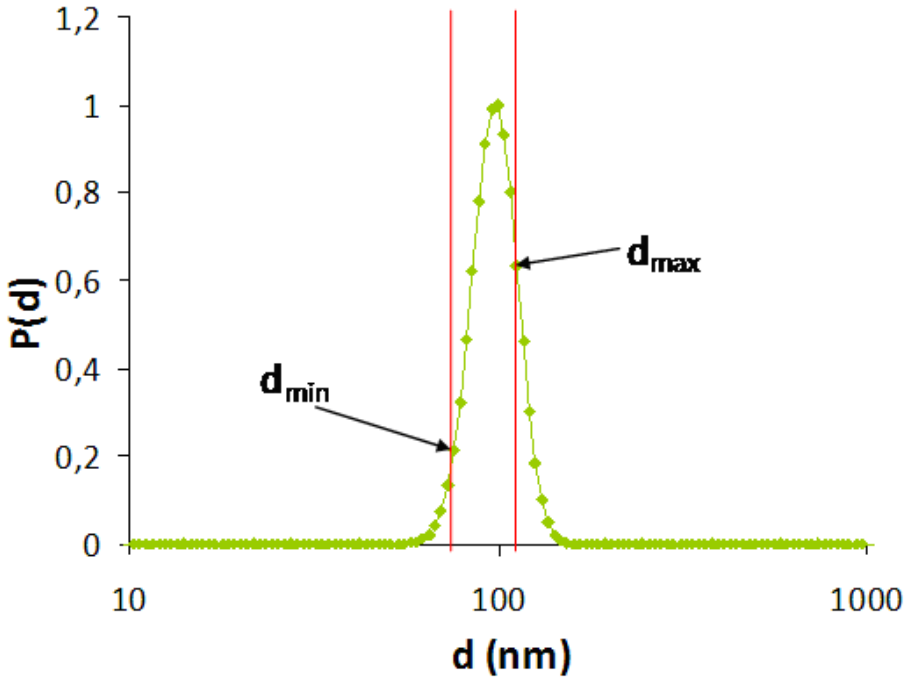


FIGURE 3.6: Fonction de distribution en tailles d'une dispersion de sphères peu polydiserses et positions des diamètres limites extraits des représentations de Porod et de Kratky.

Il apparaît dans le cas de sphères peu polydisperses que les diamètres limites donnent une bonne indication des diamètres minimum et maximum de la distribution en tailles des sphères.

Nous avons également testé le cas de sphères fortement polydisperses. Pour cela nous avons pris en compte un diamètre moyen de 100 nm et un coefficient de polydispersité cette fois élevé et égal à 0,70. Les diamètres limites extraits des spectres d'intensité en représentations de Porod et de Kratky valent respectivement 67 et 167 nm. La figure 3.7 page 87 présente la fonction de distribution en tailles sur laquelle sont reportés les diamètres minimum et maximum extraits du spectre d'intensité reporté en représentations de Porod et de Kratky.

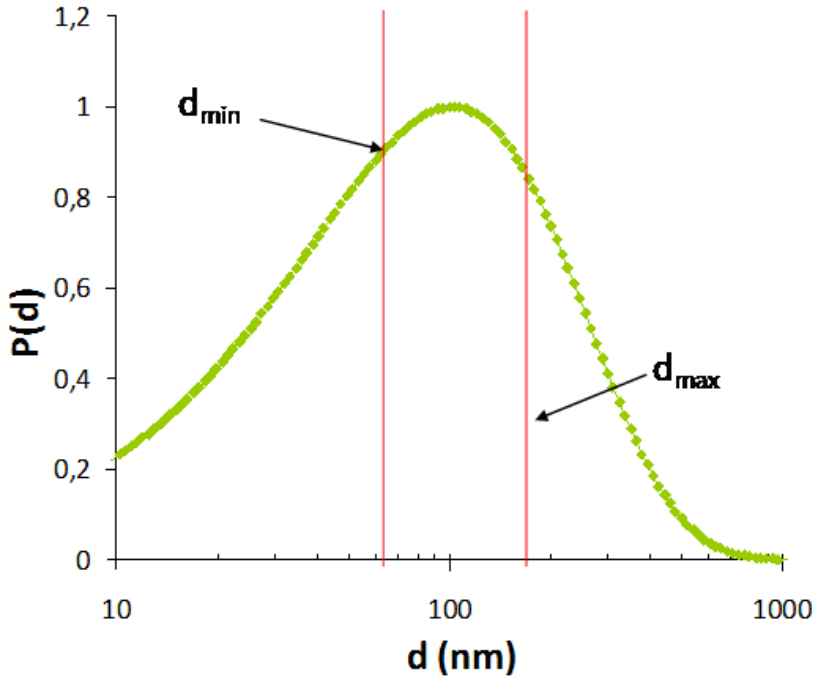


FIGURE 3.7: Fonction de distribution en tailles d'une dispersion de sphères très polydiserses et position des diamètres limites extraits des représentations de Porod et de Kratky.

L'augmentation de la polydispersité induit une moins bonne estimation des diamètres minimum et maximum de la distribution en tailles avec les diamètres limites de Porod et de Kratky. Cependant, les diamètres de Porod et de Kratky s'écartent bien de la valeur moyenne lorsqu'on augmente la polydispersité. Nous pouvons donc les utiliser comme des indicateurs des diamètres minimum et maximum d'une distribution en tailles de sphères polydisperses.

Reprenons à présent la même démarche dans le cas des silices précipitées et étudions les dimensions limites dans les représentations de Porod et de Kratky. Le tableau 3.2 page 88 contient les dimensions minimale et maximale déterminées pour les quatre silices à l'état de dispersions dans les deux représentations.

Silices	$d_{limPorod}$ (nm)	$d_{limKratky}$ (nm)
S1	25	82
S2	35	125
S3	10	175
S4	19	59

TABLE 3.2: Diamètres minimums (d'après la représentation de Porod) et maximums (d'après la représentation de Kratky) déterminés à partir des spectres des dispersions.

Les diamètres calculés à partir des spectres SAXS en représentation de Porod et de Kratky ne sont pas identiques. Conformément à l'étude sur les sphères polydisperses, nous assimilons les diamètres limites aux diamètres minimum et maximum des distributions en tailles des agrégats de silice. Ces dimensions limites nous donne une indication de la polydispersité des agrégats de silice.

La silice S1 est composée d'agrégats dont le diamètre varie de 25 à 82 nm. Les agrégats de la silice S2 ont des dimensions caractéristiques allant de 35 à 125 nm. La silice S4 est quant à elle composée d'agrégats de diamètre pouvant aller de 19 à 59 nm. Enfin, les diamètres des agrégats de la silice S3 varient de 10 à 175 nm. Le rapport des diamètres limites des agrégats semble le plus élevé pour la silice S3 avec 18 contre 3 pour S1, 4 pour S2 et 3 pour S4. Les distributions en taille des agrégats des silices S1, S2 et S4 sont donc plus resserrées que celle de la silice S3 pour laquelle nous avions identifié une polydispersité accrue.

En résumé, nous avons déterminé que les suspensions de silice sont composées de particules élémentaires agrégées et consolidées pour former des agrégats polydisperses.

2.2.3 Processus d'agrégation

Nous avons jusqu'ici exploité les données SAXS jusqu'au maximum de Kratky qui indique la taille maximale des objets denses que sont les agrégats. Aux valeurs de q plus faibles que le maximum de Kratky, nous agrandissons la fenêtre d'étude pour observer l'organisation des objets identifiés jusqu'au maximum de Kratky. Dans le cas d'un système modèle

d'agrégats fractals, au-delà du maximum de Kratky marquant la taille des particules élémentaires, c'est l'organisation de ces dernières qui est observée. Dans le cas des dispersion de silice c'est l'organisation des objets denses identifiés, à savoir les particules élémentaires et les agrégats, qui est sondée. Comme les agrégats sont eux-mêmes composés de particules élémentaires, l'organisation sondée à grandes échelles peut être associée celles des particules élémentaires (qui peuvent être contenues dans des agrégats).

Nous avons observé que les spectres des silices sont similaires à ceux d'agrégats fractals. Or dans la région de Kratky, la dimensionnalité d'un agrégat fractal peut être caractérisée par le coefficient de la loi de puissance d'évolution de l'intensité diffusée. Par exemple, dans le cas modèle d'un agrégat de dimension fractale égale à 2, l'intensité évoluera en q^{-2} dans la région de Kratky. Nous avons donc tenté d'évaluer les mécanismes d'agrégation des particules élémentaires et des agrégats de particules élémentaires qui mènent aux lois de puissance observées dans la région de Kratky.

L'approche structurale des processus d'agrégation a été développée dans le chapitre 1, section 2.3, page 15. Rappelons qu'un processus d'agrégation limité par la réaction (RLCA) est caractérisé par un temps de collage limitant entre les particules et l'intensité diffusée sur un spectre SAXS évolue alors en $I(q) \propto q^{-2,1}$. Lorsque la probabilité de collage entre les particules augmente et tend vers 1, c'est le temps de diffusion qui devient limitant. Le processus d'agrégation est alors limité par la diffusion (DLCA) et l'intensité diffusée évolue en $I(q) \propto q^{-1,7}$.

La figure 3.8 page 90 présente les spectres SAXS des quatre silices en représentation de Kratky.

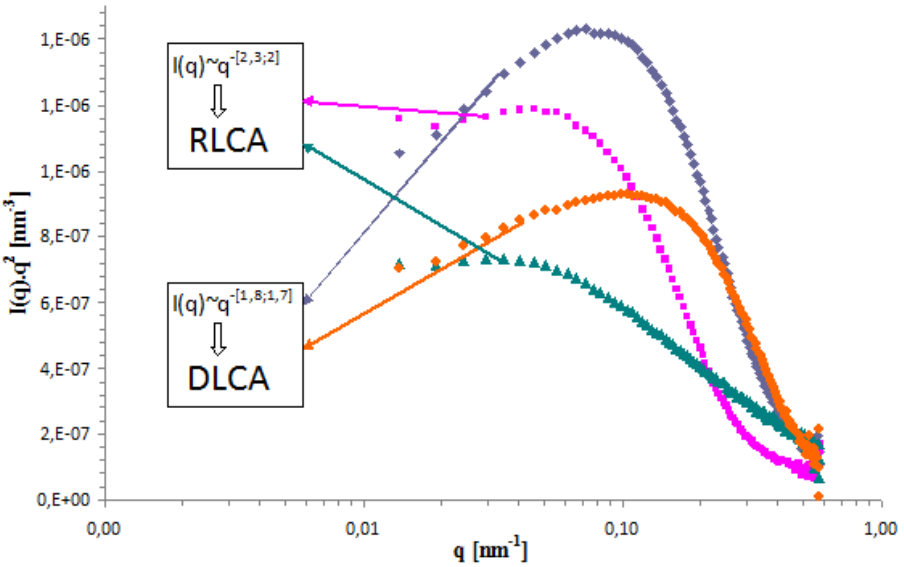


FIGURE 3.8: Spectres de diffusion des dispersions de silice en représentation de Kratky et processus d'agrégation associés : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ●.

Sur la figure 3.8 page 90, nous distinguons deux types de décroissance de Iq^2 en fonction de q. Deux silices S1 et S4 présentent respectivement une évolution de Iq^2 en $q^{0,3}$ et $q^{0,2}$ (ie. respectivement I(q) $\propto$ à $q^{-1,7}$ et $q^{-1,8}$). Les particules élémentaires ou les agrégats des silices S1 et S4 sont donc agrégées selon un processus limité par la diffusion ou DLCA. Les silices S2 et S3 quant à elles, présentent respectivement une évolution de Iq^2 en $q^{0,3}$ et $q^{-0,1}$ (ie. respectivement I(q) $\propto$ à $q^{-2,3}$ et $q^{-2,1}$). L'agrégation des particules élémentaires ou des agrégats de S2 et S3 est limitée par la réaction (RLCA).

2.3 Faibles vecteurs de diffusion et corrélation entre agrégats

2.3.1 Représentation de Kratky étendue

Dans les précédents résultats, nous n'atteignons pas de régime de Guinier dans la gamme de vecteurs de diffusion sondée (0,01<q<1 nm^{-1}). Autrement dit, la limite haute de détection du SAXS qui est à q=0,01 nm^{-1} ($d \propto 628nm$), n'est pas suffisante pour caractériser une échelle finie d'objets dans une dispersion qui pourrait être celle des agglomérats. Même si nous ne déterminons pas l'échelle des agglomérats, lorsque le vecteur de diffusion diminue à partir du maximum de Kratky ($q \approx 0,1nm^{-1}$) et jusqu'à la limite de q=0,01 nm^{-1}, c'est déjà l'organisation de plusieurs agrégats (jusqu'à une dizaine dans une direction de l'espace selon la silice) dans un agglomérat que nous analysons (cf. figure 3.5 page 84).

A l'aide d'un dispositif d'Ultra-SAXS qui a permis d'étendre la gamme de vecteurs de diffusion aux plus grandes échelles (0,001<q<1 nm^{-1} au lieu

0,01<q<1 nm^{-1}), nous avons pu cependant analyser des échelles jusqu'à 6 μm dans les dispersions de silice. Les échantillons concentrés eux n'ont pas pu être analysés sur ce dispositif. En fait, aux grandes échelles étudiées en Ultra-SAXS, la diffusion multiple devient importante en milieu concentré et masque l'information relative à la structure dans les dépôts. Dans les dispersions, nous avons pu étudier l'organisation des agrégats jusqu'à $d \propto 6283nm$, ce qui correspond à la corrélation de trente-cinq (pour S3) à cent six agrégats (pour S4) selon la silice. Les données de SAXS couplées à ceux d'Ultra-SAXS des dispersions de silice sont reportées sur la figure 3.9 page 91.

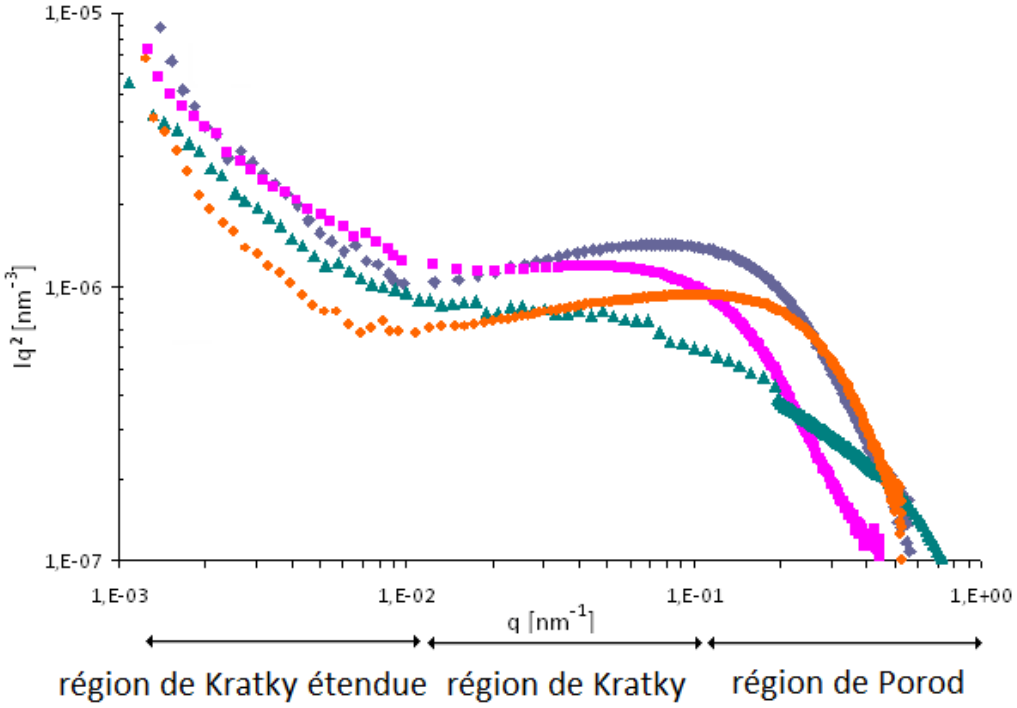


FIGURE 3.9: Spectres de diffusion des dispersions de silice en représentation de Kratky : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ∗.

Sur la figure 3.9 page 91, nous retrouvons la région de Porod et la région de Kratky caractéristique des agrégats (0,01<q<1 nm^{-1}). Sur la gamme d'extension des vecteurs de diffusion du dispositif d'Ultra-SAXS (0,001<q<0,01 nm^{-1}), l'intensité évolue en loi de puissance de q^{-3} à $q^{-2,5}$ selon la silice.

Généralement, une augmentation de la dimension fractale plus élevée indique une densification. De plus, nous avons démontré qu'une évolution de l'intensité en loi de puissance de q^{-3} est une déviation d'une évolution de l'intensité en loi de puissance q^{-4}. Dans le cas présent, les entités dans lesquels s'organisent les agrégats, à savoir les agglomérats seraient donc

denses et polydisperses. Nous retrouvons d'ailleurs la polydispersité des agglomérats dans les distributions en tailles mesurées par diffraction de lumière (chapitre 2 section 1.1.3 page 48).

Pour conclure, à partir de la représentation de Kratky des spectres SAXS, nous avons pu déterminer les dimensions des agrégats de silice, leur polydispersité ainsi que l'organisation des particules élémentaires et des agrégats dans les structures des agglomérats Même si nous n'avons pas mesuré de dimension d'agglomérats de silice, nous avons caractérisé leurs structures qui sont d'ailleurs proches de celles d'agrégats fractals. Nous distinguons deux groupes de silices qui ont des structures internes d'agglomérats différentes. Les silices S1 et HRS100 ont des agglomérats de structure interne similaire (dimension fractale respectivement de 1,7 et de 1,8) composés d'agrégats (de diamètres respectifs de 82 et 59 nm) et de particules élémentaires (de diamètres respectifs de 17 et 12 nm) du même ordre de grandeur. De même les structures internes des agglomérats des silices S2 et S3 sont très proches (dimension fractale respectivement de 2,3 et de 2,1) et sont composées d'agrégats (de diamètres respectifs de 125 et 175 nm) et de particules élémentaires (de diamètres respectifs de 25 et 10 nm).

3 Évolution des structures

Dans la précédente partie, nous avons mené une étude des échelles et des structures locales des silices étudiées. Dans cette partie, nous explorons l'évolution ou la conservation des échelles et des structures déterminées dans les dispersions dans les dépôts de silice durant les opérations de filtration et de lavage. Nous avons identifié les contraintes auxquelles peuvent potentiellement être soumises les silices entre la sortie de la synthèse et la fin de la filtration et du lavage. Nous en dénombrons quatre types :

- l'opération de filtration en elle-même consiste à augmenter la fraction volumique du dépôt. Elle peut être réalisée à différentes pressions de filtration.

- l'opération de lavage permet d'éliminer les sels issus de la synthèse en percolant une eau de lavage à travers le milieu poreux des dépôts de filtration. Nous la réalisons à une pression constante égale ou supérieure à la pression de filtration.

En plus des opérations de filtration/lavage, nous avons tenté d'affaiblir délibérément les structures internes des agglomérats dans les silices par deux modes d'action différents :

- nous avons étudié l'effet d'une modification des structures par une agitation mécanique, en appliquant un cisaillement sur les dispersions de silice. D'ailleurs, pendant l'opération industrielle, un cisaillement peut être appliqué par le passage à travers les pompes ou circuits amont au chargement des filtres-presses en dispersion.

- Nous avons également étudié l'effet d'une modification des structures par un mode d'application de la pression différent et une modification physicochimique. Nous avons eu recours pour cela à la compression osmotique, compression lente et isotrope, qui permet de s'affranchir de la construction d'un dépôt sous l'effet d'un gradient de pression comme en filtration. Nous avons réalisé ces expériences avec ou sans modification de la composition ionique des silices durant la compression.

Comme nous l'avions indiqué les fractions volumiques des échantillons peuvent être calculées à partir des spectres SAXS. Nous déterminerons les fractions volumiques dans les dépôts à partir des spectres SAXS et les comparerons aux fractions volumiques totales en silice mesurées expérimentalement.

3.1 Conservation des surfaces spécifiques

Par définition lors de la synthèse, les agrégats, constitués de particules élémentaires, sont consolidés. Les agrégats étant irréversiblement consolidés, en théorie les surfaces spécifiques des silices ne devraient pas être affectées par les contraintes testées. La figure 3.10 page 94 présente les spectres en représentation de Porod, des échantillons de S1 ayant subi diverses contraintes (filtration à 4.10^5 et 6.10^5 Pa et compression osmotique à 1.10^4 Pa et $3{,}5.10^5$ Pa, filtration à 4.10^5 avec lavage et 6.10^5 Pa avec lavage et cisaillement).

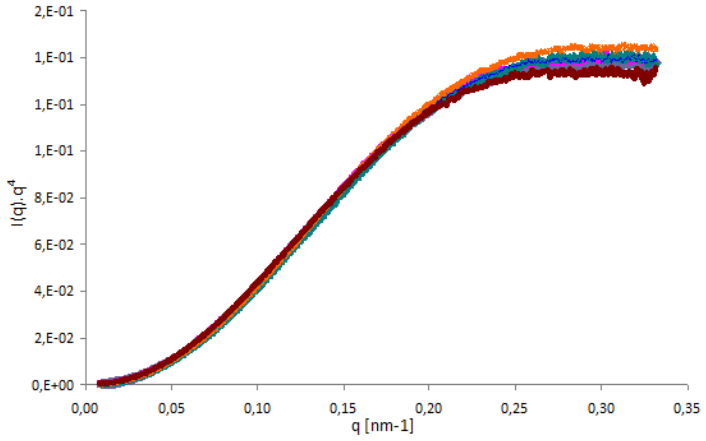


FIGURE 3.10: Spectres de diffusion normés par la concentration des échantillons de S1 soumis à différentes contraintes en représentation de Porod : filtration à 4.10^5 et 6.10^5 Pa et compression osmotique à 1.10^4 Pa et $3{,}5.10^5$ Pa, filtration à 4.10^5 avec lavage et 6.10^5 Pa avec lavage et cisaillement.

Sur la figure 3.10 page 94, tous les spectres se superposent avec un écart relatif inférieur à 5%, qui est l'incertitude. Les surfaces spécifiques ainsi que les diamètres minimums des agrégats (déterminées aux cross-overs) ne varient pas quelque soit la contrainte appliquée. Il en est de même pour toutes les silices (cf. Annexe I : Conservation des surface spécifiques des silices S2, S3 et S4). Les surfaces spécifiques ainsi que les objets denses, ne sont pas altérés par les contraintes étudiées.

3.2 Évolution de l'échelle des agrégats et de leur organisation

Le passage d'une dispersion à un dépôt de filtration est associé à une diminution de la porosité dans l'échantillon ; comment évolue alors l'organisation locale des particules élémentaires et des agrégats dans les agglomérats ? Comme l'organisation sub-agrégat n'évolue pas (conservation des surfaces spécifiques et des diamètres minimum des agrégats), c'est donc l'organisation des particules et des agrégats dans les agglomérats qui doit évoluer.

Nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres sur l'organisation interne des agglomérats. Nous revenons dans cette partie sur les tendances générales des paramètres étudiés ainsi que sur les effets marquants des deux actions d'affaiblissement de la structure interne des agglomérats. L'annexe I : Évolution de l'échelle des agrégats et de leur organisation, propose les détails supplémentaires pour chaque silice. Pour l'étude de l'évolution de l'échelle des agrégats et de leur organisation, nous travaillons sur des spectres normés par la concentration pour ne conserver que l'information relative aux structures.

3.2.1 Filtration et lavage

Étudions tout d'abord l'effet des opérations de filtration et de lavage et des pressions utilisées sur la morphologie des agrégats et sur leur organisation (cf. figure 3.11 page 95). Deux comportements ont été observés à chaque pression de filtration.

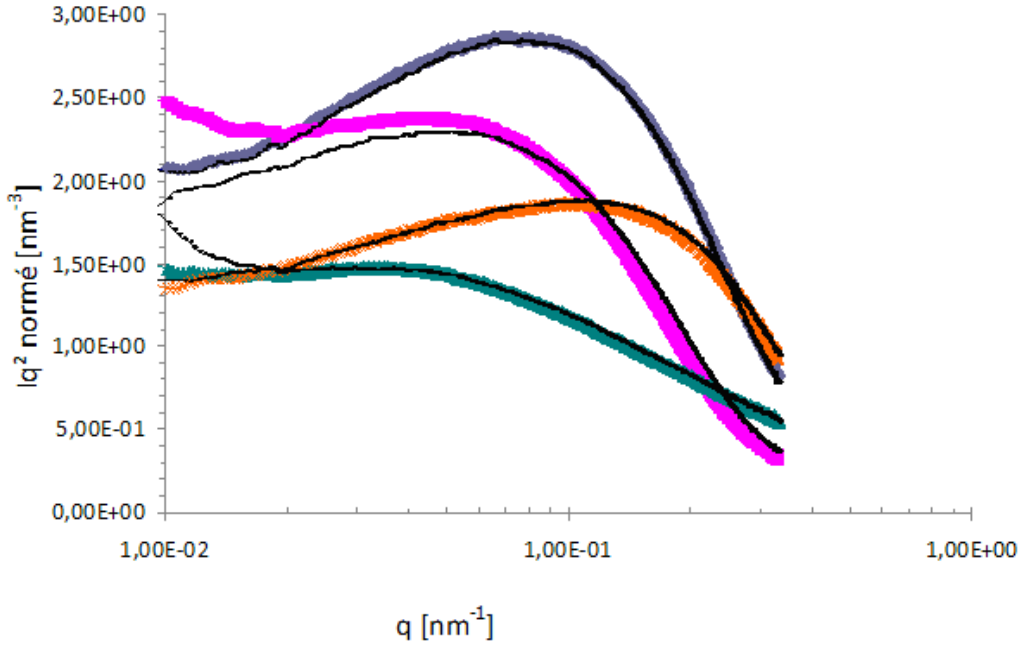


FIGURE 3.11: Spectres de diffusion normés des dispersions et des dépôts de silice en représentation de Kratky : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ● et dépôts formés –.

Les premiers comportements concernent les dépôts formés après filtration et lavage à des pressions inférieures à 4.10^5 Pa. Les spectres de diffusion normés des silices S1, S3 et S4 représentés sur la figure 3.11 page 95 sont identiques ; seule la fraction volumique des échantillons augmente. L'opération de filtration et de lavage n'ont donc pas d'effets significatifs aussi bien sur la dimension des agrégats que sur la structure interne des agglomérats sauf pour la silice S2.

Le spectre du dépôt de la silice S2 formé à 4.10^5 Pa présente une décroissance plus rapide de l'intensité aux grandes échelles (Iq^2 diminue) qui indique une réorganisation des agrégats dans la structure interne des agglomérats provoquant une densification à cette échelle.

Les autres comportements ont été observés lorsqu'on analyse des dépôts de filtration formés à une pression de 6.10^5 Pa (Annexe I : Évolution de l'échelle des agrégats et de leur organisation). La silice S3 conserve alors sa

structure interne. Pour les autres silices, nous observons une modification de la structure interne des agglomérats aux grandes échelles sans affecter la taille des agrégats. Cette réorganisation structurelle sous l'effet d'une pression de filtration de 6.10^5 Pa est différente de la densification observée pour S2 et conduit à la formation de dépôts moins ordonnés. Nous attribuons l'augmentation locale de l'intensité plutôt à l'apparition d'hétérogénéités locales qui provoquent la formation de grains denses dans les dépôts.

3.2.2 Cisaillement

Regardons à présent l'impact d'un cisaillement sur l'évolution des agrégats et de la structure interne des agglomérats. Pour rappel, le cisaillement n'est pas un effet recherché en filtration/lavage puisqu'il dégrade la perméabilité, il est néanmoins parfois imposé par les circuits amont à la filtration.

La figure 3.12 page 96 présente l'exemple des spectres SAXS normés par la concentration de la silice S4 à l'état de dispersion et après cisaillement ainsi que les dépôts formés à 4.10^5 Pa.

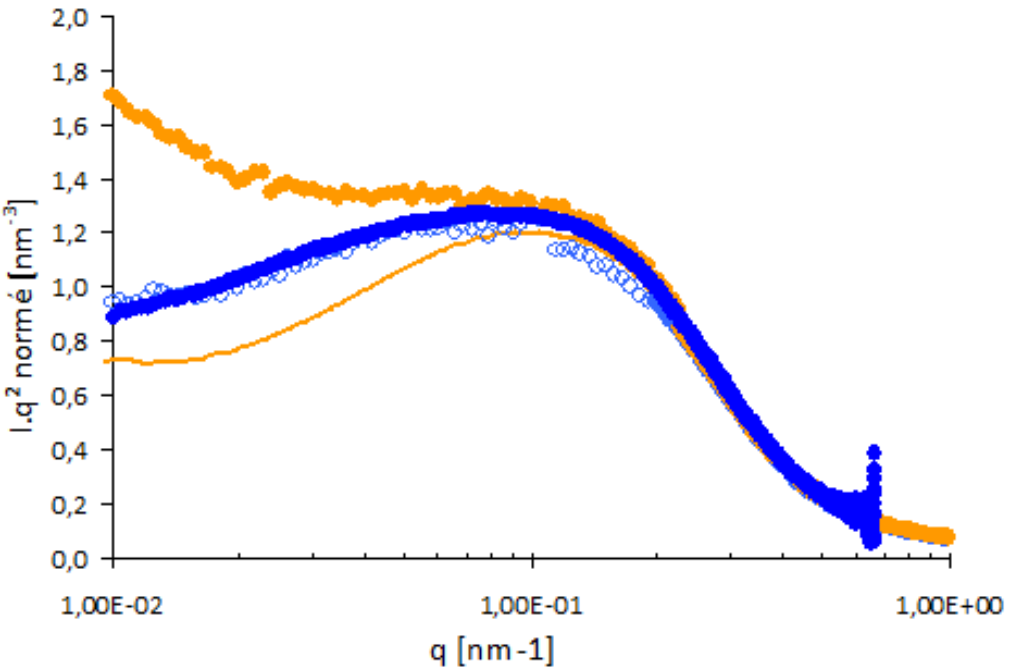


FIGURE 3.12: Spectres de diffusion normés : dispersion de S4 à l'état initial (○) et dépôt formé (●) et dispersion de S4 cisaillée (●) et dépôt formé après cisaillement (–).

Après cisaillement, la dispersion est composée de fragments d'agglomérats polydisperses dont les structures sont plus hétérogènes et de fait

plus fragiles. D'ailleurs, nous observons sur les spectres des dispersions de silice cisaillées sur la figure 3.12 page 96 une polydispersité accrue dans les structures internes des agglomérats (grandes échelles sondées). De plus, le dépôt formé à partir d'une dispersion cisaillée présente une décroissance plus rapide de l'intensité aux grandes échelles. Cette décroissance indique la formation d'une structure plus ordonnée et plus dense.

Outre l'organisation interne des agglomérats, le cisaillement peut affecter la dimension des agrégats. Brièvement, le cisaillement forme des fragments d'agglomérats polydisperses qui peuvent se reconstituer mais avec des liaisons plus fragiles que celles initiales. Une dispersion est donc plus polydisperse que la dispersion initiale. Dès que nous appliquons des pressions de filtration de 4.10^5 Pa sur les dispersions cisaillées, les dépôts formés sont plus denses que ceux formés à partir de dispersions ; les fragments d'agglomérats s'empilent davantage que les agglomérats.

3.2.3 Compression osmotique avec modification de la force ionique des silices

Enfin, analysons l'effet d'un affaiblissement de la structure interne des agglomérats par modification physicochimique. Nous l'avons réalisé par une compression osmotique sans ajustement de la composition ionique (obtenue en n'ajustant pas la composition ionique dans le bain de dialyse, à l'équilibre des sels transfèrent dans le bain de dialyse pour établir un équilibre en sels). La diminution de la composition ionique des silices induit une augmentation des forces répulsives dans les dispersions et affaiblit les liaisons entre les agrégats dans les agglomérats. En fait, nous agissons comme avec le cisaillement sur la structure interne des agglomérats qui est affaiblie. La différence réside dans le mode d'action, précédemment opéré par agitation mécanique et ici par modification physicochimique.

La compression osmotique sans ajustement de la composition ionique modifie la structure interne des agglomérats et induit une réorganisation des agrégats dans les agglomérats dans les dépôts. Les dépôts sont alors plus denses. L'exemple des spectres de la silice S1 après compression osmotique avec et sans ajustement de la compostion ionique sont représentés sur la figure 3.13 page 98.

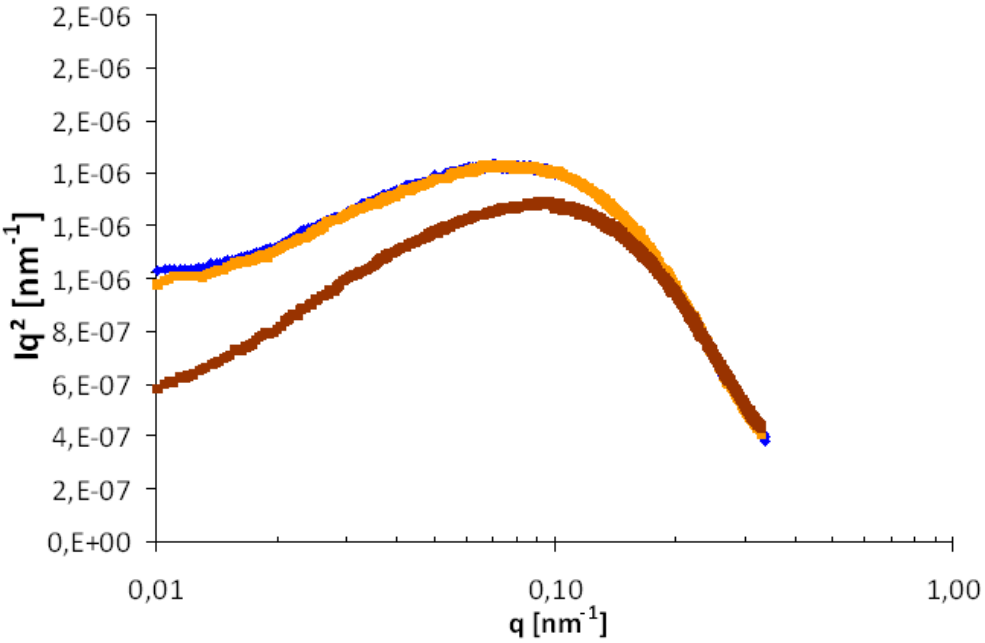


FIGURE 3.13: Spectres de diffusion normés de S1 : dispersion (♦), après une compression osmotique sans modification physicochimique (♦) et compression osmotique avec modification physicochimique (♦).

La compression osmotique en maintenant la composition ionique pendant la compression ne modifie pas la structure interne des agglomérats en comparaison de la filtration. C'est véritablement la modification de la composition ionique durant la compression osmotique qui permet de former des dépôts plus denses.

Si nous dressons un bilan de l'évolution des structures dans les dépôts de silice, nous retenons de cette étude que les structures internes des agglomérats sont assez rigides et évoluent peu sous l'action des principaux paramètres utilisés. La filtration et le lavage ne modifient pas significativement la structure interne des agglomérats de silice. Il peut parfois y avoir au-delà d'une certaine pression de filtration, la formation de grains denses localement dans les dépôts. Cet effet a déjà été observé sur des systèmes modèles par Madeline *et al.* (2007).

