



**HAL**  
open science

# Etude de la synthèse de composites liquides organiques/géopolymère en vue du conditionnement de déchets nucléaires

Vincent Cantarel

► **To cite this version:**

Vincent Cantarel. Etude de la synthèse de composites liquides organiques/géopolymère en vue du conditionnement de déchets nucléaires. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016. Français. NNT : 2016CLF22734 . tel-01511205

**HAL Id: tel-01511205**

**<https://theses.hal.science/tel-01511205v1>**

Submitted on 20 Apr 2017

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

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

N° d'ordre : D.U. 2734

# UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R Sciences et Technologies

## ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° 878

### THESE

Présentée pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

*Spécialité :*  
*Chimie, Science des Matériaux*

Par :  
Vincent Cantarel  
Master 2 « *Élaboration, caractérisation et durabilité des matériaux* »

## **ETUDE DE LA SYNTHÈSE DE COMPOSITES LIQUIDES ORGANIQUES/GEOPOLYMERES EN VUE DU CONDITIONNEMENT DE DECHETS NUCLEAIRES**

Soutenue publiquement le 07 Octobre 2016, devant la commission d'examen.

Présidente rapporteur :	<b>SCHMITT Véronique</b>	Directeur de Recherche CNRS, CRPP
Rapporteur :	<b>MICHOT Laurent</b>	Directeur de Recherche CNRS, UPMC
Encadrant :	<b>LAMBERTIN David</b>	Ingénieur Chercheur, CEA Marcoule
Directeurs :	<b>LEROUX Fabrice</b>	Directeur de Recherches CNRS, ICCF
	<b>RENAUDIN Guillaume</b>	Professeur des Universités, ICCF
Invités :	<b>VICHOT Laurent</b>	Ingénieur Chercheur, CEA Valduc
	<b>POULESQUEN Arnaud</b>	Ingénieur Chercheur, CEA Marcoule



*A toutes les idées  
qui resteront des idées*



## Remerciements

“La roue du temps tourne, les ères se succèdent, laissant des souvenirs qui deviennent légendes. La légende devient mythe et même le mythe est oublié quand reparaît l’ère qui lui a donné naissance.” Ceci n’est pas la fin, mais il s’agit pourtant bien d’une fin. Je tiens donc à dédier les quelques lignes qui vont suivre dans le but de remercier les personnes qui m’ont aidé et soutenu lors de ces trois ans de thèse.

En premier lieu, je tiens à remercier David Lambertin, qui non seulement m’a permis d’effectuer cette thèse dans les meilleures conditions possibles, m’a guidé et encadré durant ces trois années, mais m’a aussi permis de rédiger ces lignes depuis un pays dans lequel je rêvais de partir. De la même manière, je tiens à remercier mes deux directeurs de thèse, Fabrice Leroux et Guillaume Renaudin, ainsi que Fabien Frizon et Arnaud Poulesquen. Vous m’avez tous apporté une grande aide, chacun à votre façon durant ces travaux. Je vous remercie tous les cinq pour votre aide et pour toutes les discussions que nous avons pu avoir. Ce serait un plaisir si j’avais, un jour, l’occasion de travailler de nouveau avec vous.

Je remercie bien entendu Roger Serrano, le projet EXOTI et le SPDE, sans qui rien de tout ça n’aurait été possible.

Je remercie aussi les membres de mon jury, Laurent Michot, Véronique Schmitt et Laurent Vichot pour avoir pris le temps de s’intéresser à ce sujet, pour leurs remarques et leurs conseils.

Merci aussi aux techniciens qui m’ont apporté leur aide durant ces travaux, Pascal, Adrien, Jennifer et Thomas. Merci aussi aux secrétaires, Denise, Myriam et Xia, sans qui cette thèse aurait pu devenir un cauchemar administratif.

Je tiens à remercier toutes les personnes du laboratoire pour m’avoir aussi bien accueilli. Je pense notamment à ceux avec qui j’ai pu discuter, passer de bonnes soirées et bien entendu jouer à la coinche. <Liste non exhaustive> Mélanie, Loren, Virginie, Hugo, Clément, Julien, Priscillia, Christophe, Jennifer, Denise, Emilie, Jean-Baptiste, Frédéric, Prune et Svetlana </Liste non exhaustive>

Je tire de plus mon chapeau à Mélanie et Priscillia qui ont dû partager mon bureau pendant deux ans ou pendant ma rédaction de thèse.

Enfin, merci à ma famille et à mes amis extérieurs au laboratoire d’être ce que vous êtes, de m’avoir soutenu avant et durant ma thèse. Une liste ici serait trop longue, et très probablement incomplète mais je sais que vous vous reconnaîtrez (et puis je me suis juré de ne faire qu’une page).

Je vous souhaite une longue et heureuse vie à tous.



# Sommaire

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : CONCEPTS GÉNÉRAUX</b>	<b>4</b>
<b>I. Les émulsions</b>	<b>5</b>
1. Introduction	5
2. Physicochimie des interfaces	6
3. Stabilité des émulsions	17
4. Formulation et stabilité des émulsions stabilisées par des particules colloïdales	21
5. Utilisation des émulsions comme gabarit de composite	23
<b>II. Les Géopolymères</b>	<b>26</b>
1. Introduction	26
2. La géopolymérisation	26
3. Structure et propriété des géopolymères	29
<b>CHAPITRE II : CHOIX DU SYSTÈME ET MÉTHODOLOGIE</b>	<b>36</b>
<b>I. Choix du système modèle</b>	<b>37</b>
1. Compatibilité de différentes huiles pures avec le géopolymère	37
2. Choix des tensioactifs	47
3. Choix de la formulation du géopolymères	49
4. Choix de la kaolinite comme simulant de métakaolin non réactif	50
<b>II. Méthode de synthèse des composites</b>	<b>51</b>
<b>III. Méthodes de caractérisation</b>	<b>52</b>
1. Rhéologie	52
2. Spectrométrie d'impédance complexe (EIS)	53
3. Diffusion des rayons X aux petits angles SAXS (couplage rhéologie)	55
Méthode de caractérisations décrites en annexe	56
<b>IV. Conclusions</b>	<b>57</b>



## **CHAPITRE III : STRUCTURATION D'UN COMPOSITE GÉOPOLYMÈRE / HUILE 60**

<b>I. Emulsification</b>	<b>61</b>
1. Tension interfaciale huile / solution d'activation	61
4. Observation	68
<b>II. Stabilité de l'émulsion</b>	<b>70</b>
1. Observation de la stabilité	70
2. Observations microscopique	73
3. Interface huile / solution d'activation en présence de particules d'argile	76
<b>III. Géopolymérisation d'un composite</b>	<b>79</b>
1. Chimie de la géopolymérisation	79
2. Cinétique de la prise des composites	80
<b>IV. Conclusions</b>	<b>90</b>

## **CHAPITRE IV : ETUDE DES COMPOSITES DURCIS 92**

<b>I. Distribution de l'huile dans la matrice</b>	<b>93</b>
1. Etude de la distribution de l'hexadécane dans les composite par Microscopie Electronique à Balayage	93
2. Reconstruction par $\mu$ Tomographie X	99
<b>II. Structure des composites</b>	<b>103</b>
1. Structure chimique des composites	103
1. Cristallographie des composites	104
2. Conformation de l'aluminium	106
3. Présence de l'hexadécane dans le composite broyé	107
<b>III. Porosité et propriété de transport</b>	<b>108</b>
1. Mésoporosité du composite	108
3. Propriété du réseau poral	113
<b>IV. Conclusions</b>	<b>124</b>

<b>CHAPITRE V : APPLICATION À L'IMMOBILISATION DE LIQUIDES ORGANIQUES</b>	<b>126</b>
1. Propriété mécaniques des composites	128
2. Variations dimensionnelles	129
3. Lixiviation sous eau des composites	131
4. Validation des performances du procédé d'immobilisation avec un déchet simulé	135
<b>II. Domaine de fonctionnement</b>	<b>138</b>
1. Importance de la viscosité du liquide organique lors de son immobilisation	138
2. Ajout de sable	139
3. Pourcentage volumique en huile	140
<b>III. Conclusions</b>	<b>142</b>
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>144</b>
<b>RÉFÉRENCES</b>	<b>149</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>159</b>
<b>Annexe 1 : Techniques de caractérisation.</b>	<b>159</b>
ATG	159
DRX	159
Granulométrie laser	159
Infrarouge à transformée de Fourier	160
Microscopie électronique à balayage	160
Porosimétrie d'adsorption de gaz	160
Porosimétrie Mercure	161
Résistance mécanique	161
RMN MAS	162
Tension interfaciale	162
$\mu$ Tomographie	162
Variations dimensionnelles et pondérales	163
<b>Annexe II : courbe de rhéologie (Rhéologie couplée SAXS)</b>	<b>164</b>
<b>Annexe III : Affinement des résultats d'impédance</b>	<b>165</b>

## Liste des figures :

Figure 1 : Evolution classique de la tension interfaciale en fonction de la concentration volumique en tensio-actif (d'après (Arditty, 2004)).....	8
Figure 2 $Ca_{cr}$ en fonction de $p$ pour diverses émulsions d'après Grace(Grace, 1982).....	12
Figure 3: (a) Diamètre moyen résultant de l'application d'une contrainte en condition non quasi statique. La ligne est un fit puissance donnant un exposant égal à 0,2. (b) Polydispersité des émulsions correspondantes en fonction de $p$ . adapté de Mabille et al (Mabille et al., 2003).....	13
Figure 4 : $Ca_{cr}$ en fonction de $p$ pour un régime quasi-statique ou par l'application abrupte de la contrainte.....	14
Figure 5: Configuration d'une particule solide à une interface huile/eau plane pour des angles de contact concave (gauche), droit (centre) ou convexe (droite). ....	16
Figure 6 : Processus de création d'un canal entre deux gouttes de phase dispersée et énergie correspondance en fonction de son rayon $r$ . adapté de Arditty.....	20
Figure 7: Représentation schématique des différentes voies d'obtention de matériaux en utilisant une émulsion comme gabarit. ....	24
Figure 8 : Structure générale d'un géopolymère au sodium. ....	27
Figure 9 : Schéma d'un modèle représentant l'activation alcaline d'une source alumino-silicatée à faible teneur en calcium .....	28
Figure 10 : Distribution des volumes de pores de géopolymères au sodium pour différents taux Si/Al mesuré par adsorption d'azote [20].....	31
Figure 11 : Influence de l'activateur alcalin sur l'isotherme adsorption/desorption (a) et sur la distribution en taille de pore (b) à 14 jours, d'après steins(Steins, 2014).....	33
Figure 12 : Clichés MEB de composite huile/géopolymère avec du SDS calcinés. ....	44
Figure 13 : Analyse thermogravimétrique de composites huile/géopolymère synthétisés avec différentes huiles pures. ....	45
Figure 14 : Photographie des solutions d'activations après ajout de Brij® 35 (gauche) et Pluronic® F127 (droite) .....	49
Figure 15 : Schéma de l'environnement échantillon utilisé lors des mesures EIS. Vert : polymère, Blanc rayé rouge : graphite. ....	54
Figure 16 : Schémas du circuit équivalent utilisé pour le fit les données d'EIS. La partie encadrée en rouge correspond à la partie de circuit représentant la comportant électrique de l'environnement échantillon, dont le fit est réalisé sans échantillon avant les mesures. ....	55
Figure 17 : Synthèse du système de référence pour la suite des travaux. ....	58
Figure 18 : Variation de la tension interfaciale en fonction du temps et de la concentration en NaOH.63	
Figure 19 : Viscosité d'une solution d'activation préparée à partir de Bétol 52T en fonction de la température et du ratio $H_2O / Na_2O$ .....	65
Figure 20 : $Ca_{cr}$ en fonction du rapport de viscosité $p$ d'après Mabille et al. ( $Ca_{cr} \approx 2\alpha$ ). ....	66
Figure 21 : Images MEB obtenues sur des échantillons hexadécane/géopolymère possédant des rapports molaires $H_2O / Na_2O$ différents.....	69
Figure 22 : Photographies des émulsions après leur formation à $t=0$ , 5 minutes et 8 heures. L'échantillon 1 est l'émulsion pure. Du L35 a été ajouté aux échantillons 2 et 5, du CTAB aux échantillons 3 et 6 et 1%v de kaolinite aux échantillons 4,5 et 6.....	71
Figure 23 : Fraction volumique d'huile dans la phase supérieure estimée par analyse d'image pour chaque système. ....	72

Figure 24 : Micrographies d'émulsions avec 1%v de kaolinite et du L35 (gauche) ou du CTAB (droite) .....	73
Figure 25 : Répartition en taille des particules de métakaolin et de kaolinite obtenue par granulométrie laser. ....	75
Figure 26 : Diagrammes de diffusion en position radiale pour une suspension de kaolinite (a), des émulsions sans argile avec du L35(b) ou du CTAB (c) et des émulsions avec de l'argile et du L35(d) ou du CTAB(e). Pour a, b et c les contributions de la cellule vide et de la solution d'activation ont été soustraites. Pour d et e la cellule vide et une suspension de kaolinite au même %v ont été soustraites. ....	77
Figure 27 : a) Suivi de la bande de vibration Si-O-T pour un géopolymère pur. b) nombre d'onde correspondant au sommet de la bande Si-O-T en fonction du temps pour un géopolymère pur et des composites avec chaque tensioactif.....	80
Figure 28 : Gauche: Modules viscoélastiques lors de la prise d'un géopolymère pur et de composite hexadécane/géopolymère. Le module élastique $G'$ et le module visqueux $G''$ sont présentés respectivement sous forme de ligne et de ligne pointillée. Droite : $\tan \delta$ correspondants.....	81
Figure 29 : (gauche) Modules viscoélastiques lors de la prise d'un géopolymère pur ou avec un tensioactif. Le module élastique $G'$ et le module visqueux $G''$ sont présentés respectivement sous forme de ligne et de ligne pointillée. (droite) $\tan \delta$ correspondants .....	83
Figure 30 : (gauche) Evolution de la viscosité relative à 1000s de solution en fonction de la fraction volumique de métakaolin. (droite) Evolution de la viscosité relative à 1000s de solution en fonction de la fraction volumique de métakaolin en considérant une fraction volumique effective égale a deux fois la fraction volumique réelle en présence de tensio-actif. ....	84
Figure 31 : Représentation schématique d'une suspension de métakaolin non agrégés sans tensioactif (gauche) ou agrégés avec tensioactif (droite).....	86
Figure 32 : Spectres mécaniques collectés à différentes échéances lors de la prise d'un géopolymère pur en utilisant la méthode OFR. Les modules élastiques ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) présentés en noir et rouge respectivement. La même échelle verticale est utilisée pour toutes les échéances pour plus de clarté.....	87
Figure 33 : Spectres mécaniques collectés à différentes échéances lors de la prise d'un composite hexadécane/géopolymère avec du CTAB (haut) ou du L35 (bas) en utilisant la méthode OFR. Les modules élastiques ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) présentés en noir et rouge respectivement. La même échelle verticale est utilisée pour toutes les échéances pour plus de clarté. ....	88
Figure 34 : Clichés MEB de fractures de composites hexadécane/géopolymère à 20%v avec du L35 (gauche) ou du CTAB (droite) après calcination à 350°C durant 5 heures. ....	94
Figure 35 : Différentes étapes du traitement d'image réalisé avec le logiciel image J (échantillon : Composite CTAB).....	95
Figure 36 : Distributions en nombre des aires observées par MEB sur les coupes des composites hexadécane/géopolymère .....	96
Figure 37 : Distribution en nombre et en volume de l'huile dans des composites hexadécane/géopolymère obtenues par analyse d'image. Les distributions sont pondérées par le rayon des gouttelettes afin d'être représentatif de l'échantillon en volume. ....	97
Figure 38 : Distributions en nombre (gauche) et en volume (droite) des gouttelettes observées pour ces composites hexadécane/géopolymère avec du CTAB ou du L35 par $\mu$ tomographie X grâce au logiciel Imorph.....	100
Figure 39 : a : Coupe transversale de la reconstruction par micro-tomographie X d'un composite géopolymère/hexadécane avec du L35 cylindrique ( $\varnothing = 10$ mm). b : répartition en niveau de gris de	

l'échantillon et code couleur associé. c : agrandissement d'une partie de l'image a. ....	101
Figure 40 : Représentation schématique de la répartition des inclusions d'hexadécane et d'air obtenue par analyse d'image MEB et par $\mu$ tomographie.....	102
Figure 41 : Spectre infrarouge (ATR) normalisé d'un géopolymère et de composites hexadécane/géopolymère à une semaine.....	104
Figure 42 : Diffractogramme X du métakaolin, d'un géopolymère et de composites hexadécane/géopolymère à une semaine.....	105
Figure 43 : RMN MAS 27Al à 10 kHz du métakaolin M1000, d'un géopolymère et des composites hexadécane/géopolymère âgés d'une semaine.....	106
Figure 44 : RMN $^1\text{H}$ à 10 kHz d'un géopolymère et des composites hexadécane/géopolymère âgés d'une semaine.....	107
Figure 45 : Isothermes d'adsorption d'azote pour un géopolymère et les composites hexadécane/géopolymère avec du CTAB ou du L35 après calcination à 350°C.....	109
Figure 46 : Distribution de la tailles des mésopores obtenues par la méthode BJH pour un géopolymère et les composites hexadécane/géopolymère avec du CTAB ou du L35 après calcination à 350°C.....	110
Figure 47 : Volumes des pores en fonction du diamètre d'accès aux pores obtenus par porosimétrie mercure pour un géopolymère et les composites hexadécane/géopolymère avec du CTAB ou du L35 après calcination à 350°C.....	111
Figure 48 : Représentation schématique d'un composite avant et après calcination telles que le suggèrent les résultats de porosimétrie.....	112
Figure 49 : Représentation de Nyquist des spectres de spectroscopie d'impédance électrochimique d'un composite hexadécane/géopolymère avec du CTAB.....	114
Figure 50 : Représentation d'Arrhenius pour un géopolymère et deux composites hexadécane/géopolymère à 20%v à sept jours.....	115
Figure 51 : Gauche : Représentation d'Arrhenius pour un géopolymère un géopolymère avec du CTAB et le composite hexadécane/géopolymère à 20%v âgés d'une semaine correspondant. Droite : Idem avec du L35 comme tensio-actif.....	117
Figure 52 : Diagramme $S_0/E_a$ pour une sélection de conducteur ioniques et pour les échantillons étudiés. Reproduit de la thèse de A. De Roy(De Roy, 1990).....	118
Figure 53 : Facteur de dissipation $\tan \delta (=Z''/Z')$ en fonction de la fréquence pour un composite hexadécane/géopolymère avec du CTAB.....	120
Figure 54 : Dimension fractale $D_f$ calculée pour un géopolymère et deux composites (avec L35 ou CTAB comme tensio-actif) pour les températures inférieures à -3°C.....	123
Figure 55 : Résistances mécaniques en compression de géopolymères avec ou sans tensio-actif et des composites hexadécane/géopolymère à 28 jours.....	129
Figure 56 : Variation dimensionnelles de géopolymères avec ou sans tensio-actif et des composites hexadécane/géopolymère.....	131
Figure 57 : Schéma et photographie du montage utilisé pour les mesures de lixiviation sur les éprouvettes 4x4x16 de composites hexadécane/géopolymère.....	132
Figure 58 : Pourcentage cumulé de matière organique lixivié par une éprouvette 4x4x16 de composite hexadécane/géopolymère du temps en jours. Dans le cas du L35, les valeurs minimales et maximales de chaque mesure sont présentées. Une échelle variant linéairement avec la racine carrée du temps est utilisée.....	135
Figure 59 : Pourcentage cumulé de matière organique lixivié par une éprouvette 4x4x16 de composite hexadécane/géopolymère du temps en jours Une échelle variant linéairement avec la racine carrée du	

temps est utilisée. ....	137
Figure 60 : Illustration des limites théoriques pour des formulations de solution d'activation avec différents rapports $H_2O/Na_2O$ en fonction de la viscosité de l'huile que l'on souhaite conditionner. (■ viscosité de la solution d'activation, ► viscosité minimum de l'huile, ◀ viscosité maximum de l'huile).....	139
Figure 61 : Echauffement durant le prise d'un composite hexadécane/géopolymère à 20% volumique avec du CTAB et d'une pâte de géopolymère de même formulation par calorimétrie de Langavant.	140
Figure 62 : viscosité mesurée en fonction du temps durant les expériences de rhéologie couplée SAXS en géométrie couette. Inset : gradient de cisaillement appliqué en fonction du temps. ....	164
Figure 63 : Schémas du circuit équivalent utilisé pour le fit les données d'EIS. La partie encadrée en rouge correspond à la partie de circuit représentant la comportant électrique de l'environnement échantillon, dont le fit est réalisé sans échantillon avant les mesures. ....	165

## Liste des tableaux :

Tableau 1 : Huiles organiques sélectionnées pour le screening.....	39
Tableau 2 : Récapitulatif des observations des émulsions huiles/eau. ....	41
Tableau 3 : Récapitulatif des observations des émulsions huiles/solution d'activation. ....	42
Tableau 4 : Composition du métakaolin Pieri Premix®.....	51
Tableau 5 : Résultats de tension superficielle ou interfaciale des liquides purs.....	62
Tableau 6 : Estimation de la taille des gouttelettes obtenues lors de l'émulsification dans des solutions d'activation avec différents rapports H <sub>2</sub> O / Na <sub>2</sub> O.....	68
Tableau 7 : Composition des émulsions pour l'observation de la stabilité. ....	70
Tableau 8 : Exposant de la loi puissance des modules mesurés lorsque ceux-ci sont parallèles et dimension fractal du réseau percolant formé pour un géopolymère pur et les composites. ....	89
Tableau 9 : Grandeurs caractérisant les distributions présentées sur la Figure 37 et formules mathématiques permettant de les calculer (Avec N, le nombre de gouttelette et d leur diamètre).....	98
Tableau 10 : Facteur entropique et énergie d'activation de conduction. ....	116
Tableau 11 : Energies d'activation de conduction (E <sub>a</sub> ) ou de relaxation dipolaire (E <sub>R</sub> ) pour les différents échantillons. ....	121
Tableau 12 : viscosité de la pâte, temps de prise et résistances mécaniques à 30 jours de composites déchet simulé/géopolymère à différentes fractions volumiques d'huile .....	136

## Liste des notations

$a$	Activité	$\alpha$	Constante
$c$	Concentration	$\gamma$	Tension interfaciale
$Ca$	Nombre capillaire	$\Gamma$	Concentration surfacique
$Ca_{cr}$	Nombre capillaire critique	$\dot{\gamma}$	Gradient de cisaillement
$D$	Coefficient de diffusion	$\delta$	Constrictivité
$d$	dimension	$\varepsilon$	Pourcentage de porosité accessible
$df$	Dimension fractale	$\eta$	Viscosité
$d_R$	Rayon d'une goutte	$\mu$	Potentiel chimique
$Ea$	Energie d'activation	$\sigma$	Contrainte
$Er$	Energie d'activation de relaxation	$\sigma$	Conductivité
$f$	Fréquence	$\tau$	Tortuosité
$G'$	Module de stockage	$\tau$	Tension de ligne
$G''$	Module de perte	$\varphi$	Compacité
$J$	Flux	$\phi$	Fraction volumique
$k$	Constante de Boltzmann	$\Omega$	Vitesse de murissement
$p$	Rapport de viscosité	$\dot{\Omega}$	Vitesse angulaire
$P_L$	Pression de Laplace		
$q$	Vecteur d'onde		
$R$	Constante des gaz parfaits		
$r$	Rayon d'une particule		
$r^*$	Rayon critique		
$R_s$	Rayon d'une section de sphere		
$S$	Solubilité molaire		
$S_0$	Facteur entropique		
$T$	Température		
$t$	Temps		
$\tan \delta$	Facteur de perte		
$V$	Volume		
$Z'$	Partie réel de l'impédance		
$Z''$	Partie imaginaire de l'impédance		



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'exploitation des installations nucléaires, et notamment des centrales thermoélectriques, engendre la formation d'une grande diversité de déchets potentiellement radioactifs. Si, actuellement, des filières de traitement existent pour nombreux déchets, certains autres restent entreposés en attente d'un traitement permettant leur conditionnement et leur transport vers des exutoires appropriés. C'est le cas de certains liquides organiques.

En effet, une part importante des déchets organiques de faible activité sont actuellement traités en France par incinération dans l'installation Centraco sur le site de Socodei à Marcoule (socodei.fr), cependant des critères d'acceptations leurs sont imposés : il doit s'agir de déchet avec des activités bêta/gamma et alpha limitées<sup>a</sup>, et présentant des concentrations en halogènes, soufre et métaux lourds faibles (socodei.fr).

Bien que de nombreux procédés aient été étudiés pour traiter les déchets organiques (incinération, oxydation aqueuse...) (IAEA, 1992). Il reste intéressant d'un point de vue financier de développer pour eux un procédé de conditionnement simple et robuste.

Parmi ces procédés de traitement, le conditionnement de liquides organiques dans des ciments Portland, avec ou sans étape préliminaire d'absorption, engendre une modification des réactions d'hydratation associées à une modification de la microstructure de la matrice. Cela conduit usuellement à une lixiviation dépassant les critères admissible des centres de stockage des composés organiques cimentés (Natali Sora et al., 2002, Montgomery et al., 1991, Pollard et al., 1991). Le seul traitement actuellement employé dans le monde repose sur l'utilisation de Nochar®, un mélange de polymères organiques, utilisé pour absorber les liquides organiques avant d'être immobilisé dans une matrice cimentaire. Ce procédé est mature et a fait l'objet de retour d'expériences en France et à l'étranger, cependant l'acceptation en stockage par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) de ces colis demeure en attente.

---

<sup>a</sup> Limité à une activité totale de 20000 Bq/g pour les émetteurs bêta/gamma ou 370 Bq/g pour les émetteur  $\alpha$

Des études réalisées au Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires du CEA Marcoule ont montré que l'utilisation de géopolymère présentait de réelles potentialités pour le conditionnement de ces Liquides Organiques Radioactifs. Puisqu'ils permettent l'immobilisation des liquides organiques à un taux d'incorporation élevé et conduisent à un matériau composite inorganique solide. Ces travaux ont donné lieu à un dépôt de brevet international (Lambertin et al., 2014).

L'alternative proposée par l'utilisation des géopolymères permet de conserver les principaux avantages des ciments silico-calciques c'est à dire une simplicité de mise en œuvre, un procédé à température ambiante, de bonnes résistances mécaniques et une valeur de pH élevée permettant d'insolubiliser la plupart des radionucléides. De plus, l'utilisation de géopolymère offre d'autres avantages. Il s'agit d'une matrice minérale, durable et résistante à l'irradiation, dont le coût est faible et permettant une immobilisation macroscopiquement homogène.

Ce mémoire de thèse, divisé en cinq chapitres, présente le travail de recherche effectué au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires (LP2C) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) en collaboration avec l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF).

Le **Chapitre I** présente les concepts de physico-chimie utilisés dans ce travail, en particulier les notions relatives à la formation et la stabilisation d'émulsion en présence de tensio-actif et/ou de particules solides. Le principe d'utilisation des émulsions pour obtenir des composites est présenté, suivi d'une revue des travaux utilisant les géopolymères dans cette optique. La dernière partie de ce chapitre présentera la matrice géopolymère.

Le **Chapitre II** présente une étude visant à déterminer les limites du procédé d'immobilisation d'huile dans une matrice géopolymère vis-à-vis de la nature du liquide organique. La compatibilité des tensio-actifs avec la matrice géopolymère est tout d'abord considérée, ce qui conduit au choix d'un système modèle d'étude. Le protocole de synthèse des composites huile/géopolymère est ensuite détaillé ainsi que les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

Le **Chapitre III** vise à expliquer les phénomènes ayant lieux lors de la synthèse des composites, à partir de l'ajout de l'huile et jusqu'à l'obtention du composite durci. Dans une première partie, une attention particulière est portée à l'émulsification de l'huile dans

la solution d'activation et à la stabilisation de cette émulsion. La seconde partie de ce chapitre considère les réactions de géopolymérisation en présence d'huile et de tensio-actif et se focalise plus précisément sur les propriétés rhéologiques de la pâte, dont la maîtrise est cruciale pour une application industrielle du procédé.

Le **Chapitre IV** est consacré à la caractérisation du composite huile/géopolymère. Une observation de la dispersion de l'huile dans la matrice géopolymère et les différences entre la matrice géopolymère du composite et un géopolymère pur sont présentées. Une attention particulière est portée sur les propriétés porales du composite car la porosité contribue grandement aux capacités de confinement de l'huile dans la matrice *in fine*.

Enfin, le **Chapitre V** considère le procédé du point de vue de l'application industrielle d'immobilisation des liquides organiques radioactifs. Les caractérisations des composites en lien avec les exigences de l'ANDRA pour une acceptation dans les centres de stockage seront présentées. Les résultats de cette thèse sont enfin étendus en fonction de différents paramètres, notamment la viscosité des déchets liquides et la formulation du composite liquide organique/géopolymère, afin de s'assurer d'une bonne immobilisation des déchets liquides organiques.

CHAPITRE I  
CONCEPTS  
GÉNÉRAUX

Dans ce chapitre, nous rappelons dans une première partie quelques concepts généraux relatifs à la physicochimie et aux propriétés des interfaces liquide-liquides seule, en présence de molécules tensio-actives ou de particules. Les émulsions, le mécanisme de leur création par application d'une contrainte mécanique et les règles permettant leur stabilité sont ensuite décrites. Nous explicitons ensuite la méthodologie permettant d'utiliser les émulsions comme gabarit de composites et ainsi de pouvoir immobiliser durablement une huile.

Dans une seconde partie, nous décrivons la matrice choisie dans ce travail pour immobiliser les huiles organiques : les géopolymères. Nous nous intéressons particulièrement à leur mécanisme de formation et à leurs propriétés en fonction de la formulation utilisée. L'objectif de ce travail étant d'examiner la potentialité d'utilisation des géopolymères pour confiner une huile potentiellement radioactive, nous voyons enfin l'influence de l'irradiation sur cette matrice.

## I. Les émulsions

### *1. Introduction*

Les émulsions sont des systèmes multiphasiques métastables, constitués d'au moins deux liquides non miscibles. Un des liquides est divisé sous forme de gouttelettes sphériques dont la taille peut varier entre quelques centaines de nanomètres et quelques millimètres. Cette phase est appelée la phase dispersée et la seconde, la phase continue, sépare chaque gouttelette de ses voisines. Les émulsions étant constituées de gouttes d'huile dispersées dans une phase aqueuse (H/E), sont dites directes. A l'inverse, les émulsions d'eau dans l'huile (E/H) sont dites indirectes, ou inversées.

Les deux phases sont séparées par une interface dont les propriétés déterminent grandement le temps nécessaire au système pour retourner dans l'état de plus faible énergie, état dans lequel les phases sont macroscopiquement séparées par une interface de surface la plus faible possible.

## 2. *Physicochimie des interfaces*

### 2.1 *Tension interfaciale*

La tension interfaciale, notée  $\gamma$ , est l'une des caractéristiques fondamentales de l'interface entre deux phases. Elle caractérise la quantité d'énergie libre  $F$  à apporter au système afin de créer une aire d'interface  $A$  entre deux phases telle que (Gibbs, 1928):

$$\Delta F = \gamma A = \frac{\partial F}{\partial A} A \quad \text{Équation 1}$$

La tension interfaciale peut être indifféremment exprimée en  $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$  ou en  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ , cette dernière unité, plus courante, étant justifiée lorsque l'on considère l'étirement d'une interface selon un axe unique.

### 2.2 *Les tensio-actifs*

Les tensio-actifs sont des molécules dites amphiphiles, composées d'une partie hydrophile (ou tête polaire) et d'une partie hydrophobes (ou queue apolaire) juxtaposées. Ces molécules ont tendance à s'adsorber aux interfaces eau/huile du fait de la différence de polarité entre ces deux milieux. L'énergie d'adsorption des tensioactifs est de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique et il existe donc un équilibre d'adsorption-désorption à l'interface. Ces molécules, en quantité suffisante, forment une ou plusieurs couches à l'interface huile/eau et modifient drastiquement les propriétés de cette dernière. Il existe 4 grands types de tensioactifs, définis en fonction de la charge qu'ils possèdent lorsqu'ils sont solvatés. Ils peuvent être cationiques, anioniques, non ioniques ou zwitterioniques. Ces derniers ne seront pas employés dans ce travail car le pH de la phase continue est, pour des raisons que nous verrons plus tard (Chapitre I.2.2), obligatoirement basique, et dans des conditions fortement basiques utiliser des tensio-actif zwitterioniques revient à utiliser un tensio-actif anionique.

### 2.2.1 Tensio-actif et tension interfaciale

Lorsqu'une molécule tensio-active se place à l'interface entre les deux phases, la diminution du potentiel chimique du tensio-actif compense partiellement la perte d'énergie libre causée par la formation de l'interface. Ceci peut se traduire par l'équation d'adsorption de Gibbs appliquée à ce tensio-actif sous la forme :

$$d\gamma = -\Gamma_{TA}d\mu_{TA} \quad \text{Équation 2}$$

Avec  $\Gamma_{TA}$ , la concentration surfacique en tensio-actif et  $\mu_{TA}$ , le potentiel chimique du tensioactif telle que  $\mu_{TA} = \mu_{TA}^0 + RT\ln(a_{TA})$ , avec  $a_{TA}$  étant l'activité du tensioactif. A température constante et en milieu dilué il est possible d'écrire  $\mu_{TA} = RT\ln(c_{TA})$ , avec  $c_{TA}$  étant la concentration volumique de tensioactif dans la phase où il est solubilisé. Ce qui donne au final :

$$\frac{d\gamma}{d\ln(c_{TA})} = -\Gamma_{TA}RT \quad \text{Équation 3}$$

Cette équation décrit correctement la variation de l'évolution de la tension interfaciale jusqu'à une concentration seuil à partir de laquelle  $\gamma$  devient quasi constante. En effet, les molécules tensio-actives ont la propriété de pouvoir s'associer sous forme d'agrégat macromoléculaire, dit micelles, à partir d'une concentration seuil, notée CMC pour Concentration Micellaire Critique. Au-delà de cette concentration, les molécules tensio-actives s'associant dans les micelles,  $\Gamma_{TA}$ , et donc  $\gamma$ , restent constants. La Figure 1 représente l'évolution généralement obtenue expérimentalement de  $\gamma$  avec la concentration en tensioactif.

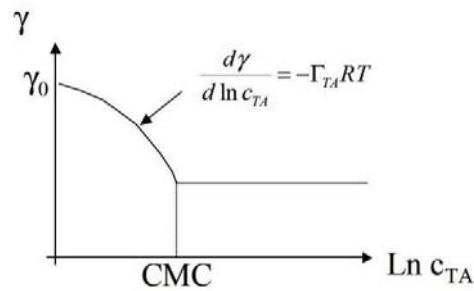


Figure 1 : Evolution classique de la tension interfaciale en fonction de la concentration volumique en tensio-actif (d'après (Arditty, 2004))

### 2.2.2 Tensioactifs et sens de l'émulsion

Lorsque que l'on formule une émulsion, il est important de pouvoir anticiper le sens de l'émulsion, eau dans huile ou huile dans eau. Comme Bancroft (Bancroft, 1912) l'a démontré empiriquement, le choix du tensio-actif utilisé peut déterminer le sens de l'émulsion et il est possible de prévoir le résultat en suivant la règle suivante :

**« La phase continue de l'émulsion sera celle qui solubilise préférentiellement le tensio-actif. »**

Cette loi est vérifiée dans la majorité des systèmes et plusieurs approches ont été proposées pour l'expliquer. Le modèle le plus couramment considéré est celui basé sur la courbure spontanée de l'interface huile/eau causée par une dissymétrie dans la polarité du tensioactif utilisée (Tanford, 1976, Israelachvili, 1992). En effet, si l'on considère un tensio-actif majoritairement polaire, il sera plus soluble dans la phase aqueuse que dans la phase huile Sa partie polaire étant plus « imposante » que sa partie apolaire, il sera géométriquement intéressant de placer celle-ci du côté convexe de l'interface, et donc à l'extérieur des sphères de phase dispersée.

### 2.2.3 Notion de balance hydrophile – lipophile (HLB)

Le concept de balance HLB (hydrophilic / lipophilic balance) est un système qui permet de prédire la solubilité préférentielle d'une molécule dans une phase polaire ou



apolaire en fonction des groupements chimiques qui la constituent (Griffin, 1949). Des valeurs sont référencées dans des tables, positives pour les groupements polaires, et négatives pour les groupements apolaires. Pour obtenir la valeur du HLB associée à une molécule il faut ensuite appliquer la formule suivante (Davies & Rideal, 1961) :

$$HLB = 7 + \sum \text{Valeurs associées aux groupements de la molécule}$$

*Équation 4*

On considère que des molécules possédant un HLB compris entre 2 et 8, plutôt apolaires, sont de bonnes candidates pour diriger le sens d'une émulsion « eau dans huile ». Inversement celles possédant un nombre HLB supérieur à 12 seront favorables à la formation d'émulsion « huile dans eau ».

Ce concept est intéressant pour choisir simplement un tensioactif adapté à l'émulsion désirée, mais ne doit pas être utilisé inconsidérément car il comporte de nombreuses limites. En effet le concept HLB ne tient compte ni de l'environnement chimique de la molécule, ni de sa conformation.

### *2.3 Diffusion de molécules au travers de l'interface*

Dans le cas où des molécules initialement présentes dans une des deux phases auraient un potentiel chimique dans l'autre phase, cette molécule va diffuser au travers de l'interface au moment de la mise en contact des deux fluides. De la même manière que nous avons considéré un abaissement de la tension interfaciale lors de l'adsorption des tensioactifs sur l'interface, la tension interfaciale va s'abaisser grâce au gain d'énergie potentielle due au gain énergétique lors du transfert de molécule.

Contrairement à l'adsorption de tensio-actif le gain énergétique est transitoire car la diffusion au travers de l'interface n'est pas réversible et il est possible dans ce cas que la tension interfaciale résultante soit négative. Ce mécanisme pourrait être important dans le cadre de l'application qui nous intéresse car les huiles déchets sont souvent des mélanges qui peuvent comporter une quantité non négligeable de molécules polaires.

## 2.4 Mécanisme d'émulsification

L'émulsification est le fait de disperser un fluide dans un autre avec lequel il n'est pas miscible, lui fournissant l'énergie nécessaire pour augmenter la surface d'interface les séparant. Il est important de pouvoir contrôler ce processus pour pouvoir aboutir à l'émulsion voulue, et notamment contrôler la taille et la polydispersité des gouttelettes de la phase dispersée. Il existe de nombreuses méthodes pour parvenir à émulsifier correctement une phase dans une autre telles que l'homogénéisation sous haute pression, l'utilisation de membrane ou de micro-canaux (Leal-Calderon et al., 2007) mais nous ne nous intéresserons qu'à l'émulsification par application d'une contrainte mécanique car cette voie est *a priori* la plus facilement nucléarisable à une échelle industrielle et compatible avec la formation du géopolymère. En effet, une même pale peut être utilisée pour obtenir l'émulsion puis malaxer la pâte de géopolymère.

### 2.4.1 Mécanisme de dispersion

Lorsque l'on utilise une contrainte mécanique afin d'émulsifier une phase dans une autre, la contrainte est transmise vers l'interface par la phase continue. La phase dispersée va s'étirer jusqu'à se présenter sous forme de quasi-cylindre se rompant au moment de l'apparition d'une instabilité (Rayleigh, 1878, Rumscheidt & Mason, 1962, Tomotika, 1935). Cette instabilité, nommée instabilité de Rayleigh, se développe de manière périodique le long du quasi-cylindre, et provoque de multiples ruptures simultanées de ce dernier à intervalles réguliers. Le volume des fragments obtenus par cette méthode est constant pour chaque système car l'apparition de l'instabilité ne dépend que de l'épaisseur du cylindre. Ce mécanisme, connu pour la rupture de cylindre de polymère fondu, a pu être mis en évidence pour des émulsions par Mabilie *et al.* (Mabilie et al., 2003, Mabilie, 2000) en montrant que la taille des gouttelettes obtenues après application d'un cisaillement donné est indépendante de la taille des « gouttes mères » de la phase dispersée. Etant donné que l'allongement du cylindre est piloté par les forces visqueuses déformant l'interface et la tension interfaciale qui tend à minimiser cette interface, il est intéressant de définir un

nombre capillaire critique  $Ca_{cr}$  représentant le ratio entre ces forces au moment de la rupture du cylindre.

$$Ca_{cr} = \frac{\eta V}{\gamma} \quad \text{Équation 5}$$

Avec  $V$  étant la vitesse caractéristique au moment de la rupture, c'est-à-dire dans le cas qui nous intéresse le produit du gradient de cisaillement par le rayon du cylindre.

#### 2.4.2 Paramètres gouvernant l'instabilité de Rayleigh

Les paramètres déterminant l'apparition de l'instabilité de Rayleigh, et donc la taille des gouttelettes de l'émulsion obtenue sont au nombre de trois : la contrainte appliquée  $\sigma$ , le ratio de viscosité entre les deux phases  $p$  ainsi que le protocole de mélangeage. Bien que le gradient de cisaillement et le comportement rhéologique de la phase connue semblent *a priori* importants, il a été démontré que ces facteurs ne modifient pas la qualité de la fragmentation de la phase dispersée. Ainsi il est possible d'observer des résultats similaires en utilisant une phase continue newtonienne ou rhéofluidifiante à condition d'adapter le gradient de cisaillement pour appliquer une contrainte identique, toutes choses égales par ailleurs.

##### 2.4.2.1 La contrainte appliquée $\sigma$

De très nombreuses expériences ont étudié la taille des gouttes obtenues en fonction de la contrainte appliquée à une émulsion « mère ». Pour toutes ces études, il a été observé que la fragmentation de gouttes de rayon  $d_R$  débutait lorsque la contrainte appliquée multipliée par une constante dépassait la pression de Laplace  $P_L$  (en Pa) dans la goutte :

$$P_L = 2\gamma / d_R \quad \text{Équation 6}$$

Cette observation, similaire à l'observation de l'atteinte d'un nombre capillaire critique dans l'étude des polymères fondus (Elemans et al., 1990), permet de déduire une loi

empirique permettant de prédire la taille des gouttes obtenues suite à l'application d'une contrainte donnée :

$$d_R = \alpha \frac{2\gamma}{\sigma} \quad \text{Équation 7}$$

Cette équation, valide pour n'importe quel système, est très utile pour formuler une émulsion à condition de connaître la valeur de la constante  $\alpha$ . Cette constante, nous le verrons, est essentiellement dépendante du ratio de viscosité et du protocole de mélange.

### 2.2.4.2 Ratio de viscosité $p$

Le ratio de viscosité  $p$ , tel que  $p = \eta_D/\eta_C$ , avec  $\eta_D$  étant la viscosité de la phase dispersée et  $\eta_C$  celle de la phase continue, a été étudié expérimentalement sur plus de quatre décades avec deux types de sollicitations mécaniques différentes. HP Grace (Grace, 1982) a étudié la formation d'émulsion diverses en conditions quasi statiques, utilisant une simple contrainte rotationnelle. En traçant  $Ca_{cr}$  ou similairement  $\alpha$ , en fonction de  $p$  pour tous ces systèmes, une courbe maitresse est obtenue (Figure 2). On observe que cette courbe diverge pour des valeurs de  $p$  supérieures à 3, pour lesquelles une simple contrainte rotationnelle n'est plus suffisante pour permettre une déformation des gouttes de la phase dispersée et donc une émulsion. Un optimum est observé pour des ratios de viscosité compris entre  $10^{-2}$  et 2.

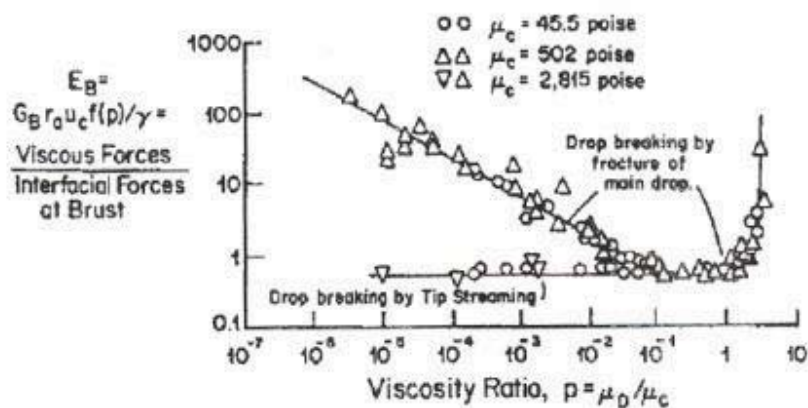


Figure 2  $Ca_{cr}$  en fonction de  $p$  pour diverses émulsions d'après Grace(Grace, 1982)

Plus récemment, Mabillet *et al.* (Mabillet et al., 2003) ont étudié les conditions de rupture d'une goutte lorsqu'une contrainte est appliquée puis retirée soudainement en condition non quasi statique. Dans ces conditions, envisager d'étirement d'un cylindre de phase dispersée qui pourrait rompre suite à l'apparition d'une instabilité est plus difficile à cause de la présence de forces visqueuses non parallèles à l'axe du cylindre. Cependant ce mécanisme est aussi validé pour ces expériences car elles permettent, elles aussi, de déduire une loi empirique de la même forme que (6), valable pour toute émulsion mère dont le rayon moyen des gouttes est supérieur à  $d_R$ . Dans ces conditions, mesurer des rayons des gouttelettes de l'émulsion obtenue,  $Ca_{cr}$  ou  $\alpha$  en fonction de  $p$  permet d'obtenir une courbe maitresse sur laquelle ceux-ci varient en  $p^{0.2}$  (Figure 3 a). Ainsi, il est possible d'obtenir des émulsions même lorsque  $p$  est supérieur à 3.

De plus, la taille moyenne des gouttes obtenues, variant avec  $p$  selon une loi de puissance d'exposant égal à 0.2 sera faiblement dépendante de ce dernier.

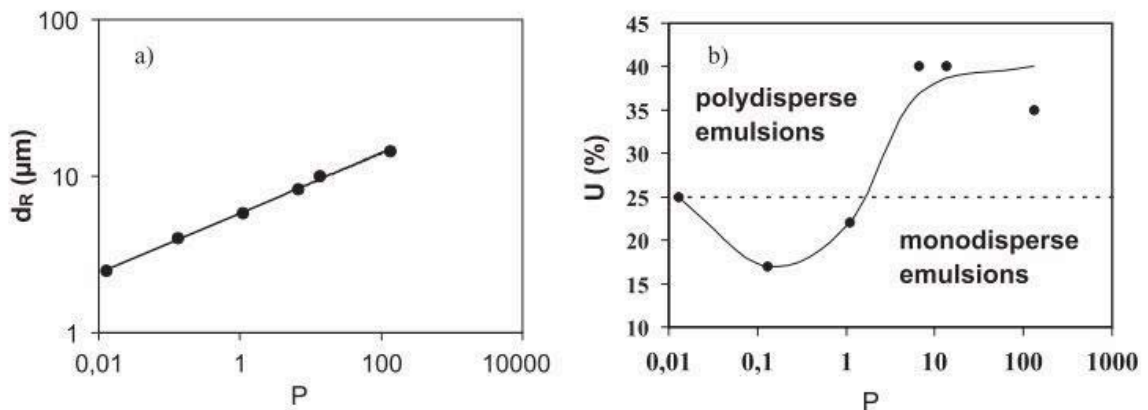


Figure 3: (a) Diamètre moyen résultant de l'application d'une contrainte en condition non quasi statique. La ligne est un fit puissance donnant un exposant égal à 0,2. (b) Polydispersité des émulsions correspondantes en fonction de  $p$ . adapté de Mabillet *et al.* (Mabillet *et al.*, 2003)

Cependant, contrairement aux émulsions obtenues en régime quasi statique, si l'on étudie la polydispersité de l'émulsion obtenue en fonction de  $p$ , on constate que l'on obtient des émulsions mono disperses uniquement lorsque  $0.01 < p < 2$ . Les raisons de la polydispersité obtenue lorsque  $p$  est supérieur à 2 restent sujettes à discussion. On peut toutefois noter qu'il sera difficile de rendre ces dernières monodisperses, même en appliquant une longue sollicitation mécanique. En effet, la probabilité de rupture d'une

goutte de diminue lorsque la goutte mère présente un rayon de l'ordre de grandeur des gouttes filles. Il est intéressant de noter que les conditions quasi statiques et celles précédemment décrites sont deux cas limites et qu'il est ainsi possible de se déplacer entre les deux courbes présentées en Figure 4 en modifiant le type de contrainte appliquée au système (Mabille, 2000).

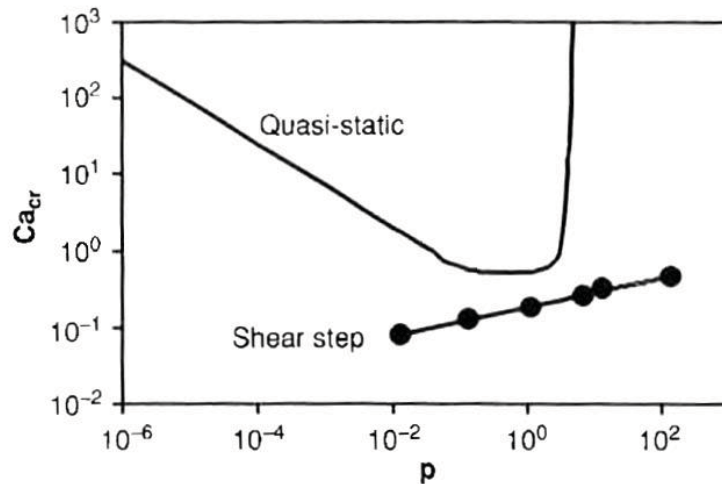


Figure 4 :  $Ca_{cr}$  en fonction de  $p$  pour un régime quasi-statique ou par l'application abrupte de la contrainte.

#### 2.2.4.3 Le protocole de mélange

L'impact du choix du protocole de mélange a été étudié par Mabille (Mabille, 2000). Trois émulsions avec des rapports de viscosité  $p$  différents (0,013, 1,1 et 13,4) ont été étudiées en utilisant des rampes de contrainte variable. Si les émulsions pour lesquelles  $p$  est inférieur à 3 ont conduit à des émulsions monodisperses quel que soit le protocole de mélange, ce résultat n'est pas systématique pour celle pour laquelle  $p = 13,4$ . En effet, si la manière avec laquelle est appliquée la contrainte ne modifie pas le résultat, retirer la contrainte abruptement permet d'obtenir une émulsion plus fine que d'utiliser une rampe décroissante de contrainte.

Dans le cas de cette étude, une taille moyenne de 13  $\mu\text{m}$  est obtenue en utilisant une rampe, contre 10  $\mu\text{m}$  avec un arrêt abrupt de la contrainte. Cette différence correspond approximativement à un rapport  $2^{1/3}$ , soit un rapport volumique de 2. Ce rapport particulier

a mené à la conclusion que lorsque l'arrêt de la contrainte est abrupt, une dernière division des gouttes en deux gouttes « filles » survient.

