



Interdépendence entre géométrie, adsorption et transport dans les matériaux à porosité hiérarchique

Jean-Mathieu Vanson

► To cite this version:

Jean-Mathieu Vanson. Interdépendence entre géométrie, adsorption et transport dans les matériaux à porosité hiérarchique. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris sciences et lettres, 2016. Français. NNT : 2016PSLEE040 . tel-01743838

HAL Id: tel-01743838

<https://theses.hal.science/tel-01743838>

Submitted on 26 Mar 2018

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.

THÈSE DE DOCTORAT

De l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à l'École Normale Supérieure

Interdépendance entre géométrie, adsorption et transport dans les matériaux à porosité hiérarchique

Ecole doctorale n°388

Chimie Physique et Chimie analytique de Paris Centre

Spécialité Chimie Physique

par **Jean-Mathieu VANSON**
Soutenue le 08/12/2016

Dirigée par
Anne BOUTIN,
François-Xavier COUDERT
et **Michaela KLOTZ**

COMPOSITION DU JURY :

Pr. Lydéric BOCQUET
École Normale Supérieure

Dr. Sandrine BOURRELLY
Université Aix-Marseille

Pr. Anne BOUTIN
École Normale Supérieure

Dr. Benoit COASNE
Université Grenoble Alpes

Dr. François-Xavier COUDERT
Chimie ParisTech

Dr. Jean-Michel DROUIN
Saint-Gobain CREE

Dr. Anne GALARNEAU
École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Dr. Michaela KLOTZ
Saint-Gobain CREE



Département de
CHIMIE





**Thèse de doctorat de
l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres**

Spécialité : Chimie Physique

**Interdépendance entre géométrie, adsorption et
transport dans les matériaux à porosité hiérarchique**

présentée par

Jean-Mathieu VANSON

afin d'obtenir le grade de
Docteur de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres

dirigée par
Anne BOUTIN, François-Xavier COUDERT et Michaela KLOTZ

Soutenance prévue le 08/12/2016 devant le Jury composé de

Pr. Lydéric BOCQUET
Dr. Sandrine BOURRELLY
Pr. Anne BOUTIN
Dr. Benoit COASNE
Dr. François-Xavier COUDERT
Dr. Jean-Michel DROUIN
Dr. Anne GALARNEAU
Dr. Michaela KLOTZ

Sommaire abrégé

Remerciements	1
Introduction générale	5
I Matériaux et méthodes	9
1 Adsorption et transport dans les matériaux poreux hiérarchiques	11
1.1 Les matériaux poreux hiérarchiques	11
1.2 Adsorption	21
1.3 Transport en milieu poreux	25
1.4 Couplage adsorption/transport dans les matériaux poreux	32
2 Lattice Boltzmann avec adsorption	35
2.1 Outils numériques pour l'étude du transport et de l'adsorption dans les matériaux poreux	35
2.2 Lattice Boltzmann avec adsorption	37
2.3 Méthode de propagation des moments	46
2.4 Prise en compte de l'adsorption	48
2.5 En pratique	50
II Étude de l'interdépendance entre transport, adsorption et géométrie du réseau poreux	53
3 Méthodes	55
3.1 De l'adimensionnel au réel	55
3.2 Surface spécifique sur réseau	57
3.3 Volume poreux sur réseau	63
3.4 Distribution de taille de pore	64
3.5 Génération de géométries poreuses sur réseau	65
3.6 Génération de rugosité sur réseau	69
3.7 Mesure de la rugosité sur réseau	70

4	Flux et adsorption	73
4.1	Géométrie modèle : pore plan	73
4.2	Au delà du plan : Pore en créneaux	74
4.3	Effet de l'adsorption sur le transport	76
4.4	Influence du flux sur l'adsorption	78
4.5	Saturation des sites d'adsorption	82
4.6	Effet de la saturation	83
4.7	Conclusion	85
5	Rôle de la géométrie du matériau	87
5.1	Introduction	87
5.2	Effet de la rugosité	88
5.3	Comparaison de 3 géométries	93
5.4	Conclusion	99
6	Accessibilité des sites actifs	101
6.1	Introduction	101
6.2	Modifications de la propagation des moments	102
6.3	Validation du modèle	103
6.4	Cinétique des traceurs dans la géométrie	105
III	Tomographie et Lattice Boltzmann pour la caractérisation des matériaux poreux	111
7	Modélisation et expériences	113
7.1	Introduction	113
7.2	Synthèse de monolithes macroporeux par texturation à la glace	114
7.3	Synthèse de monolithes poreux hiérarchiques par texturation à la glace	118
7.4	Capacité d'adsorption	119
7.5	Tomographie aux rayons X	121
7.6	Perméabilité	127
7.7	Chromatographie	139
8	Pour aller plus loin	141
8.1	Mise en forme d'échantillons longs par ice-templating	141
8.2	Combinaison de porosités orientées par texturation à la glace	147
8.3	Prise en compte de la mésoporosité dans le modèle de Lattice Boltzmann	149
	Conclusion générale	155
	Annexes et références	161
	Annexes	161
8.4	Démonstration de l'équation de la fraction adsorbée	161

8.5	Porosimétrie mercure	162
8.6	Matériaux pour la décontamination de l'eau polluée au métaux lourds	163
8.7	Mesure de la taille des pores de l'alumine TMDAR et de l'alumine P2	166
Références		167

Sommaire détaillé

Remerciements	1
Introduction générale	5
I Matériaux et méthodes	9
1 Adsorption et transport dans les matériaux poreux hiérarchiques	11
1.1 Les matériaux poreux hiérarchiques	11
1.1.1 Présentation des matériaux poreux	11
1.1.2 Les monolithes macroporeux	14
Méthodes de synthèse	14
Opale inverse	16
Texturation à la glace	17
Décomposition spinodale	17
1.1.3 Procédé sol-gel pour l'obtention monolithes macro/mésoporeux	18
Introduction	18
Procédé sol-gel	19
Combinaison entre procédé sol-gel et opale inverse	19
Combinaison entre procédé sol-gel et décomposition spinodale	20
Combinaison entre procédé sol-gel et texturation à la glace	20
1.2 Adsorption	21
Définition	21
Isotherme de Langmuir	23
1.3 Transport en milieu poreux	25
Conditions aux limites hydrodynamiques	25
Régime d'écoulement en milieu poreux	27
Diffusion	28
Dispersion	30
1.4 Couplage adsorption/transport dans les matériaux poreux	32

2	Lattice Boltzmann avec adsorption	35
2.1	Outils numériques pour l'étude du transport et de l'adsorption dans les matériaux poreux	35
2.2	Lattice Boltzmann avec adsorption	37
2.2.1	Historique	37
2.2.2	Lattice Gas Cellular Automata	40
2.2.3	Lattice Boltzmann	41
	Équilibre thermodynamique	41
	Opérateur de collision simplifié	42
	Discretisation des vitesses	43
	Exemple de modèle isotherme à vitesses discrètes : D3Q19	45
2.3	Méthode de propagation des moments	46
2.4	Prise en compte de l'adsorption	48
2.5	En pratique	50
II	Étude de l'interdépendance entre transport, adsorption et géométrie du réseau poreux	53
3	Méthodes	55
3.1	De l'adimensionnel au réel	55
3.2	Surface spécifique sur réseau	57
3.3	Volume poreux sur réseau	63
3.4	Distribution de taille de pore	64
3.5	Génération de géométries poreuses sur réseau	65
3.5.1	Porosité orientée : le nid d'abeille	65
3.5.2	Porosité ordonnée : Opale inverse	66
3.5.3	Porosité désordonnée : décomposition spinodale	67
3.6	Génération de rugosité sur réseau	69
3.7	Mesure de la rugosité sur réseau	70
4	Flux et adsorption	73
4.1	Géométrie modèle : pore plan	73
4.2	Au delà du plan : Pore en créneaux	74
4.3	Effet de l'adsorption sur le transport	76
4.4	Influence du flux sur l'adsorption	78
4.5	Saturation des sites d'adsorption	82
4.6	Effet de la saturation	83
4.7	Conclusion	85
5	Rôle de la géométrie du matériau	87
5.1	Introduction	87
5.2	Effet de la rugosité	88
5.2.1	Sensibilité des résultats	88

5.2.2	Influence de l'adsorption sur le transport	89
5.2.3	Influence du flux sur l'adsorption	92
5.3	Comparaison de 3 géométries	93
5.3.1	Quel critère pour comparer les géométries?	94
5.3.2	Influence de la géométrie sur l'adsorption	96
5.3.3	Influence de la géométrie sur le transport	97
5.4	Conclusion	99
6	Accessibilité des sites actifs	101
6.1	Introduction	101
6.2	Modifications de la propagation des moments	102
6.3	Validation du modèle	103
6.4	Cinétique des traceurs dans la géométrie	105
6.4.1	Pore en créneaux	105
6.4.2	Rugosité réelle	106
6.4.3	Conclusion	109
III	Tomographie et Lattice Boltzmann pour la caractérisation des ma-	111
tériaux poreux		
7	Modélisation et expériences	113
7.1	Introduction	113
7.2	Synthèse de monolithes macroporeux par texturation à la glace	114
7.2.1	Synthèse	114
7.2.2	Microstructure des monolithes	115
7.2.3	Détails pratiques	116
7.3	Synthèse de monolithes poreux hiérarchiques par texturation à la glace	118
7.3.1	Hiérarchisation des matériaux par voie sol-gel	118
7.3.2	Détails pratiques	119
7.4	Capacité d'adsorption	119
7.5	Tomographie aux rayons X	121
7.5.1	Principe	121
7.5.2	Détails pratiques	122
7.5.3	Représentations 3D	123
7.5.4	Impression 3D et tomographie	124
7.5.5	Distribution de taille de pore	125
7.5.6	Influence du seuillage	126
7.6	Perméabilité	127
7.6.1	Mesure numérique du coefficient de perméabilité	128
	Détails pratiques	128
	Influence du seuillage	128
	Résultats	129
7.6.2	Mesure expérimentale du coefficient de perméabilité	129

	Mise en cellule	130
	Mesure expérimentale de la perte de charge	131
	Coefficient de perméabilité	132
	Validation des résultats	132
7.6.3	Comparaison entre modélisation et expériences	134
	Résultats	134
	Discussion	134
	Évolution de la taille de pore dans les échantillons texturés à la glace .	136
	Perméabilité dans un matériau homogène	137
	Conclusion	138
7.7	Chromatographie	139
8	Pour aller plus loin	141
8.1	Mise en forme d'échantillons longs par ice-templating	141
8.1.1	Introduction	141
8.1.2	Empilement de monolithes	142
8.1.3	Contrôle de la congélation	142
8.1.4	Conclusion	146
8.2	Combinaison de porosités orientées par texturation à la glace	147
8.3	Prise en compte de la mésoporosité dans le modèle de Lattice Boltzmann . .	149
8.3.1	Introduction	149
8.3.2	Modifications du modèle : glissement à l'interface solide/liquide	150
8.3.3	Modifications du modèle : Diffusion dans les mésopores du matériau .	150
8.3.4	Modifications du modèle : Adsorption dans les mésopores du matériau	151
8.3.5	Conclusion	152
	Conclusion générale	155
	Annexes et références	161
	Annexes	161
8.4	Démonstration de l'équation de la fraction adsorbée	161
8.5	Porosimétrie mercure	162
8.6	Matériaux pour la décontamination de l'eau polluée au métaux lourds	163
8.7	Mesure de la taille des pores de l'alumine TMDAR et de l'alumine P2	166
	Références	167

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord aux rapporteurs de cette thèse, Anne Galarneau et Benoit Coasne pour le temps qu'ils ont consacré à l'évaluation de ce travail et leur intérêt porté à l'égard de ce sujet de thèse. Je remercie également les autres membres du jury, Sandrine Bourrelly, Lyderic Bocquet et Jean-Michel Drouin, venus parfois de loin pour juger ce travail.

Je remercie profondément et chaleureusement ma directrice de thèse, Anne Boutin, avec qui j'ai beaucoup appris pendant ces trois années, que ce soit scientifiquement ou humainement. On ne peut espérer meilleure directrice de thèse. Malgré un emploi du temps surchargé, tu as toujours su te rendre disponible et trouver un "petit créneau" pour discuter.

Cette thèse a également été dirigée par François-Xavier Coudert à qui je dois énormément. Je souhaite lui exprimer mon immense gratitude pour toutes les choses que j'ai pu apprendre à son contact et ce, à tous les niveaux. Il m'a permis non seulement d'acquérir des compétences scientifiques et techniques mais aussi de m'épanouir dans mon sujet de thèse, toujours disponible pour répondre à mes questions qu'elles soient scientifiques ou "métaphysiques".

Je remercie vivement Michaela Klotz qui a également dirigé cette thèse dans sa partie expérimentale. Je lui suis reconnaissant de m'avoir initié à la synthèse de matériaux, de m'avoir fait confiance et de m'avoir laissé une grande liberté dans la conduite de mon sujet de thèse.

Je souhaite également remercier toutes les personnes avec qui j'ai collaboré au cours de cette thèse : Benjamin Rotenberg et Maximilien Levesque pour la partie modélisation qui m'ont permis d'utiliser leur code de Lattice-Boltzmann et Véronique Wernert et Renaud Denoyel pour la partie expérimentale. Je remercie également Joël Lachambre pour les images de tomographie aux rayons X.

La partie expérimentale de ma thèse a été réalisée au sein du CREE. J'adresse mes remerciements à Patrick Nguyen pour l'intérêt porté à mon travail et pour ses échantillons. Je souhaite également remercier Paul Leplay et Jean-Michel Drouin qui m'ont accueilli lors de mon stage de fin d'études au CREE et sans qui je n'aurais pu avoir cette offre de thèse. Je remercie également Asmae et François pour les tests en porosimétrie au mercure et perméabilité ainsi que pour leur bonne humeur en toutes circonstances, l'équipe Chimie pour leur

efficacité à réaliser les analyses, Florent et Jean-Marc pour les petits dépannages de dernière minute, ainsi qu'Anthony, qui à défaut de réussir à me convertir au badminton, a toujours su me communiquer sa bonne humeur. Pour finir je souhaite remercier la pièce maitresse du centre de recherche de Cavaillon pour le moral et la bonne humeur des troupes : Pascal (et son équipe) qui procurent, au sein du restaurant, une diversité remarquable de succulents produits de bouche, notamment de desserts.

Au labo-mixte, je remercie Caroline Tardivat qui m'a accueilli dans son laboratoire et sans qui cette thèse n'aurait pas été possible. Je remercie les chercheurs : Sylvain pour le partage de ses connaissances sur l'*ice-templating*, mais aussi Adam, Helena et Daniel. Je remercie aussi les techniciens du labo sans qui les compétences techniques disparaîtraient : Jérôme, qui, même parti dans une autre équipe, a toujours répondu avec enthousiasme à toutes mes questions. Stéphane, pour l'impression 3D de mes images TOMO et nos discussions en mécanique et carrosserie. Dany, pour son incroyable capacité à toujours refuser une petite bière (et finalement en accepter une grosse!). Je remercie également Régine, Claire et Anne sans qui le Labo (voire le CREE) ne fonctionnerait pas. Je remercie bien sur les doctorants et post-doctorants : Khadija (tu seras toujours la plus vieille!), Amin, passé maître *jedi* en blagues et jeux de mot, Corinne, qui, à défaut d'assumer ces blagues, gère à merveille l'approvisionnement en gateaux (Miam!), P-A, ceinture noire de *skype* et jeux de mot foireux, mais aussi Jordi, Dmytro, Moreno, Cécile et Zane. Je n'oublie pas les stagiaires, les co-bureau qui m'ont supporté pendant la rédaction : Jérémy, que je n'ai pas réussi à convaincre de faire une thèse et Guich', que je n'ai pas réussi à dissuader de faire une thèse, ainsi que Marjory et Gabriella.

Je remercie également les motards du CREE pour toutes nos petites sorties : Sylvain (pour l'organisation aux petits oignons), François (qui roule en *dragster* pour se calmer et met des chaussettes à sa moto), Richard (qui pense que l'accélérateur se gère au pied droit), Jérôme (expérimentateur de la Guzzi sans amortisseur) et Christophe (fan de camions bavarois).

Je remercie les équipes de recherche de l'ENS et de Chimie ParisTech où j'ai réalisé la partie modélisation de ma thèse. Tout d'abord Aurélie, qui m'a accueilli dans son bureau au tout début de la thèse et dont les conseils ont été très précieux. Mais aussi Wilfried, ami galérien à l'énergie débordante. Je remercie également David, toujours prêt à parier un coca, Fabien, la force tranquille, Guillaume, alias mini FX, Romain, seul doctorant à s'habiller en costume, Jack, It's always beer o'clock, mate!, Elsa, Mach' Dir keine Sorge, alles wird gut!, Dany et Clarisse. Mais aussi les stagiaires, Lila, Félix, Aurélien, Nicolas et Rahul. Je remercie également Elisabeth et Stéphanie qui apportent (ou ont apporté) une très importante contribution au fonctionnement des équipes de recherche. Enfin, je remercie Declerq pour ces "petits" cornets de frites belges de 500g et son hamburger au maroille, Picard pour ses pattes aux truffes d'été et ses ravioles aux fromage, ainsi que le Bombardier, le Aussie bar, le 2bis et Chez Michel pour leur grand choix de bières.

Je remercie mes amis venus assister à la soutenance, parfois de loin : Léo (toujours "cho" pour le fameux combo apéro, nuit blanche, sortie en bateau et pêche au sanglier), Cam

(t'inquiète, la crise de la trentaine ne dure que jusqu'à celle de la quarantaine), Vianney (toujours partant pour une virée à moto et dont l'excès d'optimisme entraîne parfois une petite "tonte" des bords de route), Bibiche (venu se reposer à ma soutenance entre deux changements de couches) mais aussi les autres : Gaëlle (sans nul doute la personne la plus généreuse et attentionnée que j'ai eu l'occasion de rencontrer), Nadou, Thomas, Rami, Alice, Nils, Marie, Florianne, Hervé, Anthony, Anne-Sophie, Laurent, Marie, Julien, François, Marie-Catherine et tous ceux que j'oublie.

Enfin, et non des moindres, je remercie mes parents sans qui je ne serais pas où je suis aujourd'hui, qui m'ont toujours soutenus et sont venus de loin pour assister à une heure de présentation et deux heures de questions incompréhensibles. Je remercie également mon frère, pour m'avoir supporté pendant autant d'années. Pour terminer, je souhaite dédier cette thèse à mon grand-père, personnage haut en couleur, dont la générosité n'a d'égale que son mauvais caractère et que j'affectionne particulièrement.

Non-remerciements

Je ne remercie pas : Sylvain D. pour avoir eu l'idée des non-remerciements avant moi. Encore une "ré-invention". La personne qui n'a pas re-commenté une partie non validée du code de Lattice-Boltzmann me faisant perdre trois mois de simulations au début de ma thèse. La personne qui a oublié de mettre en route le lyophilisateur avant le week-end, détruisant mes échantillons et ruinant une semaine de synthèse. La personne qui a explosé le moufle du four du Labo entraînant son indisposition pendant 6 mois. Le micmac général lors de la commande d'une pompe pour le lyophilisateur, encore un délai de 6 mois ! Une certaine compagnie aérienne française pour m'avoir placé pour un vol de neuf heures à côté d'un couple et de leurs deux jumeaux de 5 mois. La société nationale des chemins de fer, pour avoir réussi l'exploit de me placer à côté d'une telle diversité de stéréotypes lors de mes trajets Paris - Avignon. Je cite de manière non exhaustive : le groupe de polonais torchon, chiffon, carpelette qui rentraient d'un festival, les 3 supporters marseillais qui partaient à Paris voir le "classico" OM - PSG. Merci les gars, tout ce foin pour se faire démonter, ça en valait la peine ! Et une mention spéciale aux quatre médecins rentrant d'un congrès un tantinet arrosé et qui m'ont permis de parfaire un répertoire de blagues en tout genre déjà bien fourni. Enfin, je ne remercie pas le camion qui a déversé du gasoil dans la bretelle d'accès à l'autoroute me procurant l'occasion de faire du "tuning" sur le flanc droit de ma moto et de son pilote dans la période la plus calme de cette thèse, la rédaction du manuscrit. Sans vous cette thèse aurait eu une tout autre saveur !

Introduction générale

Les matériaux poreux hiérarchiques allient des cavités de tailles différentes pouvant aller de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Ceci leur confère une grande porosité et une grande surface spécifique, un avantage pour des applications mettant en jeu des interactions physiques ou chimiques à la surface du matériau. La surface spécifique conditionne directement le nombre de site actifs dans le matériau. Leurs propriétés chimiques leur permettent d'être efficaces pour de nombreuses applications industrielles.[1] Dans le domaine automobile ceux-ci sont employés pour la dépollution des gaz d'échappement. Ils peuvent également être employés pour des applications nécessitant une séparation des espèces, par exemple comme appareil de pré-concentration ou bio-réacteurs. Dans le domaine de l'énergie, les matériaux poreux hiérarchiques sont de bons candidats pour les cellules solaires, batteries ou supercondensateurs. Leurs propriétés en adsorption des espèces en phase liquide leur permettent de trouver des applications dans la décontamination de l'eau polluée aux métaux lourds et aux ions radioactifs.