Nous avons essayé d'affaiblir la structure interne des agglomérats de plusieurs façons. Nous appliquons soit une action mécanique en cisaillant les dispersions soit une modification physicochimique par compression osmotique sans ajustement de la composition ionique. Le cisaillement casse la structure interne des agglomérats dans les dispersions et les dépôts sont alors plus denses. La compression osmotique sans ajustement de la composition ionique diminue la force ionique de la silice ce qui affaiblit les liaisons

entre les agrégats dans les agglomérats et donc la structure interne des agglomérats. Dès lors la compression permet de former des dépôts également plus denses.

3.3 Variation des fractions volumiques

Nous avons étudié l'évolution de la structure internes des agglomérats et de l'échelle des agrégats dans les dépôts. Pour cela, nous avons travaillé sur des spectres normés par la concentration pour ne conserver que l'information relative aux structures. Intéressons nous à présent à la fraction volumique dans les dépôts.

Il a été démontré que la fraction volumique d'un échantillon ϕ, est reliée à l'aire sous le spectre SAXS ou invariant Q, par la relation de Kratky, dont l'équation 2.15, page 75 (Glatter et Kratky (1982)) est rappelée ci-dessous :

$$Q \equiv \int_0^\infty I_m(q).q^2.dq = 2.\pi^2\phi.(1-\phi).(\Delta\rho)^2 \tag{3.4}$$

Les invariants sont déterminés sur une gamme de vecteurs de diffusion allant de 0,01 à 1 nm^{-1}. Pour prendre en compte la fraction volumique totale en silice d'un échantillon, il aurait fallu que la gamme de vecteurs de diffusion soit étendue jusqu'à la dimension finie des agglomérats. Comme nous sommes limités dans le cas des échantillons concentrés à q=0,01 nm^{-1} (ie. $d \propto 628nm$), les fractions volumiques calculées à partir des spectres SAXS correspondent en réalité aux fractions volumiques en agrégats jusqu'à des échelles de trois à dix fois la taille maximale des agrégats.

Comparons les fractions en agrégats déterminées à partir des spectres SAXS aux fractions volumiques totales en silice mesurées expérimentalement. L'écart entre les deux fractions volumiques nous donne une indication de la limite imposée en SAXS (q_{lim} = 0,01 ou d=628 nm) sur l'homogénéité des systèmes au-delà de 628 nm.

La figure 3.14 page 100 présente l'évolution des fractions volumiques en agrégats d'après les spectres SAXS (ϕ_{SAXS}) en fonction des fractions volumiques totales en silice (ϕ_{exp}) mesurées pour la silice S1.

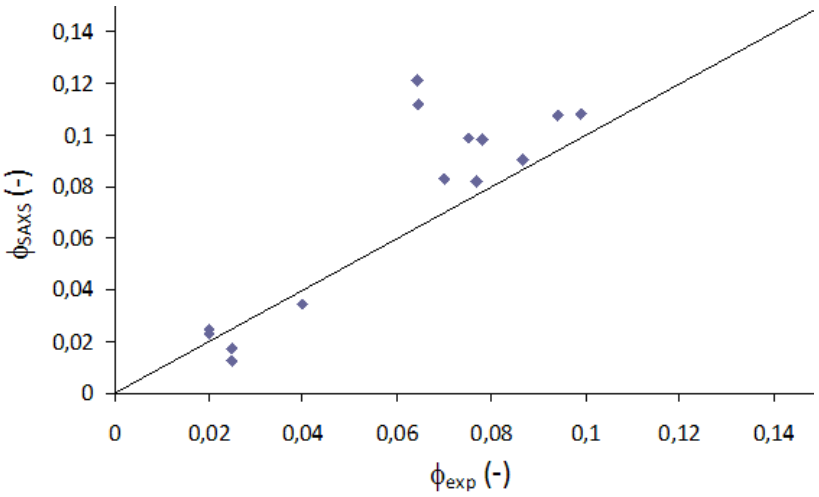


FIGURE 3.14: Fractions volumiques en agrégats des échantillons de S1 calculées à partir des spectres SAXS et fractions volumiques totales en silice mesurées expérimentalement.

Sur la figure 3.14 page 100, les fractions volumiques déterminées par SAXS sont en assez bon accord avec celles mesurées. Cela signifie qu'il existe peu de dispersion en terme de fraction volumique pour des échelles supérieures 628 nm.

La figure 3.15 page 100 présente l'évolution des fractions volumiques en agrégats de la silice S2, d'après les spectres SAXS (ϕ_{SAXS}) en fonction des fractions volumiques totales en silice (ϕ_{exp}) mesurées.

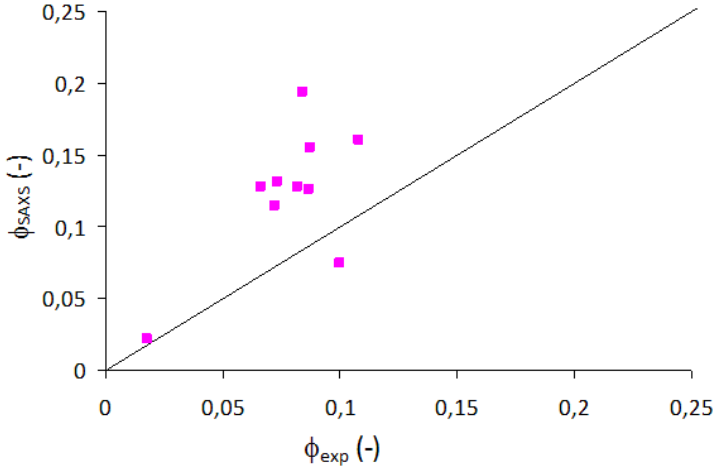


FIGURE 3.15: Fractions volumiques en agrégats des échantillons de S2 calculées à partir des spectres SAXS et fractions volumiques totales en silice mesurées expérimentalement.

Ici par contre, nous voyons pour la silice S2 des fractions volumiques déterminées à partir des spectres SAXS qui sont généralement supérieures à celles mesurées expérimentalement. Cette silice conserve donc beaucoup de dispersion des fractions volumiques aux échelles au-delà de 628 nm.

La figure 3.16 page 101 présente l'évolution des fractions volumiques en agrégats (ϕ_{SAXS}) en fonction des fractions volumiques totales en silice (ϕ_{exp}), mesurées pour la silice S3.

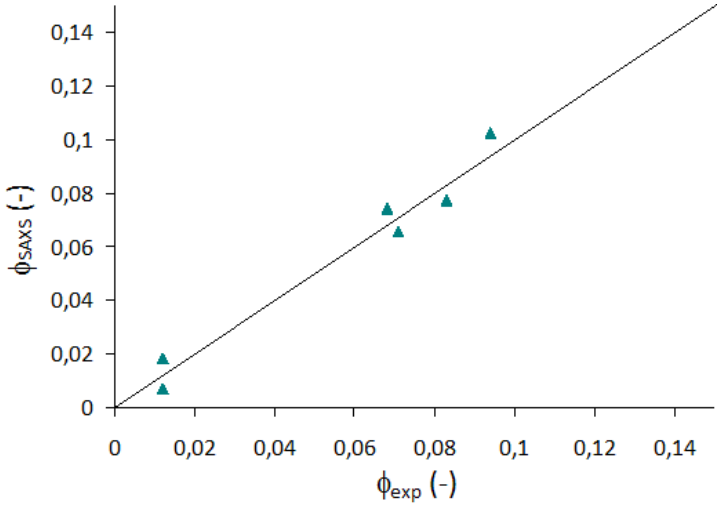


FIGURE 3.16: Fractions volumiques en agrégats des échantillons de S3 calculées à partir des spectres SAXS et fractions volumiques totales en silice mesurées expérimentalement.

Pour la silice S3, nous obtenons systématiquement des valeurs de fraction volumique à partir des spectres SAXS égales à celles mesurées expérimentalement. Finalement, il n'existe pas de dispersion en terme de fraction volumique pour cette silice au-delà de 628 nm.

Enfin, la figure 3.17 page 102 présente l'évolution des fractions volumiques en agrégats d'après les spectres SAXS (ϕ_{SAXS}) en fonction des fractions volumiques totales en silice (ϕ_{exp}) mesurées pour la silice S4.

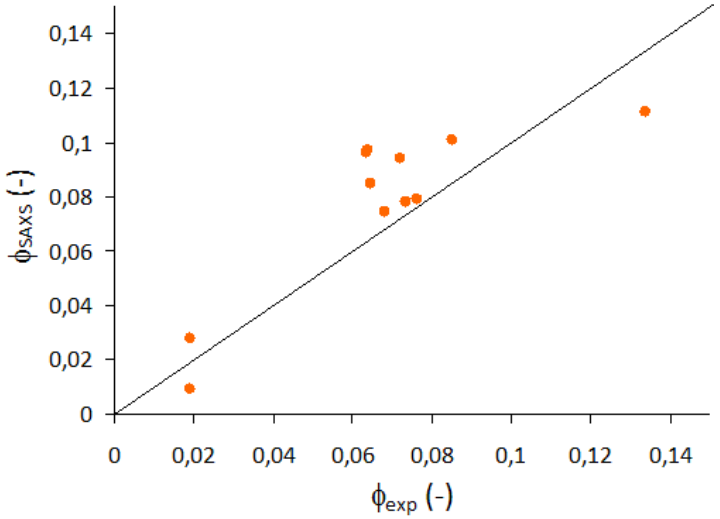


FIGURE 3.17: Fractions volumiques en agrégats des échantillons de S4 calculées à partir des spectres SAXS et fractions volumiques totales en silice mesurées expérimentalement.

Les fractions volumiques déterminées par SAXS sont en bon accord avec celles mesurées expérimentalement pour la silice S4. Comme la silice S1, la silice S4 présente peu de dispersion en terme de fraction volumique au-delà de 628 nm.

En résumé, au-delà des structures et des échelles déterminées par SAXS et dont nous avons suivi l'évolution, il est possible d'évaluer la fraction volumique des dépôts à partir de l'aire sous les spectres SAXS. Les fractions volumiques déterminées à partir des données SAXS sont en bon accord avec les mesures expérimentales et macroscopiques des fractions volumiques totales en silice des dépôts excepté pour la silice S2. Cette dernière serait plus sensible aux contraintes mécaniques appliquées lors de la filtration.

4 Modélisation

Dans la recherche d'une corrélation des performances macroscopiques à la filtration et des échelles locales, le développement de modèles de structures est une étape importante.

4.1 Modèles fractals

Une manière classique de représenter des structures auto-assemblées consiste à les assimiler à des agrégats fractals (cf. chapitre 1 section 3.3.4 page 27). Beaucage (2004, 1996) et Fisher et Burford (1967) proposent des modèles décrivant l'organisation structurelle d'agrégats fractals de sphères

ou de sphéroïdes (cf. chapitre 1 section 4.2.3 page 38). La figure 3.18 page 103 présente les résultats obtenus en ajustant les deux modèles cités aux données expérimentales d'un dépôt de S1.

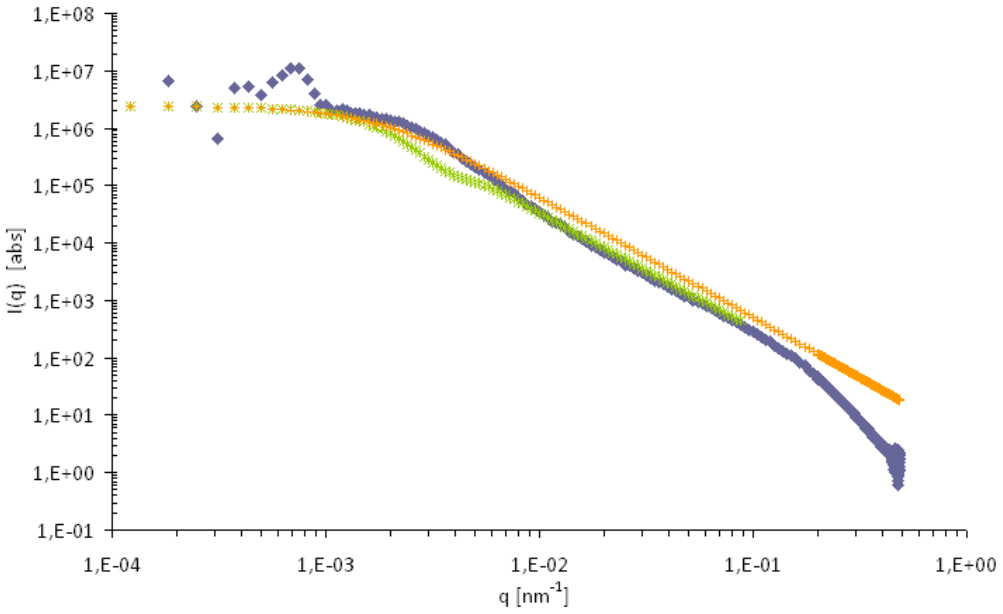


FIGURE 3.18: Modèles de Beaucage et Fisher-Burford : spectre expérimental (♦), modèle de Beaucauge (∗), modèle de Fisher-Burford (∗).

Sur la figure 3.18 page 103, nous constatons que les modèles ne décrivent les données expérimentales de la silice S1 que pour la gamme de vecteurs de diffusion pour laquelle l'intensité évolue en loi fractale ($I(q) \propto q^{-d}$ tel que 1<d<3), c'est-à-dire $0{,}01 < q < 0{,}1nm^{-1}$. Il en est de même pour les résultats sur les trois autres silices S2, S3 et S4. Les modèles s'ajusteraient aux spectres expérimentaux de SAXS si les systèmes agrégés étudiés présentaient un plateau de Guinier indiquant une taille finie des agglomérats. En l'occurrence pour les silices étudiées comme la taille finie des agglomérats n'a pas été accessible en SAXS, il est difficile de modéliser complètement les silices sur lesquelles nous travaillons par un modèle de Beaucage ou de Fisher-Burford.

Malgré tout, les silices étudiées contiennent des agrégats qui s'organisent en structures pseudo-fractales dans les agglomérats puisque les modèles de Beaucage ou de Fisher-Burford conviennent sur une gamme de vecteurs de diffusion donnée. D'autres auteurs ont eu recours à ces modèles pour étudier des silices agrégées avec des résultats plus concluants (Beaucage (1996), Hyeon-Lee *et al.* (1998)). Cependant tous ont travaillé sur des silices

précipitées modèles, telles que les plateaux de Guinier soient accessibles sur les spectres SAXS recueillis.

4.2 Modèle éponge

Un modèle récent appelé modèle éponge a été proposé par Bouchoux *et al.* (2010) et permet de modéliser des structures multi-échelles. Ce modèle a été établi sur des colloïdes compressibles (micelles de caséine) et présente l'avantage de pouvoir prendre en compte autant de niveaux structurels que nécessaire pour décrire un système.

L'originalité de ce modèle réside dans la conception de l'organisation structurelle aux différentes échelles : on considère qu'à l'image de poupées gigognes, chaque niveau dans la structure est la brique de base du niveau supérieur. L'application d'une contrainte se propage alors en cascade dans une telle organisation. L'approche de l'organisation structurelle par ce modèle pourrait sembler en adéquation avec l'image des silices après synthèse ; les dispersions sont composées d'agglomérats et d'agrégats denses issus de la consolidation d'un ensemble de particules élémentaires. Nous n'avons cependant pas pu obtenir des résultats concluants par ce modèle. Nous en déduisons que la représentation de l'organisation multi-échelle proposé par le modèle éponge ne convient pas aux silices étudiées.

Si la représentation en cascade des différents niveaux structurels ne convient pas, nous en déduisons que les différents niveaux structurels composant une silice peuvent coexister. Nous l'avions suggéré à l'étude des spectres en représentation de Kratky. Aux faibles valeurs de q de donc aux grandes échelles, nous avons analysé l'organisation des particules élémentaires et des agrégats dans la structure interne des agglomérats sans contre-indication sur le fait qu'elles puissent coexister. Nous pouvons donc proposer une nouvelle représentation de l'organisation interne des agglomérats. La figure 3.19 page 104 représente la nouvelle conception de l'organisation interne des agglomérats de silice.

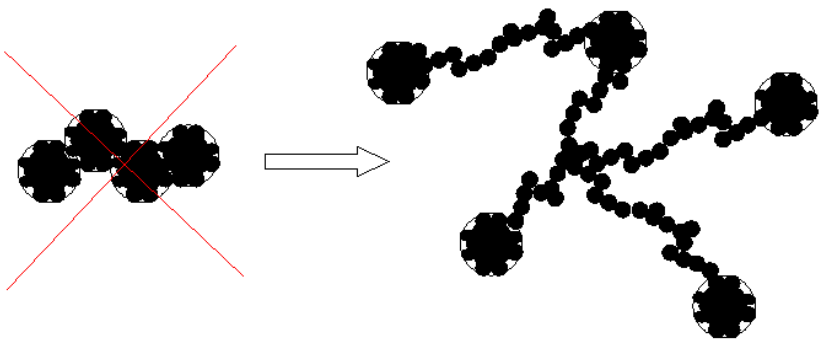


FIGURE 3.19: Nouvelle représentation plus appropriée de l'organisation interne des agglomérats de silice.

4.3 Modèle de corrélation entre agrégats

Dans la démarche adoptée, nous cherchions à déterminer un modèle décrivant la forme des objets contenus dans les silices et permettant d'étudier leur corrélation. Un modèle fractal et un modèle éponge ne suffisent pas à décrire les agrégats et à évaluer la corrélation des agrégats dans les agglomérats. Dans cette partie, nous repositionnons notre question en choisissant de faire abstraction d'un modèle représentant la forme des agrégats. Finalement quelle que soit la forme, est-il possible de déterminer la corrélation des agrégats dans les agglomérats de façon satisfaisante ? Pour y arriver nous supposons que les dispersions de silice contiennent des objets de formes et de tailles différentes peu importe lesquelles. Nous caractérisons les structures dans les dispersions de silice puis nous analysons leur évolution dans les dépôts.

4.3.1 Empilement des agrégats dans les agglomérats

L'intensité de diffusion d'un échantillon s'écrit généralement :

$$I(q) = \alpha.\phi.P(q).S(q) \tag{3.5}$$

avec :
α : constante ;
ϕ : fraction volumique ;
$S(q)$: facteur de structure ;
$P(q)$: facteur de forme.

Supposons maintenant que les dispersions de silice sont des dispersions diluées (régime dilué). Elles contiendraient des objets d'une forme donnée (peu importe laquelle), isolés les uns des autres (pas de corrélation), qui seraient rapprochés à l'application d'une contrainte. Nous supposons donc que l'intensité diffusée par les dispersions ne contient aucune autre information que la forme des objets isolés dont elle est composée.

L'expression de l'intensité se simplifie et s'écrit alors :

$$I_{dispersion}(q) = K.\phi.P_{dispersion}(q) \tag{3.6}$$

avec :

$S(q) = 1$: on estime qu'il n'y a pas de corrélation entre les objets contenus dans les dispersions ou qu'elle est négligeable.

$P_{dispersion}(q)$: décrit la forme des objets quelle qu'elle soit.

La même démarche est adoptée pour les milieux concentrés étudiés. L'écriture des équations pour des dépôts concentrés nous amène à dissocier l'analyse des spectres SAXS aux petites et grandes échelles. Aux petites échelles (vecteurs de diffusion élevés), l'intensité diffusée ne décrit que la forme des agrégats (P(q)) puisque la fenêtre d'observation de l'échantillon est inférieure ou égale à la taille des objets constituant le dépôt. Il s'agit du même raisonnement qui nous a permis de normer les spectres SAXS pour étudier l'évolution des échelles et les structures à iso-concentration.

L'intensité diffusée par un dépôt s'écrit :

$$I_{comp}(q \to \infty) = K.\phi.P(q \to \infty).S_{comp}(q \to \infty) \tag{3.7}$$

Or, aux petites échelles, l'intensité diffusée ne contient pas informations relatives à la corrélation entre objets. Dès lors, lorsque le vecteur de diffusion devient suffisamment élevé ($q \to \infty$), le facteur de structure dans les dépôts s'écrit :

$$S_{comp}(q \to \infty) = 1$$

L'intensité diffusée par les dépôts aux petites échelles devient alors :

$$I_{comp}(q \to \infty) = K.\phi.P(q \to \infty) \tag{3.8}$$

A l'inverse, aux grandes échelles étudiées ($q \to 0$), la fenêtre d'étude a été élargie et est suffisamment grande pour observer plusieurs agrégats. L'intensité diffusée aux plus grandes échelles accessibles décrit donc principalement la corrélation des objets ; nous supposons que la contribution due à la forme des agrégats devient alors négligeable. L'intensité diffusée par les dépôts aux faibles vecteurs de diffusion s'écrit alors :

$$Icomp(q \to 0) = K.\phi.S_{comp}(q \to 0) \tag{3.9}$$

car $P(q \to 0) = 1$

A l'aide des équations précédentes, on peut évaluer la corrélation des objets contenus dans les dépôts concentrés en comparaison des dispersions sans avoir recours à un modèle de facteur de forme, comme suit :

$$S_d(q \to 0) = \frac{I_d(q \to 0)}{I_d(q \to \infty)} . \frac{I_{dispersion}(q \to 0)}{I_{dispersion}(q \to \infty)} \tag{3.10}$$

Tout l'intérêt de cette démarche repose sur le fait d'utiliser seulement les données expérimentales recueillies en SAXS et elle ne nécessite aucun ajustement de paramètres.

4.3.2 Comparaison avec le modèle de sphères dures

Est-il possible de simplifier la représentation des agrégats dans les agglomérats ? Peuvent-ils être assimilés à des sphères dures (surfaces lisses et objets non fractals) ou peut-être sont-ils en chaines linéaires comme des chapelets plus ou moins corrélés ? Nous comparons dans un premier temps les corrélations entre objets dans les dépôts au cas simple de l'empilement de sphères dures. Pour cela, nous étudions l'évolution du facteur de structure (équation 3.10 page 106) dans les dépôts en fonction de la fraction volumique.

La figure 3.20 page 107 présente l'évolution du facteur de structure S(q) de la silice S4 en fonction de la fraction volumique. Nous avons reporté sur la figure l'augmentation du facteur de structure de sphères dures en fonction de la fraction volumique en comparaison. La corrélation théorique de sphères dures en fonction de la concentration ici utilisée est déterminée par l'équation de Percus-Yevick (Wertheim (1964), Muratov *et al.* (2009)).

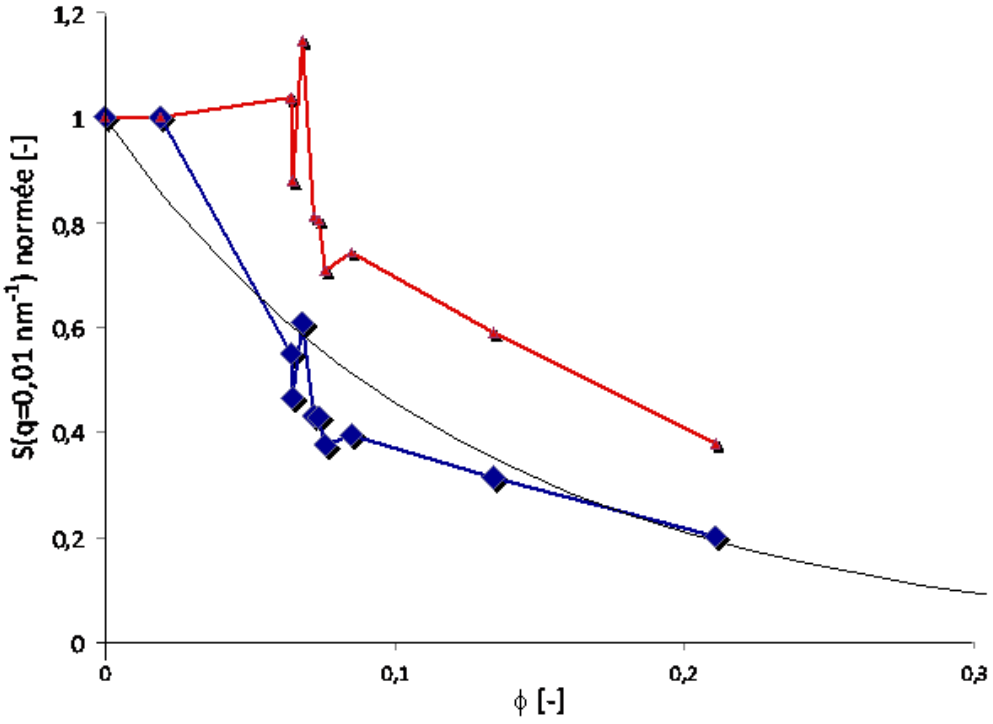


FIGURE 3.20: Évolution de S(q) calculée à partir de l'équation 3.10 en fonction de ϕ pour la silice S4. Référence de la dispersion (▲) ou de la dispersion ultrasoniquée (♦) et S(q) de sphères dures en fonction de ϕ (−).

L'évolution du facteur de structure (S(q)) nous renseigne directement sur la corrélation des objets initialement des dispersions à la formation

des dépôts. Nous obtenons un empilement des objets dans les dépôts qui ressemble à celui de sphères dures et plus encore lorsque l'on prend en référence une dispersion ultrasoniquée. Dans ce cas de figure, nous avons cassé les très grandes structures ce qui homogénéise le système le rapprochant du modèle de sphères.

Cette conclusion est intéressante car elle nous indique que les objets contenus dans les dispersions, éléments constitutifs des dépôts, peuvent être assimilés à des sphères à la formation des dépôts. Les dépôts contiennent des agrégats et des agglomérats impossibles à caractériser dans le cadre de cette étude. Finalement, l'image des dépôts peut être simplifiée à celle d'un empilement régulier de sphères. Une telle piste nous permet d'envisager l'utilisation de modèles classiques de filtration qui souvent posent l'hypothèse de sphères dures.

Conclusion

A l'issue de cette campagne expérimentale, nous avons clairement identifier trois échelles d'organisation dans les structures des silices : celles des particules primaires, des agrégats et des agglomérats. Les caractéristiques des échelles des particules élémentaires et des agrégats ont été directement calculées à partir des spectres à l'appui de modèles établis. Nous avons également pu étudier la structure interne des agglomérats jusqu'à une échelle de 628 nm. Nous avons étudié l'évolution des échelles et des structures en fonction des contraintes qui leur sont appliquées.

Les structures des agrégats et des agglomérats sont plutôt résistantes aux contraintes appliquées en filtration puisque les structures internes jusqu'à une échelle de 628 nm n'évoluent pas. Seules trois situations ont conduit à une déstructuration des agglomérats. Tout d'abord au-delà d'une pression seuil, nous avons parfois observé la structure interne des agglomérats céder localement conduisant à la formation de grains denses dans les dépôts. Cet effet a été auparavant observé sur des systèmes modèles par Madeline *et al.* (2007). L'affaiblissement des structures internes des agglomérats soit par action mécanique soit par modification physicochimique conduit à la formation de dépôts plus denses dans le premier cas hétérogènes (présence de régions denses dans les dépôts), dans l'autre homogène.

Enfin, la mise en relation de nos données expérimentales avec les modèles nous a permis de mettre en évidence deux choses. Tout d'abord, nous n'avons pas peu modéliser nos données expérimentales par un modèle représentant la structure interne de systèmes multi-échelles comme des niveaux structurels inclus les uns dans les autres. Cette représentation de niveaux structurels en cascade ne convenant pas aux silices étudiées, nous avons

proposé à la suite de ce travail une nouvelle représentation de l'organisation interne des agglomérats (cf. figure 3.19 page 104). Enfin, la comparaison de l'organisation structurelle dans les silices à celle d'un empilement de sphères dures nous indique que l'empilement dans les dépôts est proche de sphères dures ; nous pouvons à présent envisager d'utiliser les modèles classiques de la filtration qui prennent en compte cette hypothèse.

Propriétés macroscopiques et échelles caractéristiques dans un dépôt de silice

4

Ce ne sont pas les perles qui font le collier, c'est le fil.
Gustave Flaubert

Nous avons précédemment identifié les échelles et les structures locales dans les dispersions de silice. Outre leur évolution lors de la formation des dépôts, nous avons étudié l'effet de quelques contraintes sur les structures comme la pression de filtration, une modification de la physicochimie des silices ou un cisaillement. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer les propriétés macroscopiques des dépôts de silice et de les mettre en relation avec les échelles locales caractéristiques des silices.

Une première étude des silices est menée par compression osmotique avec ou sans modification de la composition ionique des silices. A la différence de la filtration, la compression osmotique garantit une compression lente et isotrope des dispersions. Dans le chapitre précédent, nous avons démontré que c'est une situation qui affecte significativement les structures interne des agglomérats. Nous souhaitons à présent mettre en relation la modification des structures internes des agglomérats à l'échelle locale aux propriétés macroscopiques.

La seconde étude porte sur les propriétés macroscopiques des silices en filtration. Nous examinons quelles échelles et quelles structures locales contrôlent l'ordre de grandeur de la résistance spécifique des silices. Une analyse de la relation entre les échelles locales des silices et les résistances spécifiques des dépôts est discutée en faisant appel à un modèle de perméa-

bilité macroscopique, implémenté avec des propriétés locales des silices.

Enfin, quelques leviers d'action sur les étapes de filtration/lavage dans l'objectif d'en améliorer la productivité seront discutés.

1 Compression osmotique

Lors d'une filtration, la force appliquée au liquide se propage dans le dépôt et est transmise aux particules qui le composent. Par exemple, une couche de particules près de la toile filtrante subit la force de friction du fluide sur les particules des couches supérieures du dépôt. Il en résulte un gradient de force sur l'épaisseur du dépôt formé. Cette situation rend difficile l'interprétation car s'il y a un gradient de contrainte, il peut y avoir un gradient de restructuration dans les dépôts (Madeline (2005)). Il est intéressant de compléter l'étude du comportement en compression des silices dans une situation différente. Une situation idéale est celle d'un dépôt soumis à une compression lente et isotrope ; nous choisissons la compression osmotique qui répond à ces critères.

1.1 Compression osmotique sans ajustement de la composition ionique

La concentration des silices est étudiée en fonction de la pression osmotique appliquée par des solutions de PEG à différentes concentrations. Des sacs de dialyse contenant les dispersions de silice sont plongés dans des bains de PEG ; le déséquilibre de potentiels chimiques, qui est fonction de la concentration en PEG du bain de dialyse, induit un transfert d'eau de la dispersion vers le bain jusqu'à atteindre l'équilibre des potentiels chimiques. Les espèces ioniques peuvent circuler lors de la compression à travers le sac de dialyse ; à l'équilibre, il en résulte un transfert des sels dans le bain de dialyse simultanément à la concentration des dispersions. De fait, la concentration en espèces ioniques décroît dans les dispersions de silice pendant leur compression. Un choix judicieux de la fréquence de renouvellement des bains permet d'atteindre une composition ionique dans le dépôt de compression osmotique, équivalente à celle mesurée après une étape de lavage [1] des silices. Un renouvellement des bains tel que le rapport du volume de dispersion et au volume du bain de PEG soit d'un facteur 10 minimum est respecté pour atteindre un seuil de composition ionique identique à ceux obtenus en fin de filtration et lavage.

1. Le lavage est l'opération aval de la filtration qui permet d'éliminer les sels dans les dépôts par renouvellement des eaux dans les interstices du dépôt. La qualité d'un lavage est considérée satisfaisante sur cellule laboratoire, lorsque la concentration en sels finale du dépôt est inférieure à 1%. Le chapitre5 y est consacré.

1.1.1 Analyse des courbes de compression

La figure 4.1 page 113 présente les variations de la fraction volumique des silices en fonction de la pression osmotique appliquée. Nous avons travaillé sur une gamme de pression osmotique allant de 100 Pa à 8.10^5 Pa. Comme les données recouvrent quatre ordres de grandeur en pression, la représentation choisie est une représentation double-logarithmique.

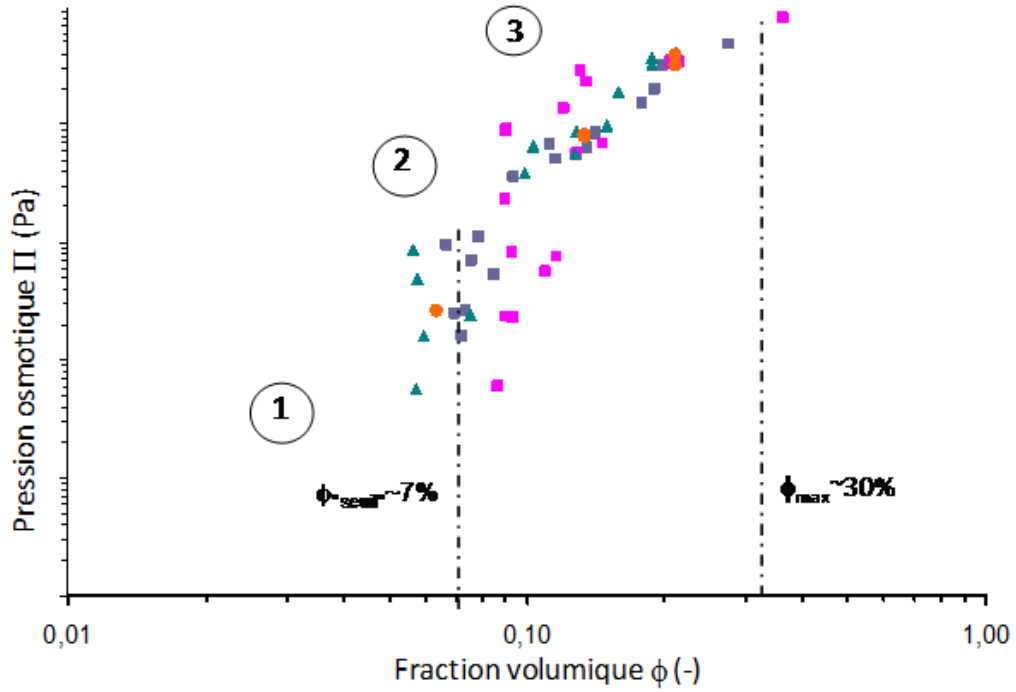


FIGURE 4.1: Lois de comportement en compression osmotique des silices sans ajustement de la composition ionique. La concentration en espèces ioniques décroit dans les dispersions de silices pendant la compression. S1 : ♦, S2 : ■, S3 : ▲, S4 ●.

Les lois d'évolution de la fraction volumique avec la pression osmotique ont la même allure pour les quatre silices. Elles présentent principalement trois phases de compression.

Dès l'application de faibles pressions (P<500 Pa), la fraction volumique en silice augmente lorsque l'on comprime les échantillons. Cette première phase de compression ① correspond à un accroissement de la fraction volumique ϕ de 2 à 2,5% dans les dispersions initiales, jusqu'à 6 à 9% selon les silices. Dans cette phase, les échantillons sont encore à l'état de dispersion.

Au delà d'une valeur seuil pour la fraction volumique, qui varie d'une silice à l'autre, une augmentation de la pression osmotique d'environ un

ordre de grandeur (de 500 Pa à 10 000 Pa environ) n'entraine aucun accroissement significatif de la fraction volumique. Dans cette phase ② de la compression, les échantillons forment alors des dépôts proches du gel.

Enfin, si l'on continue à augmenter la pression osmotique au-delà de 10 000 Pa, la fraction volumique en silice croît de nouveau. Dans cette phase ③, la compression des dispersions sur environ deux ordres de grandeur en pression osmotique (1.10^4 Pa à 8.10^5 Pa) permet d'atteindre des valeurs de fractions volumiques de l'ordre de 20 à 30%. Les échantillons forment des dépôts proches d'un état solide.