## *2.5 Adsorption de particules colloïdales*

Dans les paragraphes précédents, nous avons détaillé les propriétés de l'interface d'une émulsion de deux fluides homogènes ainsi que le mécanisme de formation de cette dernière par l'application d'une contrainte mécanique. L'objet de notre étude étant les composites huile / géopolymère et la synthèse de géopolymère reposant sur la polymérisation d'une solution aqueuse colloïdale, il est important de prédire l'impact potentiel de l'adsorption de particules solide aux interfaces.

### *2.5.1 Angle de contact*

De la même manière que les tensio-actifs sont caractérisés par leur balance hydrophile/hydrophobe, les particules solides pouvant s'adsorber à une interface huile / eau sont caractérisées par l'angle formé entre interface et la particule solide du côté de la phase aqueuse. Cet angle, nommé angle de contact  $\theta$ , est schématisé sur la Figure 5. Si l'on considère une particule sphérique et majoritairement hydrophile, cette-ci sera majoritairement mouillée par la phase aqueuse et présentera ainsi un angle de contact concave. A l'inverse, une particule majoritairement hydrophobe, majoritairement mouillée par la phase huile, présentera un angle de contact convexe.

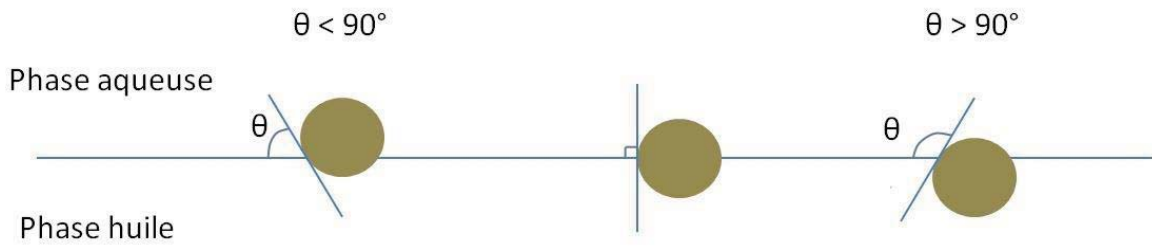


Figure 5: Configuration d'une particule solide à une interface huile/eau plane pour des angles de contact concave (gauche), droit (centre) ou convexe (droite).

### 2.5.2 Energie d'ancrage

Lorsqu'une particule sphérique de rayon  $r$  est positionnée à une interface, en considérant uniquement les surfaces en contact et les tensions interfaciales, la différence énergétique  $\Delta E$  due à sa désorption est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta E = \gamma \pi r^2 (1 - \cos\theta)^2 \text{ Si la particule se désorbe dans la phase aqueuse}$$

$$\text{Ou } \Delta E = \gamma \pi r^2 (1 + \cos\theta)^2 \text{ si cette particule se désorbe dans la phase huile.}$$

On remarque que cette énergie est toujours positive et varie avec le carré du rayon des particules. Les énergies mises en jeu lorsque le rayon des particules s'adsorbant ou se désorbant de l'interface est grand sont très importantes ( $\Delta E \gg \gg kT$ ). Dans une très grande majorité des cas, l'adsorption des particules solides est donc considérée comme irréversible ce qui constitue une différence majeure avec les tensio-actifs qui s'adsorbent réversiblement.

Bien que le gain énergétique soit important, l'adsorption des particules à l'interface n'est pas toujours aisée. En effet, lors de la formation d'une émulsion dont l'interface est recouverte par des particules, il est souvent nécessaire de devoir recourir à une contrainte très supérieure à celle nécessaire à la formation de l'interface. Dans ces cas, un homogénéisateur haute pression ou un ultra-turrax sera utilisé.



Ces observations tendent à conclure que l'adsorption des particules sur la surface est un processus activé et qu'il est nécessaire de rajouter une contribution supplémentaire aux tensions interfaciales afin d'obtenir une barrière énergétique à l'adsorption, absente dans le modèle précédent. La solution la plus couramment acceptée est de considérer une force supplémentaire résultant de la présence de plusieurs forces interfaciales à la ligne triple de contact : la tension de ligne  $\tau$  (Rowlinson & Widom, 1984, Aveyard et al., 1999).

Malheureusement, il est très difficile d'estimer son intensité pour un cas réaliste car une méthode rigoureuse consisterait à calculer la somme de toutes les interactions des molécules constituant les trois phases autour de la ligne triple de contact. Cette intégrale dépend donc de la distribution spatiale des trois phases, de la rugosité de surface de la particule, de son homogénéité chimique ainsi que de toutes les réactions chimiques pouvant survenir à l'interface. Certains modèles, dont le modèle de Marmur (Marmur, 1998), calculant la tension de ligne à partir des interactions de type Van der Waals, permettent d'obtenir un ordre de grandeur de la tension de ligne. Ainsi selon ces modèles qui ne prennent en compte que l'inhomogénéité chimique et la rugosité de surface, la tension de ligne aurait une norme proche de  $10^{-11}$  -  $10^{-10}$  N.

Expérimentalement les valeurs de tension de ligne mesurée peuvent atteindre  $10^{-6}$ N et être positives ou négatives (Aveyard et al., 1999). Ces mesures sont complexes et peu fiables, ne permettant ni de confirmer, ni d'infirmer les modèles.

### *3 Stabilité des émulsions*

Dans la partie précédente, nous avons exploré certaines des propriétés des interfaces et le mécanisme de leur création par application d'une contrainte mécanique. Suite à la formation d'une émulsion, l'excès énergétique apporté au système par la présence de ces interfaces fait de l'émulsion un système métastable qui tendra inéluctablement vers une destruction de l'émulsion et une minimisation de la surface interfaciale. Dans le cadre de l'utilisation d'une émulsion dans une application industrielle, il est primordial de connaître la durée de vie de l'émulsion. Celle-ci peut varier entre quelques secondes et plusieurs années en fonction du tensio-actif utilisé, des propriétés physicochimiques des deux phases et du ratio volumique. S'il est très complexe de prédire la vitesse de destruction

d'une émulsion, les deux mécanismes responsables sont bien connus. Dans cette partie, nous allons décrire ces mécanismes ainsi que les méthodes disponibles pour les ralentir.

### 3.1 Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald (Ostwald, 1901) est induit par la différence de pression de Laplace entre des gouttelettes de diamètres différents. Afin de diminuer l'énergie totale du système, un transfert de matière sera effectué des petites gouttelettes vers les plus grosses sans qu'il n'y ait contact entre elles. Le mûrissement d'Ostwald est donc un transfert diffusif de molécules à travers la phase continue menant à l'obtention d'une émulsion monodisperse. Cependant pour pouvoir transiter d'une gouttelette à une autre, les molécules doivent aussi traverser l'interface. Ce mécanisme sera donc potentiellement contrôlé par la perméation de l'interface et par la diffusion dans la phase continue.

Lorsque le mûrissement est contrôlé par la diffusion, il est possible de prédire la vitesse de mûrissement  $\Omega$  pour de faibles fractions volumiques de phase dispersée en utilisant la théorie de Lifshitz et Slyozov (Lifshitz & Slyozov, 1961) :

$$\Omega = \frac{64\gamma DSV}{9RT} \quad \text{Équation 8}$$

Où D est le coefficient de diffusion, S est la solubilité molaire et V le volume molaire. Ce modèle, valide pour des émulsions avec des fractions volumiques de phase dispersée  $\phi$  inférieures à 1 %, peut aussi être utilisé pour des émulsions plus concentrées à condition de multiplier  $\Omega$  par un facteur  $f(\phi)$ .

Lorsque des tensio-actifs sont utilisés, on peut envisager le transfert de molécules de la phase dispersée au travers de la phase continue via des micelles, augmentant artificiellement la solubilité de la phase dispersée dans la phase continue. On pourra toutefois noter que ce phénomène est principalement observé lors de l'utilisation de tensio-actifs non ioniques car les tensio-actifs ioniques entraînent des répulsions électrostatiques entre les micelles et les gouttelettes (Taylor, 1995, Kabalnov, 1994).

Pour stabiliser des émulsions pour lesquelles le murissement d'Ostwald est prépondérant dans le scénario de destruction, il existe plusieurs méthodes :

- diminuer la solubilité de la phase dispersée dans la phase aqueuse
- rendre l'interface moins perméable
- ajuster la quantité et la nature du tensioactif

### 3.2 Coalescence

La coalescence est un phénomène basé sur la rupture du film de phase continue séparant deux gouttes et menant à la fusion de ces dernières en une seule. Par opposition au mûrissement, la coalescence nécessite un contact entre les gouttelettes et favorise la polydispersité de l'émulsion.

Le processus de coalescence passe par la formation d'un canal entre les gouttes en contact (Figure 6) et la surface nécessaire à la création de ce dernier, de courbure opposée à celle du reste de la surface de la goutte, demande l'apport d'énergie (de Vries, 1958). Pour entraîner la fusion des deux gouttes, l'énergie apportée au système devra excéder une valeur  $E_a$ , pour laquelle un rayon critique de canal  $r^*$  sera atteint.

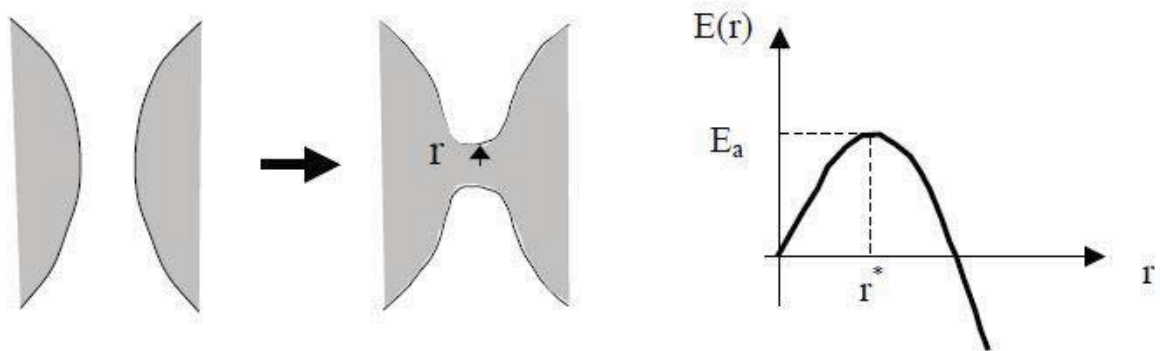


Figure 6 : Processus de création d'un canal entre deux gouttes de phase dispersée et énergie correspondance en fonction de son rayon  $r$ . adapté de Arditti

L'énergie à apporter pour permettre la formation du canal est très sensible à la présence ou non de tensio-actif (Kabalnov & Wennerström, 1996). En effet, nous avons vu en 2.2.2 que lorsqu'un tensio-actif s'adsorbe sur une surface, celle-ci présente une courbure spontanée en fonction du ratio de taille entre ses parties hydrophobes et hydrophiles. De ce fait, si le sens de courbure des gouttes est celui qui sied au tensio-actif utilisé, la création d'un canal présentant une courbure opposée demandera une énergie importante et la probabilité d'atteindre  $r^*$  sera faible. A l'inverse, si le sens de courbure de la surface de la goutte ne correspond pas à celui convenant au tensio-actif, l'énergie demandée pour former le canal sera faible, voire nulle.

Il apparaît donc que la règle de Bancroft énoncée en 2.2.2 s'applique aussi bien pour diriger le sens d'une émulsion lors de sa fabrication que pour la stabiliser vis-à-vis de la coalescence.

#### ***4. Formulation et stabilité des émulsions stabilisées par des particules colloïdales***

Comme nous l'avons vu dans la partie 2.5, il est possible d'adsorber des particules colloïdales sur des interfaces de manière irréversible. Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, Ramsden (Ramsden, 1903) puis Pickering (Pickering, 1907) ont montré qu'il est possible de stabiliser des émulsions avec des particules solides.

##### *4.1 Règles empiriques de formulation*

De la même manière que les molécules tensioactives, les particules solides stabilisant les émulsions doivent être amphiphiles afin de pouvoir s'adsorber à l'interface huile/eau (Finkle et al., 1923). Ainsi, les particules utilisées sont souvent greffées, de manière totale ou partielle, avec des molécules organiques afin d'augmenter l'hydrophobicité des particules. Le même type de résultat est obtenu lorsque des tensio-actifs sont adsorbés à la surface de la particule mais peu d'études concernent ce type de système.

Il est possible de prévoir dans la plupart des cas le sens de l'émulsion obtenue en fonction de l'hydrophobicité de la particule car dans le cas des émulsions de Pickering, l'angle de contact peut être utilisé d'une manière similaire à la loi de Bancroft pour les émulsions stabilisées par des tensioactifs. **La phase continue sera celle qui mouille le plus les particules**, ainsi une particule majoritairement hydrophile, présentant un angle de contact  $< 90^\circ$  permettra d'obtenir une émulsion directe et inversement. Cependant il est à noter que la mobilité d'une particule colloïdale et la facilité de cette dernière à se positionner sur l'interface est bien inférieure à celle d'une molécule tensioactive. Cela explique que selon certaines études (Binks & Lumsdon, 2000), la phase continue dépende de la phase dans laquelle sont initialement dispersées les particules. Si les particules sont

dispersables dans les deux milieux, et que l'on souhaite obtenir une émulsion directe, il sera donc préférable de disperser les particules dans la phase aqueuse et inversement.

La quantité de particules employée, quant à elle, influence directement la taille des gouttes obtenues. En effet, l'une des principales conclusions de la thèse de S. Arditty (Arditty, 2004) est que plus la quantité de particules ajoutée à l'émulsion est importante, plus la surface des gouttes est grande et les gouttelettes petites. Une explication à ce phénomène est une stabilité obtenue uniquement lorsque la quantité de particules est assez importante pour atteindre une concentration surfacique suffisante. Cette explication est étayée par l'observation d'une coalescence limitée survenant juste après l'émulsification et se stoppant lorsque la taille adéquate à la quantité de particules disponibles est atteinte. Bien entendu, pour que ce phénomène survienne, il est nécessaire que la surface initiale développée par les gouttelettes soit supérieure à celle stabilisable par les particules. De plus, la taille des gouttelettes est toujours supérieure d'au moins un ordre de grandeur à celle des particules.

#### *4.2 Caractéristiques des émulsions de Pickering*

Les émulsions stabilisées par des particules colloïdales sont souvent très stables une fois la phase de coalescence limitée terminée. Elles ne sont pas considérées comme sensibles au murissement d'Ostwald, la présence de particules à l'interface rendant cette dernière imperméable. Vis-à-vis de la coalescence, les émulsions de Pickering étant souvent floculées, la stabilité peut s'expliquer à la fois par une rigidité de l'interface et par la présence d'un réseau de particules immobilisant les gouttelettes de phase dispersée et les empêchant de rentrer en contact. Nous voyons donc ici à quel point les émulsions de Pickering sont tributaires des interactions inter-particules, celles-ci permettant l'arrangement des particules à la surface et la formation d'un réseau tridimensionnel de particules. Certaines études (P. Binks & O. Lumsdon, 1999, Lucassenrenyder.Eh & Vandentempel, 1963) ont montré que pour permettre l'agrégation des particules en cas de mauvaise stabilité de l'émulsion, il est possible d'ajouter à l'émulsion des sels ou des tensioactifs en petite quantité.

Par ailleurs, l'interface possédant essentiellement un caractère élastique, les gouttes peuvent ne pas être totalement sphériques (Ramsden, 1903), et l'émulsion peut être « fragile » et détruite par application qu'une sollicitation mécanique.

## *5 Utilisation des émulsions comme gabarit de composite*

Les émulsions, une fois formées, peuvent être utilisées comme microréacteur ou comme gabarit de composite. C'est dans cette seconde optique qu'elles seront utilisées dans cette thèse et nous allons détailler ici les différentes méthodologies applicables, les matériaux auxquels elles permettent d'aboutir et leurs propriétés.

### *5.1 Méthodologies*

L'utilisation d'émulsion comme gabarit, largement étudiée dans le cadre de la synthèse de polymères organisés ou poreux (Zhang & Cooper, 2005, Wu et al., 2012), peut être appliquée selon trois voies principales en fonction de la phase polymérisée ou solidifiée (Figure 7). Un composite solide/solide est obtenu lorsque les deux phases de l'émulsion sont polymérisées. Un latex ou un milieu granulaire est obtenu lorsque la phase dispersée est polymérisée à partir respectivement d'une émulsion concentrée ou non. Enfin un matériau poreux ou un composite solide/liquide est obtenu si la phase continue seulement est solidifiée. Cette troisième voie est celle qui nous intéresse dans le cadre du conditionnement d'huile dans une matrice géopolymère. Dans la littérature, cette voie est généralement adoptée pour obtenir des matériaux poreux monolithiques. Dans ce cadre, la fraction volumique de phase dispersée est très importante, les pores sont interconnectés, et cette dernière est retirée pour obtenir le composite final.

Pour obtenir un composite solide/liquide confinant l'huile déchet dans la matrice, le géopolymère devra former la phase continue et l'huile, la phase dispersée. Comme nous ne voulons pas que la phase dispersée soit en mesure de s'échapper aisément du géopolymère, ce qui aboutirait à un géopolymère poreux, il sera nécessaire d'utiliser une émulsion gabarit non concentrée pour afin d'éviter des connexions entre gouttes lors de la solidification.

Théoriquement la fraction volumique maximale pour répondre à ces attentes serait de l'ordre de 63%, proche de l'empilement compact aléatoire. Cependant il n'est pas possible de fixer ce rapport *a priori* à cause du risque élevé d'inversion catastrophique de l'émulsion. De plus la résistance mécanique du composite final, assurée uniquement par le géopolymère, serait faible. Il s'agira donc de trouver un compromis entre rapport volumique, risque d'inversion et propriétés du composite obtenu.

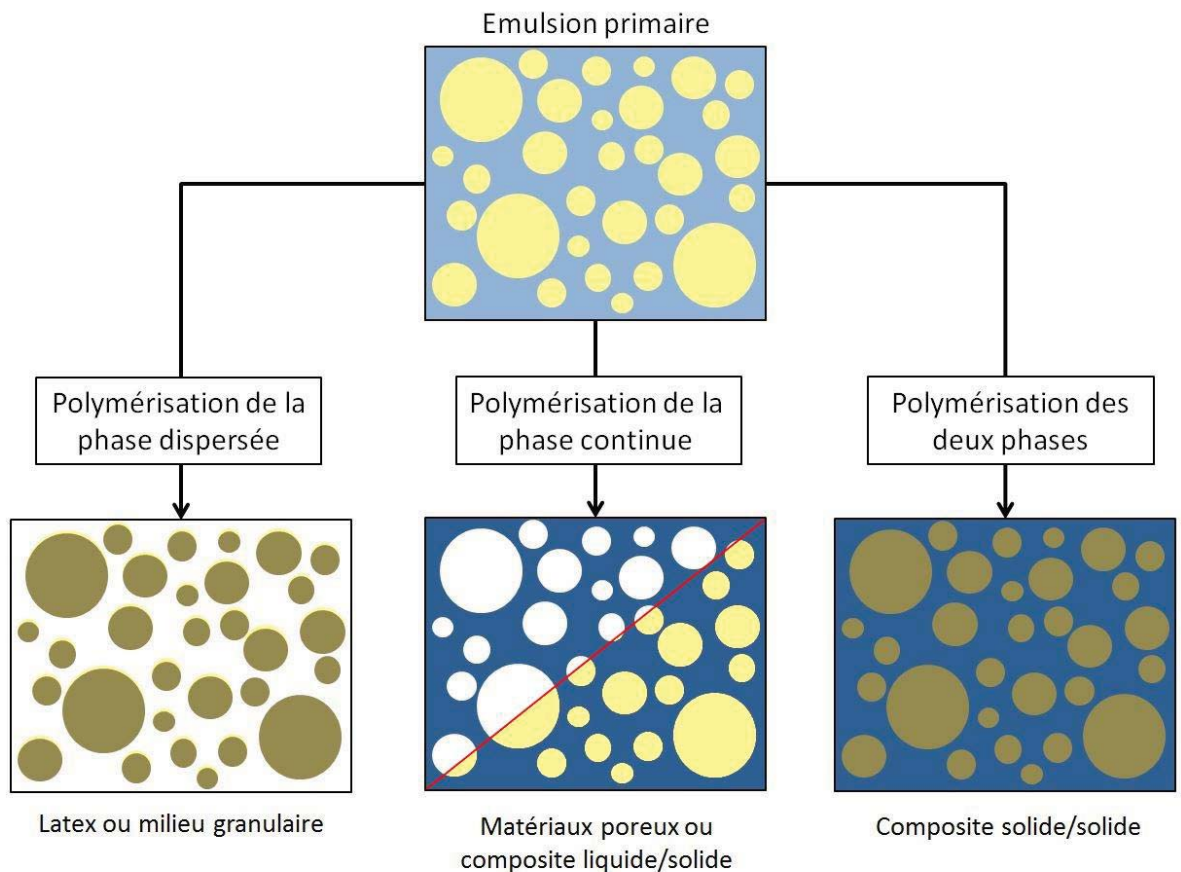


Figure 7: Représentation schématique des différentes voies d'obtention de matériaux en utilisant une émulsion comme gabarit.

### 5.2 Application aux liants hydrauliques

L'application aux liants hydrauliques aurait de nombreux intérêts, notamment pour obtenir des matériaux de faible densité, non inflammables ou des matrices de croissance



d'ostéoblastes<sup>b</sup>. Si du gaz est employé comme phase dispersée afin de synthétiser un composite poreux, il est très difficile d'obtenir une macroporosité dont la taille est inférieure au millimètre. L'utilisation d'huile comme phase dispersée sacrificielle pourrait être intéressante pour obtenir des matériaux inorganiques présentant une taille de macropores de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ . Malheureusement, la chimie des matériaux cimentaires n'est pas compatible avec la présence d'huiles organiques en grande quantité (Trussell & Spence, 1994). En effet, l'huile inhibe les réactions d'hydratation, responsables de la cohésion du matériau, et les ciments ne parviennent pas à durcir correctement autour des gouttelettes. Cela rend l'application de la méthode complexe avec ce type de liants. Les géopolymères, dont la structuration n'est pas basée sur des réactions d'hydratation, pourrait être une alternative intéressante aux liants cimentaires dans cette application.

Parallèlement à cette thèse, une première étude de Medpelli *et al.* (Medpelli et al., 2014) en 2014 montre qu'il est possible d'obtenir un composite géopolymère/huile de canola. Les auteurs expliquent la réussite de la synthèse par la réactivité des triglycérides, qui forment des tensio-actifs *in situ* par saponification grâce aux conditions alcalines du milieu géopolymérique. Cette hypothèse est étayée par le fait que la synthèse d'un composite géopolymère/huile paraffine s'est soldée par un échec alors qu'il a été possible d'incorporer un mélange 1 : 1 d'huile paraffine et de canola.

Une seconde étude visant à utiliser une émulsion comme gabarit de géopolymère a été menée par Glad et Kriven (Glad & Kriven, 2015) en 2015. Si cette étude montre bien qu'il est possible d'obtenir un géopolymère en présence d'huile, il est malheureusement difficile de statuer sur l'efficacité de la méthode à partir de celle-ci. En effet, le procédé est plus complexe car la phase géopolymère est fortement diluée lors de la synthèse et le composite est obtenu par séchage sous agitation à haute température. De plus, les seuls résultats concluants ont été obtenus en utilisant des huiles réactives en milieu basique telle que le DIDE (diméthyl-diéthoxy-silane).

---

<sup>b</sup> Cellules constitutives des os. Elles nécessitent un milieu poreux et ont une grande affinité avec certains substrats inorganiques tels que l'hydroxyapatite

## II. Les Géopolymères

### *1. Introduction*

Les géopolymères sont des liants inorganiques, à l'instar des matériaux cimentaires. Ils font partie de la classe des matériaux activés et leur mécanisme de durcissement repose majoritairement sur la polycondensation de tétraèdres aluminosilicate. Nous verrons dans cette partie plus en détail la chimie de leur formation, appelée géopolymérisation, leur structure, leurs propriétés ainsi que l'influence des paramètres de formulation.

### *2. La géopolymérisation*

#### *2.1 Mécanisme de réaction*

La géopolymérisation est la réaction, à température ambiante, d'une source aluminosilicatée avec une solution concentrée de silicates alcalins. Dans certaines conditions, il se forme un monolithe amorphe mésoporeux appelé géopolymère. Ce terme a été inventé dans les années 70 en référence aux polymères minéraux ou inorganiques (Davidovits, 1991). Les géopolymères ont une structure en réseau formée de tétraèdres d'aluminates et de silicates (Figure 8). L'aluminium y est en coordinence tétraédrique ; il en résulte un déficit de charge dans la structure. Un cation alcalin hors réseau compense la charge négative du groupement  $\text{AlO}_4$  (Rowles et al., 2007). Si ces cations sont en excès, ils migrent en surface et sont carbonatés par l'atmosphère ambiante. Le rapport atomique Alcalin/Aluminium doit donc rester égal à 1 pour obtenir une phase pure.

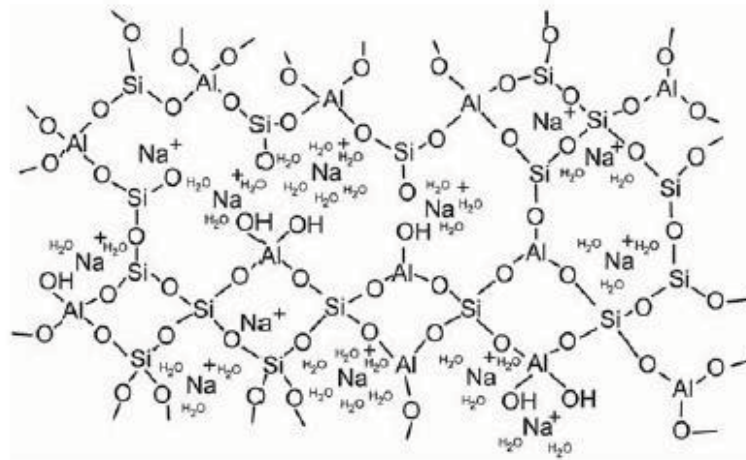


Figure 8 : Structure générale d'un géopolymère au sodium.

En faisant varier les quantités de silice, d'eau ou encore la nature du cation alcalin compensateur, des géopolymères aux propriétés structurales diverses peuvent être synthétisés. En pratique, lors de la préparation d'un géopolymère, les paramètres de formulation à faire varier sont les rapports :  $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O} / \text{M}_2\text{O}$ . Il faut cependant veiller à rester dans le domaine d'existence des géopolymères (Prud'homme et al., 2013).

Les réactions de géopolymérisation sont complexes et des recherches sont encore menées afin de mieux les comprendre (Autef et al., 2013, Steins et al., 2012, Provis & van Deventer, 2007). En 1985, Babushkin (Babushkin et al., 1985) propose des réactions basées sur la dissolution de la source alumino-silicatée suivie d'une polycondensation. Ces réactions permettent de définir un mécanisme de géopolymérisation développé dans d'autres publications (Provis & van Deventer, 2007, Provis et al., 2008, Fernández-Jiménez et al., 2005, Duxson et al., 2007). (Figure 9).

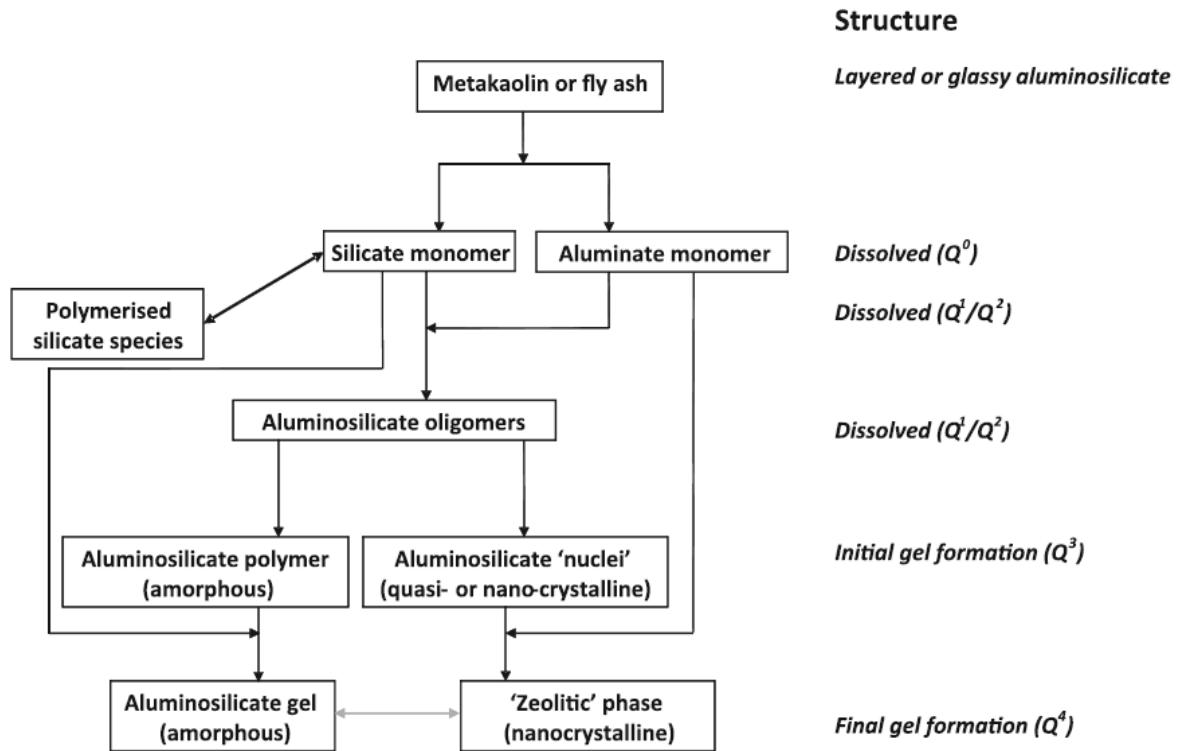


Figure 9 : Schéma d'un modèle représentant l'activation alcaline d'une source aluminosilicatée à faible teneur en calcium

La phénoménologie la plus couramment admise dans la littérature est la suivante. Lors de la dissolution / hydrolyse, la source aluminosilicatée est ajoutée à une solution alcaline. Il en résulte la formation de monomères silicatés  $Si(OH)_4$  et aluminés  $(Al(OH)_4)^-$  provenant de la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al de la source aluminosilicatée (Bourlon, 2010). Ces entités sont notées  $Q^0$  car elles ne possèdent aucune liaison avec un autre atome de silicium ou d'aluminium. Ces monomères réagissent entre eux. De petits oligomères (entités  $Q^1$  et  $Q^2$ ) sont alors formés jusqu'à atteindre un équilibre. C'est l'étape de restructuration. Cette étape est déterminante pour la formation de la microstructure et de la distribution en taille de pores (Duxson et al., 2006, Duxson et al., 2005). Enfin, la solution devient sursaturée en oligomères. Ils peuvent former entre eux des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al plus dense (entité  $Q^3$ ) formant un premier gel géopolymérique. C'est l'étape de polycondensation. Après la formation de ce premier gel, le système continue de se

réorganiser. Les différentes entités formées polymérisent pour former un réseau de plus en plus connecté d'alumino-silicates en trois dimensions (entité Q<sup>4</sup>).

Avec la polymérisation le système devient moins mobile, il durcit. C'est l'étape de solidification durant laquelle un réseau percolant est obtenu. En effet, si l'on suit l'évolution des modules rhéologiques de la pâte de géopolymère au cours du temps, on peut observer deux grandes étapes (Poulesquen et al., 2011): les réactions concomitantes de dissolution et de formation d'oligomères aluminosilicate et d'agrégats dans un premier temps, suivies de la création d'un réseau percolant par polycondensation. En parallèle de cette polymérisation, un phénomène de nucléation-cristallisation de zéolithes peut apparaître sous certaines conditions d'expérience. Ainsi la structure globalement amorphe peut contenir des phases cristallisées.

Dans ce mécanisme, l'eau sert de milieu réactionnel. Une étude de résonance paramagnétique électronique (RPE) a suivi le comportement de l'eau durant la géopolymérisation (Steins et al., 2012). Les résultats de cette étude montrent que l'eau est consommée pendant l'hydrolyse et la dissolution du métakaolin avant d'être régénérée par l'étape de polycondensation dans la porosité du géopolymère.

### ***3. Structure et propriété des géopolymères***

Les propriétés physiques et chimiques des géopolymères telles que la résistance mécanique, la durabilité et la perméabilité sont influencés par la microstructure, elle-même fortement dépendante des paramètres de formulation. La formation du réseau poreux résulte de la polycondensation des oligomères alumino-silicatés. La forme et la taille des pores dépendent donc de la valeur du pH, de la température, de la nature des constituants et de leurs concentrations (Sindhunata et al., 2006). Les géopolymères sont essentiellement mésoporeux et contiennent une quantité de micropores dans certaines conditions (Duxson et al., 2005, Bell & Kriven, 2004, Maitland et al., 2011). D'après certains auteurs, la porosité totale est d'environ 40%, avec un rayon moyen de l'ordre de 10 nm (Bell & Kriven, 2004, Kriven & Bell, 2008). Dans cette partie, il sera décrit seulement les études menées sur la microstructure des géopolymères synthétisés à partir de métakaolin.

### *3.1 Structure et paramètres de formulation*

#### *3.1.1 Rapport H<sub>2</sub>O/Na*

Le processus de polymérisation est influencé par la quantité d'eau utilisée lors de la synthèse du géopolymère. Celle-ci ne doit être ni trop faible, afin de pouvoir mélanger les réactifs correctement et permettre un transfert ionique, ni trop élevée, pour ne pas diluer les réactifs, freiner la rencontre des oligomères et ainsi ralentir la polymérisation. Un excès d'eau entraîne une perte importante des résistances mécaniques. De plus, l'eau ne participant pas à la réaction de géopolymérisation, un excès d'eau entraîne l'apparition de pores de taille plus élevée ainsi qu'un volume poreux plus grand. Barbosa *et al.* (Barbosa et al., 2000) ont étudié l'influence de la teneur en eau sur les géopolymères en faisant varier le rapport molaire H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O entre 10 et 25. Les rapports molaires SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> sont respectivement 3,3 et 0,25. Les géopolymères dont la teneur en eau est la plus élevée (H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O = 25) mettent 24 heures à durcir et présentent des résistances mécaniques (résistance à la compression et dureté) très faibles et non mesurables. L'excès d'eau entraîne donc une augmentation de la taille des pores, une diminution de la densité et conduit à une perte importante des résistances mécaniques du géopolymères.

#### *3.1.2 Rapport Si/Al*

Le rapport Si/Al est un paramètre important de la formulation d'un géopolymère. Dans la gamme de concentration permettant la formation de géopolymères, quand le taux de silice augmente, le métakaolin est moins bien dissous mais la polymérisation est plus efficace. Ceci peut avoir un impact sur les propriétés, notamment mécaniques, du géopolymère (Duxson et al., 2005). La porosité est également modifiée. Pour un rapport Si/Al allant de 1,15 à 2,15, le volume de pores diminue de 0,206 à 0,082 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. De plus, la distribution en taille de ces pores est également modifiée comme le montre la Figure 10.

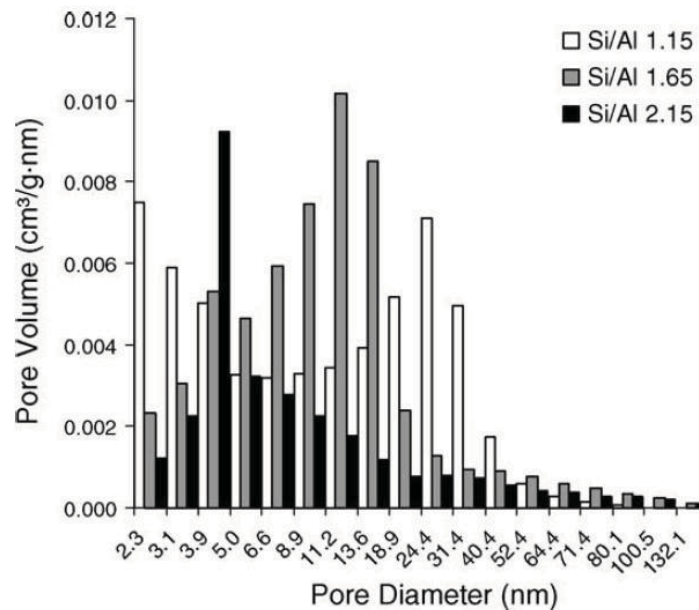


Figure 10 : Distribution des volumes de pores de géopolymères au sodium pour différents taux Si/Al mesuré par adsorption d'azote [20]

Pour un rapport Si/Al de 1,15, la distribution en volume de pores est bimodale, ce qui peut être expliqué par une plus grande quantité de pores interconnectés ainsi que par la présence de phases cristallisées. Pour un grand rapport Si/Al, la distribution en taille de pores est resserrée sur de plus faibles valeurs. Cette différence peut être expliquée par une gêne de la réorganisation du matériau avant durcissement. En réduisant la mobilité des précurseurs du gel géopolymérique, la coalescence des pores serait ainsi limitée et conduisant alors à la formation de petits pores plus nombreux et isolés, réduisant ainsi la perméabilité à l'eau.

Duxson et al. ont également mis en évidence le lien entre le rapport Si/Al et les propriétés mécaniques pour des géopolymères synthétisés à partir de métakaolin et d'une solution de silicates de sodium. Ils mettent en avant une explication reliant microstructure et résistance mécanique. En effet, les variations de celle-ci peuvent souvent être expliquées par la microstructure du matériau comme dans les métaux, les verres ou encore les céramiques. Pour un rapport Si/Al inférieur à 1,4, ils observent de larges pores interconnectés, la présence de précipités et des traces de matériaux n'ayant pas réagi. La résistance mécanique et le module de Young résultants sont faibles. Pour Si/Al supérieur à

1,65, ils observent cette fois de plus petits pores isolés et un liant plus homogène. L'optimum de résistance est trouvé pour un taux Si/Al de 1,9 et correspond également à une légère diminution de la porosité. Au-delà de ce taux, la résistance mécanique diminuerait car cette modification se fait au détriment des ponts Si-O-Al garantissant la réticulation du réseau. Dans la réalité, la diminution de résistance mécanique au-delà d'un rapport Si/Al de 1,9 peut également être expliquée par une prise du géopolymère plus rapide et donc une diminution précoce de la mobilité des réactifs. De plus, lorsque le rapport Si/Al augmente, le métakaolin est moins dissous. La proportion de matériau n'ayant pas réagi est alors plus importante. Cet effet contrebalancerait celui des ponts Si-O-Si plus nombreux.

### *3.1.3 Choix du cation alcalin*

Lors de la géopolymérisation, l'ion alcalin joue un rôle formateur de la structure du géopolymère puisqu'il compense la charge négative des aluminates et assure ainsi sa stabilité. Sa nature affecte toutes les étapes de la géopolymérisation, de la dissolution jusqu'au durcissement du gel et même l'éventuelle cristallisation de zéolithes. Il modifie notamment le nombre et la taille des oligomères en solution.

Pour une solution d'activation au sodium, la dissolution est rapide et les oligomères formés sont de grande taille mais moins nombreux. Dans le cas d'une solution d'activation au potassium, c'est l'inverse : la dissolution est plus lente et les oligomères sont de moins grande taille mais plus nombreux.

Une étude sur la dissolution du métakaolin par des solutions d'hydroxydes alcalins a été réalisée (Steins et al., 2012). L'utilisation de différents ions alcalins (Na, K et Cs) montre que la dissolution a lieu plus rapidement pour des petits ions alcalins. Elle est donc plus rapide pour Na que K ou Cs. Par contre, les espèces silicatées sont plus polymérisées et les oligomères alumino-silicatés formés sont plus nombreux et de plus petites tailles pour les gros cations. Cela est dû à la différence de densité de charge électronique entre cations. Plus globalement, cette étude montre que l'organisation locale, ainsi que les étapes de gélification et de consolidation du géopolymère sont modifiées selon l'énergie d'hydratation et l'organisation de la sphère d'hydratation de l'alcalin utilisé. D'ailleurs,



d'autres études du même auteur (Steins et al., 2014, Steins, 2014) montrent que les propriétés finales des géopolymères sont également modifiées. Un géopolymère au potassium a une plus grande surface spécifique qu'un géopolymère au sodium ; sa taille de pores moyenne est plus faible et les pores sont présents en plus grand nombre. La Figure 11 illustre ces différences avec la distribution en taille de pores obtenue par adsorption d'azote pour des géopolymères différant les uns des autres uniquement par l'ion alcalin utilisé.

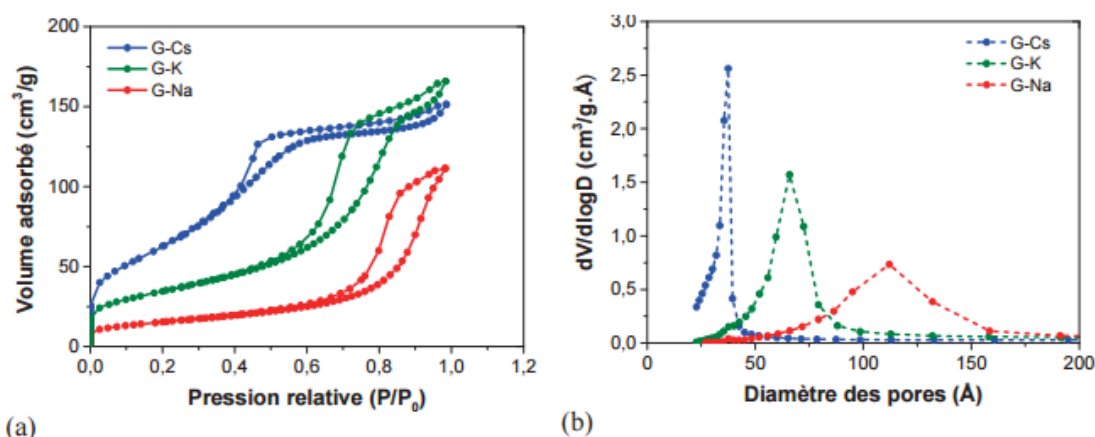


Figure 11 : Influence de l'activateur alcalin sur l'isotherme adsorption/desorption (a) et sur la distribution en taille de pore (b) à 14 jours, d'après Steins (Steins, 2014)

La porosité plus fine observée pourrait être due à la taille des agrégats d'oligomères, plus faible quand la taille du cation est grande. De plus, la nature du cation aurait un effet sur la forme et la connectivité des pores. En effet, la distribution en taille de pores semble moins uniforme dans le cas du sodium que du potassium. Cette différence serait induite par la taille du cation puisque, à charge identique de l'ion, les molécules d'eau s'organiseraient mieux avec de petits cations, plus cosmotropes. (McCormick & Bell, 1989)

### 3.2 Résistance à l'irradiation

Dans l'optique de l'immobilisation de déchets radioactifs dans une matrice géopolymère, il convient de connaître l'impact de l'irradiation, sujet étudié par F. Chupin dans ses travaux de thèse (Chupin, 2015). Les aspects fondamentaux considérés sont :

- Le dégagement de dihydrogène, gaz potentiellement explosif et dont le rejet doit être anticipé et limité,
- Le comportement général de la structure de la matrice afin d'assurer le confinement de la matière radioactive.

### *3.2.1 Irradiation de géopolymères et production de dihydrogène*

Concernant l'effet des paramètres d'irradiation, un effet de la dose (quantité d'énergie déposée) a été mis en évidence pour des irradiations gamma à faible et à fort débit de dose et avec des ions  $^{36}\text{Ar}^c$ . Lorsque le rapport entre la concentration en dihydrogène et celle du dioxygène dissous dans la solution interstitielle devient élevé, une inhibition progressive de la décomposition de l'eau est observée menant à un équilibre décrit par la chaîne d'Allen et à une production nette de dihydrogène nulle. Etant donné les coefficients de diffusion élevés du dihydrogène dans le géopolymère (Boher, 2012), ce phénomène ne pourrait avoir lieu qu'en milieu clos où le gaz peut s'accumuler. En milieu ouvert, il est possible que la quantité de dihydrogène produite augmente de façon linéaire au cours du temps.

Lors d'irradiation gamma à fort débit de dose en présence de dioxygène, la consommation de celui-ci a été démontrée et serait liée à une diminution de la concentration de dihydrogène. Cela pourrait éventuellement provenir de la recombinaison de ces deux molécules en phase gazeuse.

Un effet de la nature du géopolymère a été mis en évidence. Il s'agit d'un effet couplé de la porosité (taille de pores et surface spécifique) et de la nature chimique des géopolymères (numéro atomique moyen). Des transferts d'énergie par la voie d'électrons secondaires ou d'excitons pourraient avoir lieu à l'interface matrice solide/solution interstitielle et seraient responsables de l'augmentation des rendements de production de dihydrogène observée. Ces effets sont majorés selon différents paramètres mis en évidence:

- Une taille de pores faible, ce qui implique une plus forte proportion d'eau impactée par les transferts,

---

<sup>c</sup> Permettant la simulation d'une irradiation  $\alpha$

- Une surface spécifique élevée, car la quantité d'eau adsorbée en surface de pores est également grande,

- Un numéro atomique moyen élevé, car le nombre d'électrons et d'excitons susceptibles d'interagir avec l'eau adsorbée en surface de pores est alors plus élevé.

Bien que ces effets soient importants, ils n'existeraient pas sans la présence d'eau. La teneur en eau est donc le paramètre le plus important vis-à-vis des dégagements de dihydrogène sous irradiation.

### *3.2.2 Irradiation de géopolymères et modification de la matrice*

Aucune évolution majeure de la structure des géopolymères n'a été constatée sous irradiation à faible transfert d'énergie linéique (gamma et électron) et ce, jusqu'à des doses élevées (300 MGy). Les résistances mécaniques, notamment, restent toujours supérieures au critère d'acceptation fixé par l'ANDRA pour les matrices d'immobilisation des déchets, même pour des irradiations gamma jusqu'à 9 MGy. Des expériences RPE après irradiation par des pulses d'électrons ont montré que les défauts au sein des géopolymères avaient tendance à se recombinaison rapidement ce qui pourrait démontrer sa grande stabilité.

Sous irradiation à fort transfert d'énergie linéique (ions  $^{36}\text{Ar}$  simulant les particules  $\alpha$ ), une cristallisation de phases a été mise en évidence par différentes techniques (DRX, MEB, RMN  $^{29}\text{Si}$ ). Les résultats montrent la présence de 5 % de phase cristalline après irradiation à environ 1 MGy. Cette cristallisation s'accompagne d'une modification de la porosité qui est certainement due à la porosité intergranulaire créée par l'apparition de phases cristallines.

# CHAPITRE II

## CHOIX DU SYSTÈME ET MÉTHODOLOGIE

## I. Choix du système modèle

Lors de l'exploitation d'installations nucléaires, de nombreux liquides organiques radioactifs (LOR) sont produits sous forme de mélange (aromatiques, cycliques, saturés..) ou de liquide organique industriel (huile de pompe, liquide de scintillation...). Afin d'estimer l'importance de la nature des LOR sur leur conditionnement dans la matrice géopolymère, différents essais avec des liquides organiques purs sont présentés dans ce chapitre. Ensuite, le choix d'un système modèle sur lequel est effectué le reste des expérimentations de cette thèse sera détaillé. La méthode de synthèse de la solution d'activation et des composites géopolymère/huile utilisée est exposée dans la deuxième partie de ce chapitre.

### *1. Compatibilité de différentes huiles pures avec le géopolymère*

Des essais d'incorporation de liquides organiques purs ont été réalisés sur des liquides organiques purs choisis afin de représenter les différentes fonctions chimiques observées dans les déchets entreposés sur des sites nucléaires (aliphatiques, aromatiques, cétones, alcool, phosphate...). Le procédé d'immobilisation directe repose sur l'émulsification de l'huile, par conséquent seules des huiles insolubles ou très faiblement solubles dans l'eau ont été choisies. Les huiles sélectionnées sont présentées dans le Tableau 1

La plupart de ces molécules ne sont pas réactives en milieu basique mais certaines réactions peuvent être prévues :

-L'acide octanoïque, bien que peu soluble dans l'eau, va se déprotoner et donner le carboxylate correspondant, faisant baisser le pH de la solution de la solution d'activation.




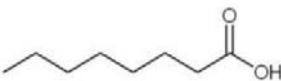
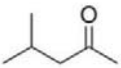
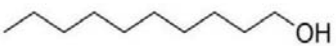
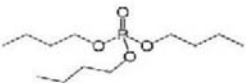

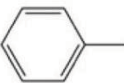
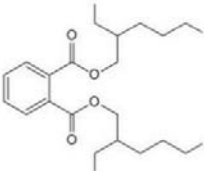
-Le tributyl phosphate (TBP), utilisé dans l'extraction liquide-liquide de l'uranium, du plutonium et du thorium, réagit lui aussi avec la soude (J. Burgess & Stedman, 1998), donnant un sel du diester correspondant ( $\text{Na}[\text{P}(\text{O})_2(\text{OBu})_2]$ ) et du butanol. Cette réaction est auto-catalytique mais présente un démarrage assez lent (de l'ordre d'une heure pour une solution de soude 1M) et fortement dépendant de la quantité de TBP présente. Nous pouvons donc l'utiliser sans craindre cette réaction si la durée totale de l'immobilisation

est inférieure à une heure mais il sera nécessaire de la prendre en compte pour de plus longues durées.

-Le di-2-éthylhexyl phtalate (DEHP), chélatant très utilisé, peut lui aussi être hydrolysé, donnant le mono 2-éthylhexyl phtalate et du 2-éthylhexanol. Ces deux composés étant peu solubles dans l'eau ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) cette réaction ne sera *a priori* pas problématique vis-à-vis de l'immobilisation dans une matrice géopolymère.

-La 4-méthylpentanone est en équilibre avec l'énolate correspondant en milieu basique, mais la réaction ne devrait pas se poursuivre sans autre huile organique, l'aldolisation étant complexe et lente entre deux cétones. Il faut tout de même noter que les cétones et énolates en milieux basique peuvent entraîner un nombre important de réactions qui devront être prises en considération lors de l'application de la méthode à un mélange d'huile contenant des cétones.

Tableau 1 : Huiles organiques sélectionnées pour le screening.

Nom du composé	Structure	Solubilité dans l'eau (25°C, g.L <sup>-1</sup> )	Fonction
Octane		Insoluble	Aliphatique
Dodécane		Insoluble	Aliphatique
Hexadécane		Insoluble	Aliphatique
Acide octanoïque		0.68	Acide
4-méthylpentanone		19.1	Cétone
Décanol		3.7	Alcool
TBP		6	Phosphate
t-butylbenzène		0.03	Aromatique
Toluène		0.53	Aromatique
DEHP		Insoluble	Ester aromatique

La première étape de ce screening a consisté à observer et comparer la stabilité d'une émulsion de ces huiles pures dans l'eau et dans une solution d'activation de géopolymère.