Cette thèse se place dans le cadre général d'une application des matériaux hiérarchiques pour la dépollution de l'eau. La pollution de l'eau à travers le monde représente aujourd'hui un problème de santé publique majeur. Selon l'OMS, chaque année, 3.4 millions de personnes décèdent des suites de la pollution de l'eau. La pollution industrielle de l'eau touche plus particulièrement les pays en développement. En effet, l'absorption d'espèces nocives, par l'Homme en doses trop importantes présente un risque pour sa santé. Ces espèces ont des caractéristiques chimiques très proches d'éléments bénéfiques et utiles au bon fonctionnement du corps humain, tels que le magnésium, le calcium... Ces éléments présents dans les protéines sont liés par des interactions de coordination ou de type Van Der Waals. Les espèces nocives, ayant une taille atomique très proche de ces espèces bénéfiques, pour un nuage électronique beaucoup plus dense, leurs interactions avec les protéines sont favorisées et peuvent se substituer aux éléments biologiques. De fait, ces espèces sont par la suite très difficiles à retirer car nécessitant un atome de substitution ayant de plus fortes interactions. Leur élimination du corps est donc très complexe et le traitement des eaux avant consommation par l'Homme est un enjeu important. L'empoisonnement du à ces espèces est majoritairement chronique, le corps humain absorbe de petites doses de manière très régulière et sur une longue période. Dans le cas de l'arsenic, l'empoisonnement peut entraîner des diarrhées, des crampes, de l'anémie, des leucémies ou encore des cancers[2]. Dans le cas du fluor, s'il est utilisé dans la plupart des dentifrices à petite dose pour prévenir l'apparition de caries, il n'en demeure pas moins

dangereux pour l’Homme à haute dose. Il peut entraîner des troubles gastro-intestinaux, une diminution de la résistance des os, troubles respiratoires, troubles mentaux, dysfonctionnement de la thyroïde ou encore le cancer.[3]

La décontamination de l’eau demeure un enjeu industriel et scientifique majeur. Il existe plusieurs techniques de décontamination, comme l’adsorption, la précipitation, la filtration par membrane, la phytoremédiation et la bio-filtration[2]. Le sujet de ma thèse concerne le procédé d’adsorption, qui utilise la capacité qu’ont les atomes à interagir spécifiquement avec la surface des matériaux. Il existe une multitude de matériaux poreux pour la décontamination de l’eau, certains présents naturellement dans l’environnement, d’autres de synthèse. On peut citer les charbons actifs[4], les zéolithes[5], les silices mésoporeuses[6], les alumines mésoporeuses[7]. Dans un registre plus insolite, on retrouve pour la décontamination des aliments, ou du moins une partie des aliments de notre quotidien, la peau de banane[5] ou la peau de noix de coco[8].

Le cahier des charges idéal pour un matériau traitant l’eau par un procédé d’adsorption est d’obtenir un matériau ayant une très grande capacité de stockage, une très bonne sélectivité, un faible coût de production et un faible coût de fonctionnement. Si leur grande surface spécifique leur confère, a priori, de très bonnes propriétés pour l’adsorption, il est nécessaire de considérer le transport des espèces jusqu’aux sites actifs à l’intérieur du matériau. D’une part, cela permet de gagner en efficacité par un acheminement des espèces plus rapide vers les sites actifs et donc de traiter une plus grande quantité d’espèces dans un temps donné. De plus, cela permet également de réduire les pertes de charges dans le matériau et donc de diminuer la quantité d’énergie nécessaire à appliquer au fluide pour traverser le matériau. Un matériau ayant le meilleur site actif avec la plus grande surface spécifique s’avèrerait complètement inutile si les espèces ne pouvaient être acheminées efficacement jusqu’aux sites d’adsorption. Le transport du fluide dans le matériau et le nombre de sites actifs sont directement dépendant de la géométrie interne du matériau, c’est-à-dire de la forme et de la topologie des pores. Afin d’optimiser le transport et l’adsorption dans les matériaux poreux hiérarchiques cette thèse cherche à comprendre l’interdépendance entre géométrie, transport et adsorption dans les matériaux poreux hiérarchiques.

Dans les matériaux poreux hiérarchiques, les espèces pénètrent dans la géométrie par les macropores, passent ensuite dans les mésopores pour terminer leur voyage dans les micropores. Il apparaît essentiel de maîtriser le transport et son efficacité dans les macropores en tout premier lieu car il représente le passage obligé des espèces pour l’accès aux porosités de taille inférieure. J’ai donc choisi pour cette étude d’utiliser une approche dite *top-down*. Cette approche consiste à considérer pour l’étude en tout premier lieu les macropores pour ensuite descendre vers les plus petites échelles. Mon étude ne prendra pas en compte la microporosité et se limitera aux systèmes macro/mesoporeux. Elle utilise une approche combinant modélisation numérique et expériences.

Ce manuscrit est composé de huit chapitres répartis en trois grandes parties. La première partie concerne l’étude bibliographique des matériaux et des méthodes employés dans cette

thèse. Le premier chapitre de cette partie présente les matériaux poreux hiérarchiques et plus spécifiquement les caractéristiques et procédés de synthèse des monolithes macro/mésoporeux. Les phénomènes d'adsorption et de transport en milieu poreux y sont également décrits. Le deuxième chapitre présente le modèle utilisé pour modéliser le transport et l'adsorption dans les matériaux poreux : un modèle de Lattice Boltzmann étendu pour prendre en compte l'adsorption. La deuxième partie se décompose en quatre chapitres sur l'étude par simulation de l'interdépendance entre transport et adsorption. Le premier chapitre de cette partie présente les outils développés pour la génération et la caractérisation des géométries. Le deuxième chapitre étudie, sur une géométrie simple, l'influence de l'adsorption sur le transport des espèces, l'effet du flux sur l'adsorption et enfin l'effet de la saturation des sites d'adsorption sur le transport et l'adsorption. Le troisième chapitre s'attache à étudier l'impact de la rugosité de surface, la forme et la topologie des pores sur le transport et l'adsorption. Enfin le quatrième chapitre présente une modification du modèle permettant d'avoir accès à des informations complémentaires sur l'effet cinétique du flux sur l'adsorption. La troisième partie comporte deux chapitres. Le premier compare les résultats numériques obtenus en simulation et les résultats expérimentaux. Ceci est rendu possible notamment par la simulation de géométries réelles provenant d'images de tomographie. Simulation et expériences sont comparées en terme de caractéristiques des pores et de perméabilité. Enfin le dernier chapitre de ce manuscrit présente trois études en cours utiles à la suite de ce travail de thèse sur la synthèse de nouvelles combinaisons porosités, l'amélioration de la synthèse des monolithes et sur la prise en compte de la mésoporosité dans le modèle de Lattice Boltzmann.

Première partie

Matériaux et méthodes

Chapitre 1

Adsorption et transport dans les matériaux poreux hiérarchiques

Code civil et jurisprudence scientifique dans les matériaux poreux

1.1 Les matériaux poreux hiérarchiques

1.1.1 Présentation des matériaux poreux

La classe des matériaux poreux comprend les matériaux possédant de nombreuses cavités ou pores dans leur structure. Ceux-ci peuvent être de différentes tailles, répartis de manière plus ou moins homogène et connectés ou non. On désigne par pore un interstice dans la structure du matériau et ce quelle que soit son échelle. La façon la plus simple et la plus vulgarisée de se représenter un matériau poreux est de penser à une éponge. Les matériaux poreux sont présents partout autour de nous (et en nous). En effet, on peut citer par exemple la peau, les vaisseaux sanguins, les poumons, les os, etc. Dans des cas moins anatomiques on trouve les éponges, le ciment, le béton ou encore l'argile.

La principale caractéristique de ces matériaux réside dans leur grande surface spécifique. La surface spécifique est usuellement définie comme la surface interne accessible par unité de masse du matériau. Ainsi une grande surface spécifique permet d'avoir une grande surface d'échange et engendre des propriétés en adsorption et en catalyse intéressantes d'un point de vue industriel. Ces matériaux sont utilisés par exemple pour le piégeage et le stockage d'ions radioactifs tels que le strontium et le césium ou d'ions lourds tels que l'arsenic et le plomb. Ils sont aussi employés dans l'industrie pétrolière pour le craquage catalytique du pétrole ou comme tamis moléculaires.

Ces matériaux sont distinguables par leur composition chimique et classables en trois ca-

tégories. La première catégorie englobe les matériaux organiques à base de carbone tels que les charbons actifs et les polymères à porosité intrinsèque. La deuxième comprend les matériaux inorganiques. Ceux-ci peuvent être à base d'oxyde tel que l'alumine, la zircone, le dioxyde de titane, la silice mais aussi à base de composés mixtes tels que les aluminosilicates ou les aluminophosphates. Enfin, la troisième concerne les matériaux hybrides organiques/inorganiques et notamment les MOFs (Metal Organic Frameworks). L'étude présentée ici se concentrera sur les matériaux inorganiques.

Le diamètre des pores peut aller de quelques ångströms à quelques micromètres et permet de classer les matériaux poreux en trois catégories selon l'IUPAC [9] :

- Les solides microporeux : diamètre des pores inférieur à 2 nm
- Les solides mésoporeux : diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm
- Les solides macroporeux : diamètre des pores supérieur à 50 nm

Le terme de matériaux nanoporeux concerne les matériaux mésoporeux et microporeux *i.e.* dont le diamètre est inférieur à 50 nm.

Au-delà de la taille moyenne de leur pores, les matériaux poreux peuvent être définis par les grandeurs caractéristiques suivantes :

- la porosité
- la surface spécifique
- la tortuosité
- la distribution de tailles de pores
- l'inter-connectivité ou topologie du réseau poreux
- la nature chimique

La porosité Φ caractérise le rapport du volume de vide V_{vide} sur le volume total d'un matériau :

$$\Phi = \frac{V_{vide}}{V_{total}} \quad (1.1)$$

La surface spécifique correspond à la surface accessible par unité de masse. Elle est usuellement mesurée expérimentalement par adsorption d'azote à 77K selon la méthode BET (Brunauer Emmet Teller).[10]

La tortuosité[11] τ correspond au ratio de la longueur du chemin effectif emprunté par le fluide pour traverser le matériau l_e sur le chemin le plus court pour traverser le matériau (en ligne droite) *i.e.* la longueur du matériau l (cf. Fig. 1.1). La tortuosité est le plus souvent déduite de la mesure du coefficient de diffusion effectif et du coefficient de diffusion moléculaire.

La distribution de tailles de pores représente la répartition quantitative de la taille des pores dans le matériau. Elle est généralement mesurée expérimentalement par porosimétrie au mercure ou par adsorption d'azote à 77K à l'aide, par exemple, de la méthode BJH (Barrett Joyner Halenda).[12] Cette grandeur permet de rendre compte de l'agencement de la porosité.

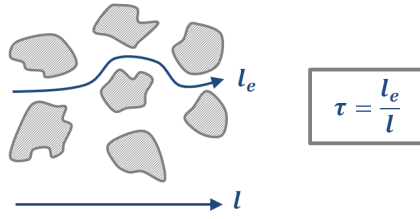


Fig. 1.1 : Expression de la tortuosité τ en fonction de la longueur du chemin effectif et de la longueur du chemin le plus court.

L'inter-connectivité du réseau poreux définit les liens entre les différents pores du matériau. Ce paramètre est en lien direct avec l'accessibilité de la porosité. Dans les matériaux, une très bonne inter-connectivité est le plus souvent recherchée car elle garantit un transport des espèces dans tout le matériau et donc l'utilité de toute la porosité. La question de l'inter-connectivité se pose sur plusieurs échelles de taille dans les matériaux poreux hiérarchiques où il est nécessaire d'assurer l'accès de la mésoporosité à son interface avec la macroporosité. En imagerie, l'inter-connectivité des pores est le plus souvent évaluée qualitativement par le calcul et la représentation du squelette du réseau poreux, carte filaire en trois dimensions des pores.

L'hydrophobicité d'un matériau caractérise son comportement au contact de l'eau. Elle est directement liée à la nature chimique du matériau et du fluide. En effet, si les interactions entre le matériau et le fluide sont faibles par rapport aux interactions fluide-fluide, une forte hydrophobicité sera observée. En revanche si elles sont fortement attractives on observera une forte hydrophilicité. L'hydrophobicité peut aussi provenir de la rugosité de surface du matériau et a une conséquence directe sur le comportement du fluide, notamment sa vitesse, à l'interface solide-liquide.

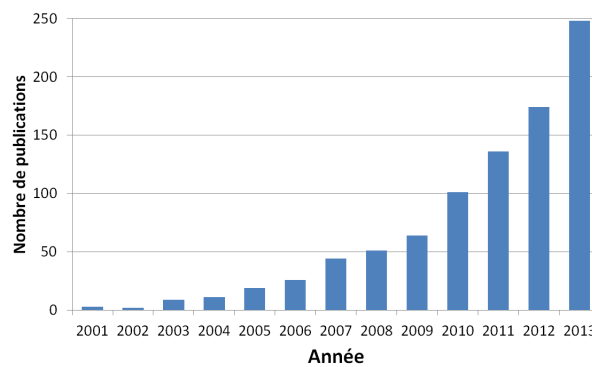


Fig. 1.2 : Évolution au cours de la dernière décennie du nombre de publications traitant des matériaux poreux hiérarchiques. De manière plus précise : nombre de publications contenant dans le titre "hierarchical porosity", "hierarchical porous", "hierarchically porous", "hierarchically porosity"

Les matériaux poreux hiérarchiques sont définis comme des matériaux poreux possédant une large distribution de tailles de pores inter-connectés, s'étalant sur plusieurs ordres de grandeurs. Ces matériaux puisent leur intérêt dans leur faculté à allier une grande surface spécifique et un transport de fluide efficace. En effet leur très grande surface spécifique leur confère un grand nombre de sites actifs et leur hiérarchisation leur confère un transport de fluide et un accès accru vers tous les sites. On peut se faire une image de ces matériaux en prenant comme exemple une carte routière ou des poumons. Ces matériaux ont un très fort potentiel pour le traitement des eaux polluées sous flux. En effet la hiérarchisation, si elle est efficace, permet de réduire considérablement les effets de perte de charge à travers le matériau. Le nombre d'études sur ces matériaux est en très forte expansion (cf. Fig. 1.2) et s'attache à comprendre l'influence des caractéristiques de la géométrie et à les optimiser.

1.1.2 Les monolithes macroporeux

Méthodes de synthèse

Le sujet de ma thèse se concentre sur les monolithes poreux inorganiques. Leur grande stabilité chimique et mécanique, notamment en milieu aqueux et en température, leur confère de très bonnes propriétés comme support pour des catalyseurs ou des adsorbants. Par rapport à un matériau uniquement méso et microporeux, la macroporosité permet d'une part de réduire les pertes de charges et d'autre part de faciliter les transferts de masse de l'extérieur à l'intérieur du matériau.[13] À l'échelle des macropores, la géométrie des pores de ces matériaux est directement régie par leur procédé de synthèse ou de mise en forme. Plutôt que de classer ces matériaux par forme, j'ai choisi de les présenter en fonction de leur procédé de synthèse. Ainsi, les matériaux macroporeux se divisent en trois catégories : les matériaux obtenus par moussage, les matériaux obtenus par imprégnation aussi appelé endo-templating et les matériaux obtenus par texturation aussi appelé exo-templating.

Moussage

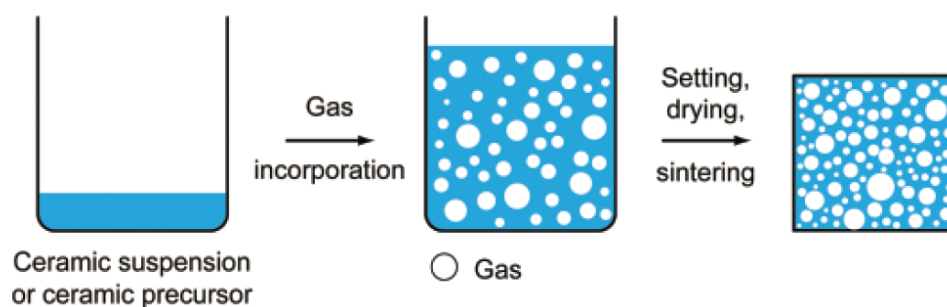


Fig. 1.3 : Méthode de mise en forme des matériaux inorganiques à l'échelle des macropores dite de moussage.[14]

La méthode de moussage consiste à introduire des bulles d'air dans une suspension pour

obtenir des pores dont la forme est la réplique de ces bulles. La Fig. 1.3 présente les différentes étapes de cette technique. Cette méthode nécessite une stabilisation des bulles dans la suspension qui peut être effectuée à l'aide d'un tensioactif ou de particules additionnelles.[14] Parmi les matériaux pouvant être mis en forme par cette technique on retrouve l'alumine[15, 16], la silice[17, 18, 19] ou encore la zircone[20, 21, 22]

Mise en forme par imprégnation : endo-templating

Les méthodes de *templating*, texturation en français, peuvent être divisées en deux catégories : les techniques d'exo-templating et les techniques d'endo-templating.[23] La technique d'endo-templating, aussi appelée technique d'imprégnation ou infiltration, permet d'obtenir une géométrie poreuse en infiltrant une structure aussi appelée échafaudage. La suspension vient se déposer sur les parois de la structure qui est ensuite retirée par séchage ou calcination.[14] La Fig. 1.4 présente les différentes étapes de cette technique. Elle permet de réaliser des géométries complexes avec une grande surface spécifique au niveau des macropores. Parmi les matériaux pouvant être mis en forme par cette technique on retrouve par exemple l'alumine[20, 24, 25, 26, 27, 28], la zircone[25, 29, 27, 28] ou encore la silice.[20] Parmi les templates utilisés dans la littérature on retrouve par exemple les éponges polymères[20, 24, 25, 26], les coraux[30] et le bois.[27, 28]

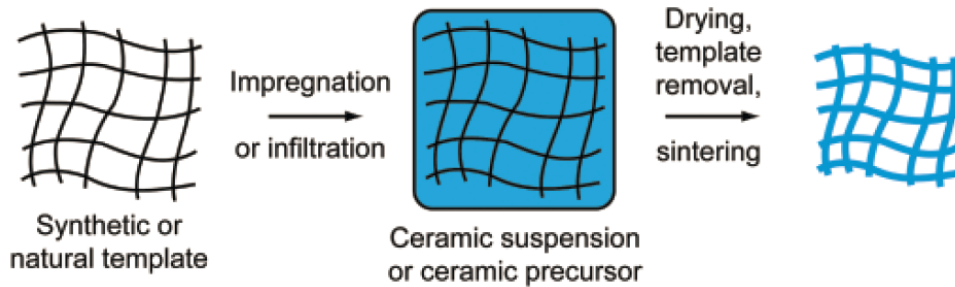


Fig. 1.4 : Méthode d'imprégnation aussi appelée endo-templating.[14]

Mise en forme par texturation : exo-templating

La méthode d'exo-templating aussi appelée méthode de réplcation utilise un composé bi-phasique préparé au préalable. Après mise en forme de l'une des deux phases, celle ci est retirée par séchage, évaporation, pyrolyse ou calcination. Le matériau poreux obtenu à la forme réplique de la phase précédemment retirée. La Fig. 1.5 présente les différentes étapes de cette technique. Le composé bi-phasique peut être préparé de différentes manières. Une première méthode consiste à presser un mélange de poudres. Une deuxième méthode consiste à utiliser une suspension contenant deux phases puis à mettre en forme l'une des deux phases. Une troisième méthode consiste à introduire dans la suspension un template solide qui servira de moule. Compte tenu de la faible maîtrise de la forme et de la taille des pores dans le cas de la première méthode, je me suis concentré sur les deux dernières car elles offrent un plus large panel de géométries poreuses. Parmi les matériaux pouvant être mis en forme par ces techniques on retrouve l'alumine[31, 32, 33, 34], la silice[35, 36] ou encore la zircone.[37]

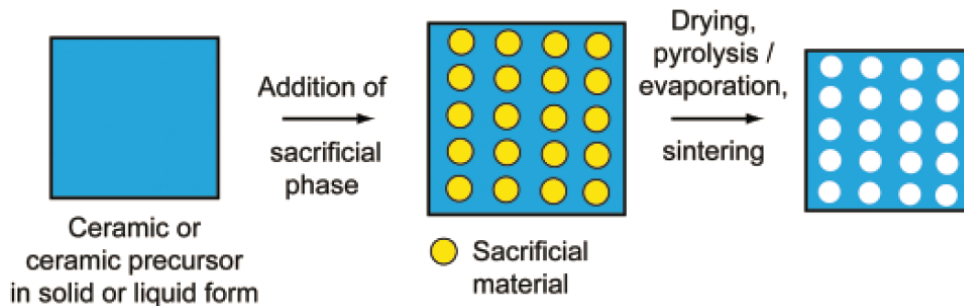


Fig. 1.5 : Méthode de texturation aussi appelée exo-templating ou encore réplcation.[14]

Les trois sections suivantes détaillent trois méthodes d'exo-templating que j'ai choisi d'utiliser au cours de ma thèse pour leur géométries macroporeuses radicalement différentes : l'opale inverse obtenue par réplcation d'un empilement de sphères, la décomposition spinodale, technique de séparation de phase et, l'ice-templating, technique de texturation par croissance de cristaux de glace.