La première phase de compression correspond au rapprochement des agglomérats préalablement dispersés, sous l'effet de la réduction de volume. Dans la deuxième phase, il apparaît un seuil de fraction volumique pour lequel le dépôt résiste à la compression sur environ un ordre de grandeur de la pression osmotique appliquée. Nous associons ce seuil de fraction volumique à la formation d'un réseau mécaniquement solide résultant de la mise en contact des agglomérats.

A la deuxième phase, le réseau d'agglomérats mécaniquement solide formé à la phase précédente résiste fortement à la pression. Nous relions ce comportement macroscopique à la résistance des structures internes des agglomérats qui a été étudiée au chapitre 3. Nous avons démontré que les structures internes des agglomérats étaient peu sensibles aux contraintes testées. La résistance macroscopique du réseau d'agglomérats découlerait ainsi de la résistance microscopique de la structure interne des agglomérats, à savoir du réseau d'agrégats dans les agglomérats. Nous observons toutefois une pression seuil, autour de 10 000 Pa, au-delà de laquelle le réseau d'agrégats dans les agglomérats se réarrange sous l'effet de la pression. La pression est devenu suffisante pour rompre localement le réseau d'agglomérats et la fraction volumique en silice augmente à nouveau avec la pression.

Dans cette dernière phase, le comportement des quatre silices est proche. Les lois d'évolution de la pression osmotique appliquée en fonction de la fraction volumique en silice ont la forme $\Pi \propto \phi^{3,5-4,5}$. La dispersion des points expérimentaux ne permet pas de distinguer une loi d'évolution propre à chaque silice. Cependant des coefficients de loi puissance de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique d'environ 4 ont déjà été observés expérimentalement (Madeline *et al.* (2007), Parneix *et al.* (2009)) mais ont également été calculés à partir de modèles numériques de compression (Botet et Cabane (2004)). Un tel coefficient indique la compression d'un système qui résiste fortement, en opposition à un coefficient inférieur à 2 où la compression est plus facile. Le comportement en loi puissance dans la dernière phase est en accord avec la représentation d'agglomérats dont la structure résiste significativement à la pression.

La phase intermédiaire peut être schématisée comme un empilement d'agglomérats ; la fraction volumique seuil définirait alors un seuil de jonction des agglomérats. Ce scénario d'un empilement des agglomérats dans le dépôt peut être vérifié par la détermination de des agglomérats qui s'empilent lorsque la fraction volumique atteint une valeur seuil, qui définit le seuil de percolation à travers le dépôt d'agglomérats.

1.1.2 Seuil de "percolation"

Durant la phase intermédiaire de la compression osmotique sans ajustement de la composition ionique, la fraction volumique en silice reste constante alors que la pression osmotique appliquée varie sur environ un ordre de grandeur, jusqu'à de 10 000 Pa. Physiquement, cette phase correspond à la formation d'un réseau continu mécaniquement résistant. Nous supposons que cette fraction volumique seuil peut se définir comme un seuil de percolation.

En supposant que les agglomérats sont pseudo-fractals, la fraction volumique (ou densité) des agrégats dans les agglomérats peut être alors calculée selon les équations 1.45 et 1.46 page 28 qui donnent :

$$\phi_{\text{agrégats/agglomérat}} = \left(\frac{d_{\text{agglomérat}}}{d_{\text{agrégat}}} \right)^{D_f - 3} \tag{4.1}$$

avec :
$d_{\text{agglomérat}}$: longueur caractéristique de l'agglomérat (m) ;
$d_{\text{agrégat}}$: longueur caractéristique de l'agrégat déterminée par SAXS (m) ;
D_f : dimension fractale de l'agglomérat déterminée par SAXS (-).

Les tailles caractéristiques des agrégats ainsi que les dimensions fractales des agglomérats ont été déterminées dans le chapitre 3.

La fraction volumique expérimentale seuil dans la phase intermédiaire de compression sans ajustement de la composition ionique (ϕ_{exp}), provient de la contribution des fractions volumiques en agrégats dans les agglomérats ($\phi_{(\text{agrégats/agglomérats})}$) et en agglomérats dans les dépôts ($\phi_{(\text{agglomérats/dépôt})}$).

$$\phi_{exp} = \phi_{(\text{agrégats/agglomérats})} \cdot \phi_{(\text{agglomérats/dépôt})} \tag{4.2}$$

Tous les paramètres des équations 4.1 et 4.2 sont connus, exceptées la fraction volumique en agglomérats dans le dépôt et la dimension des agglomérats. Nous choisissons d'évaluer les dimensions des agglomérats de silice

en faisant l'hypothèse d'une fraction d'empilement de 65% pour les agglomérats au seuil de percolation. A partir des équations 4.1 et 4.2, on peut évaluer une dimension qui pourrait correspondre à une taille d'agglomérats.

$$d_{\text{agglomérat}} = d_{\text{agrégat}} \cdot \left(\frac{\phi_{exp}}{\phi_{\text{agglomérats/dépôt}}} \right)^{\left(\frac{1}{D_f - 3}\right)} \tag{4.3}$$

Les données nécessaires ainsi que les dimensions des agglomérats calculés sont reportées dans le tableau 4.1 page 116. Les fractions volumiques expérimentales du seuil de percolation sont parfois dispersées, nous prenons une valeur moyenne pour chaque silice.

Silices	ϕ_{exp} (%)	$\phi_{\text{agglomérat}}$ (%)	$d_{\text{agrégat}}$ (nm)	D_f (-)	$d_{\text{agglomérat}}$ (nm)
S1	0,08	0,6	82	1,7	386
S2	0,09	0,6	125	2,3	1879
S3	0,06	0,6	175	2,1	2260
S4	0,06	0,6	59	1,8	401

TABLE 4.1: Données nécessaires à la détermination des diamètres des agglomérats et valeurs calculées.

Les dimensions d'agglomérats obtenues sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres pour les silices S1 (d=386 nm) et S4 (d=401 nm) et de quelques micromètres pour les silices S2 (d=1879 nm) et S3 (d=2260 nm).

Des objets disposant de telles tailles caractéristiques ont déjà été détectés expérimentalement, soit dans le surnageant des dispersions de silice dans le cas des agglomérats de quelques centaines de nanomètres de diamètre, soit dans la distribution granulométrique issue de la diffraction laser dans le cas des agglomérats de quelques micromètres de diamètre lorsque la distribution en taille est reportée en nombre. Les tests de décantation et la granulométrie laser nous permettent d'affirmer que des agglomérats polydisperses de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres existent dans les silices ce qui valide les échelles d'agglomérats calculées aux seuils de percolation.

1.2 Compression osmotique avec ajustement de la composition ionique

L'étude de la compression osmotique est également réalisée en ajustant de la composition ionique des bains de dialyse à celles des dispersions de silice. Les dispersions réactionnelles de silice contiennent du sulfate de sodium

(Na_2SO_4). Une concentration équivalente à celle contenue dans les dispersions est donc ajoutée dans les bains de dialyse à base de PEG et le pH des bains ajusté avec de l'acide sulfurique. L'objectif est de maintenir constante la composition ionique des silices durant la compression osmotique.

1.2.1 Effet des ions sulfate sur la pression osmotique du PEG

Des études antérieures ont démontré un effet de déshydratation du PEG en présence d'ions sulfate. Masuda et Nakanishi (2002) ont étudié la déshydratation du PEG en présence de certains sels et ont observé des interactions avec les ions sulfates. Du fait de ces interactions, la pression osmotique imposée par le PEG dans le bain de dialyse diminue. Qualitativement, quelques mesures de la pression osmotique du PEG en présence d'ions sulfate sur un osmomètre à membrane (réalisées par Bouchoux (2011)), confirment la loi d'étalonnage jusque-là utilisée. Cette loi d'étalonnage de la pression osmotique en fonction de la concentration en PEG doit donc en rendre compte.

Une nouvelle loi d'étalonnage nécessite des mesures de la pression osmotique du PEG en présence d'ions sulfate sur la gamme de pressions osmotiques étudiée, soit sur quatre ordre de grandeur. Ces mesures n'étant pas facilement réalisables dans un temps imparti, pour notre part nous avons eu recours à des données bibliographiques pour estimer la réduction de la pression osmotique du PEG dû à la présence de Na_2SO_4. Aroti *et al.* (2007) ont démontré que la pression osmotique effective d'une solution de PEG en présence de sulfate de sodium était inférieure de 40% à celle mesurée dans l'eau. Nous appliquons cette correction pour toutes les silices en compression osmotique avec ajustement de la composition ionique.

1.2.2 Analyse des courbes de compression

La figure 4.2 page 118 présente l'évolution à l'équilibre de la concentration en silice en fonction de la pression osmotique appliquée. La gamme des pressions osmotiques étudiées varie de 200 Pa à $2{,}2.10^5$ Pa, après correction des interaction du PEG avec les ions sulfate. La plage de pression s'étendant sur plus de trois ordres de grandeur, une représentation double logarithmique est adaptée.

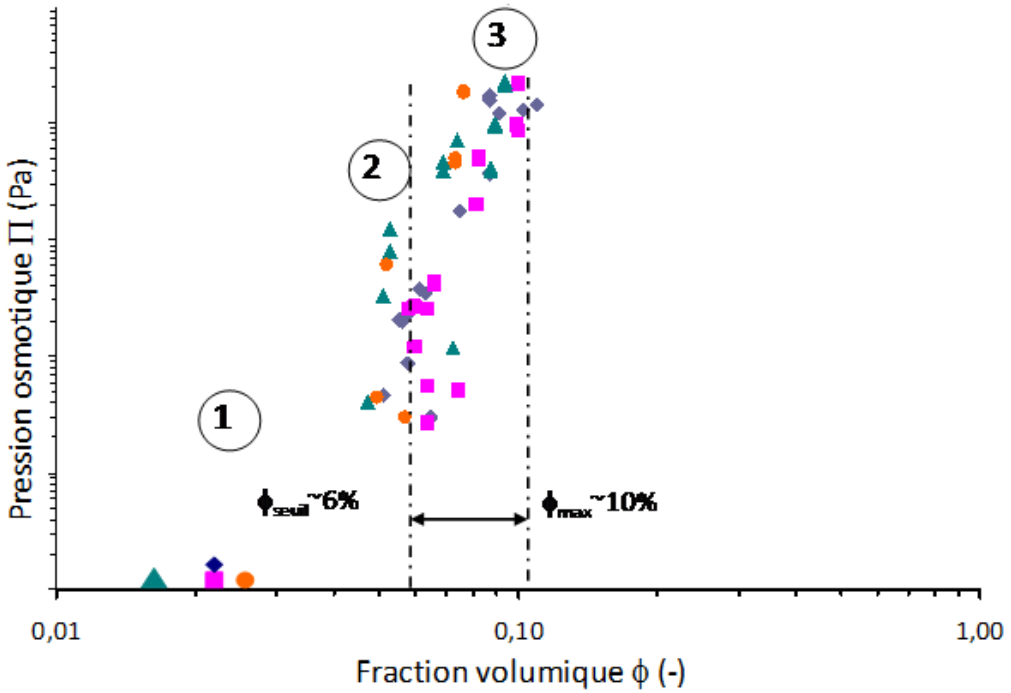


FIGURE 4.2: Lois de comportement en compression osmotique avec ajustement de la composition ionique dans les bains de dialyse de trois silices. Les concentrations en sels sont ajustées dans les solutions de PEG pour maintenir constante la composition ionique durant la compression. La pression appliquée à l'équilibre sur l'échantillon a été corrigée pour prendre en compte les interactions du PEG avec les ions sulfate. S1 : ♦, S2 : ■, S3 : ▲, S4 ●.

Les lois d'évolution de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique en silice sont similaires pour les quatre silices. Tout comme en compression osmotique sans ajustement des sels, nous retrouvons trois régimes d'évolution de la concentration en silice en fonction de la pression osmotique. Les courbes de compression osmotique ont été corrigées et prennent en compte les interactions du PEG avec les ions sulfate. Du fait de l'étendue de la plage de pressions étudiée et de la représentation double logarithmique choisie, la correction de la pression osmotique ne change ni l'allure des courbes ni les ordres de grandeur de la pression osmotique appliquée.

Pour des faibles pressions, la fraction volumique augmente aisément sous l'effet de la pression osmotique, passant de 2-2,5 à 5-8 % selon la silice. A partir d'une pression seuil, la fraction volumique reste constante malgré une augmentation de la pression de plus d'un ordre de grandeur. Puis en continuant à augmenter la pression osmotique appliquée, la fraction volumique augmente à nouveau avec des lois d'évolution de la pression

osmotique en fonction de la fraction volumique de la forme $\Pi \propto \phi^{12}$.

Les régimes de compression sont les mêmes qu'en compression osmotique sans ajustement de la force ionique. Cependant lorsque la force ionique est maintenue constante, le seuil de jonction des agglomérats s'établit à des fractions volumiques plus faibles d'1 à 2%. De plus, dans le dernier régime, la fraction volumique augmente plus difficilement avec la pression osmotique ($\Pi \propto \phi^{12}$ au lieu de $\Pi \propto \phi^4$ sans ajustement de la force ionique).

Dans le chapitre 1, nous proposons sur la figure 1.4 page 9 une description schématique des chemins de synthèse des silices selon les conditions physicochimiques. Supposons que nous avons initialement une dispersion de particules à pH basique et sans sels. Les forces répulsives dominent et la barrière de potentiel à franchir pour que deux particules puissent se rencontrer est si importante qu'elles resteraient isolées. L'ajout de sels dans la dispersion diminue les charges de surface des particules et donc la grandeur de la barrière de potentiel. L'énergie de répulsion diminue et les forces attractives deviennent prépondérantes ; les particules peuvent alors s'agréger. Le raisonnement est le même lorsqu'il s'agit d'agglomérer des agrégats. Après agrégation et agglomération, dans le cas des dispersion de silice étudiées, les particules et les agrégats sont maintenus ensemble par des liaisons d'une certaine force. A l'inverse, en diminuant la concentration en sels d'une dispersion, la barrière de potentiel à franchir augmente ; les liaisons se défont et les particules et les agrégats sont isolés. A l'application d'une pression osmotique, une dispersion contenant des sels aura des particules et des agrégats maintenus par des liaisons qui résisteront à la pression. Le seuil de percolation et la fraction volumique devrait donc être plus faibles que pour une dispersion sans sels et dont les objets isolés résistent moins à la pression. Nos résultats expérimentaux valident ce raisonnement puisque nous obtenons les fractions volumiques de silice les plus faibles dans les dépôts à composition ionique constante.

Dans le dernier régime de compression, la fraction volumique augmente avec la pression en loi puissance avec un coefficient puissance de 12 à composition ionique constante contre un coefficient de 4 à composition ionique décroissante pendant la compression. Les sels garantissent une meilleure cohésion de la structure des agglomérats, *le fil* entre les agrégats est plus rigide à force ionique constante.

Finalement, l'étude en compression osmotique nous a permis de mettre en évidence une situation où les fractions volumiques atteintes à l'équilibre sont élevées (près de 30%). Nous apportons la preuve que c'est l'affaiblissement des structures des agglomérats qui le permet. La diminution de la composition ionique des silices à mesure qu'elles sont comprimées, permet d'affaiblir les liaisons (*le fil*) entre les agrégats (*les perles*) dans les agglo-

mérats et des régions plus denses se forment dans le dépôt.

2 Filtration

Le comportement en filtration des silices est étudié en laboratoire sur une cellule de filtration dans les conditions opératoires décrites dans le chapitre 2, section 2, page 53. Les données de performances en filtration étant confidentielles, les résultats obtenus sont présentés en comparaison d'une valeur référence R de résistance spécifique à la filtration.

2.1 Résistances spécifiques des dépôts de silice

La figure 4.3 page 120 présente les courbes de filtration ($\frac{t-t_0}{V-V_0} = f(V + V_0)$) des quatre silices obtenues pour une pression constante de filtration de 4.10^5 Pa. Les valeurs de résistance spécifique à la filtration sont calculées à partir des pentes caractéristiques selon l'équation 2.4 page 58, rappelée ci-dessous :

$$\frac{t - t_0}{V - V_0} = \frac{\mu \alpha W}{2 \Delta P A^2}(V + V_0) + \frac{\mu R_m}{\Delta P A} \tag{4.4}$$

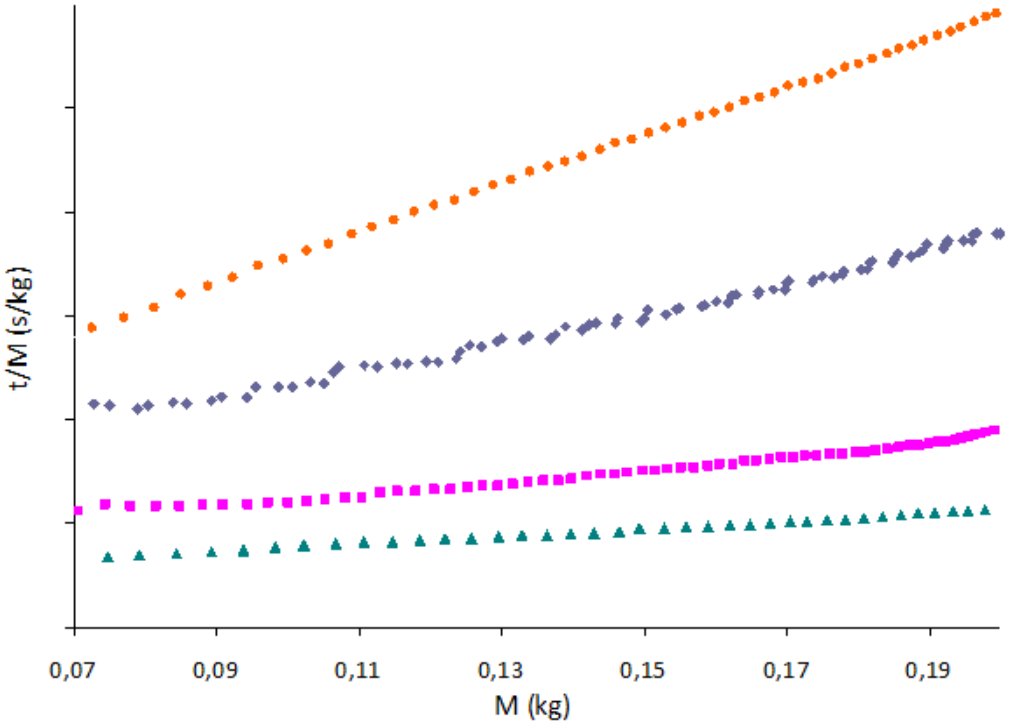


FIGURE 4.3: Courbes de filtration classiques des quatre silices à 4.10^5 Pa : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ●.

D'après la figure 4.3 page 120 l'ordre croissant des résistances spécifiques des silices est le suivant : S3, S2, S1 et S4. Les résistances spécifiques à la filtration calculées pour les quatre silices ainsi que les fractions volumiques en silice des dépôts mesurées en fin d'expérience, sont reportées dans le tableau 4.2 page 121.

	α à 4.10^5 Pa (m/kg)	ϕ_{exp} (-)
S1	2,5.R +/- 4,7%	0,082
S2	1,5.R +/- 6,8%	0,084
S3	0,7.R +/- 6,8%	0,074
S4	3,5.R +/- 4,9 %	0,079

TABLE 4.2: Résistances spécifiques à la filtration des silices proportionnellement à une valeur référence R et fraction volumiques dans les dépôts lors d'une filtration à pression constante de 4.10^5 Pa.

D'une silice à une autre, les résistances spécifiques varient de 30 à 50% quand les fractions volumiques varient de 5 à 10%. Nous constatons que les variations des résistances spécifiques sont décorrélées de celles des fractions volumiques en silice dans les dépôts ; ce n'est pas parce qu'un dépôt à base d'une silice est plus concentré qu'il dispose d'une résistance spécifique à la filtration plus élevée. Les deux caractéristiques de résistance spécifique et de fraction volumique en silice semblent être contrôlées par les échelles locales différentes dans les silices. Notons enfin que les fraction volumiques en filtration sont du même ordre de celles mesurées en compression osmotique avec ajustement de sels pour une pression du même ordre de grandeur mais mise en œuvre différemment.

2.2 Influence de la pression de filtration sur la résistance spécifique

L'effet de la pression sur la résistance spécifique des silices a été étudié sur une gamme de pressions allant de 4.10^5 à 7.10^5 Pa. La figure 4.4 page 122 présente l'évolution de la résistance spécifique en fonction de la pression de filtration. Du fait des faibles variations des résistances spécifiques (même ordre de grandeur), une représentation linaire est retenue.

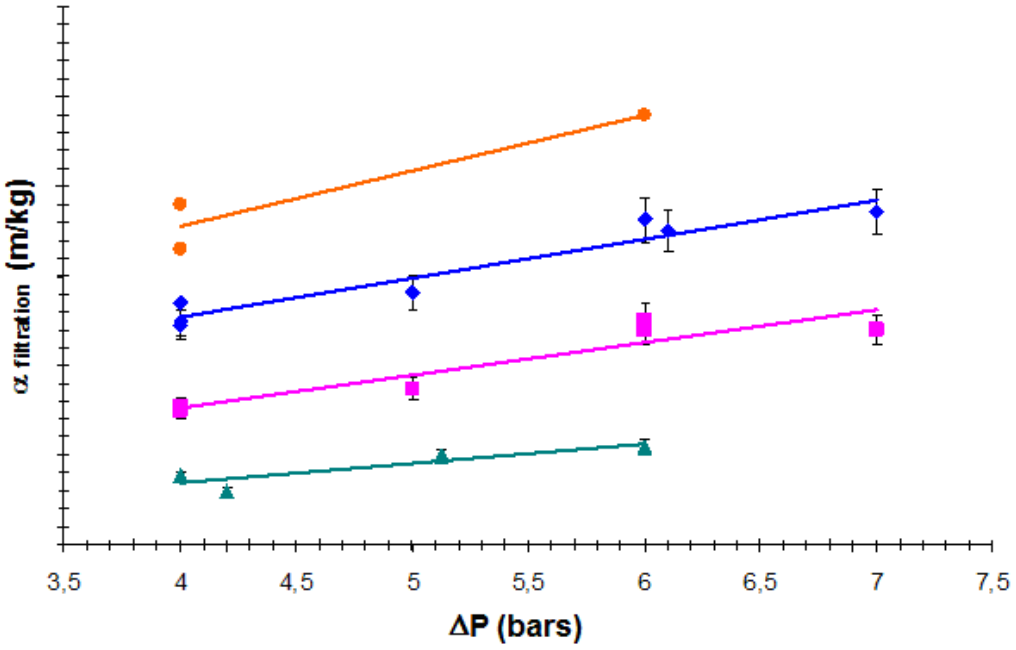


FIGURE 4.4: Évolution de la résistance spécifique en fonction de la pression de filtration appliquée : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ●.

Les différences de résistance spécifique à la filtration entre les quatre silices se maintiennent lorsque l'on augmente la pression de filtration. Les résistances spécifiques des quatre silices augmentent avec la pression de filtration. En moyenne, une augmentation de la pression d'un facteur 2 entraîne une augmentation de la résistance spécifique à la filtration d'un facteur 1,5.

La concentration des dépôts formés est également un critère important pour définir les performances d'une expérience de filtration. En fait, c'est de la combinaison de la résistance spécifique et de la concentration en silice des dépôts que découle les performances globales de la filtration. La figure 4.5 page 123 présente l'évolution de la résistance spécifique en fonction de la fraction volumique en silice.

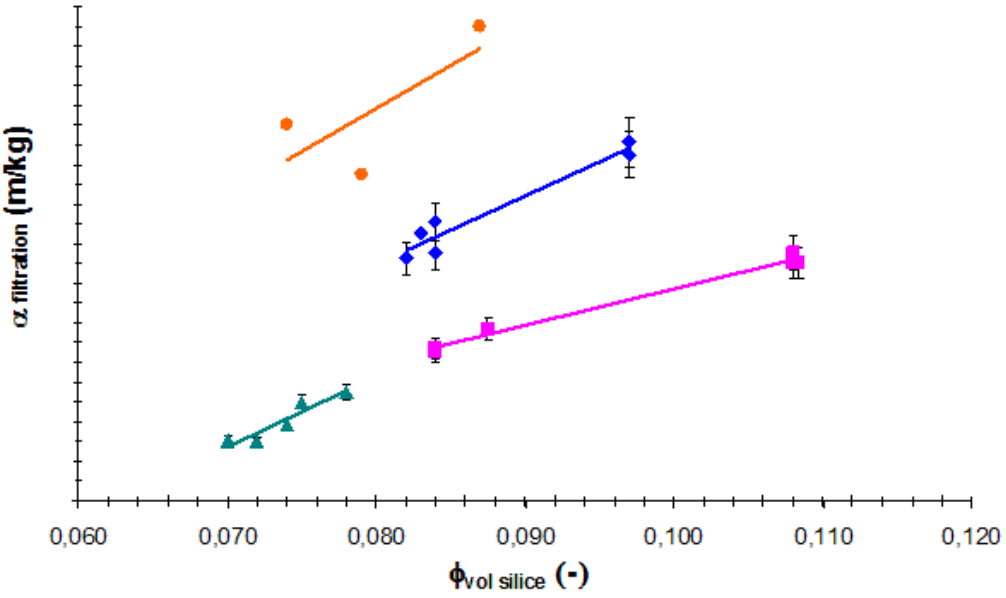


FIGURE 4.5: Évolution de la résistance spécifique avec la fraction volumique : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ●.

Les lois d'évolution de la résistance spécifique à la filtration suivant la fraction volumique diffèrent d'une silice à une autre. Certaines silices se concentrent plus "facilement" sous l'effet de la pression (S2) comparées à d'autres (S3). Les liaisons qui maintiennent ensemble les objets (particules, agrégats ou agglomérats de silice) résistent différemment à la pression selon les silices. De plus, à une pression de filtration donnée, les fractions volumiques ne sont pas les mêmes entre les silices.

En compression osmotique, nous avons démontré que les fractions volumiques auxquelles apparaissent les seuils de percolation indiquent l'empilement des agglomérats de silice. Il est intéressant de noter que les fractions volumiques atteintes en filtration sont du même ordre de grandeur que celles des seuils de percolation des silices. Il est clair que la filtration s'opère dans un empilement d'agglomérats qui forment un réseau continu. Plus loin encore, ce résultat indique qu'en caractérisant une silice par compression osmotique et en définissant son seuil de percolation, nous serions en mesure d'anticiper la fraction volumique en silice dans le dépôt de filtration.

Selon la représentation précédente, la filtration s'opère dans un réseau continu d'agglomérats. Théoriquement, la résistance spécifique à la filtration serait donc dictée par les objets sub-agglomérats en l'occurrence les agrégats. Comme nous avons caractérisé localement l'échelle des agrégats, il est intéressant de rapprocher les différences de résistances spécifiques entre les silices aux variations à l'échelle des agrégats. La comparaison est particu-

lièrement intéressante puisque nous observons que l'ordre de grandeur de la résistance spécifique d'une silice diminue à mesure que la dimension maximale des agrégats qu'elle contient augmente. Cette relation indique que la résistance spécifique serait contrôlée par l'échelle des agrégats ; plus un dépôt contiendrait des agrégats de grande dimension plus il serait perméable. Par conséquent, après une caractérisation locale des agrégats contenus dans une silice, nous pourrions évaluer un ordre de la résistance spécifique à la filtration qu'elle aurait.

2.3 Influence du cisaillement des dispersions de silice

En amont des filtre-presses, les dispersions de silice peuvent subir un cisaillement de nature à affecter l'organisation des agglomérats. L'effet d'un cisaillement a donc été étudié en filtration et reproduit selon le protocole décrit en section 1.3 page 52.

Le tableau 4.3 page 124 contient les résultats de filtration pour une silice S1, avant et après cisaillement. La silice S1 ici utilisée est différente de celle de référence (lot différent) ; c'est pourquoi la résistance spécifique pour la silice S1 de ce second lot est différente de celle discutée précédemment. Nous discutons les effets du cisaillement sur ce second lot de S1.

	α (m/kg)	ϕ_{exp} (-)
S1	1,7.R	0,070
S1 cisaillée	7,7.R	0,085

TABLE 4.3: Résistances spécifiques proportionnellement à une valeur référence R à pression constante de 4.10^5 Pa et fractions volumiques de la silice S1, avant et après cisaillement.

Après cisaillement, la résistance spécifique à la filtration et la fraction volumique finale en silice augmentent. Comme nous l'avions mentionné, le cisaillement affecte par action mécanique l'organisation locale dans une dispersion. D'après ces résultats et à l'appui du schéma reliant les performances globales de la filtration aux échelles caractéristiques dans les dépôts, nous sommes en mesure d'avancer des précisions sur les actions du cisaillement. D'une part, il réduit la taille des agglomérats (fragmentation) ce qui augmente la fraction volumique du seuil de percolation d'une silice et par conséquence augmente la fraction volumique expérimentale (empilement de petits fragments). D'autre part, il affecterait la dimension caractéristique des agrégats, nous l'avions d'ailleurs montré au chapitre 3 puisque nous observons que la résistance spécifique mesurée augmente après cisaillement.

3 Modélisation de la perméabilité

Après l'étude des propriétés locales des silices et des performances en filtration, il serait intéressant de définir un modèle permettant de les corréler.

3.1 Échelles locales caractéristiques

Les modèles de filtration présentés en section 3.3 page 22 font tous intervenir en plus de la porosité du dépôt ou de la fraction volumique en solide, des caractéristiques géométriques ou dimensionnelles comme un diamètre de sphères ou de pores. Nous avons identifié à la caractérisation locale des silices, présentée dans le chapitre 3, trois échelles caractéristiques dans l'organisation structurelle d'une silice : les particules primaires, les agrégats (limites de Kratky et de Porod) et les agglomérats. Nous souhaitons dans cette partie déterminer quelle est la plus déterminante pour la perméabilité des dépôts.

Les particules élémentaires sont consolidées dans les agrégats (agrégats denses), cette échelle est à écarter d'autant que la résistance spécifique à la filtration de particules élémentaires isolées serait un ordre de grandeur plus élevée que celles que l'on mesure expérimentalement (10.R m/kg au lieu de R m/kg). Par ailleurs, nous avons démontré que lorsque la fraction volumique d'un dépôt atteint celle du seuil de percolation défini en compression osmotique, les agglomérats se connectent et forment un réseau continu. En fait, la filtration s'établit à travers un réseau connecté d'agglomérats. L'échelle caractéristique à mettre en relation avec les résultats de filtration est donc comprise entre les particules élémentaires et les agglomérats et de ce fait à rapprocher de l'échelle des agrégats. D'ailleurs nous avons précédemment montré que la résistance spécifique à la filtration était corrélée à l'échelle des agrégats.

La plupart des modèles font l'hypothèse d'un empilement d'objets denses et monodisperses. Or d'après les conclusions du chapitre 3, les agrégats sont des sphéroïdes plutôt denses. Dans ce même chapitre, nous avons démontré que l'empilement dans les dépôts est semblable à un empilement de sphères dures. Munis de ces informations, il apparaît raisonnable de représenter les réseaux connectés d'agglomérats dans les dépôts de filtration comme des réseaux connectés d'agrégats assimilables à des sphères. Nous pouvons donc envisager l'utilisation des modèles de filtration présentés dans le chapitre 1 pour modéliser les résistances spécifiques des silices.

Dans un premier temps, à partir des données expérimentales de filtration, il est possible à partir du modèle de Brinkman de déterminer la taille des sphères équivalentes qui auraient la même résistance spécifique que le dépôt. Ce choix est justifié par l'ordre de grandeur des fractions volumiques

moyennes (7 à 10%) ou des porosités (90 à 93%). Le diamètre des sphères équivalentes des objets filtrés est déterminé à partir des données de filtration selon l'équation du modèle de Brinkman ci-dessous :

$$d_{Brinkman} = \sqrt{\frac{18}{(1-\epsilon).\rho_s.\alpha\left[\frac{1}{(1-\epsilon)} + \frac{3}{4}.\left(1-\left(\frac{8}{1-\epsilon}-3\right)^{1/2}\right)\right]}} \tag{4.5}$$

La porosité et la résistance spécifique sont les données issues des expériences de filtration à 4.10^5 Pa. Nous avons comparé les diamètres des sphères équivalentes calculés à partir des données de filtration aux diamètres maximums des agrégats de silice dans les dépôts déterminés par SAXS (cf. Chapitre 3). Dans le tableau 4.4 page 126, sont reportés les diamètres de Brinkman calculés à partir de l'équation 4.5 ainsi que les diamètres maximums des agrégats déterminés par SAXS.

Silices	$d_{max-agregat}$ (nm)	$d_{Brinkman}$ (nm)
S1	82	84
S2	125	107
S3	175	158
S4	59	66

TABLE 4.4: Diamètres maximums des agrégats déterminés par SAXS et diamètre de Brinkman calculé à partir de l'équation 4.5.

Nous notons que le diamètre calculé selon l'hypothèse d'un dépôt constitué de sphères dures monodisperses est proche du diamètre maximum des agrégats dans les dépôts de silice. Pour les silices S1 et S4, la diamètre des sphères équivalentes surévalue le diamètre maximum des agrégats mesuré de 2% à 12%. Pour les silices S2 et S3, les sphères équivalentes sont de plus faible diamètre que les diamètres maximums d'agrégats mesurée et ce de 10 à 14%. En résumé, les deux diamètres sont du même ordre de grandeur et les écarts sont compris entre 2% et 16%. Arrêtons nous à présent sur ce résultat. Nous avions corrélé l'ordre de grandeur de la résistance spécifique expérimentale au diamètre maximum des agrégats mesuré. Nous sommes maintenant en mesure d'indiquer que la relation est même quantitative. En plus, nous validons la représentation des agrégats, sphéroides plutôt denses comme simplement des sphères dense. Comme nous l'avions suggéré à l'exploitation des résultats de filtration, il apparaît clair que c'est l'échelle des agrégats qui détermine la résistance spécifique à la filtration des silices. Une représentation simplifiée des dépôts de silice consiste alors à les schématiser comme des réseaux d'agrégats sphériques de dimension proche de diamètre maximum d'agrégat déterminée déterminée par SAXS.

3.2 Modélisation de la perméabilité par un modèle de Brinkman

Avec l'image simplifiée que l'on vient de donner de la relation entre les propriétés locales des dépôts et leur résistance spécifique à la filtration, nous souhaitons explorer la validité du modèle de Brinkman sur l'ensemble de nos résultats. Pour cela, nous faisons l'hypothèse que le diamètre moyen des objets filtrés est le diamètre maximal des agrégats déterminé en SAXS. Il a été démontré dans le chapitre 3 que les fractions volumiques en agrégats jusqu'à l'échelle limite de 628 nm caractérisée sont similaires aux fractions volumiques totales en silice dans les dépôts. Compte tenu de ce résultat, nous avons choisi de représenter les résultats discutés par la suite en prenant en compte la fraction volumique en silice mesurée expérimentalement dans les dépôts.

Pour comparer les données expérimentales au modèle, nous utilisons la notion de perméabilité adimensionnelle qui prend en compte la résistance spécifique à la filtration et la dimension des agrégats. La perméabilité s'exprime en fonction de la résistance spécifique comme suit :

$$K = \frac{1}{\alpha.\rho_p.\phi} \tag{4.6}$$

α : résistance spécifique expérimentale (m/kg) ;
ρ_p : masse volumique des particules de silice (kg/m^3) ;
ϕ : fraction volumique expérimentale en silice dans les dépôts (-).