### *1.2 Stabilité des émulsions d'huiles pures dans de l'eau*

Les émulsions ont été obtenues en ajoutant 20 mL d'huile à 50 mL d'eau, le mélange étant ensuite agité vigoureusement avec un barreau aimanté durant 30 minutes. La même expérience fut répétée avec un tensio-actif, le dodécylsulfate de sodium (SDS) à 10 g.L<sup>-1</sup>. Toutes les observations sont résumées dans le Tableau 2.

Presque toutes les émulsions obtenues sans tensioactif ne sont pas stables et présentent une ségrégation de phase importante après quelques secondes. La seule exception notable est le DEHP, pour laquelle il faut attendre 15 minutes pour observer un crémage, et 30 minutes avant d'observer une couche d'huile ségrégée à la surface. Ceci peut être expliqué du fait de la densité du DEHP (0.97), très proche de celle de l'eau, la force d'Archimède poussant les gouttelettes à se réunir à la surface étant donc plus faible que pour les autres liquides organiques.

Suite à l'ajout de tensio-actif, toutes les émulsions ont un comportement similaire, crémant en quelques minutes mais sans présenter de ségrégation de phase durant les 15 premières minutes. Certaines émulsions possédaient des gouttelettes visibles à l'œil nu, et d'autres plus fines, cependant ce résultat n'est pas facilement interprétable, l'agitation n'étant pas précisément contrôlée.



Tableau 2 : Récapitulatif des observations des émulsions huiles/eau.

Type huile	Observations de la stabilité des émulsions	Observations après ajout de tensioactif
Octane	-gouttes macroscopiques sous agitation -aucune stabilité au repos	-fines gouttelettes sous agitation -floculation au repos - ségrégation visible après 15 min
Dodécane	-gouttes macroscopiques sous agitation -aucune stabilité au repos	-fines gouttelettes sous agitation -floculation au repos - ségrégation visible après 15 min
Hexadécane	-gouttes macroscopiques sous agitation -aucune stabilité au repos	-gouttes visibles à l'œil nu sous agitation -floculation au repos -ségrégation visible après 15 min
Acide octanoïque	-gouttes macroscopiques sous agitation -très faible stabilité au repos	-fines gouttelettes sous agitation -floculation lente au repos -ségrégation visible après 30 min
4-méthylpentanone	-gouttes macroscopiques sous agitation -aucune stabilité au repos	-fines gouttelettes sous agitation -floculation lente au repos -ségrégation visible après 30 min
Décanol	-gouttes macroscopiques sous agitation -aucune stabilité au repos	-fines gouttelettes sous agitation -floculation lente au repos -pas de ségrégation sur 30 min
TBP	-gouttes macroscopiques sous agitation -très faible stabilité au repos	-fines gouttelettes sous agitation -floculation au repos -ségrégation visible après 15 min
t-butylbenzène	-gouttes macroscopiques sous agitation -aucune stabilité au repos	-fines gouttelettes sous agitation -floculation lente au repos -pas de ségrégation sur 30 min
toluène	-gouttes macroscopiques sous agitation -très faible stabilité au repos	-fines gouttelettes sous agitation -floculation lente au repos -ségrégation visible après 30 min
DEHP	-gouttes macroscopiques sous agitation -lent crémage des gouttelettes -ségrégation de phase à partir de 15 minutes	-fines gouttelettes sous agitation -floculation lente au repos -pas de ségrégation sur 30 min

### 1.3 Stabilité des émulsions d'huiles dans une solution d'activation

De la même manière que les émulsions dans l'eau, 20 mL de liquide organique ont été émulsifiés dans 50 mL de solution d'activation avec ou sans tensioactif par agitation mécanique durant 30 minutes (Tableau 3). Avec ou sans tensio-actif les comportements sont cette fois tous similaires, avec un crémage très rapide et une ségrégation de phase

totale en moins de 15 minutes, même dans le cas du DEHP, La masse volumique de la solution d'activation ( $1.45 \text{ kg.L}^{-1}$ ) étant beaucoup plus élevée que celle de toutes les huiles. Le crémage rapide observé peut donc être lié à cette différence de densité très importante.

Tableau 3 : Récapitulatif des observations des émulsions huiles/solution d'activation.

Type huile	Observations de l'émulsion	Observations après ajout de tensioactif
Octane	-gouttes macroscopiques sous agitation -aucune stabilité au repos	-gouttes fines sous agitation -faible stabilité au repos -ségrégation de phase totale en 15 minutes
Dodécane	-gouttes macroscopiques sous agitation -aucune stabilité au repos	-gouttes fines sous agitation -faible stabilité au repos -ségrégation de phase totale en 15 minutes
Hexadécane	-gouttes fine sous agitation -faible stabilité au repos	-gouttes fines sous agitation -faible stabilité au repos -ségrégation de phase totale en 15 minutes
Acide octanoïque	-forme un gel qui se disperse sous agitation à nouveau lentement	
4-méthylpentanone	-gouttes fines sous agitation -aucune stabilité au repos	-gouttes fines sous agitation -faible stabilité au repos -ségrégation de phase totale en 15 minutes
Décanol	-gouttes fine sous agitation -faible stabilité au repos	-gouttes fines sous agitation -faible stabilité au repos -ségrégation de phase totale en 15 minutes
TBP	-gouttes fine sous agitation -faible stabilité au repos	-gouttes fines sous agitation -faible stabilité au repos -ségrégation de phase totale en 15 minutes
t-butylbenzène	-gouttes fine sous agitation -faible stabilité au repos	-gouttes fines sous agitation -faible stabilité au repos -ségrégation de phase totale en 15 minutes
toluène	-gouttes fine sous agitation -faible stabilité au repos	-gouttes fines sous agitation -faible stabilité au repos -ségrégation de phase totale en 15 minutes
DEHP	-gouttes fine sous agitation -faible stabilité au repos	-gouttes fines sous agitation -ségrégation de phase totale en 15 minutes

Ces émulsions ayant été faites dans une solution d'activation, du métakaolin fut ensuite ajouté à chacune afin de le faire réagir avec la solution d'activation et obtenir un géopolymère. Avant l'ajout, les émulsions ont été agitées à nouveau 15 minutes au moyen d'une pale à ancre de 4 cm de diamètre à 400 tours par minute. L'agitation était cette fois ci identique pour chaque échantillon afin de pouvoir observer la taille des gouttes figées dans le géopolymère en cas de réussite de l'immobilisation de l'huile dans la matrice. L'ajout de métakaolin fut effectué sous agitation continue à 400 tours par minute. Lors de l'ajout, toutes les émulsions sans tensio-actif ont présenté une ségrégation d'huile, plusieurs mL d'huile étant visibles au-dessus de la pâte de géopolymère. Ainsi, **il n'est pas possible d'immobiliser de l'huile correctement sans tensioactif**. Avec le SDS cependant, toutes les émulsions ont mené à l'obtention de pâtes macroscopiquement homogènes.

#### *1.4 Les composites huiles pure/géopolymère avec différentes huiles*

Après l'ajout de métakaolin, toutes les pâtes de composite huile/géopolymère avec du SDS ont durci à l'exception du composite contenant de l'acide octanoïque, restant pâteux sans aucune résistance mécanique mais sans ressuage. Ce dernier résultat, prévisible car la réaction de géopolymérisation nécessite un pH élevé, confirme **l'impossibilité de conditionner directement une huile acide**.

Les échantillons solides ont été fracturés et calcinés à 350 °C durant 5 heures afin de pouvoir observer, au moyen d'un MEB, l'empreinte des gouttelettes laissées dans le géopolymère par l'huile calcinée. Les clichés obtenus sont présentés sur la Figure 12. Tous les échantillons présentent des morphologies similaires, les empreintes d'huile laissant deviner que l'huile était présente sous la forme de gouttelettes avec un rayon compris entre 5 et 50 µm.

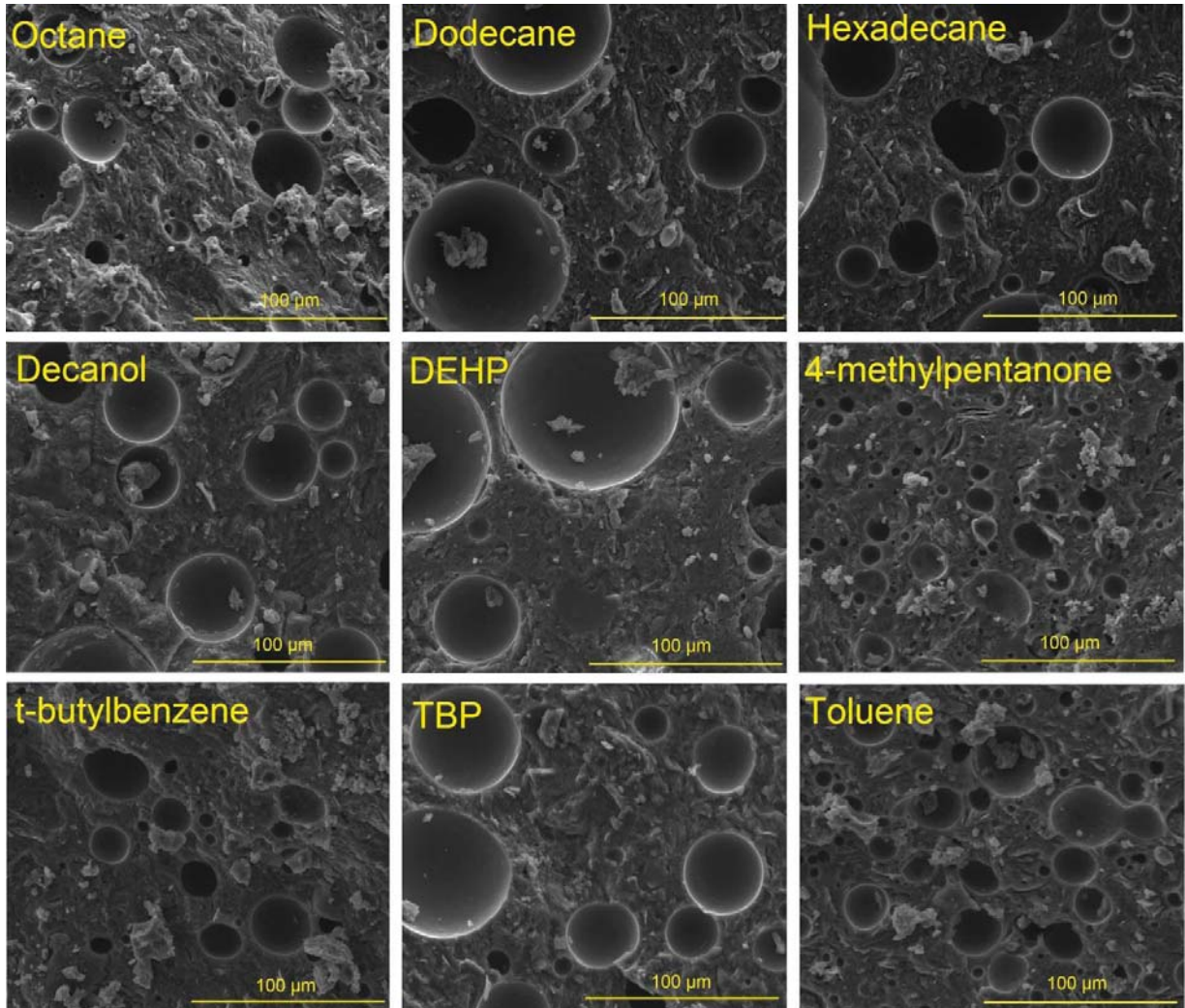


Figure 12 : Clichés MEB de composite huile/géopolymère avec du SDS calcinés.

Afin de juger de la capacité du géopolymère à confiner durablement les huiles, les échantillons ont été stockés sous air durant 4 mois puis broyés et analysés par analyse thermogravimétrique. Les dérivées des thermogrammes obtenus sont observables sur la Figure 13.

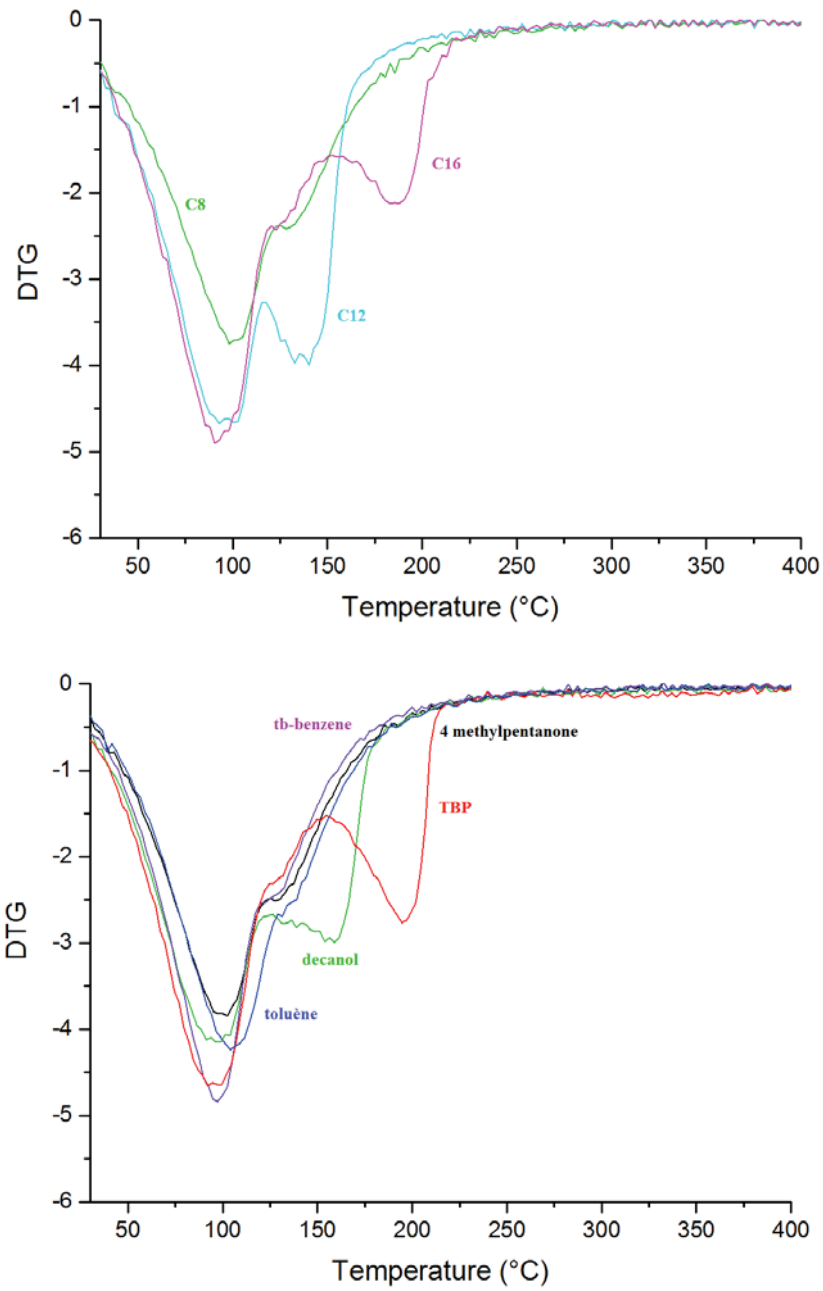


Figure 13 : Analyse thermogravimétrique de composites huile/géopolymère synthétisés avec différentes huiles pures.

Comme le montre la Figure 13, à l'exception de trois huiles, les pertes de masse dues à la présence d'huile sont confondues avec la perte de masse à 100°C, correspondant au départ de l'eau, liée ou non, du géopolymère. Pour calculer la quantité d'huile présente

dans le géopolymère, la perte de masse totale est prise en compte et comparée avec la perte de masse d'un géopolymère pur contenant x% d'huile. Nous faisons donc ici l'hypothèse que l'évaporation d'eau du géopolymère durant le stockage n'est pas influencée par la présence de l'huile.

**Ces analyses permettent de confirmer la présence du TBP, décanol, hexadécane (noté C16), dodécane (noté C12), ainsi que du DEHP.** En effet la perte de masse correspondant est suffisamment séparée de l'eau et l'excès de perte de masse observé pour chaque échantillon correspond bien à celui attendu pour un composite contenant 20 % volumique d'huile. Cependant dans les cas de la 4-méthylpentanone, de l'octane, du toluène et du t-butylbenzène, les pourcentages volumiques restant sont respectivement recalculé à 4, 7, 8 et 11%v.

**Par conséquent les huiles 4-méthylpentanone, octane, toluène et t-butylbenzène ne sont pas correctement immobilisées dans une matrice géopolymère conservée sous air.** L'explication peut être que ces huiles possèdent toutes des pressions de vapeur saturante élevée, sauf l'octane qui forme un azéotrope avec l'eau, leur donnant la possibilité de s'évaporer durant le séchage du géopolymère (Lide, 2004).

### *1.5 Choix de l'huile modèle pour notre étude*

Nous avons vu que toutes les huiles testées à l'exception de l'huile acide permettent d'obtenir un composite solide huile/géopolymère avec l'huile sous forme de gouttelettes. Ces inclusions d'huile ont un diamètre compris entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  et le procédé d'immobilisation ne semble pas fortement influencé par la nature de l'huile. Nous avons aussi vu que les huiles testées dont la tension de vapeur est faible ne s'échappent pas du géopolymère lors du stockage sous air.

**L'hexadécane est l'huile la plus représentative des huiles lubrifiantes utilisée dans le milieu du nucléaire, celles-ci étant majoritairement composées de molécules aliphatiques longues.** De plus cette huile ne présente aucune fonction chimique réactive qui pourrait induire des résultats spécifiques. Nous sélectionnerons donc **l'hexadécane comme huile modèle** pour la suite de ces travaux.

## 2. Choix des tensioactifs

Nous avons vu dans la partie précédente qu'il était possible de synthétiser des composites huile/géopolymère avec des huiles pures à condition d'ajouter un tensio-actif à la formulation du composite. Il sera intéressant dans ces travaux d'étudier l'impact du tensio-actif utilisé afin d'estimer *a priori* la faisabilité de synthèse d'un composite, et d'ajouter le tensio-actif approprié si nécessaire en fonction des molécules amphiphiles déjà présentes dans l'huile à immobiliser. Il n'est cependant pas envisageable de sélectionner n'importe quel tensio-actif pour cette étude. Les molécules employées doivent principalement répondre à trois critères :

- Etre résistantes à une attaque nucléophile, la solution d'activation étant fortement basique

- Posséder un indice HLB élevé (>10) et ainsi diriger l'émulsion dans le sens huile dans solution d'activation

- Posséder une tête hydrophile plus large que leur queue hydrophobe à température ambiante pour répondre correctement à la loi de Bancroft et ne pas risquer une inversion de l'émulsion, notamment pour les tensioactifs non ioniques.

Nous voyons qu'il n'existe *a priori* aucune discrimination selon la charge du tensioactif et avons donc fait le choix de mener les études sur deux types de tensio-actifs : cationique et non ionique. Lors de l'ajout du métakaolin, ce dernier étant chargé négativement en surface dans la solution d'activation, nous avons ainsi pu observer différents types d'interaction avec les particules, attractives pour le tensio-actif cationique et stériques pour le tensio-actif non ionique.<sup>d</sup>

### 2.1 Tensio-actif cationique

---

<sup>d</sup> Le SDS, utilisé dans la première partie de ce chapitre avait dans un premier temps été sélectionné comme tensio-actif anionique, cependant, les stabilités d'émulsion et résultats sur les composites bien meilleurs pour les autres type de tensio-actif nous ont poussés à abandonner ce dernier.

Le tensio-actif cationique sélectionné est le bromure d'hexadecyltriméthylammonium (CTAB) possédant un HLB de 10. Ce dernier, stable en milieu alcalin, est connu pour interagir fortement avec les espèces silicatées et permettre la formation de silices mésoporeuses. (Lei et al., 2004, Ottaviani et al., 2004, Ma et al., 2016, Nan et al., 2007, Monnier et al., 1993)

## *2.2 Tensio actif non ionique*

Trois tensio-actifs non ioniques ont été testés pour leur éventuelle compatibilité avec la solution d'activation :

-Le Brij<sup>®</sup> 35, HLB 16.9, polyoxyéthylène(23)dodécyl ether

-Le Pluronic<sup>®</sup> F127, HLB 22,

polyoxyéthylène-polyoxopropylène-polyoxyéthylène. Masse molaire  $\approx 12500$

- Le Pluronic<sup>®</sup> L35, HLB 18-23,

polyoxyéthylène-polyoxopropylène-polyoxyéthylène. Masse molaire  $\approx 1900$

Les tensio-actifs Brij<sup>®</sup> 35 et le Pluronic<sup>®</sup> F127 ne sont pas compatibles avec la solution d'activation (Figure 14)

Lors de l'ajout de Brij<sup>®</sup> 35, la solution prend rapidement un couleur jaune, bien que ce dernier soit un liquide transparent, avec la formation d'une couche d'huile à la surface de la solution.

Le Pluronic<sup>®</sup> F127, quant à lui, n'est pas soluble dans la solution d'activation à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  à température ambiante et forme un gel insoluble après plusieurs heures d'agitation.



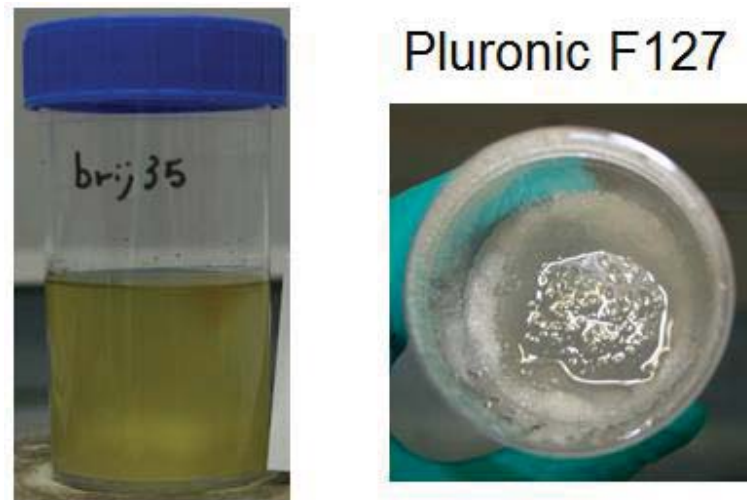


Figure 14 : Photographie des solutions d'activations après ajout de Brij® 35 (gauche) et Pluronic® F127 (droite)

Les tensio-actifs non ioniques sont solubilisés grâce à la création de liaisons hydrogène entre l'eau et les fonctions éthers de la molécule. Leur solubilité est fortement diminuée dans la solution d'activation du fait de la grande quantité d'ion en solution, diminuant la quantité de liaison hydrogène disponible. Pour résoudre le problème causé par la formation d'un gel, le L35 a été sélectionné car ce tensio-actif Pluronic est liquide et possède une masse molaire beaucoup plus faible.

### ***3. Choix de la formulation du géopolymère***

Concernant la synthèse de la matrice géopolymère la bibliographie propose un grand nombre de formulations, cependant comme nous l'avons vu dans le chapitre I les paramètres de formulation ne sont pas entièrement libres. Dans cette thèse, nous avons choisi de synthétiser des géopolymères en utilisant du métakaolin car ce dernier présente un taux de calcium très faible et une pureté plus grande que les autres aluminosilicates permettant la géopolymérisation (Provis, 2006).

L'environnement de l'aluminium étant tétraédrique, un déficit de charge dans le matériau doit être compensé par la présence d'un cation alcalin. Par conséquent le rapport  $Al_2O_3/Na_2O$  est fixé à 1.

Pour un rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  de 2,3, les géopolymères présentent une microstructure comprenant des pores de grande taille, interconnectés, avec des grains de métakaolin n'ayant pas réagi, ce qui conduit à une faible résistance mécanique. La résistance à la compression des géopolymères augmente d'environ 400 % entre  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 2.3$  et  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 3.8$ , puis diminue pour un rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  de 4.3.

Quant à l'influence de la teneur en eau avec le rapport  $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ , un compromis entre l'ouvrabilité et la perte des propriétés mécaniques est généralement trouvé en fixant ce rapport entre 10 et 14. (Benavent, 2016, Xie & Kayali, 2014)

**Nous avons choisi d'utiliser une formulation de référence dont les rapports molaires sont :**

$$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O} = 1; \quad \text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 3,6; \quad \text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 12$$

#### ***4. Choix de la kaolinite comme simulant de métakaolin non réactif***

Certaines expériences de cette thèse ont nécessité l'emploi d'un simulant de métakaolin afin d'obtenir une pâte géopolymère ou de composite huile/géopolymère non réactive. Comme cela a déjà été fait dans la littérature (Favier et al., 2013), nous avons choisi d'utiliser pour cela la kaolinite. Cette dernière possède une granulométrie similaire au métakaolin et une chimie de surface proche de ce dernier une fois mise en contact avec une solution d'activation. Cependant, à la différence du métakaolin, il n'existe pas de pont « oxygène » entre les feuillets de la kaolinite et cette dernière peut, au moins partiellement, s'exfolier dans la solution, présentant ainsi un facteur de forme bien plus important que le métakaolin (Favier et al., 2013).

## II. Méthode de synthèse des composites

Le métakaolin utilisé dans ce travail est le métakaolin Pieri Premix® fourni par GRACE construction dont la composition est détaillée dans le Tableau 4.

*Tableau 4 : Composition du métakaolin Pieri Premix®*

	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>LoI</b>
Wt. %	54.4	38.4	0.1	1.27	1.6	0.62	<0.2	<0.2	1.9

La première étape pour obtenir un composite huile/géopolymère est la synthèse d'une solution de silicate alcaline, permettant de compléter la composition du métakaolin pour atteindre la formulation souhaitée pour le géopolymère. La dissolution de silice dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est souvent longue et incomplète. Pour éviter la présence de particules colloïdales avant l'ajout du métakaolin, les solutions d'activations ont été synthétisées à partir d'une solution de silicate commerciale, le Betol® 52T (Woellner) et ajustée par ajout d'eau milli-Q et d'hydroxyde de sodium (>99%, VWR) jusqu'à la composition souhaitée :



La réaction de dissolution du NaOH étant fortement exothermique, la solution est agitée jusqu'à retour à température ambiante. Le tensio-actif est ensuite ajouté avec un ratio de 0.77 % m/v soit 9.66 g.L<sup>-1</sup>. Cette quantité, équivalente à environ trente fois la CMC CTAB dans l'eau a été choisie arbitrairement afin d'accentuer les effets du tensioactif sur les paramètres mécaniques de la pâte.

L'hexadécane est ensuite ajouté à hauteur de 20 %v et l'émulsion est agitée au moyen d'un mélangeur muni d'une pale à ancre ( $\varnothing = 4.5\text{cm}$ ) durant dix minutes à 800 tr.min<sup>-1</sup>. Enfin, le métakaolin est introduit sous agitation et le mélange est encore agité environ cinq minutes.

Lors de la synthèse d'éprouvette 4x4x16 de composite, le même protocole est suivi à la différence que le mélangeur utilisé est un mélangeur normalisé (AFNOR NF EN 196-1), introduisant plus d'air qu'une pale à ancre, mais permettant la comparaison avec d'autres liants hydrauliques.

## III. Méthodes de caractérisation

### *1. Rhéologie*

La rhéologie a été utilisée dans ce travail pour caractériser les solutions d'activation, les pâtes simulées avec de la kaolinite et les pâtes de géopolymère en formation. Toutes les mesures ont été réalisées à température contrôlée au moyen d'un module Peltier entourant le bol, la température de référence étant 25°C.

Lors de l'étude des solutions, des pâtes simulées, et des propriétés mécaniques de la pâte en fonction du taux de métakaolin, les expérimentations ont été effectuées sur un rhéomètre MCR 302 (Anton-Paar) muni d'une géométrie en double hélice. Cette géométrie a été utilisée aussi bien en écoulement qu'en oscillation. En oscillation, les paramètres retenus lors de l'étude en fonction du temps sont toujours un taux de déformation  $\gamma = 10^{-4}$  à une fréquence  $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ . Ces paramètres ont été déterminés pour éviter une éventuelle décomposition du réseau géopolymère durant sa formation (Poulesquen et al., 2011). Le transfert du géopolymère, préparé en dehors du rhéomètre dans la cellule de mesure, engendre des contraintes résiduelles qui doivent être relaxées avant la mesure rhéologique. Une déformation de  $5 \cdot 10^{-2}$  à une fréquence de  $5 \text{ rad.s}^{-1}$  ou un écoulement à  $50 \text{ s}^{-1}$  sont donc appliqués durant 100 secondes avant chaque expérience.

Afin d'obtenir des spectres mécaniques en fréquence durant la prise du géopolymère, il est nécessaire de réaliser leur acquisitions en un temps suffisamment court pour que l'évolution du géopolymère ne fausse pas la mesure. Pour cela, nous avons utilisé l'Optimal Fourier Rheometry (Ghiringhelli et al., 2012) (OFR). Cette technique, basée sur l'application d'une contrainte dont la fréquence varie de manière exponentielle et continue, permet d'obtenir un spectre mécanique balayant plusieurs ordres de grandeur de fréquences en un temps très court. Les mesures utilisant l'OFR ont été réalisées sur un rhéomètre ARES-G2 (TA instrument) avec une géométrie en ruban hélicoïdale. Les données

(déformation radiofréquence et contrainte brute) sont ensuite analysées en utilisant le logiciel Matlab afin d'obtenir les spectres mécaniques.

## ***2. Spectrométrie d'impédance complexe (EIS)***

L'EIS est une technique non destructrice et non invasive basée sur la mesure de la conductivité liée à la migration de porteur de charges à l'intérieur d'un champ électrique. Cette technique est très utile pour scruter la migration d'ions à l'intérieur de structures ouvertes telles que les zéolithes ou les argiles et donc intéressante pour sonder le réseau poreux des géopolymères. Les mesures d'EIS ont été effectuées sur une section cylindrique de géopolymère entourée d'une couche de polymère afin de limiter les transferts d'eau entre l'échantillon et l'enceinte de mesure. L'échantillon est placé entre deux disques de graphite afin d'assurer un bon contact électrique avec deux électrodes en platine dites « bloquantes » enserrant l'ensemble. Le condensateur ainsi formé est placé entre deux modules Peltier afin de contrôler la température, les deux électrodes étant directement reliées à un analyseur. Le schéma de l'environnement échantillon est visible sur la Figure 15

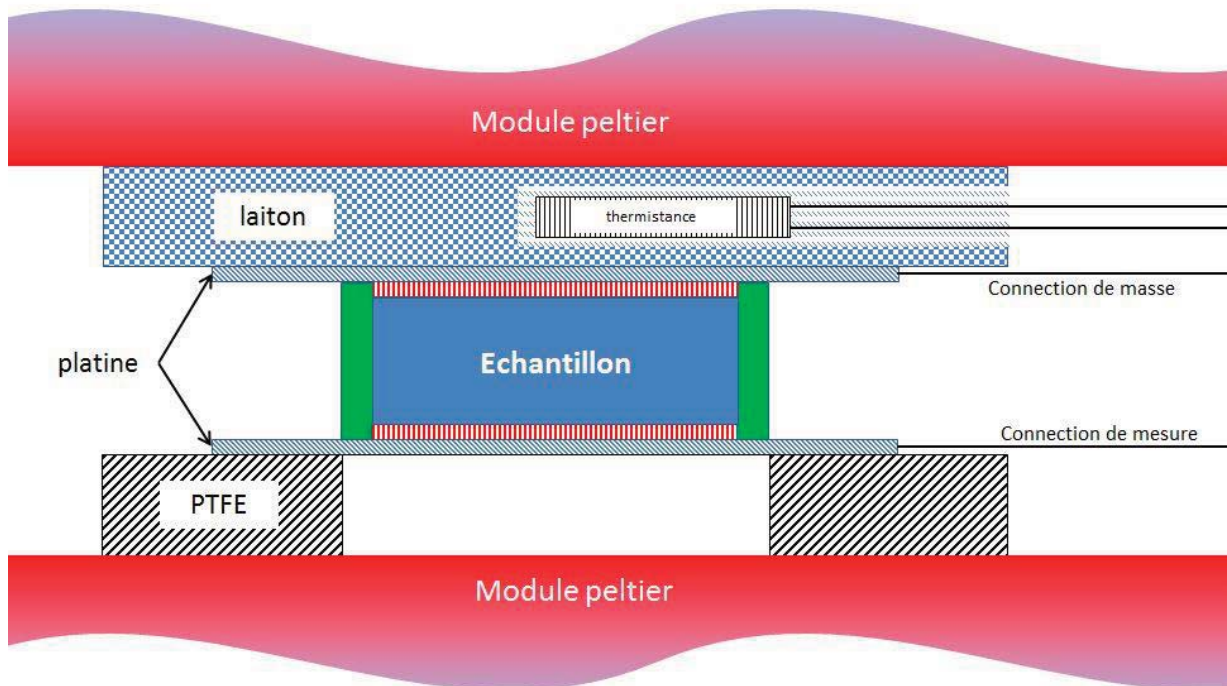


Figure 15 : Schéma de l'environnement échantillon utilisé lors des mesures EIS. Vert : polymère, Blanc rayé rouge : graphite.

Les mesure d'EIS sont effectuées sur un domaine de température compris entre -20 et 60 °C dans l'intervalle de fréquence 1 Hz à 1 MHz. Les données sont ensuite analysées en adoptant un circuit électrique équivalent « EEC » (Figure 16).

Les CPE ou éléments de phase constante, représentent un objet intermédiaire entre une résistance et une capacité permettant de modéliser le comportement d'un diélectrique imparfait. La résistance R1 et le CPE2, tous deux montés en parallèles, sont utilisés pour reproduire le profil à haute fréquence, représentant ainsi le comportement des porteur de charge à l'intérieur du matériau. Le CPE1 monté en série avec la résistance R1 pour le profil à basse fréquence, modélisent à la fois la translation des charges dans le matériau et le comportement aux électrodes. Ce circuit équivalent simple a été adopté car il garantit une bonne interprétation des paramètres de fit et permet la comparaison avec d'autres données (Keddad et al., 1997, Gatos et al., 2007).

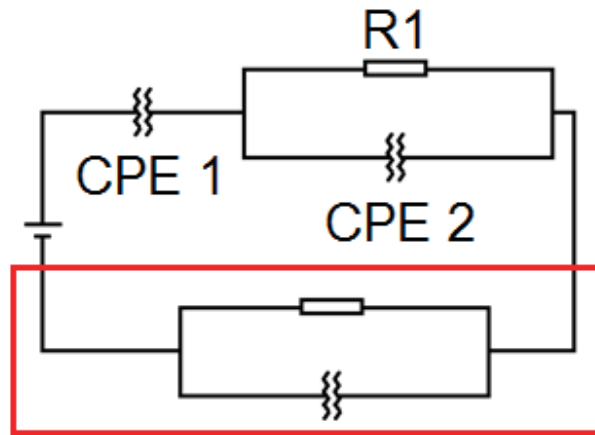


Figure 16 : Schémas du circuit équivalent utilisé pour le fit les données d'EIS. La partie encadrée en rouge correspond à la partie de circuit représentant la comportant électrique de l'environnement échantillon, dont le fit est réalisé sans échantillon avant les mesures.

### 3. Diffusion des rayons X aux petits angles SAXS (couplage rhéologie)

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) fournit des informations structurales et morphologiques à l'échelle nanométrique. Dans le cadre de l'étude d'émulsions et de suspensions colloïdales, cette gamme de taille permet d'étudier les propriétés de surface et de constater la présence de structures macromoléculaires telles que les micelles de tensioactif. Couplée à la rhéologie, il est possible d'observer la variation de surface de phase dispersée en fonction du gradient de déformation appliqué à une émulsion et d'observer les propriétés de surface d'une émulsion crémant rapidement. Les spectres de diffusions ont été enregistrés sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL. La mise au point et le principe de fonctionnement de ce couplage sur la ligne SWING sont détaillés dans la thèse d'A.M. Philippe (Philippe, 2013). La longueur d'onde des rayons X utilisés est de 1.0332 Å avec une distance échantillon-détecteur de 3.764 m permettant une acquisition sur un intervalle de vecteur de diffusion compris entre 0.003 à 0.05 Å<sup>-1</sup>.

Le rhéomètre placé sur le faisceau est un MCR 501 (Anton Paar) avec une géométrie Couette cône-plan en polycarbonate (rayon interne : 9.75mm, rayon externe : 10.25mm, hauteur : 16.25 mm, angle 10°). Le rhéomètre est placé sur un support motorisé afin de pouvoir déplacer la cellule par rapport au faisceau. Les acquisitions ont donc pu être effectuées à différentes hauteurs pour permettre de s'assurer de l'homogénéité de l'échantillon. Elles ont aussi été réalisées en position radiale ou transversale, le faisceau de rayon X étant respectivement perpendiculaire ou parallèle au gradient de cisaillement pour pouvoir observer si d'éventuelles structures s'arrangent dans le sens de la déformation. Les échantillons ont été étudiés sous un gradient de cisaillement compris entre 10 et 3000 s<sup>-1</sup>, de plus grandes vitesses étant rendues impossibles à cause du haut risque de projection. Les acquisitions SAXS ont été effectuées après la stabilisation de la viscosité mesurée par le rhéomètre pour assurer l'homogénéité de l'échantillon. Les courbes typiques obtenues en rhéologie sont présentées en annexe.

Lors de l'étude d'émulsion dans la solution d'activation à 20 %v, l'intensité de la cellule vide et 80 % de l'intensité de la solution d'activation ont été retirées à celle de l'émulsion afin de n'observer que l'huile et son interface. De la même manière, lors de l'étude d'émulsion avec des particules colloïdales, les intensités de la cellule vide et 80 % de celle de la solution d'activation avec le même taux volumique de particules ont été soustraites.

***Méthodes de caractérisations décrites en annexe :***

ATG, DRX, Granulométrie, IR, MEB, Mesures de tension interfaciale, Porosimétrie d'adsorption de gaz, porosimétrie Mercure, RMN MAS, Tension interfaciale, Tomographie.



## IV. Conclusions

Dans ce chapitre « choix du système et méthodologie », nous avons dans un premier temps réalisé des essais avec différents liquides organiques non hydrosolubles visant à déterminer quelles huiles étaient éligibles pour être directement incorporées dans une matrice géopolymère. Nous avons conclu que **la nature chimique du liquide organique ne semble pas impacter le procédé de conditionnement**. Une exception à cette règle est toutefois remarquée : les huiles acides, diminuant le pH de la solution d'activation, interdisent à la réaction de géopolymérisation d'avoir lieu. Pour la suite des travaux, **l'hexadécane a été choisi comme liquide organique modèle représentatif des différents liquides**.

**Dans le cas du conditionnement d'huiles pures, la nécessité d'ajouter un tensio-actif a été observée**. Ce dernier permet d'obtenir un composite macroscopiquement homogène et d'éviter une ségrégation de la phase organique lors de la synthèse des composites. **Un tensio-actif cationique, le CTAB (bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium), et un tensio-actif non ionique, le L35, ont été sélectionnés pour la suite de ces travaux**. Ces deux tensio-actifs possèdent des HLB élevées, favorables à la formation d'émulsion directe nécessaire à la réalisation du procédé d'immobilisation de liquide organique.

Dans le cas des tensio-actifs non ioniques, plusieurs essais ont été réalisés avec des tensio-actifs de masse molaire variable. Nous avons conclu qu'il n'était pas possible d'employer des tensio-actifs de masse molaire importante, ces derniers n'étant pas facilement dispersables dans la solution d'activation des géopolymères.

Dans une seconde partie, la méthode de synthèse des composites et la formulation de référence ont été présentées. Enfin, les méthodes de caractérisations et matériaux employés dans ces travaux ont été décrits.

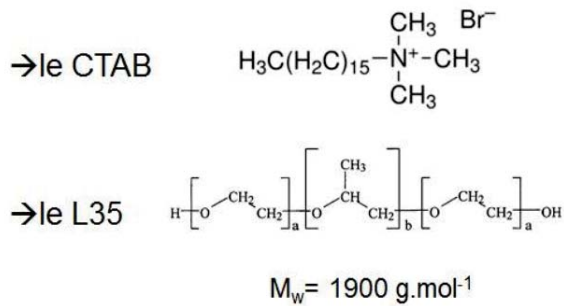
Le système modèle et la formulation de référence sont synthétisés sur la Figure 17.

**Choix de l'huile modèle : l'hexadécane (C16)**

- Insoluble dans l'eau
- Peu réactive
- Liquide à température ambiante

Pour une huile pure l'ajout d'un tensio-actif est nécessaire

**Choix des tensio-actifs:**



→ **Formulation de la solution d'activation**

1,2 SiO<sub>2</sub> 1Na<sub>2</sub>O 12H<sub>2</sub>O

→ **Formulation de la matrice**

3,6 SiO<sub>2</sub> 1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1Na<sub>2</sub>O 12H<sub>2</sub>O

→ **Métakaolin** : Pieri Premix®

→ **Taux d'incorporation d'huile** : 20%<sub>v</sub>

Figure 17 : Synthèse du système de référence pour la suite des travaux.



CHAPITRE III

STRUCTURATION

D'UN COMPOSITE

GÉOPOLYMÈRE /

HUILE

Dans ce chapitre, nous étudions la formation d'un composite huile/géopolymère depuis sa synthèse jusqu'à la formation du réseau solide du géopolymère. Dans un premier temps, nous abordons les propriétés mécaniques d'une solution d'activation et les mesures de tension interfaciale de cette dernière avec l'hexadécane, puis nous examinerons la stabilité de l'émulsion par des observations macroscopiques de différents systèmes. L'impact de la présence de tensio-actif et/ou de particules solides sur la stabilité des émulsions est détaillé et des éléments de compréhension sur ces phénomènes sont apportés au moyen d'un couplage rhéologie / diffusion aux petits angles. Enfin nous détaillons les interactions entre la pâte, le tensio-actif et l'huile ainsi que leur effet sur la structuration du géopolymère au moyen de techniques rhéologiques.

## I. Emulsification

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étape d'émulsification de l'huile dans la solution d'activation.

### *1. Tension interfaciale huile / solution d'activation*

La tension interfaciale entre l'huile et la solution d'activation est une donnée importante car, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, elle détermine l'énergie à apporter au système pour permettre la création d'interface entre les deux phases et ainsi former l'émulsion. Cependant, la mesure de la tension interfaciale entre l'hexadécane et une solution d'activation n'a pas été possible ni en utilisant l'anneau de Du Noüy ni en utilisant un tensiomètre à goutte. En effet, la tension interfaciale entre l'hexadécane et une solution d'activation est trop faible pour être mesurée par ces techniques.

Afin de déterminer l'origine de cette tension interfaciale faible, nous avons tout d'abord vérifié la pureté des deux phases en mesurant leur tension superficielle respective ainsi que la tension interfaciale entre l'eau et l'hexadécane. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Résultats de tension superficielle ou interfaciale des liquides purs

<b>Interface</b>	<b>Tension superficielle ou interfaciale</b>	<b>Valeur attendue</b>
<b>Solution d'activation / air</b>	84 mN.m <sup>-1</sup>	>72 mN.m <sup>-1</sup>
<b>Hexadécane /air</b>	27 mN.m <sup>-1</sup>	27 mN.m <sup>-1</sup>
<b>Hexadécane / eau Milli-Q</b>	39 mN.m <sup>-1</sup>	53 mN.m <sup>-1</sup>

Il est observé que la tension superficielle solution d'activation / air est supérieure à celle attendue avec de l'eau pure (72 mN.m<sup>-1</sup>). Ce résultat s'explique par la présence d'une grande quantité de sels dissous. En effet, des études montrent que la présence de sels tend à augmenter cette valeur (Weissenborn & Pugh, 1996). L'hexadécane, quant à lui, semble pur lorsque l'on regarde sa tension superficielle. Cependant la tension interfaciale de l'interface hexadécane/eau, plus faible que celle obtenue dans la littérature, révèle la présence d'impuretés bien qu'elle reste facilement mesurable.

Nous avons ensuite posé l'hypothèse selon laquelle la solution d'activation contiendrait des molécules organiques provenant du Bétol 52T utilisé pour sa synthèse, ces dernières pouvant diffuser à travers l'interface et ainsi diminuer transitoirement la tension interfaciale. Afin d'éprouver cette hypothèse, les deux phases ont été mises en contact 24 heures avant d'effectuer une nouvelle mesure de tension interfaciale. Cette mesure étant de nouveau impossible avec l'anneau de Du Noüy et non concluante, nous avons donc réfuté cette hypothèse.

Enfin, nous avons fait l'hypothèse que le pH influençait la tension interfaciale hexadécane / eau suite à la formation de tensio-actif *in situ* comme observée dans un travail de D. Wu et V. Hornof (Wu & Hornof, 1999). Nous avons donc mesuré la tension interfaciale entre l'hexadécane et des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium au moyen d'un tensiomètre à goutte, la phase de la goutte étant l'hexadécane. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 18

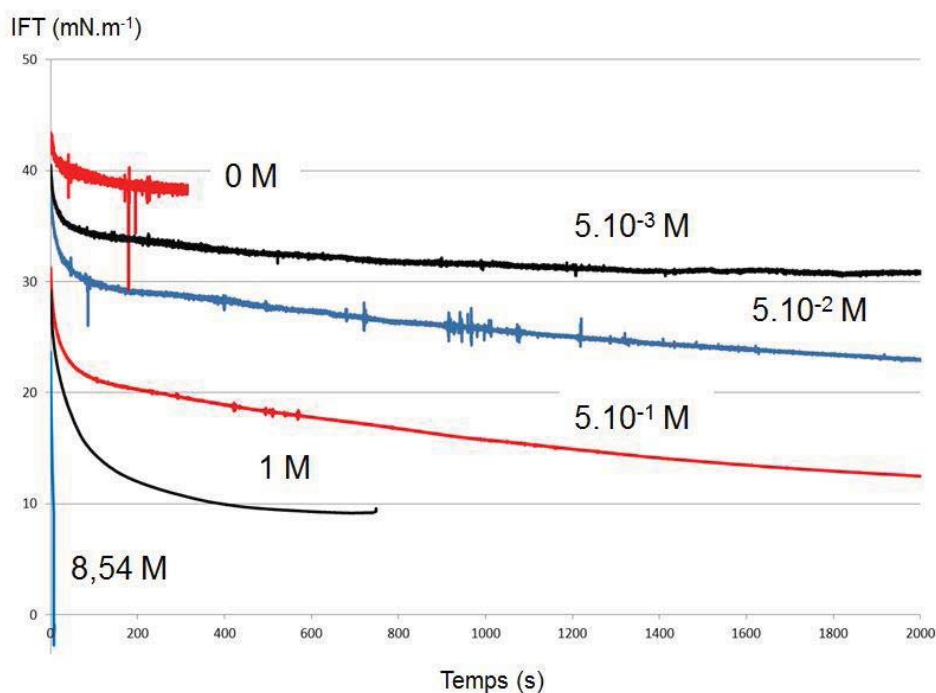


Figure 18 : Variation de la tension interfaciale en fonction du temps et de la concentration en NaOH.

Nous pouvons observer que la tension interfaciale mesurée diminue avec la concentration en NaOH et que celle-ci diminue plus vite lorsque cette concentration est élevée comme l'avaient précédemment observé D. Wu et V. Hornof (Wu & Hornof, 1999). Ces derniers s'étaient cependant limités à des concentrations inférieures à  $0.1 \text{ g.L}^{-1}$  soit  $2.5 \text{ mM}$ . Lorsque que l'on pousse cette expérience jusqu'à une concentration de  $8.54 \text{ M}$ , soit l'équivalent de la concentration en soude d'une solution d'activation, la tension interfaciale chute jusqu'à une valeur où celle-ci n'est plus mesurable avec le tensiomètre à goutte. De manière similaire à D. Wu et V. Hornof, nous pouvons donc conclure que **la tension interfaciale très faible entre l'hexadécane et la solution d'activation est très certainement due à la formation rapide de tensio-actifs** in situ lorsque l'huile est mise en contact avec la solution alcaline.

Afin d'obtenir une valeur de tension interfaciale nous permettant d'estimer la taille des gouttelettes que l'on va atteindre durant l'étape d'émulsification, nous avons mesuré celle-ci en utilisant un tensiomètre à goutte tournante, plus adapté à des systèmes dont la tension interfaciale est faible. Une valeur de tension interfaciale de  $1.2 \pm 0.2 \text{ mN.m}^{-1}$  est obtenue.

Les mesures complémentaires, effectuées en présence des tensio-actifs utilisés dans cette thèse (le L35 et le CTAB) dissous dans la solution d'activation à  $9.66 \text{ g.L}^{-1}$  ont conduit à une valeur similaire ( $1.2 \pm 0.2 \text{ mN.m}^{-1}$ ).

## ***2. Etude de la viscosité solution d'activation***

Lorsque l'émulsification est effectuée par l'application d'une sollicitation mécanique, les forces s'opposant à la tension interfaciale sont les forces visqueuses. Comme nous l'avons vu au chapitre I, celles-ci permettent le transfert de la contrainte mécanique et l'allongement de l'interface jusqu'à la rupture de la future phase dispersée sous forme de gouttelettes au moment où un nombre capillaire critique est atteint, ce dernier dépendant essentiellement du ratio de viscosité entre l'huile et la phase aqueuse.

Nous avons étudié la viscosité de la solution d'activation, celle-ci étant la seule sur laquelle nous pouvons avoir un contrôle lors de l'application du procédé. La viscosité de solutions d'activation a été mesurée avec des rapports  $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$  variant entre 10 et 14 et à différentes températures entre 5 et  $40^\circ\text{C}$  (Figure 19). Les solutions étant Newtoniennes, chaque point de la Figure 19 correspond à la moyenne de la viscosité mesurée sur le plateau newtonien.

Nous pouvons observer sur ce graphique qu'il nous est possible de faire varier la viscosité sur plus d'un ordre de grandeur ( $0.1 \rightarrow 1 \text{ Pa.s}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) en modifiant le rapport molaire  $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$  sur la plage où celui-ci permet d'obtenir un géopolymère avec des propriétés mécaniques satisfaisantes, soit entre 10 et 14.

La viscosité d'une solution d'activation est tout aussi sensible à la température avec une variation de plus d'un ordre de grandeur entre 5 et  $40^\circ\text{C}$ . La température devra donc être maîtrisée tout autant que la formulation du géopolymère si l'on souhaite contrôler les forces visqueuses lors de l'émulsification d'une huile dans une solution d'activation.<sup>c</sup>

---

<sup>c</sup>On peut noter que les matières premières utilisées influent sur la viscosité de la solution d'activation. Ainsi, lorsque de la silice est dissoute dans une solution d'hydroxyde de sodium, la viscosité de la solution d'activation obtenue est environ dix fois plus faible que lorsque une solution commerciale comme le Bétol 52T est utilisée comme source de silice  
Steins P, 2014. *Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères*: Limoges.