Opale inverse

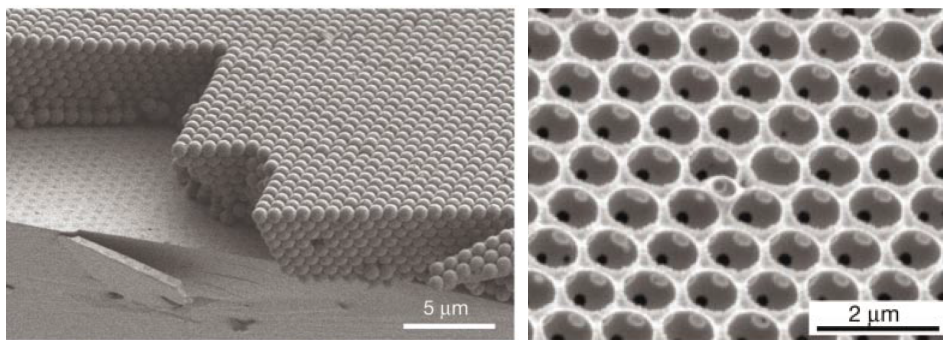


Fig. 1.6 : Gauche : Image au microscope électronique à balayage de l'empilement de sphère utilisé pour la mise en forme par opale inverse. Droite : Image au microscope électronique à balayage de la géométrie du matériau mis en forme par opale inverse.[38]

Les matériaux poreux obtenus par opale inverse ont une forme réplique d'un empilement de sphères. La Fig. 1.6 montre d'une part le template utilisé et d'autre part la géométrie des pores obtenue par cette technique. Parmi les matériaux des billes utilisées comme template on trouve le PVC, le polystyrène, le poly(methyl methacrylate) (PMMA) ou d'autres types de polymères. Une fois l'empilement de sphères réalisé, l'espace entre les billes est comblé avec une suspension céramique. Les billes sont ensuite éliminées par calcination. La juxtaposition des billes et leur contact mutuel assure la connectivité des pores. Après l'extraction du template il en résulte une structure poreuse réplique de l'empilement de sphères possédant des ouvertures appelées fenêtres assurant l'interconnexion entre les pores du matériau. Ce type de structure a tout d'abord été synthétisé pour des applications en photonique grâce à leurs propriétés optiques.[39] Par la suite, cette géométrie a suscité l'intérêt dans le domaine des

matériaux poreux car les larges ouvertures et la périodicité du matériau permettent d'allier transport efficace des espèces et grande surface spécifique.

Texturation à la glace

La méthode de mise en forme par texturation à la glace (*ice templating*), [40] contrairement à l'opale inverse n'utilise pas de *template* rigide mais un *template* mis en forme pendant le procédé de synthèse. Le composé bi-phasique est constitué d'une poudre céramique dispersée dans un solvant, le plus souvent de l'eau, auquel on ajoute également un liant polymère. La suspension est ensuite congelée. La croissance des cristaux de glace dans le matériau va expulser les grains de céramique pour les concentrer. Par la suite le solvant est retiré par lyophilisation puis le matériau est fritté pour consolider ses murs. La porosité obtenue a une forme réplique des cristaux de glace.

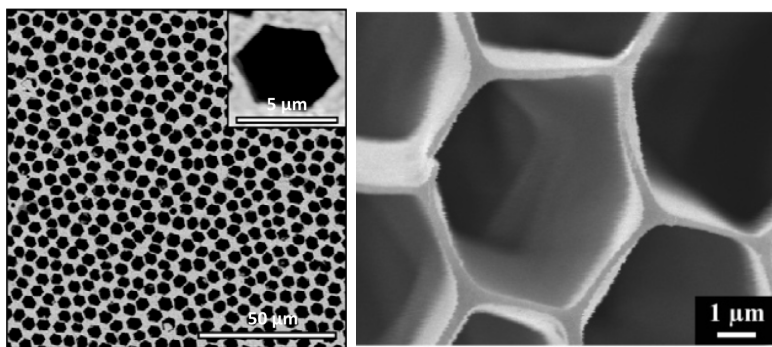


Fig. 1.7 : (Gauche) Image au microscope électronique à balayage de la porosité d'une zircone mise en forme par ice-templating. [41] (Droite) Image au microscope électronique à balayage de la porosité d'une silice mise en forme par ice-templating. [42]

La Fig. 1.7 présente une image prise au microscope électronique à balayage de la géométrie des pores du matériau. Les pores sont droits et orientés dans le sens du gradient thermique de la congélation. Dans le cas présenté ici, ils ont une forme hexagonale mais l'ajout ou le retrait d'additifs dans la suspension permet d'obtenir d'autres formes de pores (lamellaire, cylindrique, lamelle dendritique). L'orientation unidirectionnelle des pores sur toute la longueur de l'échantillon permet de réduire considérablement les pertes de charge dans le matériau. La méthode de synthèse de ces matériaux sera détaillée dans le Chap. 7.

Décomposition spinodale

La décomposition spinodale est une technique de séparation de phase spécifique.

Dans le cas où la séparation est obtenue par refroidissement brutal du mélange on parle de trempe physique. La séparation de phase est d'autant plus importante que la différence de température est grande. La taille de pore obtenue dépend uniquement de la température de

la trempe. Plus la différence de température est importante plus les macropores sont larges. Ce procédé est utilisé pour synthétiser, par exemple, le verre de Vycor.[43] Un deuxième type de trempe existe : la trempe chimique. Le mélange utilisé pour la synthèse contient au moins une espèce polymérisante. À l'état initial la solution contenant les deux composants est homogène. Au fur et à mesure que l'une des deux phases polymérise, le poids moléculaire grandissant des oligomères entraîne une prédominance des interactions répulsives et donc une séparation de phase.[44] La Fig. 1.8 présente la forme des pores obtenue par cette méthode de synthèse.

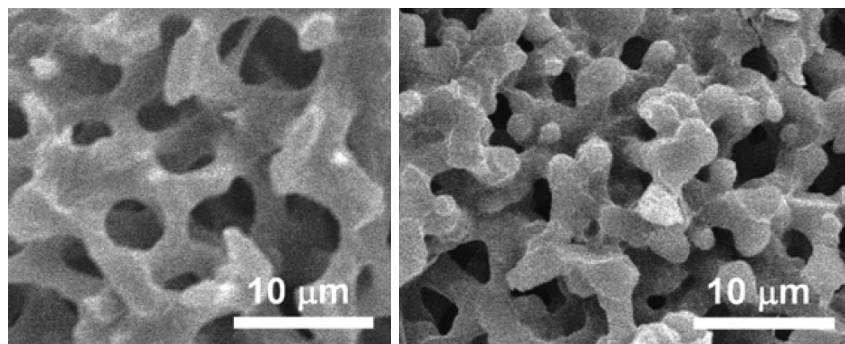


Fig. 1.8 : Images au microscope électronique à balayage de la porosité d'un matériau obtenu par décomposition spinodale.[45]

La porosité obtenue par cette méthode de synthèse ne présente aucune orientation particulière avec un diamètre de macropore relativement homogène dans tout le matériau (la distribution de taille de macropore est gaussienne). Les pores forment un réseau très désordonné et enchevêtré dit "worm-like". Du fait de l'absence d'orientation préférentielle des pores, le matériau présente une grande tortuosité.

1.1.3 Procédé sol-gel pour l'obtention monolithes macro/mésoporeux

Introduction

Afin d'augmenter la quantité de surface dans les monolithes macroporeux plusieurs techniques peuvent être envisagées.

Une première solution consiste à recouvrir les parois du matériau d'une couche mésoporeuse. C'est la technique du "coating" (enduit). Cette technique entraîne une distribution de taille de pore bimodale caractéristique de la porosité du matériau de base et de la couche. Les techniques de déposition de la couche sont variées. On trouve la déposition de suspension, la déposition électro-chimique ou la déposition par vapeur.[46] Parmi les composés utilisés pour les différents *coatings*, on trouve des couches de boehmite mésoporeuses[47, 48], des zéolithes[49, 50] ou encore des silices mésoporeuses.[51, 52] Cette méthode est principalement limitée par la capacité d'adhésion de la couche sur le matériau et l'épaisseur de la couche. En effet, dans le cas où la couche serait trop épaisse celle-ci viendrait boucher les pores. De

ce fait la quantité de surface spécifique pouvant être ajoutée reste limitée. En revanche cette méthode permet de garder la structure de base du matériau intacte et donc de préserver ses propriétés mécaniques.

Une deuxième solution consiste à corroder les murs du matériau à l'aide d'une solution adaptée. Cette technique est appelée "etching".[46] Elle a notamment été appliquée sur des verres SiOC où la sub-porosité est obtenue à l'aide d'une solution d'acide fluorhydrique,[53, 54] ou encore sur le carbure de silicium.[55, 56] Cette technique est avantageuse car elle n'engendre pas de sur-épaisseur sur les murs du matériau. Les macropores ne peuvent donc pas se boucher. En revanche le diamètre des pores créés par la corrosion n'est que difficilement maîtrisable et il est quasiment impossible d'obtenir une taille de pore homogène dans les murs. De plus, pour éviter de détruire le matériau, ce procédé doit se limiter à la surface du matériau.

Une troisième solution consiste à introduire de la porosité dans toute l'épaisseur du matériau. Pour cela, il est possible de modifier la suspension utilisée dans les procédés de mise en forme des macropores en employant un procédé sol-gel. Ce procédé est décrit dans la section suivante.

Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une réaction de polymérisation inorganique régie par un équilibre entre deux réactions distinctes : l'hydrolyse et la condensation. Dans la plupart des cas, pour la synthèse de matériaux également macroporeux on utilise des précurseurs de type alcoxydes. Ceux-ci sont hydrolysés par les ions hydroxydes puis condensent. La Fig. 1.9 présente les différents types de structures pouvant être obtenues par procédé sol-gel.

L'utilisation de la transition sol-gel des alcoxydes pour la création de monolithes mésoporeux[57] a commencé à la fin des années 70 avec les travaux de B. E. Yoldas et M. Yamane *et al.* [58, 59, 60] montrant que des monolithes pouvaient être obtenus en séchant dans de bonnes conditions des gels. Dans la plupart des cas la mésoporosité ne présente pas d'organisation particulière. Dans le cas où une organisation particulière est requise, il est possible d'employer le procédé EISA (Evaporation Induced Self Assembly).[61]

Combinaison entre procédé sol-gel et opale inverse

La combinaison entre sol-gel et texturation pour obtenir des opales inverses se fait simplement en remplaçant la suspension par une solution sol-gel.[1] L'empilement de billes est tout d'abord infiltré avec la solution sol-gel. Ensuite le solvant est retiré par évaporation pour former la mésoporosité puis le matériau est calciné pour retirer le template.[62, 63, 64, 65]

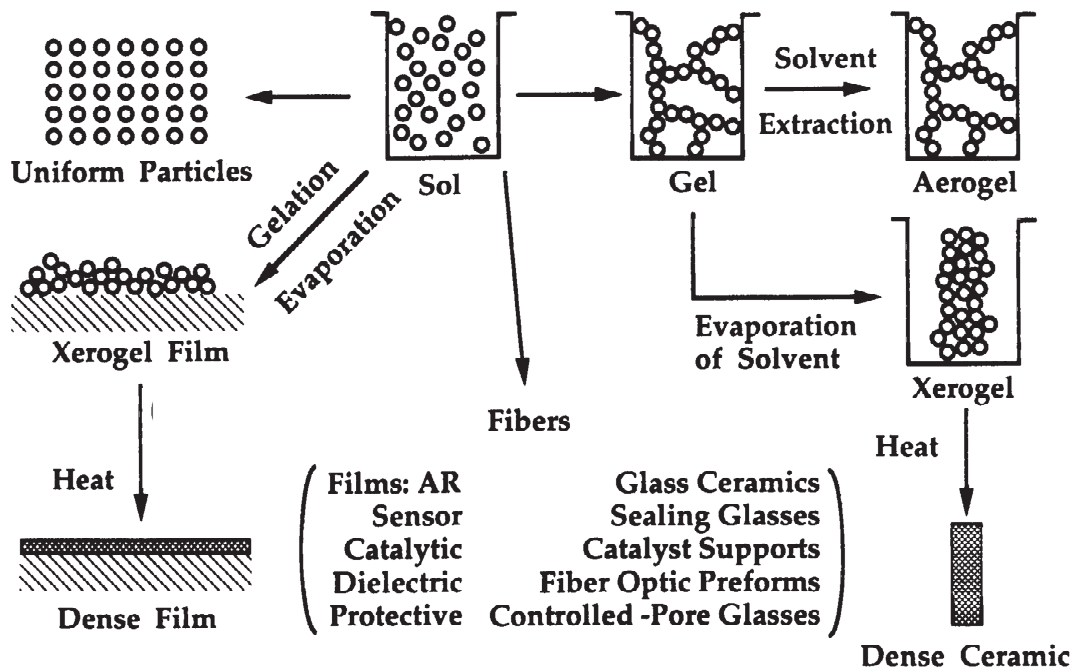


Fig. 1.9 : Matériaux obtenus par synthèse sol-gel.[57]

Combinaison entre procédé sol-gel et décomposition spinodale

Plus récemment, on trouve aussi un couplage avec la technique de décomposition spinodale pour les silices ou les alumines.[66, 67, 44, 68] Pour ce procédé, la séparation de phase et la transition ont lieu en même temps. Si la transition sol-gel, aussi appelée gélification, intervient trop tard le système se sépare en deux phases distinctes avec d'un côté le solvant et de l'autre le gel dense. Si la gélification intervient trop tôt, la séparation de phase ne peut avoir lieu et on obtient un gel mésoporeux sans macropores. Le polymère a un rôle essentiel dans cette synthèse car il permet de créer l'interface entre le solvant et les particules de céramique pour la séparation de phase et de créer la mésoporosité dans la transition sol-gel.

Combinaison entre procédé sol-gel et texturation à la glace

La combinaison entre sol-gel et texturation à la glace est aussi possible notamment pour les silices et les alumines.[69, 70, 36, 42] La suspension céramique utilisée usuellement est remplacée par une solution sol-gel. Dans le cas présent l'augmentation de la concentration est obtenue non par évaporation mais lors de la congélation. Par la suite, l'étape de lyophilisation permet de retirer le solvant libérant la porosité des macropores et l'étape de calcination permet d'éliminer le tensioactif des mésopores et dans une certaine mesure de consolider le matériau. Cette technique permet de combiner la macroporosité de la texturation à la glace favorisant le transport des espèces dans le matériau et la mésoporosité du sol-gel fournissant une grande surface spécifique. Le procédé de synthèse par ice-templating sera détaillé dans

le Chap. 7.

1.2 Adsorption

Définition

L'adsorption est définie par l'IUPAC pour la phase liquide comme une augmentation de la concentration d'une substance dissoute à l'interface d'une phase condensée et d'une phase liquide.[71] Elle est due aux forces de surface. L'adsorption peut aussi intervenir dans le cas d'une interface entre phase condensée et phase gazeuse. On appelle adsorbant la phase condensée (solide dans le cadre de cette thèse) et adsorbat l'ensemble des espèces présentes dans le fluide ou le gaz, qu'elles soient adsorbées ou non (cf. Fig. 1.10).

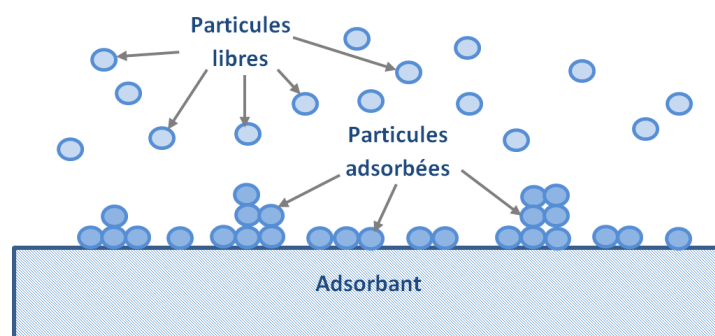


Fig. 1.10 : Représentation particulaire de l'adsorption

Pour la définition de l'adsorption, la quantité la plus importante à considérer concerne l'énergie d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. On distingue deux types d'adsorption selon la nature des interactions en jeu : la physisorption et la chimisorption. Celles-ci sont définies de la manière suivante[72, 71] :

- La chimisorption correspond à la situation où les forces régissant le contact entre l'adsorbat et l'adsorbant sont les forces de valence. Avec ce type d'adsorption l'énergie d'adsorption est importante et est relativement similaire à une liaison chimique. Cette adsorption est irréversible.
- La physisorption correspond au cas où les forces régissant le contact entre l'adsorbat et l'adsorbant sont des forces d'interaction inter-moléculaire, par exemple des forces de Van der Waals. L'énergie de liaison est plus faible dans ce cas et l'adsorption est réversible. Il n'y a pas de modification significatives dans la structure électronique des espèces entrant en jeu. Elles sont similaires que ce soit à l'état adsorbé ou à l'état désorbé.

L'adsorption peut être étudiée à partir de plusieurs approches. Tout d'abord l'approche macroscopique, aussi appelée approche thermodynamique, utilisée pour obtenir les relations

entre les propriétés du système à l'équilibre *i.e.* la relation entre la fraction de particules adsorbées et la concentration (ou la pression). L'approche microscopique est aussi utilisée. Elle se base sur les principes de la mécanique quantique afin de décrire les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Pour finir la mécanique statistique établit le lien entre les quantités macroscopiques et microscopiques.

Lorsqu'on souhaite caractériser l'adsorption d'une espèce dans un matériau on étudie le plus communément l'isotherme d'adsorption *i.e.* l'évolution de la fraction d'espèce adsorbée en fonction de la concentration (ou de la pression partielle dans le cas d'un gaz). Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption.

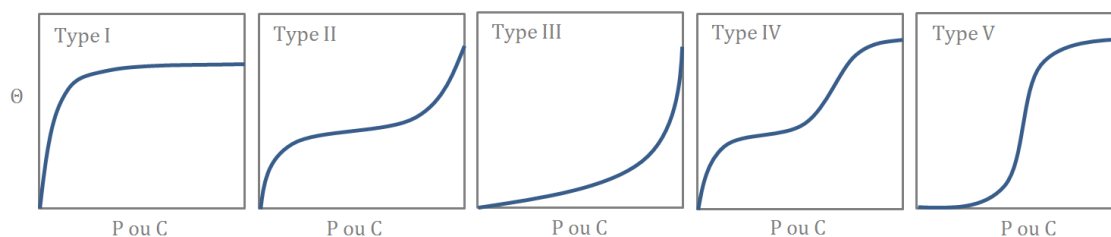


Fig. 1.11 : Les cinq types d'isothermes d'adsorption définies par Brunauer, Deming, Deming and Teller en 1940.[73]

La première classification des isothermes a été effectuée en 1940 par Brunauer, Deming, Deming and Teller[73] et est présentée sur la Fig. 1.11. On y distingue cinq types d'isothermes d'adsorption. L'isotherme de type I est aussi appelée isotherme de Langmuir. L'isotherme de type II est connue sous le nom d'isotherme en S ou isotherme sigmoïde. Les autres isothermes (type III, IV et V) n'ont pas de nom défini. Ce classement a été obtenu à partir de différents tests d'adsorption sur différents couples adsorbat/adsorbant. Par exemple le type I est obtenu par adsorption de l'oxygène sur du charbon à une température de -183°C , le type II est représentatif de l'adsorption du diazote sur catalyseurs à base de fer à une température de -195°C , le type III est caractéristique de l'adsorption du dibrome sur un gel de silice à 79°C , le type IV est obtenu par adsorption de benzène sur un gel d'oxyde de fer à 50°C et enfin le type V caractérise l'adsorption de vapeur d'eau sur du charbon à 100°C .

En 1999, l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a proposé une mise à jour des différents types d'isothermes d'adsorption. [74] Ceux-ci sont présentés sur la Fig. 1.12. On y distingue six types d'isothermes :

- L'isotherme de type I est identique à celle définie précédemment. L'isotherme de Langmuir caractérise usuellement l'adsorption dans les matériaux microporeux. C'est avec ce type d'isotherme que sera effectué mon travail de thèse. Ses propriétés sont explicitées plus en détails dans la partie suivante.
- L'isotherme de type II est également la même que précédemment et est obtenue par adsorption dans des matériaux macroporeux.
- L'isotherme de type III correspond à un comportement adsorbat/adsorbant proche de l'isotherme de type II. La différence réside dans le fait que les interactions entre

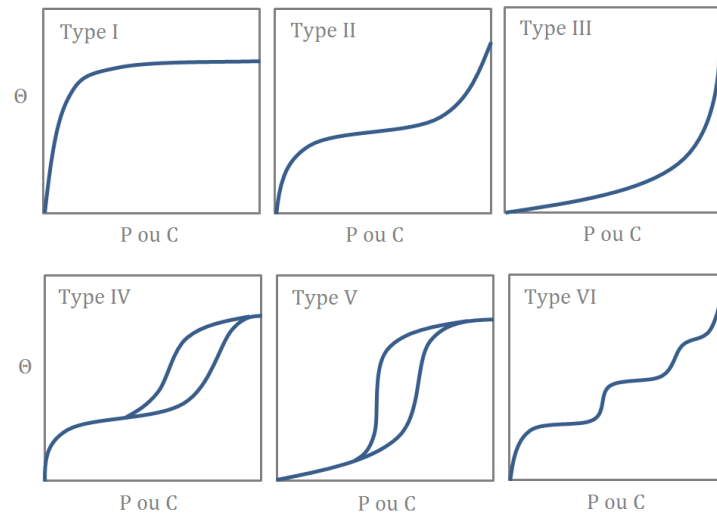


Fig. 1.12 : Les six types d'isothermes d'adsorption définies par l'IUPAC.[74]

adsorbat et adsorbant sont très faibles.

- L'isotherme de type IV est représentative de l'adsorption dans les matériaux mésoporeux. Dans un premier temps une mono-couche d'adsorbat se forme à la surface des pores puis, contrairement à l'isotherme de type II, on observe un palier de saturation. Dans le cas des gaz on observe une hystérèse entre adsorption et désorption due à une condensation.
- L'isotherme de type V est une combinaison de l'isotherme de type IV et du début de l'isotherme de type III. Les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont faibles. La monocouche d'adsorbat se formant à la surface de l'adsorbant n'est pas complète lorsque la condensation a lieu à l'intérieur des pores.
- L'isotherme de type VI est représentative d'un système où les couches d'adsorbat se forment les unes après les autres.

Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir (isotherme de type I) a été développée par Irving Langmuir en 1916[75] afin de décrire, à température constante, l'adsorption d'un gaz sur une surface solide par l'expression de la fraction de gaz adsorbée en fonction de la pression. Il présenta plus en détail la démarche avec laquelle il avait obtenu cette équation deux ans plus tard, 1918[76]. Il reçut le prix Nobel de chimie pour ces travaux en 1932.

Afin d'écrire l'équation de Langmuir régissant l'adsorption (cf. Eq. 4.13) on peut raisonner de la manière suivante[77] : soit S un nombre de sites d'adsorption par unité d'aire. Parmi ces sites un certain nombre S_1 sont occupés par de l'adsorbat et un certain nombre $S_0 = S - S_1$ sont vacants. La vitesse d'adsorption exprimée en moles par seconde par unité d'aire

est proportionnelle au nombre de sites vacants et à la concentration : $K_a.C.S_0$, avec K_a le coefficient d'adsorption. La vitesse de desorption est proportionnelle au nombre de sites occupés : $K_d.S_1$, avec K_d le coefficient de désorption. À l'équilibre la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de desorption afin de maintenir constant le nombre de particules présentes dans le système. Ainsi on peut écrire l'Eq. 1.2 telle que :

$$K_d.S_1 = K_a.C.S_0 \quad (1.2)$$

Or $S_0 = S - S_1$ donc :

$$K_d.S_1 + K_a.C.S_1 = K_a.C.S \Leftrightarrow \frac{S_1}{S} = \frac{K_a.C}{K_d + K_a.C}. \quad (1.3)$$

Si on considère θ , le taux de couverture de la surface du matériau et $K = \frac{K_a}{K_d}$, la constante d'équilibre thermodynamique du processus d'adsorption, alors on obtient l'équation suivante appelée équation de Langmuir (cf. Eq. 4.13) :

$$\theta = \frac{K.C}{1 + K.C}. \quad (1.4)$$

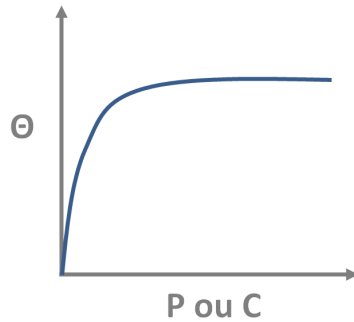


Fig. 1.13 : Forme de l'isotherme de Langmuir : évolution de la fraction adsorbée (Θ) en fonction de la pression (P) ou de la concentration (C)

La Fig. 1.13 présente la forme d'une isotherme de Langmuir. Il existe de nombreux autres types d'isothermes (voir section précédente) mais l'isotherme de Langmuir reste la plus simple et la plus utilisée. Dans le cadre de ma thèse son utilisation est pertinente car on considère le cas d'un fluide incompressible et d'une adsorption mono-couche. C'est ce type d'isotherme que j'utiliserai au cours de mes simulations pour caractériser l'adsorption.

Si la cinétique de l'adsorption caractérise le comportement local des particules à l'interface solide/liquide, il n'en est pas moins nécessaire de considérer l'acheminement des particules jusqu'à l'interface. Ainsi je m'intéresserai au transport de fluide dans les matériaux poreux hiérarchiques.

1.3 Transport en milieu poreux

Le transport de fluide est régi par les équations de la dynamique des fluides, qui sont basées sur les équations de Boltzmann (cf. Eq. 1.5) et de Navier-Stokes (cf. Eq. 1.6). Elles se basent sur deux approches différentes. L'équation de Boltzmann publiée en 1872 décrit l'évolution spatio-temporelle de la fonction de répartition des particules. En d'autres termes l'équation de Boltzmann est basée sur une analyse du mouvement de toutes les particules. À l'inverse les équations de Navier-Stokes se basent sur une mise en relation directe des grandeurs macroscopiques. Il est possible, à partir de la dérivation de l'équation de Boltzmann de retrouver les équations de Navier-Stokes.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \Omega_{coll}, \quad (1.5)$$

où $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ est la fonction de répartition (aussi appelée fonction de distribution), $\mathbf{x}$ la position des particules, $\mathbf{v}$ la vitesse et t le temps. $\mathbf{F}(\mathbf{x}, t)$ est le champs de force extérieur agissant sur les particules du fluide, m correspond à la masse des particules. Le terme de droite, appelé opérateur de collision, représente l'effet des collisions entre les particules.

Il existe plusieurs équations de Navier-Stokes. Celle explicitée ici décrit le bilan de quantité de mouvement d'un fluide newtonien incompressible.

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{f}, \quad (1.6)$$

où $\mathbf{v}$ correspond au champ de vitesse du fluide, ρ à la densité du fluide, p à la pression, ν la viscosité cinématique du fluide et $\mathbf{f}$ correspond à l'action des forces extérieures.

Mon domaine d'étude concernant les matériaux poreux, il est nécessaire, en plus du comportement du fluide seul, de considérer son comportement vis-à-vis de l'interface liquide/solide.

Conditions aux limites hydrodynamiques

Considérons un liquide Newtonien dont l'écoulement est régi par l'équation de Navier-Stokes. Afin de déterminer le champ de vitesse du fluide dans le pore il est nécessaire de choisir une condition aux limites traduisant le comportement du fluide au contact des parois du pore. Il est usuellement défini et vérifié de manière empirique que la vitesse du fluide est nulle à l'interface solide/liquide : on parle de condition de non-glissement. Dans la plupart des cas cette hypothèse est vérifiée. Toutefois il existe quelques cas où l'on observe un glissement du fluide aux parois. Tout d'abord dans le cas de matériaux hydrophobes, les forces électrostatiques sont répulsives, le fluide n'adhère pas aux parois. La condition aux limites peut

dépendre, de manière non exhaustive, de la force d'interaction fluide/solide, de la rugosité de la surface, de la pression dans le pore et des propriétés électriques du liquide.

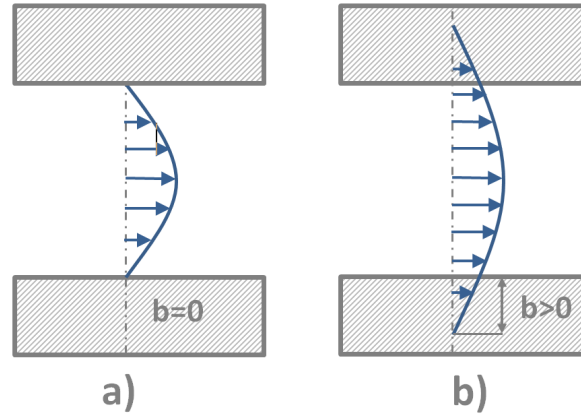


Fig. 1.14 : Conditions aux limites hydrodynamiques : a) non-glissement, b) glissement de longueur b

Navier[78] et Maxwell[79] proposent d'exprimer la condition aux limites de la manière suivante :

$$v_T = b \frac{\partial v_T}{\partial z} . \quad (1.7)$$

Où v_T correspond à la vitesse tangentielle du fluide, z l'axe orthogonal à la direction du fluide et b la longueur de glissement (cf. Fig. 1.14). Le glissement peut être nul : condition de non glissement. Il peut être fini et non nul : condition de glissement partiel. Il peut être infini : glissement total.

On observe un autre cas où le glissement du fluide à l'interface apparaît : dans les milieux confinés. On définit par milieu confiné un environnement où le nombre de molécules présentes dans le système n'est plus suffisant pour considérer que la matière est continue. Le confinement apparaît généralement dans les micropores. Ces dernières années, l'étude des interfaces des matériaux avec du fluide ou du gaz, à des échelles de plus en plus petites (de l'ordre du nanomètre) a conduit à s'interroger sur les conditions de glissement et de non glissement dans ces milieux. Il a été montré que le confinement du fluide dans les pores du matériau peut entraîner un glissement à l'interface solide/liquide. [80, 81]

De manière générale, pour mon étude, je n'emploierai et ne considérerai que des surfaces hydrophiles dans des macropores et des mésopores pour m'affranchir de ce phénomène.

Régime d'écoulement en milieu poreux

Au cours de l'année 1883, O. Reynolds réalisa plusieurs expériences qui lui permirent de distinguer deux régimes d'écoulements[82] : écoulement laminaire et écoulement turbulent grâce à un nombre sans dimension, aujourd'hui appelé nombre de Reynolds (cf. Eq. 1.8), exprimé en fonction de la masse volumique du fluide ρ , de la vitesse moyenne du fluide v , de la grandeur caractéristique de la conduite L (diamètre dans le cas d'un cylindre) et de la viscosité dynamique μ . Ce n'est que plus tard, en 1895, qu'il quantifia la transition entre les deux régimes à une valeur comprise entre 1900 et 2000[83]. Au cours du vingtième siècle, d'autres recherches montrèrent que la transition entre écoulement laminaire et turbulent ne se situait pas en un point mais sur une plage de valeurs comprises entre 2000 et 3000, plage sur laquelle coexistent flux turbulent et flux laminaire. La limite laminaire/turbulent dépendant de la partie de la conduite considérée.

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\mu} . \quad (1.8)$$

Dans la littérature, il existe nombre d'études des turbulences en milieu poreux[84, 85, 86]. Il a été montré que celles-ci peuvent survenir dans certaines conditions. Seguin *et al.* proposent une synthèse de différents travaux effectués sur la transition écoulement laminaire/turbulent[87, 88]. Ils y reportent les nombres de Reynolds limites en fonction des caractéristiques de la porosité et placent la limite laminaire/turbulent entre 100 et 150. Toutes les études reportées étudient des matériaux dont la taille des pores est supérieure au millimètre. Toutefois, dans les matériaux poreux de cette étude, la taille des pores étant comprise entre quelques nanomètres et quelques micromètres, le nombre de Reynolds est de fait très petit (inférieur à 1).

Dans le cas de matériaux ayant de très grandes porosités, le confinement du fluide ne permet apparemment pas le développement de turbulences[89]. En 1976, Purcell[90] fut l'un des premiers à étudier le mouvement des fluides pour de très petites valeurs du nombre de Reynolds, *i.e.* inférieures à 1 en basant sa réflexion sur des travaux effectués sur la bactérie *E.coli*. Purcell considéra que le nombre de Reynolds est égal au rapport des forces d'inertie sur les forces de viscosité (cf. Eq. 1.9). Dans le cas de très faibles valeurs du nombre de Reynolds, les forces d'inertie sont négligeables devant les forces visqueuses. En d'autres termes, un écoulement d'eau dans un pore de taille très faible est équivalent en terme de comportement à un écoulement dans un grand pore d'un fluide ayant une grande viscosité. Cela revient à considérer que l'état du système à l'instant t est entièrement déterminé par les forces exercées sur le système à l'instant t et ne dépend en aucun cas des états antérieurs. Ainsi il paraît peu probable dans ces conditions de confinement que des turbulences se développent.

$$Re = \frac{\text{Forces d'inertie}}{\text{Forces de viscosité}} . \quad (1.9)$$

Il existe une seule publication, à ma connaissance, sur l'étude des turbulences en milieu nanoporeux réalisée par Di Leo et Marañón[91]. Ces derniers ont étudié la limite laminaire/turbulent dans les nanopores par simulation de dynamique moléculaire. Pour un pore de 3 nm la vitesse moyenne limite du fluide à partir de laquelle le flux est turbulent est de 0.5 nm/ps soit 500 m/s. Il est raisonnable de penser que cette vitesse de fluide, égale à près de 2 fois la vitesse du son dans l'air, ne sera jamais atteinte dans les matériaux poreux et que par conséquent le flux restera laminaire. Nous considérons donc que le régime d'écoulement dans les matériaux de notre étude est exclusivement laminaire.

Diffusion

La diffusion est un phénomène de migration aléatoire de particules dans un fluide ou un gaz. Elle est caractérisée par la propension qu'ont les particules à occuper l'espace accessible ou, en d'autres termes, à homogénéiser leur concentration.

Il existe plusieurs types de diffusion (cf. Fig. 1.15) : la diffusion résultant d'un gradient de concentration. Celle-ci traduit la tendance qu'ont les molécules à s'auto-répartir dans le milieu. L'auto-diffusion, présente en l'absence de gradient de potentiel chimique, décrit le mouvement aléatoire des particules (aussi appelé mouvement Brownien). La diffusion de surface apparaît au niveau des particules sorbées sur les parois du pore et traduit le déplacement des particules le long de la surface. La diffusion contrainte, aussi appelé diffusion de Maxwell-Stephan, est observée dans des milieux confinés. Dans ce cas, le contact répété des particules sur les murs du pore induit un espacement de celles-ci. La diffusion s'effectue le long des pores. Il existe un autre type de diffusion appelé diffusion de Knudsen, non représenté sur la Fig. 1.15, car n'intervenant que dans le cas de gaz.

La diffusion par gradient de concentration fut quantifiée pour la première fois par A. Fick and T. Graham dans les années 1850-1855[92]. La première équation de Fick décrit la relation entre le flux d'une espèce et le gradient de concentration et s'écrit de la manière suivante :

$$\mathbf{J} = -D\nabla C. \quad (1.10)$$

D est une constante appelée coefficient de diffusion. La deuxième loi de Fick est une expression de la loi de conservation de la matière et s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D\nabla \cdot \mathbf{J}. \quad (1.11)$$

Lorsqu'on se place en milieu poreux, il est nécessaire de différencier coefficient de diffusion microscopique D_0 et coefficient de diffusion effectif D_e [93]. Le coefficient de diffusion microscopique caractérise la diffusion dans un milieu sans obstacle (bulk). Le coefficient de diffusion

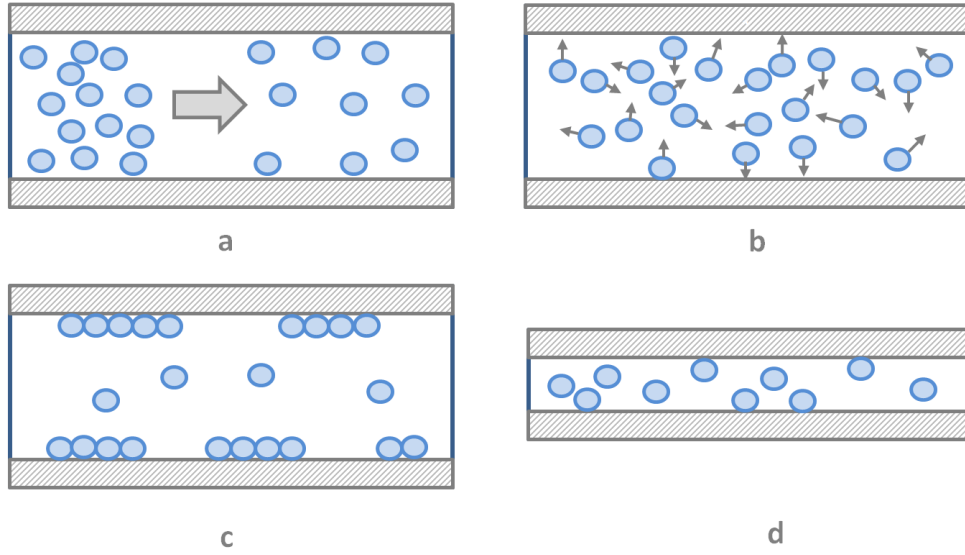


Fig. 1.15 : Phénomènes de diffusion : a) Diffusion par gradient de concentration, b) Auto-diffusion, c) Diffusion de surface, d) Diffusion contrainte ou de Maxwell-Stephan

effectif correspond au coefficient de diffusion à l'échelle macroscopique, *i.e.* en considérant les grandeurs macroscopiques aux extrémités de l'échantillon. Il vérifie la loi de Fick car le flux macroscopique est proportionnel au gradient de concentration :

$$\mathbf{J} = -D_e \nabla C. \quad (1.12)$$

D_e est obtenu expérimentalement par la mesure du flux et du gradient de concentration à travers l'échantillon. D_0 et D_e sont liés par la relation empirique suivante[94]

$$D_e = D_0 \left(\frac{\omega \delta}{\tau^2} \right), \quad (1.13)$$

où ω correspond à la porosité, *i.e.* la proportion volumique non solide du matériau, δ représente la constrictivité caractéristique de l'ouverture et de la fermeture des chemins diffusionnels et τ la tortuosité *i.e.* le rapport entre la distance parcourue par les particules à travers le matériau et la distance la plus courte à travers celui-ci.

Que ce soit d'un point de vue expérimental ou théorique la diffusion dans les matériaux poreux a été à maintes reprises étudiée. On peut citer R. Krishna[95] dont l'étude porte sur la diffusion dans les matériaux poreux cristallins comme les zéolites ou les Metal Organic Frameworks. Ses travaux portent principalement sur l'étude de la diffusion de Maxwell-Stephan ainsi que sur les interactions particule-particule ou particule-mur. Expérimentalement, la diffusion est généralement caractérisée par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)[96].

Dispersion

La dispersion est un phénomène physique semblable à la diffusion mais résultant de l'action combinée de la diffusion et de la convection. Les particules sont mises en mouvement par les gradients de concentration internes au fluide, le mouvement brownien et le flux macroscopique du fluide. En l'absence de flux la dispersion est égale à la diffusion. La Fig. 1.16 illustre ce phénomène. L'ensemble des particules à l'instant t est compact dans le milieu. Sous l'effet des interactions moléculaires, des gradients de concentrations et du flux les particules se trouvent dispersées à l'instant $t + dt$.

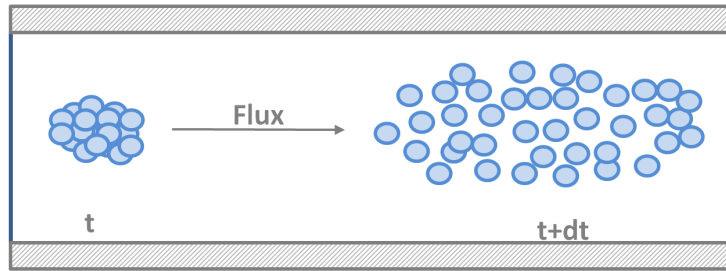


Fig. 1.16 : Phénomène de dispersion engendré par un flux de fluide

D'un point de vue macroscopique, l'expression quantitative de la dispersion est basée sur la loi de Fick à laquelle on applique les coefficients de dispersion transversal K_T et longitudinal K_L . Le coefficient de dispersion longitudinal correspond à la composante de la dispersion dans le sens du flux et le coefficient de dispersion transversal correspond à la composante de la dispersion perpendiculaire au flux. La dispersion peut être modélisée, dans le cas d'un pore assimilé à un cylindre et d'un écoulement laminaire, par l'équation de diffusion-convection aussi appelée équation de transport massique[97][98].

$$K_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(K_T r \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\bar{v}}{\omega} \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (1.14)$$

où K_L et K_T sont les coefficients de dispersion transversal et longitudinal. C correspond à la concentration de l'espèce en solution, V est la vitesse moyenne du fluide, ω représente la porosité du matériau, t le temps, z la position longitudinale et r le rayon du pore. Les coefficients de dispersion peuvent aussi être définis de la manière suivante[99] :

$$K = \frac{\sigma^2}{2t} \quad \text{où} \quad \sigma^2 = \langle x_i - \bar{x} \rangle^2, \quad (1.15)$$

où σ^2 correspond à la variance de la position des particules de l'espèce en solution, x_i la position de la particule i , et $\bar{x}$ la position moyenne de l'ensemble des particules. K représente soit

le coefficient de dispersion longitudinal, soit le coefficient de dispersion transversal. Dans chacun de ces deux cas, les grandeurs définies précédemment sont respectivement longitudinales ou transversales.

D'un point de vue statistique, en considérant la densité de probabilité $P(x, t)$ qu'une particule se trouve à la position x à l'instant t , l'équation de diffusion-convection au temps long t peut s'écrire de la manière suivante[100]

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x, t) + \bar{v} \frac{\partial}{\partial x}P(x, t) = K \frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x, t), \quad (1.16)$$

où $\bar{v}$ est la vitesse moyenne du fluide dans la direction x et K le coefficient de dispersion longitudinal. Cette équation est aussi appelée équation de Fokker-Planck.

Usuellement les coefficients de dispersion sont tracés en fonction du nombre de Péclet. Le nombre de Péclet est un nombre sans dimension égal au rapport entre le temps nécessaire pour une particule de parcourir une longueur L par diffusion, t_{diff} , et le temps nécessaire pour une particule de parcourir une longueur L par advection, t_{adv} [99] :

$$P_e = \frac{t_{diff}}{t_{adv}} = \frac{\frac{L^2}{D_m}}{\frac{L}{\bar{v}}} = \frac{\bar{v}L}{D_m}. \quad (1.17)$$

Nombre d'études expérimentales et numériques se sont penchées sur la dispersion. Parmi les premières études on peut citer les travaux de Taylor[101] et Aris[102] qui décrivent la dispersion comme étant une combinaison entre la diffusion et l'advection due à un champ de vitesses. En milieu poreux, d'un point de vue théorique, elle a notamment été étudiée par C. Van Den Broeck[100], G. Allaire *et al.* [103], B. Bijelic *et al.* [99], H. Bruining *et al.* [104]. D'un point de vue expérimental J. M. P. Q. Delgado[98] propose une publication compilant les résultats de différents travaux et propose, par une identification empirique de formules du coefficient de dispersion, une prédiction de la dispersion dans différentes configurations. P. Gaganis *et al.* [105] présentent une étude expérimentale de l'évaluation du coefficient de dispersion dans des matériaux poreux modèles.