La perméabilité adimensionnelle revient à diviser la perméabilité expérimentale par la dimension maximale des agrégats ($d^2_{max-agregat}$) reportée dans le tableau 4.4 page 126.

Nous avons représenté les perméabilités adimensionnalisées des silices et les valeurs calculées de la perméabilité selon le modèle de Brinkman sur la figure 4.6 page 128.

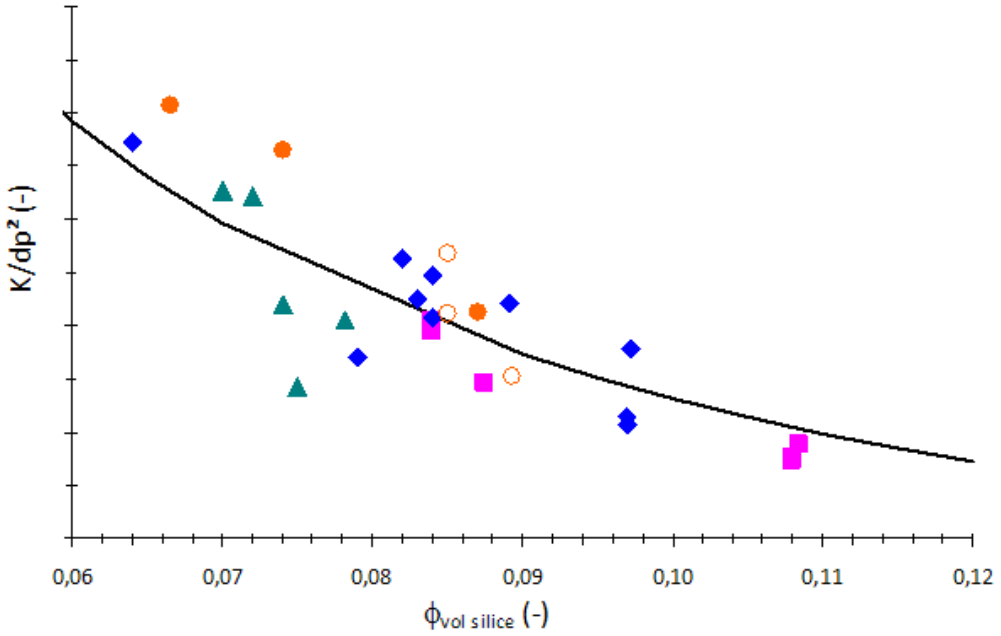


FIGURE 4.6: Évolution de la perméabilité adimensionnelle K/d_p^2 en fonction de la fraction volumique en silice ϕ. S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ●, S4 lot 2 ○, - modèle de Brinkman.

Dans cette représentation nous constatons un bon accord entre les points expérimentaux des silices S1 (deux lots testés ♦), S2 (■) et ceux du lot 2 de S4 (○) et les valeurs prédites par le modèle de Brinkman. Par contre, les perméabilités expérimentales du lot 1 de S4 sont plus élevées que celles prédites par le modèle de Brinkman (40% environ). Enfin, la silice S3 a un comportement singulier avec des perméabilités correctement décrites par le modèle de Brinkman pour des dépôts formés à 4.10^5 Pa mais plus faibles pour les dépôts formés à pressions plus élevées (5.10^5 Pa et 6.10^5 Pa).

La prédiction selon un modèle de type Brinkman est satisfaisante pour les silices S1, S2 et le lot 2 de la silice S4. Pour les deux lots de la silice S4 nous devrions observer la même adéquation avec le modèle. La concentration en sels théorique dans une dispersion est la seule donnée théorique utilisée pour calculer la fraction volumique en silice. Or nous utilisons pour les deux deux lots de S4 la même valeur théorique. Les écarts de comportement indiqueraient que ces deux lots ne sont pas à la même concentration en sels ce qui modifierait les fractions volumiques en silice prises en compte. D'après les résultats expérimentaux, il semblerait que le lot 1 de la silice S4 contienne moins de sels que la valeur théorique prise en compte dans le calcul de la fraction volumique. Expérimentalement, nous avons vérifié cette hypothèse par mesure de la conductivité dans les filtrats des deux lots de S4. Nous obtenons une conductivité de 35 mS/cm dans le lot 1 et de 37 mS/cm dans le lot 2, ce qui confirme l'hypothèse avancée.

Les points expérimentaux du premier lot de la silice S4 sont donc à décaler vers les plus faibles fractions volumiques sur la figure 4.6 page 128, et se rapprochent finalement de la description selon un modèle de type Brinkman.

Enfin, la silice S3 est la seule silice dont les perméabilités en filtration sont sous-évaluées par le modèle de Brinkman. Dans la partie suivante, nous présentons les hypothèses susceptibles d'expliquer les écarts entre le modèle et les perméabilités expérimentales. L'exemple de la silice S3 est ensuite discuté.

3.3 Écarts au modèle de Brinkman

Le modèle de Brinkman présente de nombreuses hypothèses comme la prise en compte de particules sphériques, denses et monodisperses qui forment un dépôt homogène. La sphéricité et la densité des agrégats ont été discutées dans le chapitre 3 et nous avons pu conclure que les agrégats avaient une forme proche de la sphère mais également qu'ils pouvaient être assimilés à des objets plutôt denses. Cependant, il a parfois été observé une polydispersité de ces agrégats et par ailleurs des hétérogénéités caractérisant des régions denses dans les dépôts (exemple dépôt de filtration à 6.10^5 Pa de S1 et de S4). Ces deux observations nous amènent à formuler deux hypothèses pouvant expliquer les écarts au modèle de Brinkman :

- La présence d'hétérogénéités dans un dépôt, indique la formation de régions denses qui proviennent de l'effondrement local de la structure interne des agglomérats. Il est difficile de modéliser ces régions denses dispersées dans le dépôt. Une méthode consiste à les représenter comme une fraction homogène et plus dense du dépôt. La formation de régions denses pourrait alors être représentée comme la formation d'une couche dense dans le dépôt qui diminuerait la perméabilité.

- Nous avons détecté la présence de fines particules de quelques dizaines de nanomètres dans les surnageants des silices par DLS (cf. chapitre 2 section 1.1.3). Ces fines particules pourraient être dans le cas des dispersions étudiées, des agrégats non inclus dans les agglomérats ou des agglomérats de faible dimension. Les fines particules dans une silice, si elles sont suffisamment petites comparées à la dimension des objets filtrés, pourraient être transportées à travers les pores durant la filtration, entrainées par le fluide. La migration de ces objets isolés de plus petite dimension que la taille des pores, pourrait induire un blocage progressif des pores du réseau d'agrégats, ce qui diminuerait la perméabilité moyenne du dépôt.

Nous allons discuter ces deux hypothèses avec les informations disponibles pour la silice pour laquelle les perméabilités expérimentales sont les

plus écartées du modèle de Brinkman.

Il est possible d'évaluer la fraction de l'épaisseur du dépôt qu'il faudrait effondrer pour expliquer l'écart de la perméabilité expérimentale par rapport au modèle de Brinkman. Pour cela, nous prenons l'hypothèse de deux résistances en série. Nous supposons que le dépôt est composé d'une couche dense à une fraction volumique arbitrairement fixée à 20% (le double des fractions volumiques moyennes expérimentales) et du reste de l'épaisseur du dépôt à la fraction volumique expérimentale, dont les résistances s'additionnent. Nous pouvons déterminer selon l'équation ci-dessous l'épaisseur du dépôt à effondrer :

$$\frac{e_{tot}}{K_{tot}} = \frac{e_{dense}}{K_{dense}} + \frac{e_{Brinkman}}{K_{Brinkman}} \tag{4.7}$$

avec :
e_{tot} : épaisseur totale du dépôt=100% ; e_{dense} : épaisseur de la couche denses (%) ; $e_{Brinkman}$: épaisseur du reste du dépôt=$100 - e_{dense}$ (%) ;
K_{tot} : perméabilité expérimentale (m^2) ;
K_{dense} : perméabilité de la couche dense (m^2) ;
$K_{Brinkman}$: perméabilité selon le modèle de Brinkman avec les caractéristiques locales du dépôt (m^2).

Dans le cas de la silice S3, les résultats expérimentaux de filtration à pression constante de 6.10^5 Pa de cette silice, conduisent à la formation d'un dépôt qui contient une fraction volumique de 8%. L'équation 4.7, nous indique qu'il faudrait effondrer 19% de l'épaisseur totale du dépôt jusqu'à une fraction volumique de 20% pour retrouver sa perméabilité expérimentale. Nous avons alors procédé à la mesure de la fraction volumique à différentes hauteurs du dépôt pour le valider. Seulement, les fractions volumiques dans un dépôt varient au maximum de 2% dans les conditions les plus défavorables (prélèvement près et loin du média filtrant). Il est donc impossible d'obtenir une fraction volumique excédant 10% dans les tranches de dépôt de la silice S3. De ce fait, il est difficile d'envisager la formation d'une couche à une fraction volumique de 20% représentant 19% de l'épaisseur totale.

La seconde hypothèse qui expliquerait la faible perméabilité de la silice S3 par rapport à celle déterminée par un modèle de Brinkman, repose sur l'existence d'agrégats ou d'agglomérats isolés dans la dispersion initiale, qui sous l'effet de la pression migreraient dans le dépôt induisant un blocage progressif des pores du réseau d'agrégats. Nous avons mesuré les plus fines particules dans les surnageants des dispersions de silice pour la silice S3 (cf. chapitre 2 section 1.1.3). La détection d'agrégats ou d'agglomérats de faible dimension et isolés dans la silice S3 nous donne un indicateur de la présence de fines particules qui peuvent potentiellement migrer à

travers le dépôt. Selon ce critère, la silice S3 est dans la situation la plus défavorable avec des fines particules pouvant migrer dans le dépôt. Cet résultat explique que la perméabilité expérimentale perturbée par la migration de fines soit plus faible que celle prédite par le modèle de Brinkman.

L'hypothèse de migration de fines particules à travers le dépôt, bloquant progressivement des pores et diminuant ainsi la perméabilité, est la plus raisonnable pour expliquer les écarts de comportement de la silice S3 par rapport au modèle de Brinkman. Cette explication avancée a été rapidement testée expérimentalement en filtrant une dispersion de S3 contenant moins de fines particules. Pour cela, la dispersion est sédimentée et une fraction du surnageant est éliminée. La résistance spécifique à la filtration est alors plus faible ($\alpha = 0{,}8.R$ m/kg contre $\alpha = 1{,}1.R$ m/kg) et la perméabilité du dépôt de S3 se rapproche du comportement décrit par le modèle de Brinkman (sur la figure 4.6 page 128, le point de S3 à $K/d_p^2 = 0{,}21$ et $\phi = 0{,}078$ devient $K/d_p^2 = 0{,}30$ et $\phi = 0{,}076$).

4 Leviers

La corrélation entre les propriétés locales des silices et les performances macroscopiques a été établie et corroborée par le modèle de Brinkman. Finalement, à l'issu de ce travail, quelles sont les pistes envisageables pour améliorer la filtrabilité ? La piste principale envisagée dans le cadre de ce travail consiste à augmenter la vitesse de filtration et donc diminuer la résistance spécifique à la filtration sans diminuer la concentration des dépôts.

4.1 Floculation des dispersions de silice

Pour diminuer la résistance spécifique à la filtration, on peut filtrer des objets de plus grande taille qui peuvent être obtenus par floculation des dispersions de silice à l'aide d'un polymère floculant (protocole en section 1.2 page 52). Le floculant "agglomère" des agglomérats dont la taille augmente. Les courbes de filtration obtenues à partir d'une dispersion S1 et d'une dispersion S1 floculée sont représentées sur la figure 4.7 page 132.

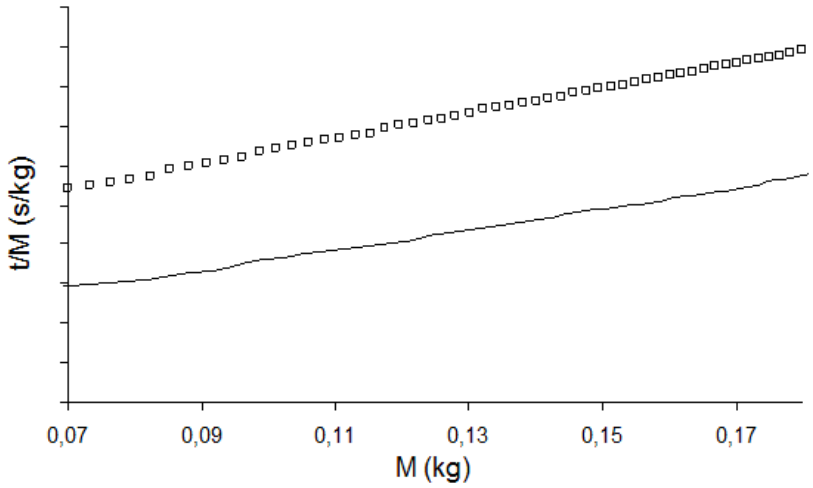


FIGURE 4.7: Courbes de filtration classiques de S1 □ et S1 floculée -.

Les résistances spécifiques calculées à partir des courbes de filtration et les fractions volumiques sont reportées dans le tableau 4.5 page 132.

	α (m/kg)	ϕ_{exp} (-)
S1	1,7.R	0,07
S1 floculée	1,2.R	0,07

TABLE 4.5: Résistances spécifiques à la filtration proportionnellement à une valeur référence R à pression constante de 4.10^5 Pa et fractions volumiques de la silice S1, avant et après floculation.

La résistance spécifique du dépôt diminue de 20% lorsque la dispersion a été floculée (bien supérieure à l'incertitue de 4,7%) et la fraction volumique reste constante. Généralement, la floculation conduit à la diminution de la résistance spécifique selon les silices de 10 à 20% pour les mêms fractions volumiques en silice.

L'impact à l'échelle locale de la diminution de la résistance spécifique d'une silice après floculation a été étudiée par SAXS. Les spectres de diffusion en représentation de Kratky de la dispersion S1 avec et sans floculation sont représentés sur la figure 4.8 page 133.

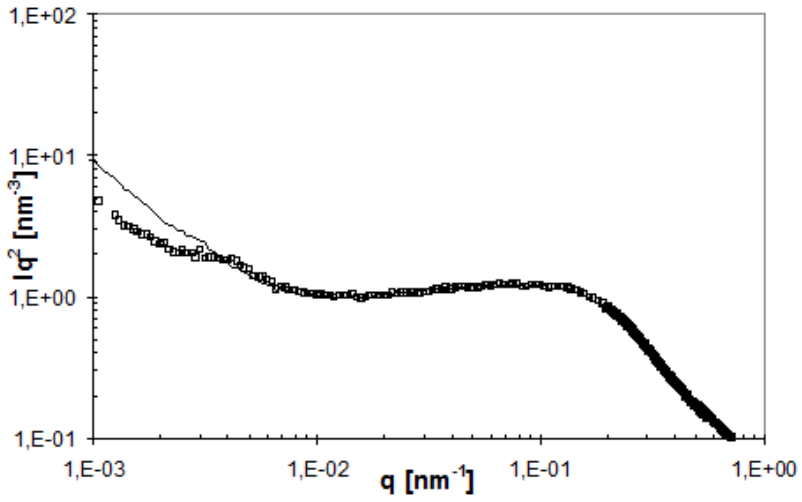


FIGURE 4.8: Spectres SAXS de S1 □; S1 floculée -.

Les spectres de la dispersion avant et après floculation sont identiques hormis sur une gamme de vecteurs de diffusion ($10^{-3} < q < 2{,}5.10^{-3}$ nm^{-1}) mais qui en termes d'échelles, représente une fluctuation des objets de diamètres compris entre 2500 et 6200 nanomètres. Les phénomènes de floculation interviennent donc à l'échelle des agglomérats.

La floculation constitue la voie classique d'amélioration de la filtrabilité des silices. Cependant elle présente quelques limitations. La floculation, par son mode d'action, n'affecte pas l'échelle des agrégats à laquelle est corrélée la filtrabilité des silices. Elle ne permet pas non plus d'agir efficacement et durablement sur la filtrabilité des silices car les flocs sont par principe sensibles à l'application de contraintes. Ils peuvent être détruits par un cisaillement, réduisant ou l'annulation l'effet de la floculation, par définition déjà limitée.

4.2 Modification des dispersions de silice par dilution

Une deuxième piste d'amélioration des étapes de filtration et de lavage consisterait à augmenter le taux de chargement ou la concentration en silice des dépôts permettant de produire plus de silice en une étape de procédé sans bien sûr trop dégrader la vitesse de filtration. Nous avons vu qu'il est difficile d'augmenter la concentration en silice des dépôts au-delà du seuil d'un percolation où il existe un réseau continu mécaniquement solide.

Pourtant, un accroissement significatif de la fraction volumique au-delà des seuils de percolation (jusqu'à 30%), a été observé lorsque la composition ionique des silices diminue pendant la compression. Serait-il possible d'obtenir des résultats similaires en filtration en éliminant les sels avant

l'étape de filtration ?

Nous avons tenté ici de reproduire un tel effet en procédant à l'élimination d'une grande partie des sels avant l'étape de filtration. Elle consiste à diluer les dispersions de silice d'un facteur dix pour réduire la concentration en sels jusqu'à un rapport massique de 1%, c'est-à-dire une concentration équivalente à celle obtenue en compression osmotique sans ajustement de la composition ionique.

Le temps de contact dans la mise à l'équilibre des expériences de compression osmotique peut être un paramètre de l'affaiblissement des structures. Pour étudier son influence, la dispersion de silice est mise en contact avec l'eau de dilution pendant un temps variable. Deux temps de dilution (un jour et une semaine) ont été testés dans la présente étude. La dispersion diluée subit par la suite une sédimentation puis le surnageant est récupéré pour revenir à la concentration initiale en silice de la dispersion.

L'étude a été réalisée sur le second lot de la silice S1. Le tableau 4.6 page 134 contient les résistances spécifiques et les fractions volumiques en silice de dépôts de S1 formés à partir de la dispersion initiale et d'une dispersion dont la composition ionique a été modifiée par dilution. Les deux dispersions ont une fraction volumique en silice équivalente. Les résultats obtenus par deux temps de dilution d'un jour et d'une semaine ont été comparés.

	α (m/kg)	ϕ_{exp} (-)
S1	1,8.R	0,089
S1 (prélavée 1 jour)	0,9.R	0,094
S1 (prélavée 1 semaine)	1,0.R	0,091

TABLE 4.6: Résistances spécifiques à la filtration proportionnellement à une valeur référence R pour une pression constante de 4.10^5 Pa et fractions volumiques de dépôts de la silice S1, formés à partir de la dispersion initiale et d'une dispersion dont la composition ionique a été modifiée par dilution avec deux temps de contact.

La résistance spécifique de S1 diminue de 50% (de 1,8.R m/kg à 0,9.R m/kg) après dilution et un temps de contact d'un jour. La fraction volumique en silice augmente de 5% (de 8,9% à 9,4%). Une augmentation du temps de contact à une semaine entraine une diminution de la résistance spécifique de la silice S1 de 44% par rapport au dépôt initial (de 1,8.R m/kg à 1,0.R m/kg) et une augmentation de la fraction volumique en silice de 2% (de 8,9% à 9,1%). Nous voyons bien que la résistance spécifique à la filtration diminue dans le cas où l'on filtre des dispersions pré-diluées mais

le temps de contact semble avoir aucun effet.

Par contre, nous n'obtenons pas d'accroissement significatif de la fraction volumique en silice dans le dépôt comme nous l'avons observé en compression. En compression osmotique, la diminution de la composition ionique des silices provoque un affaiblissement des structures des agglomérats et induit une augmentation de la fraction volumique ; on constitue des dépôts plus denses et la résistance spécifique équivalente devrait augmenter considérablement. L'alternative a consisté à tenter d'évaluer la perméabilité au cours d'une expérience de compression osmotique. Pour cela, nous réalisons un suivi de la cinétique de transfert de l'eau et des sels de la dispersion vers le bain de PEG durant une compression osmotique. Cette manipulation a présenté plusieurs difficultés. Les faibles volumes échangés ainsi que la variabilité de la cinétique du transfert avant l'équilibre d'une expérience induisent des difficultés pour définir des valeurs précises. Toutefois, nous mesurons une perméabilité des dépôts de compression osmotique systématiquement plus élevée de plusieurs ordres de grandeur que celle des dépôts de filtration avant dilution.

L'explication de l'effet observé repose ici peut-être sur la conduite du prélavage ; le surnageant est enlevé pour ajuster la dispersion à sa concentration initiale en silice. S'il existe des fines particules suspendues dans le surnageant, elles seraient alors éliminées avec le surnageant. Nous estimons la taille des fines particules qui resteraient suspendues dans le surnageant à l'aide des vitesses de sédimentation des dispersions (déterminées en section 1.1.3 page 48). Dans les essais réalisés, le temps de décantation est d'une journée donc les objets d'un diamètre inférieur ou égal à 400 à 600 nanomètres sont éliminés pendant le protocole de dilution.

La diminution de la résistance spécifique à la filtration pourrait se corréler à l'élimination de ces fines particules de la dispersion. Nous l'avons vérifié par des expériences de filtration menées sur des silices auxquelles une partie du surnageant est enlevée (sans dilution ni temps de contact). Nous cherchons à vérifier que la proportion de fines particules est suffisante pour contrôler la résistance spécifique. Les expériences de filtration de dispersions après élimination d'une fraction du surnageant devraient indiquer une résistance spécifique plus faible.
Le tableau 4.7 page 136 présente les paramètres de filtration déterminés lorsqu'une partie du surnageant est éliminée.

	α (m/kg)	ϕ_{exp} (-)
S1	1,8.R	0,089
S1 (prélavée 1 jour)	0,9.R	0,094
S1 (prélavée 1 semaine)	1,0.R	0,091
S1 - 25% de surnageant (2)	1,3.R	0,094

TABLE 4.7: Résistances spécifiques à la filtration proportionnellement à une valeur référence R à pression constante de 4.10^5 Pa et fractions volumiques de dépôts de S1, formés à partir de la dispersion initiale et de dispersion dont la composition ionique a été modifiée par dilution et d'une dispersion dont une fraction du surnageant est éliminée.

Nous avons choisi d'éliminer une fraction arbitraire de surnageant de 25% environ du volume total. L'élimination de 25% du volume de surnageant (par sédimentation de la dispersion durant deux heures et prélèvement du surnageant) se traduit bien par une diminution de la résistance spécifique à la filtration mais également une augmentation de la fraction volumique en silice dans le dépôt. La décantation des silices et la suppression d'une partie des fines particules améliorent donc la filtrabilité des silices mais permet aussi d'augmenter la concentration en silice dans les dépôts constitués. C'est sans doute une équation intéressante même si technologiquement ce n'est pas facile à mettre en œuvre du fait des grands volumes traités et du temps de cycle supplémentaire que ça engendrerait.

4.3 Mélange de silices

La dernière piste d'amélioration envisagée repose sur l'usage d'adjuvants de filtration. L'idée repose sur l'introduction de particules de plus grande taille ou anisotropes et rigides pour permettre la formation de dépôts plus perméables. Il s'agit ici d'intervenir à l'échelle de l'empilement des agglomérats dont on a vu qualitativement qu'ils étaient peu denses. L'introduction d'un adjuvant reviendrait à diminuer la concentration en silice des dépôts. Pour éviter cet écueil, nous avons utilisé comme adjuvant de filtration, la silice disposant des meilleures performances en filtration : la silice S3 est à utiliser. Elle peut être utilisée comme adjuvant de filtration pour une autre silice.

Le test a porté sur l'amélioration de la filtrabilité de la silice S4 qui a les performances en filtration les plus faibles. Pour cela, à la silice S4 lot 2 nous ajoutons une fraction de S3 ; cette fraction est fixée arbitrairement à un tiers de S3 dans le mélange des silices. Le tableau 4.8 page 137 regroupe les résistances spécifiques à la filtration ainsi que les fractions volumiques en silice de S3, S4 lot 2 et du mélange des deux.

Silices	α (m/kg)	ϕ_{exp} (-)
S4 lot 2	2,6.R	0,085
S3	0,8.R	0,074
2/3 de S4 lot 2 + 1/3 de S3	1,8.R	0,085

TABLE 4.8: Résistances spécifiques à la filtration proportionnellement à une valeur référence R à pression constante de 4.10^5 Pa et fractions volumiques de S3, S4 et du mélange 1/3-2/3 des deux.

La résistance spécifique à la filtration du mélange de silices S3 et S4 lot 2 est comprise entre celles des deux silices mesurées séparément. La contribution de S3 dans la définition de la résistance spécifique du mélange n'est donc pas linéaire. Cet effet est intéressant car il suffirait d'ajouter une faible proportion de S3 (qui reste à affiner) dans le mélange de silices pour obtenir une résistance spécifique plus faible.

Le deuxième effet intéressant à observer dans le tableau 4.8, est la fraction volumique dans les dépôts. La fraction volumique dans le dépôt formé à partir du mélange de silices est la même que celle mesurée dans le dépôt de S4 lot 2. L'ajout de S3 se traduit par une diminution de la résistance spécifique sans impact sur la fraction volumique en silice des dépôts.

Le mélange de silices a également été étudié à l'échelle locale par SAXS. A partir des données SAXS, nous avons déterminé le diamètre maximum des agrégats de silice du mélange ainsi que la surface spécifique développée. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 4.9 page 137.

Silices	$d_{max-agregat}$ (nm)	S_{SAXS} (m^2/kg)
S4	79	202
S3	170	292
2/3 de S4 + 1/3 de S3	123	240

TABLE 4.9: Diamètre maximum des agrégats de silice et surface spécifique développée par les silices S3 et S4 et du mélange 1/3-2/3 des deux.

D'après les données du tableau 4.9 page 137, la surface spécifique du mélange est augmentée par rapport à la surface spécifique de la silice S4 seule mais reste plus faible que celle de S3 seule. Par ailleurs, le diamètre maximum des agrégats dans le mélange, augmente par rapport à celui dans le dépôt à base de S4, ce qui est en accord avec l'amélioration de la résistance spécifique de S4 après ajout de S3.

La piste qui consiste à mélanger des silices de filtrabilité différentes serait à approfondir. Les propriétés de filtrabilité sont augmentées. Cette étude a été menée en fixant une concentration en adjuvant de 1/3 du volume totale de dispersion à filtrer. Il n'est probablement pas nécessaire d'utiliser une fraction aussi élevée en adjuvant pour diminuer la résistance spécifique. Il serait donc intéressant de poursuivre cette étude en déterminant la fraction optimale de S3, à ajouter à une silice pour en améliorer la filtrabilité ou les propriétés d'application.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié la compression des silices par compression osmotique. Nous avons identifié l'existence de seuils de percolation pour les silices. Nous avons mis en relation les fractions volumiques des seuils de percolation à la dimension et à la densité des agglomérats. Les agglomérats se rapprochent sous l'effet de la compression et s'empilent formant un réseau continu. Ce réseau résiste à la pression lorsque la composition ionique des silices reste constante durant la compression. La modification de la composition ionique des silices durant une compression osmotique a permis de mettre en évidence un affaiblissement de la structure des agglomérats. Lorsque la force ionique des silices diminue, les liaisons qui maintiennent la structure dans les agglomérats s'affaiblissent ; la taille des agglomérats tend à diminuer et leur densité à augmenter. Nous avons montré que cette situation est favorable à l'augmentation significative de la fraction volumique.

Les performances en filtration des silices ont été évaluées. Les propriétés macroscopiques de filtration ont été discutées en tenant compte des propriétés locales des silices, déterminées au chapitre 3. Les différences de résistance spécifique macroscopiques entre les quatre silices se corrèlent à l'échelle locale des agrégats. Nous avons également établi une relation entre la fraction volumique dans les dépôts de filtration et la fraction volumique du seuil de percolation des silices.

L'étude de la filtrabilité des silices est poursuivie en définissant un modèle de perméabilité susceptible de décrire les performances macroscopiques de filtration à l'aide des propriétés locales des dépôts. Le modèle retenu est celui de Brinkman ; il décrit de façon satisfaisante le comportement en filtration des silices, à l'exception de la silice S3. Pour cette dernière, l'écart de la perméabilité expérimentale par rapport à celle déterminée selon le modèle de Brinkman, a été expliqué par la présence d'agrégats ou d'agglomérats isolés dans le dépôt. Comme ils ont des dimensions bien plus faibles que celles des pores, ils sont susceptibles de migrer à travers le dépôt

et bloquer progressivement des pores.

Enfin, quelques pistes de réflexion pour améliorer la filtrabilité des silices ont été proposées et discutées. L'effet d'une floculation a été étudié. On observe comme attendu une diminution de la résistance spécifique à la filtration, et ce de 10 à 20 % selon la silice. Toutefois, la floculation ne permet pas d'agir efficacement et durablement sur la filtrabilité des silices, les flocs formés étant sensibles et pouvant être altérés par l'application d'une contrainte. Une deuxième piste concerne la décantation des silices et l'élimination d'une fraction des fines particules avant la filtration. L'élimination partielle de cette population, permet de réduire la résistance spécifique des silices de 40 à 50%. La décantation des silices est une voie d'étude à privilégier dans la recherche de pistes d'amélioration de la filtrabilité des silices. La dernière piste d'amélioration envisagée concerne l'usage de silices aux faibles résistances spécifiques comme adjuvant de filtration. Pour la silice S4, l'ajout de S3 a permis de diminuer la résistance spécifique à la filtration de 40% en conservant la même fraction volumique en silice. Cependant, des propriétés d'application de la silice, telle que la surface spécifique développée ou la taille moyenne des agrégats sont modifiées dans le sens des propriétés de la silice S3.

Dans ce travail nous avons proposé et étudié les pistes d'amélioration de la filtration après la synthèse des silices. Nous avons corrélé les comportements en compression des silice à leurs échelles et à leurs organisations locales. Plus précisément, nous avons mis en évidence que les propriétés de filtrabilité des silices sont contrôlées par l'échelle des agrégats et le seuil de percolation des silices qui est lui-même fixé par la dimension et la densité des agglomérats. Nous pouvons à la suite de ces conclusions proposer une description générique de la filtration des silices selon leurs propriétés locales. Nous proposons le schéma de la figure 4.9 page 140 qui met en relation les performances globales de la filtration, définies par la résistance spécifique et la fraction volumique, et les propriétés locales des dépôts, définies par la dimension des agrégats, la dimension et la densité des agglomérats.

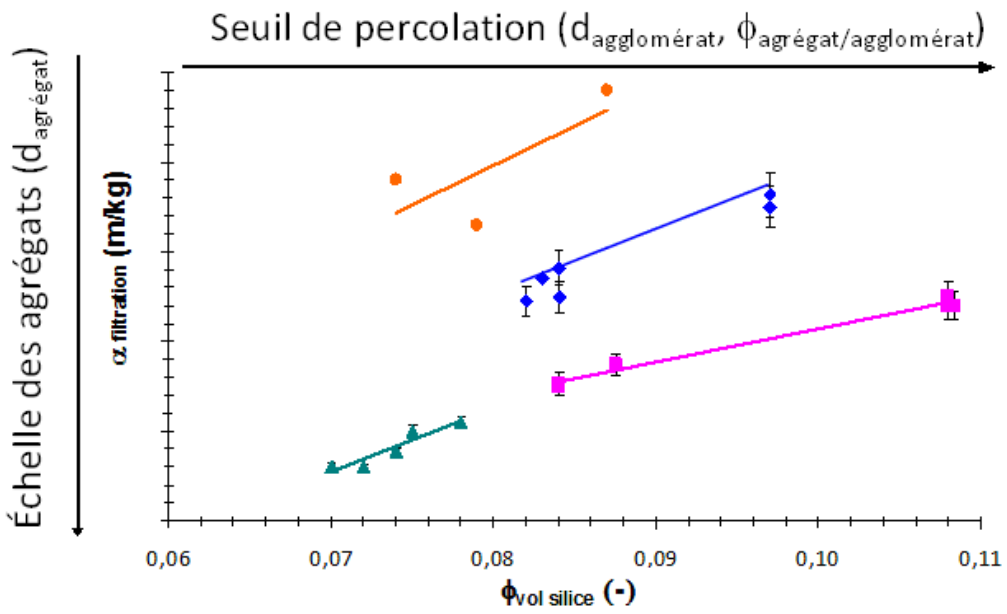


FIGURE 4.9: Relation entre l'évolution de la résistance spécifique avec la fraction volumique et les échelles locales caractéristiques du dépôt.

Ainsi, en mesurant la taille des agrégats dans une dispersion de silice et en réalisant une expérience de compression osmotique, à l'aide de la figure 4.9 page 140, il est possible d'anticiper ses performances globales par rapport aux autres silices. Cette indication des performances en filtration d'une silice permettrait de suggérer des pistes d'amélioration de la synthèse des silices. Le schéma de la figure 4.9 page 140 présente donc un intérêt particulier comme outil d'aide à la conception de nouvelles silices aux propriétés finales conservées et à la filtrabilité améliorée.

Approche phénoménologique du lavage des dépôts de silice

5

Il en est des lois comme des digues, la brèche d'un seul endroit y rend tout le reste presque inutile.

Anonyme

L'étape de lavage permet de récupérer la silice exempte de sels. Physiquement, l'eau introduite va remplacer le liquide interstitiel contenu dans les pores du dépôt. La technique de lavage choisie et la théorie associée sont présentées dans ce chapitre. Les résultats expérimentaux obtenus au cours du lavage sont ensuite détaillés et corrélés à ceux obtenus en filtration. Une piste pour poursuivre l'étude du lavage est proposée ; nous démontrerons qu'un suivi local du front de lavage s'avère être une voie intéressante.

1 Lavage : aspects théoriques

Il existe principalement deux techniques pour laver un dépôt de filtration :

- Le lavage par dilution ou *repulpage* qui consiste à remettre en suspension le dépôt de filtration dans l'eau, avant de filtrer une nouvelle fois la suspension. Cette opération est répétée autant de fois que nécessaire pour éliminer les sels.

- Le lavage par déplacement consiste à faire percoler de l'eau à travers le dépôt dans la cellule même où il a été formé. L'eau de lavage évacue progressivement le liquide interstitiel (eaux mères) et débarrasse ainsi le dépôt des sels.

Le choix de la technique de lavage est dicté par la technologie de filtration à disposition et bien sûr par les volumes traités. A l'échelle industrielle, le lavage par déplacement est celui utilisé dans le cas des silices précipitées.

1.1 Courbes et taux de lavage

Le lavage par déplacement s'opère par remplacement progressif par l'eau de lavage des eaux mères dans le dépôt. Théoriquement si le lavage est uniquement contrôlé par l'hydrodynamique, le volume d'eau de lavage V_L nécessaire devrait être égal au volume d'eaux mères dans les interstices du dépôt V_i. On peut alors définir un taux de lavage tel que $T = \frac{V_L}{V_i}$. Dans le cas idéal, à un taux de lavage de 1, le dépôt est complètement lavé, on parle de profil de lavage de type piston. En réalité, les eaux mères ne sont pas forcément évacuées du dépôt uniformément et il peut être nécessaire de passer l'équivalent de plusieurs volumes en eau de lavage pour éliminer tous les sels. Pour réduire les volumes d'eau de lavage utilisés, une quantité résiduelle de sels est tolérée ; dans le cas des silices, la concentration finale en sels doit être inférieure à 1%wt. Un suivi de la conductivité dans les eaux de lavage évacuées est donc réalisé au cours du temps (ou du taux de lavage). Classiquement, les courbes de lavage présentent l'évolution de la conductivité relative en fonction du taux de lavage. La courbe sur la figure 5.1 page 142 est une courbe de lavage typique pour un lavage par déplacement.