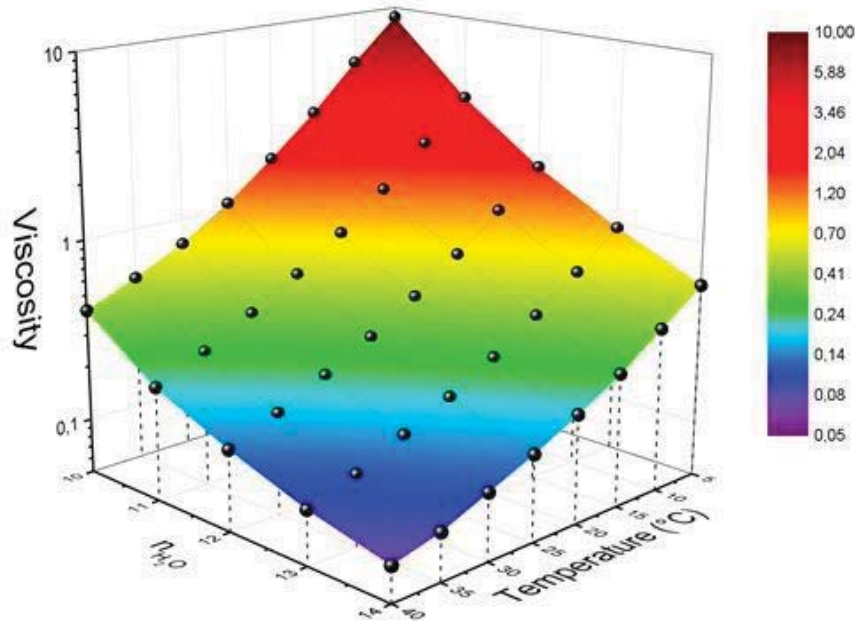


Figure 19 : Viscosité d'une solution d'activation préparée à partir de Bétol 52T en fonction de la température et du ratio  $H_2O/Na_2O$

### 3) Prévision de la taille des gouttelettes

Comme nous l'avons vu au chapitre I.2.4 il est possible d'estimer la taille des gouttelettes obtenue lors de l'émulsification par application d'une contrainte mécanique en connaissant le rapport de viscosité entre les deux phases, la viscosité de la phase continue, la tension interfaciale et le protocole de mélange. Nous allons donc effectuer ici cette estimation en utilisant l'équation 6 du chapitre I :

$$d_R = \alpha \frac{2\gamma}{\sigma}$$

La tension interfaciale  $\gamma$  a été mesurée précédemment et est égale à  $1.2 \text{ mN.m}^{-1}$ . Il nous faut donc estimer la constante  $\alpha$  et la contrainte appliquée  $\sigma$ .

### 3.1 La constante $\alpha$

La constante  $\alpha$  dépend du rapport de viscosité entre l'hexadécane et la solution d'activation ainsi que du type d'écoulement permettant l'application de la contrainte.

Nous savons que la viscosité d'une solution d'activation à 25°C peut varier entre 0.1 et 1 Pa.s avec le rapport H<sub>2</sub>O / Na<sub>2</sub>O. La viscosité de l'hexadécane est de 3.10<sup>-3</sup> Pa.s, le rapport de viscosité  $p$  pourra ainsi varier entre 3.10<sup>-2</sup> et 3.10<sup>-3</sup>.

Connaissant ce rapport de viscosité  $p$ , il faut maintenant connaître le régime d'écoulement afin de pouvoir estimer la constante  $\alpha$  grâce aux travaux de HP Grace (Grace, 1982) ou ceux de Mabille *et al.* (Mabille et al., 2003), présentés au chapitre I. L'utilisation d'une pâle à ancre lors de l'émulsification engendre trois types d'écoulements, axiaux, radiaux et tangentiels. L'écoulement principal est l'écoulement tangentiel dans lequel les vitesses d'écoulement sont très variables. Les conditions de mélange n'étant pas purement rotationnelles et étant appliquées de manières brutales, nous utiliserons la courbe maitresse de Mabille *et al.* présentée au chapitre I et reproduite sur la Figure 20, plus adaptée à ces conditions.

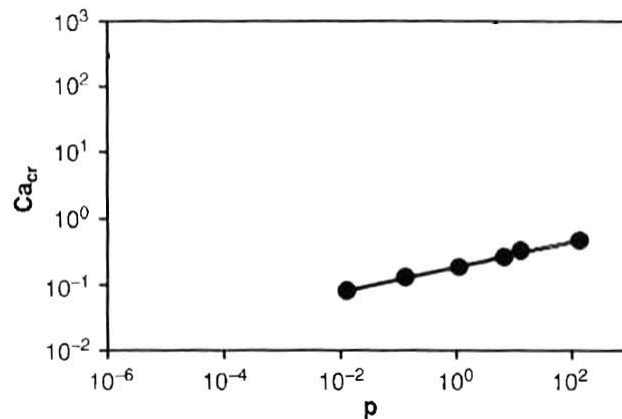


Figure 20 :  $Ca_{cr}$  en fonction du rapport de viscosité  $p$  d'après Mabille *et al.* ( $Ca_{cr} \approx 2\alpha$ ).

Sur cette figure,  $Ca_{cr}$ , ou identiquement<sup>f</sup>  $\alpha$ , est proportionnel à  $p^{0,2}$ . De plus nous pouvons lire que  $Ca_{cr}(p=1) \approx 2\alpha(p=1) = 0,2$ . Ainsi nous calculerons  $\alpha$  pour chaque rapport de viscosité en utilisant l'équation suivante :

$$\alpha = 0,1 \cdot p^{0,2} \quad \text{Équation 9}$$

### 3.2 La contrainte appliquée $\sigma$

Il est difficile de calculer précisément la contrainte maximale dans un écoulement complexe dû à une pale à ancre. Nous allons donc estimer l'ordre de grandeur de cette dernière en considérant l'ancre utilisée comme une géométrie couette d'entrefer 2.5 mm (diamètre pale = 4.5 cm et diamètre bol = 5 cm). Dans ce cas simplifié, il est possible de connaître la contrainte  $\sigma$  en utilisant la relation suivante :

$$\sigma = \dot{\gamma}\eta = \frac{2\dot{\Omega}}{1 - \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2} \eta \quad \text{Équation 10}$$

Avec  $\dot{\gamma}$  le gradient de cisaillement,  $\eta$  la viscosité de la solution,  $\dot{\Omega}$  la vitesse angulaire de rotation de la pale,  $R_1$  son rayon et  $R_2$  le rayon du bol.

Connaissant maintenant la tension interfaciale, la constante  $\alpha$  et la contrainte appliquée, nous pouvons estimer la taille des gouttelettes formées lors de l'émulsification d'une huile dans des solutions d'activations possédant un rapport molaire H<sub>2</sub>O / Na<sub>2</sub>O compris entre 10 et 14. Les résultats sont résumés dans le Tableau 6.

<sup>f</sup> Lorsque le cylindre de phase dispersée se scinde en plusieurs gouttes il est possible d'écrire que  $Ca_{cr} = 2\sigma/p_L = \sigma R/\gamma$  soit  $R = Ca_{cr} \sigma/\gamma$  avec  $R$  étant le rayon du cylindre. Ainsi  $Ca_{cr} \approx 2\alpha$  si le rayon de la goutte obtenue est à peu près égal à  $R$ .

Tableau 6 : Estimation de la taille des gouttelettes obtenues lors de l'émulsification dans des solutions d'activation avec différents rapports  $H_2O / Na_2O$

Rapport $H_2O/Na_2O$	Viscosité de la solution (Pa.s)	P	$\alpha$	$\sigma$ (Pa)	Rayon estimé ( $\mu m$ )
10	1.07	$2,80.10^{-3}$	$3,09.10^{-2}$	943	0,08
11	0.543	$5,52.10^{-3}$	$3,54.10^{-2}$	478	0,18
12	0.323	$9,29.10^{-3}$	$3,92.10^{-2}$	284	0,33
13	0.209	$1,44.10^{-2}$	$4,28.10^{-2}$	184	0,55
14	0.148	$2,03.10^{-2}$	$4,59.10^{-2}$	130	0,84

Nous observons dans ces résultats que le rayon des gouttelettes estimé est de 0,08  $\mu m$  pour une solution d'activation avec un rapport  $H_2O/Na_2O$  de 10 et augmente jusqu'à 0,84  $\mu m$  lorsque ce rapport est élevé à 14.

#### 4. Observation

Afin de confronter l'estimation effectuée à l'expérience, les émulsions n'étant pas suffisamment stables pour observer directement la taille des gouttelettes, nous avons synthétisé des composites hexadécane/géopolymère chargés à 20 % volumique en huile avec du L35 comme tensioactif et des formulations avec des rapports  $H_2O / Na_2O$  compris entre 10 et 14. Ces composites ont ensuite été calcinés à 350°C afin de pouvoir observer l'emprunte des gouttelettes d'huile. Les images obtenues sont présentées sur la Figure 21.

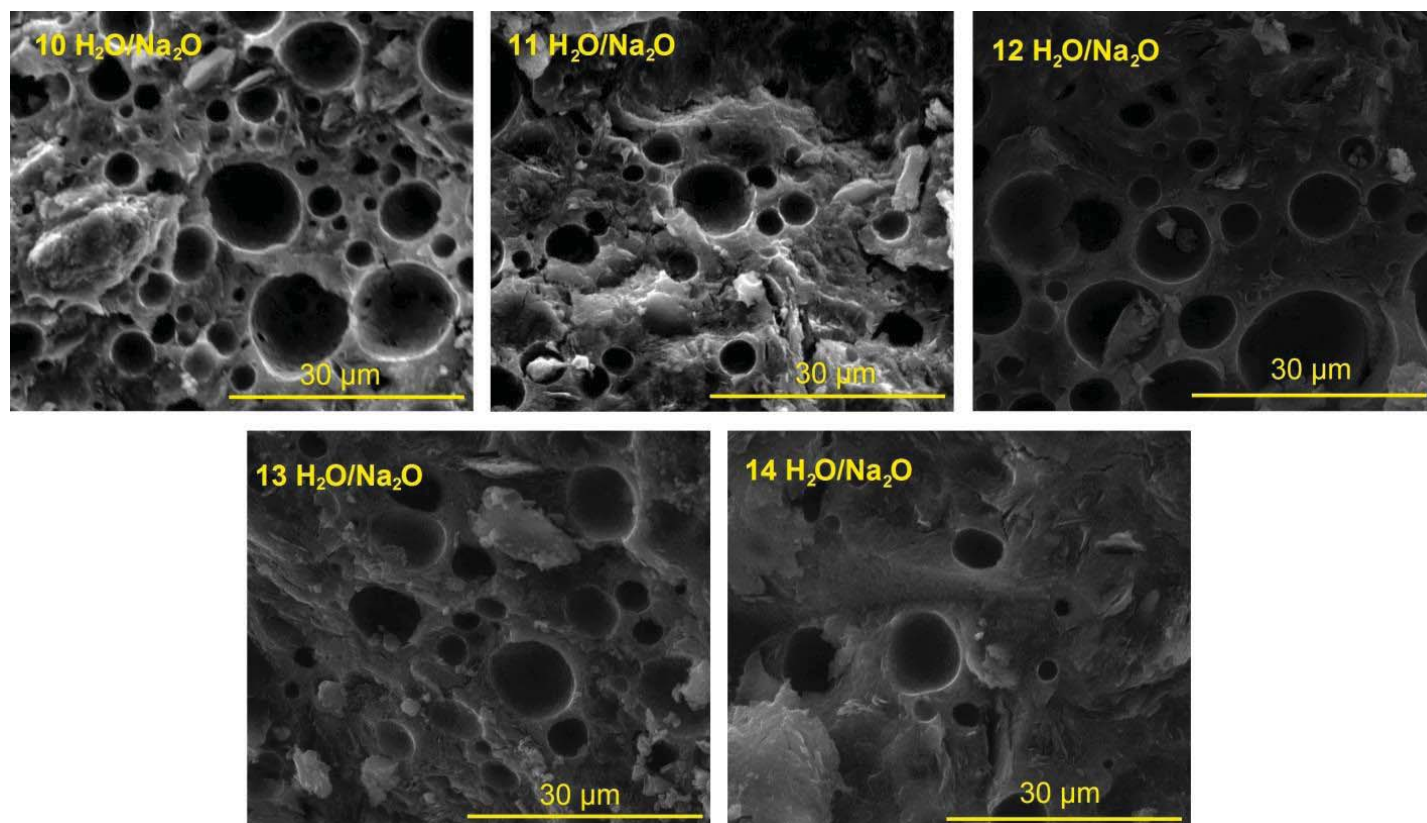


Figure 21 : Images MEB obtenues sur des échantillons hexadécane/géopolymère possédant des rapports molaires  $H_2O / Na_2O$  différents.

Sur ces images MEB, nous observons que les gouttelettes figées dans le géopolymère après synthèse possèdent des rayons compris entre **5 et 15 µm** et ce pour tous les rapports  $H_2O/Na_2O$ . Ces gouttes ne correspondent pas à l'ordre de grandeur estimé en théorie ni en terme de taille, ni en terme de variation de taille avec le rapport  $H_2O / Na_2O$ . Ce résultat est doublement surprenant car si l'on considère une seconde étape d'émulsification après l'ajout du métakaolin, les gouttelettes devraient être encore plus petites si l'on se réfère à l'équation 7. En effet, comme nous le verrons plus tard dans ce chapitre, la viscosité d'une pâte de géopolymère pure est environ 100 fois plus élevée que celle d'une solution d'activation et 10000 fois plus élevée en présence du tensio-actif. La vitesse d'agitation étant identique, cette augmentation de viscosité ne pourrait qu'augmenter la contrainte appliquée sur les gouttes et diminuer la taille des gouttelettes.

Suite à ces résultats, nous avons étudié la stabilité de l'émulsion en faisant l'hypothèse que les gouttelettes, dont le rayon était estimé par la théorie dans la partie précédente, étaient bien formées et menaient aux gouttelettes de rayon plus important dans le composite final.

## II. Stabilité de l'émulsion

### *1. Observation de la stabilité*

Afin d'observer la stabilité des émulsions d'hexadécane et de comprendre la stabilité permettant d'obtenir des composites, les systèmes ont été décomposés. Les émulsions, dont la composition est résumée dans le Tableau 7, ont été formées. Le kaolin a été employé comme simulant de métakaolin. Les particules de kaolinite ont été utilisées à hauteur d'1 %v afin de ne pas modifier de manière sensible la viscosité de la phase continue et ainsi éviter une stabilisation cinétique de l'émulsion qui ne serait due qu'aux interactions entre les particules solides et les gouttelettes d'huile. Chaque émulsion a été préparée avec une fraction volumique d'hexadécane égale à 20 %v et agitée durant 24 heures. Immédiatement après l'agitation, les émulsions ont été photographiées toutes les 5 minutes.

*Tableau 7 : Composition des émulsions pour l'observation de la stabilité.*

	échantillon 1	échantillon 2	échantillon 3	échantillon 4	échantillon 5	échantillon 6
<b>Phase aqueuse</b>	Solution d'activation (80 %v)	Solution d'activation (80 %v)	Solution d'activation (80 %v)	Solution d'activation (79,2 %v)	Solution d'activation (79,2 %v)	Solution d'activation (79,2 %v)
<b>Phase huile</b>	hexadécane (20 %v)	hexadécane (20 %v)	hexadécane (20 %v)	hexadécane (19,8 %v)	hexadécane (19,8 %v)	hexadécane (19,8 %v)
<b>Tensio-actif</b>		L35 (9,66 g.L <sup>-1</sup> )	CTAB (9,66 g.L <sup>-1</sup> )		L35 (9,66 g.L <sup>-1</sup> )	CTAB (9,66 g.L <sup>-1</sup> )
<b>Particules solides</b>				kaolinite (1%v)	kaolinite (1%v)	kaolinite (1%v)

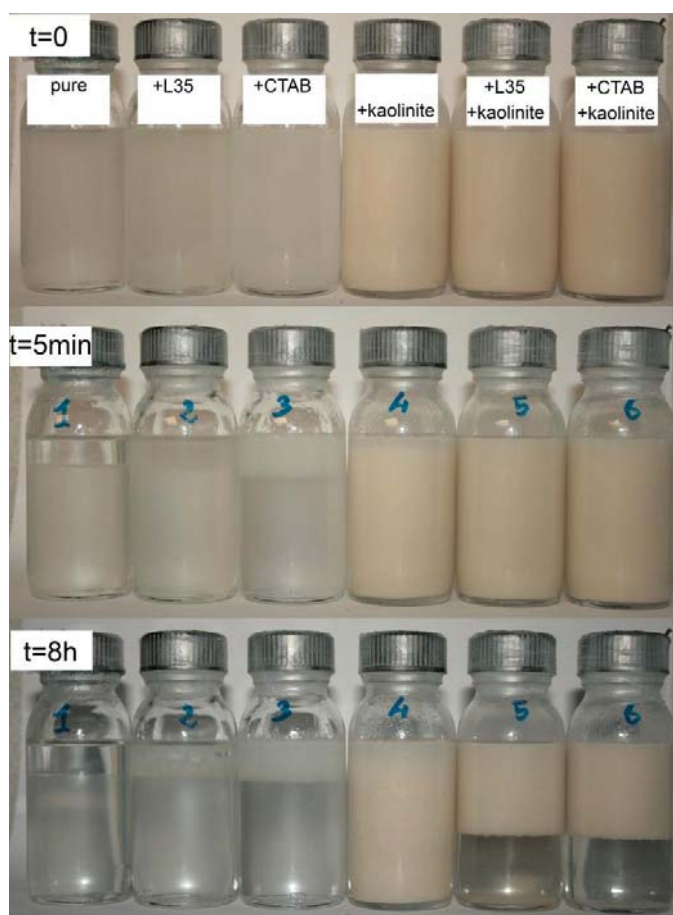


Figure 22 : Photographies des émulsions après leur formation à  $t=0$ , 5 minutes et 8 heures. L'échantillon 1 est l'émulsion pure. Du L35 a été ajouté aux échantillons 2 et 5, du CTAB aux échantillons 3 et 6 et 1%v de kaolinite aux échantillons 4, 5 et 6.

Des photographies des différentes émulsions sont présentées sur la Figure 22. Sans particules d'argile, un crémage rapide est observé. Pour l'émulsion d'hexadécane (échantillon 1) une ségrégation de phase est immédiatement observée. A partir des états floculés des échantillons 2 et 3, il peut être conclu que la présence de tensio-actif induit une plus haute résistance à la coalescence mais pas d'effet manifeste sur la vitesse de crémage des émulsions. L'addition d'argile à 1 %v sans tensio-actif (échantillon 4) ne produit aucune amélioration de la résistance au crémage ou à la coalescence. La kaolinite est répartie de manière homogène dans la solution d'activation et une faible fraction de cette dernière est présente dans la phase huile et sédimente doucement.

Les systèmes dans lesquels des tensio-actifs et de la kaolinite ont été ajoutés (échantillon 5 et 6) montrent un comportement totalement différent. La vitesse de crémage est beaucoup plus lente et ni coalescence ni ségrégation de phase n'ont été observées de façon macroscopique, même après plusieurs jours. L'argile crème avec l'émulsion, laissant une solution d'activation exempte d'huile en dessous. Cette observation simple révèle une stabilisation cinétique des émulsions provenant de l'action combinée du tensio-actif et de l'argile. De plus l'absence de particules dans la phase inférieure indique que l'ensemble de l'argile présente participe à la stabilisation de l'émulsion et une meilleure stabilisation devrait être attendue avec des particules en quantité plus importante ou possédant un plus grand facteur de forme.

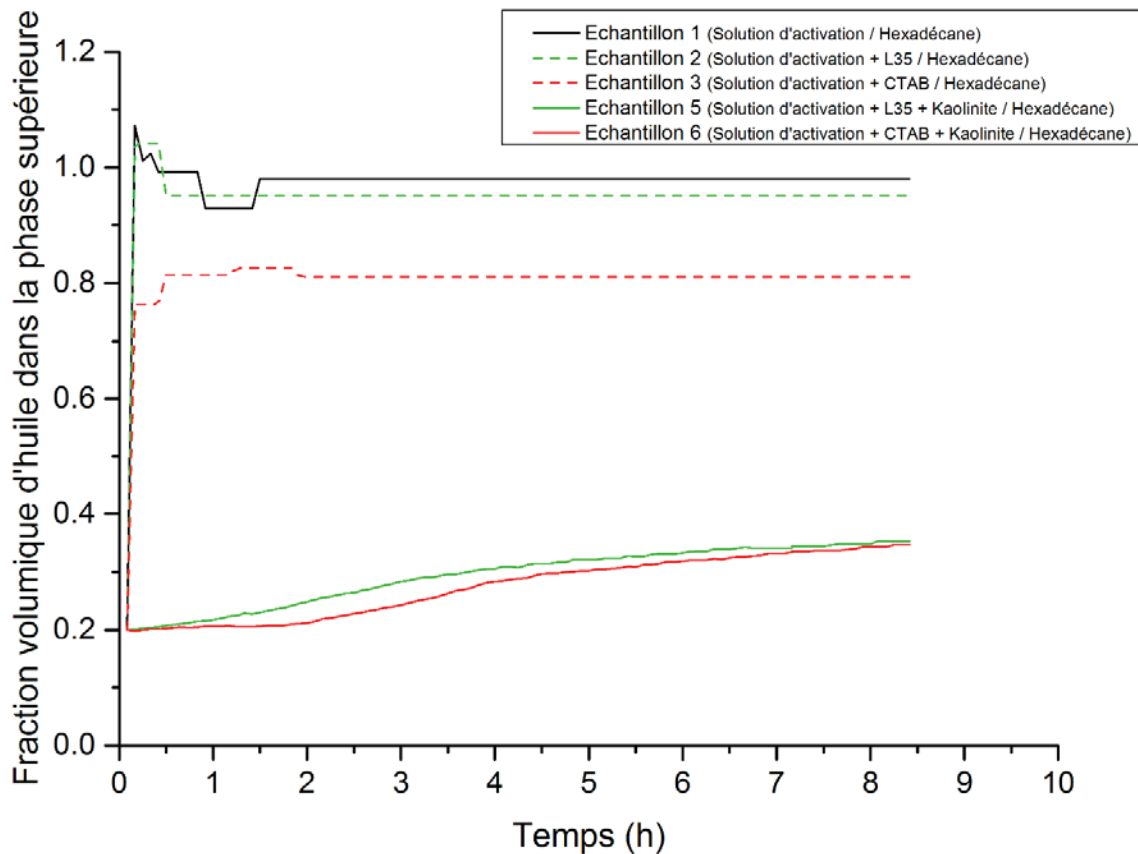


Figure 23 : Fraction volumique d'huile dans la phase supérieure estimée par analyse d'image pour chaque système.



Le volume occupé par l'émulsion lors du crémage a été mesuré à l'aide du logiciel de traitement d'image ImageJ. Connaissant la fraction volumique d'huile présente dans l'échantillon, la fraction volumique d'huile dans la phase supérieure peut être déduite en faisant l'hypothèse que la totalité de l'huile est présente dans cette phase. (Figure 23).

Pour les systèmes avec tensio-actif et particules de kaolinite, une première vitesse de crémage est observée, suivie d'une seconde plus lente durant laquelle la fraction volumique d'huile dans la phase supérieure tend asymptotiquement vers 35 % volumique. Bien que cette valeur de 35 % soit probablement liée à la concentration en tensioactif, à la quantité de particules et à la formulation de la solution d'activation, ce comportement indique la formation d'un réseau résultant des interactions entre les gouttelettes d'huile, les particules et le tensio-actif. Sans particules d'argile, tous les systèmes atteignent rapidement une valeur fixe de fraction volumique d'huile dans la phase supérieure proche ou égale à 100 % volumique, confirmant respectivement des états totalement floculés en présence de tensio-actif ou ségrégés sans tensioactif.

## 2. Observations microscopique

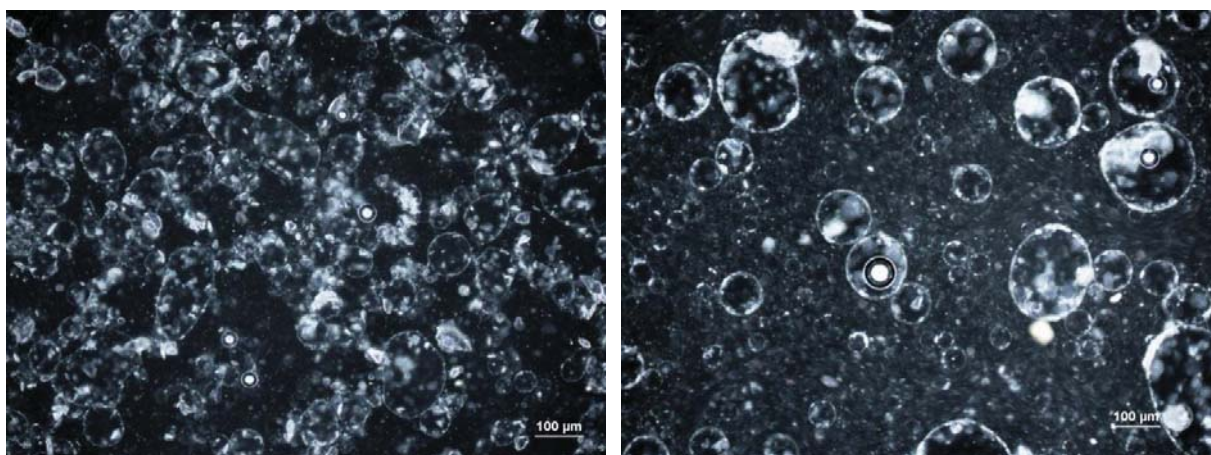


Figure 24 : Micrographies d'émulsions avec 1%v de kaolinite et du L35 (gauche) ou du CTAB (droite)

Les émulsions avec de la kaolinite et du tensioactif actif sont suffisamment stables pour être observées sous la lentille d'un microscope (Figure 24). Sur ces clichés, la

présence de kaolinite sur l'interface hexadécane/solution d'activation est observée. Etant donné que la surface de la kaolinite est majoritairement hydrophile, ce comportement indique que le tensio-actif utilisé permet de rendre hydrophobes, au moins partiellement, les particules. De plus, la force ionique d'une solution d'activation est très élevée, entraînant un écrantage des charges surfaciques de l'argile et permettant ainsi un empilement de ces dernières à l'interface comme observé. Ce comportement est similaire aux émulsions de Pickering. Ces émulsions sont généralement obtenues en ajoutant des particules solides sur lesquels sont greffées des composés organiques (Binks & Lumsdon, 2000) mais certaines études ont montré la possibilité d'observer un comportement similaire avec des particules traitées par des tensio-actifs (Cui et al., 2011). Comme nous l'avons vu au chapitre I, ces émulsions sont intéressantes car leur stabilité est importante grâce aux interactions inter-particules (Schmitt et al., 2014) et à la haute énergie requise pour désorber une particule de l'interface. Lors de la formation d'un géopolymère la quantité de particules aluminosilicates est extrêmement élevée, environ 33 %v. Même avant la prise complète du géopolymère, l'émulsion sera donc de plus stabilisée par la haute viscosité de la pâte et un comportement proche des émulsions floculées observées sur les échantillons 5 et 6 de la Figure 22 est attendu, mais occupant cette fois-ci la totalité du volume.

Le rayon des gouttes observables sur la Figure 24 (5 -100  $\mu\text{m}$ ) est comparable, bien que légèrement supérieur, à ceux observés dans les composites finaux. Il semblerait donc que si l'émulsification mène à des billes plus petites, la taille finale est atteinte lors de la stabilisation des gouttelettes par les particules. Pour les émulsions de Pickering en défaut de particules, la taille adéquate des gouttes pour être recouvertes de manière optimale par les particules est atteinte par coalescence limitée (Wiley, 1954). De cette manière augmenter le taux de particules devrait diminuer la taille des gouttelettes stables.

Dans notre cas, le rôle des particules solides n'est pas seulement de stabiliser l'émulsion mais aussi de former la matrice de géopolymère finale. Avec le taux de particules élevé nécessaire à la géopolymérisation, nous pouvons nous attendre à une couverture maximale de la surface de l'huile créée lors de l'étape d'émulsification. Cependant, dans le cas des émulsions de Pickering, les gouttelettes de la phase dispersée sont toujours au moins un ordre de grandeur plus grandes que les particules utilisées pour les synthétiser (Arditty, 2004).

Lorsque l'on mesure par granulométrie laser la granulométrie de métakaolin et de la kaolinite (Figure 25), nous observons que les plus petites particules disponibles ont une taille d'environ  $0.5 \mu\text{m}$  de diamètre. Ainsi, des gouttelettes stables de plus de  $5 \mu\text{m}$  de rayon suivent la règle empirique selon laquelle les émulsions stabilisées par des particules sont formées de gouttelettes dont la taille est un ordre de grandeur supérieure à la taille des particules. Les gouttelettes de la Figure 21, dont les tailles sont comprises entre  $5$  et  $15 \mu\text{m}$ , ne sont ni dues à la viscosité de la phase aqueuse ni à la contrainte appliquée durant l'émulsification, mais à la taille des particules de métakaolin.

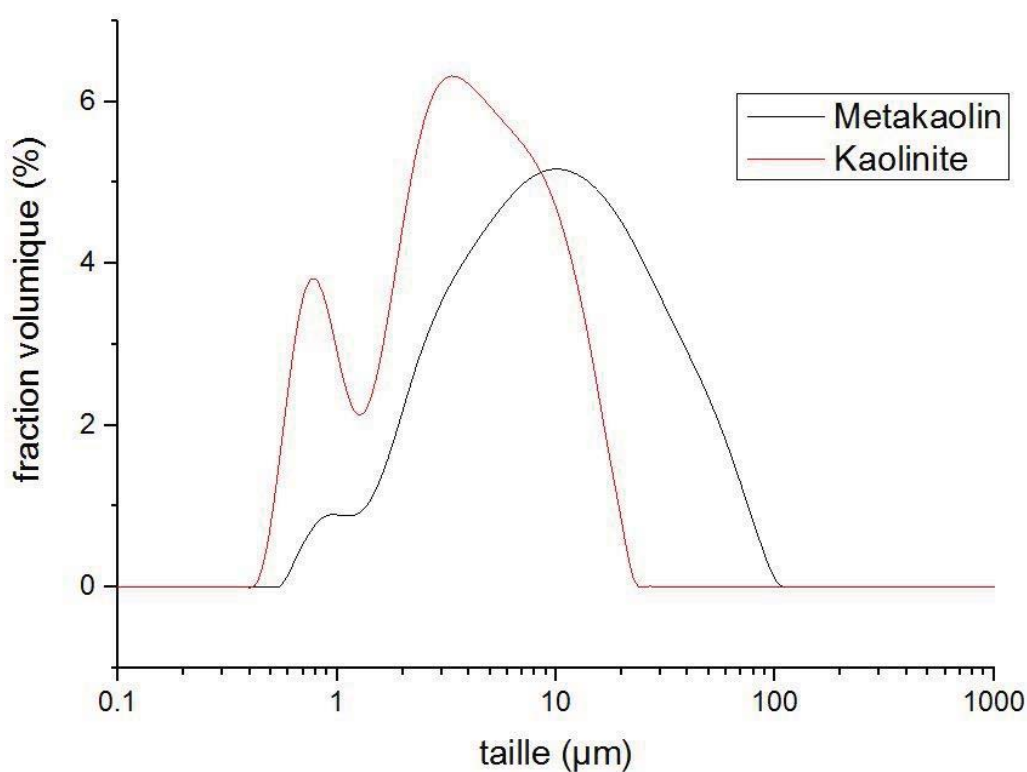


Figure 25 : Répartition en taille des particules de métakaolin et de kaolinite obtenue par granulométrie laser.

### ***3. Interface huile / solution d'activation en présence de particules d'argile***

Pour confirmer et approfondir les conclusions tirées des observations précédentes, l'interface entre l'huile et la solution d'activation a été sondée en utilisant le couplage entre la rhéologie et la diffusion des rayons X aux petits angles (Voir chapitre II.III.3). L'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde  $q$  et de la vitesse de cisaillement pour chaque échantillon peut être observée sur la Figure 26.

Pour les émulsions dans la solution d'activation contenant du L35 ou du CTAB comme tensio-actif mais pas de particules de kaolinite (b et c), une loi puissance en  $q^{-4}$  est observée à bas  $q$ , traduisant une interface franche entre les deux phases. De plus, aucune distance caractéristique n'est observable comme cela est attendu d'une émulsion sans tensio-actifs organisés et loin de la fraction volumique d'empilement compact. Par ailleurs, l'intensité augmente avec le gradient de cisaillement appliqué sur le système. Cependant, à cause de l'inhomogénéité manifeste de l'échantillon aux faibles gradients de cisaillement, il ne serait pas pertinent de recalculer une quantité de surface à partir de l'intensité diffusée.

La suspension de kaolinite (a) est restée stable et homogène durant l'expérience. D'après la littérature, une loi puissance en  $-2$  est attendue pour les systèmes comprenant des lamelles orientées aléatoirement comme les argiles exfoliées (Beaucage, 1996, Ganley & van Duijneveldt, 2015, Hanley et al., 1997). Dans le cas de notre suspension de kaolinite, une pente proche de  $-3.3$  est observée sur la gamme en  $q$  de  $0.004$  à  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette pente intermédiaire peut signifier que l'on observe une interface franche entre la solution d'activation et une kaolinite partiellement exfoliée. Aucune organisation des particules n'a pu être observée en position radiale ou tangentielle, même à fort gradient de cisaillement, confirmant l'absence d'une exfoliation totale de la kaolinite.

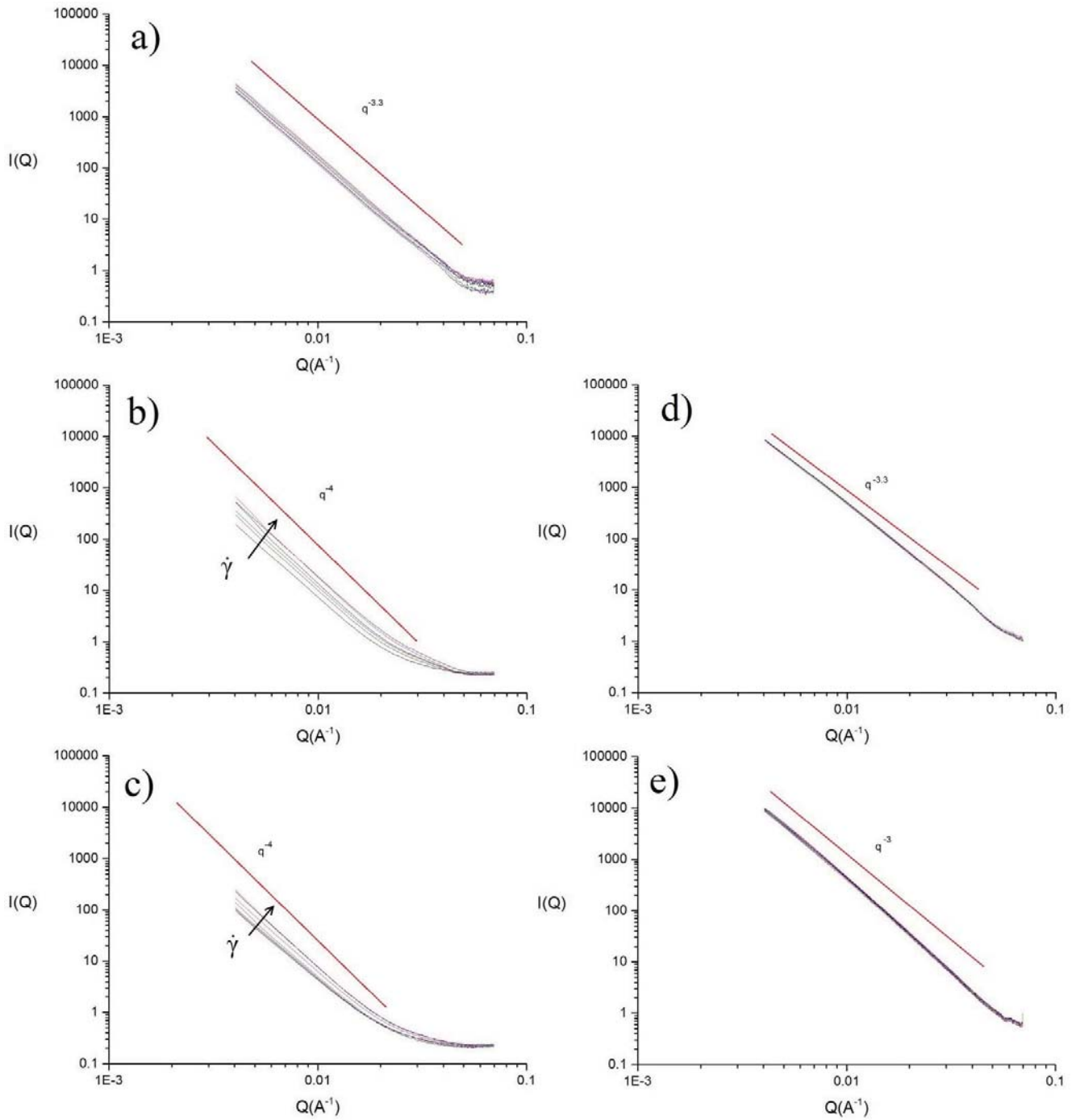


Figure 26 : Diagrammes de diffusion en position radiale pour une suspension de kaolinite (a), des émulsions sans argile avec du L35(b) ou du CTAB (c) et des émulsions avec de l'argile et du L35(d) ou du CTAB(e). Pour a, b et c les contributions de la cellule vide et de la solution d'activation ont été soustraites. Pour d et e la cellule vide et une suspension de kaolinite au même %v ont été soustraites.

Les émulsions avec la kaolinite et les tensioactifs (d et e) sont homogènes et une augmentation du gradient de cisaillement n'induit pas d'augmentation de l'intensité diffusée. Ceci peut être expliqué par le fait que la contrainte appliquée dans le rhéomètre est trop faible pour induire une fragmentation de l'émulsion préalablement formée de gouttes dont le rayon est de 10  $\mu\text{m}$  (Figure 24). En effet, avec une contrainte maximale de 300 Pa, nous obtiendrions en utilisant la loi dont nous nous sommes servis dans la partie 1 de ce chapitre, des gouttes dont le rayon serait d'environ 2  $\mu\text{m}$ . Cette taille est proche de celle des gouttelettes préalablement formées dans le mélangeur et stabilisées par les particules. La rupture d'une goutte est moins probable lorsque la taille de la goutte mère est proche de la taille des gouttes que l'on peut atteindre à une contrainte donnée (Mabille et al., 2003). De plus si les gouttes sont bien recouvertes de particules la contrainte nécessaire pour provoquer leur déformation est plus élevée.

Le fait que les particules sont positionnées à l'interface huile / solution est confirmé par l'augmentation de l'intensité diffusée lorsque l'on compare l'émulsion stabilisée par les particules à la somme de l'émulsion et de la suspension de kaolinite. Cette différence d'intensité est expliquée par la création d'une interface huile/particule avec une grande différence de densité électronique. Cette observation est valable aussi bien pour les émulsions utilisant du L35 que pour celle utilisant du CTAB.

Pour l'émulsion stabilisée par du L35 et de l'argile, la pente observée est la même que pour la suspension de kaolinite et seule l'augmentation de l'intensité traduit la présence de la kaolinite à l'interface. On peut en conclure que les particules ne sont pas organisées sur cette interface.

Pour l'émulsion stabilisée par du CTAB et de la kaolinite par contre, le diagramme de diffusion obtenu est « courbé » avec une pente moyenne proche d'un  $I(Q)^3$ . R. Akkal *et al.* (Akkal et al., 2013) ont obtenu des résultats similaires avec des émulsions stabilisées par de la montmorillonite. Ils ont conclu que la pente observée (environ -2.5) provenait de l'exfoliation partielle de leur argile mais sans comparer leur résultat avec les mêmes plaquettes dispersées dans la phase continue seule. Pour notre système, une exfoliation plus poussée de la kaolinite est concevable. Cependant bien que l'intercalation de longues chaînes alkylamine ou alkylammonium comme le CTAB ait été rapportée dans la littérature (Komori et al., 1999, Kuroda et al., 2011), de la kaolinite préalablement modifiée ou

intercalée avec de plus petites molécules doit être utilisée comme intermédiaire. Considérant l'hypothèse d'une exfoliation supplémentaire due au CTAB comme non avenue, les résultats peuvent être interprétés en considérant une interface rugueuse, induite par la présence du CTAB, qui modifierait artificiellement la loi puissance mesurée (Beaucage, 1996, Schmidt, 1991). De plus, cette rugosité n'ayant *ab initio* aucune raison d'être fractale, cette seconde hypothèse permet d'expliquer la « courbure » du diagramme de diffusion.

### III. Géopolymérisation d'un composite

Connaissant les phénomènes générant la stabilité de l'émulsion d'hexadécane dans une solution d'activation, nous allons maintenant étudier la géopolymérisation autour de ce gabarit et la comparer à celle d'un géopolymère pur.

#### *1. Chimie de la géopolymérisation*

D'après la littérature (Gharzouni et al., 2015, Zhang et al., 2013, Provis et al.), suivre l'évolution du spectre infrarouge au cours du temps est une méthode de choix quand il s'agit de suivre la vitesse de géopolymérisation. En effet, il est possible de relier l'avancement de la réaction à l'absorbance dans la bande d'absorption caractéristique de la liaison Si-O-T (T= Si ou Al) car cette évolution est causée par la formation progressive d'un nombre plus important de liaisons Si-O-Al. L'évolution de bande au cours du temps pour un géopolymère pur est présentée sur la Figure 27 (a). Comme montré sur la Figure 27 (b), le sommet de la bande Si-O-T en fonction du temps pour les composites huile/géopolymère est similaire à celle d'un géopolymère pur à la même échéance et ce avec les deux tensioactifs, CTAB ou L35. Par conséquent, la cinétique des réactions chimiques de la géopolymérisation n'est pas ou non significativement impactée par la présence d'huile ou du tensio-actif.

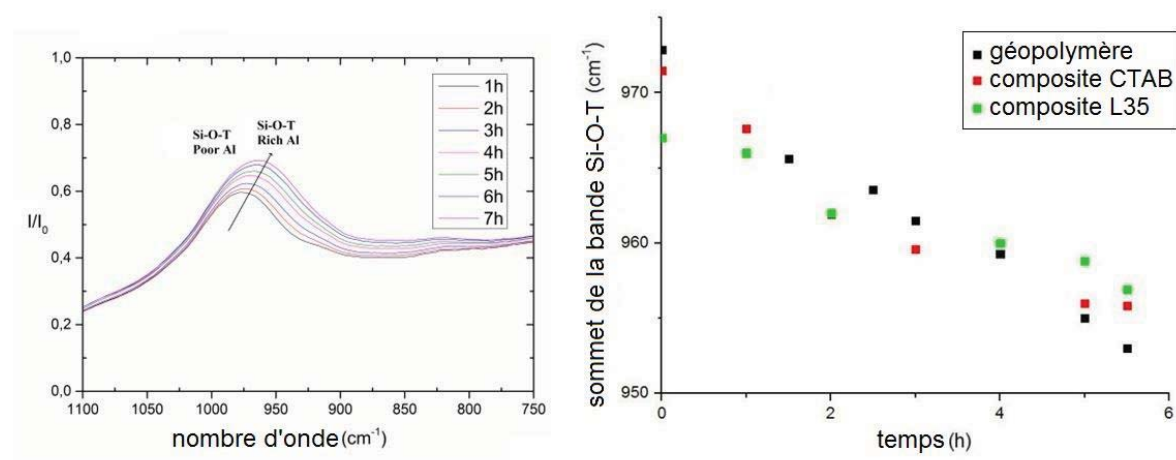


Figure 27 : a) Suivi de la bande de vibration Si-O-T pour un géopolymère pur. b) nombre d'onde correspondant au sommet de la bande Si-O-T en fonction du temps pour un géopolymère pur et des composites avec chaque tensioactif.

## 2. Cinétique de la prise des composites

Les mesures rhéologiques forment un outil intéressant pour sonder la microstructure des émulsions et suspensions. Les modules viscoélastiques des pâtes de composites hexadécane/géopolymère à 20 % volumique avec du CTAB ou du L35 ont été enregistrés au cours de la géopolymérisation et comparés à une pâte pure de géopolymère (Figure 28).



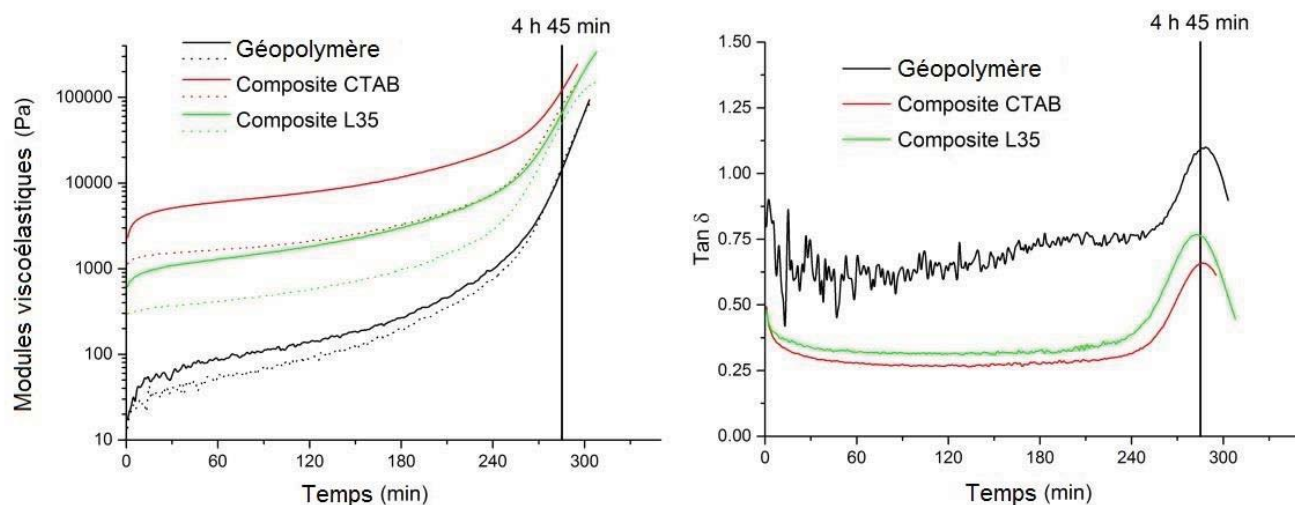


Figure 28 : Gauche : Modules viscoélastiques lors de la prise d'un géopolymère pur et de composite hexadécane/géopolymère. Le module élastique  $G'$  et le module visqueux  $G''$  sont présentés respectivement sous forme de ligne et de ligne pointillée. Droite :  $\tan \delta$  correspondants

De précédentes études (Poulesquen et al., 2011) suggèrent que le processus de géopolymérisation est principalement composé de deux étapes : les réactions concomitantes de dissolution de la source aluminosilicate et de formation des premiers oligomères, suivis du processus de polycondensation incluant le relâchement d'eau. Ces deux étapes sont aisément identifiables grâce à la forte augmentation des modules viscoélastiques lors de la seconde étape.

Lorsque l'on compare composites et géopolymère pur, l'investigation rhéologique montre clairement une évolution identique avec cependant des modules viscoélastiques plus d'un ordre de grandeur supérieurs pour les composites. Le facteur de dissipation,  $\tan \delta$  ( $= G''/G'$ ), est quant à lui divisé par deux pour les composites, ces derniers montrant une plus grande proportion d'interactions élastiques au sein de la pâte.

Pour les émulsions de Pickering, les propriétés mécaniques des systèmes avec une faible fraction volumique d'huile sont principalement attribuées aux interactions entre les particules solides (Torres et al., 2007). Dans le cas présent la fraction volumique d'huile est de 20 % alors que la fraction volumique de particules dans la phase continue est de 33.4 %. Cela pris en compte, il est peu probable que la présence de l'huile permette d'expliquer à elle seule une telle augmentation des modules viscoélastiques. Une seconde source

envisageable d'interaction élastique supplémentaire dans le cas des composites est la présence des molécules tensioactives. En effet, les particules aluminosilicatées doivent être partiellement couvertes de tensio-actifs, ces derniers créant alors des interactions hydrophobes inter-particules comme cela a été montré pour des systèmes similaires (Yang et al., 2015, Sun et al., 2013, Lagaly & Ziesmer, 2005).

Pour confirmer cette hypothèse et s'affranchir de la participation de l'huile à l'augmentation des modules viscoélastiques, des pâtes de géopolymère ont été préparées en ajoutant une quantité identique de tensioactif et leur processus de prise a été étudié rhéologiquement en utilisant le même protocole que pour les composites.

Les modules et facteur de perte enregistrés en fonction du temps pour les géopolymères avec tensio-actif (Figure 29) sont similaires à ceux obtenus avec les composites et présentent une forte augmentation des modules combinée à une diminution de  $\tan \delta$  par rapport à la pâte de géopolymère pure. Cette expérience confirme le fait que les tensio-actifs génèrent une importante modification des propriétés rhéologiques de la pâte. Cette modification devra absolument être prise en compte lors de l'application du procédé. Pour des composites possédant une fraction volumique importante de phase dispersée, l'action combinée de celle-ci et des molécules tensioactives sur les propriétés mécaniques de la pâte pourrait engendrer une très mauvaise ouvrabilité.

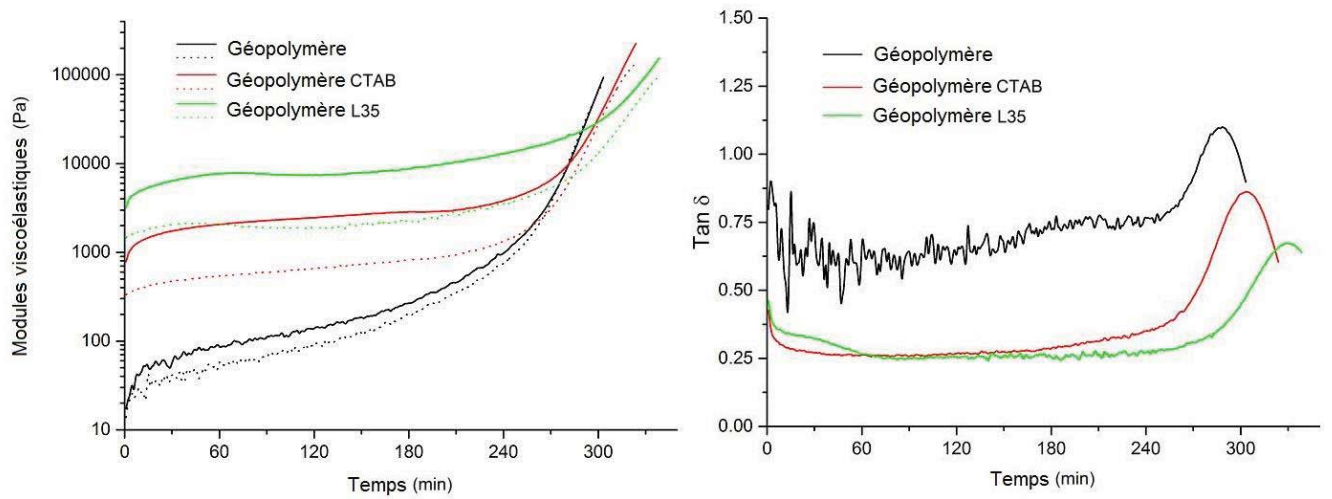


Figure 29 : (gauche) Modules viscoélastiques lors de la prise d'un géopolymère pur ou avec un tensio-actif. Le module élastique  $G'$  et le module visqueux  $G''$  sont présentés respectivement sous forme de ligne et de ligne pointillée. (droite)  $\tan \delta$  correspondants

Pour aller plus loin sur la compréhension des interactions inter-particules en présence de tensio-actif et leurs effets sur la mécanique de la pâte, nous avons mesuré la viscosité complexe  $\eta^*$  de différentes solutions d'activation en fonction du taux de métakaolin (Figure 30). Cette méthodologie nous permet d'observer l'évolution du comportement mécanique de la suspension en fonction du nombre d'interactions et de la fraction volumique en particules, cette évolution étant caractéristique des différents potentiels d'interaction inter-particules. Ces mesures étant faites sur une pâte réactive, elles ont été effectuées à une échéance de 1000 secondes. Cette échéance permettant dans tous les cas d'effectuer la mesure après la première augmentation des modules correspondant à la réorganisation du système suite au pré-cisaillement.