La dispersion est un phénomène visible et interprétable dans plusieurs domaines qui peuvent aller de la dynamique des fluides à la micro-fluidique[106] en passant par la chromatographie[107], l'étude des sols[108] ou encore la séparation d'espèces liquides ou gazeuses grâce à des colonnes de perçage[109][110]. Toutefois, les études citées précédemment se basent sur une non-réactivité du fluide avec le matériau. Au cours de ma thèse, j'ai choisi d'étudier l'impact de l'adsorption sur la dispersion dans les matériaux poreux.

1.4 Couplage adsorption/transport dans les matériaux poreux

Si l'efficacité du traitement des eaux polluées par adsorption dépend de manière certaine des propriétés chimiques de l'adsorbant *i.e.* de sa capacité à retenir les espèces polluantes, il n'en est pas moins nécessaire de prendre en compte le transport des espèces vers les sites actifs d'adsorption. En effet le meilleur site actif serait complètement inutile si les molécules n'arrivaient jamais jusqu'à lui. La recherche du meilleur compromis entre capacité de physisorption, surface spécifique et transport est la clef pour l'optimisation des capacités d'adsorption des matériaux. Ainsi l'étude du couplage transport/adsorption apparaît comme l'un des principaux enjeux scientifiques actuels dans le domaine de l'adsorption. En effet, si il existe nombre d'études dans la littérature sur l'amélioration des propriétés chimiques et l'amélioration de la surface spécifique des matériaux, très peu prennent en compte le transport. Actuellement, même si le nombre de publications sur le couplage adsorption/transport est en augmentation ces dix dernières années, son nombre reste toutefois limité (cf. Fig. 1.17), preuve que ce sujet reste encore très largement à explorer.

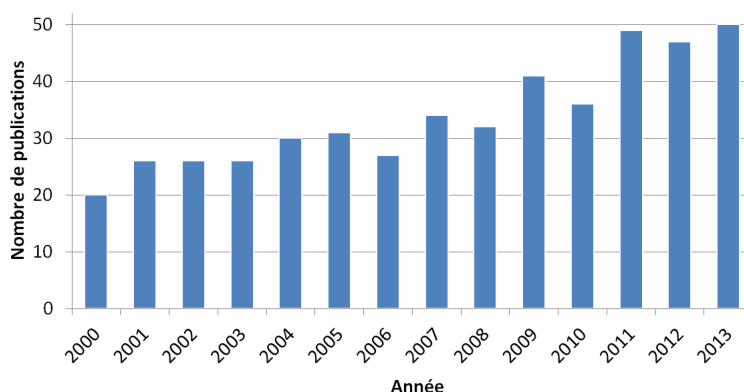


Fig. 1.17 : Évolution du nombre de publications sur le couplage adsorption/transport au cours de ces dix dernières années. Plus précisément : nombre de publications contenant dans leur titre "adsorption" et "transport" ou "adsorption" et "convection", "adsorption" et "dispersion", "adsorption" et "advection"

Le transport d'une espèce dans un fluide peut être caractérisé par la dispersion. Il existe quelques études dans la littérature sur la dispersion en présence d'adsorption. Une des premières études menée par R. Chao *et al.* [111] expérimentalement et théoriquement, porte sur la dispersion longitudinale et les transferts de masse entre fluide et solide dans des colonnes de perçage. Un peu plus tard S. Gupta[112] *et al.* étudièrent l'adsorption et la dispersion de polluant dans les sols par une analyse théorique. Les équations du mouvement des espèces en milieu poreux sont résolues par la méthode de Crank-Nicholson. Toutefois cette méthode repose sur un calcul macroscopique des grandeurs de dispersion et d'adsorption. La topologie et la géométrie locale des pores n'est pas prise en compte. En 1995, J. J. A. Van Kooten[113], développe un modèle analytique d'advection-dispersion prenant en compte la cinétique d'ad-

sorption. Dans ce modèle une distribution complexe du champs des vitesses peut être utilisée. Le modèle analytique est résolu numériquement. Cependant lors des calculs numériques, il est nécessaire de stocker les grandeurs telles que la concentration pour chaque pas de temps. Ainsi la méthode est rapidement limitée par la capacité de stockage et la vitesse des calculateurs. Plus récemment, M. Levesque *et al.* [114] ont observé analytiquement comment la dispersion de Taylor est affectée par la cinétique de l'adsorption.

En 2014 D. H. Lushkou *et al.* ont observé, de manière analytique et théorique, les effets de l'adsorption sur la dispersion en présence de flux[115]. Les modèles analytiques utilisés sont ceux développés par Golay[116] en 1954, Khan[117] en 1962 et Levesque *et al.* [114] en 2012. Par une comparaison au modèle analytique qu'ils ont développé, ils montrent que le modèle de Khan et celui de Levesque *et al.* décrivent efficacement l'advection et la diffusion, avec des transferts de masse (adsorption) aux parois d'un tube. De plus il est montré dans cette étude que le couplage transport/adsorption ne peut pas être simulé, de manière générale, sans prendre en compte les détails locaux dans le matériau de la cinétique de sorption.

L'étude du transport et de l'adsorption apparait dans l'étude des MOFs hiérarchisées tout d'abord, évoqués comme une perspective par S. Keshin *et al.* [118] en 2009, puis étudiés plus récemment par F. Villemot *et al.* [119]. On trouve, de manière plus générale, très peu de publications dans la littérature traitant du transport et de l'adsorption dans les matériaux poreux hiérarchiques [120, 119]. Dans ces études, menées par le même groupe de recherche, l'adsorption et le transport de gaz sont modélisés par simulation moléculaire pour des matériaux possédant des micropores et des mésopores inter-connectés. La simulation est basée sur une structure zéolithique[120] ou Metal Organic Framework (MOF)[119] dans laquelle on a creusé une cavité cylindrique représentant un mésopore. Les macropores sont modélisés par l'ouverture du mésopore sur deux réservoirs. L'adsorption est étudiée par l'analyse des isothermes d'adsorption de l'azote à 77K et du calcul du coefficient de diffusion (calculé à partir de la Fonction d'auto-corrélation des vitesses). Il est montré que l'adsorption de N_2 dans un matériaux poreux hiérarchique peut être décrite comme la combinaison linéaire de l'adsorption dans la microporosité et de l'adsorption dans la mésoporosité pondérée par leurs volumes poreux respectifs. Cette conclusion est valable en l'absence de gradient de pression dans le réseau poreux. Le transport dans les matériaux poreux hiérarchiques est ensuite étudié, indépendamment de l'adsorption, par simulation NEMD (Non-Equilibrium Molecular Dynamics). Un gradient de pression est imposé par l'application d'une force extérieure. Ceci permet de montrer que l'écoulement dans un micropore n'est pas assimilable à un écoulement de Poiseuille.

À l'échelle mésoscopique, Tallarek *et. coll.* ont développés très récemment, en 2014, un modèle de Lattice-Boltzmann permettant de prendre en compte l'adsorption.[121] L'adsorption est prise en compte comme un temps de retard du fluide à l'interface solide/liquide. Ce retard traduit la rétention d'une partie du fluide sur les sites d'adsorption. Le modèle est dans ce cas utilisé sur des empilements granulaires pour reproduire le comportement du fluide dans un montage chromatographique.

Très récemment, en 2015, Botan *et al.* ont proposé un modèle hiérarchique pour l'étude du couplage entre transport et adsorption.[122] Ce modèle utilise des simulations atomistiques comme base pour accéder aux échelles supérieures de porosité. Le matériau est discrétisé sur un réseau avec trois types de sites possibles : des macropores, des nanopores et des subnanopores. La combinaison de ces sites sur le réseau permet de rendre compte de la hiérarchisation du matériau. Les grandeurs macroscopiques telles que la densité et le potentiel chimique sont calculées à l'aide d'outils de la thermodynamique statistique. Dans cette étude aucune hypothèse n'est faite sur le transport de fluide. De ce fait, ce modèle est capable d'observer les écarts dans le comportement hydrodynamique du fluide avec notamment l'effet du confinement sur le profil de flux. Sa hiérarchisation doit lui permettre de prendre en compte les effets d'interconnexion entre les différentes tailles de porosités sur le transport et l'adsorption.

Chapitre 2

Lattice Boltzmann avec adsorption

Union entre mécanique des fluides et adsorption des espèces

2.1 Outils numériques pour l'étude du transport et de l'adsorption dans les matériaux poreux

Les outils numériques de modélisation et de simulation reposent sans exceptions sur une base d'objets élémentaires reliés par des interactions et qui ensemble forment une entité permettant de décrire le système considéré. Selon les systèmes et les interactions composant le système, il convient de choisir soigneusement les objets élémentaires permettant de décrire efficacement les phénomènes en jeux, d'une part, et d'obtenir le bon compromis entre précision et temps de calcul d'autre part. La taille élémentaire des objets est donc très importante car elle conditionne par extension la taille des systèmes simulables par la technique choisie. De plus, la taille des objets élémentaires découle directement leur nature et leurs propriétés car d'elle dépend le choix de la théorie employée pour les décrire. Le choix d'une méthode de simulation doit se faire, à mon sens, selon deux critères : les caractéristiques du matériau considéré notamment les échelles de taille pertinentes et les phénomènes physico-chimiques étudiés.

Ainsi, la taille de pore est la caractéristique principale à prendre en compte pour le choix d'une méthode de simulation de matériaux poreux. La Fig. 2.1 présente les différentes techniques de modélisation et de caractérisation usuellement employées en fonction de la taille de pores des matériaux. À petite échelle, pour des tailles de pores inférieures au nanomètre, la simulation moléculaire quantique, rend très bien compte de la structure atomique d'un matériau. Sa description, dans le cas de la DFT (Density Functionnal Theory), basée sur le calcul de la densité électronique, permet via la prise en compte des interactions électroniques de rendre compte de la structure électronique des atomes composant une structure moléculaire. Cette technique permet de décrire des systèmes dont la taille reste de manière générale inférieure au nanomètre. À une échelle supérieure on trouve des méthodes de simulation

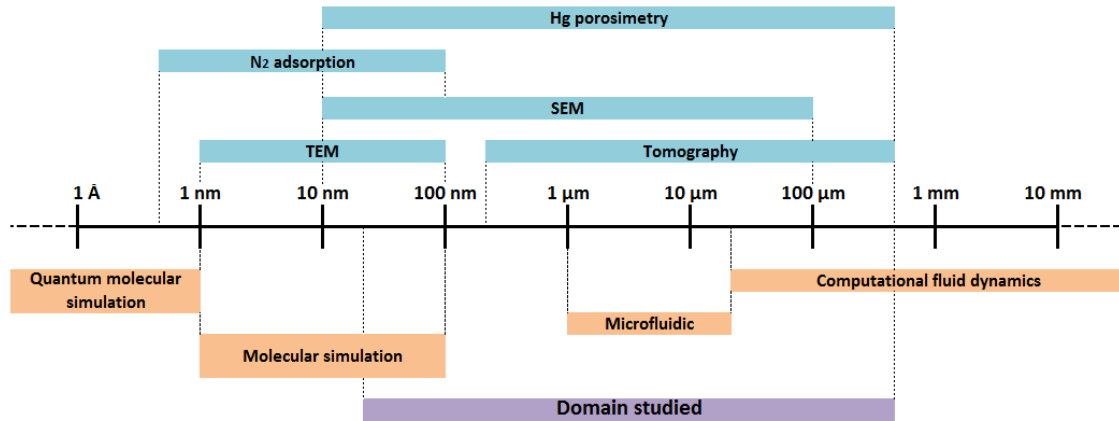


Fig. 2.1 : Techniques utilisées pour la modélisation et la caractérisation des matériaux poreux en fonction de la taille de pore des matériaux considérés. Bleu : Techniques expérimentales de caractérisation. Orange : Méthodes de modélisation

moléculaire comme la dynamique moléculaire et la méthode de Monte Carlo. Ces méthodes sont basées sur une description atomistique ou moléculaire du matériau et sont régies par les lois de la thermodynamique statistique permettant le lien entre propriétés microscopiques et propriétés macroscopiques. Ces méthodes de simulation moléculaire permettent par exemple de décrire très efficacement l'adsorption et le transport d'espèces dans les matériaux micro et mesoporeux.[123, 120, 124] Actuellement ces méthodes sont capables dans les cas extrêmes de simuler des systèmes contenant 100000 atomes et donc ne permettent pas l'étude de pores de la taille du micromètre. Pour faire face à ce problème Botan *et al.* ont développé un modèle hiérarchique.[122] Ce modèle réalise un passage à l'échelle supérieure des résultats obtenus par différentes configurations de simulations moléculaire sur un réseau pour calculer les propriétés de transport et d'adsorption à plus grande échelle. La prise en compte de la hiérarchisation dans les matériaux poreux est un réel défi et les possibilités qu'offrent ce modèle sont très intéressantes.

À l'échelle du micromètre les méthodes de simulation de la mécanique des fluides permettent de modéliser le comportement des fluides à l'intérieur d'un matériau. Basées sur les équations de Navier-Stokes ou sur l'équation de Boltzmann, elles rendent compte du flux de fluide via le calcul de sa densité et de son champ de vitesse. Ces méthodes sont à utiliser prudemment dans les matériaux poreux, surtout à très petites échelles où la matière ne peut plus être considérée comme continue. Le domaine d'étude de ma thèse s'étendant entre quelques dizaines de nanomètres et quelques centaines de micromètres, la matière reste continue et on s'affranchit des potentiels problèmes de la mécanique des fluides à très petites échelles. Cependant la mécanique des fluides doit faire face à un autre problème, elle ne prend pas en compte classiquement l'adsorption des espèces à la surface du matériau.

Ce chapitre présente le modèle de Lattice Boltzmann, l'intégration du transport des espèces dans le fluide et la prise en compte de l'adsorption utilisé au cours de cette thèse.[125]

2.2 Lattice Boltzmann avec adsorption

La méthode de Lattice Boltzmann, aussi appelée en français méthode de Boltzmann sur réseau, est une méthode de simulation numérique relativement nouvelle par rapport aux méthodes de simulation de dynamique des fluides classiquement utilisées. Son développement est en plein essor. Elle permet un gain de temps de calcul significatif par rapport aux méthodes classiques dans le cas de simulations de fluide incompressible à faible nombre de Reynolds[126]. Le gain est évalué par Chen *et al.* à 2.5[127]. De plus son implémentation est plus aisée par rapport aux méthodes de dynamique des fluides classiques.

2.2.1 Historique

L'élaboration de la méthode de Lattice Boltzmann s'est faite en parallèle, d'une part avec le développement de la thermodynamique statistique, et d'autre part avec le développement des automates cellulaires dans la modélisation des interfaces solides/liquides. La Fig. 2.2 présente la chronologie du développement de la méthode de Lattice Boltzmann. Dans un premier temps, au cours du *XIX^{ème}* siècle, les travaux de J. W. Gibbs, L. Kelvin, J. C. Maxwell et L. E. Boltzmann ont établi les bases de la thermodynamique statistique. Elle est dérivée de la théorie cinétique des gaz et s'attache, contrairement aux études de l'époque, à considérer non pas l'évolution des grandeurs macroscopiques d'un système (densité, pression ou vitesse moyenne) mais plutôt l'évolution des grandeurs microscopiques telles que les interactions entre les particules du système. Ces grandeurs microscopiques peuvent être, grâce à la statistique, reliées aux grandeurs macroscopiques observables. Ainsi, l'équation de Boltzmann (cf. Eq. 2.1), développée en 1872, décrit l'évolution de la fonction de distribution des particules à une vitesse donnée, à une position et à un temps donné.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \Omega_{coll}, \quad (2.1)$$

où $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ est la fonction de distribution, $\mathbf{r}$ la position des particules, $\mathbf{v}$ la vitesse des particules et t le temps. $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ est le champs de forces extérieures agissant sur les particules du fluide, m correspond à la masse des particules. Le terme Ω_{coll} , appelé opérateur de collision, représente l'effet des collisions entre les particules. Au cours de ces travaux, Boltzmann n'avait qu'une idée vague de la forme de cet opérateur de collision. Ce n'est que plusieurs années plus tard, en 1912 qu'un mathématicien, D. Enskog [128] s'est intéressé à l'expression des collisions entre plusieurs particules. Chapman [129] approfondit ses travaux en considérant que chaque particule est assimilable à une sphère indéformable pour prendre en compte les collisions

complexes. Cependant le modèle de collision de Chapman et Enskog reste très complexe et difficile à mettre en œuvre. En 1954, P. L. Bhatnagar, E. P. Gross et M. Krook [130] proposèrent de décrire l'opérateur de collision simplement en considérant que la collision entre les particules peut être décrite comme la relaxation, à un instant donné, des particules vers un état d'équilibre. Cet opérateur est appelé opérateur BGK. Dès lors, la thermodynamique statistique permet de décrire des écoulements fluides régis par les équations de Navier-Stokes.

Au milieu du $XX^{\text{ème}}$ siècle, les automates cellulaires font leur apparition. Créés par J. von Neumann [131], ils utilisent des opérations binaires très proches du langage machine. Ce n'est qu'en 1973 que sont développés les LGCA (Lattice Gas Cellular Automata). Les LGCA sont des automates cellulaires appliqués à la simulation de la dynamique des fluides. Le premier LGCA fut créé par J. Hardy, Y. Pomeau et O. De Pazzis en 1973 [132] et utilisait des distributions de Fermi-Dirac pour l'état d'équilibre. Cependant ce modèle ne permettait pas de retrouver les équations de Navier-Stokes et donc le comportement macroscopique attendu. En 1986, U. Frisch, B. Hasslacher et Y. Pomeau [133], grâce à une meilleure symétrie du réseau de leur modèle 2D, réussirent à retrouver les équations de Navier-Stokes. La même année, D. d'Humières, P. Lallemand et U. Frisch [134] développèrent un modèle 3D appelé FCHC (Face Centered Hyper Cube). Cependant ces modèles ont très vite montré leurs limites. En effet, le principal inconvénient réside dans l'utilisation de variables booléennes qui créent par les fluctuations entre deux pas de temps, un bruit numérique et altèrent les résultats.

À partir de ce moment là, les concepteurs de LGCA se tournent vers les équations de Boltzmann. Les variables booléennes sont alors remplacées par des variables réelles et les distributions de Fermi-Dirac font place à des distributions de Maxwell-Boltzmann [135, 136, 137]. Au début des années 1990 l'opérateur BGK est implémenté dans les modèles de Boltzmann sur réseau [138]. Le modèle de Lattice Boltzmann est alors né. En 1995, C. P. Lowe et D. Frenkel [139, 140] implémentent une méthode appelée propagation des moments dans l'algorithme de Lattice Boltzmann qui leur permet de calculer directement la fonction d'auto-corrélation des vitesses (Velocity Auto-Correlation Function). Cette méthode permet alors une efficacité accrue des modèles de Lattice Boltzmann en réduisant significativement leur temps de calcul.

Ainsi il aura fallu plus d'un siècle de recherche pour qu'aboutisse et se perfectionne le Lattice Boltzmann. Son développement a nécessité un regroupement des connaissances de plusieurs domaines comme la thermodynamique statistique et les automates cellulaires. Son utilisation est aujourd'hui très variée et les modèles continuent de se perfectionner. On retrouve ce modèle, de manière non exhaustive, très largement en mécanique des fluides comme le rapporte la revue de S. Chen et G. D. Doolen en 1998 [141]. On le retrouve aussi en aéro-acoustique [142], en microfluidique [143] et pour la simulation de transport de fluides en milieu poreux. [144]

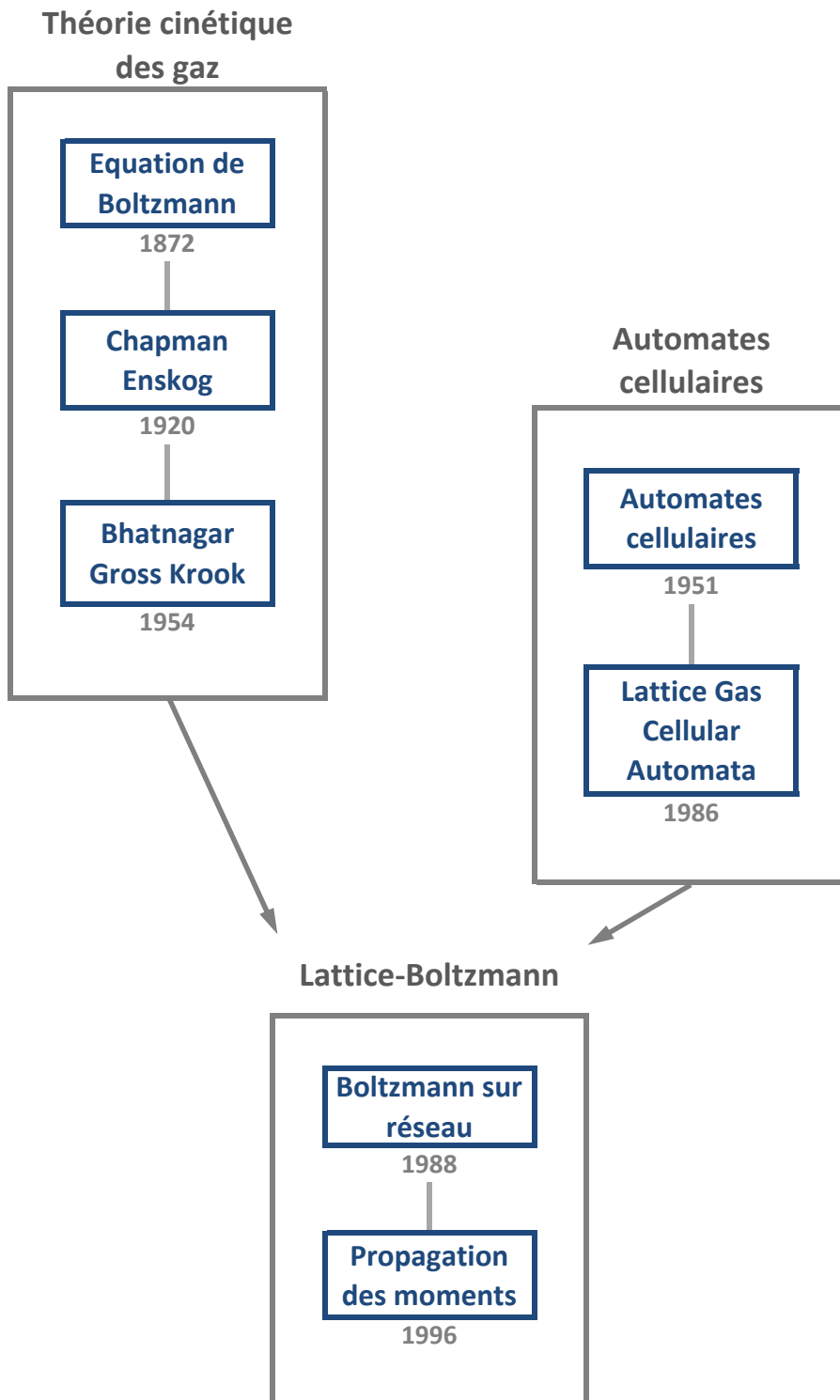


Fig. 2.2 : Chronologie du développement de la méthode de Lattice Boltzmann. Schéma adapté de la thèse de S. Marié[145]

2.2.2 Lattice Gas Cellular Automata

Comme mentionné dans la partie précédente les LGCA ont été popularisés par U. Frisch, B. Hasslacher et Y. Pomeau [133] en 1986. Les LGCA utilisent une discrétisation de l'espace par une grille hexagonale 2D composée de points reliés entre eux par les trajectoires potentielles des particules (Fig. 2.3). Chaque nœud du maillage ne peut accueillir qu'une seule particule. Les nœuds vides prennent la valeur 0 et les nœuds pleins prennent la valeur 1. Un pas de temps de la simulation se décompose en deux étapes. Tout d'abord les particules sont translatées selon leur vitesse sur la grille, puis les vitesses des atomes arrivant sur un même nœud sont redistribuées en fonction de leur collision. Le déplacement et la collision des particules s'effectuent selon les règles suivantes : [146]

- toutes les particules ont la même masse ;
- les particules ne peuvent se déplacer que selon les six directions de la grille ;
- d'un pas de temps à l'autre les particules ne peuvent se déplacer que vers des nœuds voisins ;
- il ne peut y avoir qu'une seule particule par nœud.