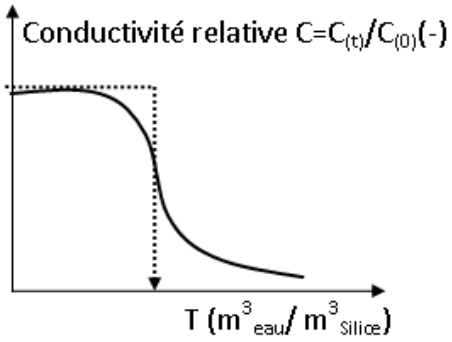


FIGURE 5.1: Courbe de lavage type.

La conductivité relative est suivie en fonction du taux de lavage T, qui est le rapport entre le volume d'eau de lavage utilisé et le volume interstitiel du dépôt (volume à laver). La conductivité relative est définie par le rapport $C = \frac{C(t)}{C(0)}$ de la conductivité des eaux de lavage évacuées à l'instant t (concentration instantanée en sels) sur la conductivité des eaux mères à l'instant initial (concentration initiale en sels).

L'analyse d'une courbe de lavage permet de distinguer plusieurs paramètres caractéristiques. Il y a bien sûr le taux de lavage nécessaire pour atteindre la qualité de lavage souhaité. Il y a également la surface générée sous la courbe de lavage. Dans le cas d'un lavage idéal de type piston, à un taux de lavage unitaire, l'aire sous la courbe de lavage vaut 1. Expérimentalement, les courbes de lavage s'écartent plus ou moins du régime idéal de type piston. Une méthode d'évaluation de ces écarts se base sur la détermination des surfaces sous les courbes expérimentales. La figure 5.2 page 143 présente une description d'une courbe de lavage déviant du lavage piston.

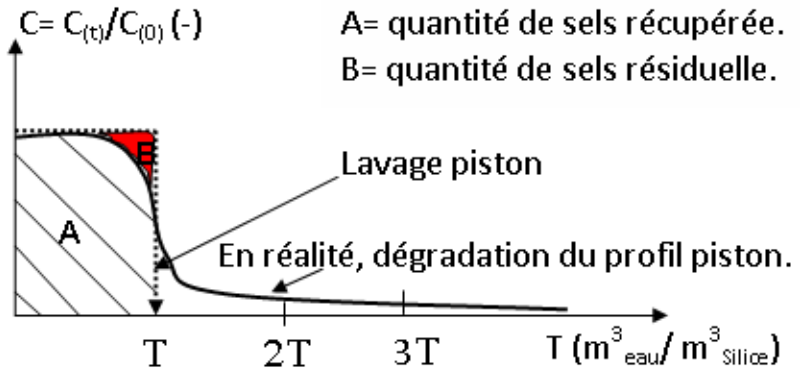


FIGURE 5.2: Évolution de la conductivité relative en fonction du taux de lavage.

Trois principales zones sont à distinguer sur la figure 5.2 page 143.

Une première zone marque l'évacuation du liquide interstitiel vers l'extérieur qui est remplacée par l'eau de lavage dans le dépôt. On est typiquement dans un régime piston où l'eau interstitielle est poussée par l'eau de lavage par déplacement. En sortie du dépôt, l'eau interstitielle du dépôt est évacuée en premier et la concentration relative reste égale à 1. Le régime piston domine alors et il est modélisé par l'équation de Darcy.

La seconde zone voit la concentration en impuretés chuter de manière importante. Dans le cas d'un lavage idéal de type piston, la conductivité relative chuterait instantanément. Expérimentalement, le profil de vitesse de l'eau dans le dépôt n'est pas conservée des phénomènes de dispersion existent et induisent les écarts au lavage piston. Ces phénomènes de dispersion peuvent être causés par une tortuosité des pores, une distribution en tailles de pores large ou des variations des tailles des pores durant le lavage qui modifient le profil de vitesse de l'eau de lavage dans le dépôt. Ils sont modélisés par diverses équations comme celles des modèles de Taylor ou Taylor-Aris, selon l'importance des phénomènes de dispersion.

La dernière zone de la courbe de lavage traduit la difficulté à éliminer les traces d'impuretés restantes. Expérimentalement, ces impuretés restantes sont contenues dans des pores peu accessibles à l'eau de lavage. Le temps de diffusion des impuretés vers les chemins d'écoulement devient alors limitant pour le lavage. L'apparition d'un phénomène de diffusion pour une conductivité relative élevée, indiquera donc la formation de chemins préférentiels de lavage vers lesquels diffuse les impuretés. Cette dernière région peut être modélisée par une équation de diffusion.

En réalité pour laver complètement un dépôt, il faudrait passer un volume d'eau de lavage très grand par rapport au volume interstitiel d'eaux mères. Ce constat impose le choix d'une quantité en sels résiduelle. On considèrera comme satisfaisant, tout lavage dont la courbe présente un profil proche du régime piston. Il va de soi qu'une courbe de lavage constituée uniquement de processus diffusionnels, indiquant le passage de l'eau de lavage par des chemins préférentiels dans le dépôt (et donc l'élimination de la majorité des sels par diffusion), correspondra à un mauvais lavage.

1.2 Relation filtration-lavage

La figure 5.3 page 144 propose une représentation schématique des opérations de filtration et de lavage.

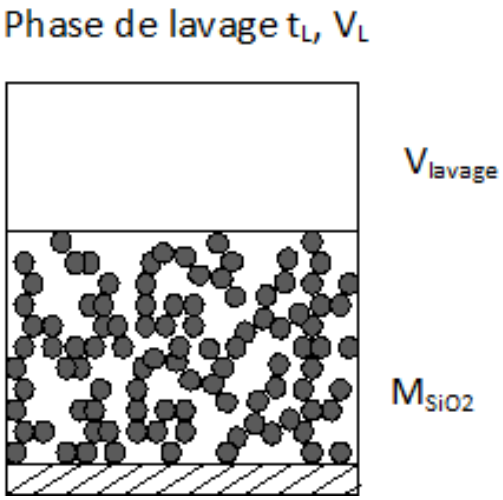


FIGURE 5.3: Représentation schématique de la phase de lavage.

La figure 5.3 page 144 présente une représentation de la phase de lavage avec la masse de silice déposée et l'écoulement de l'eau de lavage s'opérant à travers. De la même manière qu'en filtration, on peut écrire l'équation de lavage suivante :

$$\frac{t_L}{V_L} = \frac{\mu_L \alpha W}{2\Delta P_L A_L^2}.V_L + \frac{\mu_L R_m}{\Delta P_L A_L} \tag{5.1}$$

avec :
t_L : temps de lavage (s) ;
V_L : volume d'eau de lavage (m^3) ;
μ_L : viscosité de l'eau de lavage (Pa.s) ;
ΔP_L : perte de charge appliquée au lavage (Pa) ;
A_L : surface de lavage (m^2). $A_L = \frac{A}{2}$ (m^2) [1].

Si l'on suppose que la résistance équivalente du média filtrant R_m est négligeable, ce qui est expérimentalement vérifié, d'après les équations de filtration (2.4 page 58) et de lavage (5.1 page 144), le temps de lavage s'exprime en fonction du temps de filtration comme suit :

$$\frac{t_L}{t} = 4\frac{\mu_L.\Delta P.V_L}{\mu.\Delta P_L.V_i} \tag{5.2}$$

Théoriquement, il est possible à la fin d'une expérience de filtration, d'estimer le temps de lavage nécessaire à partir du temps de filtration, en supposant un régime de lavage idéal de type piston. Pour cela, il est nécessaire de déterminer le rapport de volume de lavage et de volume interstitiel (V_L/V_i), soit le bain de lavage.

Soit s la teneur d'une bouillie en silice et m le rapport d'humidité du dépôt, nous pouvons établir un bilan matière pour chaque constituant du dépôt. La figure 5.4 page 145 propose une représentation du bilan matière.

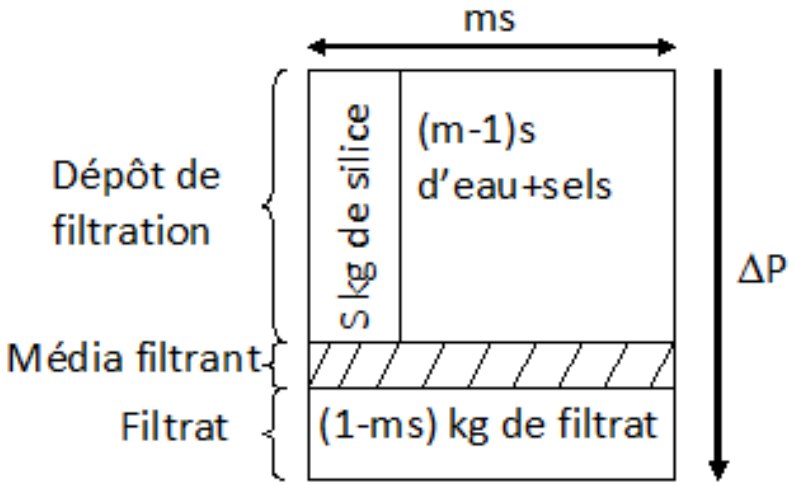


FIGURE 5.4: Composition d'un dépôt de filtration et du filtrat : bilan matière.

1. La filtration s'opère sur les deux cotés de la cellule. Lors d'une opération de lavage, l'alimentation en eau de lavage s'effectue d'un coté de la cellule. L'eau de lavage traverse alors frontalement le dépôt. La surface de lavage représente donc la moitié de celle utilisée pour une filtration.

Comme le volume interstitiel d'eaux mères du dépôt V_i et le volume de filtrat V ont la même masse volumique, ils peuvent être reliés par la relation suivante :

$$V_i = V_{\text{eaux mères}} = \frac{(m-1)s}{(1-ms)}V \tag{5.3}$$

avec :
s : teneur de la bouillie en solide ($kg_{\text{solide dans la bouillie}}/kg_{\text{bouillie}}$) ;
m : rapport d'humidité du dépôt ($kg_{\text{dépôt humide}}/kg_{\text{dépôt solide}}$).

Pour un taux de lavage donné T, le volume d'eau de lavage s'écrit alors :

$$V_L = T.V_i = T.\frac{(m-1)s}{(1-ms)}V_i \tag{5.4}$$

Nous disposons d'une expression du rapport de volume de lavage et de volume interstitiel (V_L/V_i) en fonction des propriétés du dépôt. En intégrant l'équation 5.4 dans l'équation 5.2, le temps de lavage s'exprime comme suit :

$$\frac{t_L}{t} = 4\frac{\mu_L.\Delta P}{\mu.\Delta P_L}.T.\frac{(m-1)s}{(1-ms)} \tag{5.5}$$

Ainsi, plus la masse initiale de solide dans la bouillie est grande (teneur s élevée) plus le temps de lavage devient élevé comparé au temps de filtration. Les bouillies de silice étudiées présentent des teneurs en solide faibles, ce qui devrait permettre d'avoir des temps de lavage du même ordre de grandeur que les temps de filtration. Dans le cas de bouillies très concentrées, d'autres techniques de lavage comme le lavage par repulpage, s'avèrent plus appropriées que le lavage par déplacement.

2 Lavage des silices étudiées

2.1 Résultats expérimentaux

Des expériences de lavage des dépôts de silice ont été réalisées selon le protocole décrit au chapitre 2, section 2.3.2 page 60. Les lavages sont effectués sur des dépôts constitués à une pression de filtration constante de 4.10^5 Pa.

2.1.1 Résistance spécifique et temps de lavage

Les temps de lavage des silices sont représentés en fonction de la masse d'eau de lavage utilisée sur la figure 5.6 page 149.

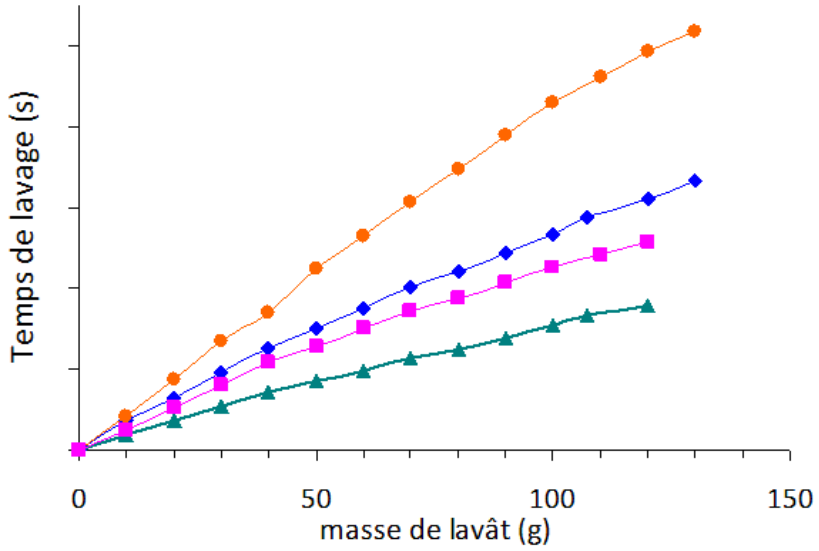


FIGURE 5.5: Temps de lavage des quatre silices : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ●.

Les pentes caractéristiques des droites sont directement proportionnelles à la résistance spécifique au lavage des silices. La silice S3 présente la résistance spécifique au lavage la plus faible. A l'opposé, la silice S4 a la résistance au lavage la plus élevée. En supposant que la résistance équivalente du média filtrant R_m négligeable, le temps de lavage théorique s'exprime en fonction du volume d'eau de lavage selon la relation ci-après :

$$\frac{t_L}{V_L} \approx \frac{\alpha W V \mu_L}{2\Delta P A_L^2} \tag{5.6}$$

Le produit de la masse de silice déposée par unité de filtrat W et du volume de filtrat V donne la masse de silice déposée. Comme $M_{SiO_2} = W.V$ et que la surface de lavage est deux fois plus faible que celle de filtration, la relation précédente devient :

$$\frac{t_L}{V_L} \approx \frac{2\alpha M_{SiO_2} \mu_L}{\Delta P A^2} \tag{5.7}$$

Soit :

$$\frac{t_L}{V_L} \approx 4\frac{t}{V} \tag{5.8}$$

Les résistances spécifiques au lavage sont évaluées pour les quatre silices étudiées à partir de l'équation 5.7. Les données de performances au lavage étant confidentielles, les résistances spécifiques sont reportées en comparaison de la même valeur référence R de résistance spécifique qu'en filtration. Le temps de lavage théorique est calculé à partir du temps de filtration expérimental selon l'équation 5.8. Les résistances spécifiques et les temps

associés à l'opération de lavage sont consignés dans le tableau 5.1 page 148 de même que la résistance spécifique et le temps de filtration et également le temps de lavage théorique.

	$\alpha_{\text{filtration}_{exp}}$ (m/kg)	$\alpha_{\text{lavage}_{exp}}$ (m/kg)	$t_{filtration_{exp}}$ (min)	$t_{lavage_{th}}$ (min)	$t_{lavage_{exp}}$ (min)
S1	2,5.R	2,6.R	11	44	55
S2	1,5.R	1,3.R	8	32	43
S3	0,7.R	0,9.R	6	24	29
S4	3,5.R	3,4.R	23	92	86

TABLE 5.1: Résistances spécifiques proportionnellement à une valeur référence R et temps des opérations de lavage et de filtration et temps de lavage théorique déterminé à partir du temps de filtration.

Les résistances spécifiques au lavage sont du même ordre de grandeur que les résistances spécifiques des dépôts à la filtration. Les temps de lavage expérimentaux sont quatre à cinq fois plus élevés que les temps de filtration mais sont du même ordre de grandeur que les temps de lavage théoriques évalués. Généralement, des écarts de 15 à 25 % sont constatés entre les temps de lavage expérimentaux et théoriques.

2.1.2 Profils de lavage

Hormis le temps de lavage, la deuxième caractéristique du lavage concerne le profil de lavage. La figure 5.6 page 149 présente les courbes de lavage des quatre silices obtenues lorsque le lavage est opéré sur un dépôt formé à pression constante de 4.10^5 Pa. Ici, le lavage est réalisé avec une rampe, c'est-à-dire une augmentation de la pression de lavage par paliers 3.10^5 Pa à 6.10^5 Pa.

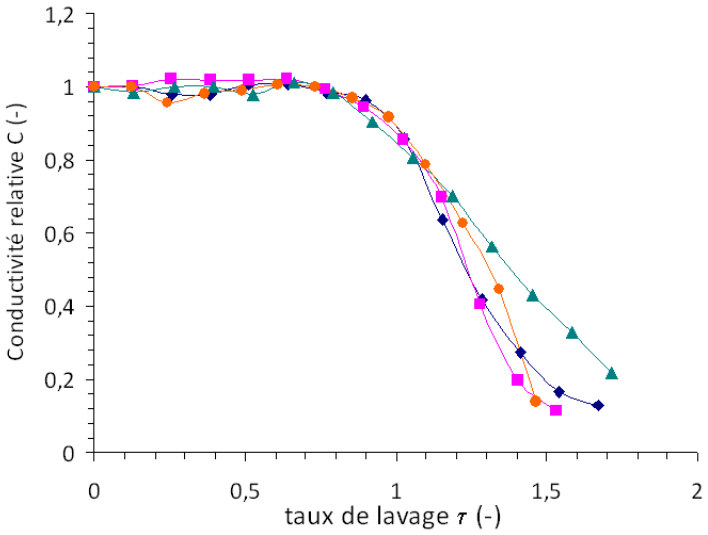


FIGURE 5.6: Courbes de lavage type des quatre silices : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ●.

La qualité du lavage est définie par le seuil à atteindre sur le profil de lavage le représentant. L'allure de la courbe de lavage donne une indication de la facilité à enlever les sels. Plus une courbe a un profil éloigné du profil piston, plus elle nécessitera de temps et d'eau de lavage pour atteindre la qualité de lavage exigée.

2.2 Discussion

L'opération de lavage ne modifie pas les perméabilités des dépôts formés à l'étape de filtration. L'étude de l'organisation structurelle des dépôts à l'échelle locale, permet par ailleurs de conclure qu'il n'y a pas effet du lavage sur la forme des objets caractérisés en SAXS ou sur leur organisation au sein d'un dépôt (cf. chapitre 3 page 77 et Annexe I : Évolution de l'échelle des agrégats et de leur organisation). Ces deux résultats, l'un à l'échelle macroscopique et l'autre à l'échelle locale, nous indiquent que l'étape de lavage n'affecte pas l'organisation des particules dans les dépôts et par voie de conséquence ne modifie pas la perméabilité.

Dans le chapitre 4, une diminution de la force ionique avant ou pendant une compression conduisait à une modification des tailles des agrégats et de leur organisation dans le dépôt. Dans le cas du lavage après une filtration, les temps de contact entre le dépôt et l'eau de lavage sont très courts, quelques minutes contre quelques semaines en compression osmotique. Ces temps de contact ne sont ici pas suffisants pour qu'il y ait modification de l'organisation dans les dépôts.

A partir des temps expérimentaux de filtration, sont calculés les temps théoriques de lavage en supposant que le lavage suit un régime idéal de type piston. Les temps de lavage mesurés expérimentalement sont du même ordre de grandeur que les temps de lavage théoriques. L'étape de lavage s'opère donc dans des conditions proches d'un régime d'écoulement de type piston.

Si durant le lavage ne s'opère aucune modification de l'organisation structurelle dans le dépôt et que l'opération ne consiste qu'à l'écoulement d'eau à travers un milieu poreux, la relation théorique entre le rapport des temps de filtration et de lavage et le rapport des volumes de filtration et de lavage devrait être valide. Les temps de filtration et de lavage sont reportés respectivement dans la troisième et la quatrième colonnes du tableau 5.1 page 148. Le rapport des temps expérimentaux de lavage et de filtration vaut 3,7 pour la silice S4, 4,8 pour S3, 5 pour S1 et 5,4 pour S2.

Nous disposons de la gamme d'évolution de tous les paramètres de l'équation 5.2 page 145. A température ambiante, la viscosité de l'eau μ est égale à 1.10^{-3} Pa.s et la viscosité des eaux mères ou du filtrat μ_L comprise entre $1{,}1.10^{-3}$ Pa.s et $1{,}4.10^{-3}$ Pa.s. La pression de filtration ΔP est constante et égale à 4.10^5 Pa et la pression de lavage ΔP_L est variée par paliers de 3.10^5 à 6.10^5 Pa. Enfin, la cellule de filtration d'un volume total de 102 cm^3 est remplie de dépôts de silice ayant une porosité moyenne de 0,92 ; le volume interstitiel moyen V_i vaut donc 93,8 cm^3. Il est possible d'évaluer selon ces paramètres, le volume d'eau de lavage pour chaque palier de pression. Nous avons déterminé les volumes théoriques d'eau de lavage pour les pressions de lavage minimale et maximale (lavage à pression constante de 3.10^5 Pa à 6.10^5 Pa). Le tableau 5.2 page 150 contient les valeurs des volumes théoriques d'eau de lavage obtenues.

	$V_{Lthorique}$ (cm^3) $\Delta P_{max} = 6.10^5 Pa)$	$V_{Lthorique}$ (cm^3) $\Delta P_{min} = 4.10^5 Pa)$
S1	83	159
S2	90	173
S3	81	154
S4	62	120

TABLE 5.2: Volumes théoriques d'eau de lavage déterminés pour les pressions de lavage minimale et maximale de la rampe de lavage appliquée.

Des volumes d'eau de lavage de 110 à 140 cm^3 sont utilisés pour laver toutes les silices. Pour chaque silice, le volume d'eau de lavage utilisé lors d'une expérience, est compris dans la plage de variation théorique donnée dans le tableau 5.2 page 150.

Finalement, les résultats de lavage (perméabilité, temps et volume d'eau de lavage) sont en accord avec les valeurs théoriques prédites à partir des données de filtration en supposant que le lavage n'impacte pas du tout les propriétés du dépôt. Nous pouvons conclure que le lavage est complètement conditionné par la filtration.

Cependant expérimentalement, les profils de lavage sont plus ou moins écartés du profil piston. Sur la figure 5.6 page 149, la silice S3 semble avoir dans la dernière zone de la courbe de lavage, un profil plus diffusionnel que les autres silices. De tels écarts indiquent une difficulté à extraire les sels résiduels dans cette partie de la porosité. Cette porosité peut être fermée ou ouverte mais moins accessible (pores tortueux ou à section d'entrée plus faible par exemple). Dans le premier cas, les sels résiduels dans la porosité fermée ne seront jamais lavés alors que dans le second cas, en poursuivant le lavage, il serait possible de les éliminer. Au vu des résultats macroscopiques de lavage, nous ne sommes pas en mesure de dissocier les sels résiduels emprisonnés dans une porosité fermée et ceux contenus dans une porosité ouverte mais moins accessible. La distinction de ces deux types de porosité n'est possible qu'à des échelles locales, par des techniques de diffusion aux petits angles par exemple.

3 Étude locale du lavage par SANS

Les dépôts de silice sont composés de silice et de filtrat, mélange d'eau et de sels, contenu dans la porosité. Les résultats de lavage nous indiquent qu'en grande majorité, la porosité est lavée mais les profils de lavage macroscopiques des silices laissent en suspens une question concernant une porosité fermée ou peu accessible au fluide de lavage. Si les dépôts de silice présentent une porosité fermée, il est intéressant d'en déterminer la proportion pour chaque silice.
Au cours de ce travail, nous avons évalué l'intérêt d'une technique de diffusion aux petits angles avec variation de contraste pour étudier localement la porosité.

3.1 Méthode de variation du contraste

La mise en évidence d'une porosité fermée ou moins accessible n'est pas simple mais la diffusion aux petits angles de rayonnement couplée à une méthode de variation de contraste peut permettre de dissocier les deux contributions de la porosité (ouverte et fermée) lorsqu'elles coexistent dans un dépôt. La méthode retenue dans le cadre de cette étude est celle de l'annulation du contraste de la porosité ouverte, pour révéler la porosité fermée. La figure 5.7 page 152 propose une représentation schématique de cette approche.

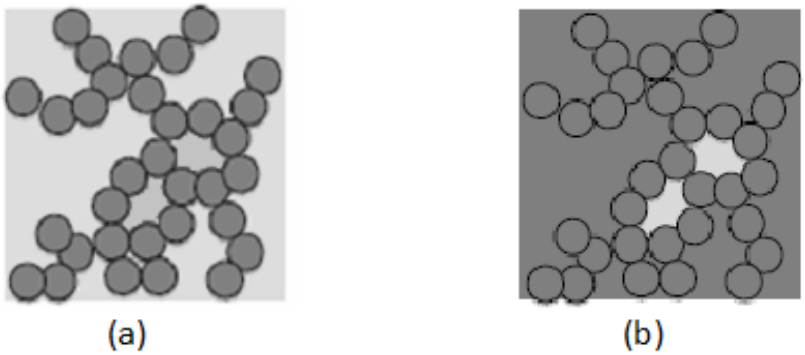


FIGURE 5.7: Structure et connectivité des pores analysées par SANS par variation du contraste. (a) Le dépôt de filtration contient initialement les eaux mères, de contraste plus faible que la silice. Toute la porosité a un même contraste et diffuse. (b) Après lavage avec un mélange H_20/D_2O, la porosité ouverte est remplie du mélange dont la composition a été choisie pour que son contraste avec la silice soit annulée. Seule la porosité fermée continue alors à diffuser.

Le schéma (a) de la figure 5.7 page 152 représente un dépôt de filtration avec une différence de contraste entre la silice et le filtrat (eau et sels). Nous supposons que ce dépôt a une porosité en partie fermée. Il est ensuite lavé avec une eau de lavage composée d'un mélange deutérié H_20/D_2O dans des proportions telles que le mélange ait la même densité de contraste que la silice (rapport de 42%/58% environ déterminé expérimentalement au préalable). L'eau de lavage remplace progressivement les eaux mères contenues dans la porosité ouverte. Le schéma (b) de la figure 5.7 page 152 est une image du dépôt à la fin du lavage. Il est impossible d'annuler le constraste dans la porosité fermée qui conserve une densité de contraste différente du reste (silice et porosité ouverte remplie du mélange H_20/D_2O). Le dépôt après lavage ne diffuserait plus que par la porosité fermée. Cette technique permettrait ainsi de discerner la porosité ouverte et celle fermée dans les dépôts de silice.

3.2 Suivi local du lavage par annulation du contraste

La figure 5.8 page 153 présente le spectre de diffusion aux petits angles de neutrons (SANS) d'un dépôt de filtration de la silice S1 formé à pression constante de 4.10^5 Pa.

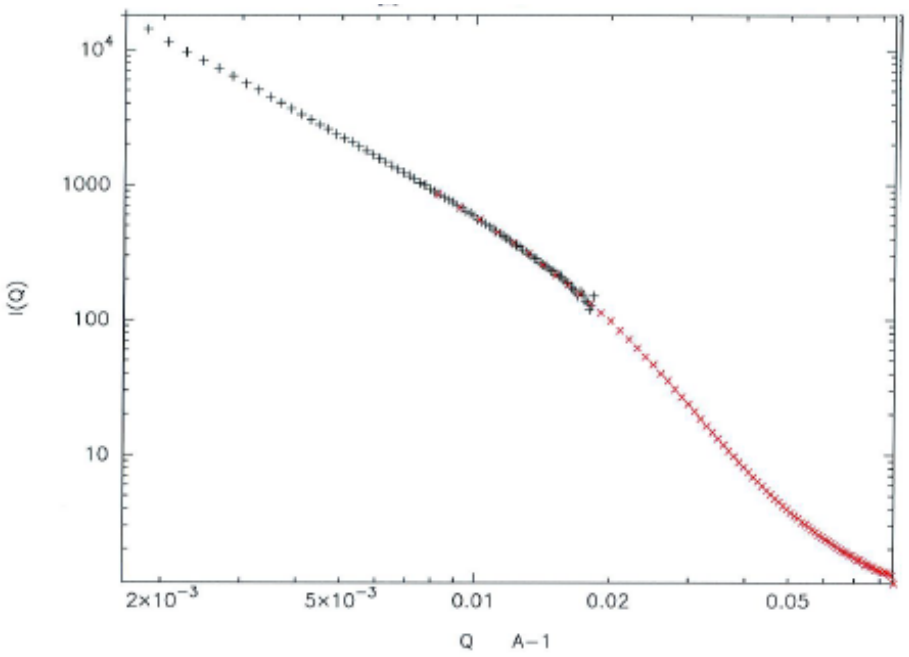


FIGURE 5.8: Spectre de diffusion aux neutrons (SANS) d'un dépôt de filtration à pression constante de 4.10^5 Pa de la silice S1. Les spectres sont identiques à ceux mesurés aux rayons X (SAXS) dans le chapitre 3.

Le spectre de diffusion obtenu en SANS a la même allure que celui mesuré en SAXS. Il présente une région de Porod ($I(q) \propto q^{-4}$) où les interfaces de particules primaires diffusent (vecteurs de diffusion allant de 0,015<q<0,08 $\dot{A}^{-1}$) et une région intermédiaire de Kratky ($I(q) \propto q^{-2}$) où la diffusion est liée à l'organisation dans le dépôt. Comme nous souhaitons étudier la porosité du dépôt, nous ne travaillerons que sur la région intermédiaire.

Le dépôt est lavé frontalement avec le mélange H_20/D_2O. Une expérience de lavage est réalisée en parallèle par ajout d'un colorant dans les eaux de lavage. L'expérience de diffusion est arrêtée après la fin de l'expérience réalisée en parallèle (après que les eaux mères aient été remplacées par la solution colorée et que le filtrat en sortie soit devenu coloré). Des spectres de diffusion du dépôt sont enregistrés au cours du lavage à différentes positions dans le dépôt. La figure 5.9 page 154 présente des spectres relevés au cours du lavage.

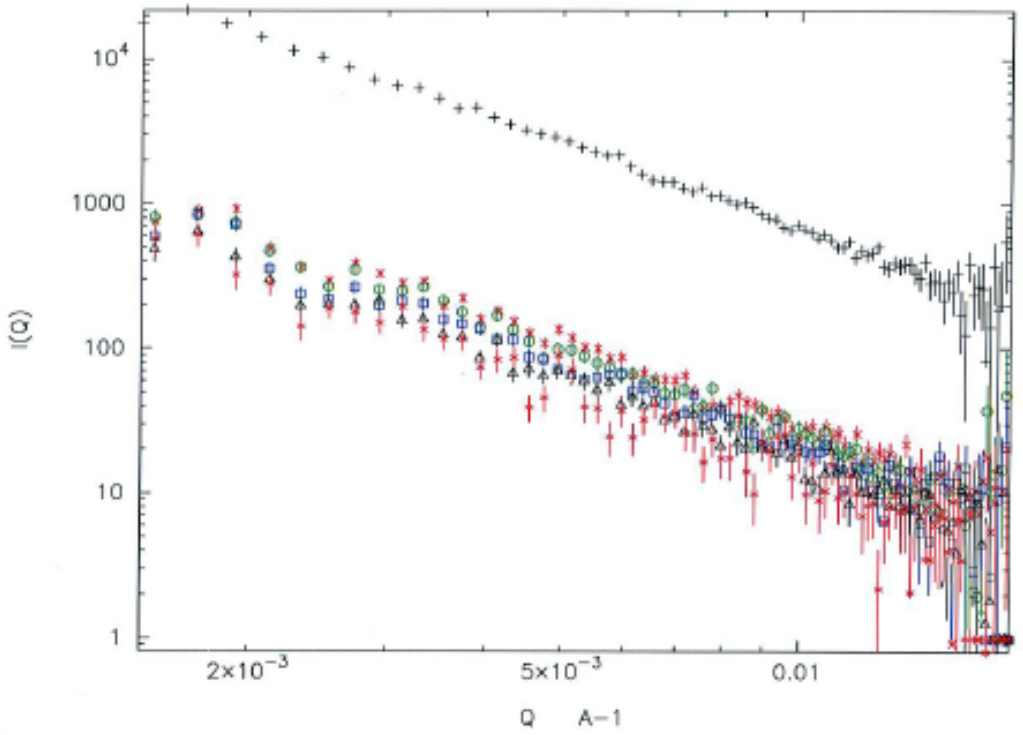


FIGURE 5.9: Spectre de diffusion aux neutrons (SANS) d'un dépôt de filtration à pression constante de 4.10^5 Pa de silice S1 lavé avec une solution deutérée de même contraste que la silice. Dans les échantillons lavés, s'il existe encore une intensité diffusée, elle sera dûe aux eaux mères capturées dans la porosité fermée non accessible à l'eau deutérée.

Les spectres sont enregistrés pendant l'avancée du front de lavage dans le dépôt. Pour cela, on balaye le faisceau dans le dépôt de la zone non lavée vers la zone lavée. Le spectre d'intensité la plus élevée est celui du dépôt filtré avant l'arrivée du front de lavage. Puis dès le début du lavage, l'intensité diffusée chute d'un facteur 10 dans le dépôt lavé. Des spectres sont ensuite enregistrés en remontant vers les régions qui ont rencontrées un grand volume d'eau de lavage mais l'intensité diffusée diminue très faiblement et conserve le même ordre de grandeur. Lorsque le lavage est arrêté (temps estimé à partir de l'expérience menée en parallèle avec un colorant), l'intensité diffusée par la porosité du dépôt lavé reste plus élevée qu'un mélange pur H_20/D_2O.

Le lavage remplace les eaux mères par le mélange H_20/D_2O, le contraste des eaux mères est donc progressivement annulé et l'intensité diffusée diminue. Dès les premiers instants du lavage une grande partie de la porosité est lavée et la porosité restante qui continue à diffuser reste constante. Il subsiste une porosité dans le dépôt dont les eaux mères n'ont pas été renouvelées par le mélange H_20/D_2O. Le spectre SANS révèle

donc l'existence d'une porosité fermée ou peu accessible dans le dépôt de S1.

Il est également intéressant de préciser le profil local du lavage pour les différentes silices et d'évaluer pour chacune la proportion de la porosité fermée ou peu accessible par rapport à la porosité totale.

3.3 Profil local du lavage de deux silices

L'étude du profil local de lavage des silices consiste à positionner un faisceau de rayonnement à une zone dans le dépôt et à laisser passer le front de lavage. Le temps de lavage est initialisé à l'instant qui précède celui où la diminution de l'intensité est détectée. L'évolution de l'intensité (en nombre de coups/s) au cours du temps dans la zone du dépôt illuminée, permet d'étudier le lavage à l'échelle locale.

Cette étude a été réalisée sur un dépôt de silice S1 de façon complète mais seulement partiellement sur un dépôt de silice S3 (limitation du temps de faisceau), préparé dans les mêmes conditions que le dépôt de S1. Les profils de lavage locaux recueillis pour la silice S1 en entier et pour la silice S3 en partie sont reportés sur la figure 5.10 page 156. Il est à noter que des essais de reproductibilité n'ont pas été réalisés sur les profils locaux de lavage.