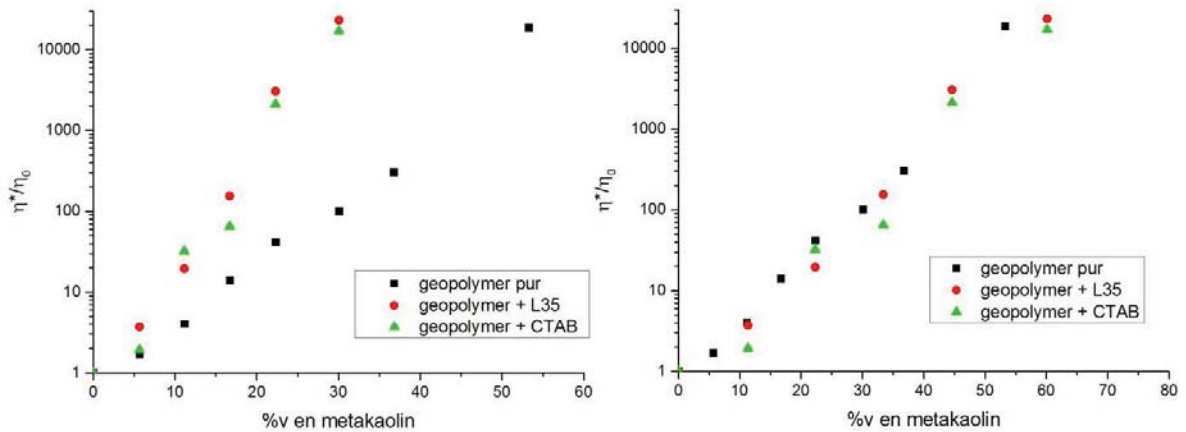


Figure 30 : (gauche) Evolution de la viscosité relative à 1000s de solution en fonction de la fraction volumique de métakaolin. (droite) Evolution de la viscosité relative à 1000s de solution en fonction de la fraction volumique de métakaolin en considérant une fraction volumique effective égale à deux fois la fraction volumique réelle en présence de tensio-actif.

Pour un système colloïdal de sphères dures, les travaux de Krieger (Krieger & Dougherty, 1959, Krieger, 1972) et de Quemada (Quemada) entre autres nous montrent que l'on doit s'attendre à une évolution de la viscosité relative de la forme suivante :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-q} \quad \text{Équation 11}$$

Avec  $\phi$  étant la fraction volumique de particules,  $\phi_{max}$  la capacité maximale d'empilement granulaire et  $q$  une constante dépendant de la nature du système.

Au vu des résultats obtenus, sans divergence des modules visibles sur la Figure 30, il est difficile de faire un fit des points afin d'obtenir les valeurs de  $q$  et de  $\phi_{max}$ . Cependant, lors de l'ajout de tensio-actif, il est justifié de conjecturer la présence d'un nouveau potentiel d'interaction. Ce nouveau potentiel est attractif car dû aux interactions hydrophobes entre les particules. Dans ce cas, chaque particule reste préférentiellement dans le puit de potentiel créé par les particules voisines. Il faut donc étendre le modèle de sphères dures en considérant la formation de cluster de particules. Ainsi le fluide est considéré comme une suspension d'unités structurales plus importantes (Quemada, 1998). Puisque chaque unité structurale, plus ou moins compacte, contient un certain volume de fluide suspendant et a un rayon effectif dépendant de sa compacité, la fraction volumique effective totale,  $\phi_{eff}$ , sera liée à la fraction volumique vraie,  $\phi$ , par la relation :

$$\phi_{eff} = \phi / \varphi \quad \text{Équation 12}$$

Où  $\varphi < 1$  est la compacité moyenne des unités structurales. La dispersion, considérée comme une suspension d'unités structurales, aura viscosité relative de la forme :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_m}\right)^{-q} \quad \text{Équation 13}$$

ou  $\phi_m$  est compris entre  $\phi_{max}/\varphi$  et  $\phi_{max}$  en fonction de la déformabilité des unités structurales. En considérant que la compacité des unités structurales de la pâte de géopolymère pure est de 1, nous pouvons calculer la compacité des unités structurales de cette même pâte en présence de tensio-actifs<sup>§</sup>. Pour cela, le coefficient de glissement ( $=1/\varphi$ ) a été mesuré (Figure 30 droite) étant égal à 2. Ainsi la compacité des unités structurales en présence de tensio-actif est proche de 0,5. Il est possible de schématiser le comportement de la suspension de métakaolin dans une solution d'activation de la manière suivante (Figure 31) :

<sup>§</sup> Dans le cas où la compacité des agrégats du géopolymère n'est pas égale à 1, nous calculons de la même manière une compacité relative.

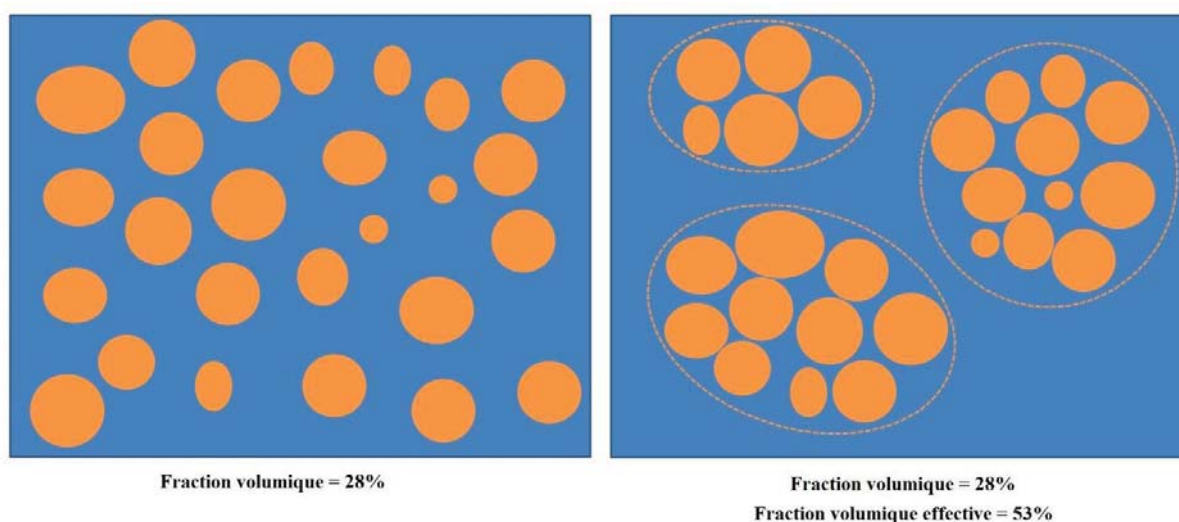


Figure 31 : Représentation schématique d'une suspension de métakaolin non agrégés sans tensioactif (gauche) ou agrégés avec tensioactif (droite)

Si on s'intéresse maintenant à la percolation du réseau géopolymérique lors de la prise, elle est visible lorsque  $\tan \delta$  atteint un maximum sur les Figure 28 et Figure 29. Bien que nous observions d'importantes différences de comportement mécanique entre les différentes pâtes, ce maximum est toujours atteint après le même temps de réaction. Bien qu'intéressant en terme d'application du procédé, en présence d'interactions supplémentaires, ce comportement est contre-intuitif et deux hypothèses peuvent être considérées afin de l'expliquer :

- La formation du réseau percolant d'agrégats de géopolymère est obtenue de la même manière avec les particules de métakaolin ou les unités structurales formées en présence de tensio-actif.

- La haute viscosité de la pâte et la plus faible mobilité des agrégats réduisent la vitesse de formation d'un réseau percolant mais ceci est compensé par les interactions hydrophobes déjà présentes au sein des unités structurales.

Cette seconde hypothèse pourrait mener à la création d'un réseau géopolymère dont la structure serait différente de celle des géopolymères conventionnels. Pour cette raison, la structuration des composites et d'un géopolymère pur a aussi été étudiée par Optimal Fourier rheometry (Ghiringhelli et al., 2012) (OFR), afin d'obtenir des informations sur les mécanismes de percolation et d'agrégation au sein de nos composites. En effet, cette

technique permet d'obtenir les spectres mécaniques du matériau dans un temps suffisamment court pour ne pas être faussé par l'évolution rapide du matériau. Les spectres mécaniques avec les modules élastiques et visqueux sont présentés sur les Figure 32 et Figure 33.

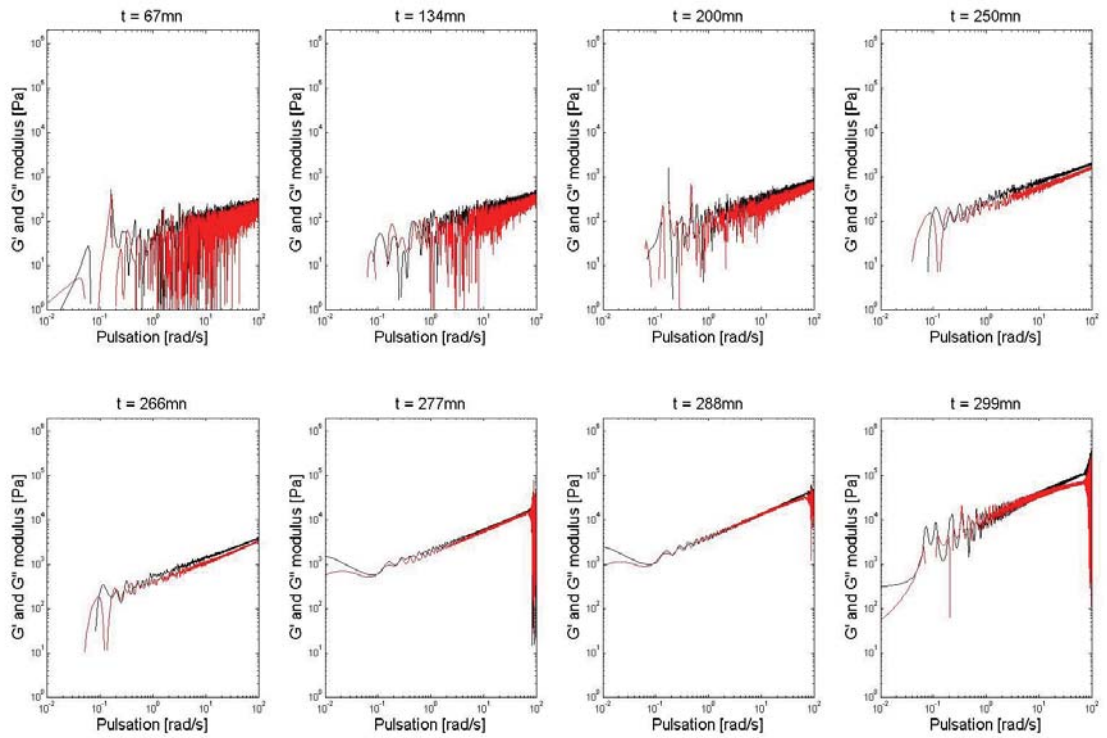
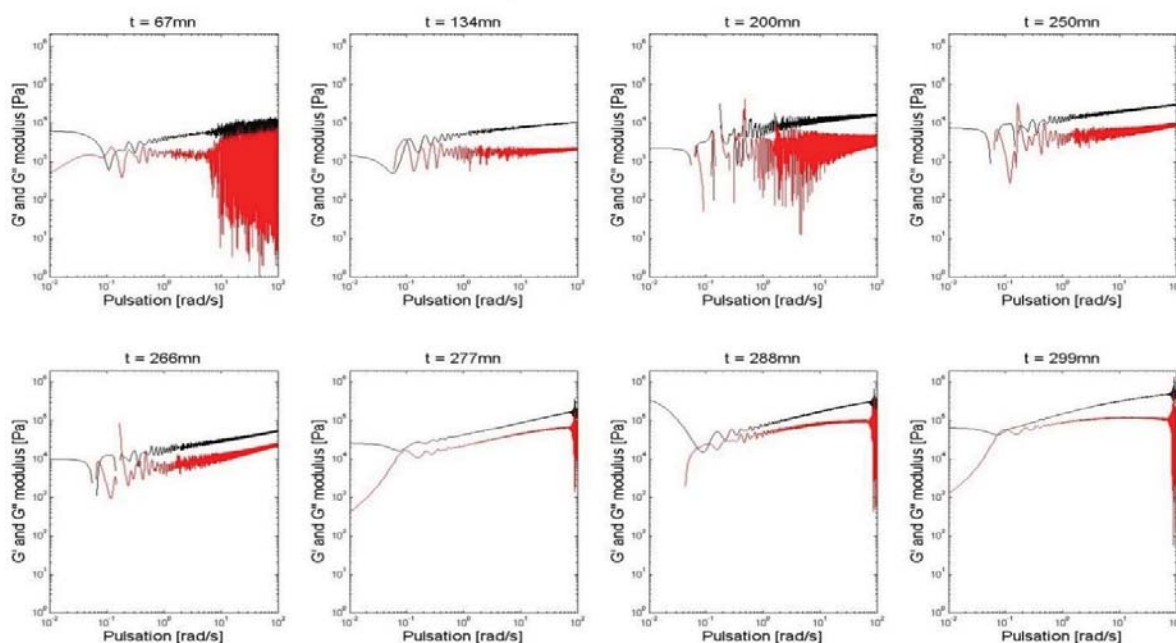


Figure 32 : Spectres mécaniques collectés à différentes échéances lors de la prise d'un géopolymère pur en utilisant la méthode OFR. Les modules élastiques ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) présentés en noir et rouge respectivement. La même échelle verticale est utilisée pour toutes les échéances pour plus de clarté.

### Composite avec CTAB



### Composite avec L35

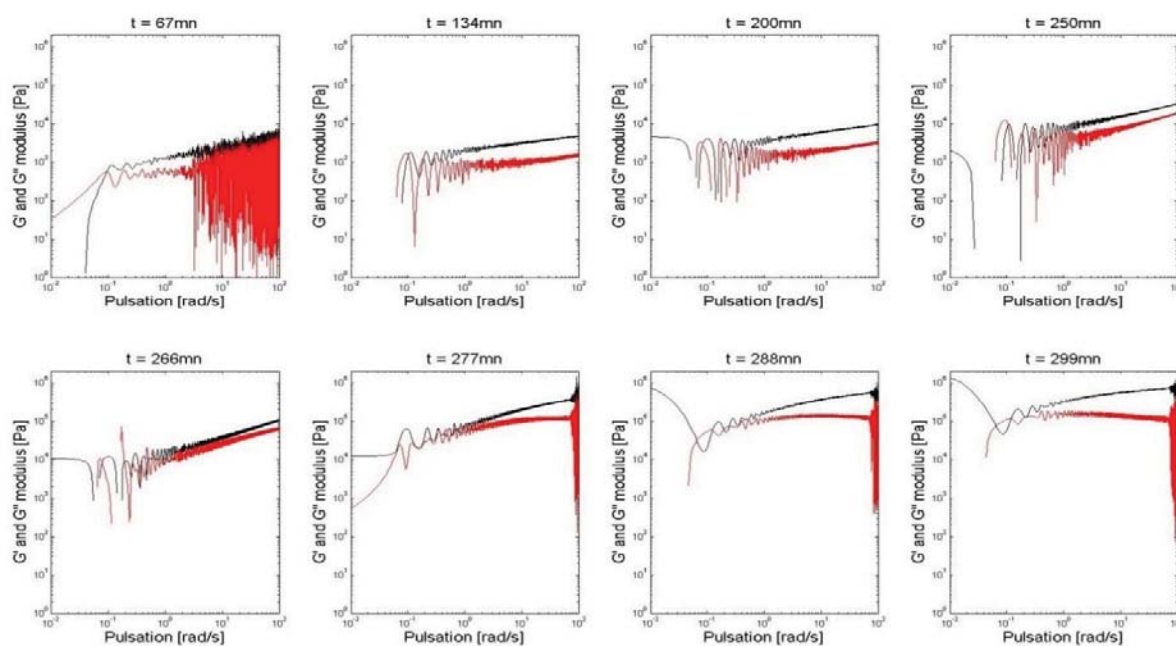


Figure 33 : Spectres mécaniques collectés à différentes échéances lors de la prise d'un composite hexadécane/géopolymère avec du CTAB (haut) ou du L35 (bas) en utilisant la méthode OFR. Les modules élastiques ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) présentés en noir et rouge respectivement. La même échelle verticale est utilisée pour toutes les échéances pour plus de clarté.



Comme décrit par J. Rouyer (Rouyer & Poulesquen, 2015) pour une pâte de géopolymère pure, lorsque les modules sont parallèles tel que  $G' \approx G'' \approx \omega^n$ , les mouvements moléculaires à grande échelle sont stoppés. D'un point de vue microstructural, ceci peut être relié à la formation d'un réseau tridimensionnel de géopolymère comprenant l'ensemble du système. A ce point, le comportement du géopolymère est similaire à celui observé lors de la percolation d'un polymère ramifié et il est possible d'utiliser la théorie de Muthukumar (Muthukumar, 1989) afin d'atteindre la dimension fractale du réseau que l'on vient de former. Cette théorie est une extension de la conjecture dite d'« hyperscaling », conjecturant l'autosimilarité à plus grande échelle des empilements dans la théorie de la percolation. Elle montre que dans les cas où les interactions inter-particules sont écrantées, ce qui est approprié pour les agrégats de géopolymère dans une solution d'activation, la dimension fractale  $d_f$  du réseau percolant est reliée à l'exposant  $n$  par l'équation suivante :

$$n = \frac{d(d+2-2d_f)}{2(d+2-d_f)} \quad \text{Équation 14}$$

Avec  $d$  étant la dimension dans laquelle le réseau est formé,  $d=3$  dans notre cas car l'empilement s'effectue dans les 3 directions de l'espace.

Les résultats pour un géopolymère pur et chaque composite sont présentés dans le Tableau 8.

*Tableau 8 : Exposant de la loi puissance des modules mesurés lorsque ceux-ci sont parallèles et dimension fractal du réseau percolant formé pour un géopolymère pur et les composites.*

Echantillon	Géopolymère	Composite (CTAB)	Composite (L35)
Exposant mesuré ( $n$ )	0.48	0.30	0.43
Dimension Fractale ( $d_f$ )	2.02	2.22	2.07

Nous pouvons observer que la dimension fractale du réseau formé lors de la percolation est identique pour le composite formé en utilisant le L35 comme tensio-actif et pour le géopolymère pur. Cependant, l'utilisation du CTAB comme tensio-actif semble induire la formation d'un réseau plus dense avec une fractale de masse plus élevée.

Bien que les modules viscoélastiques soient plus élevés dans le cadre de l'utilisation de tensio-actifs cationiques ou non ioniques, l'évolution des modules en fonction de la fréquence lors de la prise n'est pas modifiée. Ainsi la structuration du réseau géopolymère est peu sensible à la présence de tensio-actif, à l'exception des interactions attribuables aux molécules de CTAB qui modifient la topologie du réseau.

## IV. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié la structuration des composites liquide organique/géopolymère, depuis l'émulsification du liquide organique dans la solution d'activation jusqu'au durcissement du composite.

Dans un premier temps, nous avons mesuré la tension interfaciale entre l'hexadécane et la solution d'activation. Nous avons pu montrer que celle-ci est très faible du fait de la formation en milieu alcalin de molécules tensio-actives.

Nous avons observé une **stabilisation importante des émulsions du fait de la présence combinée de tensio-actifs cationiques ou non ioniques et de particules aluminosilicatées**. Les particules aluminosilicatées se placent à l'interface hexadécane/solution d'activation. L'émulsion obtenue partage ainsi certaines propriétés des émulsions dites « de Pickering ». **La taille des gouttelettes de liquide organique n'est ainsi pas définie par la contrainte mécanique appliquée pour former l'émulsion mais par la taille des particules**. Nous avons pu observer ce phénomène en utilisant des formulations de solution d'activation de viscosités différentes et en observant par MEB des tailles gouttes de liquide organique identiques dans les composites.

Nous avons ensuite étudié la géopolymérisation des composites et nous l'avons comparée à celle d'un géopolymère de même formulation. Nous avons pu déterminer par

spectroscopie infrarouge et par suivi rhéologique de la prise que **le mécanisme et la cinétique de géopolymérisation des composites est similaire à celle des géopolymères**. De plus, nous avons pu montrer que la percolation du réseau d'agrégats de géopolymère était similaire pour les composites, bien qu'une dimension fractale légèrement supérieure soit mesurée dans le cas des composites synthétisés en utilisant du CTAB comme tensio-actif.

**Une différence importante des propriétés mécaniques des pâtes de composite hexadécane/géopolymère a toutefois été notée et attribuée majoritairement à la présence de tensio-actifs**. En effet, le comportement rhéologique de la pâte et son évolution avec le taux volumique particules solides suggère la formation d'unités structurales en présence de tensio-actif dont la compacité est de l'ordre de 0,5. Ceci se traduit par une augmentation importante des modules viscoélastiques de la pâte.

Les différents résultats de ce chapitre sur la structuration des composites hexadécane / géopolymères ont fait l'objet d'une publication soumise dans le journal *Construction & Building Materials*.

CHAPITRE IV

ETUDE DES

COMPOSITES DURCIS

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux composites hexadécane/géopolymère à l'état durci. L'objectif est de déduire, par des méthodes optiques et tomographiques, la répartition de l'hexadécane dans la matrice géopolymère en fonction du tensio-actif utilisé. Dans une seconde partie, nous abordons les potentielles interactions entre la matrice géopolymère et l'hexadécane ou les tensio-actifs. Nous caractérisons ainsi la structure chimique des composites par résonance magnétique nucléaire du solide, diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Dans une dernière partie, nous essaierons de prédire les propriétés de confinement de la matrice vis-à-vis de l'huile. Dans ce but, nous nous intéressons aux propriétés porales des composites, et notamment aux interactions entre les gouttes d'hexadécane et le réseau mésoporal du géopolymère.

## I. Distribution de l'huile dans la matrice

### *1. Etude de la distribution de l'hexadécane dans les composite par Microscopie Electronique à Balayage*

La distribution de l'hexadécane dans la matrice géopolymère a été étudiée pour les composites hexadécane/géopolymère à 20% volumique avec du L35 ou du CTAB à 9.66 g.L<sup>-1</sup>. Une première observation par microscopie électronique à balayage (MEB) sur des fractures de composites calcinés à 350°C durant 5 heures est présentée sur la Figure 34. Nous pouvons observer sur ces clichés les empreintes de gouttelettes laissées dans le matériau suite à la calcination de l'hexadécane. L'observation bidimensionnelle MEB montre que les empreintes semblent toutes séparées les unes des autres par la matrice géopolymère. Ceci suggère l'absence de chemin percolant permettant de relier les gouttelettes l'hexadécane contenues dans le composite entre elles et avec l'environnement.

Dans les deux matériaux, des empreintes dont le diamètre est inférieur à 20 µm sont observées, accompagnées d'empreintes de tailles plus importantes dans le cas du composite contenant du CTAB.

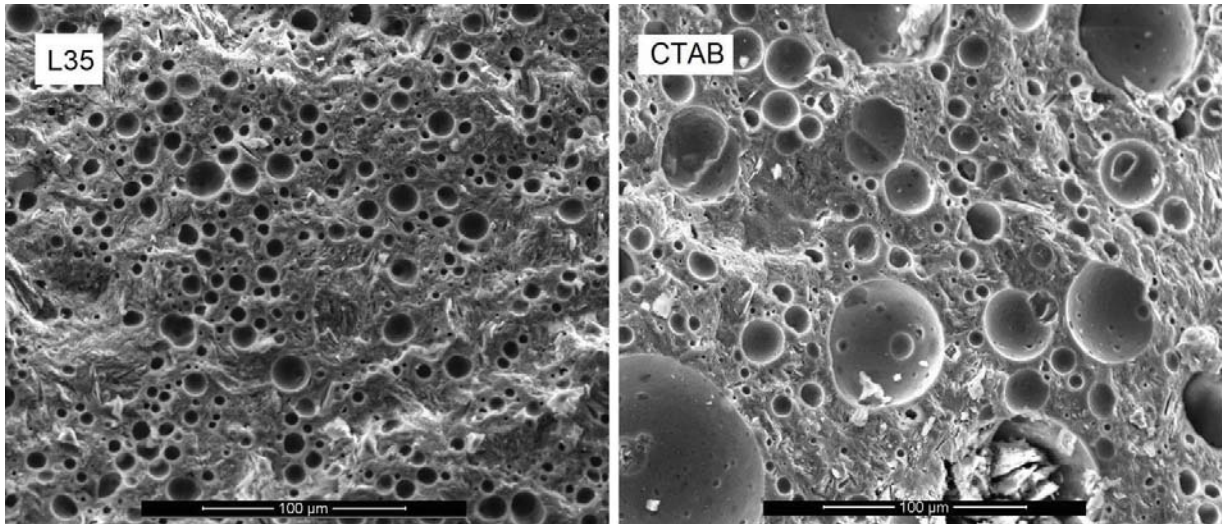


Figure 34 : Clichés MEB de fractures de composites hexadécane/géopolymère à 20%v avec du L35 (gauche) ou du CTAB (droite) après calcination à 350°C durant 5 heures.

Afin d’avoir une vision plus globale de la répartition en taille des gouttelettes dans les composites, celle-ci a été étudiée par analyse d’image. Pour cela, 10 clichés MEB ont été effectués sur des coupes planes de chaque composite avec un grandissement de 250 permettant d’observer les petites gouttelettes avec une statistique importante afin d’obtenir sur les images un niveau de gris homogène dans les empreintes. Les clichés obtenus sont traités en utilisant le logiciel Image J (National Institute of Health, USA). Les deux étapes du traitement sont présentées sur la Figure 35, consistant à binariser les images, puis à appliquer le module « analyse particules » du logiciel afin d’obtenir l’aire de chaque gouttelette observable. Deux conditions, ont été choisies afin de ne pas comptabiliser les éventuelles fractures ou défauts dus à la coupe comme étant des empreintes de gouttelettes:

- avoir une aire supérieure à 10 pixels ( $13 \mu\text{m}^2$ )
- avoir une « sphéricité » comprise entre 0.4 et 1

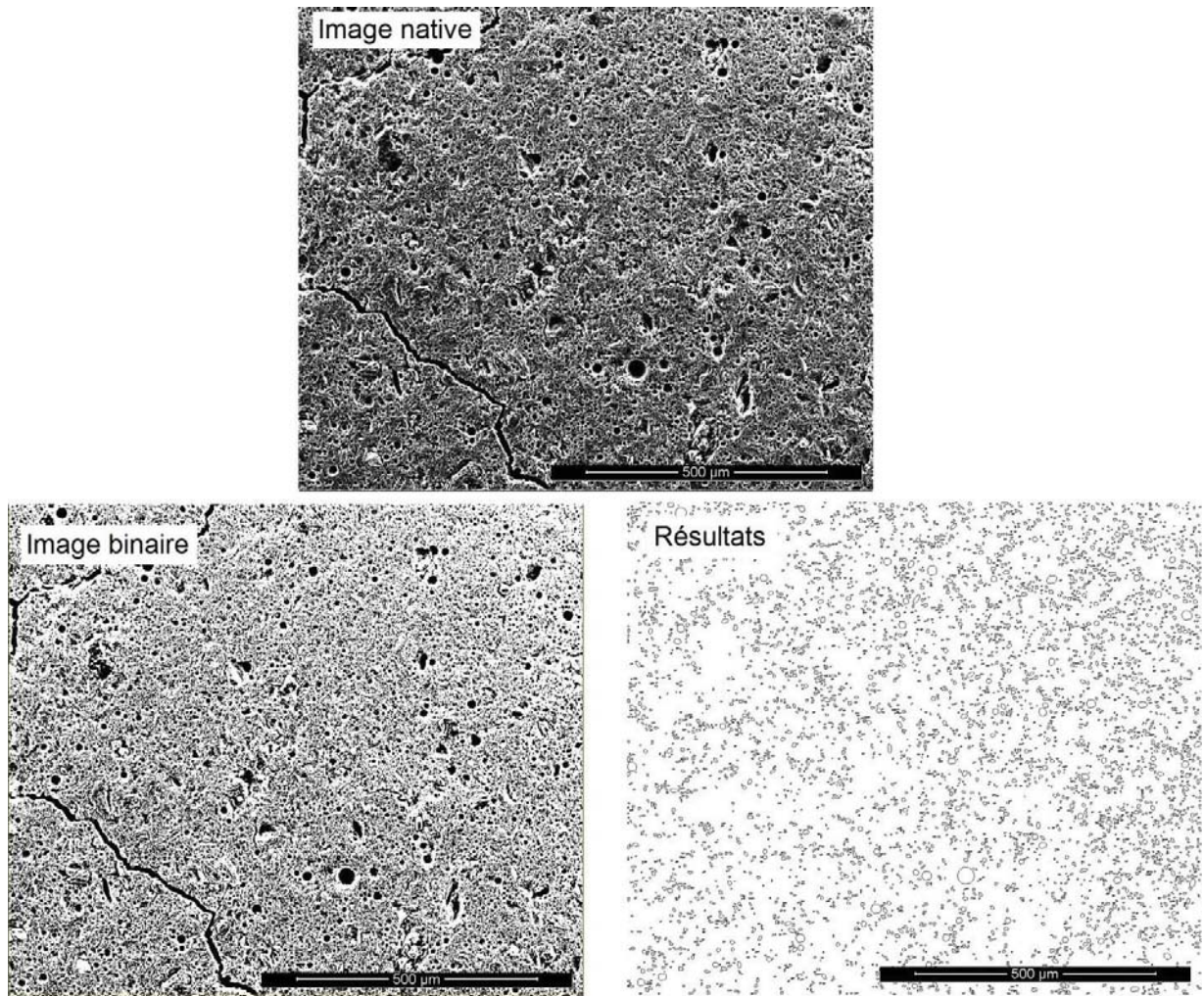


Figure 35 : Différentes étapes du traitement d'image réalisé avec le logiciel image J (échantillon : Composite CTAB)

En appliquant cette procédure sur 10 images, environ 40000 gouttelettes sont analysées pour chaque composite hexadécane/géopolymère. Certaines empreintes n'étant manifestement pas des fractures et dont la sphéricité n'est pas suffisantes ne sont pas prise en compte par le module « analyse particule ». Une étude récente (Benavent, 2016) traitant de la porosité des géopolymères suggère la présence de zones peu denses et macroporeuses au sein du géopolymère résultant d'une dissolution tardive du métakaolin. Il est donc possible que ces empreintes résultent de la dissolution de particules de métakaolin après la prise du matériau. Les résultats obtenus sont ensuite traités en utilisant le logiciel Matlab® (The Mathworks Inc., USA). Chaque aire mesurée est considérée comme l'aire d'un disque

étant une section de gouttelette. Le rayon équivalent à ce disque est ensuite utilisé afin de calculer le nombre de surfaces observées en fonction du rayon du disque (Figure 36)

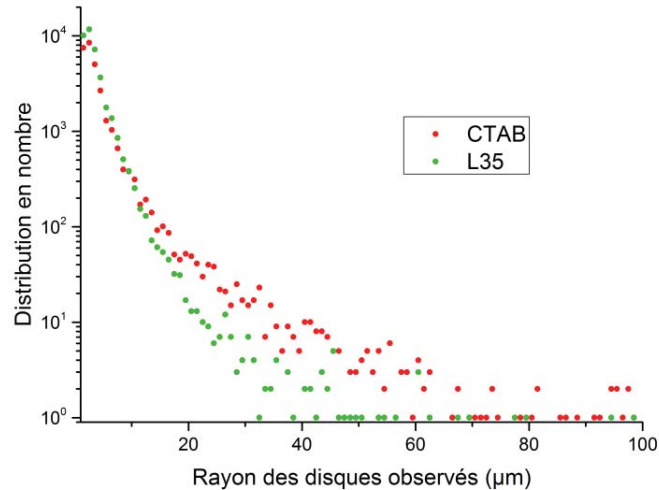


Figure 36 : Distributions en nombre des aires observées par MEB sur les coupes des composites hexadécane/géopolymère

Toutefois, les rayons observés ne sont pas directement corrélables au rayon de la gouttelette d'huile qui l'a engendré. En effet, la probabilité que toutes les sections observées passent par le centre de la sphère est nulle d'un point de vue statistique.

En faisant l'hypothèse que les objets observés sont des sphères, nous proposons la démarche suivante. Si l'on considère une sphère de rayon  $d_R$  dont la section de rayon  $R_s$  est effectuée à une distance  $xR$  du centre de la sphère avec  $0 \leq x \leq 1$ , on peut écrire :

$$R_s = d_R \cdot \sin(\cos^{-1}(x)) \quad \text{Équation 15}$$

Ou plus simplement :

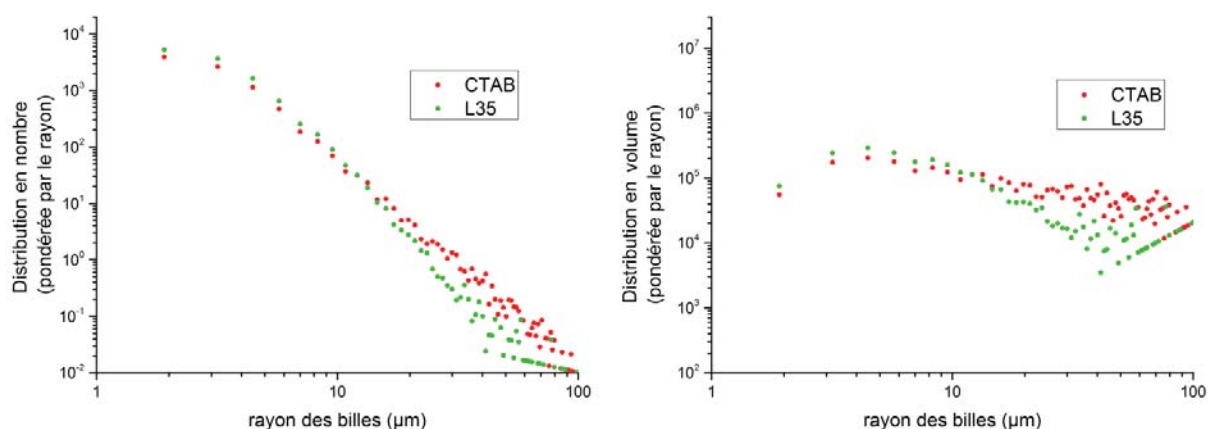
$$R_s = d_R \cdot \sqrt{1 - x^2} \quad \text{Équation 16}$$

Ainsi, le rayon moyen de la section est donné par :

$$\overline{R_s} = d_R \cdot \frac{\int_0^1 \sqrt{1-x^2} dx}{1-0} = d_R \cdot \pi/4 \quad \text{Équation 17}$$



Le rayon des gouttelettes est donc en moyenne  $4/\pi$  fois plus grand que le rayon des sections observées par l'analyse d'image. Cependant multiplier le rayon par  $4/\pi$  ne suffit pas à rendre la distribution de la Figure 36 représentative de la distribution des gouttelettes dans l'échantillon. Il faut pour cela considérer la probabilité que la section de l'échantillon passe par une gouttelette de rayon R. En première approximation, nous pouvons considérer que cette probabilité est directement proportionnelle au rayon de la goutte. La Figure 37 présente les distributions en nombre et en volume des gouttelettes obtenues après pondération par leur rayon et le Tableau 9 présente certaines grandeurs caractérisant ces distributions.



*Figure 37 : Distribution en nombre et en volume de l'huile dans des composites hexadécane/géopolymère obtenues par analyse d'image. Les distributions sont pondérées par le rayon des gouttelettes afin d'être représentatif de l'échantillon en volume.*

Nous pouvons observer sur la Figure 37 que pour les deux composites le nombre de gouttelettes varie quasi-linéairement avec le logarithme du rayon des billes. Ainsi, la très grande majorité des gouttelettes observée par analyse d'image possède un rayon inférieur à 20  $\mu\text{m}$  (>99%). Cependant, la distribution du volume d'huile en fonction des gouttelettes montre que, bien qu'en très faible nombre, les gouttelettes dont le rayon est supérieur à 20  $\mu\text{m}$  représentent une part significative du volume observé. Ceci se traduit dans les grandeurs caractéristiques des distributions par de faibles tailles moyennes en nombre

accompagnées d'importantes moyennes en poids et polydispersités. Ces deux dernières grandeurs étant très sensibles aux gouttelettes de taille importante.

Tableau 9 : Grandeurs caractérisant les distributions présentées sur la Figure 37 et formules mathématiques permettant de les calculer (Avec  $N_i$ , le nombre de gouttelette et  $d_i$  leur diamètre).

Grandeur	Formule	Composite CTAB	Composite L35
Diamètre moyen en nombre ( $x_{10}$ )	$x_{10} = \frac{\sum_i N_i d_i}{\sum_i N_i}$	5,2 $\mu\text{m}$	5,1 $\mu\text{m}$
Diamètre moyen en poids ( $x_{43}$ )	$x_{43} = \frac{\sum_i N_i d_i^4}{\sum_i N_i d_i^3}$	91,3 $\mu\text{m}$	70,49 $\mu\text{m}$
Diamètre médian ( $\bar{d}$ )	Diamètre pour lequel le volume cumulé est égal à 50% du volume total	$\approx 60 \mu\text{m}$	$\approx 18\mu\text{m}$
Polydispersité ( $P$ )	$P = \frac{1}{\bar{d}} \frac{\sum_i N_i d_i^3  \bar{d} - d_i }{\sum_i N_i d_i^3}$	1,1	3,3

On peut noter que les distributions observées pour les deux composites sont proches pour des rayons inférieurs à 20  $\mu\text{m}$  et qu'une contribution supplémentaire au volume semble être présente pour de plus grand rayon dans le cas du CTAB. Cependant, les deux composites sont chargés à 20% volumique en huile, ainsi il n'est pas possible que la contribution supplémentaire soit dues à la présence d'hexadécane. Une explication possible des résultats observés est que l'utilisation de CTAB comme tensio-actif incorpore plus d'air dans le composite que l'utilisation de L35, et que ces bulles d'air ont un rayon compris entre 20 et 100  $\mu\text{m}$ .

Nous pouvons conclure de cette analyse d'images MEB que **l'hexadécane est dispersé sous forme de gouttelettes dont le rayon est majoritairement inférieur à 20  $\mu\text{m}$**  avec un diamètre moyen en nombre d'environ 5  $\mu\text{m}$ . Du point de vue de la

distribution en volume, l'utilisation de L35 semble *a priori* induire une dispersion de l'hexadécane dans des gouttes de plus faible taille que le CTAB avec des diamètres médians et moyens en poids inférieur. Cependant **les différences observées entre les composites sont plus vraisemblablement dues à une incorporation d'air plus importante dans le cas des composite avec du CTAB.**

## 2. Reconstruction par micro-Tomographie X

Suite à l'analyse d'image MEB, les composites ont été caractérisés par micro-tomographie X. L'analyse par micro-tomographie X est complémentaire de celle effectuée par analyse d'image MEB. En effet, la micro-tomographie ne permet pas d'observer les gouttelettes dont le rayon est inférieur à 10  $\mu\text{m}$ , pour lesquels la statistique était importante lors de l'analyse d'image MEB, mais elle permet d'avoir une statique significative sur les gouttes de plus grande taille. De plus, cette analyse peut être effectuée sur un échantillon non calciné et il est possible de différencier les gouttelettes d'hexadécane des bulles d'air.

Des composites cylindriques (hauteur 10 mm, rayon 5 mm) ont été préparés. Cette taille d'échantillon permet d'obtenir, avec l'appareillage utilisé, une taille de voxel (pixel 3D) d'environ 7  $\mu\text{m}$ . L'obtention de la distribution en taille des gouttes à partir de la reconstruction 3D des composites a été effectuée en utilisant le module de granulométrie du logiciel Imorph (Aix-Marseille Université, France). Ce module est basé sur un algorithme plaçant, dans l'échantillon binarisé, des sphères de tailles décroissantes. Les résultats pour les composites hexadécane/géopolymère avec du L35 ou du CTAB sont présentés sur la Figure 38.

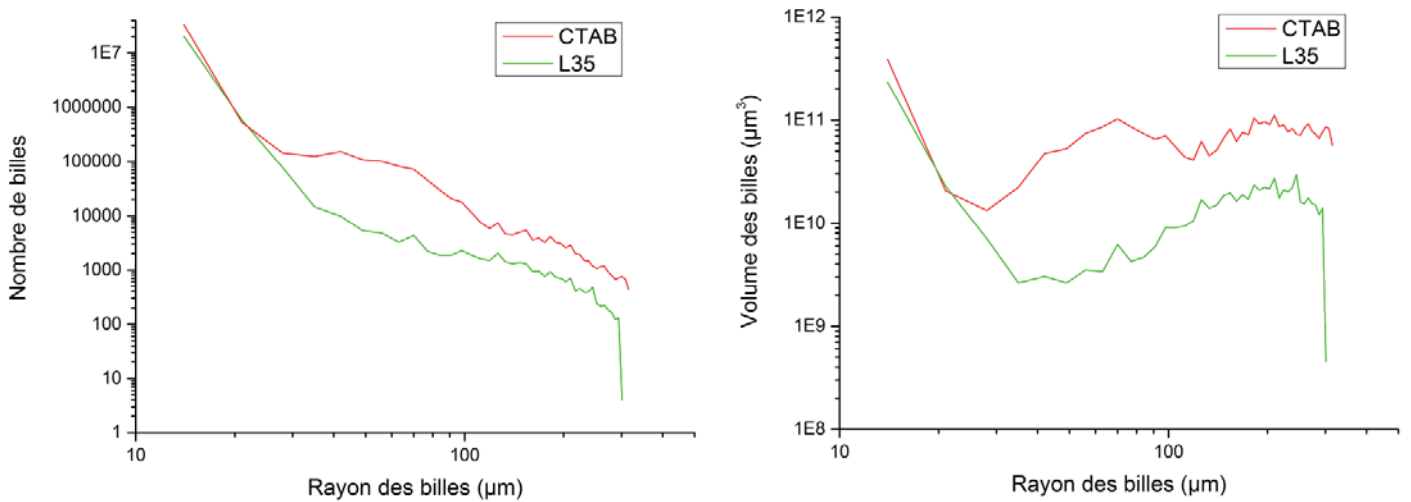


Figure 38 : Distributions en nombre (gauche) et en volume (droite) des gouttelettes observées pour ces composites hexadécane/géopolymère avec du CTAB ou du L35 par  $\mu$ tomographie X grâce au logiciel Imorph.

Ces distributions ont une allure similaire à celles obtenues précédemment par l'analyse d'image MEB et les distributions en nombre et en volume ne semblent pas finies pour les rayons petits ce qui est en accord avec les précédentes analyses (Figure 36). Elles confirment l'observation faite par analyse d'image MEB que pour des rayons supérieurs à 20  $\mu\text{m}$ , les composites utilisant du CTAB comme tensioactif présentent un nombre de billes plus important que ceux utilisant du L35.

Le niveau de gris des voxels de la reconstruction obtenue par micro-tomographie X est inversement proportionnel à la densité électronique moyenne du point de l'échantillon correspondant. Lorsque l'on observe la répartition du nombre de voxels en fonction de leur niveau de gris (Figure 39 b), trois contributions convoluées sont visibles. Dans le composite, la densité de la matrice (en bleue) est supérieure à celle de l'huile (en vert), elle-même supérieure à celle de l'air (en rouge). Si l'on utilise ce code couleur pour une coupe transversale de la reconstruction par micro-tomographie X (Figure 39 a et c), on observe que **la majeure partie des « grosses » gouttelettes sont en réalité des bulles d'air piégées dans le composite. L'hexadécane, quant à lui est présent majoritairement dans les plus petites gouttelettes** dont seulement une infime partie est visible par micro-tomographie X. (Figure 40)

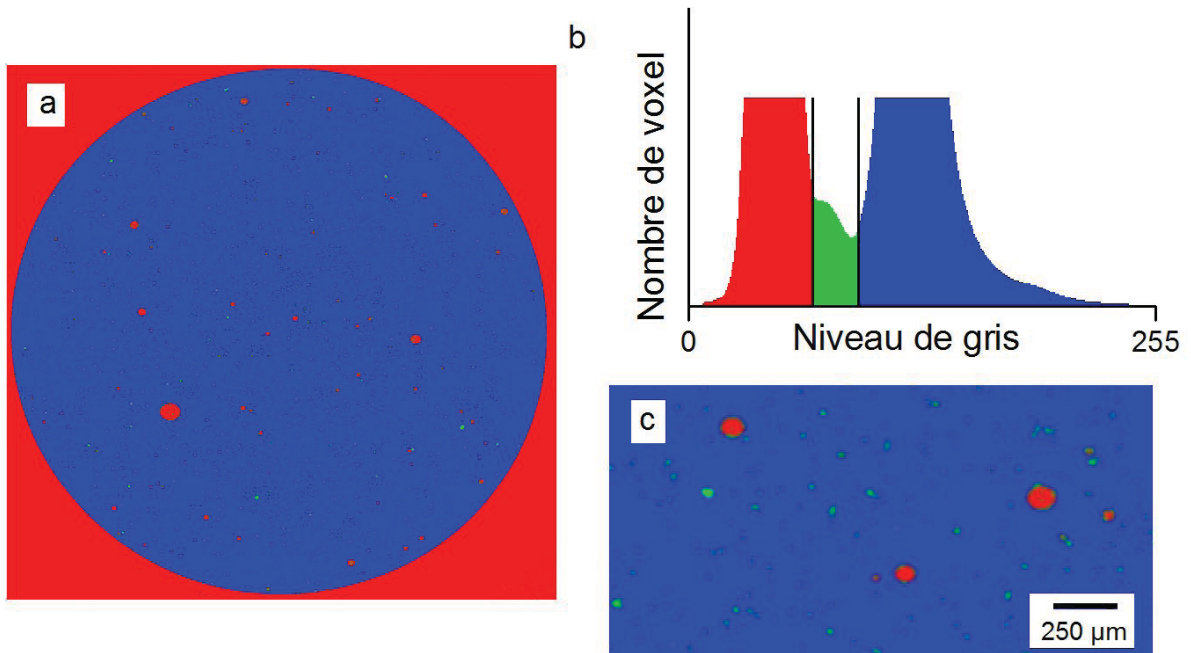


Figure 39 : a : Coupe transversale de la reconstruction par micro-tomographie X d'un composite géopolymère/hexadécane avec du L35 cylindrique ( $\varnothing = 10$  mm). b : répartition en niveau de gris de l'échantillon et code couleur associé. c : agrandissement d'une partie de l'image a.

Cette conclusion peut être contre-intuitive car les tensio-actifs non ioniques ou zwitterioniques sont souvent utilisés dans la formation de mousses (Bournival et al., 2014). Cependant Castro *et al.* (Castro et al., 2013) ont montré qu'une inversion de la capacité moussante d'une solution contenant des tensio-actifs non ioniques a lieu lorsque la concentration en électrolyte est très élevée, ce qui est le cas ici. Plusieurs publications rapportent l'efficacité du CTAB dans la formation de mousses stables, seul (Heerschap et al., 2015), ou conjointement avec des particules solides (Zhang et al., 2008). Cependant A. Salonen *et al.* (Salonen et al., 2010) ont montré que la stabilité des mousses obtenues avec des tensioactifs cationiques est très sensible à la structure du tensio-actif utilisé. Ainsi, utiliser un autre tensio-actif, comme le bromure dodécyltriméthyl ammonium (DTAB) permettrait peut-être de réduire la quantité de bulles d'air présentes. En effet, dans ces travaux, bien que le DTAB possède une structure proche du CTAB, il ne permet pas l'obtention d'une mousse.

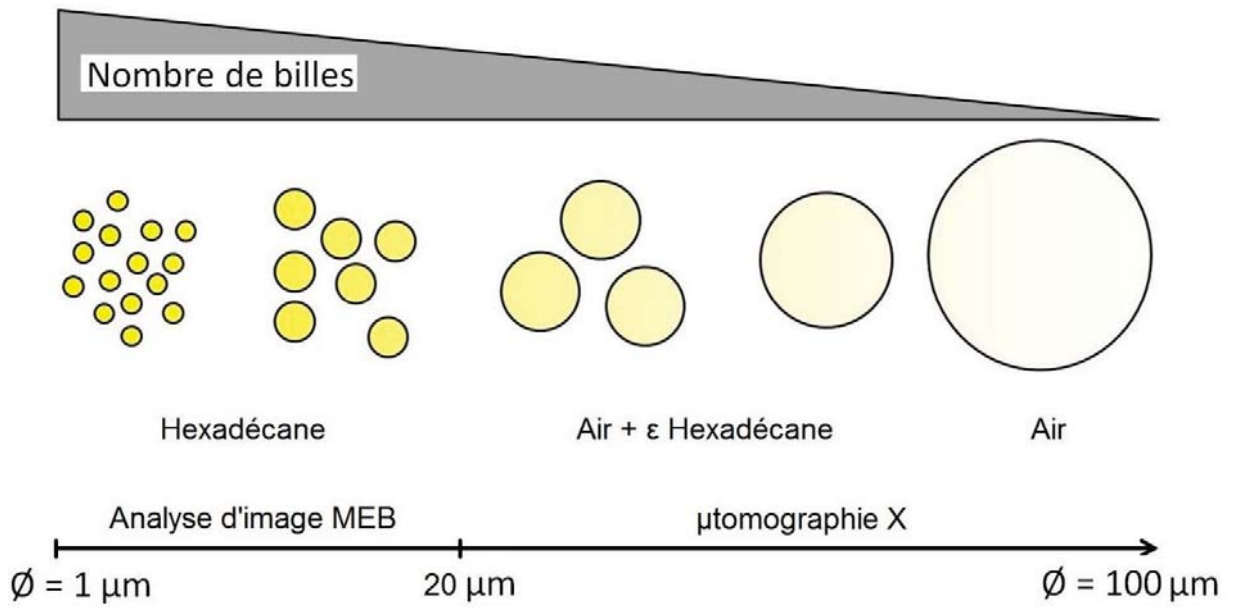


Figure 40 : Représentation schématique de la répartition des inclusions d'hexadécane et d'air obtenue par analyse d'image MEB et par  $\mu$ tomographie

## II. Structure des composites

Nous allons maintenant nous intéresser à la structure de la matrice géopolymère des composites afin de déterminer les potentielles interactions avec l'hexadécane ou les tensio-actifs. La matrice géopolymère des composites est ici caractérisée par spectrométrie infrarouge, diffraction des rayons X et RMN<sup>h</sup>.