Afin de définir la géométrie d'un matériau, on distingue des nœuds solides sur lesquels les particules de fluide ou de gaz ne peuvent se trouver et les nœuds fluides où les particules se propagent. Ainsi il est nécessaire de définir les événements se produisant lorsqu'une particule heurte une paroi solide *i.e.* les conditions aux limites de l'interface liquide/solide. Comme expliqué dans le chapitre précédent, le fluide peut se comporter de différentes manières à l'interface selon qu'il y a glissement ou non glissement des particules à l'interface. Dans le premier cas la vitesse des particules se propage le long de la paroi tandis que dans le deuxième cas la vitesse des particules se propage de sorte à rebondir sur la paroi.

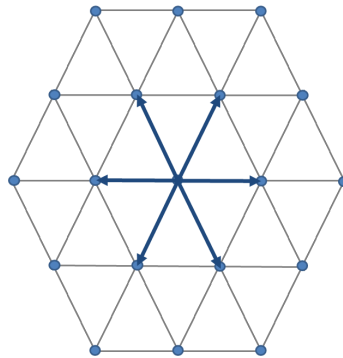


Fig. 2.3 : Représentation d'une grille de LGCA. Les lignes grises représentent les trajectoires, les points bleus caractérisent les nœuds du maillage et les flèches bleues les déplacements possibles d'une particule.

Il est également nécessaire de se pencher sur les conditions aux limites du système. En effet, pour limiter les effets de bord et réduire la taille du système dans le cas de géométries périodiques, des conditions aux limites périodiques peuvent être appliquées. Dans ce cas toute particule sortant du système par une de ses extrémités est réintroduite par son extrémité

opposée avec la même vitesse et la même direction.

2.2.3 Lattice Boltzmann

En 1988, McNamara *et al.* [137] remplacent les variables booléennes des automates cellulaires par des fonctions de distribution de Boltzmann f caractérisant la probabilité qu'une quantité de particules se trouve à la position $\mathbf{r}$ avec la vitesse $\mathbf{v}$ au temps t . Cette fonction vérifie l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \Omega_{coll}, \quad (2.2)$$

où m correspond à la masse des particules, Ω_{coll} à l'opérateur de collision et $\mathbf{F}$ aux forces extérieures agissant sur le système.

Équilibre thermodynamique

À l'équilibre thermodynamique local, on a $f = f^e$, la distribution de Boltzmann à l'équilibre et le terme de collision de l'équation de Boltzmann s'annule :

$$\Omega_{coll} = 0. \quad (2.3)$$

Cela revient à écrire que f^e vérifie l'équilibre des distributions :

$$f'_1 f'_2 = f_1 f_2, \quad (2.4)$$

signifiant que chaque collision directe ou inverse est contre-balancée dynamiquement par son opposée. En prenant le logarithme de l'Eq. 2.4, on a :

$$\ln f'_1 + \ln f'_2 = \ln f_1 + \ln f_2. \quad (2.5)$$

Ainsi $\ln f$ est un invariant de collision non soumis aux effets des collisions entre les particules. De fait, à l'équilibre thermodynamique, $\ln f$ est une fonction des invariants dynamiques de collision, à savoir le nombre de particules, le moment et l'énergie. On a alors :

$$\ln f = A + B_\alpha \cdot v_\alpha + \frac{1}{2} C c^2, \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad (2.6)$$

où A , B_1 , B_2 , B_3 , C sont les cinq multiplicateurs de Lagrange. Ceux-ci sont calculés en écrivant la conservation de la densité ρ , du moment v_α et de l'énergie E .

$$\rho = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}, \quad (2.7)$$

$$J_\alpha = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) v_\alpha d\mathbf{v} = \rho u_\alpha, \quad \alpha = 1, \dots, D, \quad (2.8)$$

$$P_{\alpha\beta} = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) v_\alpha v_\beta d\mathbf{v}, \quad (2.9)$$

$$Q_{\alpha\beta\gamma} = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) v_\alpha v_\beta v_\gamma d\mathbf{v}, \quad (2.10)$$

où D est la dimension de l'espace considéré, ρ la densité du fluide, v_α la vitesse moyenne du fluide, $P_{\alpha\beta}$ le tenseur des contraintes (assimilable à la pression) [93], $Q_{\alpha\beta\gamma}$ est relatif au flux d'énergie cinétique et J_α au flux de fluide. Ainsi on peut écrire la fonction de distribution à l'équilibre de Maxwell-Boltzmann :

$$f^e(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \rho \frac{1}{(2\pi v_T^2)^{D/2}} e^{-(\mathbf{v}-\mathbf{u})^2/2v_T^2}, \quad (2.11)$$

avec D la dimension de l'espace considéré, $\mathbf{u}$ la vitesse locale et :

$$v_T = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}, \quad (2.12)$$

avec m la masse des particules, T la température, k_B la constante de Boltzmann et v_T correspond à la vitesse du son dans le fluide.

Si le déplacement d'un ensemble de particules par un champ de vitesse est extrêmement simple à écrire numériquement, la collision entre les particules faisant suite à leur déplacement reste l'étape la plus délicate et celle où le plus d'hypothèses entrent en jeu.

Opérateur de collision simplifié

En 1954, P. L. Bhatnagar, E. P. Gross et M. Krook [130] établissent une expression simple de l'opérateur de collision, appelé opérateur BGK, simplement en considérant que la collision entre les particules peut être décrite comme la relaxation à un instant donné des particules vers leur état d'équilibre donné.

$$\Omega_{coll} = \frac{f^e - f}{\tau}, \quad (2.13)$$

où τ est le temps caractérisant la relaxation du système, f la fonction de distribution et f^e la fonction de distribution à l'équilibre exprimée précédemment. Ainsi l'équation de Boltzmann s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \frac{f^e - f}{\tau}. \quad (2.14)$$

Cet opérateur de collision, exprimé de manière générale et simple permet de retrouver les équations de Navier-Stokes à partir du développement de Chapman-Enskog. Je ne détaillerai pas ce développement ici mais celui-ci peut être trouvé dans l'ouvrage de S. Succi [146].

Discrétisation des vitesses

L'équation de Boltzmann continue (Eq. 2.14) traduit l'évolution de la fonction de distribution en fonction de la vitesse du fluide. Dans cette équation, la vitesse prend des valeurs dans l'espace réel à trois dimensions. De nombreux travaux se sont attachés à créer des modèles à vitesses discrètes dans le but de rendre calculable numériquement la fonction de distribution. On peut citer entre autres les travaux de X. He *et al.* en 1997 [147] et les travaux de X. Shan *et al.* en 1998 [148]. Leur discrétisation est basée sur le développement de la fonction de distribution en polynômes de Hermite. Celle-ci s'écrit de la manière suivante :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \omega(\mathbf{v}) \prod_{\alpha=1}^D \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{v_T^{2n} n!} F_{\alpha}^{(n)}(\mathbf{r}, t) H_{\alpha}^{(n)}(\mathbf{v}) \right), \quad (2.15)$$

où

$$\omega(\mathbf{v}) = \rho \frac{e^{-\mathbf{v}^2/2v_T^2}}{(2\pi v_T^2)^{D/2}}, \quad (2.16)$$

et $H_{\alpha}^{(n)}(\mathbf{v})$ représente le polynôme de Hermite de degré n et où les coefficients sont :

$$F_{\alpha}^{(n)}(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) H_{\alpha}^{(n)}(\mathbf{v}) d\mathbf{v}. \quad (2.17)$$

Les $F_i^{(n)}(\mathbf{r}, t)$ sont définis comme des combinaisons linéaires des moments de la fonction de distribution :

$$M_{\alpha}^{(k)}(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) v_{\alpha 1} \dots v_{\alpha k} d\mathbf{v} \quad k \leq n. \quad (2.18)$$

Les premiers coefficients s'écrivent de la manière suivante :

$$F^{(0)} = \rho, \quad (2.19)$$

$$F_{\alpha}^{(1)} = J_{\alpha}, \quad (2.20)$$

$$F_{\alpha\beta}^{(2)} = P_{\alpha\beta} - v_T^2 \rho \delta_{\alpha\beta}, \quad (2.21)$$

$$F_{\alpha\beta\gamma}^{(3)} = Q_{\alpha\beta\gamma} - v_T^2 (\delta_{\alpha\beta} J_{\gamma} + \delta_{\alpha\gamma} J_{\beta} + \delta_{\beta\gamma} J_{\alpha}). \quad (2.22)$$

Théoriquement l'Eq. 2.15 comprend une somme infinie. Afin de rendre la fonction de distribution calculable numériquement on choisit usuellement un ordre fini N où arrêter la somme : on tronque la série. Ce choix est déterminé par les grandeurs que l'on souhaite observer. En effet si les grandeurs que l'on souhaite observer concernent le flux, il est nécessaire de calculer les moments jusqu'à l'ordre 2. En revanche si l'on souhaite observer des grandeurs relatives à l'énergie, il sera nécessaire d'aller jusqu'à l'ordre 3. D'un point de vue mathématique on considère que :

$$F_{\alpha}^{(n)}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad \text{pour} \quad n > N. \quad (2.23)$$

La fonction de distribution s'écrit alors avec une somme finie :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \omega(\mathbf{v}) \prod_{\alpha=1}^D \left(\sum_{n=0}^N \frac{1}{v_T^{2n} n!} F_{\alpha}^{(n)}(\mathbf{r}, t) H_{\alpha}^{(n)}(\mathbf{v}) \right). \quad (2.24)$$

Cette relation n'est valable que dans l'approximation des faibles nombres de Mach *i.e.* lorsque la vitesse locale du fluide est négligeable devant la vitesse du son dans le fluide ($u^2 \ll v_T^2$).

Afin de calculer les moments définis précédemment (cf. Eq. 2.19) la méthode de Lattice Boltzmann utilise seulement un nombre fini de vitesses choisies. Ainsi les intégrales sont calculables comme des sommes grâce à une quadrature appelée quadrature de Gauss-Hermite :

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) v_{\alpha 1} \dots v_{\alpha k} d\mathbf{v} = \sum_i^b w_i \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)}{\omega(\mathbf{v}_i)} v_{i\alpha 1} \dots v_{i\alpha k}, \quad (2.25)$$

avec b le nombre de vitesses de la quadrature de Gauss-Hermite. De manière plus pragmatique, on peut écrire les premiers moments grâce à cette quadrature :

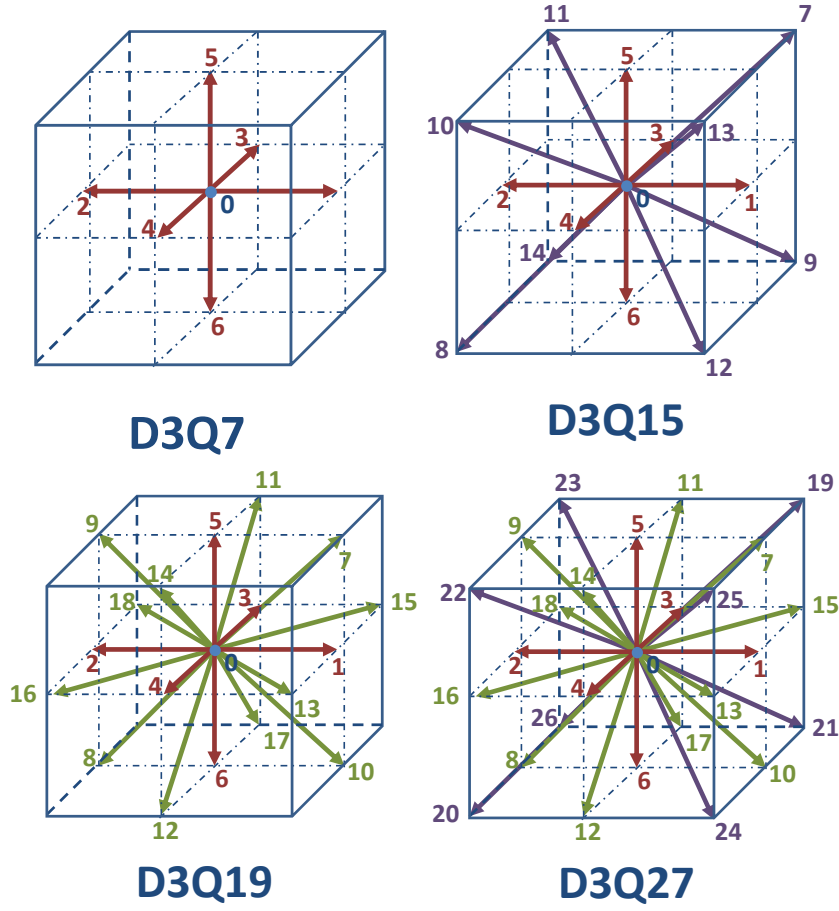


Fig. 2.4 : Représentation des différents types de modèles de vitesse à 3 dimensions : D3Q7, D3Q15, Q3Q19, D3Q27

$$\rho = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} = \sum_i^b w_i \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)}{\omega(\mathbf{v}_i)}, \quad (2.26)$$

$$J_\alpha = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) v_\alpha d\mathbf{v} = \sum_i^b w_i \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)}{\omega(\mathbf{v}_i)} v_{i\alpha}, \quad (2.27)$$

$$P_{\alpha\beta} = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) v_\alpha v_\beta d\mathbf{v} = \sum_i^b w_i \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)}{\omega(\mathbf{v}_i)} v_{i\alpha} v_{i\beta}, \quad (2.28)$$

$$Q_{\alpha\beta\gamma} = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) v_\alpha v_\beta v_\gamma d\mathbf{v} = \sum_i^b w_i \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)}{\omega(\mathbf{v}_i)} v_{i\alpha} v_{i\beta} v_{i\gamma}. \quad (2.29)$$

Exemple de modèle isotherme à vitesses discrètes : D3Q19

En pratique il existe de nombreux modèles à vitesses discrètes pour le Lattice Boltzmann. Tous sont composés d'une grille de vecteurs reposant sur le réseau sous-jacent. Cette dernière

a pour particularité d'être régulière (carrée en 2D et cubique en 3D), l'espacement entre les nœuds étant constant et noté Δx . On distingue deux grandeurs permettant d'identifier les modèles :

- la dimension de l'espace considéré noté D.
- le nombre de vitesse pour la quadrature de Gauss-Hermite noté Q.

En dimension 3, il existe entre autres les modèles D3Q7, D3Q15, D3Q19 et D3Q27 (Fig. 2.4). En 2000, R. Mei *et al.* ont comparé ces trois modèles en terme de précision, de rapidité et de stabilité. Ils en ont conclu que le D3Q15 n'est pas suffisamment stable, que le D3Q27 et le D3Q19 sont tous les deux stables mais que le D3Q27 ne donne pas de meilleurs résultats en terme de précision alors que son temps de calcul est plus long. Le modèle D3Q19 semble donc être le meilleur compromis entre précision, stabilité et rapidité. Pour cette raison j'ai choisi au cours de cette thèse d'utiliser le modèle D3Q19. Les vitesses sont présentées sur le Fig. 2.4. Dans ce modèle, la vitesse du son dans le fluide v_T et la viscosité cinématique sont définis par [141] :

$$v_T = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad \text{et} \quad \nu = \frac{1}{6} (2\tau - 1) . \quad (2.30)$$

Les normes des vitesses de déplacement ne sont pas toutes égales mais dépendent de la distance entre les nœuds pour pallier le fait que dans un réseau cubique la distance aux nœuds diagonaux est supérieure à la distance aux nœuds verticaux et horizontaux. Ceci permet de maintenir une vitesse de déplacement constante en unités réduites.

i	$ \mathbf{v}_i $	w_i
0	0	1/3
1-6	1	1/18
7-18	$\sqrt{2}$	1/36

Tab. 2.1 : Norme des vitesses et des coefficients de la quadrature du modèle D3Q19 en fonction de la direction du déplacement des particules.

2.3 Méthode de propagation des moments

La méthode de propagation des moments a été développée par C. P. Lowe et D. Frenkel en 1995[139]. Cette méthode se base sur la propagation d'une grandeur *ad hoc*, appelée quantité propagée, sur la "grille de lattice". Celle-ci permet de calculer directement la fonction d'auto-corrélation des vitesses. Cette méthode, contrairement aux autres, ne nécessite de calculer qu'une seule grandeur à chaque nœud de la grille pour chaque pas de temps ce qui lui confère une plus grande rapidité d'exécution et une occupation de la mémoire moindre. Cette méthode a été validée par ses concepteurs d'une part, pour des faibles nombres de Peclet puis en 2002 par R. M. H. Merks *et al.* [149] pour des nombres de Peclet forts, dans des conditions où le nombre de Reynolds est faible.

Le modèle de Lattice Boltzmann utilisé à été implémenté selon la méthode décrite par Ladd *et al.* [150] On peut écrire l'équation de Boltzmann sous forme récursive entre les instants t et $t + \Delta t$:

$$f_i(\mathbf{r} + \mathbf{v}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i(\mathbf{r}, t) + \frac{(f_i^e(\mathbf{r}, t) - f_i(\mathbf{r}, t))}{\tau} + \mathbf{F}, \quad (2.31)$$

avec

$$f_i(\mathbf{r}, t) = w_i \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)}{\omega(\mathbf{v}_i)}. \quad (2.32)$$

Alors d'après l'Eq. 2.33, la densité locale $\rho(\mathbf{r}, t)$ et la vitesse moyenne du fluide $\bar{\mathbf{v}}$ s'écrivent :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i f_i(\mathbf{r}, t), \quad (2.33)$$

$$\bar{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\rho(\mathbf{r}, t)} \sum_i f_i(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_i. \quad (2.34)$$

La fonction de distribution à l'équilibre $f_i^e(\mathbf{r}, t)$ peut s'écrire en fonction de la densité locale et de la vitesse moyenne du fluide de la manière suivante :

$$f_i^e(\rho, \bar{\mathbf{v}}) = w_i \rho \left(1 + \frac{\mathbf{v}_i \cdot \bar{\mathbf{v}}}{v_T^4} + \frac{(\mathbf{v}_i \cdot \bar{\mathbf{v}})^2}{2v_T^8} - \frac{\bar{\mathbf{v}} \cdot \bar{\mathbf{v}}}{2v_T^4} \right). \quad (2.35)$$

La méthode de propagation des moments est basée sur la propagation d'une quantité propagée $P(\mathbf{r}, t)$ ne représentant physiquement aucune grandeur mais pouvant être assimilée à une quantité multipliée par une vitesse. Récursivement la quantité propagée est définie par :

$$P(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \sum_i [P(\mathbf{r} - \mathbf{v}_i \Delta t, t) p_i(\mathbf{r} - \mathbf{v}_i \Delta t, t)] + P(\mathbf{r}, t) \left(1 - \sum_i p_i(\mathbf{r}, t) \right), \quad (2.36)$$

avec $p_i(\mathbf{r}, t)$ correspondant à la probabilité de quitter le nœud positionné en $\mathbf{r}$ selon la direction de $\mathbf{v}_i$. Le premier terme de l'équation précédente correspond aux particules se propageant vers un nœud voisin et le second terme caractérise les particules restantes au nœud considéré. $p_i(\mathbf{r}, t)$ dépend des propriétés du fluide et s'écrit :

$$p_i(\mathbf{r}, t) = \frac{f_i(\mathbf{r}, t)}{\rho(\mathbf{r}, t)} - w_i + w_i \lambda \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{2D_b}{v_T^2 \Delta t}. \quad (2.37)$$

Les deux premiers termes de cette équation prennent en compte l'advection du fluide et le troisième terme caractérise la diffusion. D_b correspond au coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce et Δt au pas de temps.