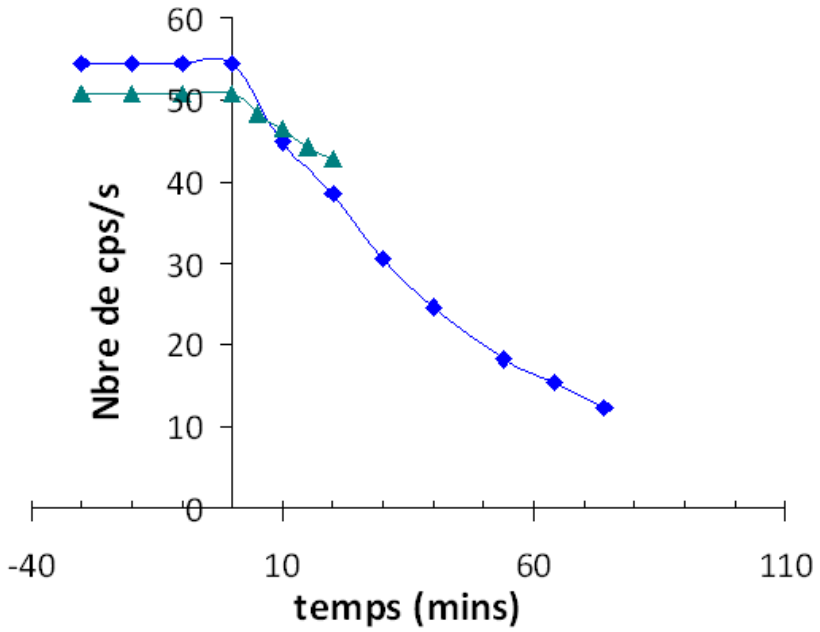


FIGURE 5.10: Suivi du remplacement des eaux mères dans les interstices locales par l'eau de lavage deuterée au même contraste que la silice, pour deux silices : S1 (♦) et S3 (▲). Le signal de l'échantillon s'éteint progressivement et l'intensité qui continue à diffuser est celle de la porosité qui n'a pas été accessible à l'eau de lavage.

Le profil local de lavage d'un dépôt de silice S1 (filtré à pression constante de 4.10^5 Pa) représenté sur la figure 5.10 page 156, indique un écart plus important par rapport au profil piston que ne présentait le profil de lavage macroscopique. La première partie du profil local de lavage de la silice S3 indique un écart encore plus important par rapport au profil piston.

Les essais sont réalisés sur des volumes de 10 mL à l'échelle macroscopique contre des volumes de 3.10^{-3} mL à l'échelle locale. Les faibles volumes étudiés à l'échelle locale peuvent entrainer des phénomènes de dispersion comme des effets de parois plus importants. Malgré tout, ces premiers résultats fourniraient une indication sur la présence d'une porosité fermée ou moins accessible plus importante selon les dépôts.

A l'issu de ces premiers résultats, le couplage d'une méthode de variation de contraste à l'analyse par diffusion aux petits angles apparaît comme une voie d'étude à l'échelle locale du lavage, pour dissocier les porosités ouvertes et fermes ou les contributions des phénomènes de dispersion et de diffusion.

Conclusion du chapitre

Dans ce dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à l'opération de lavage des dépôts de silice, postérieurement à la filtration. Nous avons mis en évidence que le lavage ne modifiait pas les propriétés macroscopiques du dépôt comme la perméabilité. Le chapitre 3 permettait déjà d'indiquer que le lavage ne modifiait pas l'organisation structurelle des dépôts. Finalement, c'est au cours de l'étape de filtration que sont déterminées les propriétés des dépôts de silice à l'échelle locale et macroscopique. Le lavage permet seulement d'évacuer les eaux mères et de les remplacer par l'eau de lavage. Selon cette description phénoménologique du lavage, il est d'autant plus important de maîtriser l'étape de filtration.

Dans le chapitre 4 précédent, nous avons conclu qu'une diminution de la force ionique avant ou pendant une compression conduisait à une modification de l'organisation dans le dépôt. Dans le cas du lavage après filtration, les temps de contact entre le dépôt et l'eau de lavage sont trop courts pour qu'un tel effet apparaisse.

Enfin, des premières études du profil local de lavage ont été réalisées sur des dépôts formés à partir des dispersions de silice S1 et S3. Elles semblent indiquer la présence d'une porosité fermée ou peu accessible pour les deux silices. La présente étude n'a pu être complétée dans les temps impartis mais la méthodologie et les premiers résultats semblent prometteurs. La poursuite de ce travail permettrait de réaliser une étude locale quantitative de la porosité fermée dans les dépôts de silice. Enfin, l'approche proposée peut aider à mobiliser des connaissances génériques sur les mécanismes d'apparition et de propagation des phénomènes de diffusion ou de dispersion dans les dépôts, nécessaire pour anticiper les difficultés engendrées par ces phénomènes.

Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse, nous avons pu évaluer l'impact des propriétés morphologiques de silices précipitées issues de synthèses industrielles sur les propriétés macroscopiques des dépôts formés au cours d'une opération de filtration en apportant des méthodologies et des clés de compréhension en vue de mieux contrôler les performances d'une étape de filtration et de lavage. Si à l'origine de ce travail, la description morphologique des silices précipitées faisait appel à trois niveaux de structure, seules l'une d'entre elles ; celle des particules primaires pouvait effectivement être corrélée à une des propriétés d'application, la surface spécifique. C'est tout d'abord ce manque d'informations détaillées sur la morphologie multi-échelle des silices précipitées et surtout sur la conservation de cette structure multi-échelles qu'il nous a fallu combler.

Les principales questions qui se sont posées alors sont les suivantes : Quelles sont les morphologies des silices étudiées aux trois niveaux d'échelle ? Leur empilement dans un dépôt implique t-il une réorganisation de la structure ? S'il y a une réorganisation à quelle(s) échelle(s) de taille se produit-elle ?

Par ailleurs une opération de filtration implique qu'une contrainte dépendant de la pression de filtration peut s'appliquer au réseau formé par l'empilement des silices. Nous avons donc également cherché à savoir si la réorganisation de la structure multi-échelle des silices pouvait dépendre de la pression appliquée, ou bien encore de la modification de la composition ionique de la phase fluide. Enfin, sans perdre de vue l'objectif ultime de corréler les performances d'une opération de filtration/lavage des silices aux caractéristiques morphologiques acquises au cours de la synthèse, nous avons cherché à comprendre quelle(s) échelle(s) de taille et quelle(s) propriété(s) de la structure multi-échelle déterminent la perméabilité des dépôts et la concentration finale en silice. Les investigations menées dans

cette étude ont eu pour objectif d'apporter des réponses ou à défaut des éléments d'informations à l'ensemble de ces questions pour permettre de s'orienter vers des modus operandi post-synthèse.

La première phase de ces travaux a été consacrée à l'étude de la morphologie des silices précipitées dans les dispersions et dans les dépôts formés dans différentes conditions. Les investigations ont été essentiellement menées via la caractérisation en diffusion de rayons X aux petits angles. L'analyse des spectres obtenus pour les dispersions de silice a montré que l'on pouvait quantifier deux échelles : celle des particules primaires qui contribuent à la surface spécifique des silices, celle des agrégats composés de particules primaires consolidées. Pour ces deux échelles, nous avons pu montrer que la polydispersité varie d'une silice à l'autre. Dans cette étude, nous n'avons pas atteint de limite associée à une taille finie d'objets de grande taille, limite que nous aurions pu associer à la taille des agglomérats. Néanmoins, l'analyse des spectres dans une gamme d'échelles allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres renseigne sur l'organisation des agrégats et des particules élémentaires dans les structures d'échelle micrométrique définies comme les agglomérats. Sur cette gamme d'échelle, l'organisation est celle d'un réseau pseudo-fractal, ce qui indique que les agglomérats sont des entités très peu denses contrairement aux agrégats.

Les spectres obtenus pour les dispersions de silices ont ensuite été comparés aux spectres obtenus pour les dépôts formés par filtration et avec des dépôts pour lesquels on a procédé à l'élimination des eaux mères. L'étude montre que seule la gamme d'échelles correspondant au réseau fractal est susceptible de se réorganiser lors de la formation d'un dépôt à pression constante. De fait, on peut mettre en évidence un seuil de pression au-delà de laquelle une densification à grande échelle est observée. Cette densification correspond à un début de réorganisation du réseau définissant les agglomérats. En deçà de ce seuil de pression, les spectres obtenus pour les dépôts sont identiques à ceux obtenus pour les dispersions de silice.

La structure des silices précipitées apparaît ainsi comme une organisation résistant bien aux contraintes appliquées au cours d'une filtration dès lors que l'on opère en deçà d'une pression seuil qui est de l'ordre de 4.10^5 Pa à 6.10^5 Pa selon la silice.

Nous avons par ailleurs étudié l'effet de deux modes opératoires susceptibles de modifier le réseau définissant les agglomérats. Le premier consiste en l'application d'un cisaillement préalablement à la filtration, le second à une mise en contact prolongée avec une solution de plus faible composition ionique. Dans le premier cas, le réseau est brisé et fragmenté, dans le second cas il est affaiblit par une modification des forces au contact entre particules. La comparaison des spectres obtenus pour les dispersions et pour les

dépôts correspondants montre que ces deux modes opératoires conduisent à une densification, signature d'une réorganisation du réseau. Le second cas est intéressant car il illustre parfaitement l'effet des forces au contact entre particules sur la réorganisation du réseau. Ceci est à rapprocher de travaux précédents (Madeline *et al.* (2007), Parneix *et al.* (2009)) qui ont démontré que la résistance mécanique à la déformation d'un ensemble des structures agrégées était contrôlée par un squelette formés d'objets denses dont l'aptitude à limiter, voire bloquer l'effondrement dépendait alors de la force de liaisons interparticulaires.

Disposant d'une cartographie des spectres pour différentes silices à différents niveaux de concentration, nous avons complété l'interprétation des investigations menées par diffusion de rayons X aux petits angles en évaluant la représentativité de différents modèles d'organisation multi-échelles. Finalement, sur la base d'une analyse des facteurs de structure issus des données expérimentales, nous proposons une représentation dans laquelle l'agglomérat n'est pas une superstructure formée par agrégation des structures de tailles inférieures mais plutôt un réseau pseudo fractal formé par l'agrégation de particules primaires, réseau dont certains noeuds sont composés de clusters denses de particules primaires. Deux images pourraient correspondre à l'une ou l'autre de ces organisations : celle de poupées gigognes ou celle d'un collier de perles. Il est vraisemblable que d'autres études seront nécessaires pour clarifier ce point. Nous y reviendrons dans les perspectives.

La seconde phase de ces travaux a été consacrée à la mise en relation des propriétés macroscopiques des dépôts formés en filtration avec les organisations préalablement caractérisées. Un premier volet consacré à l'analyse des courbes de compression osmotique obtenues sans et avec ajustement de la composition ionique a permis d'évaluer cette fois à l'échelle macroscopique, la résistance mécanique à la compression. Les courbes obtenues présentent trois régimes d'évolution de la fraction volumique avec la pression imposée : un régime qui correspond au rapprochement des agglomérats, un seuil de fraction volumique qui correspond à la résistance mécanique du réseau formé après la mise en contact pour l'interpénétration des agglomérats, puis un régime qui correspond au fluage du système conséquence des réorganisations locales du réseau. Dans ce dernier régime, une modification de la composition ionique, se traduit par une plus ou moins grande résistance au fluage. Ces différents régimes d'évolution de la fraction volumique avec la pression appliquée et le rôle des forces interparticulaires sur la résistance au fluage sont là aussi à rapprocher de travaux expérimentaux (Madeline *et al.* (2007), Parneix *et al.* (2009)) et numériques (Botet et Cabane (2004)).

Un second volet a été consacré à l'analyse des vitesses de filtration à pression constante traduite en termes de résistance spécifique ou de perméabilité

et à leur corrélation avec les échelles et organisation locales préalablement déterminées. Nous avons montré que deux grandeurs, le diamètre maximum des agrégats obtenus par diffusion aux petits angles et le seuil de percolation déterminé par compression osmotique permettaient de positionner des silices issues de différentes synthèses les unes par rapport aux autres. La figure est reproduite ci-dessous ; elle donne la cartographie des silices relativement à ces deux paramètres.

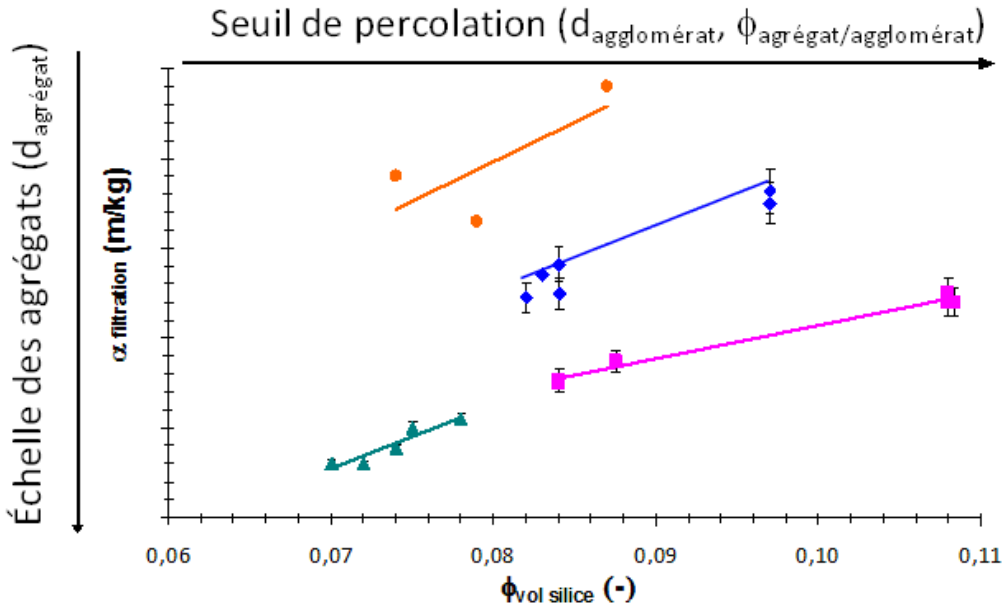


FIGURE 5.11: Relation entre l'évolution de la résistance spécifique avec la fraction volumique et les échelles locales caractéristiques du dépôt.

Elle pourrait constituer une aide à l'analyse de nouvelles familles de silices. Une comparaison de la perméabilité adimensionnelle de l'ensemble des données expérimentales obtenues pour les dépôts des quatre systèmes étudiés avec la perméabilité calculée par un modèle de Brinkman à partir des deux paramètres précités montre que l'on parvient à un niveau correct de prédiction de la vitesse de filtration. Enfin, quelques modes opératoires implantables en aval de la synthèse ont été testés et discutés. De ce dernier volet, il ressort que l'élimination des fines comme l'utilisation d'adjuvants permet d'améliorer la vitesse de filtration.

La dernière phase de ces travaux a consisté à étudier le lavage des dépôts de silice. Une analyse des propriétés macroscopiques de lavage et de l'évolution des propriétés locales entre la filtration et le lavage permet de mettre en évidence que le lavage ne modifie pas les propriétés à ces deux échelles. La description phénoménologique du lavage proposée confirme que c'est à la filtration que les échelles locales caractéristiques dans les

dépôts sont fixées ; il apparaît ainsi d'autant plus important de maîtriser la filtration.

Les perspectives envisagées dans cette étude concernent tout d'abord la description morphologique des silices précipitées de l'étude, pour laquelle deux modèles peuvent s'imposer, celui de poupées gigognes et celui d'un collier de perles. Naturellement, une plus grande connaissance des protocoles de synthèse pourrait peut-être permettre de trancher mais c'est hors de propos pour des raisons de confidentialité. Valider l'un ou l'autre des modèles serait envisageable en ayant recours à des techniques de visualisation comme la microscopie à rayons X. La résolution de la microscopie X se situe entre celles de la microscopie optique et de la microscopie électronique, avec un avantage sur la microscopie électronique conventionnelle qui est que l'on peut observer des échantillons dans leur état naturel. Des résolutions jusqu'à une dizaine de nanomètres sont possibles en utilisant une lentille de Fresnel spéciale qui focalise le rayonnement X mou.

Une telle validation pourrait également se faire sur la base de simulations numériques telles que celles réalisées par R. Botet (Botet et Cabane (2011)). Partant de l'une et l'autre des représentations, les spectres de diffusions aux petits angles pourraient être calculés théoriquement puis comparés aux spectres expérimentaux.

Par ailleurs, la similarité des résultats, illustrant le rôle des forces au contact sur la résistance mécanique à la compression, avec de nombreux travaux précédents renforce l'idée développée par Botet et Cabane (2004) et Madeline *et al.* (2007) qu'il existe un mécanisme générique pour la consolidation de réseaux d'agrégats. Cela suggère la possibilité de contrôler la résistance à la compression via un contrôle des conditions opératoires de coagulation. Même si ce n'est pas l'objet ici, puisque les conditions de la synthèse fixent les propriétés d'application, des synthèses faites à façon et permettant de moduler les forces au contact entre particules de façon plus contrôlée que celles utilisées dans ce travail, permettraient d'évaluer la transposition à des synthèses réelles, d'un assez large ensemble de travaux menés jusqu'ici sur des systèmes modèles.

Un dernier point sur lequel il conviendrait de compléter l'étude, concerne l'interprétation d'un seuil de fraction volumique dans les courbes de compression osmotique comme un seuil de percolation. Une étude rhéologique en régime permanent et en régime dynamique de ces systèmes pour des concentrations proches du seuil de percolation devrait permettre de confirmer cette interprétation.

Bibliographie

B. Abécassis : *Suivi in situ de la nucléation croissance de nanoparticules d'or.* Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2006.

A. Adamson et A. Gast : *Physical Chemistry of Surfaces.* 1997.

D. Antelmi, B. Cabane, M. Meireles et P. Aimar : Cake collapse in pressure filtration. *Langmuir*, 17:7137–7144, 2001.

S. Aragon et R. Pecora : Fluorescence correlation spectroscopy as a probe of molecular dynamics. *J. Phys. Chem.*, 64:1791–1803, 1976.

A. Aroti, E. Leontidis, M. Dubois et T. Zemb : Effects of monovalent anions of the hofmeister series on dppc lipid bilayers part i : Swelling and in-plane equations of state. *Biophysical Journal*, 93:1580–1590, 2007.

P. Bacchin et J. P. Canselier : Fluides et procédés : phénomènes interfaciaux. Rap. tech., Ensiacet, 2007-2008.

G. Beaucage, T. A. Ulibarri, E. P. Black et D. W. Schaefer : Multiple size scale structures in silica-siloxane composites studied by small-angle scattering. *Hybrid Organic-Inorganic Composites Chapter 9*, 585:97–111, 1995.

G. Beaucage : Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension. *J. Appl. Cryst.*, 29:134–146, 1996.

G. Beaucage : Determination of branch fraction and minimum dimension of mass-fractal aggregates. *Physical Review E*, 70:031401 (1–10), 2004.

J. Berryman et S. Blair : Use of digital image analysis to estimate fluid permeability of porous materials : Application of two-point correlation functions. *J. Appl. Phys.*, 60:1930–1938, 1986.

R. Botet et B. Cabane : Scaling behaviors of colloidal aggregates under uniform pressure. *Phys. Rev. E*, 70:031403 1–11, 2004.

R. Botet et B. Cabane : Simple inversion formula of the saxs intensity from polydisperse systems of spheres - theory, numerics and experiments-. p. 1–12, 2011.

A. Bouchoux, P. Cayemitte, J. Jardin, G. Gesan-Guiziou et B. Cabane : Casein micelle dispersions under osmotic stress. *Biophys Journal*, 96(2), 2009.

A. Bouchoux : Mesures de la pression osmotique du peg en présence d'ions sulfate sur un osmomètre à membrane. Rap. tech., STLO, 2011.

A. Bouchoux, G. Gésan-Guiziou, J. Pérez et B. Cabane : How to squeeze a sponge : Casein micelles under osmotic stress, a saxs study. *Biophysical Journal*, 99:3754–3762, 2010.

H. Brinkman : *Appl. Sci. Res.*, A1, 81, 1947.

W. D. Brown et R. Ball : *J. Phys. A : Math. Gen.*, 18:517–521, 1985.

S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller : Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc*, 60 (2):309–319, 1938.

B. Cabane, L. Belloni et C. Bonnet-Gonnet : Osmotic pressure of latex dispersions. *Langmuir*, 10:4012–4021, 1994.

B. Cabane : *Colloides et Interfaces.* Aussois. p. 101-181, 1983.

P. Carman : Perméability of saturated sands, soils and clays. *Journal of Agricultural Science*, 29:263–273, 1939.

P. Carman : Fluid flow through granular beds. *Institution of Chemical Engineers*, 15:150–166, 1937.

J. Chang, P. Lesieur, M. Delsanti, L. Belloni, C. Bonnet-Gonnet et B. Cabane : *J. Phys. Chem.*, 99:15993–16001, 1995.

D. Chapman : *Philos. Mag. Sixth Ser.*, 25:475, 1913.

C. David : *La Permeabilité et la Conductivité Electrique des Roches dans la Croûte : Expériences en Laboratoire et Modèles Théoriques.* Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, 1991.

C. David, F. Pignon, T. Narayanan, M. Sztucki, G. Gésan-Guiziou et A. Magnin : Spatial and temporal in-situ evolution of concentration profile during casein micelle ultrafiltration probed by saxs. *Langmuir*, 24:4523–4529, 2008.

B. V. Derjaguin et L. D. Landau : Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta Physicochim. URSS*, 14:733–762, 1941.

P. Doyen : Permeability, conductivity and pore geometry of sandstone. *J. Geoph. Res*, 93 (B):7729–7740, 1988.

F. Dullien : *Porous Media : Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press, 1992.

S. Dupres : *Dynamique, déformations locales et irréversibilités dans des élastomères renforcés par du noir de carbone*. Thèse de doctorat, Université de Paris Sud, 2006.

S. Ergun et A. A. Orning : Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress*, 48:89–94, 1952.

M. E. Fisher et R. J. Burford : Theory of critical-point scattering and correlations. i. the ising model. *Physical Review*, 156 number 2:583–622, 1967.

J. Frohlich, W. Niedermeier et H. Luginsland : The effect of filler filler and filler elastomer interaction on rubber reinforcement. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 36, issue 4:449–460, 2005.

F. Gaboriaud : *Etude du rôle de l'ion alcalin au cours de la gélification des solutions silico-alcalines déstabilisées par addition d'ions calcium*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1999.

M. Gerspacher, C. P. O'Farrell et W. A. Wampler : Alternate approach to study carbon black. *Rubber World*, 212:26, 1995.

O. Glatter et O. Kratky : *Small angle X-ray scattering*. London : Academic press, 1982.

G. Gouy : *Journal de Physique*, Radium 9:457, 1910.

A. Grenier : *Méthodes pour l'indentification et la caractérisation de mécanismes de colmatage en filtration frontale*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 2005.

A. Guinier : *C. R. Acad. Sci. Paris*, 204:1115–1116, 1937.

A. Guinier et G. Fournet : *Small-angle scattering of X-rays*. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1955.

J. Hansen et I. McDonald : *Theory of simple liquids*. Academic Press, 1976.

J. Happel : *AiChE Journal*, 4:197, 1958.

J. Hyeon-Lee, G. Beaucage, S. E. Pratsinis et S. Vemury : Fractal analysis of flame-synthesized nanostructured silica and titania powders using small-angle x-ray scattering. *Langmuir*, 14:5751–5756, 1998.

R. K. Iler : *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry.* Wiley Interscience, 1979.

H. Jaffel : *Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre.* Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2006.

M. Kallala : *Etude du processus de formation des gels à base de TiO2.* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, 1992.

M. Kallala, R. Jullien et B. Cabane : Crossover from gelation to precipitation. *J. Phys. II France*, 2:7–25, 1992.

H. K. Kammler et G. Beaucage : Monitoring simultaneously the growth of nanoparticles and aggregates by in situ ultra-small-angle x-ray scattering. *Journal of Applied Physics*, 97:054309 (1–11), 2005.

A. Kim et K. Stolzenbach : The permeability of synthetic fractal aggregates with realistic three-dimensional structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253:315–328, 2002.

M. Kolb, R. Botet et R. Jullien : *Phys. Rev. Lett.*, 51(13):1123–1126, 1983.

T. Kozeny : Ueber kapillare leitung des wassers im boden. *Sitzungsber Akad. Wiss*, 136(2a):271–306, 1927.

E. Larive : *Etude expérimentale des roches à très faible perméabilité par la mise en oeuvre d'un perméamètre de précision.* Thèse de doctorat, Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc, 2002.

P. Lindner et T. Zemb : *Neutrons, X-rays and light : Scattering methods applied to soft condensed matter.* North-Holland, 2002.

B. C. J. P. C. P. R. B. M. Meireles, J.B. Madeline : Séparation solide-liquide : Compression de pâtes colloidales.

J.-B. Madeline : *Filtration de dispersions agrégées de silice colloïdale : structure, consolidation et perméabilité de dépôts.* Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 2005.

J. B. Madeline, M. Meireles, C. Bourgerette, R. Botet, R. Schweins et B. Cabane : Restructuring of colloidal cakes during dewatering. *Langmuir*, 23:1645–1658, 2007.

A. J. Marmur : On approximate solutions to the p-b equation for an asymmetric electrolyte. *Journal of colloid and interface science*, 71:610–612, 1979.

Y. Masuda et T. Nakanishi : Ion-specific swelling behavior of poly(ethylene oxide) gel and the correlation to the intrinsic viscosity of the polymer in salt solutions. *Colloid Polym Sci*, 280:547–553, 2002.

P. Meakin : *Phys. Rev. A*, 27:604–607, 1983.

MICHELIN : Tout sur le pneu. Rap. tech., Manufacture française des pneumatiques Michelin, 2002.

L. Moscou et S. Lub : Practical use of mercury porosimetry in the study of porous solids. *Powder Technology*, 29:45–52, 1981.

A. Muratov, A. Moussaid, T. Narayanan et E. Kats : A percus yevick description of the microstructure of short-range interacting metastable colloidal suspensions. *J. Chem. Phys.*, 131:1–11, 2009.

G. Neal et W. Nader : *AiChE Journal*, 20:530, 1974.

C. Parneix, J. Persello, R. Schweins et B. Cabane : How do colloidal aggregates yield to compressive stress ? *Langmuir*, 25 (8):4692–4707, 2009.

J. Persello : Communication interne.

F. Pignon, A. Magnin, J.-M. Piau, B. Cabane, P. Aimar, M. Meireles et P. Lindner : Structural characterisation of deposits formed during frontal filtration. *Journal of Membrane Science*, 174:189–204, 2000.

C. V. D. Pol et G. Nijman : Challenge in the processing of silica filled compounds on an industrial scale. *In International conference : European Rubber Research, Paderborn, Germany*, 2005.

G. Porod : *Kolloid K.*, 124:83, 1951.

G. Porod : *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press, London, 1982.

M.-L. Rami : *Etude de la stabilité de dispersions colloïdales de zircone yttriée pour la fabrication de céramiques à grains fins*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 2009.

R. Rand, V. Parsegian, N. Fuller et D. Rau : *Osmotic stress for the direct measurement of intermolecular forces*. In Packer, L. (Ed.) : Methods in Enzymology ; Biomembranes : Protons and Water : Structure and Translocation. 127 :400-416, 1986.

S. P. Rigby, R. S. Fletcher. et S. N. Riley : Characterization of porous solids using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry. *Chemical Engineering Science*, 59:41–51, 2004.

C. Roux : *Caractérisation in-situ des mécanismes de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.

H. Rumpf et A. Gupte : Einflusse der porositat und korngroenverteilung im widerstandsgesetz der proenstromung. *Chemie Ingenieur Technik*, 43: 367–375, 1971.

B. F. Ruth : Studies in filtration iii derivation of general filtration equation. *Ind. Eng. Chem*, 27:708–723, 1935.

B. F. Ruth : Correlating filtration theory with industrial practice. *Ind. Eng. Chem*, 38:564–571, 1946.

D. W. Schaefer, T. Rieker, M. Agamalian, S. S. J.S. Lin, Daniel Fisher, C. Chen, G. Beaucage, C. Herd et J. Ivie : Multilevel structure of reinforcing silica and carbon. *J. Appl. Cryst.*, 33:587–591, 2000.

K. S. W. Sing : Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57, No 4:603–619, 185.

D. E. Smiles : *Chemical Engineering Science*, 25:485, 1970.

D. E. Smiles : *Encyclopedia of fluids mechanics "Principles of constant pressure filtration"*. Gulf Publishing, 1986.

D. E. Smiles, P. Raats et J. Knight : *Chemical Engineering Science*, 37:707, 1982.

O. Spalla : *General theorems in Small-Angle Scattering*, chap. 3, p. 49–71. North-Holland, 2002.

C. N. Suryawanshi, P. Pakdel et D. W. Schaefer : Effect of drying on the structure and dispersion of precipitated silica. *J. Appl. Cryst.*, 36:573–577, 2003.

F. M. Tiller : The role of porosity in filtration, part i : Numerical methods for constant rate and constant pressure filtration based on kozeny s law. *Chemical Engineering Progress*, 49:467–479, 1953.

S. Veerapaneni et M. R. Wiesner : Hydrodynamics of fractal aggregateswith radially varying permeability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177:45–57, 1996.

E. J. W. Verwey et J. T. G. Overbeek : Theory of the stability of lyophobic colloids, elsevier, amsterdam. *Elsevier*, 1948.

G. Warr : Sans analysis. *In School of Chemistry, The university of Sydney.*

G. G. Warr, T. Zemb et M. Drifford : Liquid-liquid phase separation in cationic micellar solutions. *J. Phys. Chem.*, 94:3086–3092, 1990.

M. S. Wertheim : Analytic solution of the percus-yevick equation. *J. Math. Phys.*, 5:643–651, 1964.

Nomenclature

a	Rayon des sphères	m
A	Surface de filtration	m^2
A_H	Constante de Hamaker	J
B_P	préfacteur de Porod	-
c_i	Concentration en ions i	mol/L
c_0	Concentration initiale en ions i en solution	mol/L
d	Distance entre deux particules	m
D_f	Dimension fractale de l'agrégat	-
d_pa	Diamètre de particules cylindriques	m
d_{pore}	Diamètre du tube/pore	m
d_p	Diamètre des sphères	m
dP	Gradient de pression	Pa
dx	Distance entre les bords du pore	m
e	Charge électrique	C
e_s	Épaisseur de l'échantillon traversée par les photons	m
E	Force du champ électrique	V/m
F	Constante de Faraday	C
G	Préfacteur de Guinier	-
h_K	Constante de Kozeny	-
k	Perméabilité d'un dépôt	m^2
k_0	Facteur de forme des pores	-
k_B	Constante de Boltzman	J/K
k_{DL}	Paramètre correctif de Happel	m^2
K	limite de Porod	m^{-5}
K(ϕ)	Coefficient hydrodynamique	-
I	Force ionique de la dispersion	mo/L
I	Intensité diffusée	nombre de coups
$I_m(q)$	Intensité normée	m^{-1}
l	Longueur caractéristique de l'écoulement	m
L	Épaisseur du dépôt	m
m	Mobilité électrophorétique	$m^2/V/s$
n_0	Nombre d'ions	$nombre/m^3$
ΔN	Nombre de photons diffusé	nombre de coups
N_0	Nombre de photons initial	nombre de coups
P	Pression appliquée	Pa
p_0	Perte de charge à travers l'ensemble dépôt+média filtrant	Pa
∂p_l	Gradient de pression appliqué au liquide	Pa
Δp_m	Perte de charge à travers le média filtrant	Pa
m_s	Teneur du gâteau en solide sec	$kg_{solidesec}/kg_{gateau}$
Δp_{gateau}	Perte de charge à travers un dépôt	Pa
P_{osm}	Pression osmotique	Pa
P(q)	Facteur de forme	-
q_l	Vitesse locale du fluide	m/s
q_s	Vitesse locale du solide	m/s
Q	Invariant	m^{-4}

r	Distance au centre d'une sphère	m
R	Constante des gaz parfaits	J/mol/K
R_g	Longueur caractéristique de l'agrégat	m
R_m	Résistance spécifique propre au média filtrant	m^{-1}
r_p	Rayon de la particule élémentaire	m
R_g	Rayon de giration des particules	m
R_{max}	Rayon maximal de l'agrégat	m
S(q)	Facteur de structure	-
S_v	Surface spécifique par unité de volume de particules	m^{-1}
t	Temps de filtration	s
T_i	Transmission de l'échantillon	-
T	Température du milieu	K
u	Vitesse d'écoulement du fluide	m/s
u_E	Vitesse électrophorétique	m/s
u_0	Vitesse de sédimentation de Stokes	m/s
V	Volume de filtrat récupéré à un instant t	(m^3) ;
v_i	Nombre de voisins d'une particule	-
V_{part}	Volume d'une particule	m^3
W	Masse de gâteau déposée par unité de filtrat	$kg_{solide}/m^3_{filtrat}$
x	Direction de construction du dépôt m	
x_i	Distance à la surface de la particule	m
z_i	Valence des ions	-
α	Résistance spécifique à la filtration de dx	m/kg
ϵ	Porosité du dépôt	-
ϵ_r	Permittivité diélectrique	F/m
ϕ	Fraction volumique en solide	-
ϕ_R	Fraction volumique de l'agrégat	-
η	Viscosité dynamique	Pa.s
λ_D	Longueur de Debye	m
γ	Énergie de surface	N/m
γ_0	Tension superficielle du mercure	N/m
θ	Angle de mouillage	$^\circ$
ϵ	Porosité	-
μ	Viscosité dynamique du liquide	Pa.s
$\Delta\rho$	Différence de contraste entre les objets et le solvant	m^{-4}
ρ_m	Densité des particules diffusantes	kg/m^3
$\rho_{filtrat}$	Masse volumique du filtrat	kg/m^3
ρ_p	Masse volumique des particules	kg/m^3
ρ_{liq}	Masse volumique du liquide	kg/m^3
Ψ	Potentiel à la distance x	
Ψ_w	Potentiel à la surface chargée	
Ω	Angle solide	-
ζ	Potentiel zêta	V

Table des figures

1.1 Évaluation des propriétés d'usage des élastomères selon la charge renforçante utilisée (extrait de Roux (2008)) 6
1.2 Représentation morphologique des silices selon leurs structures et leurs surfaces spécifiques Pol et Nijman (2005), Dupres (2006), Roux (2008) 7
1.3 Procédé de fabrication de la silice (source : `www.rhodia.com`) 7
1.4 Représentation schématique des chemins de synthèse envisageables en précipitation des silices selon les conditions les conditions physicochimiques et morphologies qui en découlent 9
1.5 Représentation des niveaux d'organisation d'une silice de renforcement 10
1.6 Distribution des ions à la surface d'une particule (extrait de Bacchin et Canselier (2007-2008)) 11
1.7 Accumulation des contre-ions à la surface d'une particule (source : cours de Bacchin et Canselier (2007-2008)) 13
1.8 Silices industrielles retenues pour l'étude 18
1.9 Représentation schématique de la formation d'un gâteau de filtration 19
1.10 Évolutions des rayons calculées numériquement selon la méthode de dynamique Stokesienne et calculés avec des données expérimentales avec des modèles de perméabilité de type Brinkman présentés en section 3.3.3 : Davies : △, ∘, ◊ ; Happel ■ ; Kozeny-Carman ▼ 29
1.11 Représentation de l'analogie de la théorie des milieux effectifs entre milieux hétérogène et homogène (Larive (2002)) 30
1.12 Évolution de la perméabilité en fonction de la fraction volumique selon les expressions des modèles analysés 31
1.13 Techniques à disposition pour sonder les échelles locales d'un milieu poreux ou des objets constitutifs d'un dépôt (inspiré des travaux de thèse de Abécassis (2006) et de Jaffel (2006)) 33