### *1. Structure chimique des composites*

Les composites avec du CTAB ou du L35 à sept jours ont été broyés et comparés avec un géopolymère pur par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (réflectance totale atténuée ATR). Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 41. Nous pouvons observer que ces spectres sont identiques, à l'exception de bandes à 2850, 2920 et 2960  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant au stretching des liaisons C-H appartenant à l'huile présente dans les composites. De la même manière qu'au chapitre II, il est possible de relier le nombre d'onde auquel se trouve la bande des Si-O-T (Renaudin et al., 2009) (élongations symétriques) à la quantité de liaisons Si-O-Al et à l'avancement de la réaction. Cette bande se trouvant à 965  $\text{cm}^{-1}$  pour tous les échantillons, nous pouvons conclure que le rapport Si/Al entrant dans la composition de la matrice n'est pas modifié.

---

<sup>h</sup> Afin de procéder à ces caractérisations, les composites ont été broyés dans un mortier en agate. La poudre obtenue conserve un aspect « sec » et la présence de l'huile ne peut pas être observée macroscopiquement

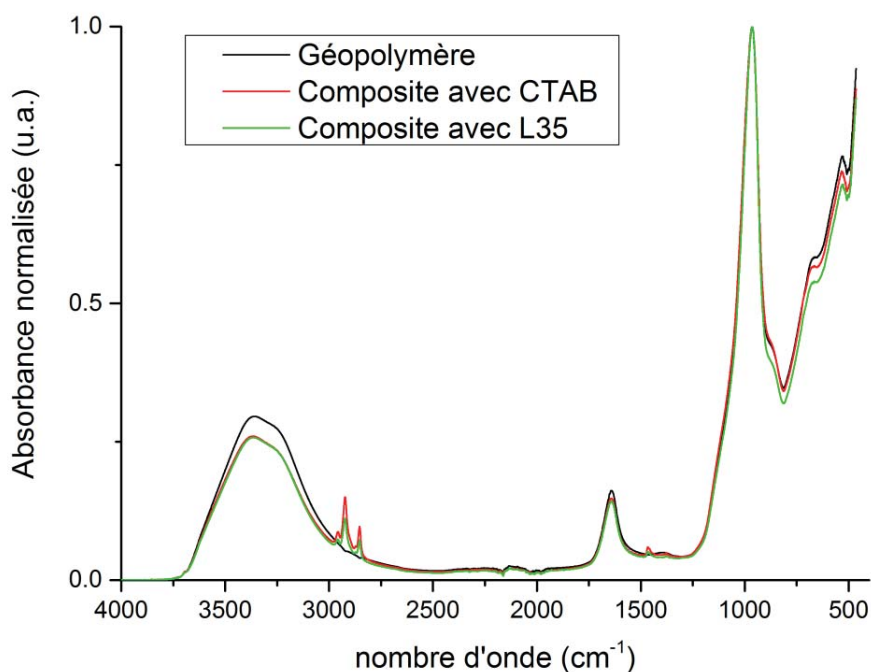


Figure 41 : Spectre infrarouge (ATR) normalisé d'un géopolymère et de composites hexadécane/géopolymère à une semaine.

### 1. Cristallographie des composites

Les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX) des composites ont été collectés afin de s'assurer que la présence de l'huile ou des tensio-actifs n'engendre pas la formation de structures particulières durant la géopolymérisation (Figure 42). Les diffractogrammes des composites hexadécane/géopolymère sont parfaitement superposables à celui du géopolymère pur à l'exception de pics à 21, 27, 36 50 et 60° en  $2\theta$ , plus intenses dans le cas des composites. Ces pics de diffraction correspondent au quartz (fiche JCPDS 00-046-1045), impureté contenue dans le métakaolin et considérée comme non réactive. Les seules différences observées sont donc attribuables à une hétérogénéité des impuretés dans le métakaolin.

Lorsque l'on compare les diffractogrammes d'un métakaolin et du géopolymère correspondant, le « déplacement » du halo amorphe vers des angles plus importants en  $2\theta$



( $2\theta \rightarrow 28^\circ$ ) est caractéristique de la géopolymérisation et de la formation de la structure amorphe du géopolymère (Melar et al., 2015). Sur la Figure 42, les diffractogrammes du métakaolin M1000 du géopolymère et ceux des composites sont présentés. Au-delà du déplacement du halo amorphe, les spectres obtenus sont identiques ce qui suggère que les structures amorphes du géopolymère et des composites sont proches.

Nous pouvons donc affirmer que la structure cristallographique des composites est identique à celle du géopolymère et que **la présence d'huile ou de tensio-actifs n'entraîne pas la formation de nouvelles structures cristallines observable par DRX.**

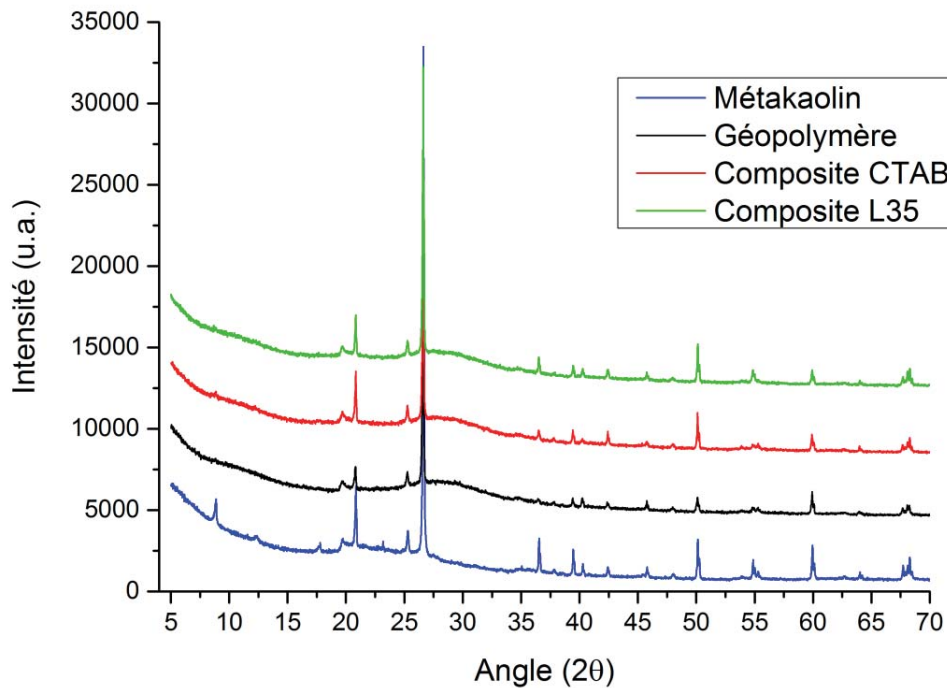


Figure 42 : Diffractogramme X du métakaolin, d'un géopolymère et de composites hexadécane/géopolymère à une semaine.

## 2. Conformation de l'aluminium

Sur la Figure 43 sont présentés des spectres RMN solide  $^{27}\text{Al}$  du métakaolin M1000 et des composites hexadécane/géopolymère avec du L35 ou du CTAB comme tensio-actif. Comme cela a déjà été rapporté dans la littérature, au sein du métakaolin, il est possible de trouver l'aluminium en coordinance IV, V et VI. Ceci se traduit sur le spectre RMN  $^{27}\text{Al}$  par la présence de 3 bandes convoluées centrées respectivement sur -55, -30 et 0 ppm. Lors de la géopolymérisation, l'aluminium du métakaolin est dissous et intégré dans la matrice géopolymère en coordinance IV. Il est possible d'observer sur la Figure 43 une unique bande centrée sur 55 ppm, pour le géopolymère comme pour les composites, correspondants aux Aluminiums  $\text{Q}^4(0\text{Al})$ . Cette observation est en accord avec la littérature et la loi d'exclusion de Loewenstein, impliquant que des liaisons entre tétraèdres  $\text{AlO}_4$  sont défavorables dans les aluminosilicates (Massiot et al., 2013, Loewenstein, 1954). Ceci confirme une nouvelle fois que la dissolution du métakaolin n'est pas inhibée par la présence d'huile et que la structure chimique de la matrice des géopolymères est similaire à celle d'un géopolymère pur.

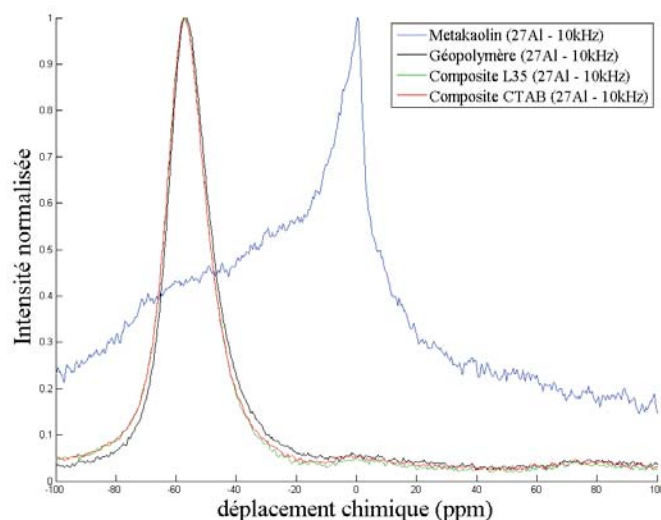


Figure 43 : RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  à 10 kHz du métakaolin M1000, d'un géopolymère et des composites hexadécane/géopolymère âgés d'une semaine.

### 3. Présence de l'hexadécane dans le composite broyé

Enfin, le géopolymère et les composites ont été caractérisés par RMN solide  $^1\text{H}$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 44. Pour le géopolymère pur, une seule bande est observée, centrée sur -5 ppm. Cette bande correspond aux protons des hydroxydes. Dans le cas des composites, elle est accompagnée d'une seconde centrée sur -1.25 ppm. Celle-ci correspond à la convolution des contributions des protons de l'hexadécane dont le déplacement chimique est de 0.9 ppm pour les  $\text{CH}_3$  et de 1.4 ppm pour les  $\text{CH}_2$ . La RMN  $^1\text{H}$  permet donc de confirmer la présence de l'hexadécane à l'intérieur des composites. Dans le cas de confinement d'huiles réactives, la RMN pourrait permettre de vérifier que la structure de l'huile n'a pas été altérée par le conditionnement.

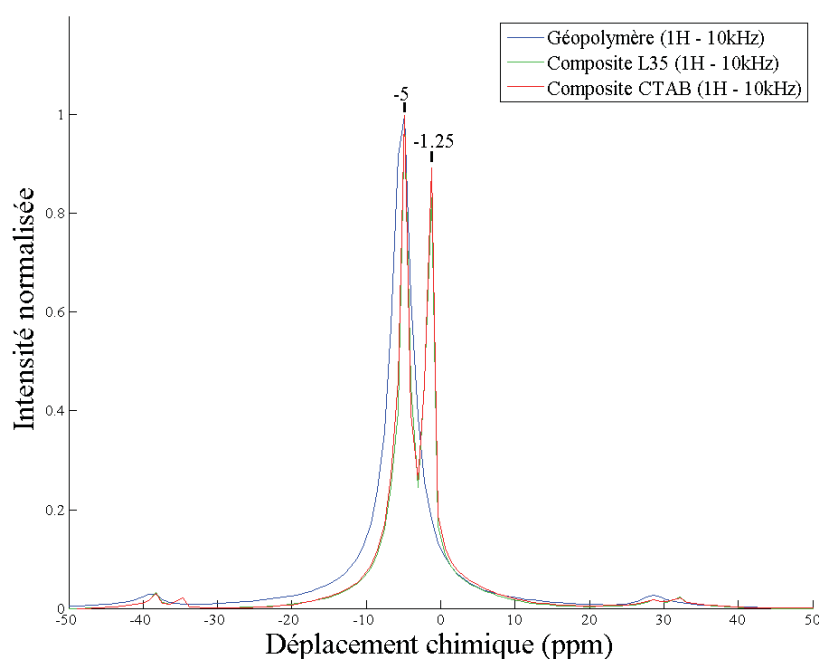


Figure 44 : RMN  $^1\text{H}$  à 10 kHz d'un géopolymère et des composites hexadécane/géopolymère âgés d'une semaine.

Nous pouvons conclure suite aux analyses par spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X et RMN du solide que la structure chimique du géopolymère dans les composites est identique à celle d'un géopolymère pur en mode additif avec la partie organique sans

néanmoins présenter de fortes interactions aux échelles observées. Les connaissances accumulées dans la littérature sur l'impact de la formulation du géopolymère sur ses propriétés structurales seraient donc directement transposables aux composites.

### III. Porosité et propriétés de transport

Dans le cadre notamment de l'immobilisation de liquides organiques radioactifs dans une matrice géopolymère, les propriétés de transports et la porosité des composites doivent être étudiées et maîtrisées afin d'assurer les capacités de confinement de la matrice.

#### *1. Mésoporosité du composite*

La mésoporosité des composites hexadécane/géopolymère et du géopolymère de même formulation a été caractérisée par adsorption d'azote. Pour effectuer cette analyse, il est cependant nécessaire de retirer préalablement l'hexadécane de l'échantillon. L'extraction de l'huile par simple lavage s'étant révélée infructueuse, le choix a été fait de retirer l'huile par calcination à 350°C durant 5 heures. Les isothermes d'adsorptions d'un géopolymère lyophilisé ou calciné et des composites calcinés sont présentées sur la Figure 45. Les études sur le réseau mésoporal des géopolymères à base de métakaolin rapportées dans la littérature (Steins et al., 2014) montrent une hystérèse lors d'un palier de saturation, indiquant un phénomène de condensation capillaire. Le thermogramme est donc de type IV selon la classification IUPAC, caractéristique d'un échantillon mésoporeux. Dans les cas des composites hexadécane/géopolymère, les résultats sont différents, le palier de saturation s'effectue à des pressions relatives d'azote plus importantes et les quantités d'azote adsorbé sont moins grandes que lorsque l'expérimentation est effectuée sur un géopolymère dont la solution interstitielle a été retirée par lyophilisation. Ceci indique que la calcination modifie la mésoporosité de l'échantillon.

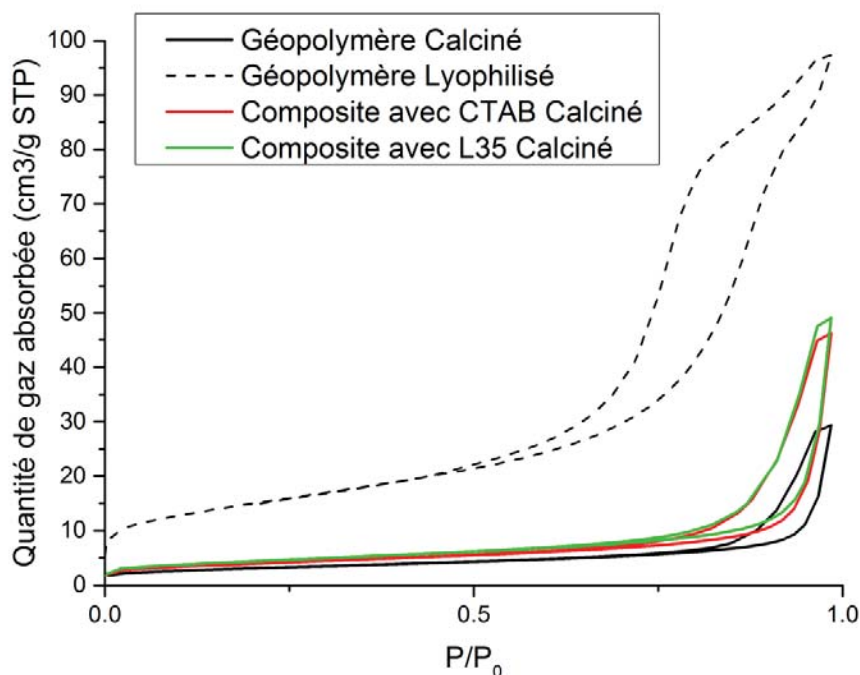


Figure 45 : Isothermes d'adsorption d'azote pour un géopolymère et les composites hexadécane/géopolymère avec du CTAB ou du L35 après calcination à 350°C

Il est possible de calculer la distribution volumique des pores en appliquant la méthode BJH (Barrett et al., 1951) aux thermogrammes précédents. Les distributions obtenues par cette méthode sont présentées sur la Figure 46. La distribution en termes de tailles de pore pour les composites hexadécane/géopolymères et le géopolymère calciné est comprise entre 10 et 100 nm et similaire pour tous les échantillons. Nous pouvons donc conclure que **la mésoporosité du géopolymère semble ne pas être modifiée par la présence d'huile ou de tensio-actifs**. Cependant le volume mésoporal du géopolymère calciné calculé environ 40% inférieur à celui des composites. La gamme de taille observée (10 → 100 nm) étant très inférieures à celles des gouttelettes d'huile précédemment observées, la présence d'huile ne peut pas directement ce volume supplémentaire dans le cas des composites. Plusieurs interprétations de cette observation sont envisageables :

- une plus grande quantité de mésopores dans les composites.
- un départ de l'eau engendrant une moins grande dégradation du réseau mésoporal dans les composites

- la formation de microfissures dans la matrice dues au départ de l'huile lors du traitement thermique

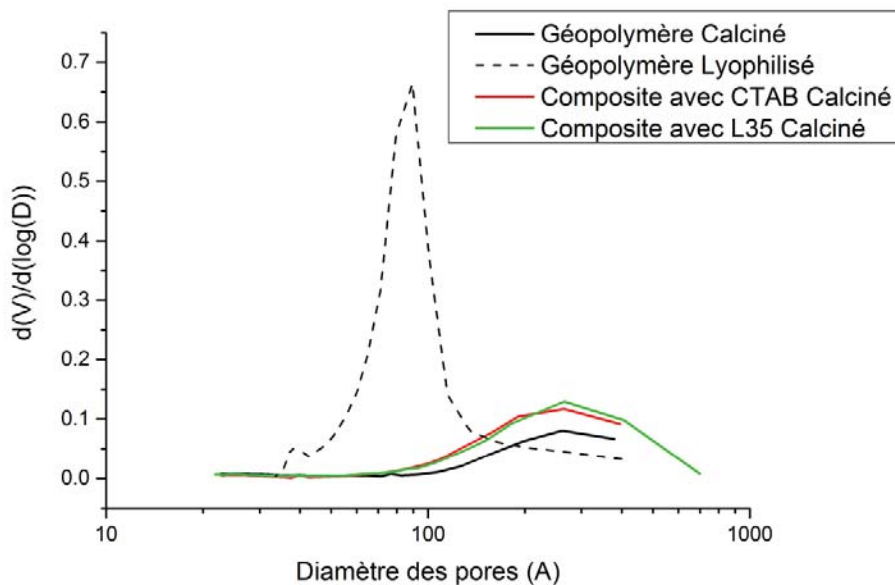


Figure 46 : Distribution de la tailles des mésopores obtenues par la méthode BJH pour un géopolymère et les composites hexadécane/géopolymère avec du CTAB ou du L35 après calcination à 350°C

## 2) Accès aux gouttelettes d'huile

Nous avons observé sur des clichés MEB dans la première partie de ce chapitre que les gouttelettes d'hexadécane était séparées les unes des autres par la matrice géopolymère. Une méthode permettant de confirmer cette observation est de caractériser les échantillons calcinés par porosimétrie mercure. En effet, cette technique ne permet pas d'obtenir la distribution porale de l'échantillon mais le volume poral en fonction du diamètre de l'entrée dans laquelle doit passer le mercure pour remplir les pores. Ainsi, si les macropores laissés suite à la calcination de l'huile sont effectivement séparés par du géopolymère, les tailles visibles seront identiques à celles observée par adsorption d'azote. Les résultats obtenus par cette méthode sont présentés sur la Figure 47.

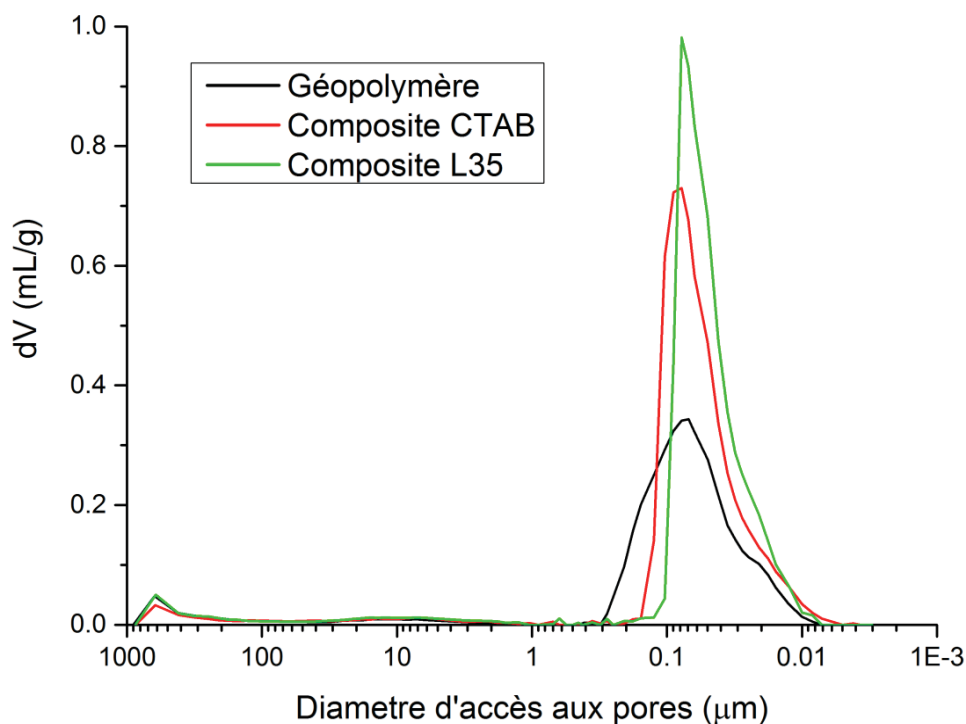
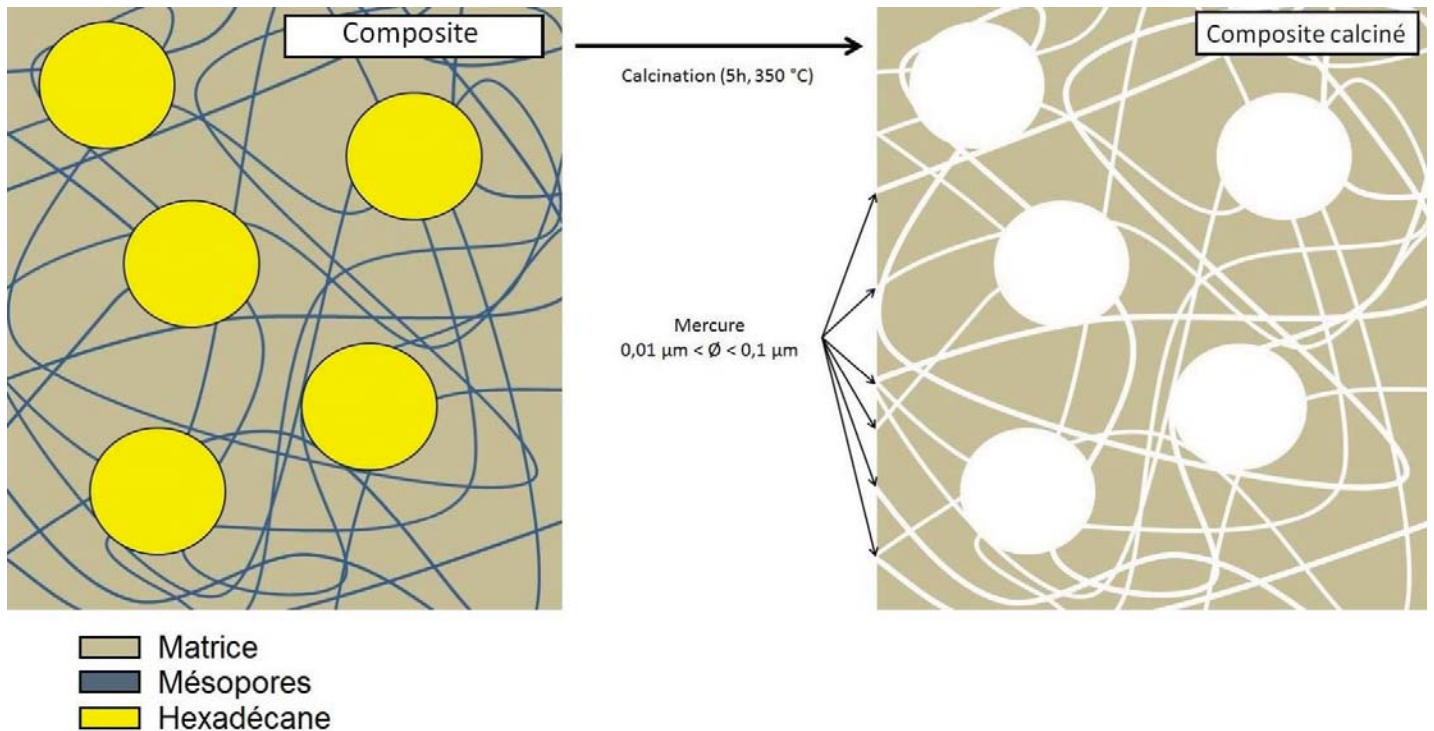


Figure 47 : Volumes des pores en fonction du diamètre d'accès aux pores obtenus par porosimétrie mercure pour un géopolymère et les composites hexadécane/géopolymère avec du CTAB ou du L35 après calcination à 350°C.

Les résultats obtenus montrent que l'essentiel du volume de mercure pénètre dans l'échantillon par des pores dont la taille est inférieure à 0,2  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à la taille des pores des composites calcinés observée précédemment par analyse BJH. Cette taille est très inférieure aux tailles des plus petites billes observées par MEB ou tomographie X. Nous pouvons donc *a priori* conclure que l'accès à l'empreinte des gouttelettes d'huile ne peut avoir lieu qu'à travers le réseau mésoporal du géopolymère ou les micro-fractures créées durant la calcination de l'échantillon. Cette conclusion sur l'accès aux empreintes des gouttelettes peut aussi s'appliquer aux zones peu denses et macroporeuses dont nous avons fait mention lors de l'analyse d'images MEB, leur participation n'étant pas détectable par porosimétrie d'intrusion de mercure.

Une représentation schématique des composites est présentée sur la Figure 48. Ainsi, en transposant cette conclusion au composite non calciné, nous pouvons conclure que **l'huile présente au sein des composites est, soit totalement confinée, soit uniquement**

**en contact avec le réseau mésoporal du géopolymère. Nous pouvons donc prévoir de bonnes propriétés de confinement de l'huile dans la matrice géopolymère.** En effet, même dans le cas où l'huile serait en contact avec le réseau mésoporal, il serait difficile pour une huile apolaire de traverser un réseau hydrophile. De plus les huiles dont la pression de vapeur saturante est faible seraient bloquées dans leur progression par l'effet de pinning (Wiklund & Uesaka, 2013) dû à l'hétérogénéité de taille du réseau mésoporal géopolymère<sup>i</sup>. Il est toutefois important de noter que, lors d'une lixiviation sous eau, la migration de l'huile via des micelles de tensio-actifs est envisageable. Les propriétés de confinement des composites sont étudiées au Chapitre V.



*Figure 48 : Représentation schématique d'un composite avant et après calcination telles que le suggèrent les résultats de porosimétrie*

<sup>i</sup> Lors de la diffusion d'un liquide dans un milieu poreux, le passage à travers une section de volume important est souvent effectué sous forme gazeuse pour économiser l'énergie nécessaire pour créer une interface liquide/air importante. Ainsi, les huiles non volatiles se retrouvent bloquées lors d'une augmentation locale de la taille d'un pore.



### ***3. Propriété du réseau poral***

Le réseau mésoporal a ensuite été sondé par spectroscopie d'impédance complexe afin d'obtenir des informations sur les propriétés de diffusion à l'intérieur des composites. Les spectres obtenus ont été enregistrés sur un géopolymère et sur les composites hexadécane/géopolymère avec du CTAB ou du L35 comme tensio-actif.

Des représentations de Nyquist, partie imaginaire  $Z''(\omega)$  en fonction de la partie réelle de l'impédance  $Z'(\omega)$ , sont exposées pour un composite hexadécane/géopolymère avec du CTAB sur la Figure 49. Les tracés obtenus sont dépendants de la température de mesure. Aux faibles températures ( $-17 \rightarrow -8^\circ\text{C}$ ), un demi-cercle aplati est observé à haute fréquence, associé à une ligne droite inclinée à basse fréquence. Pour des températures supérieures, seule l'amorce du demi-cercle et la ligne droite peuvent être observées avec une limite haute de fréquence d'1 MHz (Figure 49, bas). Avec l'augmentation de la température, un déplacement progressif de la courbe complexe vers l'origine est observé, accompagné d'une diminution du rayon de l'arc de cercle.

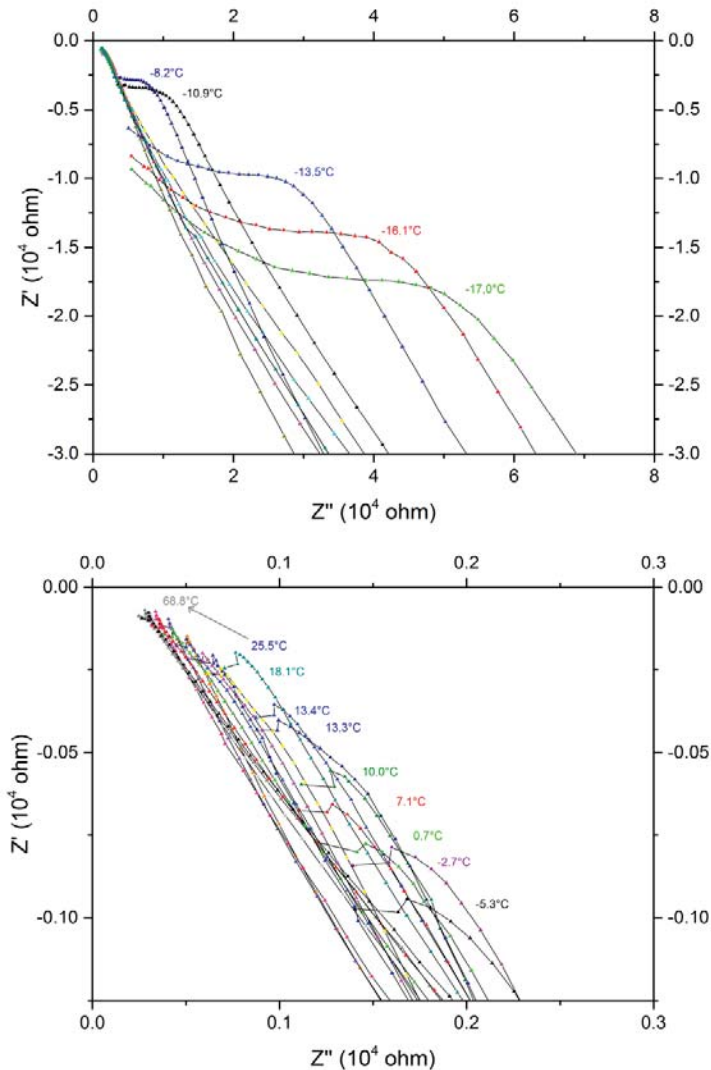


Figure 49 : Représentation de Nyquist des spectres de spectroscopie d'impédance électrochimique d'un composite hexadécane/géopolymère avec du CTAB.

Utilisant une représentation de Nyquist, la résistance de l'échantillon est généralement définie à la projection sur l'axe des réels du point séparant le demi-cercle aplati de la ligne droite (Christensen et al., 1994). Cette valeur a été affinée lors du fit d'un circuit équivalent sur l'ensemble du domaine fréquentiel (voir chapitre II). Les résistances obtenues ont ensuite été utilisées pour déterminer la conductivité  $\sigma$  des échantillons et son évolution en fonction de la température. Les résultats obtenus sont ensuite représentés sous la forme  $\log(\sigma T)$  en fonction de  $1000/T$  sur la Figure 50.

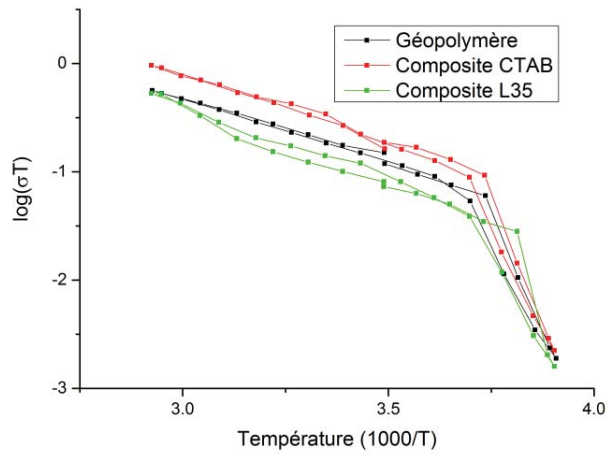


Figure 50 : Représentation d'Arrhenius pour un géopolymère et deux composites hexadécane/géopolymère à 20%v à sept jours.

Sur cette représentation d'Arrhenius, pour chaque échantillon, nous pouvons observer deux segments de droite de pentes différentes dont l'intersection se situe à  $1000/T = 3.7$  soit une température d'environ  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ . De plus, une hystérèse est observée lors de la descente en température lorsque celle-ci devient inférieure à  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ . L'évolution linéaire de chaque segment montre que la conductivité de l'échantillon est thermiquement activée et suit une loi d'Arrhenius (De Roy, 1990) telle que :

$$\sigma T = S_0 \cdot e^{-E_a/kT} \quad \text{Équation 18}$$

Avec  $E_a$  l'énergie d'activation du mécanisme de déplacement des porteurs de charge  $S_0$  un facteur entropique pré-exponentiel<sup>j</sup> et  $k$  la constante de Boltzmann. Il est possible de calculer l'énergie d'activation  $E_a$  à partir de la pente  $a$  de chaque segment par la linéarisation de la relation précédente :

$$E_a = \frac{1000 \cdot a \cdot k}{\log(e)} \quad \text{Équation 19}$$

Les résultats obtenus par ce calcul sont regroupés dans le Tableau 10. Tous les échantillons montrent des comportements identiques avec une énergie d'activation égale à

<sup>j</sup>Plus précisément,  $S_0 = D_0 c_0 e^2 / k$  avec  $D_0$  le coefficient de diffusion ionique,  $c_0$  la concentration des porteur de charge,  $e$  la charge des porteur et  $k$  la constante de Boltzman. Ce terme, voisin d'une constante dans les domaines usuellement étudiés, est couramment exprimé en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

0.24±0.01 eV lorsque la température est supérieure à -3°C, tandis que lorsque la température est inférieure, les énergies d'activation calculées sont classées de la manière suivante : Composite CTAB (1.78 eV) > Géopolymère (1.64 eV) > Composite L35 (1.59 eV).

Tableau 10 : Facteur entropique et énergie d'activation de conduction.

	Facteur pré-exponentiel log(S <sub>0</sub> )		Ea (eV)	
	T < -3°C	T > -3°C	T < -3°C	T > -3°C
<b>Géopolymère</b>	29,3	3,4	1,64	0,24
<b>Composite CTAB</b>	32,1	4,4	1,78	0,25
<b>Composite L35</b>	26,9	3,6	1,59	0,26

Il est possible d'attribuer l'augmentation de l'énergie d'activation lorsque la température descend au-dessous de -3°C à la cristallisation de la solution porale du géopolymère qui est observée par DSC (Benavent, 2016). L'hystérèse observée peut alors être expliquée par un phénomène de surfusion. Pour déterminer l'origine des énergies d'activation différentes pour les composites à faible température, nous avons effectué les mêmes mesures sur des échantillons de géopolymère auxquels nous avons ajouté du CTAB ou du L35 et comparé les résultats aux composites hexadécane/géopolymère correspondants (

Figure 51).

Les énergies d'activation à basse température sont de 1.78 et 1.71 eV respectivement pour le composite et le géopolymère contenant CTAB et de 1.59 et 1.57 eV respectivement pour le composite et le géopolymère en présence de L35. Dans le cas du L35, la présence du tensio-actif semble être la source de la diminution de l'énergie d'activation. Cependant, la valeur intermédiaire mesurée dans le cas du CTAB de 1.71 eV ne permet pas d'attribuer la totalité de la modification à la présence seule du tensioactif. Nous pouvons conclure suite à l'observation de l'évolution de la conductance en fonction de la température que **les propriétés de diffusion dans les composites sont très similaires à celle des géopolymères**. De plus, les faibles différences observées semblent être au moins partiellement dues au tensio-actif. **La présence d'huile n'induit pas de modification significative des mécanismes de diffusion dans la matrice géopolymère.**

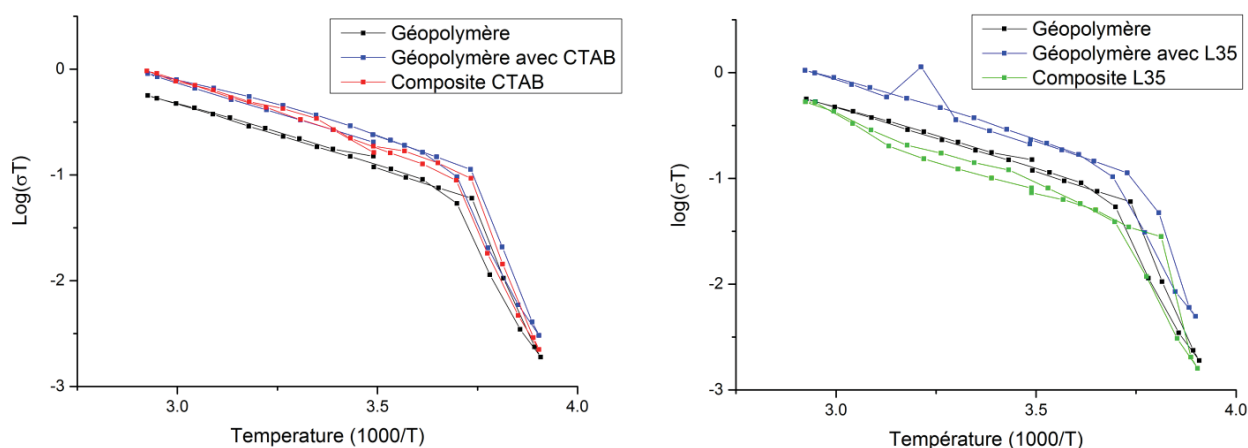


Figure 51 : Gauche : Représentation d'Arrhenius pour un géopolymère un géopolymère avec du CTAB et le composite hexadécane/géopolymère à 20%v âges d'une semaine correspondant. Droite : Idem avec du L35 comme tensio-actif.

Une classification proposée par Colomban et Novak (Colomban & Novak, 1988), permet de classer les conducteurs ioniques en fonction du logarithme du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation. La Figure 52 présente un diagramme du type proposé par cette classification dans lequel sont représentés les domaines de chaque catégorie de conducteur ionique ; une sélection de conducteurs figurent au côté du géopolymère et des composites. Nous pouvons constater que les géopolymères sont classés à la frontière entre les conducteurs « quasi liquide » et les réseaux peu compacts. Ceci est cohérent avec les résultats de la thèse de V. Benavent traitant de la porosité des géopolymère (Benavent, 2016). En effet, la présence de macropores dans les géopolymère, constaté dans ces travaux, explique que les mécanismes de diffusions ioniques soient comparables à ceux d'un liquide.

Lorsque la température est inférieure à  $-3^{\circ}\text{C}$ , il n'est plus possible de situer les géopolymères sur la Figure 52. Le matériau n'est plus conducteur ionique car la solution porale est gelée. Cet effet, attendu à ces températures, est intéressant car il nous permet d'étudier l'intérieur du matériau, trop diffusif à température ambiante.

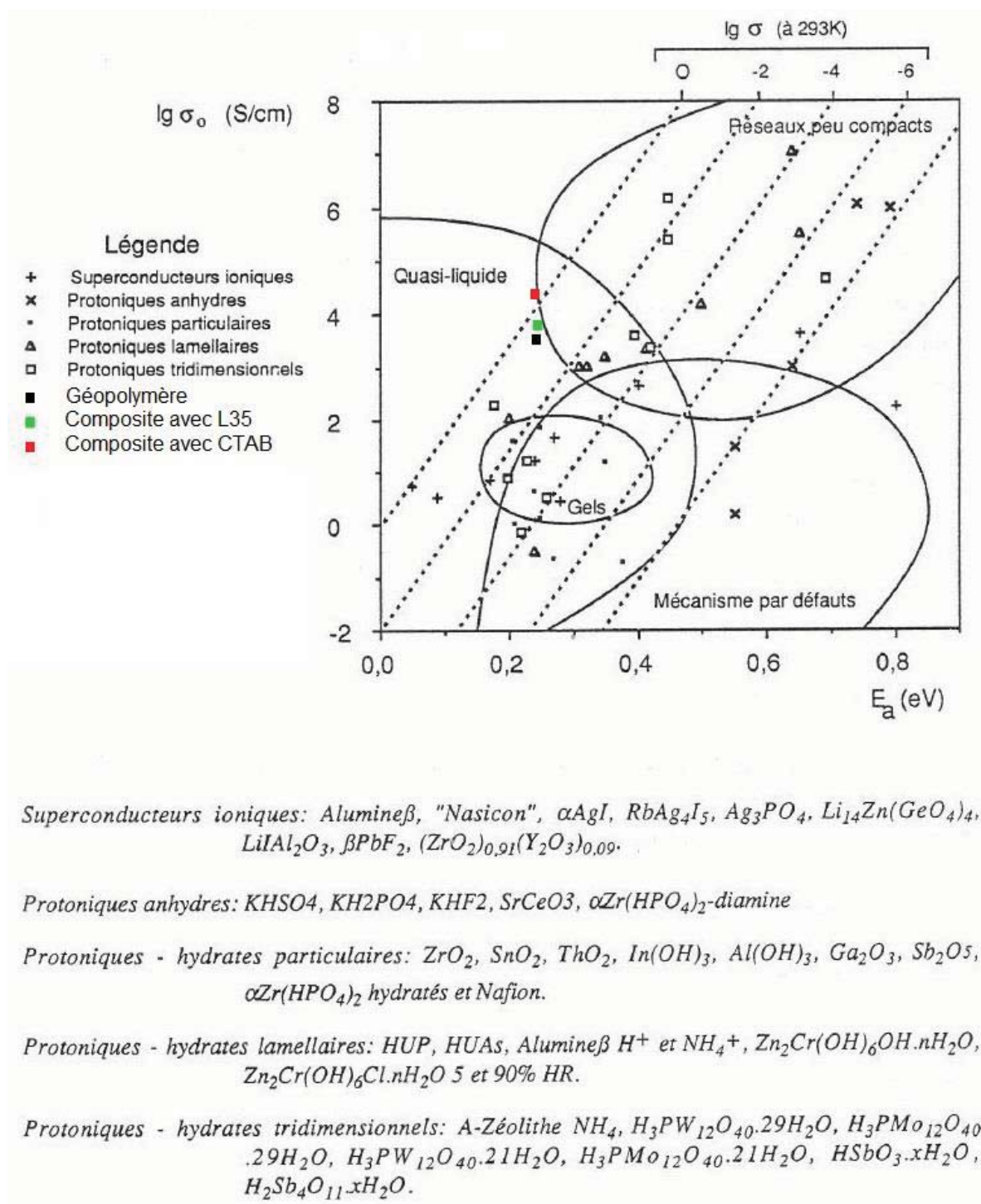


Figure 52 : Diagramme  $S_0/E_a$  pour une sélection de conducteur ioniques et pour les échantillons étudiés. Reproduit de la thèse de A. De Roy (De Roy, 1990)

Les constantes de temps associées à la relaxation des contraintes diélectriques peuvent être déterminées à partir du maximum du facteur de dissipation  $\tan \delta$  ( $Z''/Z'$ ). Cette approche est préférée ici car elle ne dépend d'aucun modèle et représente la fréquence de relaxation la plus probable car le pic observé lorsque l'on trace  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence indique la transition des longues vers les faibles gammes de mobilité des porteurs de charge (Schönhals et al., 2009). La mesure de  $\tan \delta$  donne ainsi une idée de la quantité d'énergie électrique convertie en chaleur dans le géopolymère. Les fréquences de relaxation  $f_R$  associées, fréquences correspondant au maximum du pic de  $\tan \delta$ , sont inversement proportionnelles à la température de mesure (Figure 53). Sur une échelle de temps, le temps correspondant à  $f_R$  peut être interprété comme le temps de réorganisation des dipôles dans le matériau (les temps plus courts étant liés à la dynamique aux interfaces). L'énergie d'activation de cette relaxation  $E_R$  est calculée à partir de l'équation de type Arrhenius suivante :

$$f_R = f_0 \cdot e^{-E_R/kT} \quad \text{Équation 20}$$

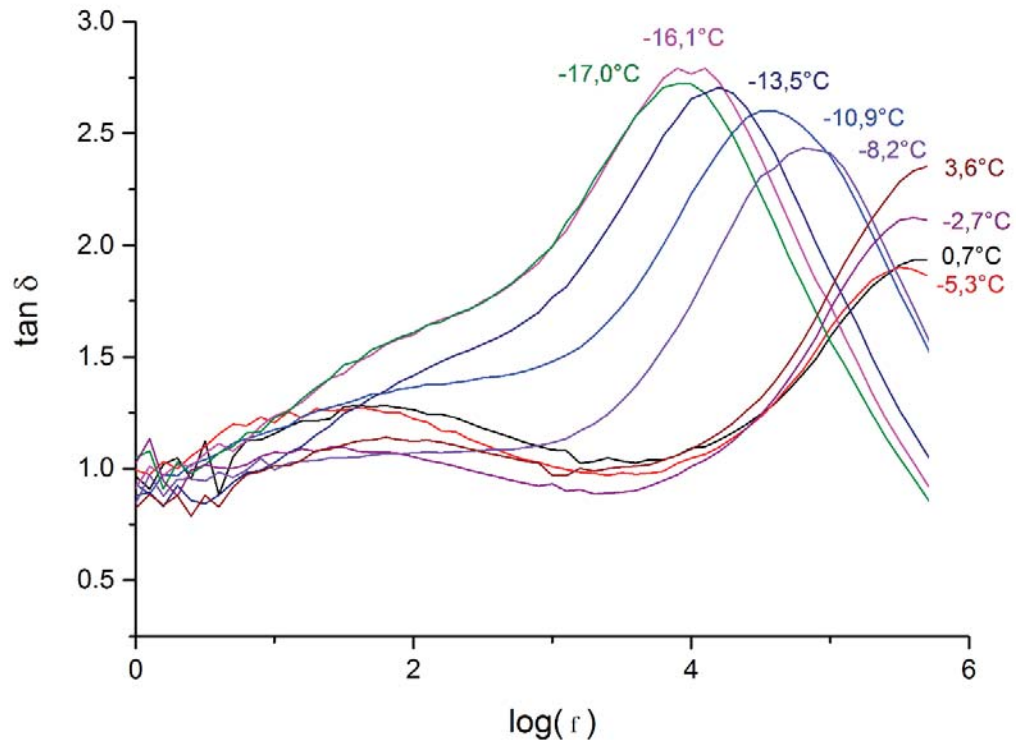


Figure 53 : Facteur de dissipation  $\tan \delta (=Z''/Z')$  en fonction de la fréquence pour un composite hexadécane/géopolymère avec du CTAB

Lorsque la température dépasse  $-3^{\circ}\text{C}$ , le sommet du pic de  $\tan \delta$  se déplace vers des fréquences supérieures à 1 MHz, sortant de la gamme de mesure. Il n'est donc possible de déterminer  $E_R$  que pour les basses températures. Il est aussi intéressant de comparer  $E_R$  et  $E_a$  car ces énergies d'activation correspondent à des processus de relaxation différents, respectivement des processus de relaxation des contraintes dipolaires et de conduction. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau suivant :



Tableau 11 : Energies d'activation de conduction ( $E_a$ ) ou de relaxation dipolaire ( $E_R$ ) pour les différents échantillons.

	$E_a$ (eV)		$E_R$ (eV)
	T < -3°C	T > -3°C	T < -3°C
<b>Géopolymère</b>	1,63	0,25	1,4
<b>Composite CTAB</b>	1,78	0,25	1,4
<b>Composite L35</b>	1,59	0,27	1,4
<b>Géopolymère CTAB</b>	1,72	0,23	1,3
<b>Géopolymère L35</b>	1,58	0,25	1,5

On peut observer que toutes les valeurs mesurées pour  $E_R$  sont égales à  $1.4 \pm 0.1$  eV. Ainsi, comme pour les mécanismes de relaxation des contraintes de conduction, **la présence d'huile ou de tensioactif dans le matériau modifie peu les mécanismes de relaxation des contraintes dipolaires**. On peut aussi constater de  $E_R$  est toujours inférieur à  $E_a$ .

Les affinements de spectres d'impédance permettent aussi d'accéder à la dimension fractale du réseau ou de l'interface où se déplacent les porteurs de charge. Cela peut être fait en utilisant une approche parfois utilisée pour relier les résultats d'impédance avec une distribution porale et comparée avec la théorie fractale BET dans des études de diffusion de neutrons dans les matériaux cimentaires (Niklasson et al., 1991). En effet, l'exposant  $n$  de l'élément de phase constante en parallèle avec la résistance, qui traduit l'écart à l'idéalité de Debye est relié à l'angle  $\theta$  de « décalage »<sup>k</sup> du demi-cercle à haute fréquence sur les représentations de Nyquist par :

$$n = 1 - (2\theta/\pi) \quad \text{Équation 21}$$

peut aussi être relié à la dimension fractale de l'interface  $D_f$ , et dans certaines études à la distribution de la taille des pores par la relation :

<sup>k</sup>  $\theta$  est l'angle entre l'axe des réels et le point d'inflexion entre le demi-cercle haute fréquence et la droite basse fréquence.

$$n \approx (Df - 1)/2 \quad \text{Équation 22}$$

Ainsi, une valeur de  $n$  égale à 1 ( $Df = 3$ ) peut être interprétée comme la manifestation d'un milieu homogène, et des valeurs inférieures sont usuellement associées à une réduction de la taille de pores ou à un rétrécissement de la distribution des pores (Christensen et al., 1994). Les valeurs de  $Df$  calculées à partir de l'équation précédente, pour les températures où le demi-cercle est suffisamment présent pour permettre un fit de  $n$ , sont présentées sur la Figure 54.

On constate que proche de  $-3^\circ\text{C}$ , les dimensions fractales calculées sont proches de  $2,0 \pm 0,1$  pour le géopolymère et le composite hexadécane/géopolymère avec du L35 comme tensio-actif et légèrement supérieure ( $2,1 \pm 0,1$ ) pour le composite avec du CTAB. Pour des températures inférieures,  $Df$  diminue légèrement dans le cas du composite avec du CTAB ce qui pourrait être caractéristique d'une surface de pore rugueuse<sup>1</sup>. Cependant la variation observée est faible et cette pente pourrait être un artefact. En effet, sur la représentation Nyquist (Figure 49) aucune variation de l'angle  $\theta$  n'est clairement visible.