La propagation des moments permet le calcul de la fonction d'auto-corrélation des vitesses $\zeta_\gamma(t)$:

$$\zeta_\gamma(t) = \sum_x P(\mathbf{r}, t) \left(\sum_i p_i(\mathbf{r}, t) v_{i\gamma} \right), \quad (2.38)$$

de laquelle on obtient le coefficient de diffusion $D_\gamma(t)$ et le coefficient de dispersion K_γ et son évolution au cours du temps :

$$D_\gamma(t) = \int_0^t \zeta_\gamma(t') dt', \quad (2.39)$$

$$K_\gamma = \int_0^\infty [\zeta_\gamma(t) - \text{vac} f_\gamma(\infty)] dt, \quad (2.40)$$

$$K_\gamma(t) = \int_0^t [\zeta_\gamma(t') - \text{vac} f_\gamma(t)] dt'. \quad (2.41)$$

Aux temps longs ζ_γ est égale au carré de la vitesse moyenne du fluide :

$$\zeta_\gamma(\infty) = \bar{v}_\gamma^2. \quad (2.42)$$

2.4 Prise en compte de l'adsorption

La littérature ne recense qu'un petit nombre d'études prenant en compte l'adsorption dans les modèles de Lattice Boltzmann. La première est apparue en 2005 avec les travaux d'Argawal *et al.* pour la simulation de courbe de percée en présence d'adsorption dans les gels de silice.[151] Plus récemment Anderl *et al.* ont utilisé la méthode de Lattice Boltzmann pour simuler l'adsorption dans les mousses.[152] Manjhi *et al.* ont développé un modèle pour la simulation des profils de concentrations hors régime stationnaire dans les empilements granulaires.[153] Zalzale *et al.* ont utilisé un schéma similaire pour l'étude de la micro structure du ciment. Enfin, Pham *et al.* et Tallarek *et al.* ont développé des modèles de Lattice Boltzmann pour l'adsorption dans les empilements granulaires.[154, 121] Le modèle de Tallarek *et al.* est le plus proche de celui que nous utilisons dans cette étude. Toutefois il ne repose pas sur le même algorithme pour la propagation des traceurs et ne permet pas d'avoir accès à la densité adsorbée.

Dans les modèles mentionnés précédemment la simulation de l'adsorption se limite souvent à un seul type d'isotherme. Une étude parue très récemment présente une méthode permettant de simuler tous les types d'isothermes de la classification IUPAC.[155]

Le modèle que j'ai décidé d'employer dans ma thèse utilise un algorithme développé récemment par B. Rotenberg et M. Levesque.[125, 114, 156] Sur le maillage les sites d'adsorption sont définis comme les sites liquides ayant au moins un voisin solide selon le modèle de vitesses D3Q19 (cf. Fig. 2.4). La diffusion de surface n'est ici pas prise en compte et l'adsorption est définie comme l'équilibre entre deux populations : les traceurs libres représentés par la densité libre D_{free} et les traceurs adsorbés représentés par la densité adsorbée D_{ads} . La densité libre est définie sur tous les noeuds fluides du maillage tandis que la densité adsorbée n'est définie que sur les sites d'adsorption. La cinétique de l'adsorption est supposée identique pour tous les sites et est définie par deux constantes cinétiques : le coefficient d'adsorption K_a et le coefficient de desorption K_d . Il n'existe pas de sites préférentiels, les constantes K_a et K_d sont les mêmes quelque soit le site d'adsorption choisi. K_a a pour unité $\Delta x / \Delta t$ et K_d a pour unité Δt^{-1} . L'équilibre entre densité adsorbée et densité libre est donc décrit par une cinétique de premier ordre :

$$\begin{aligned} D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= D_{\text{free}}(\mathbf{r}, t)p_a + D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t)(1 - p_d) \\ D_{\text{free}}(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= D_{\text{free}}(\mathbf{r}, t)(1 - p_a) + D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t)p_d, \end{aligned} \quad (2.43)$$

où $p_a = k_a \Delta t / \Delta x$ et $p_d = k_d \Delta t$.

A $t = 0$, D_{free} est initialisé à $1/N_f$ et D_{ads} à zero : aucune espèce n'est adsorbée à l'état initial. D_{free} est ensuite propagé selon l'équation Eq. 2.36 jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique. Les valeurs de D_{free} sont ensuite utilisées pour l'initialisation de la quantité propagée P et de la quantité propagée adsorbée P_{ads} :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t = t_i) = \sum_{i=1}^{19} p_i(\mathbf{r}) e^{-D_{\text{free}}(\mathbf{r}, t=t_e)}, \quad (2.44)$$

avec :

$$p_i(\mathbf{r}) = \frac{f_i(\mathbf{r}, t = t_e)}{\rho(\mathbf{r}, t_e)} - w_i + w_i \lambda, \quad (2.45)$$

où t_e correspond à la fin de l'équilibration de l'adsorption et t_i au temps initial de la propagation des moments. Cette initialisation est importante et incontournable car elle permet d'obtenir la bonne valeur de la fonction d'auto-corrélation des vitesses et donc du coefficient de diffusion et de dispersion. $\mathbf{P}$ et $\mathbf{P}_{\text{ads}}$ sont ensuite propagées selon la propagation des moments et le même schéma d'adsorption que la densité libre et la densité adsorbée :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)p_a + \mathbf{P}_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t)(1 - p_d), \\ \mathbf{P}(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)(1 - p_a) + \mathbf{P}_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t)p_d, \end{aligned} \quad (2.46)$$

Dans leurs travaux, Levesque *et al.* ont calculé la fraction adsorbée F_a , rapport entre le nombre de traceurs adsorbés et le nombre total de traceurs, dans un pore plan :

$$F_a = \left(1 + \frac{p_d L}{p_a 2}\right)^{-1}, \quad (2.47)$$

avec L la distance entre les plans du slit pore. Cette equation peut être généralisée pour toutes les géométrie :*

$$F_a = \left(1 + \frac{p_d N_f}{p_a N_{\text{ads}}}\right)^{-1}, \quad (2.48)$$

où N_f correspond au nombre de sites fluides et N_{ads} au nombre de sites d'adsorption. Au passage on remarque que, pour un slit pore dans sa boîte la plus réduite en conditions périodiques aux limites, *i.e.* une ligne de points fluides avec deux noeuds solides aux extrémités, on a 2 sites d'adsorption pour L sites fluides.

2.5 En pratique

Pour compléter la description détaillée du modèle utilisé cette section résume et donne quelques détails pratiques utilisés dans le code. Le modèle a été implémenté en FORTRAN 90 et parallélisé avec OPENMP. Le fonctionnement du code peut se résumer en 4 grandes étapes représentées sur la Fig. 2.5. La première concerne l'initialisation de la simulation. La géométrie y est créée en assignant noeuds solides et noeuds liquides. Les sites d'adsorption sont ensuite détectés. En parallèle les valeurs des données d'entrée sont attribuées. Au cours de la deuxième étape, le flux est équilibré. Cette étape constitue le coeur du modèle de Lattice Boltzmann. Les forces extérieures sont appliquées et le flux est équilibré pour calculer le champ de vitesse du fluide. Dans la troisième étape la densité libre et la densité adsorbée sont calculées. Elle constitue l'équilibration de l'adsorption. La dernière étape concerne la propagation des moments permettant de calculer les caractéristiques de transport des espèces présentent dans le fluide comme le coefficient de diffusion et le coefficient de dispersion. Les résultats de ce modèle sont valables et pertinents tant que la matière peut être considérée comme continue.

*. La démonstration de cette généralisation est disponible en annexe

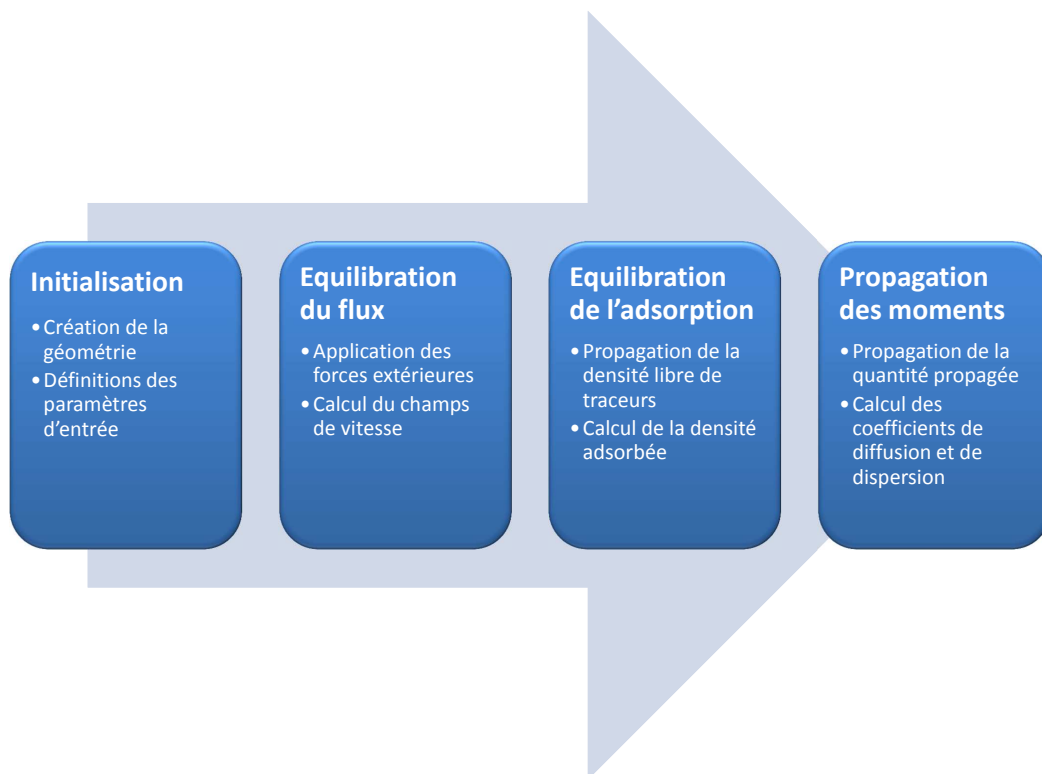


Fig. 2.5 : Description des étapes pour la simulation à l'aide du code de Lattice-Boltzmann avec adsorption employé dans cette thèse

Deuxième partie

Étude de l'interdépendance entre transport, adsorption et géométrie du réseau poreux

Chapitre 3

Méthodes

Code du travail

Ce chapitre préliminaire aux résultats de la Part. II présente et détaille les techniques employées pour la première étape des simulations de Lattice Boltzmann : l'initialisation de la géométrie. Il y est présenté notamment comment passer des unités du réseau aux unités réelles, comment calculer de manière précise la surface spécifique et le volume poreux sur réseau, comment créer différentes géométries et comment générer de la rugosité.

3.1 De l'adimensionnel au réel

Le code de Lattice Boltzmann utilisé pour mener les calculs fonctionne en unités réduites (aussi appelées unités LB). Je présente ici la méthode permettant de transformer les grandeurs adimensionnées (unités LB) en grandeurs dimensionnées (Unités du système international). Le tableau Tab. 3.1 présente les symboles et les unités utilisées dans cette partie. En unités LB la distance entre deux noeuds du maillage correspond à x_{lb} . Le pas de temps correspond à t_{lb} . Dans l'algorithme de Lattice Boltzmann la viscosité du fluide est constante ($\nu_{lb} = 1/6$ en unités réduites).[146] Le fluide est considéré incompressible, sa densité est constante ($\rho_{lb} = 1$). Le passage en unités réelles nécessite de définir la distance réelle entre deux noeuds x_r et la viscosité réelle du fluide ν_r (en unités SI). Le pas de temps correspondant est calculé comme suit :

$$t_r = t_{lb} \frac{\nu_{lb} x_r^2}{\nu_r x_{lb}^2}. \quad (3.1)$$

En définissant la densité réelle du fluide ρ_r , la force extérieure réelle F_{ext_r} peut être calculée :

Description	Nom en unités LB	unités LB	Nom en unités SI	unités SI
Distance entre deux nœuds	x_{lb}	Δx	x_r	m
pas de temps	t_{lb}	Δt	t_r	s
Masse	m_{lb}	Δm	m_r	kg
Pression	P_{lb}	$\frac{\Delta p}{\Delta f \cdot \Delta x^{-2}}$	m_r	Pa
Viscosité	ν_{lb}	$\Delta x^2 \cdot \Delta t^{-1}$	ν_r	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Densité	ρ_{lb}	$\Delta m \cdot \Delta x^{-3}$	ρ_r	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Force extérieure	$F_{ext,lb}$	$\Delta p \cdot \Delta x^{-1}$	$F_{ext,r}$	$\text{Pa} \cdot \text{m}^{-1}$
Vitesse moyenne	$\bar{v}_{lb}$	$\Delta x \cdot \Delta t^{-1}$	$\bar{v}_r$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
Coefficient de diffusion dans le fluide	$D_{b,lb}$	$\Delta x^2 \cdot \Delta t^{-1}$	$D_{b,r}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Coefficient d'adsorption	$k_{a,lb}$	$\Delta x \cdot \Delta t^{-1}$	$k_{a,r}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
Coefficient de désorption	$k_{d,lb}$	Δt^{-1}	$k_{d,r}$	s^{-1}
Quantité maximale de traceurs adsorbable par chaque site d'adsorption	$D_{max,lb}$	-	$D_{max,r}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$
Concentration initiale	-	-	C_i	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ or $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
Concentration extérieure	-	-	C_{ext}	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ or $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
Volume poreux	N_f	-	V_p	m^3
Surface spécifique	N_{ads}	-	S_s	m^2

Tab. 3.1 : Description des différentes variables utilisées en unités LB et unités SI.

$$\frac{F_{ext,r}}{F_{ext,lb}} = \frac{P_r x_{lb}}{P_{lb} x_r} = \frac{f_r x_{lb}^3}{f_{lb} x_r^3} = \frac{m_r x_{lb}^2 t_{lb}^2}{m_{lb} x_r^2 t_r^2} = \frac{\rho_r x_r}{\rho_{lb} x_{lb}} \left(\frac{t_{lb}}{t_r} \right)^2, \quad (3.2)$$

où :

$$F_{ext,r} = F_{ext,lb} \frac{\rho_r x_r}{\rho_{lb} x_{lb}} \left(\frac{t_{lb}}{t_r} \right)^2. \quad (3.3)$$

De la même manière, on calcule la vitesse moyenne du fluide :

$$\bar{v}_r = \bar{v}_{lb} \frac{x_r t_{lb}}{x_{lb} t_r}, \quad (3.4)$$

Pour le coefficient de diffusion dans le fluide :

$$D_{b,r} = D_{b,lb} \frac{x_r^2 t_{lb}}{x_{lb}^2 t_r}, \quad (3.5)$$

Pour le coefficient d'adsorption :

$$k_{a,r} = k_{a,lb} \frac{x_r t_{lb}}{x_{lb} t_r}, \quad (3.6)$$

et pour le coefficient de désorption :

$$k_{d,r} = k_{d,lb} \frac{x_r^2 t_{lb}}{x_{lb}^2 t_r}. \quad (3.7)$$

Le volume poreux et la surface spécifique sont simplement donnés par : $V_p = N_f x_r^3$ and $S_s = N_{ads} x_r^2$. Pour la concentration totale en espèces dans le fluide on a donc :

$$C_{tot} = \frac{D_{max,r} x_r^2}{D_{max,lb} V_p x_{lb}^2} \quad (3.8)$$

Pour la concentration extérieure en espèces *i.e.* la concentration en espèces dans le fluide à l'équilibre avec adsorption.

$$C_{ext} = C_{tot}(1 - F_a) \quad (3.9)$$

Pour la quantité maximale de traceurs adsorbables sur chaque site d'adsorption :

$$D_{max,r} = D_{max,lb} \frac{V_p C_i x_{lb}^2}{x_r^2} \quad (3.10)$$

3.2 Surface spécifique sur réseau

Dans les matériaux poreux, la surface spécifique est une caractéristique majeure à considérer lorsque l'on étudie ses capacités d'adsorption. Son évaluation se doit d'être la plus représentative des capacités du matériau. Pour le modèle sur réseau considéré [125], la surface spécifique correspond au nombre de sites d'adsorption. Les sites d'adsorption sont définis comme les sites fluides ayant pour voisin au moins un site solide. La détection des voisins utilise donc la discrétisation des vitesses du Lattice Boltzmann. Il existe plusieurs modèles de discrétisation des vitesses (cf. Fig. 3.1) considérant plus ou moins de directions et de sens. Dans le code de Lattice Boltzmann utilisé, le modèle D3Q19 est utilisé car il correspond au meilleur compromis entre précision et temps de calcul[157]. Il apparait de manière triviale qu'un modèle ayant un grand nombre de vitesses détectera plus de sites qu'un modèle qui en

a peu (cf. Fig. 3.2). Toutefois, en pratique, la surface spécifique du matériau est fixe et ne doit pas dépendre des choix techniques de la discrétisation des vitesses et du maillage. Une erreur d'estimation sur la valeur de la surface spécifique entraînerait une valeur faussée de la quantité adsorbée dans le matériau et donc de ses capacités d'adsorption.

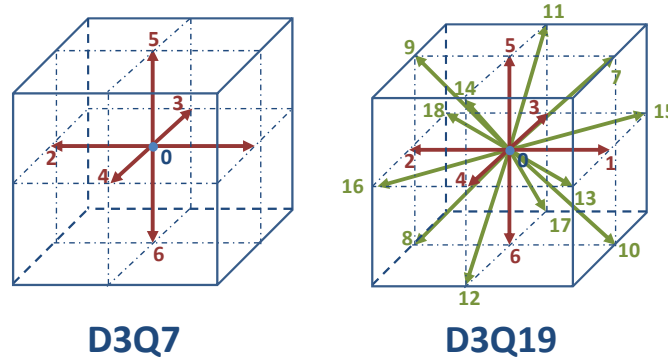


Fig. 3.1 : Représentation 3D des différents types de modèles de vitesse utilisés pour la détection des sites d'adsorption

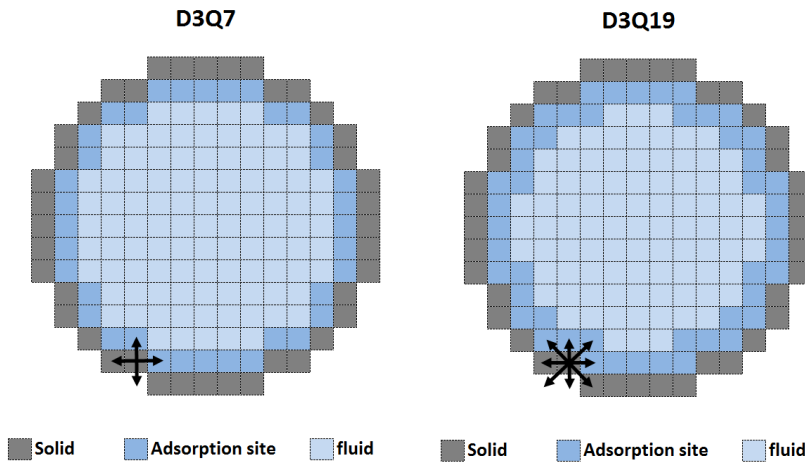


Fig. 3.2 : Définition des sites d'adsorption en fonction du modèle de vitesse considéré.

Intéressons nous à la comparaison des modèles D3Q7 et D3Q19 sur deux géométries modèles : le cylindre et la sphère. Sur la vue en coupe de ces deux géométries (cf. Fig. 3.2) on observe clairement que le D3Q19 engendre une plus grande surface spécifique que le D3Q7 (un plus grand nombre de sites d'adsorption).

D'un point de vue quantitatif, si on compare les surfaces spécifiques obtenues sur le maillage à la valeur analytique de la surface spécifique d'une sphère et d'un cylindre, (cf. Fig. 3.3) il s'avère que dans le cas du cylindre pour le D3Q7 l'erreur tend vers environ 10% et pour le D3Q19 l'erreur tend vers environ 30% pour des maillages très fins. Dans le cas de la sphère, l'erreur tend vers 17% pour le D3Q7 et 30% pour le D3Q19. Le raffinement du maillage ne permet donc pas de faire tendre l'erreur vers zéro. Ce résultat est contre-intuitif. En effet, usuellement, dans les modèles discrets le raffinement du maillage diminue l'erreur et

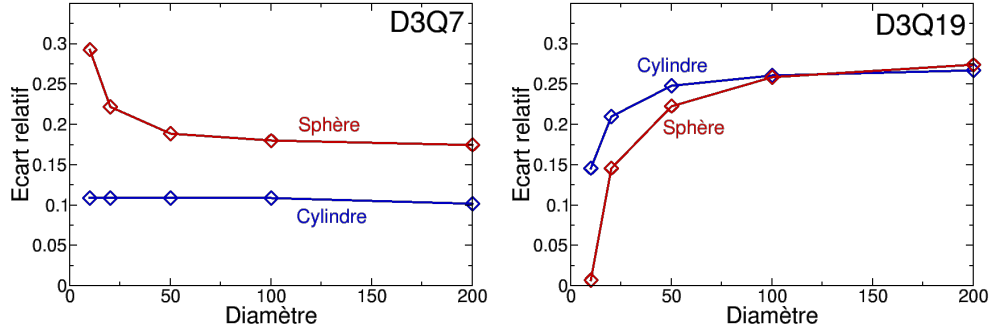


Fig. 3.3 : Écart relatif de la surface spécifique en utilisant les modèles de vitesses D3Q7 et D3Q19. La surface spécifique mesurée correspond au nombre de sites d'adsorption détectés par le modèle.

augmente la précision. Ce n'est pas le cas ici car le raffinement d'un maillage, dont la distance entre les nœuds est fixe, pour discrétiser une surface est fractal.