1.14 Image MEB des dépôts de filtration à 4.10^5 Pa des quatre silices . . . 34
1.15 Tomographie X : caractérisation de la porosité (en jaune) et des particules (en bleu) dans un dépôt de la silice S1. Image de $7\mu m x 7\mu m$ . . . 35
1.16 Schéma du principe de la diffusion aux petits angles . . . 38
1.17 Représentation du modèle éponge à 3 niveaux (Bouchoux *et al.* (2010)) . . . 41
1.18 Spectre de diffusion d'une silice précipitée de renforcement à partir de données collectées sur quatre instruments (d'après Schaefer *et al.* (2000)) . . . 43
1.19 Représentation schématique d'une silice de renforcement (d'après Schaefer *et al.* (2000)) . . . 43

2.1 Distributions granulométriques des quatre silices étudiées : S1 : −, S2 : −, S3 : −, S4 − . . . 49
2.2 Distributions granulométriques en volume dans les surnageants de trois bouillies de silices mesurées par DLS : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲ . . . 51
2.3 Distribution granulométrique de la bouillie S1 − et de la bouillie S1 après floculation (−) . . . 53
2.4 Distribution granulométrique de la bouillie S1 −, de la bouillie S1 après floculation (−) et après cisaillement(−) . . . 54
2.5 Pilote de filtration/lavage . . . 55
2.6 Cellule de filtration . . . 55
2.7 Courbe de filtration $V_{filtrat} = f(t)$ . . . 58
2.8 Courbe de filtration $\frac{t}{V_{filtrat}} = f(V_{filtrat})$ . . . 58
2.9 Courbes type de lavage . . . 61
2.10 Comparaison des procédés de séparation par filtration (établissement d'un gradient de pression) et par compression osmotique (compression homogène) . . . 62
2.11 Courbe d'étalonnage du PEG obtenues par compression osmotique : données de Chang *et al.* (1995), Rand *et al.* (1986), Persello (Communication interne), Bouchoux *et al.* (2009) . . . 64
2.12 Établissement de l'équilibre en compression osmotique pour la silice S1 . . . 66
2.13 Image d'une compression osmotique en cours . . . 67
2.14 Schéma d'un synchrotron . . . 68
2.15 Dispositif expérimental disponible sur la ligne ID02 (source : `http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/SoftMatter/ID02/BeamlineLayout`) . . . 69
2.16 Schéma du principe de la diffusion aux petits angles . . . 70
2.17 Spectre d'une silice : évolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion . . . 72

2.18 Dispersion de particules : représentation des zones analysées selon la gamme de vecteurs de diffusion 72

3.1 Spectres de diffusion d'agrégats fractals 78
3.2 Spectres de diffusion des quatre bouillies de silice analysées : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ● 79
3.3 Spectres de diffusion des dispersions de silice en représentation de Porod : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ● 81
3.4 Spectres de diffusion de la dispersion S3 en représentation de Porod sur une plus large gamme de vecteurs de diffusion . . 82
3.5 Spectres de diffusion des dispersions de silice en représentation de Kratky : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ● 84
3.6 Fonction de distribution en tailles d'une dispersion de sphères peu polydiserses et positions des diamètres limites extraits des représentations de Porod et de Kratky 86
3.7 Fonction de distribution en tailles d'une dispersion de sphères très polydiserses et position des diamètres limites extraits des représentations de Porod et de Kratky 87
3.8 Spectres de diffusion des dispersions de silice en représentation de Kratky et processus d'agrégation associés : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ● 90
3.9 Spectres de diffusion des dispersions de silice en représentation de Kratky : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ∗ 91
3.10 Spectres de diffusion normés par la concentration des échantillons de S1 soumis à différentes contraintes en représentation de Porod : filtration à 4.10^5 et 6.10^5 Pa et compression osmotique à 1.10^4 Pa et $3,5.10^5$ Pa, filtration à 4.10^5 avec lavage et 6.10^5 Pa avec lavage et cisaillement 94
3.11 Spectres de diffusion normés des dispersions et des dépôts de silice en représentation de Kratky : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ● et dépôts formés – 95
3.12 Spectres de diffusion normés : dispersion de S4 à l'état initial (○) et dépôt formé (●) et dispersion de S4 cisaillée (●) et dépôt formé après cisaillement (–) 96
3.13 Spectres de diffusion normés de S1 : dispersion (♦), après une compression osmotique sans modification physicochimique (♦) et compression osmotique avec modification physicochimique (♦) 98
3.14 Fractions volumiques en agrégats des échantillons de S1 calculées à partir des spectres SAXS et fractions volumiques totales en silice mesurées expérimentalement 100
3.15 Fractions volumiques en agrégats des échantillons de S2 calculées à partir des spectres SAXS et fractions volumiques totales en silice mesurées expérimentalement 100

3.16 Fractions volumiques en agrégats des échantillons de S3 calculées à partir des spectres SAXS et fractions volumiques totales en silice mesurées expérimentalement 101
3.17 Fractions volumiques en agrégats des échantillons de S4 calculées à partir des spectres SAXS et fractions volumiques totales en silice mesurées expérimentalement 102
3.18 Modèles de Beaucage et Fisher-Burford : spectre expérimental (♦), modèle de Beaucauge (∗), modèle de Fisher-Burford (∗) 103
3.19 Nouvelle représentation plus appropriée de l'organisation interne des agglomérats de silice 104
3.20 Évolution de S(q) calculée à partir de l'équation 3.10 en fonction de ϕ pour la silice S4. Référence de la dispersion (▲) ou de la dispersion ultrasoniquée (♦) et S(q) de sphères dures en fonction de ϕ (−) 107

4.1 Lois de comportement en compression osmotique des silices sans ajustement de la composition ionique. La concentration en espèces ioniques décroit dans les dispersions de silices pendant la compression. S1 : ♦, S2 : ■, S3 : ▲, S4 ● 113
4.2 Lois de comportement en compression osmotique avec ajustement de la composition ionique dans les bains de dialyse de trois silices. Les concentrations en sels sont ajustées dans les solutions de PEG pour maintenir constante la composition ionique durant la compression. La pression appliquée à l'équilibre sur l'échantillon a été corrigée pour prendre en compte les interactions du PEG avec les ions sulfate. S1 : ♦, S2 : ■, S3 : ▲, S4 ● 118
4.3 Courbes de filtration classiques des quatre silices à 4.10^5 Pa : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ● 120
4.4 Évolution de la résistance spécifique en fonction de la pression de filtration appliquée : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ● 122
4.5 Évolution de la résistance spécifique avec la fraction volumique : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ● 123
4.6 Évolution de la perméabilité adimensionnelle K/d_p^2 en fonction de la fraction volumique en silice ϕ. S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ●, S4 lot 2 ○, - modèle de Brinkman 128
4.7 Courbes de filtration classiques de S1 □ et S1 floculée - . . . 132
4.8 Spectres SAXS de S1 □; S1 floculée - 133
4.9 Relation entre l'évolution de la résistance spécifique avec la fraction volumique et les échelles locales caractéristiques du dépôt 140

5.1 Courbe de lavage type 142
5.2 Évolution de la conductivité relative en fonction du taux de lavage 143

5.3 Représentation schématique de la phase de lavage 144
5.4 Composition d'un dépôt de filtration et du filtrat : bilan matière 145
5.5 Temps de lavage des quatre silices : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ● . 147
5.6 Courbes de lavage type des quatre silices : S1 ♦, S2 ■, S3 ▲, S4 ● 149
5.7 Structure et connectivité des pores analysées par SANS par variation du contraste. (a) Le dépôt de filtration contient initialement les eaux mères, de contraste plus faible que la silice. Toute la porosité a un même contraste et diffuse. (b) Après lavage avec un mélange H_20/D_2O, la porosité ouverte est remplie du mélange dont la composition a été choisie pour que son contraste avec la silice soit annulée. Seule la porosité fermée continue alors à diffuser 152
5.8 Spectre de diffusion aux neutrons (SANS) d'un dépôt de filtration à pression constante de 4.10^5 Pa de la silice S1. Les spectres sont identiques à ceux mesurés aux rayons X (SAXS) dans le chapitre 3 153
5.9 Spectre de diffusion aux neutrons (SANS) d'un dépôt de filtration à pression constante de 4.10^5 Pa de silice S1 lavé avec une solution deutérée de même contraste que la silice. Dans les échantillons lavés, s'il existe encore une intensité diffusée, elle sera dûe aux eaux mères capturées dans la porosité fermée non accessible à l'eau deutérée 154
5.10 Suivi du remplacement des eaux mères dans les interstices locales par l'eau de lavage deuterée au même contraste que la silice, pour deux silices : S1 (♦) et S3 (▲). Le signal de l'échantillon s'éteint progressivement et l'intensité qui continue à diffuser est celle de la porosité qui n'a pas été accessible à l'eau de lavage 156
5.11 Relation entre l'évolution de la résistance spécifique avec la fraction volumique et les échelles locales caractéristiques du dépôt 162
12 Spectres de diffusion des échantillons de la silice S2 soumis à différentes contraintes en représentation de Porod 1
13 Spectres de diffusion des échantillons de silice S3 soumis à différentes contraintes en représentation de Porod 2
14 Spectres de diffusion des échantillons de silice S4 soumis à différentes contraintes en représentation de Porod 2
15 Spectres de diffusion de la silice S1 en représentation de Kratky : bouillie et dépôts de filtration formés à pression constante de filtration de $1,5.10^5$, 4.10^5 et 6.10^5 Pa 5
16 Spectres de diffusion de la silice S1 en représentation de Kratky : bouillie ♦, filtrée à 4.10^5 Pa –, filtrée à 6.10^5 Pa * 7

17 Spectres de diffusion de la silice S2 en représentation de Kratky : bouillie ♦, filtrée à 4.10^5 Pa −, filtrée à 6.10^5 Pa * 8
18 Spectres de diffusion de la silice S3 en représentation de Kratky : bouillie ♦, filtrée à 4.10^5 Pa −, filtrée à 6.10^5 Pa * 9
19 Spectres de diffusion de la silice S4 en représentation de Kratky : bouillie ♦, filtrée à 4.10^5 Pa −, filtrée à 6.10^5 Pa * 10
20 Spectres de diffusion de la silice S1 en représentation de Kratky : bouillie ♦, filtrée à 4.10^5 Pa −, filtrée à 4.10^5 Pa et lavée à 5.10^5 Pa +, filtrée à 6.10^5 Pa ∗, filtrée à 6.10^5 Pa et lavée à 7.10^5 Pa x 12
21 Spectres de diffusion de la silice S2 en représentation de Kratky : bouillie ♦, filtrée à 4.10^5 Pa −, filtrée à 4.10^5 Pa et lavée à 5.10^5 Pa +, filtrée à 6.10^5 Pa ∗, filtrée à 6.10^5 Pa et lavée à 7.10^5 Pa x 13
22 Spectres de diffusion de la silice S3 en représentation de Kratky : bouillie ♦, filtrée à 4.10^5 Pa −, filtrée à 4.10^5 Pa et lavée à 5.10^5 Pa +, filtrée à 6.10^5 Pa ∗, filtrée à 6.10^5 Pa et lavée à 7.10^5 Pa x 14
23 Spectres de diffusion de la silice S4 en représentation de Kratky : bouillie ♦, filtrée à 4.10^5 Pa −, filtrée à 4.10^5 Pa et lavée à 5.10^5 Pa +, filtrée à 6.10^5 Pa ∗, filtrée à 6.10^5 Pa et lavée à 7.10^5 Pa x 15
24 Spectres de diffusion de la silice S1 à l'état de bouillie, après une compression osmotique avec une force ionique maintenue constante et à $3,5.10^5$ Pa et une filtration à 4.10^5 Pa 17
25 Spectres de diffusion normés de la silice S1 : dispersion (♦), après une compression osmotique sans modification physicochimique (♦) et compression osmotique avec modification physicochimique (♦) 18
26 Bouillies S1 à l'état initial □ et cisaillée – 20

Liste des tableaux

1.1 Techniques de caractérisation de l'organisation locale d'un dépôt : avantages et inconvénients (inspiré des travaux de thèse de Abécassis (2006) et de Jaffel (2006)) 37

2.1 Composition des bouillies de silice étudiées (données Rhodia) 46
2.2 Caractéristiques physicochimiques des bouillies de silice étudiées 47
2.3 Surfaces spécifiques mesurées par adsorption d'azote 47
2.4 Analyse des fines particules 50
2.5 Perméabilités à l'air des toiles filtrantes 56
2.6 Caractéristiques du faisceau de rayons X utilisé sur ID02 . . 69

3.1 Surfaces spécifiques mesurées expérimentalement par adsorption d'azote, surfaces diffusantes déterminées à partir des spectres SAXS pour les silices et diamètres des sphères équivalentes qui définiraient de telles surfaces 83
3.2 Diamètres minimums (d'après la représentation de Porod) et maximums (d'après la représentation de Kratky) déterminés à partir des spectres des dispersions 88

4.1 Données nécessaires à la détermination des diamètres des agglomérats et valeurs calculées 116
4.2 Résistances spécifiques à la filtration des silices proportionnellement à une valeur référence R et fraction volumiques dans les dépôts lors d'une filtration à pression constante de 4.10^5 Pa 121
4.3 Résistances spécifiques proportionnellement à une valeur référence R à pression constante de 4.10^5 Pa et fractions volumiques de la silice S1, avant et après cisaillement 124
4.4 Diamètres maximums des agrégats déterminés par SAXS et diamètre de Brinkman calculé à partir de l'équation 4.5 . . . 126

4.5 Résistances spécifiques à la filtration proportionnellement à une valeur référence R à pression constante de 4.10^5 Pa et fractions volumiques de la silice S1, avant et après floculation 132
4.6 Résistances spécifiques à la filtration proportionnellement à une valeur référence R pour une pression constante de 4.10^5 Pa et fractions volumiques de dépôts de la silice S1, formés à partir de la dispersion initiale et d'une dispersion dont la composition ionique a été modifiée par dilution avec deux temps de contact 134
4.7 Résistances spécifiques à la filtration proportionnellement à une valeur référence R à pression constante de 4.10^5 Pa et fractions volumiques de dépôts de S1, formés à partir de la dispersion initiale et de dispersion dont la composition ionique a été modifiée par dilution et d'une dispersion dont une fraction du surnageant est éliminée 136
4.8 Résistances spécifiques à la filtration proportionnellement à une valeur référence R à pression constante de 4.10^5 Pa et fractions volumiques de S3, S4 et du mélange 1/3-2/3 des deux 137
4.9 Diamètre maximum des agrégats de silice et surface spécifique développée par les silices S3 et S4 et du mélange 1/3-2/3 des deux 137

5.1 Résistances spécifiques proportionnellement à une valeur référence R et temps des opérations de lavage et de filtration et temps de lavage théorique déterminé à partir du temps de filtration 148
5.2 Volumes théoriques d'eau de lavage déterminés pour les pressions de lavage minimale et maximale de la rampe de lavage appliquée 150
3 Tailles des agrégats de silices déterminées à partir des spectres et mesurées expérimentalement pour les bouillies, les échantillons filtrés à 4.10^5 et 6.10^5 Pa 4
4 Tailles des agrégats de silices déterminées à partir des spectres SAXS pour les échantillons après filtration à 4.10^5 Pa et à 6.10^5 Pa suivie ou non d'un lavage à une pression respectivement 5.10^5 Pa et de 7.10^5 Pa 11
5 Tailles des agrégats de silices déterminées à partir des spectres et mesurées expérimentalement pour les bouillies, les échantillons comprimés par compression osmotique à $3,5.10^5$ Pa avec et sans lavage (CO $3,5.10^5$ Pa et COL $3,5.10^5$ Pa) 16
6 Tailles des agrégats de silices déterminées à partir des spectres et mesurées expérimentalement pour les bouillies S1, S3 et S4 : à l'état initial et cisaillée 19

Annexes

Conservation des surface spécifiques des silices S2, S3 et S4

Sont reportés dans cet annexe, les résultats de l'étude de la sensibilité de l'échelle de Porod aux différents paramètres procédé testés, pour les trois autres silices.

Silice S2

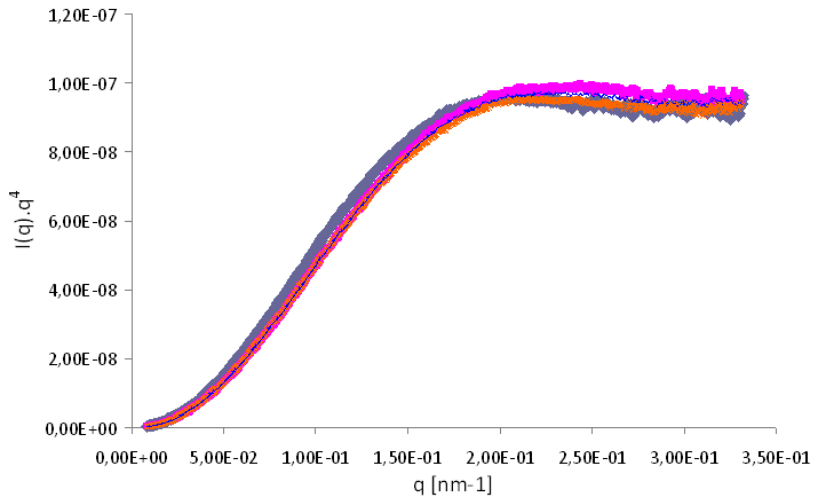


FIGURE 12: Spectres de diffusion des échantillons de la silice S2 soumis à différentes contraintes en représentation de Porod.

Silice S3

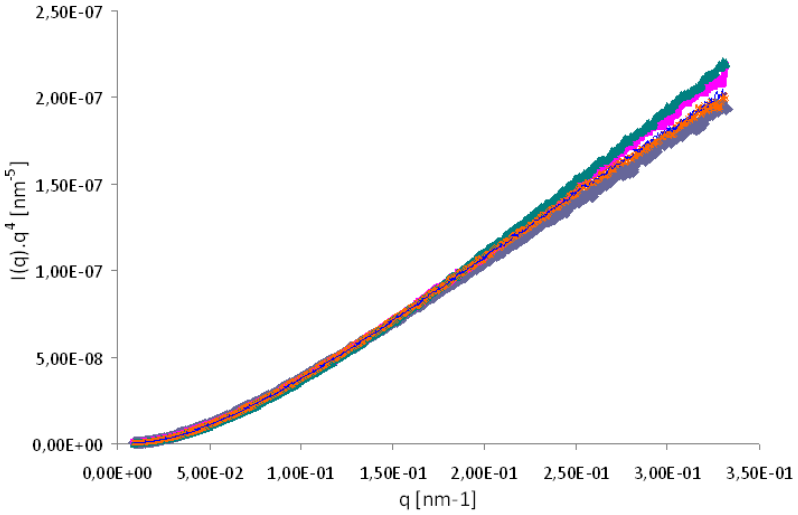


FIGURE 13: Spectres de diffusion des échantillons de silice S3 soumis à différentes contraintes en représentation de Porod.

Silice S4

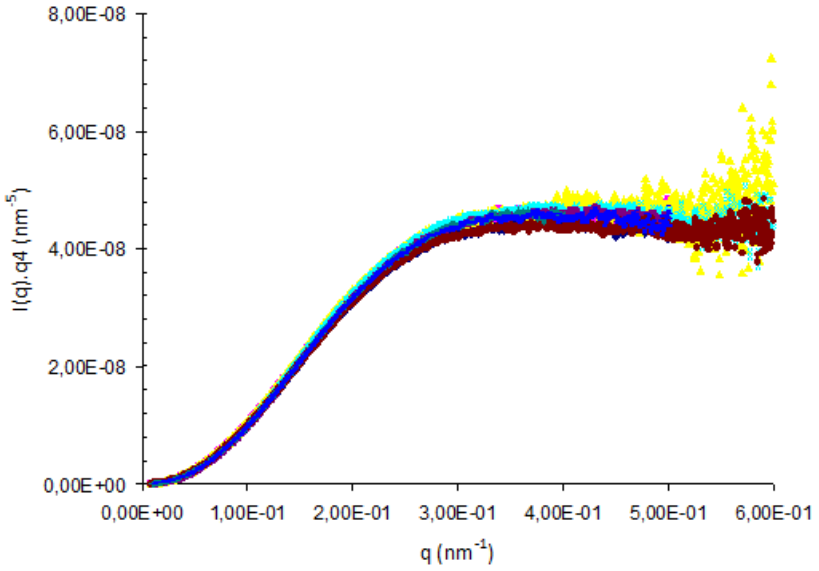


FIGURE 14: Spectres de diffusion des échantillons de silice S4 soumis à différentes contraintes en représentation de Porod.

Évolution de l'échelle des agrégats et de leur organisation

Finalement, les surfaces spécifiques et les agrégats de plus petite taille n'évoluent pas suivant les différentes contraintes appliquées. Qu'en est-il des agrégats de plus grande taille ? Enfin il y a un effet du passage d'une bouillie à un dépôt de filtration, qui physiquement est associé à une diminution de la porosité dans l'échantillon. Comment évolue alors l'organisation des agrégats dans les agglomérats ? Nous avons vu que la description est limitée à une échelle de 628 nm mais quand bien même cette approche ne serait pas quantitative, elle permettrait d'obtenir une description phénoménologique de la structure locale des agglomérats jusqu'à 628 nm.

Effet de la pression de filtration

L'effet d'une opération de filtration sur les agrégats et sur leur organisation dans les agglomérats a été étudié. La pression de filtration a pour cela été testée sur une plage allant de $1{,}5.10^5$ à 6.10^5 Pa. Le tableau 3 page 4 présente les diamètres maximums des agrégats contenus dans les bouillies et dans les dépôts filtrés à pression constante de 4.10^5 et 6.10^5 Pa par exemple. Comme il a été expliqué, les diamètres maximums sont calculés aux vecteurs de diffusion pour lesquels $I.q^2$ est maximal (maximum de Kratky).

Silices	$d_{agregat}$ (nm) bouillies	$d_{agregat}$ (nm) éch. filtrés à 4.10^5 Pa	$d_{agregat}$ (nm) éch. filtrés à 6.10^5 Pa
S1	82	79	79
S2	125	125	128
S3	175	175	176
S4	59	57	58

TABLE 3: Tailles des agrégats de silices déterminées à partir des spectres et mesurées expérimentalement pour les bouillies, les échantillons filtrés à 4.10^5 et 6.10^5 Pa.

D'après les valeurs reportées dans le tableau 3 page 4, les agrégats présents dans les bouillies et ceux présents dans les dépôts filtrés, ont des tailles sensiblement proches. Les légers écarts observés sont inférieurs à la dérive maximale admise sur les valeurs de diamètres et qui est de 5%. Aucune influence de l'opération de filtration ou de la pression de filtration imposée n'a donc pu être mise en évidence. La formation des dépôts de filtration à différentes pressions de filtration n'affecte pas les agrégats formés à la synthèse (diamètres minimums évalués en représentation de Porod et diamètres maximums déterminés en représentation de Kratky, inchangés). Or les dépôts de filtration sont plus concentrés que les bouillies et leurs spectres présentent des invariants (aires sous les spectres SAXS, proportionnelles aux concentrations des échantillons) augmentés. Nous pouvons voir sur la figure 15 page 5, l'exemple de dépôts de filtration de la silice S1, constitués à plusieurs pressions de filtration constantes.

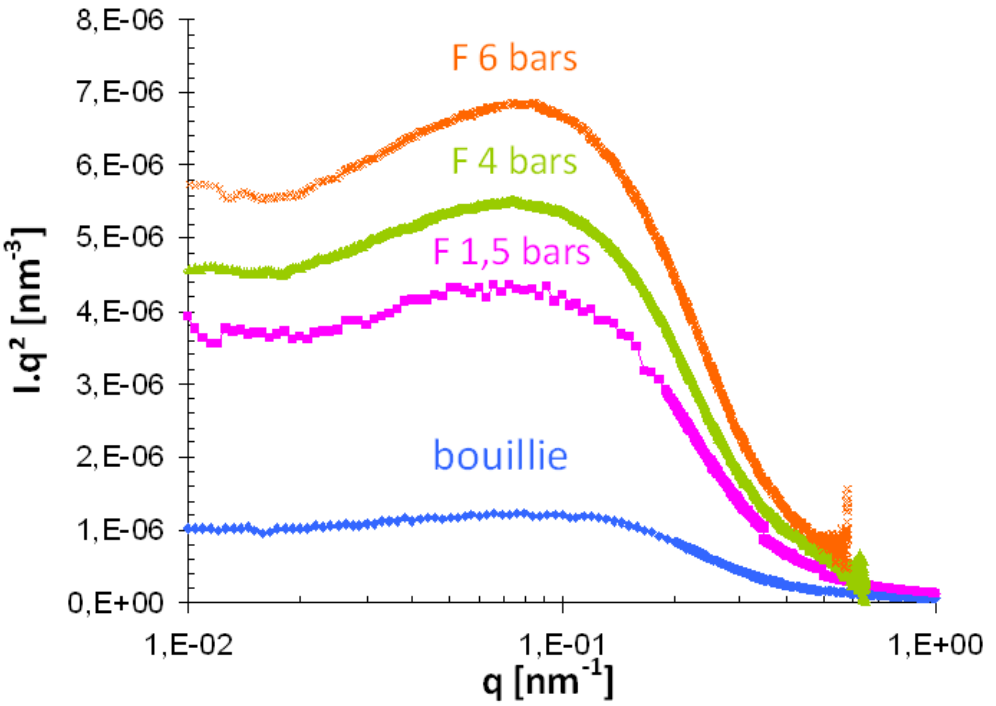


FIGURE 15: Spectres de diffusion de la silice S1 en représentation de Kratky : bouillie et dépôts de filtration formés à pression constante de filtration de $1{,}5.10^5$, 4.10^5 et 6.10^5 Pa.

L'aire sous les spectres SAXS des dépôts de filtration de la silice S1 augmente avec la pression de filtration à laquelle les dépôts sont formés. La concentration des dépôts de filtration de la silice S1 est donc une fonction croissante de la pression de filtration. Ce constat a été également validé pour les autres silices S2, S3 et S4.

L'augmentation de concentration d'un dépôt de filtration est forcément le résultat de la diminution de la porosité à une ou plusieurs échelles. La porosité qui diminue lors de la formation des dépôts, peut correspondre à la porosité entre les plus gros objets à savoir les agglomérats (on parlera de porosité inter-agglomérats) ou à celle entre les agrégats dans les agglomérats (porosité intra-agglomérats). Dans la présente étude, nous sommes limités à une échelle de caractérisation de 628nm. A partir du maximum de Kratky, c'est l'organisation des agrégats dans les agglomérats qui est analysée sur les spectres. Si l'organisation structurelle des agglomérats est modifiée entre le maximum de Kratky indiquant la taille maximum des agrégats (59 à 175 nm selon la silice) à la limite de détection du SAXS (628 nm), nous considérerons alors que la porosité intra-agglomérats a diminué.

Il a été expliqué que l'intensité diffusée par un échantillon peut se décomposer en deux parties (cf. Chapitre 2 section 4.4.1 page 71) :

- la forme des objets caractérisés de la région de Porod jusqu'au maximum de Kratky, ici les agrégats. La contribution due à la forme des agrégats est prise en compte grâce à un facteur de forme P(q) ;

- la corrélation des objets en une organisation structurelle, ici la corrélation des agrégats dans les agglomérats. L'organisation structurelle des agrégats dans les agglomérats est traduite par un facteur de structure S(q).

Dans l'objectif d'analyser la corrélation des agrégats dans les structures des agglomérats, il est important de travailler sur des spectres normés par le facteur de forme des agrégats. Les spectres sont alors à iso-concentration en agrégats. Le facteur de forme P(q) des silices est mesuré de la plus petite échelle détectée (6 nm) jusqu'au maximum de Kratky (59 à 175 nm selon la silice). Il faut donc pour chaque silice, superposer les spectres SAXS jusqu'au maximum de Kratky. Les spectres normés ne contiennent plus comme information que la corrélation des agrégats dans les agglomérats. Si dans les différents dépôts, il n'y a aucune variation de la corrélation des agrégats dans les agglomérats (spectres normés identiques), c'est que la porosité intra-agglomérats reste constante. L'effet de concentration résulte alors de la variation de la seule porosité inter-agglomérats. A l'inverse, une variation de l'allure des spectres normés, ne peut alors provenir que de la variation de la corrélation entre les agrégats (densification ou non des agglomérats) et donc de la porosité intra-agglomérats.

La figure 16 page 7 présente les spectres normés de la silice S1 à l'état de bouillie, filtrée à 4.10^5 et 6.10^5 Pa.

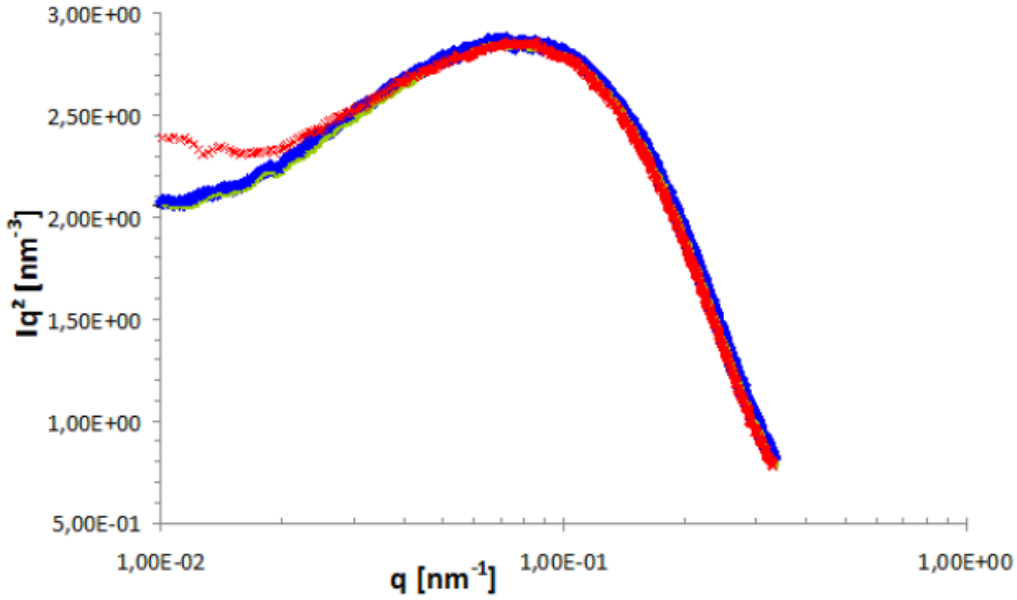


FIGURE 16: Spectres de diffusion de la silice S1 en représentation de Kratky : bouillie ♦, filtrée à 4.10^5 Pa –, filtrée à 6.10^5 Pa ∗.

Les spectres normés de la bouillie de la silice S1 et du dépôt filtré à 4.10^5 Pa se superposent. L'organisation structurelle des agrégats dans les agglomérats est donc identique entre la bouillie et le dépôt filtré à 4.10^5 Pa, jusqu'à une échelle de 628 nm. Pourtant, la fraction volumique du dépôt après filtration à 4.10^5 Pa est de l'ordre du double de celle de la bouillie. Cet effet de concentration doit forcément induire une restructuration et donc une densification à certaines échelles dans les dépôts. Nous pouvons ici conclure que les échelles de restructuration dans le dépôt après filtration à 4.10^5 Pa, sont supérieures à 628 nm ; c'est donc la porosité inter-agglomérats qui décroit.

Une décroissance plus rapide d'un spectre normé aux grandes échelles, indique un facteur de structure plus faible et une structure plus ordonnée. A l'inverse, une décroissance moins rapide d'un spectre normé aux grandes échelles, est caractéristique d'un facteur de structure plus élevé ; la distance de corrélation entre les agrégats dans les agglomérats est donc plus élevée et le dépôt, moins ordonné à ces échelles. Sur la figure 16 page 7, le spectre normé du dépôt filtré à 6.10^5 Pa présente une variation de l'intensité différente de celle deux autres échantillons. Aux plus grandes échelles sondées allant de 314 à 628 nm ($0{,}01<q<0{,}02$ nm^{-1}), le spectre du dépôt filtré à 6.10^5 Pa présente une décroissance moins rapide que celles des deux autres échantillons. Le dépôt de filtration à 6.10^5 Pa est moins ordonné que le dépôt à 4.10^5 Pa et la bouillie à des échelles allant de 314 à 628 nm. Or la fraction volumique totale d'un dépôt de filtration 6.10^5 Pa est plus élevée que celle d'un de filtration 4.10^5 Pa.

Nous attribuons cette diminution de la densité des agglomérats aux échelles de 314 à 628 nm, à l'apparition d'hétérogénéités (structure moins ordonnée).

La figure 17 page 8 présente les spectres normés de la silice S2 à l'état de bouillie, filtrée à 4.10^5 et 6.10^5 Pa.

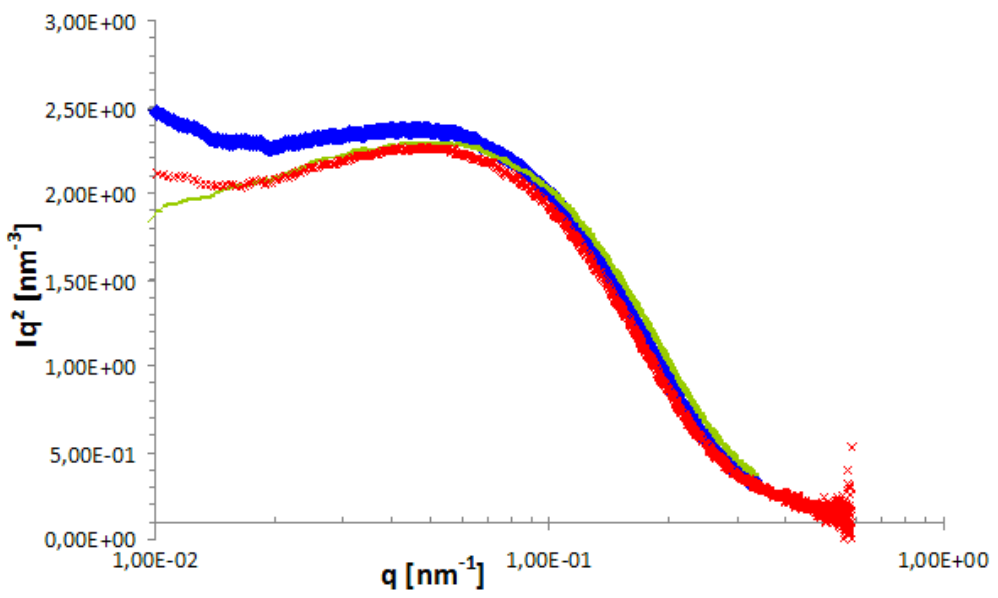


FIGURE 17: Spectres de diffusion de la silice S2 en représentation de Kratky : bouillie ♦, filtrée à 4.10^5 Pa −, filtrée à 6.10^5 Pa ∗.