Il est toutefois intéressant de noter que les valeurs sont très proches de celles calculées à partir des données rhéologiques et de la théorie de la percolation lors de la prise des composites au chapitre précédent (Géopolymère : 2,02 ; Composite CTAB : 2,22 et Composite L35 : 2,07). Le lien entre les valeurs obtenues par rhéologie et celles issues de la spectroscopie d'impédance n'est pas trivial, les unes correspondant à la dimensionnalité du réseau dans lequel évolue les porteurs de charge dans le matériau durci et les autres à celle du réseau percolant lors de la prise. Une perspective intéressante à cette étude serait de comparer les résultats obtenus par les mêmes méthodes avec d'autres formulations de géopolymère pour lesquels les dimensions fractales sont suffisamment différentes.

Dans la littérature, une étude similaire portant sur l'effet du cation a été menée par Mélar *et al.* (Melar et al., 2015). Cependant, si le même appareillage et la même méthodologie ont été employés (voir Chapitre II), les résultats ne sont pas entièrement comparables. En effet, l'échantillon dans notre étude a été isolé de l'environnement par une couche polymérique afin de limiter les pertes hydriques par évaporation à haute

<sup>1</sup> En effet, lors de la cristallisation de l'eau contenue dans les mésopores, une anti corrélation entre  $n$  et  $K$  (voir annexe) est expliquée par le fait qu'une interface développée est caractéristique d'une réponse capacitive plus importante qui est ici associée à une dimension fractale.

température, comme généralement observé pour les géopolymères (Lizcano et al., 2012). De plus, les géopolymères caractérisés par Mélar *et al.* ont été synthétisés en dissolvant de la silice ce qui a un impact non négligeable sur les caractéristiques du réseau poral des géopolymères au sodium, et par conséquent sur les résultats d'impédance.

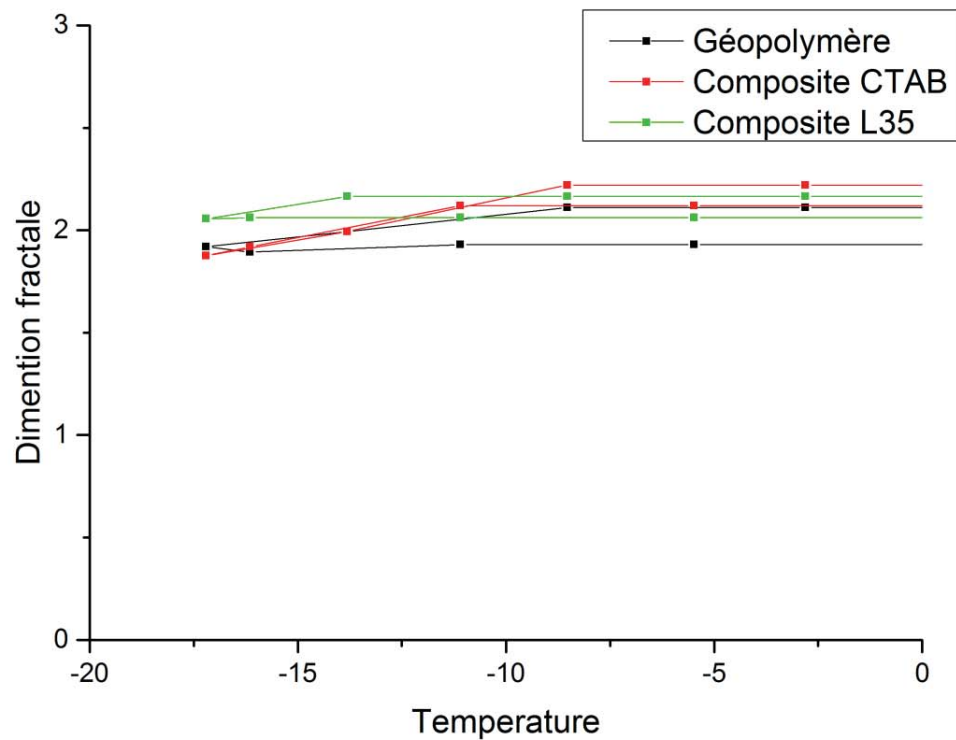


Figure 54 : Dimension fractale  $D_f$  calculée pour un géopolymère et deux composites (avec L35 ou CTAB comme tensio-actif) pour les températures inférieures à  $-3^{\circ}\text{C}$ .

## IV. Conclusions

Dans ce chapitre, les composites hexadécane/géopolymère avec du L35 ou du CTAB comme tensio-actifs ont été caractérisés afin de connaître la répartition de l'hexadécane dans la matrice et de comparer la structure de la matrice inorganique des composites à celle d'un géopolymère pur. La combinaison des observations par analyse d'image et microtomographie permet d'établir que hexadécane est réparti dans des gouttelettes dont le rayon est majoritairement inférieur à 20  $\mu\text{m}$ . Des empreintes de plus grandes tailles, visibles sur les coupes ou fractures de composites calcinés et présentes en plus grand nombre avec du CTAB, sont des bulles d'air.

Toutes les méthodes de caractérisation de la matrice inorganiques effectuées dans ce chapitre mènent à la conclusion que cette dernière est identique à celle obtenue pour un géopolymère pur de même formulation du point de vue de la structure chimique, de la cristallographie, de la distribution en taille du réseau mésoporal ou des mécanismes de diffusion ionique dans le matériau

Une très légère augmentation de la dimension fractale du réseau poral dans le cadre de l'utilisation du CTAB est la seule exception. Ainsi, les connaissances acquises sur les géopolymères et leurs structures en fonction de la formulation sont *a priori* extrapolable à la matrice des composites.

Il a aussi été montré par porosimétrie d'intrusion de mercure que si l'accès aux gouttelettes d'hexadécane présentes dans le matériau est possible, il ne peut s'effectuer qu'au travers du réseau mésoporal. Ce dernier étant inchangé lors du conditionnement de l'huile, nous pouvons prévoir une propriété de rétention de l'huile dans le géopolymère.



CHAPITRE V

APPLICATION À

L'IMMOBILISATION

DE LIQUIDES

ORGANIQUES

Après avoir étudié dans les chapitres précédents les mécanismes régissant la formation des composites liquides organiques/géopolymère et caractérisé ces composites, nous nous intéressons dans ce chapitre à l'application du procédé d'élaboration de composites liquides organiques/géopolymère pour la gestion de liquides organiques radioactifs. Ces composites sont notamment destinés à un entreposage en surface au centre de stockage de l'ANDRA. Pour cela les composites doivent répondre à différentes épreuves techniques liées aux propriétés mécaniques et à la tenue sous lixiviation. Les études ont tout d'abord été réalisées sur l'huile modèle retenue dans cette thèse, puis sur un déchet simulé d'huile de moteur usagée.

Dans une première partie, nous nous intéressons aux caractérisations des composites durcis contenant 20% volumique d'hexadécane et différentes quantités d'huile de déchet simulé (propriétés mécaniques et lixiviation sous eau) afin de s'assurer de la pertinence du procédé d'immobilisation des liquides organiques dans une matrice géopolymère vis-à-vis des exigences ANDRA.

Dans une seconde partie, nous proposons de prévoir l'impact sur le procédé de différents facteurs tels que la formulation des composites ou la viscosité du déchet à immobiliser. En effet dans les déchets anciens, la nature des huiles est souvent peu connue et la viscosité est l'une des seules données facilement accessibles. De plus, comme le montrent les résultats du chapitre II, à l'exception des acides, la nature du liquide organique n'influence pas leur immobilisation. Nous avons enfin examiné l'impact de différents paramètres de formulation de mortiers utilisés classiquement dans les procédés de cimentation de déchets nucléaires (taux volumique de déchets, ajout de sable).

# I. Performance des composites vis-à-vis des exigences de stockage

## *1. Propriété mécaniques des composites*

Les résistances mécaniques en compression de géopolymères avec ou sans tensio-actif et celles des composites ont été mesurées sur des échantillons à 28 jours (Figure 55). Ces valeurs sont importantes dans l'optique de l'emploi des géopolymères comme matrice de conditionnement de déchets nucléaires. En effet, un minimum de résistance est nécessaire pour que le colis primaire ; composé du déchet ainsi que de la matrice d'enrobage, soit accepté par l'ANDRA et afin de pouvoir se porter garant de l'intégrité du colis final. Les exigences en vigueur imposent ; pour ce colis primaire une résistance en compression dépendante de l'activité du déchet, respectivement 1 et 8 MPa pour des déchets de très faibles et de faibles activités.

Nous pouvons voir sur la Figure 55 que pour le géopolymère pur, la résistance en compression est comprise entre 40 et 50 MPa à 28 jours, et ce pour tous les modes de conservation, sous air, eau ou sac. Ce résultat est en adéquation avec la plupart des valeurs relevées dans la littérature pour des géopolymères à base de métakaolin non renforcés (Provis & van Deventer, 2009).

Lorsque les pâtes de géopolymères contiennent du CTAB, une perte importante des propriétés mécaniques ( $\approx 30\%$ ) est observée. Dans les mêmes conditions avec du L35, les résistances mécaniques sont comparables à celles du géopolymère pur. Nous pouvons attribuer ces résultats à la présence de bulles d'air en quantité importante dans le géopolymère avec du CTAB. En effet, nous avons conclu au Chapitre IV que le CTAB engendre une plus grande incorporation d'air au sein de la matrice suite aux analyses d'image MEB et aux observations de micro-tomographie.

Dans le cas des composites hexadécane/géopolymère, la présence des gouttelettes d'huile conduit à obtenir des résistances mécaniques environ 20% plus faibles que la pâte de géopolymère pur, et ce quel que soit le tensio-actif utilisé. Nous savons que le composite avec du CTAB incorpore plus d'air, mais dans le cas du composite l'air ne semble pas engendrer une perte supplémentaire. Nous pouvons conclure qu'**avec un taux**



**d'incorporation volumique de 20% en hexadécane, les composites conservent des résistances mécaniques satisfaisantes vis-à-vis de l'application comme matrice d'immobilisation de déchets nucléaires.**

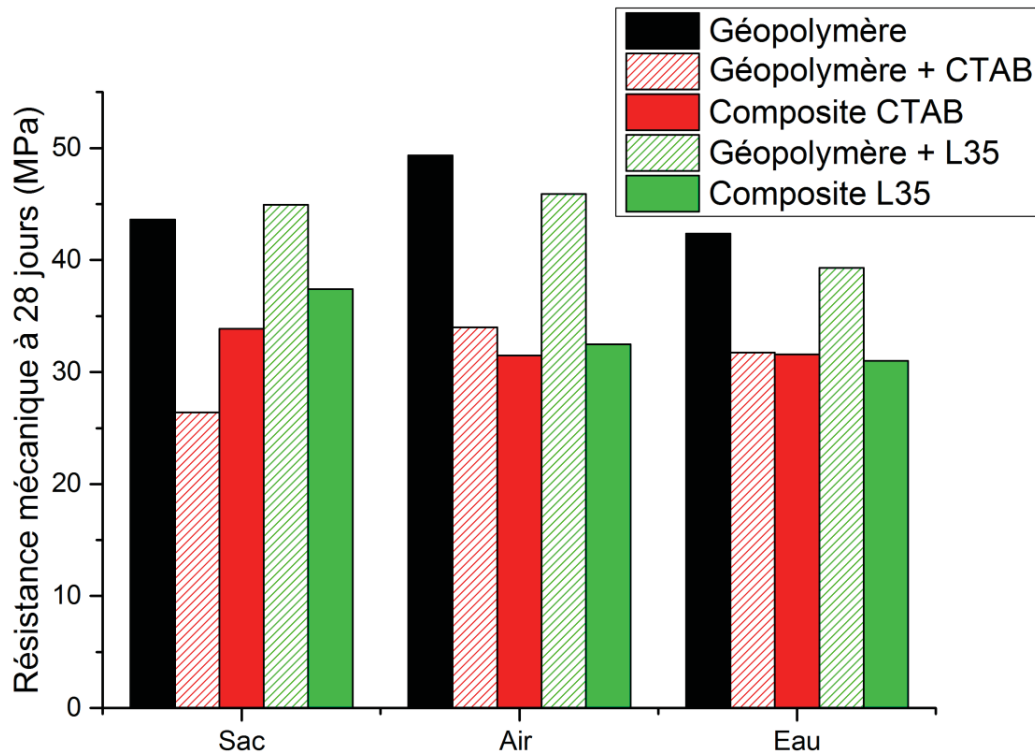


Figure 55 : Résistances mécaniques en compression de géopolymères avec ou sans tensio-actif et des composites hexadécane/géopolymère à 28 jours

## 2. Variations dimensionnelles

La présence de certains déchets au sein des matrices de conditionnement engendre des contraintes fortes dans la matrice et des variations dimensionnelles importantes pouvant, à terme, compromettre l'intégrité du colis (Lafond, 2013, Benard, 2006). Les variations dimensionnelles des composites et géopolymère avec tensio-actif ont été mesurées pour chaque mode de conditionnement (Figure 56).

Sous sac, sans échange avec l'environnement, tous les échantillons montrent de variations dimensionnelles faibles ( $<500 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$ ) ce qui est en accord avec les conclusions des chapitres précédent selon lesquelles la matrice n'interagit pas avec l'hexadécane.

Sous eau, un gonflement plus important est observé durant les premiers jours pour les composites comme pour les géopolymères avec tensio-actif. Ce comportement est associé à une augmentation de la masse de l'éprouvette. Cela peut traduire une différence de concentration causée par le tensio-actif et entraînant la pénétration d'eau dans le géopolymère. Nous pouvons cependant noter que ce gonflement n'entraîne pas de fracturation ou de perte des propriétés mécaniques comme nous avons pu le voir précédemment.

Sous air, un retrait non stabilisé à l'échéance de 35 jours causé par l'évaporation de la solution interstitielle est observé pour les composites comme pour le géopolymère pur. Ce retrait est important mais n'est pas associé à des fracturations.

Nous pouvons noter que quel que soit le mode de conditionnement, les variations dimensionnelles des éprouvettes contenant uniquement du tensio-actif sont similaires à celles des composites mais quantitativement inférieures. Ceci peut être expliqué par la présence d'un nombre plus important de bulles d'air dans les géopolymères avec tensio-actif. Ces dernières permettant la relaxation des contraintes comme cela peut être observé dans les bétons utilisant des entraîneurs d'air comme adjuvant.

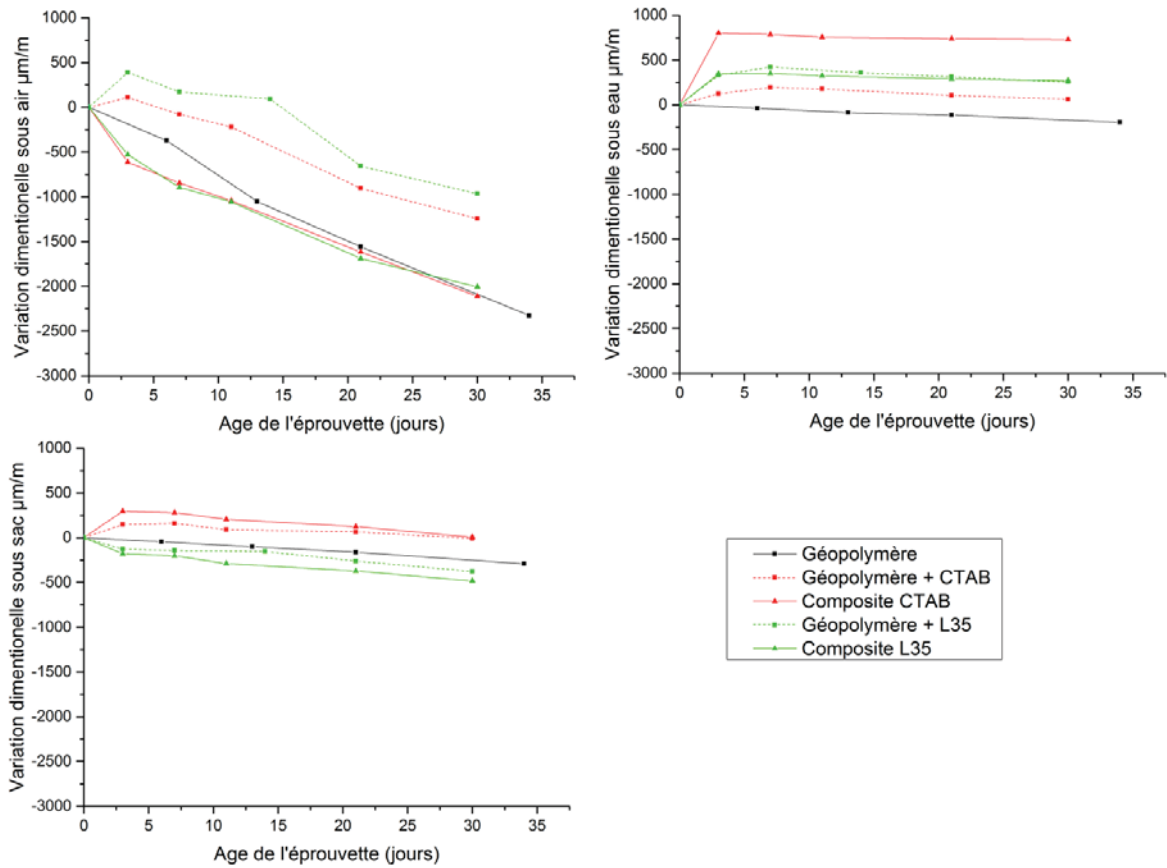


Figure 56 : Variation dimensionnelles de géopolymères avec ou sans tensio-actif et des composites hexadécane/géopolymère

### 3. Lixiviation sous eau des composites

Le comportement des composites en lixiviation a été étudié en condition statique dans de l'eau distillée sur des éprouvettes 4x4x16 cm. Pour cela, une cellule de mesure a été spécialement développée. Une cuve, que l'on peut vidanger à l'aide de deux robinets, est reliée à une burette graduée de 5 mL se trouvant à la verticale de l'éprouvette (schémas et photographie Figure 57). Durant l'expérience, la burette est reliée à la cuve contenant l'éprouvette permettant à l'huile, insoluble, de s'accumuler dans la burette. L'eau contenue dans la cuve est vidangée et renouvelée à chaque mesure et la quantité de matière organique contenue dans l'eau est mesurée par Carbone Organique Total (COT).

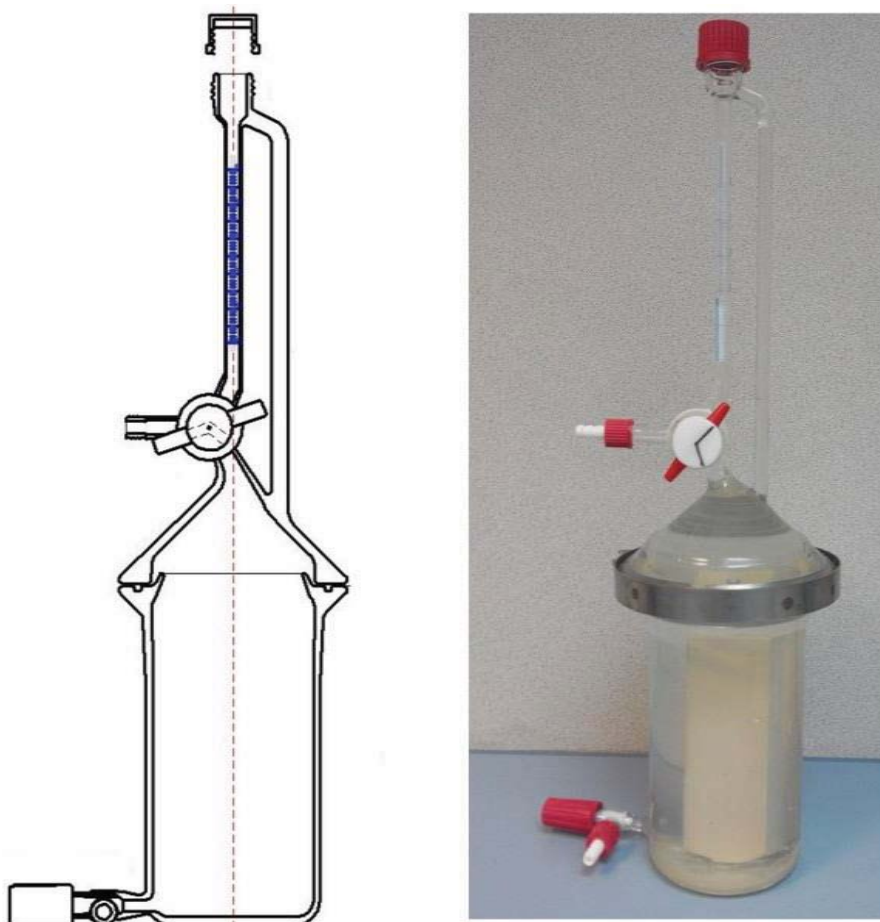


Figure 57 : Schéma et photographie du montage utilisé pour les mesures de lixiviation sur les éprouvettes 4x4x16 de composites hexadécane/géopolymère

Lors des mesures sur les composites, la présence d'huile dans la burette n'a jamais été constatée. Les résultats de COT sur l'eau vidangée en mg de carbone sont divisés par la masse de carbone présent dans l'ensemble de l'échantillon<sup>m</sup>. Les pourcentages de carbones lixiviés cumulés ainsi obtenus sont présentés sur la Figure 58.

Pour les composites utilisant le CTAB les mesures de COT sont reproductibles et le pourcentage d'huile lixivié cumulé suit une évolution linéaire en fonction de la racine carrée du temps. Ceci indique un régime diffusif en accord avec le modèle de diffusion d'un réseau poreux infini donnant (René, 2009) :

<sup>m</sup> Déterminée à partir de la formulation du composite et de la masse exacte de l'éprouvette (7.53% de la masse de l'éprouvette avec nos formulations à 20%v en hexadécane)

$$J = c_0 \frac{\sqrt{D_a}}{\sqrt{\pi t}} \quad \text{Équation 23}$$

Avec  $J$  le flux de matière lixivié,  $c_0$  la concentration en espèce lixiviable dans le milieu poral,  $t$  le temps et  $D_a$  le coefficient de diffusion apparent tel que :

$$D_a = \frac{D\delta\varepsilon}{\tau^2} \quad \text{Équation 24}$$

Avec  $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce en milieu homogène,  $\delta$  la « constrictivité » du réseau,  $\varepsilon$  le pourcentage de porosité accessible et  $\tau$  la tortuosité du réseau. Ce type de lixiviation du liquide organique est en accord avec les conclusions du chapitre IV, à savoir qu'il est nécessaire pour le liquide organique de traverser le géopolymère pour s'échapper de la matrice.

Si les différentes constantes ne sont pas connues pour le géopolymère, il nous est possible qualitativement d'estimer l'évolution des constantes de diffusion en fonction de la formulation de la matrice géopolymère. Ainsi, une diminution de la taille des pores et donc du coefficient de diffusion apparent en remplaçant le sodium par du potassium, en diminuant le rapport  $H_2O/Na_2O$  ou encore en augmentant le rapport  $Si/Al$  dans la formulation de la matrice géopolymère (Benavent, 2016).

L'ensemble des carbones organiques présents dans les composites au CTAB appartiennent à des chaînes de 16 carbones, nous pouvons donc calculer la quantité de molécules lixiviée en 36 jours par unité de surface, soit  $4.6 \text{ mmol.m}^{-2}$  avec un flux de lixiviation égal à  $0.77 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1/2}$ . Nous pouvons aussi noter que cette valeur est faible, et plus de trois ordres de grandeur inférieure à celles des flux de lixiviation du sodium contenu dans les mésopores du géopolymère (Cantarel et al., 2015) ( $Na^+ = 1.27 \text{ mol m}^{-2}.\text{j}^{-1/2}$ )<sup>n</sup> alors que les concentrations potentiellement lixiviables sont proches. La solution poral du géopolymère possède une concentration en sodium (Benavent, 2016) d'environ  $700 \text{ mmol.L}^{-1}$  et 1 litre de composite contient  $681 \text{ mmol}$  d'hexadécane et  $26 \text{ mmol}$  de CTAB. La différence de flux entre les ions sodium et les molécules organiques peuvent être expliquée par les résultats du chapitre IV et les caractéristiques du réseau poral discutées par V. Benavent. Nous avons vu que l'hexadécane doit traverser le réseau poral du géopolymère pour s'échapper de la matrice et que ce dernier est identique à celui d'un

<sup>n</sup> Ces valeurs ont été obtenues en utilisant un montage avec un milieu de lixiviation légèrement agité afin que la concentration en espèce lixiviée à la surface de l'échantillon ne soit pas trop importante.

géopolymère de même formulation. Hors le réseau poral du géopolymère est composée de pores de tailles très différentes qui rendent difficile l'imbibition du réseau par un liquide organique non volatil. De plus les murs aluminosilicates, polaires et chargés négativement, ne favorisent pas un contact avec l'huile apolaire et nous pouvons prévoir une rétention des tensio-actifs ou des micelles cationiques.

Dans le cas des composites avec le L35, les mesures ne sont pas reproductibles. En effet sur un même prélèvement d'eau, soit une quantité importante de carbone est mesurée, soit une quantité nulle ou négligeable. Il semble donc que les molécules organiques ne sont pas dispersées de manière homogène dans le lixiviat. Le comportement des copolymères PEO-PPO-PEO comme le L35 est complexe en phase aqueuse. Ces derniers peuvent s'arranger selon différentes structures (Kozlov et al., 2000, Svensson et al., 2000, Alexandridis et al., 1998), pour certaines de taille importante. Comme les concentrations mesurées en COT sont faibles, il est possible que le manque de reproductibilité des mesures soit dû à la formation de telles structures, certaines étant peu dispersables dans l'eau et formant des floes (Kaizu & Alexandridis, 2016).

Dans tous les cas, même en considérant les valeurs maximales mesurées pour le L35, **le pourcentage total de matière organique lixiviée en un mois est inférieur à 1% sur une éprouvette 4x4x16.**

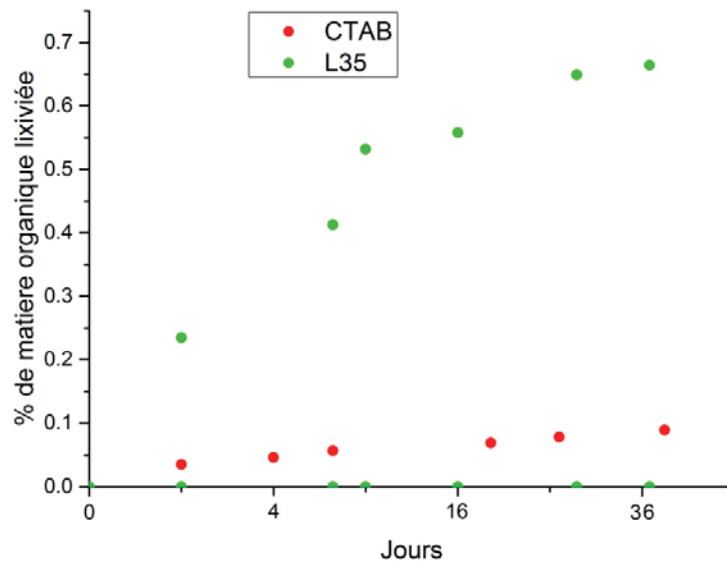


Figure 58 : Pourcentage cumulé de matière organique lixiviée par une éprouvette 4x4x16 de composite hexadécane/géopolymère du temps en jours. Dans le cas du L35, les valeurs minimales et maximales de chaque mesure sont présentées. Une échelle variant linéairement avec la racine carrée du temps est utilisée.

#### 4. Validation des performances du procédé d'immobilisation avec un déchet simulé

Afin de valider les résultats obtenus dans cette thèse sur le composite modèle hexadécane/géopolymère avec des tensio-actifs, nous avons synthétisé et mesuré les performances de composites obtenus avec un déchet simulé. Le déchet choisi ici est une huile de moteur (TOTAL QUARTZ® 5W30) ayant été utilisée un an dans un moteur à essence. La formulation utilisée ( $1\text{Al}_2\text{O}_3$  ;  $3.8\text{SiO}_2$  ;  $1\text{Na}_2\text{O}$  ;  $13\text{H}_2\text{O}$ ) est proche de celle mise en œuvre dans cette thèse ( $1\text{Al}_2\text{O}_3$  ;  $3.6\text{SiO}_2$  ;  $1\text{Na}_2\text{O}$  ;  $12\text{H}_2\text{O}$ ). Cette formulation a été choisie car elle est déjà validée dans d'une autre application nucléaire (Rooses et al., 2013). Lors de la synthèse, aucun ressuage de l'huile n'a été observé, ainsi les composites ont été synthétisés sans ajout de tensio-actifs. Les synthèses ont été effectuées avec 0, 7, 14 et 20 % volumique d'huile déchet. La viscosité des pâtes (Viscosimètre LamyRheology RM 100), leurs temps de prise Vicat<sup>o</sup> et les résistances mécaniques des composites ont été mesurés. Les valeurs obtenues lors de ces mesures sont résumées dans le Tableau 12.

<sup>o</sup> Mesure de temps de prise sous eau par mesure de la profondeur de pénétration d'une aiguille normalisée.

Tableau 12 : viscosité de la pâte, temps de prise et résistances mécaniques à 30 jours de composites déchet simulé/géopolymère à différentes fractions volumiques d'huile

Fraction volumique d'huile (%)	0	7.0	14.0	20.0
Viscosité (Pa.s) à 60s <sup>-1</sup>	0.2	1.0	1.3	1.9
Temps de prise Vicat début/fin (h)	9.0/11.0	9.5/11.5	10.0/12.1	10.6/13.4
Résistance mécanique en compression (MPa)	32	31	28	22

La viscosité des pâtes de composite augmente avec la fraction volumique d'huile. Ceci est cohérent qualitativement avec les mesures rhéologiques effectuées au chapitre III sur les pâtes de composites hexadécane/géopolymère. Cependant les résultats sont sans commune mesure quantitativement<sup>p</sup>. En se basant sur les études rhéologiques du Chapitre III, nous pouvons supposer que le déchet simulé contient des tensio-actifs (permettant l'obtention d'un composite sans ressuage), mais en quantité moins importante ou possédant une affinité plus faible avec les particules d'aluminosilicates présentes dans la pâte.

Nous pouvons aussi observer une légère augmentation du temps de prise Vicat avec la fraction volumique en huile. Or nous avons pu conclure au chapitre III que dans le cas de l'utilisation d'une huile inerte comme l'hexadécane, la cinétique de structuration du réseau géopolymérique n'était pas modifiée. Ainsi l'hypothèse la plus vraisemblable est que le déchet modèle contient des huiles acides, diminuant le pH de la solution d'activation et donc la vitesse de prise du composite.

Les résistances mécaniques en compression diminuent avec le taux d'incorporation de déchet, comme pour les composites modèles. Les valeurs sont ici plus faibles que pour le système modèle. Cependant cette différence peut être imputée à la différence de formulation de la matrice, celle des composites modèles contenant moins d'eau et un rapport Si/Al optimal.

Comme pour les composites hexadécane/géopolymère, un test de lixiviation sous eau a été effectué. Celui-ci a été effectué à pH constant et sous agitation. Les résultats obtenus par COT du lixiviat sont présentés sur la Figure 59. Deux régimes sont clairement

<sup>p</sup> Pour rappel : La viscosité des pâtes des composite hexadécane/géopolymère à 20% volumique avec tensio-actif est entre 100 et 1000 fois plus importante que la viscosité de la pâte de géopolymère de même formulation.



identifiables. Au cours des premiers jours un départ de l'huile est observé jusqu'à atteindre 0.2% de l'huile contenue dans le composite avec un flux égal à  $33 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1/2}$ . Suite à ce départ, la quantité de molécules organiques lixiviées devient négligeable.

Ce comportement suggère que le déchet simulé contient une faible proportion de molécules hydrosolubles ou de liquide organique en surface.

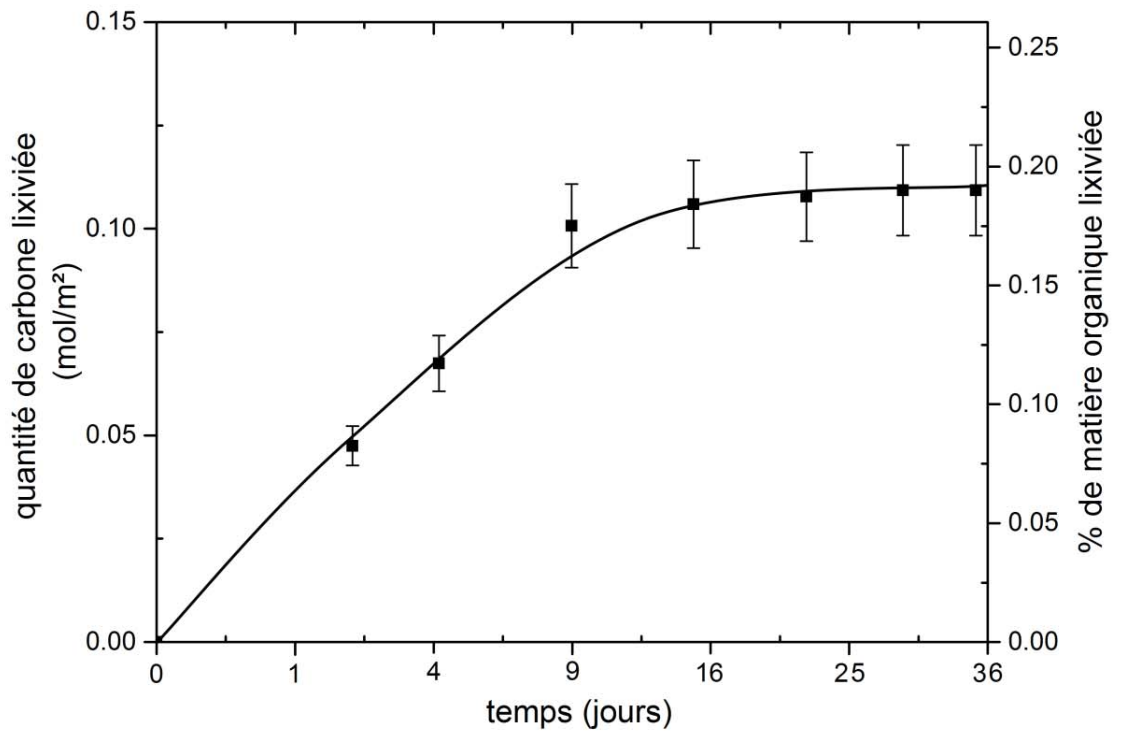


Figure 59 : Pourcentage cumulé de matière organique lixivié par une éprouvette 4x4x16 de composite hexadécane/géopolymère du temps en jours Une échelle variant linéairement avec la racine carrée du temps est utilisée.

Les performances des composites avec l'huile de moteur sont similaires à celles obtenues avec le composite modèle. Il semble donc que **les résultats obtenus avec le composite modèle de cette thèse soient transposables aux autres liquides organiques.**

## II. Domaine de fonctionnement

Dans cette dernière partie, nous envisageons l'impact de divers paramètres spécifiques au déchet, en particulier la viscosité du liquide organique, et aux choix de formulation sur le procédé. Ainsi nous donnons les bases d'un domaine de fonctionnement à partir des différents résultats de ces travaux et de tests effectués en parallèle de cette thèse. Ayant conclu dans les chapitres précédents que la structure chimique de la matrice n'est pas modifiée par le liquide organique, les ajustements des rapports Si/Al ou H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O n'auront *a priori* que les conséquences déjà connues pour le géopolymère et présentées au chapitre I. Nous traiterons donc le cas de l'ajout de sable et du pourcentage volumique de déchet incorporé.

### ***1. Importance de la viscosité du liquide organique lors de son immobilisation***

L'hexadécane utilisé dans cette thèse possède une viscosité de 30 mPa.s. Nous avons vu aux chapitre I et III que l'émulsification dans les conditions turbulentes d'un mélangeur industriel menait à une émulsion peu polydisperse à condition que le rapport entre la viscosité de l'huile et celle de la solution d'activation soit compris entre 0,01 et 2. Les possibilités en accord avec cette règle sont présentées sur la Figure 60 pour des formulations de solution d'activation avec un rapport H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O compris entre 10 et 14 et un rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 3,6. Nous voyons sur cette figure que ces formulations de géopolymère permettront de conditionner directement les huiles dont la viscosité est comprise entre 10<sup>-3</sup> et 2.5 Pa.s. Nous avons aussi vu au chapitre III que la viscosité de la solution d'activation varie sensiblement avec la température, ce qui pourra éventuellement être mis à profit, sous réserve d'une thermo-dépendance appropriée.

Dans le cas de l'émulsification d'une huile de viscosité supérieure à celles définie sur la Figure 60, les travaux de Mabillet *et al.* (Mabillet *et al.*, 1999) ont montré que l'émulsification restait possible. Cependant une polydispersité plus importante dans le composite doit être anticipée, entraînant une modification des propriétés du matériau.

Nous pouvons de plus noter qu'une fois l'émulsification effectuée, la viscosité du liquide organique ne sera que peu importante pour la suite du procédé. En effet, la viscosité

de la phase dispersée ne joue qu'un faible rôle sur la viscosité apparente d'une émulsion non concentrée (Derkach, 2009).

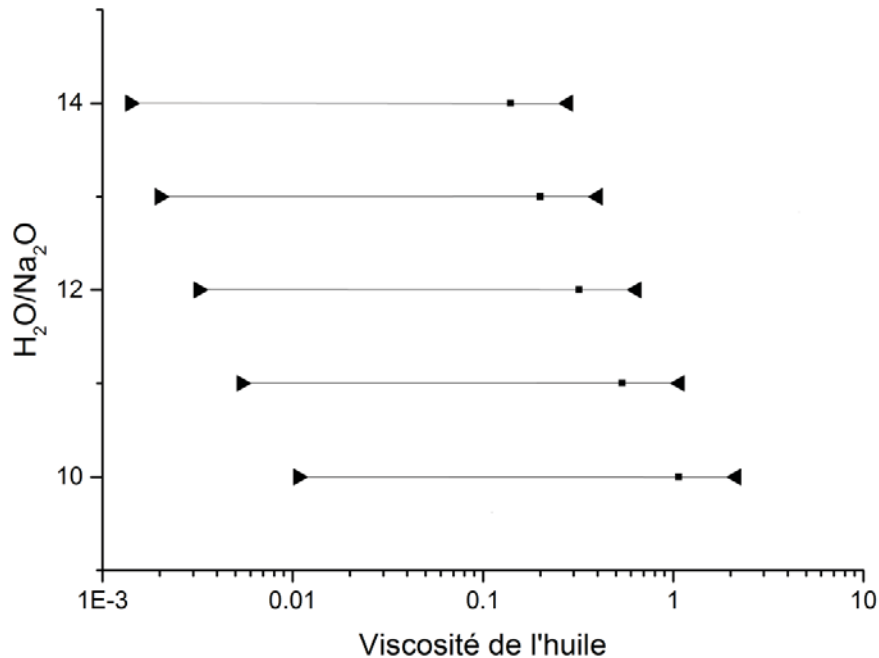


Figure 60 : Illustration des limites théoriques pour des formulations de solution d'activation avec différents rapports  $H_2O/Na_2O$  en fonction de la viscosité de l'huile que l'on souhaite conditionner. (■ viscosité de la solution d'activation, ▶ viscosité minimum de l'huile, ◀ viscosité maximum de l'huile)

## 2. Ajout de sable

Lors du conditionnement de certains déchets dans des matrices cimentaires, du sable peut être ajouté à la formulation. Cet ajout a pour but de limiter par dilution l'échauffement dû aux réactions chimiques ayant lieu durant la prise ou les variations dimensionnelles du matériau et permet, si le sable est judicieusement choisi, d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau (Kuenzel et al., 2014). Cependant, dans le cas du conditionnement d'huile, des premiers essais ont montré que l'ajout de sable peut aussi entraîner une lixiviation importante du liquide organique sous eau lorsque la fraction volumique en huile est importante ( $\geq 40\%v$ )<sup>9</sup>. De plus, comme le montrent les résultats de calorimétrie de

<sup>9</sup> Avec 40%v en liquide organique et environ 30%v en sable, plus de 10% du liquide organique était extrait d'une éprouvette 4x4x4 cm en trois jours.

Langavant présentés sur la Figure 61, le liquide organique joue aussi le rôle de volume non réactif et réduit l'échauffement lors de la prise. Ainsi, pour diminuer la thermique de la prise, d'autres approches telle que l'augmentation du ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ou l'utilisation d'un métakaolin moins réactif serait à privilégier.

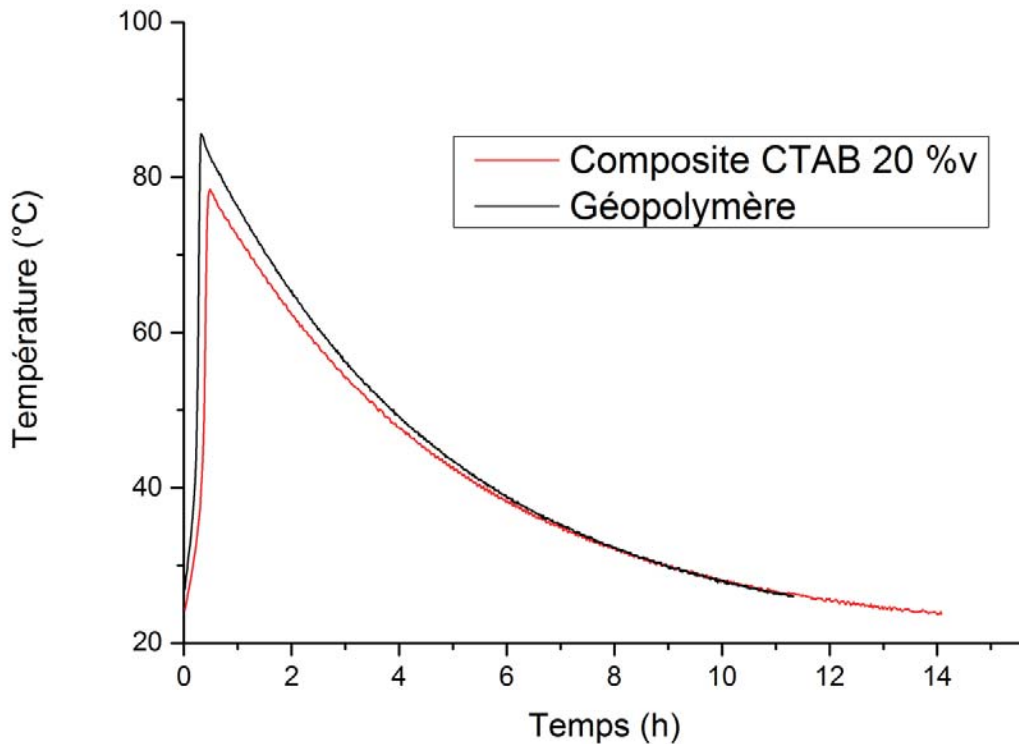


Figure 61 : Echauffement durant la prise d'un composite hexadécane/géopolymère à 20% volumique avec du CTAB et d'une pâte de géopolymère de même formulation par calorimétrie de Langavant.

### 3. Pourcentage volumique en huile

Le pourcentage volumique d'huile incorporable dans le composite est une donnée intéressante d'un point de vue industriel car il détermine le volume de déchet final à stocker. Nous avons montré dans cette thèse que lorsque ce paramètre est fixé à 20%v, les propriétés mécaniques et de lixiviation du composite sont satisfaisantes vis-à-vis des normes en vigueur. Pour conserver de bonnes propriétés de confinement, on peut *a priori* définir une limite de l'ordre du pourcentage volumique d'empilement compact aléatoire ( $\approx 63\%$ ), limite

à partir de laquelle une inversion de l'émulsion ou la formation d'un réseau percolant de gouttelettes d'huile deviennent probables. Cependant, lorsque les propriétés rhéologiques de la pâte de composite sont prises en compte, ce taux volumique est difficile à atteindre. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre III et dans la partie précédente avec le déchet simulé, la présence du liquide organique et des molécules tensio-actives augmentent la viscosité du mélange. A l'occasion de différents essais avec les formulations de référence, nous avons constaté qu'il était difficile de synthétiser des composites avec plus de 40% volumique en hexadécane. Lors de ces tests, la pâte pouvait devenir trop visqueuse pour être ouvrable et une démixtion de l'émulsion était observée.

Il n'est donc pas simple de définir une limite sur le pourcentage volumique qui soit valable pour n'importe quel système, puisque **cette limite dépend de la viscosité globale du système et des conditions de mélange**. Nous pouvons néanmoins dégager quelques pistes grâce aux études rhéologiques du Chapitre III. Nous avons conclu que la viscosité importante de la pâte en présence de tensio-actif est due à la formation d'unités structurales augmentant artificiellement la fraction volumique effective des agrégats de métakaolin dans la pâte. Ainsi pour diminuer la viscosité et permettre une augmentation du taux d'incorporation volumique d'huile, les options suivantes sont envisageables :

- Diminuer la quantité de tensio-actif
- Augmenter la fraction volumique d'eau
- Utiliser un métakaolin avec une plus faible surface spécifique

En contrepartie, ces modifications peuvent conduire respectivement à :

- un risque d'instabilité de l'émulsion
- une diminution des propriétés mécaniques du composite et augmentation de la taille des mésopores (Benavent, 2016)
- une augmentation du temps de prise

Selon cette logique et à titre d'exemple, un composite hexadécane/géopolymère à 60%v avec du L35 a été synthétisé avec succès en divisant la quantité de tensio-actif par 10 et en augmentant le rapport H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O.<sup>†</sup>

---

<sup>†</sup> Formulation exacte du composite : 1 Na<sub>2</sub>O, 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.6 SiO<sub>2</sub>, 16H<sub>2</sub>O, L35 : 0.96g par litre de géopolymère, hexadécane : 60%v

Ainsi, il serait intéressant de déterminer la quantité minimale de tensioactif nécessaire pour permettre une stabilisation de l'émulsion et ainsi atteindre des taux d'incorporation de liquide organique plus importants. Cela à condition bien sûr que le tensio-actif ne soit pas présent dans le déchet.

### III. Conclusions

La présence de gouttelettes de liquide organique au sein de la matrice géopolymère engendre des résistances mécaniques plus faibles pour le composite que pour un géopolymère pur de même formulation. Cette réduction est de l'ordre de 20% pour des composites chargés à 20%v en hexadécane, ce qui **permet de conserver des propriétés suffisantes pour l'application au conditionnement de déchet nucléaire de très faible ou faible activité**. Les variations dimensionnelles des composites sont similaires à celles d'une pâte de géopolymère pur lors d'un conditionnement sous air ou sous sac. Un gonflement plus important est mesuré lors d'un conditionnement sous eau, cependant ce gonflement n'induit pas de fissuration ou de perte des propriétés mécaniques des éprouvettes.

Les tests de lixiviation sous eau montrent que **seule une faible partie de la matière organique est lixiviée en un mois**. Dans le cas des composites utilisant le CTAB comme tensioactif, un régime diffusif est observé, ce qui confirme la lixiviation du liquide organique nécessite un passage au travers du réseau poral du géopolymère. Les tests réalisés sur un déchet simulé fournissent des résultats similaires à ceux obtenus pour les composites hexadécane/géopolymère ce qui valide le système modèle utilisé durant cette thèse.

Nous avons enfin envisagé certains facteurs devant être pris en considération lors de l'application à un déchet donné. Nous avons mis en lumière que la viscosité du liquide organique pouvait engendrer des défauts d'homogénéité lorsque celle-ci est plus de deux fois plus importante que la viscosité de la solution d'activation.

De plus, l'ajout de sable, s'il peut se révéler bénéfique pour la thermique et les variations dimensionnelles, peut engendrer de faibles performances vis-à-vis de la lixiviation sous eau lorsque le taux volumique en huile est élevé (*i.e.*  $\geq 40\%v$ ).

Enfin, le taux volumique maximal d'huile que l'on peut intégrer à la matrice reste à traiter au cas par cas, en fonction notamment des tensio-actifs présents dans le liquide organique déchet. Il est cependant possible de synthétiser des composites contenant un taux volumique important de liquide organique (*i.e.*  $\geq 60\%v$ ) en utilisant des formulations particulières permettant de diminuer la viscosité de la pâte. Dans cette optique, une augmentation de la quantité d'eau et l'utilisation de métakaolin de granulométrie plus large engendre respectivement des propriétés mécaniques moindres et un temps de prise plus long. Ainsi une autre solution, diminuer la quantité de tensio-actif jusqu'à la juste concentration permettant de stabiliser l'émulsion, est probablement la méthode la plus intéressante en termes de performances.

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était d'étudier la potentialité d'utiliser les géopolymères en tant que matrice de conditionnement directe de liquides organiques radioactifs. Dans le cadre de cette étude, différents aspects ont particulièrement été abordés :

- La synthèse de composite géopolymère/liquide organique par émulsification dans une solution d'activation et ajout de la source aluminosilicatées
- Les mécanismes de stabilisation des émulsions
- La caractérisation des composites
- Les performances des composites vis-à-vis des exigences ANDRA pour un entreposage dans les centres de stockage

La démarche du travail a été d'étudier, tout d'abord, la compatibilité du géopolymère avec différents liquides organiques pouvant être conditionnés. Un système représentatif d'une part importante des liquides organiques sans filière de traitement a ensuite été sélectionné afin de mener des études plus poussées sur la synthèse des composites et sur leurs propriétés.

Pour déterminer les liquides organiques pouvant être conditionnés dans une matrice géopolymère nous avons réalisé différents essais avec des liquides organiques non hydrosolubles. Nous avons conclu que **la nature chimique du liquide organique ne semble pas impacter le procédé de conditionnement**. Une exception à cette règle concerne les huiles acides, diminuant le pH de la solution d'activation et interdisant ainsi la géopolymérisation.

**Dans le cas du conditionnement d'huiles pures, la nécessité d'ajouter un tensio-actif a été observée**, ce dernier permet d'obtenir un composite macroscopiquement



homogène et d'éviter une ségrégation de la phase organique lors de la synthèse. Deux tensio-actifs possédant des HLB élevées, favorables à la formation d'émulsion directe ont été sélectionnés, le CTAB, cationique, et le L35, non ionique.

Nous avons ensuite étudié les émulsions d'hexadécane dans la solution d'activation de géopolymère. Nous avons mesuré la tension interfaciale entre l'hexadécane et la solution d'activation et déterminé que celle-ci est très faible grâce à la formation, en milieu alcalin, de molécules tensio-actives.

Par la suite, une **stabilisation importante des émulsions du fait de la présence combinée de tensio-actifs cationiques ou non ioniques et de particules aluminosilicatées a été observée**. Pour cette stabilisation, les particules aluminosilicatées se placent à l'interface hexadécane/solution d'activation. L'émulsion obtenue partage ainsi certaines propriétés avec les émulsions dites « de Pickering ». La taille des gouttelettes de liquide organique n'est ainsi pas définie par la contrainte mécanique appliquée pour former l'émulsion mais par la taille des particules solide. Nous avons notamment observé ce phénomène en utilisant des formulations de solution d'activation de viscosité différente et en observant dans le composite final des gouttes d'hexadécane de même taille.