Après une filtration à 4.10^5 et 6.10^5 Pa, les spectres normés des dépôts de S2 présentent une décroissance plus rapide comparés au spectre normé de la bouillie sur une gamme d'échelles allant de 89 à 628 nm (0,01<q<0,07 nm^{-1}). Pour cette silice, la filtration a un effet de densification sur les agglomérats. Le spectre normé du dépôt filtré 6.10^5 Pa présente tout de même une légère décroissance moins rapide que celle du dépôt filtré à 4.10^5 Pa entre 369 et 628 nm, indiquant l'apparition d'hétérogénéités à ces échelles (comme la silice S1).

La figure 18 page 9 présente les spectres normés de la silice S3 à l'état de bouillie, filtrée à 4.10^5 et 6.10^5 Pa.

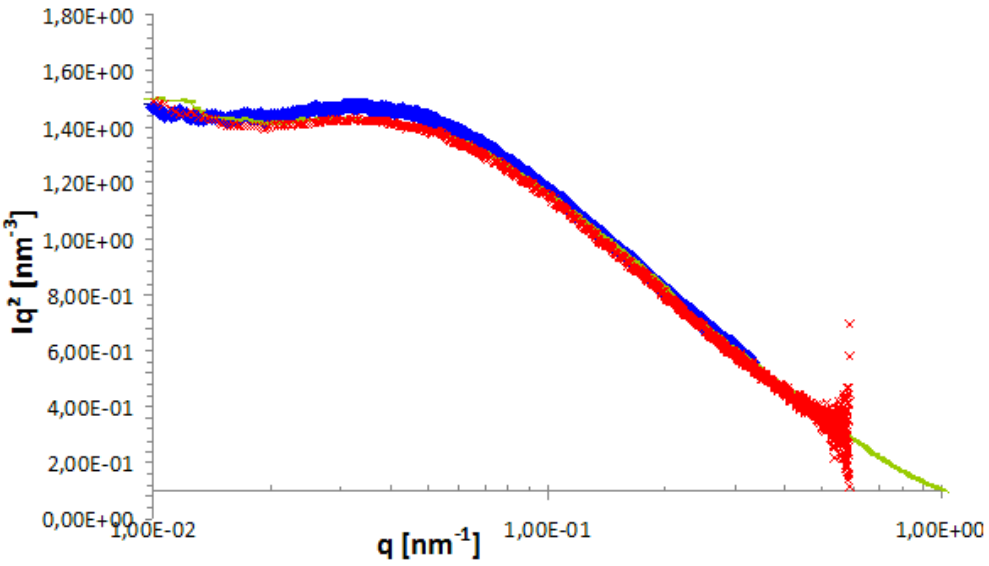


FIGURE 18: Spectres de diffusion de la silice S3 en représentation de Kratky : bouillie ♦, filtrée à 4.10^5 Pa —, filtrée à 6.10^5 Pa $*$.

Pour la silice S3, les spectres normés des dépôts filtrés à 4.10^5 et 6.10^5 Pa, se superposent à celui de la bouillie. La filtration à 4.10^5 et 6.10^5 Pa, n'a aucun effet sur l'organisation structurelle des agrégats de S3 dans les agglomérats jusqu'à la limite de 628 nm.

Enfin, la figure 19 page 10 présente les spectres normés de la silice S4 à l'état de bouillie, filtrée à 4.10^5 et 6.10^5 Pa.

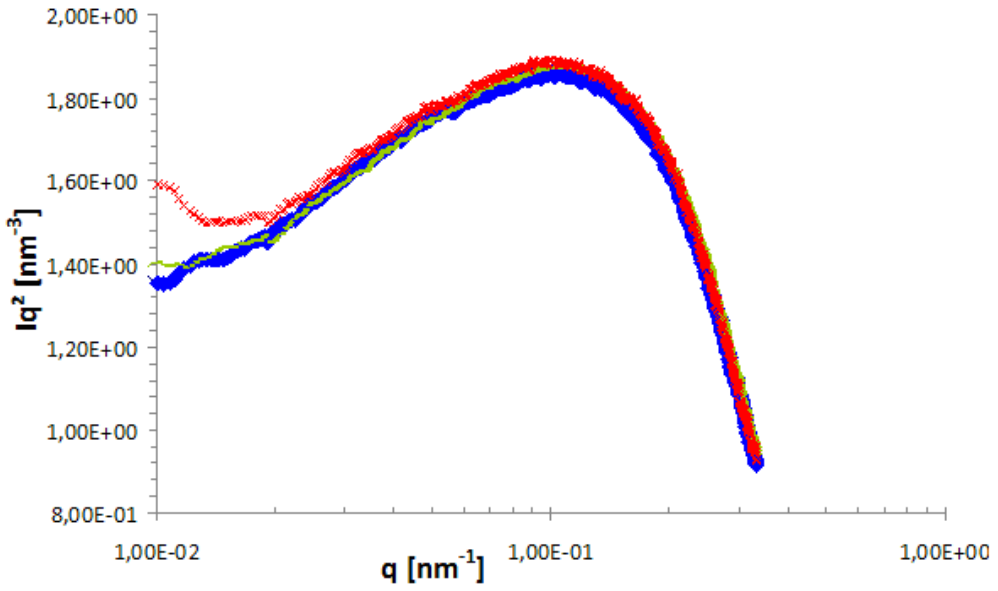


FIGURE 19: Spectres de diffusion de la silice S4 en représentation de Kratky : bouillie ♦, filtrée à 4.10^5 Pa —, filtrée à 6.10^5 Pa ∗.

La filtration à 4.10^5 Pa n'a aucun effet sur l'organisation structurelle des agrégats dans les agglomérats de S4 jusqu'à 628 nm, alors qu'une filtration à 6.10^5 Pa provoque une décroissance moins rapide du spectre normé pour les échelles allant de 314 à 628 nm et donc l'apparition d'hétérogénéités. Nous constatons que la silice S4 a le même comportement structurel que la silice S1 en filtration.

Pour conclure, nous avons étudié l'effet de la pression de filtration sur les dimensions des agrégats et leur organisation dans les agglomérats jusqu'à une échelle de 628 nm. A une pression de filtration de 4.10^5 Pa, il apparait que les agrégats de la silice S3 restent identiques en conservant leur taille et leur organisation. A l'inverse la silice qui se restructure le plus sous l'effet de la pression de filtration est la silice S2 avec une structure plus ordonnée dès 4.10^5 Pa en pression de filtration et se densifie jusqu'à une échelle de 89 nm. Les silices S1 et S4 conservent leurs structures et leurs agrégats à une pression de filtration 4.10^5 Pa. A une pression de filtration de 6.10^5 Pa, les trois silices de la même famille de synthèse, S1, S2 et S4, présentent une structure des agglomérats (jusqu'628 nm) modifiée alors que la silice S3 d'une autre famille de synthèse, conserve sa structure. La réorganisation structurelle sous l'effet d'une pression de filtration de 6.10^5 Pa est attribuée à l'apparition d'hétérogénéités dans les dépôts.

Effet d'un lavage

Une opération de filtration est suivie par une étape de lavage dans le procédé de fabrication des silices de renforcement. La filtration permet de constituer un dépôt composé d'agrégats avec une organisation structurelle sondée jusqu'à la limite accessible en SAXS de 628 nm et à travers lequel l'eau de lavage percole. Finalement, comment évolue les agrégats de plus grande taille et leur structures dans les agglomérats lors d'une opération de lavage ?

Le tableau 4 page 11 présente les diamètres maximums des agrégats contenus dans les bouillies et dans les dépôts après une filtration à 4.10^5 Pa ou 6.10^5 Pa suivie d'un lavage respectivement à 5.10^5 Pa et 7.10^5 Pa.

Silices	$d_{agregat}$ éch. F 4.10^5 Pa (nm)	$d_{agregat}$ éch. F 4.10^5 Pa + L (nm)	$d_{agregat}$ éch. F 6.10^5 Pa (nm)	$d_{agregat}$ éch. F 6.10^5 Pa + L (nm)
S1	79	94	79	87
S2	125	137	128	127
S3	175	181	176	178
S4	57	59	58	55

TABLE 4: Tailles des agrégats de silices déterminées à partir des spectres SAXS pour les échantillons après filtration à 4.10^5 Pa et à 6.10^5 Pa suivie ou non d'un lavage à une pression respectivement 5.10^5 Pa et de 7.10^5 Pa.

D'après les valeurs reportées dans le tableau 4 page 11, les dimensions caractéristiques des agrégats présents dans les bouillies et ceux présents dans les dépôts filtrés et lavés ont des tailles sensiblement proches, à la dérive maximale admise près de 5%. Le lavage après une filtration ne modifie pas les dimensions maximums des agrégats des silices. Qu'en est-il de l'organsiation structurelle des agrégats dans les agglomérats jusqu'à 628 nm ?

Pour étudier l'effet d'un lavage sur l'organisation structurelle des agrégats dans les agglomérats, les spectres sont normés et ramenés à un même facteur de forme P(q) (iso-concentration en agrégats). Les spectres normés ne représentent alors que le facteur de structure des agrégats dans les agglomérats, c'est-à-dire l'information relative à leur corrélation. Sur la figure 20 page 12, sont présentés les spectres normés des échantillons de la silice S1, à l'état de bouillie, après une filtration à 4.10^5 Pa, une filtration à 4.10^5 Pa suivie d'un lavage à 5.10^5 Pa, une filtration à 6.10^5 Pa et enfin une filtration à 6.10^5 Pa suivie d'un lavage à 7.10^5 Pa.

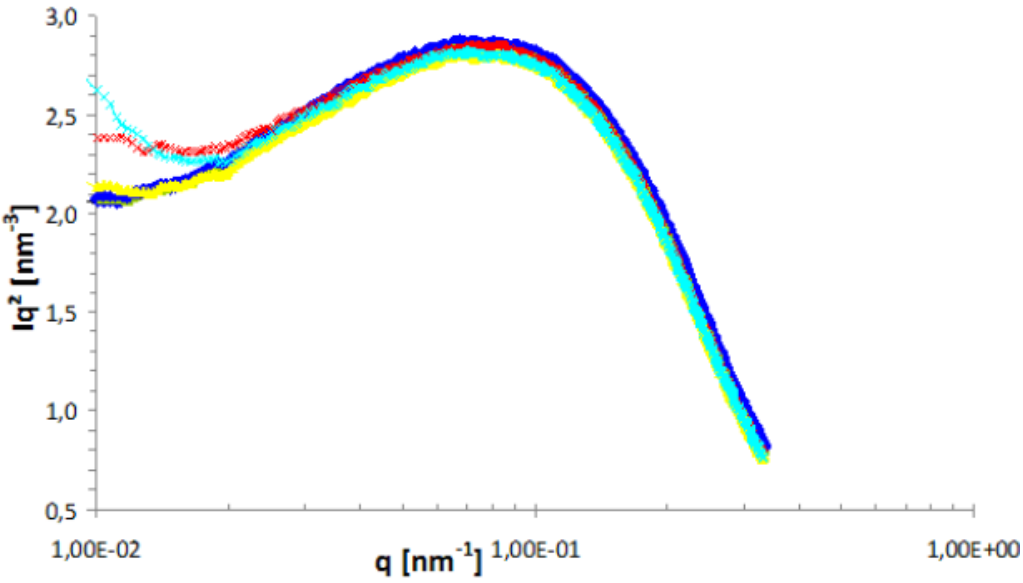


FIGURE 20: Spectres de diffusion de la silice S1 en représentation de Kratky : bouillie ♦, filtrée à 4.10^5 Pa −, filtrée à 4.10^5 Pa et lavée à 5.10^5 Pa +, filtrée à 6.10^5 Pa ∗, filtrée à 6.10^5 Pa et lavée à 7.10^5 Pa x.

Les spectres normés de la silice S1 à l'état de bouillie, après filtration à 4.10^5 Pa et filtration à 4.10^5 Pa suivie d'un lavage à 5.10^5 Pa se superposent. Le lavage n'induit pas de modification structurelle après une filtration à 4.10^5 Pa. Comme il a été déjà observé, la filtration à 6.10^5 Pa provoque une décroissance moins rapide de l'intensité aux grandes échelles (314 à 628 nm), qu'on associe à l'apparition d'hétérogénéités dans l'échantillon à ces échelles. Le lavage après une filtration à 6.10^5 Pa accentue légèrement la décroissance de l'intensité pour des échelles allant environ de 571 nm à 628 nm (l'intensité augmente) et provoque donc un augmentation des hétérogénéités dans le dépôt.

Sur la figure 21 page 13, sont présentés les spectres normés des échantillons de la silice S2, à l'état de bouillie, après une filtration à 4.10^5 Pa, une filtration à 4.10^5 Pa suivie d'un lavage à 5.10^5 Pa, une filtration à 6.10^5 Pa et une filtration à 6.10^5 Pa suivie d'un lavage à 7.10^5 Pa.

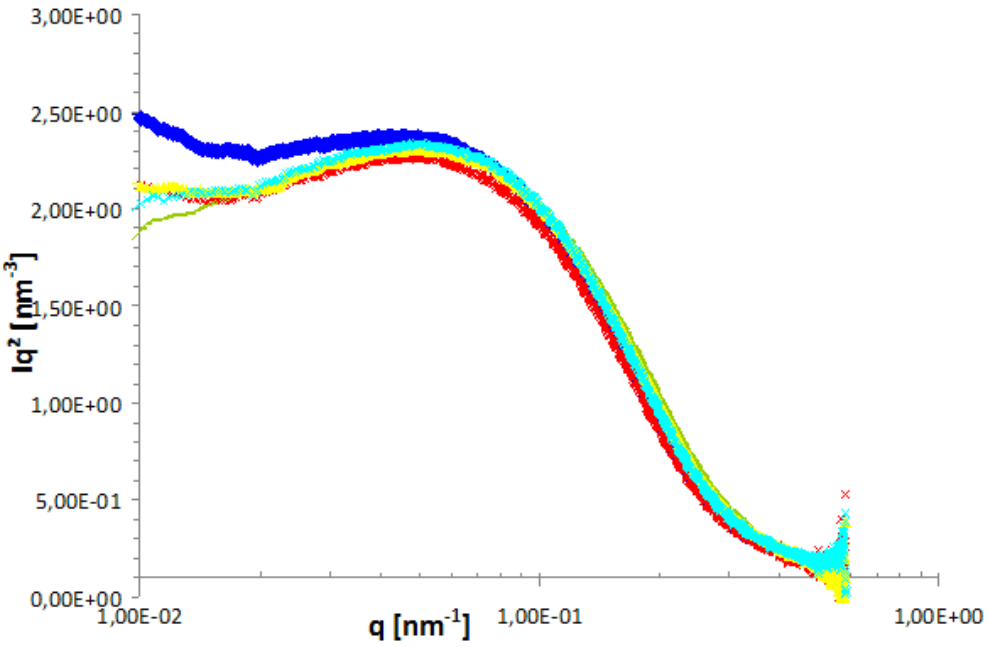


FIGURE 21: Spectres de diffusion de la silice S2 en représentation de Kratky : bouillie ♦, filtrée à 4.10^5 Pa −, filtrée à 4.10^5 Pa et lavée à 5.10^5 Pa +, filtrée à 6.10^5 Pa ∗, filtrée à 6.10^5 Pa et lavée à 7.10^5 Pa x.

Comme nous l'avons déjà vu, le spectre normé du dépôt de silice S2 après une filtration à 4.10^5 Pa, indique une densification des agglomérats sur une gamme d'échelles allant de 89 à 628 nm ($0{,}01<q<0{,}07$ nm^{-1}). L'augmentation de la pression de filtration à 6.10^5 Pa, provoque l'apparition d'hétérogénéités. Le spectre d'un dépôt filtré à 4.10^5 Pa et lavé présente une décroissance moins rapide que le dépôt filtré à 4.10^5 Pa. Le lavage engendre donc l'apparition d'hétérogénéités dès 4.10^5 Pa. Le lavage d'un dépôt de silice S2 filtré 6.10^5 Pa n'induit pas plus d'hétérogénéités que ceux déjà créées par la filtration à 6.10^5 Pa.

La figure 22 page 14, présente les spectres normés des échantillons de la silice S3, à l'état de bouillie, après une filtration à 4.10^5 Pa, après une filtration à 4.10^5 Pa suivie d'un lavage à 5.10^5 Pa, après une filtration à 6.10^5 Pa et après une filtration à 6.10^5 Pa suivie d'un lavage à 7.10^5 Pa.

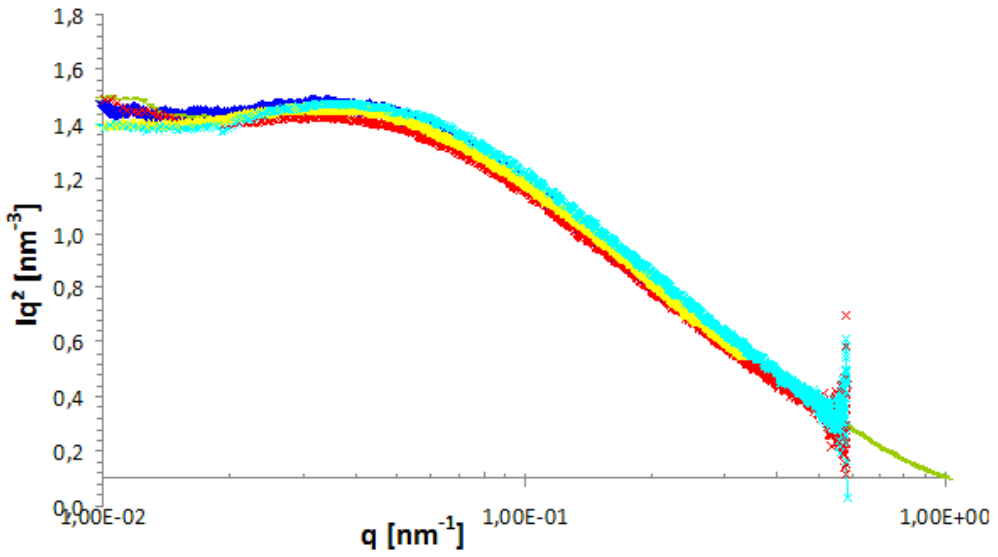


FIGURE 22: Spectres de diffusion de la silice S3 en représentation de Kratky : bouillie ♦, filtrée à 4.10^5 Pa −, filtrée à 4.10^5 Pa et lavée à 5.10^5 Pa +, filtrée à 6.10^5 Pa $*$, filtrée à 6.10^5 Pa et lavée à 7.10^5 Pa x.

Pour la silice S3, comme la filtration à différentes pressions de filtration, le lavage n'a aucun impact sur l'organisation structurelle jusqu'à la limite de 628 nm.

Enfin, l'effet d'un lavage sur l'organisation structurelle des agrégats dans les agglomérats a été testé pour la quatrième silice, S4. La figure 23 page 15 comporte les spectres normés de la bouillie, filtrée à 4.10^5 Pa et 6.10^5 Pa avec ou sans lavage (respectivement à 5.10^5 Pa et 7.10^5 Pa).

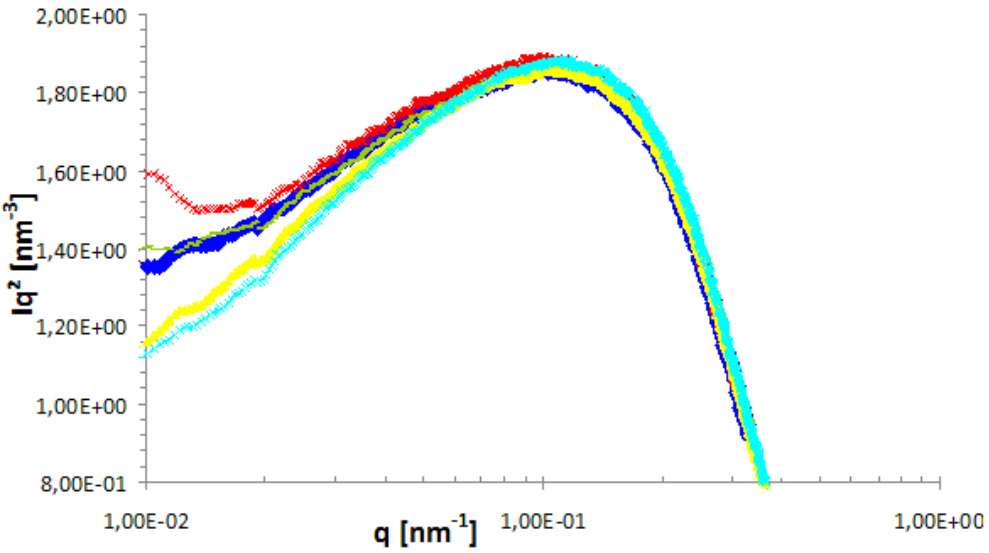


FIGURE 23: Spectres de diffusion de la silice S4 en représentation de Kratky : bouillie ♦, filtrée à 4.10^5 Pa −, filtrée à 4.10^5 Pa et lavée à 5.10^5 Pa +, filtrée à 6.10^5 Pa ∗, filtrée à 6.10^5 Pa et lavée à 7.10^5 Pa x.

Il a été démontré que l'organisation structurelle des agrégats dans les agglomérats de S4 reste constante après une filtration à 4.10^5 Pa et des hétérogénéités apparaissent après une filtration à 6.10^5 Pa. Le lavage des différents dépôts induit une décroissance plus rapide de l'intensité aux grandes échelles (effet le plus remarquable du lavage sur la silice S4). Autrement dit, le lavage provoque une densification des agglomérats de S4 jusqu'à 150 nm environ et ce indépendamment de la pression de filtration.

Finalement, le lavage n'implique pas de modification structurelle supplémentaire par rapport à la filtration seule pour les dépôts de silice S1, S2 et S3 par rapport à une filtration seule. Le lavage a un effet spécifique sur la silice S4, provoquant une densification des agglomérats à des échelles allant de 150 à 628 nm. Il faut cependant garder à l'esprit que les spectres SAXS sont mesurés sur quelques centilitres d'échantillons prélevés sur des dépôts qui en font quelques centaines de milliers. Les hétérogénéités observées sont locales et de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Toutefois nous pouvons conclure que la silice S3 qui a été fabriqué selon une voie de synthèse spécifique se distingue par sa structure (structure sensible ni aux effets de la filtration ou à la pression de filtration ni aux effets du lavage) des trois autres silices qui appartiennent à la même famille de synthèse (structures parfois modifiés par l'application d'une pression de filtration ou d'un lavage).

Effet du mode de compression

La compression osmotique permet à une pression donnée, à l'équilibre, de déterminer la fraction volumique maximale du dépôt qui devrait être supérieure à celle obtenue à la même pression en filtration grâce au temps de mise à l'équilibre. Les diamètres maximums des agrégats (cf. tableau 5 page 16) ont été extraits des spectres SAXS pour des échantillons comprimés par compression osmotique avec une force ionique maintenue constante et avec un lavage en simultané (la force ionique diminue à mesure que l'échantillon se concentre).

Silices	$d_{agregat}$ bouillies (nm)	$d_{agregat}$ éch. CO 3,5.10^5 Pa (nm)	$d_{agregat}$ éch. COL 3,5.10^5 Pa (nm)
S1	82	82	66
S2	125	135	128
S3	175	164	169
S4	59	56	59

TABLE 5: Tailles des agrégats de silices déterminées à partir des spectres et mesurées expérimentalement pour les bouillies, les échantillons comprimés par compression osmotique à 3,5.10^5 Pa avec et sans lavage (CO 3,5.10^5 Pa et COL 3,5.10^5 Pa).

La deuxième colonne du tableau 5 présente les diamètres maximums des agrégats contenus dans les échantillons après compression osmotique à force ionique constante. Les agrégats contenus dans la bouillie (valeurs dans la première colonne du tableau 5) conservent leurs dimensions à l'incertitude maximale de 5% admise près. Finalement le temps de mise à l'équilibre suffisamment long accordé à un système pour que la pression appliquée au dépôt soit homogène, ne se traduit pas par une variation des diamètres maximums d'agrégats.

Les diamètres maximums des agrégats contenus dans les dépôts après une compression osmotique avec un lavage simultané des sels, sont reportés dans la troisième colonne du tableau 5. Ils diminuent en comparaison des diamètres maximums des agrégats contenus dans les bouillies et dans les dépôts de compression osmotique avec maintien de la force ionique constante.

Un phénomène physique peut expliquer la diminution des diamètres maximums des agrégats de silice lors de la compression osmotique avec lavage. Lors du lavage en simultané de la compression osmotique il peut y avoir dissolution d'une partie du silicate qui a permis de consolider les particules élémentaires en agrégats denses, ce qui se traduirait par une

diminution du diamètre maximal des agrégats. Cette hypothèse semble plausible surtout que des traces significatives de silicate ont parfois été détectés dans les bains de dialyse, indiquant un transfert de silicate de la bouillie concentrée au bain de dialyse. Malheureusement, il n'a pas été possible de doser systématiquement les silicates dans les bains de dialyse des expériences réalisées.

En outre, la diminution des diamètres maximums des agrégats de silice dans les dépôts de compression osmotique avec lavage n'est pas visible sur les dépôts filtrés et lavés. Elle provient donc de la mise à l'équilibre de quelques semaines des essais de compression osmotique et du lavage qui s'établit sur les mêmes laps de temps. Ainsi, la construction d'un dépôt par application d'une pression, à mesure que les sels sont éliminés permettrait d'atteindre des fractions volumiques plus élevées.

Hormis les diamètres maximums des agrégats, l'évolution de leur organisation en compression osmotique a été étudiée et comparée à celle en filtration. La figure 24 page 17 présente les spectres normés (à iso-concentration en agrégats) des échantillons de silice S1 après une compression osmotique avec une force ionique maintenue constante et à une pression de $3{,}5.10^5$ Pa et une filtration à une pression constante de 4.10^5 Pa.

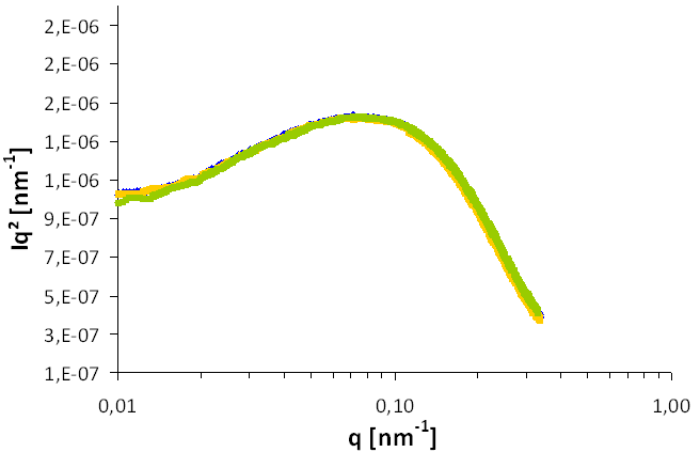


FIGURE 24: Spectres de diffusion de la silice S1 à l'état de bouillie, après une compression osmotique avec une force ionique maintenue constante et à $3{,}5.10^5$ Pa et une filtration à 4.10^5 Pa.

Les spectres normés de la silice S1, représentés sur la figure 24 page 17, sont identiques à la dérive maximale admise de 5%. La compression osmotique avec une force ionique maintenue constante n'affecte pas l'organisation structurelle des agrégats dans les agglomérats par rapport à celle dans la bouillie ou dans un dépôt filtré à 4.10^5 Pa. Autrement dit, l'ho-

mogénéisation d'une pression de filtration dans un dépôt pour augmenter sa fraction volumique ne modifierait pas la taille des agrégats, dont les dimensions sont importantes pour l'application de renforcement.

L'effet d'un lavage sur un dépôt de compression osmotique a été étudié. Celui-ci est réalisé de façon différente que le lavage après une expérience de filtration ; le lavage s'établit simultanément à la compression osmotique. La figure 25 page 18 présente les spectres normés de la bouillie S1, comprimée avec une force ionique constante à environ $3{,}5.10^5$ Pa et comprimée et lavée en simultané par compression osmotique à environ $3{,}5.10^5$ Pa.

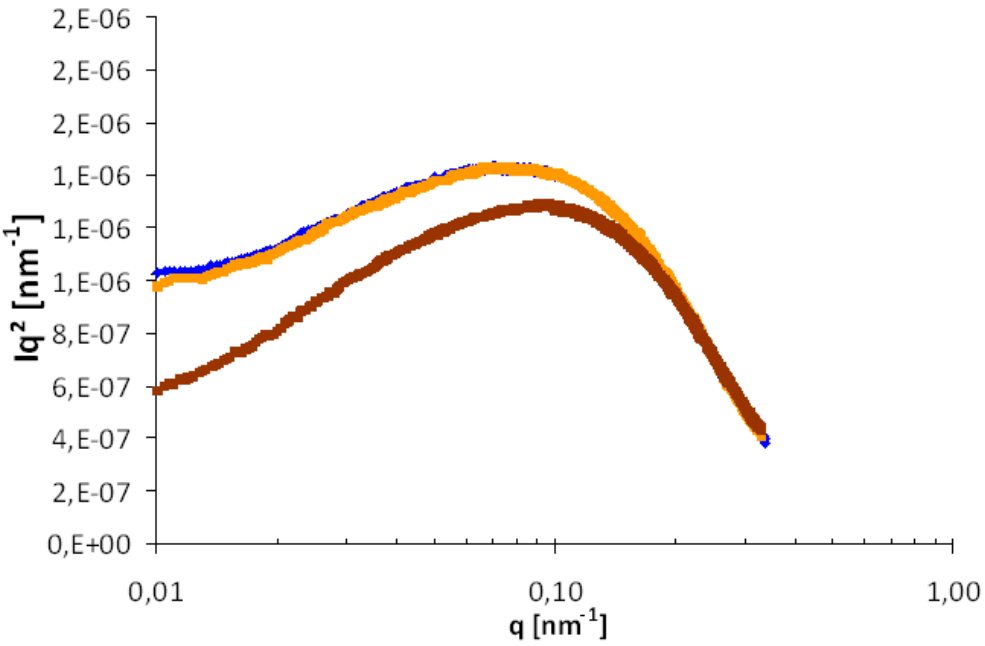


FIGURE 25: Spectres de diffusion normés de la silice S1 : dispersion (♦), après une compression osmotique sans modification physicochimique (♦) et compression osmotique avec modification physicochimique (♦).

Comme nous l'avons vu auparavant, la compression osmotique avec une concentration en sels maintenue constante dans la bouillie ne modifie pas l'organisation structurelle des agrégats dans les agglomérats. Cependant, la compression osmotique avec un lavage en simultané présente un spectre avec une décroissance plus rapide aux grandes échelles. Cette décroissance est caractéristique d'un facteur de structure diminué et donc d'une densification des agglomérats à des échelles allant d'environ 62 à 628 nm. Ainsi le lavage en simultané de la compression osmotique provoque une diminution de la taille maximum des agrégats mais aussi un rapprochement des agrégats dans les agglomérats.

Cette analyse de l'effet de la compression osmotique avec ou sans lavage en simultané, est valable pour les autres silices (Annexe **??** : Spectres de diffusion en représentation de Kratky normés pour les silices S2, S3 et S4 avant et après compression osmotique). La compression osmotique avec une force ionique constante ne modifie pas l'organisation structurelle des agrégats dans les silices alors que la compression osmotique avec un lavage simultané des sels induit une réorganisation des agrégats en structures plus ordonnées.

Effet du cisaillement et des ultrasons

Finalement, nous nous sommes jusqu'ici intéressés à l'effet de paramètres procédé qui n'ont pas eu d'impacts significatifs sur les dimensions des agrégats. Quant à l'organisation structurelle des agrégats dans les agglomérats, elle n'est sensiblement modifiée qu'après une compression osmotique avec un lavage en simultané qui permet de former des dépôts plus denses en agrégats. Parfois, des hétérogénéités ont pu être caractérisées après une filtration ou une filtration et un lavage à 6.10^5 Pa. Le dernier effet que nous avons étudié est celui d'un cisaillement des bouillies : comment modifie t-il la taille des agglomérats ou des agrégats ? Et quel impact cette évolution peut-elle avoir sur la filtration ?

Le tableau 6 page 19 contient les diamètres maximums des agrégats dans les bouillies après cisaillement et des bouillies cisaillées filtrées à 4.10^5 Pa.

Silices	$d_{agregat}$ (nm) bouillies cisaillées	$d_{agregat}$ (nm) éch. cisaillés F 4.10^5 Pa
S1	84	54
S3	104	95
S4	43	67

TABLE 6: Tailles des agrégats de silices déterminées à partir des spectres et mesurées expérimentalement pour les bouillies S1, S3 et S4 : à l'état initial et cisaillée.

Le cisaillement se traduit par une diminution du diamètre maximum d'agrégats dans les bouillies et les dépôts de filtration à partir de bouillies cisaillées.

La figure 26 page 20 présente les spectres SAXS normés de la silice S1 à l'état de bouillie et après cisaillement.

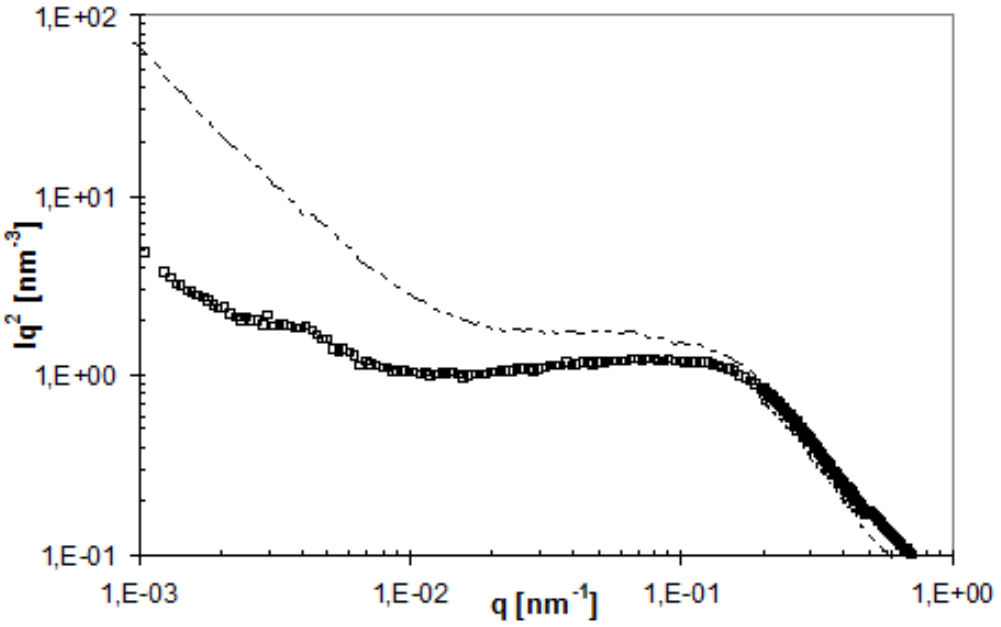


FIGURE 26: Bouillies S1 à l'état initial □ et cisaillée –.

Le spectre normé de la bouillie cisaillée présente une augmentation de l'intensité aux grandes échelles comparé à celui de la bouillie normale. En fait, le cisaillement casse les agglomérats et des fragments des agglomérats, jusque-là inaccessibles en SAXS sont détectés (Schaefer *et al.* (2000)), ce qui justifie cette augmentation d'intensité aux grandes échelles jusqu'à 628 nm. Par ailleurs, les dépôts formés à partir des bouillies cisaillées devraient être plus denses (décroissance plus rapide du spectre normé). Comme les agglomérats ont été cassés par le cisaillement dans les bouillies, les fragments d'agglomérats s'empileraient plus facilement ; la fraction volumique en silice des dépôts augmenterait alors.