L'étape suivante a été l'étude de la géopolymérisation des composites. Nous avons pu déterminer par spectroscopie infrarouge et par rhéologie que **le mécanisme et la cinétique de géopolymérisation des composites est similaire à celle des géopolymères purs**. De plus, nous avons montré que la percolation du réseau d'agrégats de géopolymère était similaire pour les composites bien qu'une dimension fractale légèrement supérieure soit mesurée dans le cas des composites synthétisés en utilisant le CTAB comme tensio-actif.

**Une différence importante des propriétés mécaniques des pâtes de composite a toutefois été notée et attribuée majoritairement à la présence de tensio-actifs**. En effet, le comportement rhéologique de la pâte et son évolution avec le taux volumique de tensio-actif suggère la formation d'unités structurales en présence de tensio-actif. Avec la concentration en tensio-actif utilisée dans cette thèse, la compacité de ces unités structurales est de l'ordre de 0,5. Leur formation au sein de la pâte augmente la fraction volumique apparente des particules dans la suspension, ce qui se traduit par une augmentation importante des modules viscoélastiques de la pâte.

Suite à l'étude de la synthèse des composites hexadécane/géopolymère avec du L35 ou du CTAB comme tensio-actifs, ces derniers ont été caractérisés afin de connaître la répartition de l'hexadécane dans la matrice et de comparer la structure de la matrice inorganique des composites à celle d'un géopolymère pur. La combinaison des observations par analyse d'image MEB et μtomographie X sur les composites a permis d'établir que hexadécane est réparti dans des gouttelettes dont le rayon est majoritairement inférieur à 20 μm. Les empreintes de plus grandes tailles, visibles sur les coupes ou fractures de composites calcinés et présentes en plus grand nombre lorsque le CTAB est utilisé, sont quant à elle des bulles d'air.

Toutes les méthodes de caractérisation de la matrice inorganique effectuées (spectroscopie infrarouge, RMN MAS, spectrométrie d'impédance et porosimétrie) mènent à la conclusion que **la matrice géopolymère des composites est identique à celle d'un géopolymère pur de même formulation du point de vue de la structure chimique, de la cristallographie, de la distribution en taille du réseau mésoporal ou des mécanismes de diffusion ionique dans le matériau.**

Une très légère augmentation de la dimension fractale du réseau poral dans le cadre de l'utilisation du CTAB est la seule exception. Ainsi, **les connaissances acquises sur les géopolymères et leurs structures en fonction de la formulation sont *a priori* extrapolable à la matrice des composites.**

Il a aussi été montré par porosimétrie par intrusion de mercure que si l'accès aux gouttelettes d'hexadécane présentes dans le matériau est possible, il ne peut s'effectuer qu'au travers du réseau mésoporal. Ce dernier étant inchangé lors du conditionnement de l'huile, nous pouvons prévoir une propriété de rétention de l'huile de la part de la matrice géopolymère.

Dans la dernière partie de ces travaux, nous avons étudié les performances des composites vis-à-vis de l'application et ce pour des composite hexadécane/ géopolymère comme pour des géopolymères chargés avec une huile industrielle usagée. D'après ces mesures, la présence de gouttelettes de liquide organique au sein de la matrice géopolymère engendre des résistances mécaniques plus faibles pour les composites que pour un

géopolymère pur de même formulation. Cette réduction des propriétés mécaniques est de l'ordre de 20% pour des composites chargés à 20%v en hexadécane ou en déchet simulé, ce qui **permet de conserver des propriétés suffisantes pour l'application au conditionnement de déchet nucléaire et compatibles aux exigences ANDRA pour le stockage en site de surface.**

Les tests de lixiviation sous eau montrent que **seule une faible partie de la matière organique est lixiviée en un mois.** Dans le cas des composites utilisant le CTAB comme tensioactif, un régime diffusif est observé. Ceci confirme qu'il est nécessaire pour le liquide organique de traverser le réseau poral du géopolymère pour s'échapper de la matrice.

Nous avons enfin envisagé certains facteurs devant être pris en considération lors de l'application à un déchet donné. Nous avons mis en évidence que la viscosité du liquide organique peut induire des défauts d'homogénéité lorsque celle-ci est plus de deux fois plus importante que la viscosité de la solution d'activation. De plus, l'ajout de sable lorsque le taux volumique en huile est élevé peut engendrer de faibles performances du matériau vis-à-vis de la lixiviation sous eau. Enfin, le taux volumique maximal d'huile que l'on peut intégrer à la matrice reste à traiter au cas par cas, en fonction notamment des tensio-actifs présents dans le liquide organique déchet. Il est cependant possible de synthétiser des composites contenant un taux volumique important de liquide organique en utilisant des formulations particulières permettant de diminuer la viscosité de la pâte. Dans cette optique, une augmentation de la quantité d'eau et l'utilisation de métakaolin de granulométrie plus large engendre respectivement des propriétés mécaniques moindres et un temps de prise plus long. Ainsi une autre solution, diminuer la quantité de tensio-actif jusqu'à la juste concentration permettant de stabiliser l'émulsion, est probablement la méthode la plus intéressante en termes de performances.

La composition des liquides organiques anciens étant bien souvent peu connue, la suite de ces travaux dans le domaine du conditionnement de déchets nucléaires serait l'application au déchet réel en milieu actif. Dans le cas où l'ajout de tensio-actif est nécessaire, une étude visant à déterminer la quantité minimale de tensio-actif à ajouter serait importante pour permettre de diminuer la viscosité des pâtes de composite et améliorer leur ouvrabilité. Dans la même optique, une étude rhéologique en fonction de la

structure du tensio-actif pourrait apporter de nouvelles solutions au problème de l'ouvrabilité.

Dans cette thèse, seules des huiles pures non solubles en phase aqueuse ou des huiles de composition inconnues ont été utilisées. Il serait intéressant d'étudier le cas de l'incorporation de liquide organiques partiellement solubles en phase aqueuse, seuls ou en mélange, afin de pouvoir prévoir les propriétés de rétention de la matrice géopolymère.

En dehors du conditionnement de déchets nucléaires, le procédé décrit ici pourrait ouvrir de nouvelles perspectives, notamment afin de synthétiser facilement et à bas coût des composites inorganiques/organique. Ces composites permettraient par exemple d'obtenir des mousses de géopolymères de porosité régulière.

Contrairement au cas étudié dans cette thèse, ces applications peuvent nécessiter un taux d'incorporation volumique très élevé. Quelques pistes permettant d'augmenter le taux volumique ont été données dans le dernier chapitre de ces travaux, cependant les phénomènes entraînant une démixtion de l'émulsion à haut taux volumique (>40%v en phase dispersée) restent à déterminer.

---

# RÉFÉRENCES

Akkal R, Cohaut N, Khodja M, Ahmed-Zaid T, Bergaya F, 2013. Rheo-SAXS investigation of organoclay water in oil emulsions. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **436**, 751-62.

Alexandridis P, Olsson U, Lindman B, 1998. A Record Nine Different Phases (Four Cubic, Two Hexagonal, and One Lamellar Lyotropic Liquid Crystalline and Two Micellar Solutions) in a Ternary Isothermal System of an Amphiphilic Block Copolymer and Selective Solvents (Water and Oil). *Langmuir* **14**, 2627-38.

Arditty S, 2004. *Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales*: Bordeaux.

Autef A, Joussein E, Gasgnier G, Rossignol S, 2013. Role of the silica source on the geopolymerization rate: A thermal analysis study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **366**, 13-21.

Aveyard R, Clint JH, Nees D, Paunov V, 1999. Size-dependent lens angles for small oil lenses on water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **146**, 95-111.

Babushkin VI, Matveev GM, Mchedlov-PetrosiãN OP, 1985. *Thermodynamics of silicates*. Springer-Verlag.

Bancroft WD, 1912. The Theory of Emulsification, V. *The Journal of Physical Chemistry* **17**, 501-19.

Barbosa VFF, Mackenzie KJD, Thaumaturgo C, 2000. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials* **2**, 309-17.

Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP, 1951. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society* **73**, 373-80.

Beaucage G, 1996. Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension. *Journal of Applied Crystallography* **29**, 134-46.

Bell JL, Kriven WM, 2004. Nanoporosity in Aluminosilicate, Geopolymeric Cements. *Microscopy and Microanalysis* **10**, 590-1.

Benard P, 2006. *Etude de l'action des phosphates pr'esents dans l'eau de gachage sur*

*l'hydratation d'un ciment Portland.*

Benavent V, 2016. *Caractérisation de la porosité des géopolymères: Evolution temporelle et étude de l'eau confinée.*

Binks BP, Lumsdon SO, 2000. Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**, 2959-67.

Boher C, 2012. *Etude expérimentale et modélisation de la diffusion gazeuse à travers des milieux poreux partiellement saturés en eau. Application aux verres Vycor, géopolymères et pâte de ciment CEM V.*

Bourlon A, 2010. *Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers: pierre et marie curie.*

Bournival G, Du Z, Ata S, Jameson GJ, 2014. Foaming and gas dispersion properties of non-ionic surfactants in the presence of an inorganic electrolyte. *Chemical Engineering Science* **116**, 536-46.

Cantarel V, Nouaille F, Rooses A, Lambertin D, Poulesquen A, Frizon F, 2015. Solidification/stabilisation of liquid oil waste in metakaolin-based geopolymer. *Journal of Nuclear Materials* **464**, 16-9.

Castro S, Miranda C, Toledo P, Laskowski JS, 2013. Effect of frothers on bubble coalescence and foaming in electrolyte solutions and seawater. *International Journal of Mineral Processing* **124**, 8-14.

Christensen BJ, Coverdale RT, Olson RA, *et al.*, 1994. Impedance spectroscopy of hydrating cement-based materials - measurement, interpretation, and application. *Journal of the American Ceramic Society* **77**, 2789-804.

Chupin F, 2015. *Caractérisation de l'effet des irradiations sur les géopolymères.*

Colomban P, Novak A, 1988. Horizons in Hydrogen Bond Research Proton transfer and superionic conductivity in solids and gels. *Journal of Molecular Structure* **177**, 277-308.

Cui Y, Threlfall M, Van Duijneveldt JS, 2011. Optimizing organoclay stabilized Pickering emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **356**, 665-71.

Davidovits J, 1991. Geopolymers. *Journal of thermal analysis* **37**, 1633-56.

Davies JT, Rideal EK, 1961. *Interfacial Phenomena.* Academic Press.

De Roy A, 1990. *Synthèse et caractérisation de composés de type hydrotalcite: mesure de la conductivité ionique:* Université Blaise Pascal.

De Vries AJ, 1958. Foam stability: Part IV. Kinetics and activation energy of film rupture.

- Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **77**, 383-99.
- Derkach SR, 2009. Rheology of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* **151**, 1-23.
- Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis JL, Lukey GC, Palomo A, Deventer JSJ, 2007. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science* **42**, 2917-33.
- Duxson P, Lukey GC, Van Deventer JSJ, 2006. Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 5541-55.
- Duxson P, Provis JL, Lukey GC, Mallicoat SW, Kriven WM, Van Deventer JSJ, 2005. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **269**, 47-58.
- Elemans PHM, Janssen JMH, Meijer HEH, 1990. The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems: The breaking thread method. *Journal of Rheology* **34**, 1311-25.
- Favier A, Habert G, D'espinoze De Lacaillerie JB, Roussel N, 2013. Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes. *Cement and Concrete Research* **48**, 9-16.
- Fernández-Jiménez A, Palomo A, Criado M, 2005. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete Research* **35**, 1204-9.
- Finkle P, Draper HD, Hildebrand JH, 1923. The theory of emulsification 1. *Journal of the American Chemical Society* **45**, 2780-8.
- Ganley WJ, Van Duijneveldt JS, 2015. Controlling Clusters of Colloidal Platelets: Effects of Edge and Face Surface Chemistries on the Behavior of Montmorillonite Suspensions. *Langmuir* **31**, 4377-85.
- Gatos KG, Alcazar JGM, Psarras GC, Thomann R, Karger-Kocsis J, 2007. Polyurethane latex/water dispersible boehmite alumina nanocomposites: Thermal, mechanical and dielectrical properties. *Composites Science and Technology* **67**, 157-67.
- Gharzouni A, Joussein E, Samet B, *et al.*, 2015. The effect of an activation solution with siliceous species on the chemical reactivity and mechanical properties of geopolymers. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **73**, 250-9.
- Ghiringhelli E, Roux D, Bleses D, Galliard H, Caton F, 2012. Optimal fourier rheometry. *Rheologica Acta* **51**, 413-20.
- Gibbs JW, 1928. The Collected Works of J.W. Gibbs. *Longman, Green and Co., London I*, 119.

Glad BE, Kriven WM, 2015. Highly Porous Geopolymers Through Templating and Surface Interactions. *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 2052-9.

Grace HP, 1982. Dispersion phenomena in high-viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chemical Engineering Communications* **14**, 225-77.

Griffin WC, 1949. Classification of surface-active agents by "HLB" *J. Soc. Cosmetic Chem.* **1**, 311.

Hanley HJM, Muzny CD, Butler BD, 1997. Surfactant adsorption on a clay mineral: Application of radiation scattering. *Langmuir* **13**, 5276-82.

Heerschap S, Marafino JN, Mckenna K, Caran KL, Feitosa K, 2015. Foams stabilized by tricationic amphiphilic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **487**, 190-7.

Iaea, 1992. Treatment and conditioning of radioactive organic liquids, IAEA-TECDOC656. In.

Israelachvili JN, 1992. *Intermolecular and surface forces*. London: Academic Press.

J. Burgess D, Stedman G, 1998. Autocatalytic alkaline hydrolysis of tri-n-butyl phosphate. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 2593-8.

Kabalnov A, Wennerström H, 1996. Macroemulsion Stability: The Oriented Wedge Theory Revisited. *Langmuir* **12**, 276-92.

Kabalnov AS, 1994. Can Micelles Mediate a Mass Transfer between Oil Droplets? *Langmuir* **10**, 680-4.

Kaizu K, Alexandridis P, 2016. Effect of surfactant phase behavior on emulsification. *Journal of Colloid and Interface Science* **466**, 138-49.

Keddam M, Takenouti H, Novoa XR, Andrade C, Alonso C, 1997. Impedance measurements on cement paste. *Cement and Concrete Research* **27**, 1191-201.

Komori Y, Sugahara Y, Kuroda K, 1999. Intercalation of alkylamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as an intermediate. *Applied Clay Science* **15**, 241-52.

Kozlov MY, Melik-Nubarov NS, Batrakova EV, Kabanov AV, 2000. Relationship between Pluronic Block Copolymer Structure, Critical Micellization Concentration and Partitioning Coefficients of Low Molecular Mass Solutes. *Macromolecules* **33**, 3305-13.

Krieger IM, 1972. Rheology of monodisperse latices. *Advances in Colloid and Interface Science* **3**, 111-36.

Krieger IM, Dougherty TJ, 1959. A Mechanism for Non - Newtonian Flow in Suspensions



- of Rigid Spheres. *Transactions of The Society of Rheology* **3**, 137-52.
- Kriven WM, Bell JL, 2008. Effect of Alkali Choice on Geopolymer Properties. *28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 99-104.
- Kuenzel C, Li L, Vandeperre L, Boccaccini AR, Cheeseman CR, 2014. Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers. *Construction and Building Materials* **66**, 442-6.
- Kuroda Y, Ito K, Itabashi K, Kuroda K, 2011. One-Step Exfoliation of Kaolinites and Their Transformation into Nanoscrolls. *Langmuir* **27**, 2028-35.
- Lafond E, 2013. *Etude chimique et dimensionnelle de résines échangeuses d'ions cationiques en milieu cimentaire*.
- Lagaly G, Ziesmer S, 2005. Surface modification of bentonites. III. Sol-gel transitions of Na-montmorillonite in the presence of trimethylammonium-end-capped poly(ethylene oxides). *Clay Minerals* **40**, 523-36.
- Lambertin D, Rooses A, Frizon F, 2014. Procédé pour préparer un matériau composite à partir d'un liquide organique et matériau ainsi obtenu. Patent WO 2014044776 A1. In: Cea, ed.
- Leal-Calderon F, Bibette J, Schmitt V, 2007. Emulsification. In. *Emulsion Science: Basic Principles*. New York, NY: Springer New York, 5-51.
- Lei L, Gao YZ, Jin XD, 2004. Synthesis of high-quality mesoporous MCM-41 templated CTAB in nonaqueous system. *Tenside Surfactants Detergents* **41**, 7-9.
- Lide DR, 2004. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. Taylor & Francis.
- Lifshitz IM, Slyozov VV, 1961. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **19**, 35-50.
- Lizcano M, Gonzalez A, Basu S, Lozano K, Radovic M, 2012. Effects of Water Content and Chemical Composition on Structural Properties of Alkaline Activated Metakaolin-Based Geopolymers. *Journal of the American Ceramic Society* **95**, 2169-77.
- Loewenstein W, 1954. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist* **39**, 92-6.
- Lucassenrenyder.Eh, Vandentempel M, 1963. Stabilization of water in oil emulsion by solid particles. *Journal of Physical Chemistry* **67**, 731-&.
- Ma Y, Chen H, Shi YC, Yuan SL, 2016. Low cost synthesis of mesoporous molecular sieve MCM-41 from wheat straw ash using CTAB as surfactant. *Materials Research Bulletin* **77**, 258-64.

- Mabille C, 2000. *Fragmentation des émulsions dans un écoulement de cisaillement simple*: Bordeaux.
- Mabille C, Leal-Calderon L, Bibette J, Schmitt V, 2003. Monodisperse fragmentation in emulsions: Mechanisms and kinetics. *Europhysics Letters* **61**, 708-14.
- Mabille C, Schmitt V, Gorria P, *et al.*, 1999. Rheological and Shearing Conditions for the Preparation of Monodisperse Emulsions. *Langmuir* **16**, 422-9.
- Maitland CF, Buckley CE, O'connor BH, Butler PD, Hart RD, 2011. Characterization of the pore structure of metakaolin-derived geopolymers by neutron scattering and electron microscopy. *Journal of Applied Crystallography* **44**, 697-707.
- Marmur A, 1998. Line tension effect on contact angles: Axisymmetric and cylindrical systems with rough or heterogeneous solid surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **136**, 81-8.
- Massiot D, Messinger RJ, Cadars S, *et al.*, 2013. Topological, Geometric, and Chemical Order in Materials: Insights from Solid-State NMR. *Accounts of Chemical Research* **46**, 1975-84.
- Mccormick AV, Bell AT, 1989. The Solution Chemistry of Zeolite Precursors. *Catalysis Reviews* **31**, 97-127.
- Medpelli D, Seo JM, Seo DK, 2014. Geopolymer with Hierarchically Meso-/Macroporous Structures from Reactive Emulsion Templating. *Journal of the American Ceramic Society* **97**, 70-3.
- Melar J, Renaudin G, Leroux F, *et al.*, 2015. The Porous Network and its Interface inside Geopolymers as a Function of Alkali Cation and Aging. *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 17619-32.
- Monnier A, Schuth F, Huo Q, *et al.*, 1993. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science* **261**, 1299-303.
- Montgomery DM, Sollars CJ, Perry R, Tarling SE, Barnes P, Henderson E, 1991. Treatment of organic-contaminated industrial-waste using cement-based stabilization solidification. 1. Microstructural analysis of cement-organic interactions. *Waste Management & Research* **9**, 103-11.
- Muthukumar M, 1989. Screening effect on viscoelasticity near the gel point. *Macromolecules* **22**, 4656-8.
- Nan ZD, Xue X, Hou WG, Yan X, Han SH, 2007. Fabrication of MCM-41 mesoporous silica through the self-assembly supermolecule of beta-CD and CTAB. *Journal of Solid State Chemistry* **180**, 780-4.
- Natali Sora I, Pelosato R, Botta D, Dotelli G, 2002. Chemistry and microstructure of

cement pastes admixed with organic liquids. *Journal of the European Ceramic Society* **22**, 1463-73.

Niklasson GA, Berg A, Brantervik K, Hedberg B, Nilsson LO, 1991. Dielectric properties of porous cement mortar - Fractal surface effects. *Solid State Communications* **79**, 93-6.

Ostwald W, 1901Z. *Phys. Chem.* **37**, 385.

Ottaviani MF, Moscatelli A, Desplandier-Giscard D, *et al.*, 2004. Synthesis of Micelle-Templated Silicas from Cetyltrimethylammonium Bromide/1,3,5-Trimethylbenzene Micelles. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 12123-9.

P. Binks B, O. Lumsdon S, 1999. Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1**, 3007-16.

Philippe AM, 2013. *Propriétés sous écoulement des suspensions colloïdales de particules non-sphériques : Cas des argiles naturelles.*: Université de Lorraine.

Pickering SU, 1907. CXCVI.-Emulsions. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **91**, 2001-21.

Pollard SJT, Montgomery DM, Sollars CJ, Perry R, 1991. Organic-compounds in the cement-cased stabilization-solidification of hazardous mixed wastes - mechanistic and process considerations. *Journal of Hazardous Materials* **28**, 313-27.

Poulesquen A, Frizon F, Lambertin D, 2011. Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization. *Journal of Non-Crystalline Solids* **357**, 3565-71.

Provis JL, 2006. *Modelling the formation of geopolymer*: Melbourne.

Provis JL, Hajimohammadi A, White CE, *et al.*, 2013. Nanostructural characterization of geopolymers by advanced beamline techniques. *Cement and Concrete Composites*.

Provis JL, Van Deventer JSJ, 2007. Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling. *Chemical Engineering Science* **62**, 2318-29.

Provis JL, Van Deventer JSJ, 2009. *Geopolymers*. Woodhead.

Provis JL, Walls PA, Van Deventer JSJ, 2008. Geopolymerisation kinetics. 3. Effects of Cs and Sr salts. *Chemical Engineering Science* **63**, 4480-9.

Prud'homme E, Autef A, Essaidi N, *et al.*, 2013. Defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties. *Applied Clay Science* **73**, 26-34.

Quemada D, 1976. Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle. *Rheologica Acta* **16**, 82-94.

Quemada D, 1998. Rheological modelling of complex fluids. I. The concept of effective

- volume fraction revisited. *The European Physical Journal - Applied Physics* **1**, 119-27.
- Ramsden W, 1903. Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and 'Suspensions' (Observations on Surface-Membranes, Bubbles, Emulsions, and Mechanical Coagulation). -- Preliminary Account. *Proceedings of the Royal Society of London* **72**, 156-64.
- Rayleigh JWS, 1878. On the instability of jets. *Proc. London Math. Soc.* **10**.
- Renaudin G, Russias J, Leroux F, Cau-Dit-Coumes C, Frizon F, 2009. Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples-Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses. *Journal of Solid State Chemistry* **182**, 3320-9.
- René M, 2009. *Le traitement des déchets*. Lavoisier.
- Rooses A, Steins P, Dannoux-Papin A, Lambertin D, Poulesquen A, Frizon F, 2013. Encapsulation of Mg–Zr alloy in metakaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science* **73**, 86-92.
- Rouyer J, Poulesquen A, 2015. Evidence of a Fractal Percolating Network During Geopolymerization. *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 1580-7.
- Rowles MR, Hanna JV, Pike KJ, Smith ME, O'connor BH, 2007. <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>1</sup>H and <sup>23</sup>Na MAS NMR Study of the Bonding Character in Aluminosilicate Inorganic Polymers. *Applied Magnetic Resonance* **32**, 663-89.
- Rowlinson JS, Widom B, 1984. *Molecular Theory of Capillarity*.
- Rumscheidt FD, Mason SG, 1962. Break-up of stationary liquid threads. *Journal of Colloid Science* **17**, 260-9.
- Salonen A, In M, Emile J, Saint-Jalmes A, 2010. Solutions of surfactant oligomers: a model system for tuning foam stability by the surfactant structure. *Soft Matter* **6**, 2271-81.
- Schmidt PW, 1991. Small-angle scattering studies of disordered, porous and fractal systems. *Journal of Applied Crystallography* **24**, 414-35.
- Schmitt V, Destribats M, Backov R, 2014. Colloidal particles as liquid dispersion stabilizer: Pickering emulsions and materials thereof. *Comptes Rendus Physique* **15**, 761-74.
- Schönhals A, Goering H, Costa FR, Wagenknecht U, Heinrich G, 2009. Dielectric Properties of Nanocomposites Based on Polyethylene and Layered Double Hydroxide. *Macromolecules* **42**, 4165-74.
- Sindhunata, Van Deventer JSJ, Lukey GC, Xu H, 2006. Effect of Curing Temperature and Silicate Concentration on Fly-Ash-Based Geopolymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **45**, 3559-68.

- Steins P, 2014. *Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères*: Limoges.
- Steins P, Poulesquen A, Diat O, Frizon F, 2012. Structural Evolution during Geopolymerization from an Early Age to Consolidated Material. *Langmuir* **28**, 8502-10.
- Steins P, Poulesquen A, Frizon F, *et al.*, 2014. Effect of aging and alkali activator on the porous structure of a geopolymer. *Journal of Applied Crystallography* **47**, 316-24.
- Sun H, Zhang J, Li L, Xu J, Sun D, 2013. Surface modification of natural Na-montmorillonite in alkane solvents using a quaternary ammonium surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **426**, 26-32.
- Svensson B, Olsson U, Alexandridis P, 2000. Self-Assembly of Block Copolymers in Selective Solvents: Influence of Relative Block Size on Phase Behavior. *Langmuir* **16**, 6839-46.
- Tanford C, 1976. The hydrophobic effect. *Wiley*.
- Taylor P, 1995. Ostwald ripening in emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **99**, 175-85.
- Tomotika S, 1935. On the Instability of a Cylindrical Thread of a Viscous Liquid Surrounded by Another Viscous Fluid. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **150**, 322-37.
- Torres LG, Iturbe R, Snowden MJ, Chowdhry BZ, Leharne SA, 2007. Preparation of o/w emulsions stabilized by solid particles and their characterization by oscillatory rheology. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **302**, 439-48.
- Trussell S, Spence RD, 1994. A Review of Solidification Stabilization Interferences. *Waste Management* **14**, 507-19.
- Weissenborn PK, Pugh RJ, 1996. Surface Tension of Aqueous Solutions of Electrolytes: Relationship with Ion Hydration, Oxygen Solubility, and Bubble Coalescence. *Journal of Colloid and Interface Science* **184**, 550-63.
- Wiklund HS, Uesaka T, 2013. Microfluidics of imbibition in random porous media. *Physical Review E* **87**, 023006.
- Wiley RM, 1954. Limited coalescence of oil droplets in coarse oil-in-water emulsions. *Journal of Colloid Science* **9**, 427-37.
- Wu D, Xu F, Sun B, Fu R, He H, Matyjaszewski K, 2012. Design and Preparation of Porous Polymers. *Chem Rev* **112**, 3959-4015.
- Wu DM, Hornof V, 1999. Dynamic interfacial tension in hexadecane water systems containing ready-made and in-situ-formed surfactants. *Chemical Engineering*

*Communications* **172**, 85-106.

Xie J, Kayali O, 2014. Effect of initial water content and curing moisture conditions on the development of fly ash-based geopolymers in heat and ambient temperature. *Construction and Building Materials* **67**, 20-8.

Yang H, Kang W, Yu Y, *et al.*, 2015. Effects of surfactants on rheological properties of a dispersed viscoelastic microsphere. *Journal of Applied Polymer Science* **132**.

Zhang HF, Cooper AI, 2005. Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials. *Soft Matter* **1**, 107-13.

Zhang S, Lan Q, Liu Q, Xu J, Sun D, 2008. Aqueous foams stabilized by Laponite and CTAB. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **317**, 406-13.

Zhang Z, Provis JL, Wang H, Bullen F, Reid A, 2013. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. *Thermochimica Acta* **565**, 163-71.

# ANNEXES

## Annexe 1 : Techniques de caractérisation.

### *ATG*

Les thermogrammes ont été acquis sur un appareil Netzsch STA 409 en mode ATG/DSC. Le programme de température comporte trois segments : une isotherme de 5 min à 30 °C, une montée de 10 K/min entre 30 et 1000 °C et une isotherme de 5 min à 1000 °C. Le four est sous balayage d'azote. Les creusets sont en alumine. Les analyses TG ont été effectuées sur des échantillons préalablement broyés.

### *DRX*

Les diffractogrammes ont été acquis à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO MPD doté d'une anticathode en cuivre ( $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ ). L'acquisition est réalisée sur une plage allant de  $2\theta = 5^\circ$  à  $2\theta = 70^\circ$  avec des pas de  $0,017^\circ$  et un temps de mesure équivalent à 50 s par pas. Les analyses par DRX sont réalisées sur des échantillons préalablement broyés sur porte échantillon permettant un remplissage par l'arrière.

### *Granulométrie laser*

La granulométrie laser a été employée pour déterminer la distribution en taille des particules de métakaolin et de kaolin utilisés dans cette thèse.

Les mesures ont été effectuées avec un MasterSizer S (Malvern). Pour cette mesure, les particules ont été mises en suspension dans de l'eau milliQ. La suspension a été sonifiée pour éviter l'agrégation des particules.

### ***Infrarouge à transformée de Fourier***

Les mesures infrarouges ont été effectuées sur un Nicolet iS50 FT-IR (Thermo Scientific) en mode ATR (Réflexion totale atténuée). Un background est effectué avant chaque série de mesure. Pour chaque spectre, 64 acquisitions sont effectuées et moyennées.

Les mesures lors de la prise ont été effectuées sur une même goutte de pâte déposée sur le diamant après le malaxage. Les analyse des composites durcis ont été effectuée sur le composite broyé.

### ***Microscopie électronique à balayage***

Les images MEB sont obtenues avec un appareil FEI Inspect S50 (Bruker). L'échantillon est placé sur un porte-échantillon recouvert d'une bande adhésive de carbone. Il est métallisé afin d'autoriser un plus fort grossissement (jusqu'à 5 000 fois) et analysé sous vide poussé. La résolution est de 3,0 et 10 nm pour une tension de 30 et 3 kV respectivement en mode électrons secondaires et de 4,0 nm pour une tension de 30 kV en mode électrons rétrodiffusés.

### ***Porosimétrie d'adsorption de gaz***

Une partie la porosité des composite a été étudiée par mesure d'isotherme d'adsorption d'azote avec un appareil Micromeritics ASAP 2020. Après lyophilisation ou calcination et lyophilisation, les échantillons sont dégazés à 90 °C pendant 2 h puis à 350 °C pendant 10 h sous un vide secondaire et avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. La distribution en taille de pores est déduite de l'isotherme à la désorption selon la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH). Les échantillons sont analysés sous forme de bloc d'environ 1 cm.



### ***Porosimétrie Mercure***

Un séchage préalable de l'échantillon est nécessaire pour la porosimétrie par intrusion mercure. Le même procédé de séchage que pour l'adsorption d'azote a été choisi.

Un appareil Micromeritics Autopore IV 9500 a été utilisé pour les analyses de porosimétrie par intrusion mercure. La quantité de mercure pénétrée en fonction de la pression appliquée  $P$  permet de déterminer à la fois le volume des pores et la taille des pores. Les diamètres des pores  $d$  ont été calculés au moyen de la loi de Washburn (5) avec un angle de contact  $\theta$  de  $130^\circ$  et une tension de surface  $\gamma$  de  $0,485 \text{ N.m}^{-1}$ . Tout d'abord, un cycle basse pression est effectué pour évacuer les gaz et remplir le support échantillon avec du mercure. Il est suivi d'un cycle d'analyse haute pression, dont la plus haute pression, 414 MPa, permet d'atteindre des diamètres d'accès aux pores de 2-3 nm.

Si le diamètre d'accès au pore est plus petit que la taille effective du pore, alors la distribution en taille de pore calculée peut s'avérer erronée. Cet effet est connu sous le nom « effet bouteille d'encre ».

### ***Résistance mécanique***

Les résistances en compression sont mesurées sur des éprouvettes de mortier  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$  à l'aide d'une presse hydraulique 3R telle que décrite dans la norme EN 196-1. Les éprouvettes subissent d'abord un test de flexion trois points (surface de contact  $4,3 \text{ cm}^2$ , vitesse de montée en charge de  $3 \text{ kN/min}$ ) qui casse les éprouvettes en deux parties. Chaque morceau subit ensuite un test de compression (surface de contact de  $4 \text{ cm}^2$ , vitesse de montée en charge de  $2,4 \text{ kN/s}$ ). Deux mesures de résistance en compression sont réalisées pour chaque échantillon.

### ***RMN MAS***

Les spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  et  $^1\text{H}$  ont été enregistré sur un spectromètre Bruker 300MHz opérant à 7.04T.

Les composites ont été broyé et placé dans des rotors de 4 mm de diamètre tournant à 10 kHz à l'angle magique. Avant les mesures, l'appareil a été calibré en utilisant de l' $\text{AlCl}_3$  comme référence pour les spectres  $^{27}\text{Al}$  et de l'adamantane pour les spectres  $^1\text{H}$ .

### ***Tension interfaciale***

Les mesures de tension interfaciale solution d'activation / hexadécane ont été effectuées en utilisant la méthode de la goutte tournante avec un SDT (spinning drop tensiometer) Krüss.

Les mesures de tension interfaciale hexadécane-solution d'hydroxyde de sodium ont été effectuées en utilisant la méthode de la goutte pendante. La phase dans la goutte est la solution d'activation. Les solutions alcalines pouvant être très concentrées, une aiguille polymérique a été employée.

Les mesures de tension superficielle ont été effectuées avec un tensiomètre à anneau K11, Krüss.

### ***$\mu$ Tomographie***

Les caractérisations des composites par  $\mu$ tomographie X ont été effectuées au centre technologique GE à Limonest sur un CT  $\nu$ |tome|x m de GE Inspection Technologies. Cette technique permet la reconstruction d'un objet en 3D en utilisant une source de rayons X. Le principe repose sur l'émission d'un faisceau de rayon X qui traverse l'objet à analyser monté sur un porte échantillon tournant. Les faisceaux transmis sont reçus par un détecteur CCD bidimensionnel. 720 images sont analysées et permettent la reconstitution tridimensionnelle de l'objet grâce au logiciel VGStudio Max développé par GE inspection.

L'absorption des rayons X par l'échantillon étant dépendante de la densité électronique, le niveau de gris de chaque voxel de la reconstitution est proportionnel à la

densité électronique de l'échantillon dans cette zone. Il est ainsi possible d'observer les gouttelettes liquide organique et les bulles d'air dans les composites.

Le grandissement de l'image est obtenue géométriquement en plaçant l'échantillon proche de la source et loin du détecteur. En utilisant des échantillons cylindriques d'un rayon de 5 mm, la résolution obtenue est de  $7\mu\text{m}$ .

### *Variations dimensionnelles et pondérales*

Les mesures se font sur des séries de trois éprouvettes  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$  de mortier équipées de plots métalliques. Les variations de masse sont suivies à l'aide d'une balance de laboratoire précise au centième de gramme. Les variations de longueur sont mesurées manuellement, à échéances fixes, à l'aide d'un comparateur dont le zéro est défini par une tige métallique de 16,0 cm.

## Annexe II : courbe de rhéologie (Rhéologie couplée SAXS)

Les courbes typiques de rhéologie obtenues durant les expériences de rhéologie couplée SAXS sont présentées sur la figure suivante. Nous pouvons remarquer que les valeurs de viscosité obtenue sont inférieures à celle obtenue pour la solution d'activation au chapitre III ( $\approx 300$  mPa.s). Ceci peut être attribué à la température, non maîtrisée à SOLEIL, ou bien des glissements au parois dans un couette en polycarbonate.

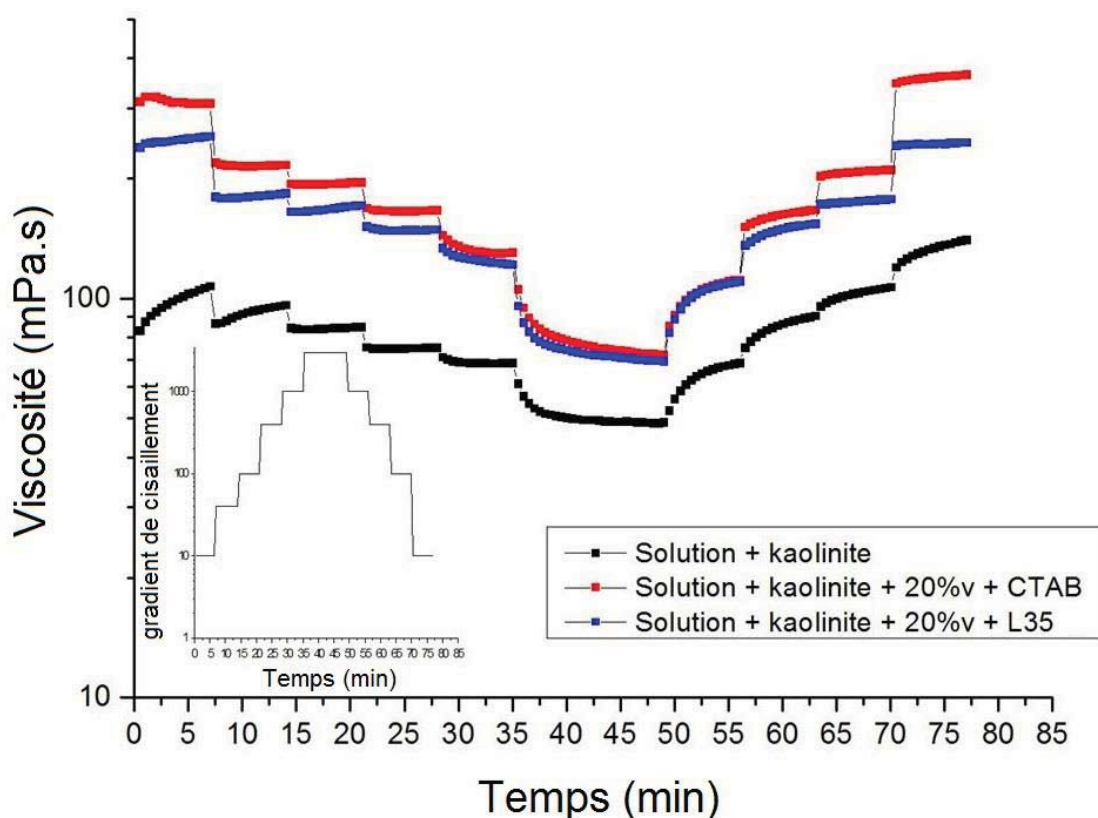


Figure 62 : viscosité mesurée en fonction du temps durant les expériences de rhéologie couplée SAXS en géométrie couette. Inset : gradient de cisaillement appliqué en fonction du temps.

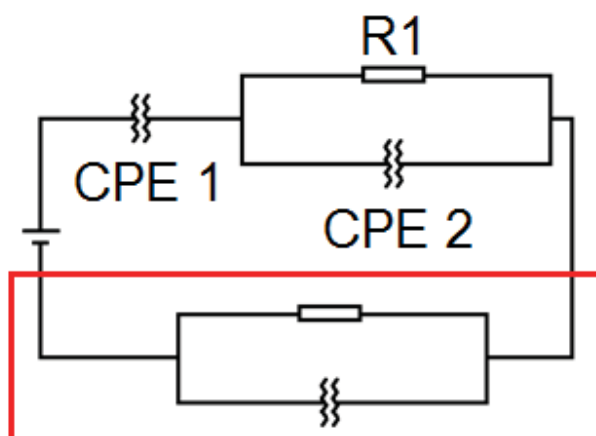
## Annexe III : Affinement des résultats d'impédance

Les résultats d'impédance ont été affinés en utilisant le circuit électrique schématisé sur la figure 16, reproduite ici. La représentation formelle de l'impédance des éléments de phase constante (CPE) utilisée ici est la suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{K\omega^n} e^{\pi/2ni}$$

Avec  $\omega$  étant la pulsation, le cas  $n = -1$  représente une capacité parfaite et le cas  $n = 0$  représente une résistance.

Les résultats obtenus pour les paramètres concernant l'échantillon pour un géopolymère et les composites sont reportés dans les tableaux suivants.



*Figure 63 : Schémas du circuit équivalent utilisé pour le fit les données d'EIS. La partie encadrée en rouge correspond à la partie de circuit représentant la comportant électrique de l'environnement échantillon, dont le fit est réalisé sans échantillon avant les mesures.*

<b>Géopolymère</b>					
<b>Temperature °C</b>	<b>CPE1</b>		<b>CPE2</b>		<b>R (Ω)</b>
	<b>K</b>	<b>n</b>	<b>K</b>	<b>n</b>	
13,3	1,42E-05	-0,465	6,47E-06	-0,707	1420,3
6,9	1,42E-05	-0,465	6,47E-06	-0,707	1420,3
0,6	1,42E-05	-0,465	6,85E-06	-0,704	1742,3
-5,5	1,42E-05	-0,465	7,38E-06	-0,701	2142,6
-11,0	1,42E-05	-0,465	5,40E-06	-0,673	11975,6
-16,3	2,87E-05	-0,447	5,09E-06	-0,616	52273,0
-17,3	3,97E-05	-0,460	5,23E-06	-0,604	64993,7
-13,9	5,04E-05	-0,496	5,04E-06	-0,634	36046,2
-8,7	7,72E-05	-0,556	6,03E-06	-0,666	11213,1
-2,8	7,72E-05	-0,556	7,08E-06	-0,688	2420,4
3,6	7,72E-05	-0,556	6,49E-06	-0,698	1465,3
9,8	7,72E-05	-0,556	5,88E-06	-0,700	1195,7
18,2	7,72E-05	-0,556	5,08E-06	-0,703	938,8
25,4	7,72E-05	-0,556	4,44E-06	-0,706	780,5
33,1	7,72E-05	-0,556	3,70E-06	-0,703	639,1
41,4	7,72E-05	-0,556	3,07E-06	-0,697	524,9
50,6	7,72E-05	-0,556	2,48E-06	-0,691	415,9
60,5	7,72E-05	-0,556	2,03E-06	-0,688	339,5
68,6	7,72E-05	-0,556	1,72E-06	-0,686	291,7
65,9	7,72E-05	-0,556	1,67E-06	-0,685	308,2
55,5	7,72E-05	-0,556	1,75E-06	-0,684	368,1
46,1	7,72E-05	-0,556	1,84E-06	-0,683	441,8
37,4	7,72E-05	-0,556	1,98E-06	-0,684	541,8
29,4	7,72E-05	-0,556	2,13E-06	-0,683	660,5
21,9	7,72E-05	-0,556	2,29E-06	-0,681	807,7
13,4	1,80E-05	-0,552	2,54E-06	-0,680	1029,1

<b>Composite CTAB</b>					
<b>Temperature °C</b>	<b>CPE1</b>		<b>CPE2</b>		<b>R(<math>\Omega</math>)</b>
	<b>K</b>	<b>n</b>	<b>K</b>	<b>n</b>	
13,4	5,46E-05	-0,560	5,48E-07	-0,477	727,3
7,1	5,46E-05	-0,560	1,27E-06	-0,488	790,0
0,7	5,46E-05	-0,560	2,09E-06	-0,518	1001,8
-5,3	5,46E-05	-0,560	3,28E-06	-0,547	1369,9
-10,9	5,46E-05	-0,560	2,01E-06	-0,500	8689,0
-16,1	2,55E-05	-0,459	4,16E-06	-0,521	42303,0
-17,0	2,07E-05	-0,438	5,35E-06	-0,536	54641,4
-13,5	3,44E-05	-0,497	3,47E-06	-0,507	26380,9
-8,2	1,09E-04	-0,610	4,38E-06	-0,565	6934,6
-2,7	1,09E-04	-0,610	4,18E-06	-0,581	1445,4
3,6	1,09E-04	-0,610	2,11E-06	-0,549	1035,6
10,0	1,09E-04	-0,610	9,88E-07	-0,519	833,0
18,1	1,09E-04	-0,610	2,29E-07	-0,458	622,8
25,5	1,09E-04	-0,610	3,56E-07	-0,468	416,3
33,2	1,09E-04	-0,610	4,20E-07	-0,497	342,4
41,3	1,09E-04	-0,610	2,99E-07	-0,506	303,9
50,5	1,09E-04	-0,610	1,81E-07	-0,483	241,9
60,6	1,09E-04	-0,610	1,03E-07	-0,442	206,6
68,8	1,09E-04	-0,610	1,03E-07	-0,442	206,6
65,9	1,09E-04	-0,610	6,76E-08	-0,406	177,1
55,4	1,09E-04	-0,610	9,16E-08	-0,416	222,1
45,9	1,09E-04	-0,610	1,32E-07	-0,431	281,8
37,2	1,09E-04	-0,610	2,09E-07	-0,455	354,8
29,1	1,09E-04	-0,610	3,26E-07	-0,474	431,0
21,8	1,09E-04	-0,610	4,94E-07	-0,493	525,6
13,3	1,09E-04	-0,610	6,83E-07	-0,498	836,8

Composite L35					
Temperature °C	CPE1		CPE2		R (Ω)
	K	n	K	n	
13,5	1,15E-04	-0,531	4,04E-05	-0,713	2025,0
7,1	1,15E-04	-0,531	3,87E-05	-0,697	2161,1
0,9	1,15E-04	-0,531	5,00E-05	-0,716	2813,2
-5,2	1,15E-04	-0,531	9,50E-05	-0,770	3984,1
-10,9	1,15E-04	-0,531	7,28E-05	-0,744	4815,7
-15,9	1,15E-04	-0,531	9,90E-05	-0,749	65064,6
-17,0	1,25E-04	-0,528	1,15E-04	-0,755	82572,6
-13,6	2,11E-04	-0,583	9,57E-05	-0,745	43653,7
-8,3	2,11E-04	-0,583	5,10E-05	-0,707	11586,0
-2,7	2,11E-04	-0,583	5,59E-05	-0,736	3594,3
3,8	2,11E-04	-0,583	5,17E-05	-0,726	2475,9
10,1	2,11E-04	-0,583	3,21E-05	-0,693	1806,7
18,2	2,11E-04	-0,583	2,46E-05	-0,673	1249,7
25,7	2,11E-04	-0,583	3,25E-05	-0,718	1094,0
33,3	2,11E-04	-0,583	2,09E-05	-0,710	912,6
41,5	2,11E-04	-0,583	1,22E-05	-0,691	788,2
50,7	2,11E-04	-0,583	1,22E-05	-0,691	788,2
60,7	2,11E-04	-0,583	1,35E-06	-0,585	400,5
68,8	2,11E-04	-0,583	9,42E-07	-0,585	333,8
66,1	2,11E-04	-0,583	2,19E-06	-0,590	334,3
55,6	2,11E-04	-0,583	4,87E-06	-0,635	513,1
46,1	2,11E-04	-0,583	1,30E-05	-0,705	815,6
37,4	2,11E-04	-0,583	1,83E-05	-0,725	1048,2
29,4	2,11E-04	-0,583	2,24E-05	-0,735	1271,3
21,9	2,11E-04	-0,583	2,78E-05	-0,747	1510,7
13,5	2,11E-04	-0,583	3,14E-05	-0,750	1827,0



## ETUDE DE LA SYNTHÈSE DE COMPOSITES LIQUIDES ORGANIQUES/GEOPOLYMER EN VUE DU CONDITIONNEMENT DE DECHETS NUCLEAIRES

Ce travail s'inscrit dans le cadre du conditionnement de liquides organiques radioactifs sans filière de gestion. Le procédé est basé sur une émulsification de liquide organique dans un silicate alcalin permettant la synthèse d'une matrice géopolymère. La première partie de ce travail consiste à effectuer un criblage sur différents liquides organiques. Un système modèle représentatif des différentes huiles et une formulation de référence de géopolymère sont définis. La seconde partie porte sur la structuration des enrobés de liquide organique, du mélange des réactifs jusqu'à l'obtention du matériau final, et vise à déterminer les phénomènes permettant la synthèse d'un composite homogène. Les deux dernières parties visent à caractériser le matériau en étudiant respectivement sa structure (structure chimique, porosité du géopolymère et dispersion de l'huile) et ses propriétés vis-à-vis de l'application à l'immobilisation de déchets radioactifs. Contrairement aux matrices cimentaires silico-calciques, la structuration du géopolymère n'est pas impactée par la nature chimique des liquides organiques. Seules les huiles acides inhibent ou freinent la réaction de géopolymérisation. Afin d'obtenir un matériau homogène la présence de molécules tensio-actives est obligatoire. Le mécanisme de stabilisation des émulsions, à la base du procédé, repose sur une synergie entre les molécules tensio-actives et les particules d'aluminosilicates présentes dans la pâte de géopolymère. Les cinétiques (chimique et mécanique) de la géopolymérisation ne sont pas impactées par la présence d'huile ou de tensio-actifs. Seule une augmentation des modules viscoélastiques et du caractère élastique des pâtes peut être constaté. Cette différence de comportement rhéologique est en majeure partie liée à la présence de tensio-actif. La structure de la matrice est identique à celle d'un géopolymère pur de même formulation. Le liquide organique est dispersé dans des inclusions sphériques dont le rayon est compris entre 5 et 15  $\mu\text{m}$ . Ces gouttelettes sont séparées les unes des autres, et de l'environnement par le réseau mésoporal du géopolymère. Les propriétés mécaniques et de lixiviation ont aussi été évaluées.

Mots clés : géopolymère, émulsion, composite, structuration.

## SYNTHESIS OF ORGANIC LIQUIDS/GEOPOLYMER COMPOSITES FOR THE IMMOBILIZATION OF NUCLEAR WASTES

This work is included in the management of radioactive organic liquids research field. The process is based on an emulsification of organic liquid in an alkali silicate solution allowing the synthesis of a geopolymer matrix. The first part of this work consists in carrying out a screening on different organic liquids. A model system representative of the various oils and a geopolymer reference formulation are then defined. The second part deals with the structuration of the organic liquid/geopolymer structuration, from the mixture of the reactants to the final material. It aims at determining the phenomena allowing the synthesis of a homogeneous composite. The last two parts aim at characterizing the composite by studying its structure (chemical structure, porosity of the geopolymer and dispersion of the oil) and its properties with respect to the application to the immobilization of radioactive waste. Unlike calcium silicate-based cementitious matrices, the structure of the geopolymer is not affected by the chemical nature of the organic liquids. Only acid oils inhibit or slow down the geopolymerization reaction. In order to obtain a homogeneous material, the presence of surfactant molecules is necessary. The emulsion stabilization mechanism at the base of the process is relying on a synergy between the surfactant molecules and the aluminosilicate particles present in the geopolymer paste. The kinetics (chemical and mechanical) of the geopolymerization are not impacted by the presence of oil or surfactants. Only an increase in the viscoelastic moduli and the elastic character of the pastes can be observed. This difference in rheological behavior is mainly due to the presence of surfactant. The structure of the matrix is identical to that of a pure geopolymer of the same formulation. The organic liquid is dispersed in spherical inclusions whose radius is between 5 and 15  $\mu\text{m}$ . These droplets are separated from each other, and from the environment by the mesoporous network of the geopolymer. Mechanical and leaching properties were also evaluated.

Keywords: geopolymer, emulsion, composite, structuration.