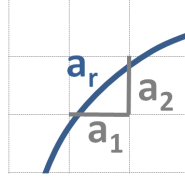


Fig. 3.4 : Discrétisation 2D d'un arc sur réseau.

Considérons une analogie 2D de notre problème. En 2D les volumes sont des surfaces et les surfaces des lignes. Si l'on souhaite discrétiser une ligne courbe comme, par exemple la portion d'un cercle (voir Fig. 3.4), par un maillage orthonormé on se confrontera à un phénomène fractal : quelque soit le raffinement du maillage la longueur de la courbe sera toujours plus petite que la somme des longueurs de nœud à nœud ($A_r \leq a_1 + a_2$).

Afin de corriger cette surestimation de la surface spécifique, il est envisageable de pondérer celle-ci localement *i.e.* sur chaque site interfacial, par un coefficient représentatif de la surface spécifique locale que l'on notera w_s .

Dans ce but, considérons f la fonction indicatrice de la géométrie définie sur tout le maillage. Par définition $f = 1$ sur les nœuds solides et $f = 0$ sur les nœuds liquides. On peut calculer son gradient grâce aux liens entre les nœuds solides et les nœuds liquides :

$$\begin{aligned}
 \nabla f &= \sum_i \frac{w_i}{v_s^2} (\nabla f \cdot c_i) c_i, \\
 &= \sum_i \frac{w_i}{v_s^2} (f(r + c_i) - f(r)) c_i, \\
 &= \sum_i \frac{w_i}{v_s^2} f(r + c_i) c_i,
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

où v_s représente la vitesse du son dans le fluide ($v_s = \sqrt{3}$), c_i la vitesse et enfin w_i correspond au coefficients de la quadrature du modèle considéré (D3Q19 dans notre cas). Ainsi on peut définir localement, *i.e.* sur chaque nœud n , le coefficient local de la surface spécifique :

$$w_s(n) = \left\| \sum_i \frac{w_i}{v_s^2} f(r + c_i) c_i \right\|. \quad (3.12)$$

Pour obtenir la surface spécifique S_s il suffit de sommer sur tous les nœuds :

$$S_s = \sum_n w_s(n) \quad (3.13)$$

Intéressons-nous aux résultats de cette méthode (que l'on nommera méthode 1) pour le modèle de vitesses D3Q19 sur des géométries modèles : le cylindre et la sphère. La Fig. 3.5 présente les valeurs de l'écart relatif de la valeur spécifique par rapport à la valeur analytique de la surface du cylindre et de la sphère.

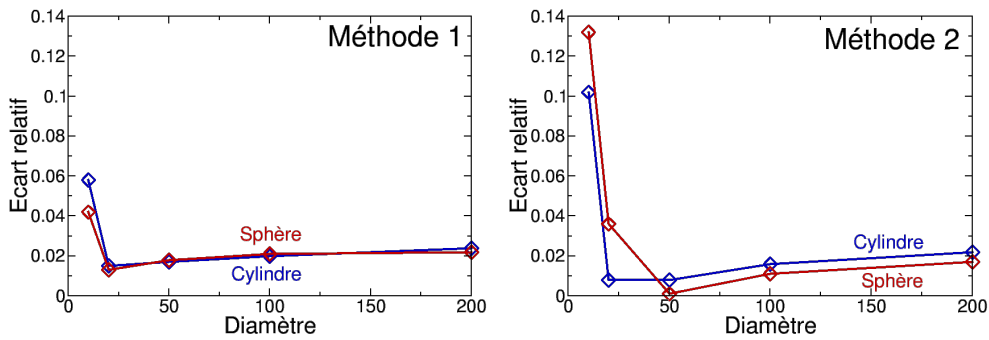


Fig. 3.5 : Écart relatif de la surface spécifique avec les méthodes 1 et 2 de pondération des sites d'adsorption pour différentes géométries modèles. Le diamètre est exprimé en unités réduites.

En raffinant le maillage, l'erreur relative du calcul de la surface spécifique tend vers environ 2%. Cette valeur est bien en-dessous des erreurs mesurées précédemment sans l'emploi de cette méthode (cf. Fig. 3.3) et très largement acceptable.

Toutefois, si ce modèle permet d'obtenir une estimation précise de la surface spécifique, il ne peut pas être implémenté tel quel dans le code de Lattice Boltzmann. En effet dans ce modèle de Lattice Boltzmann, seul les sites fluides ayant un voisin solide sont considérés comme des sites d'adsorption alors que la méthode d'évaluation de la surface spécifique, considère, dans la sommation, tous les nœuds ayant au moins un voisin de nature différente. Autrement dit, pour que la valeur de la surface spécifique soit juste il faut sommer sur les sites interfaciaux liquides et solides.

Une solution possible consiste à multiplier localement tous les poids w_s par deux et faire la somme uniquement sur les sites interfaciaux liquides. Les résultats de cette méthode que nous

appellerons méthode 2, sont présentés dans la Fig. 3.5. Cette méthode, plus simple peut nous permettre, moyennant une modification minime, d'exploiter la méthode 1 dans les équations de l'adsorption. Cependant w_s étant un coefficient local, s'arrêter à cette conclusion, à partir d'un critère global ne serait pas rigoureusement justifié.

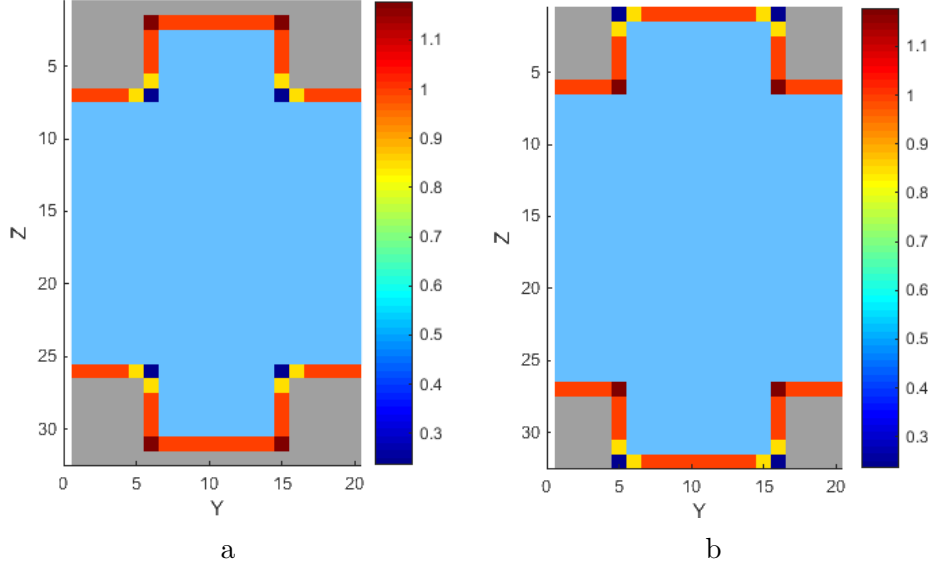


Fig. 3.6 : Valeurs de w_s locales dans le cas d'une géométrie de type pore en créneaux. (a). Valeurs de w_s sur les sites d'adsorption liquides. (b). Valeurs de w_s sur les sites d'adsorption solides.

Considérons la méthode 1 et regardons localement la valeur de w_s sur les sites d'adsorption solides et liquides. Les résultats sont présentés sur la Fig. 3.6 pour le cas d'un pore en créneaux ayant pour caractéristiques : $l = 20$, la taille de pore crête à crête, $h = 5$, la hauteur des créneaux, et $w = 10$, la largeur des créneaux. Au niveau des angles des créneaux, il apparaît évident que les valeurs de w_s ne sont pas symétriques entre les sites d'adsorption solides et les sites d'adsorption liquides. Ainsi, la méthode 2, consistant à multiplier par deux w_s sur les sites d'adsorption liquide, donnera des résultats localement faux malgré une valeur de surface spécifique globale bonne. C'est méthode n'est donc pas utilisable.

Une autre alternative envisageable consiste à utiliser la méthode Marching cube.[158] Cette méthode permet d'effectuer une interpolation d'une surface définie sur un maillage orthonormé. Celle-ci subdivise le maillage en nombre de cubes dans lesquels, en fonction de la configuration *i.e.* de la position des noeuds solides, la surface est assimilée en un nombre fini de triangles. Il existe 256 configurations possibles. Par symétrie on peut les réduire au nombre de 15 (*cf.* Fig. 3.7). Cette méthode est utilisée pour effectuer du rendu graphique, notamment d'images de tomographie. Avec cette méthode, la géométrie étant discrétisée en un nombre fini de triangles, il est possible, grâce à un simple produit croisé sur chacun des triangles, de calculer la valeur de la surface. Comme pour les méthodes précédentes, les résultats de la méthode sont comparés à la surface spécifique de la sphère et du cylindre (*cf.* Fig. 3.7) *.

*. Le code de Marching Cube utilisé fonctionne sous Matlab® et est disponible sur le site de Mathworks

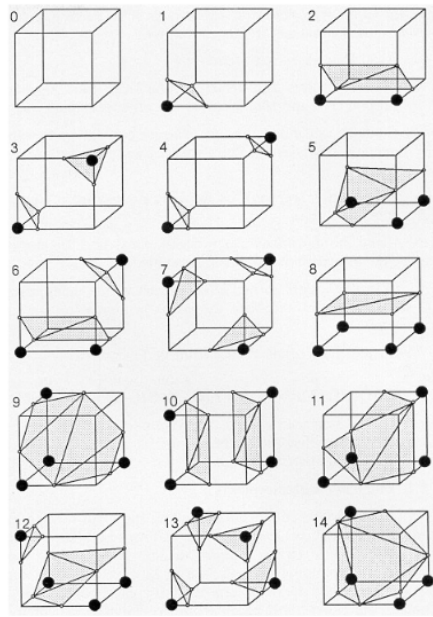


Figure 3. Triangulated Cubes.

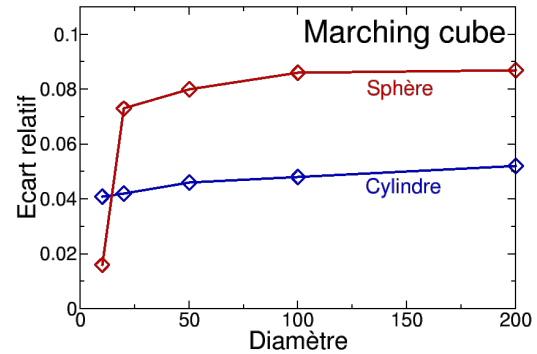


Fig. 3.7 : Gauche : Différentes configurations de surface de la méthode Marching cube.[158]. Droite : Écart relatif de la surface spécifique avec la méthode Marching cube pour différentes géométries modèles. Le diamètre est exprimé en unités réduites.

L'erreur tend vers 5% dans le cas du cylindre et vers 8% dans le cas de la sphère. L'erreur ne tend pas vers zéro sans doute pour les mêmes raisons que la discrétisation liée aux modèles de vitesses. La valeur de la surface est, localement, pour chaque cube, surestimée. Ainsi l'erreur faite sur l'estimation de la surface spécifique ne tend pas vers 0. L'erreur engendrée par cette méthode étant trop importante, celle-ci ne sera pas retenue. De plus, la définition locale par cube et non par nœud aurait nécessité une étape supplémentaire de maillage intermédiaire pour son implémentation.

Il existe d'autres méthodes permettant l'interpolation de surface à partir de matériaux discrétisés, comme la méthode de Voronoi[159] ou de Delaunay[160]. Ces méthodes sont efficaces pour un maillage aléatoire, non-régulier et utilisent la distance entre les points de celui-ci pour pondérer les surfaces. Le maillage étant ici régulier, la pondération est inutile car ayant la même valeur quelque soit le point considéré.

Pour conclure, l'effet de la discrétisation du maillage a un effet non-négligeable sur la valeur de la surface spécifique, notamment dans le cas du modèle D3Q19. Nous avons développé une méthode permettant de calculer précisément la valeur de celle-ci. Toutefois, cette méthode ne peut être implémentée dans le code Lattice Boltzmann. En effet, la définition de l'adsorption dans le code n'est pas compatible avec la méthode de calcul de la surface spécifique. D'autre part, la méthode du marching cube ne donne pas satisfaction en terme d'erreur.

(lien : <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/32506-marching-cubes>)

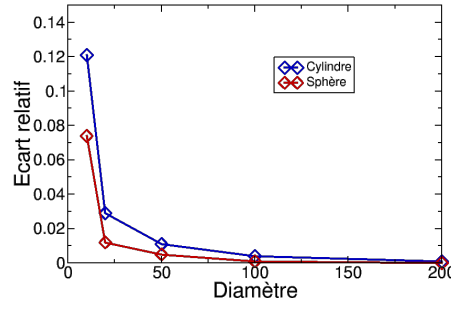


Fig. 3.8 : Écart relatif entre la valeur théorique du volume poreux et sa valeur calculée numériquement.

Malgré nos recherches, à notre connaissance, aucune technique ne permet pour l'instant d'y remédier.

Cependant, la possibilité d'estimer efficacement la surface spécifique grâce à la *méthode 1* offre l'opportunité non seulement de quantifier l'approximation que l'on fait, de la recaler avec la surface spécifique mesurée expérimentalement sur les matériaux, et de décrire l'adsorption en minimisant l'erreur du modèle sur la surface spécifique.

3.3 Volume poreux sur réseau

Dans la mesure où l'on vient de montrer que la valeur de la surface spécifique ne tend pas vers une valeur finie en raffinant le maillage, on est en mesure de se demander si c'est le cas aussi pour le calcul du volume poreux. En unités réduites, le volume poreux correspond simplement au nombre de sites fluides. En unités réelles, il est obtenu par la relation : $V_p = N_f x_r^3$. La Fig. 3.8 montre, pour la sphère et le cylindre, l'écart relatif entre le volume poreux calculé numériquement et le volume calculé théoriquement par les formules usuelles :

$$\begin{aligned} V_p^{cyl} &= \pi r^2 h, \\ V_p^{sph} &= \frac{4}{3} \pi r^3, \end{aligned} \quad (3.14)$$

respectivement pour le cylindre et la sphère. La Fig. 3.8 montre clairement que, dans le cas du cylindre comme dans celui de la sphère, l'écart relatif tend vers zéro avec le raffinement du maillage : la valeur du volume poreux converge avec le raffinement du maillage. La méthode de calcul du volume poreux est donc efficace.

3.4 Distribution de taille de pore

La distribution de taille de pore est définie par l'IUPAC[161] comme la distribution de volume poreux relatif à l'échelle du pore. Elle est généralement mesurée expérimentalement par deux techniques différentes en fonction de l'échelle des pores que l'on souhaite observer : la porosimétrie mercure et l'adsorption d'azote. La distribution de taille de pore permet de représenter simplement l'agencement de la porosité, notamment pour des géométries désordonnées, où la visualisation des pores s'avère complexe. En modélisation, celle-ci peut être calculée de différentes façons reposant sur le même principe de base. Il s'agit de discrétiser le volume de matériaux en un nombre fini de points et de calculer le diamètre de la plus grande sphère insérable dans le pore contenant ce point (cf. Fig. 3.9). Pour les méthodes de simulation utilisant une description atomistique tels que la dynamique moléculaire ou le Monte-Carlo la méthode la plus connue est celle de Gubbins *et al.* [162] qui utilise une méthode de Monte Carlo pour échantillonner la taille des sphères et donc calculer une distribution de probabilité de taille de pore.

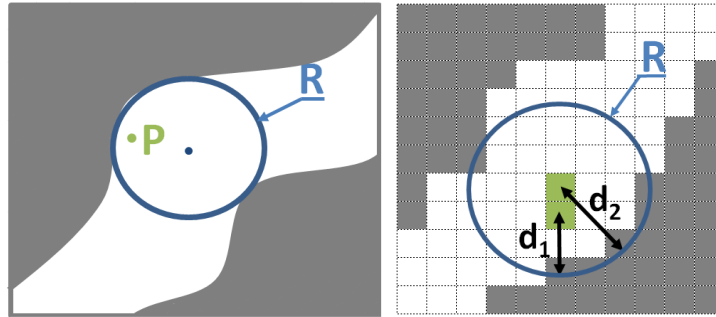


Fig. 3.9 : Définition générale de la taille de pore R en un point P de la géométrie

Dans le cas présent, la propriété de modèle discret du modèle de Lattice Boltzmann est intéressante car elle permet de simplifier le calcul en le rendant systématique. En effet, le matériau est représenté sur une grille régulière cubique (isométrique). Dans ce cas, il suffit de calculer pour chaque nœud fluide, la taille maximale de la sphère insérable dans le pore contenant ce point (cf. Fig. 3.9). La distribution de la taille de ces sphères donne la distribution de taille de pore.

En pratique, on calcule la distance minimale du nœud et de ses voisins au solide. Si aucun de ses voisins n'a de distance plus grande, le diamètre de la sphère est égal à 2 fois la distance. Sinon on se déplace au nœud ayant une plus grande distance et on répète l'opération jusqu'à ce que le nœud corresponde à la distance maximale. À chaque pas on prend soin de vérifier que la distance entre le nœud duquel on est parti et le nœud où on se trouve reste inférieure à la distance du nouveau nœud au solide.

Cette méthode de calcul présente un inconvénient. En effet, la frontière entre solide et liquide se situant entre deux points, le calcul d'un rayon, qui multiplié par deux pour obtenir

un diamètre, entraîne une distribution de taille de pore composée uniquement de nombres pairs (si on approxime à la partie entière). Afin de pallier cela il est possible de multiplier artificiellement (uniquement pour ce calcul) la taille du maillage par deux avant le calcul de la distribution de taille de pore et de la diviser à la fin pour gagner en précision.

Afin de gagner en temps de calcul, il est aussi possible, lorsqu'on calcule le diamètre de la sphère en un point, de garder en mémoire les points parcourus pour atteindre celui qui a la plus grande distance au solide, et de leur assigner la valeur du point de référence. Il est aussi envisageable de calculer, en amont, la distance au solide de tous les points afin de ne pas le faire plusieurs fois pour le même point pendant le calcul. Ces optimisations simples permettent de gagner significativement en temps de calcul car elles permettent de réduire drastiquement le nombre d'opérations à faire pour chaque nœud du maillage.

3.5 Génération de géométries poreuses sur réseau

Cette section décrit comment générer trois géométries différentes sur réseau : le nid d'abeille, l'opale inverse, et la décomposition spinodale. Ces trois géométries ont été choisies car elles sont radicalement différentes en terme de géométrie de pore. La première, le nid d'abeille a une porosité lisse orientée dans le sens du flux. La deuxième, l'opale inverse, est symétrique dans les trois directions de l'espace avec des pores ayant une forme sphérique et des interconnexions circulaires. Ce type de géométrie peut également être synthétisé expérimentalement. La décomposition spinodale tire son nom de son procédé de synthèse. Les pores ont une taille globalement homogène sans orientation particulière.

3.5.1 Porosité orientée : le nid d'abeille

Le nid d'abeille est une géométrie orthorhombique à profil hexagonal. L'orientation des pores dans le sens du flux permet a priori une meilleure perméabilité du matériau. La géométrie est générée selon les mêmes principes et les mêmes opérations que la modélisation CAD (Computer aided design). On commence par définir le profil de la géométrie sur un plan, ici un hexagone, puis on extrude ce profil dans la direction orthogonale au plan du profil. On assigne ensuite une épaisseur à la géométrie considérée. On choisit d'utiliser un hexagone régulier tronqué pour que le profil soit superposable exactement aux nœuds du maillage (voir Fig. 3.10). En effet, la forme d'un hexagone régulier ne permet pas de superposer ces sommets sur la grille. Celui-ci est légèrement modifié pour satisfaire cette condition. Cette géométrie est régie par le paramètre a représentant la longueur du plus grand côté de l'hexagone. Toutes les longueurs des autres côtés et de la taille du maillage s'expriment en fonction de a . La géométrie a une période de $2(a - 1)$ verticalement et de $2(2a - 1)$ horizontalement.

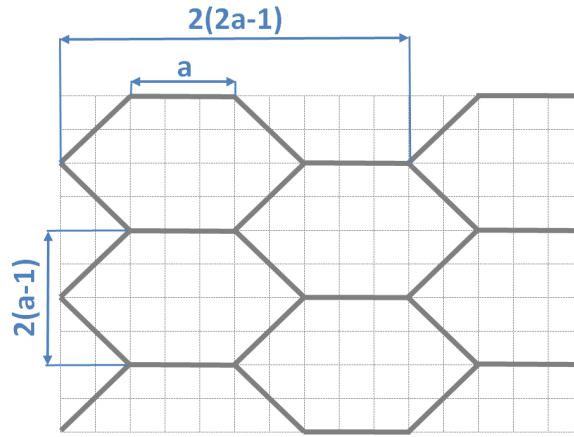


Fig. 3.10 : Schéma de la géométrie hexagonale représentative des matériaux obtenus par ice-templating.

3.5.2 Porosité ordonnée : Opale inverse

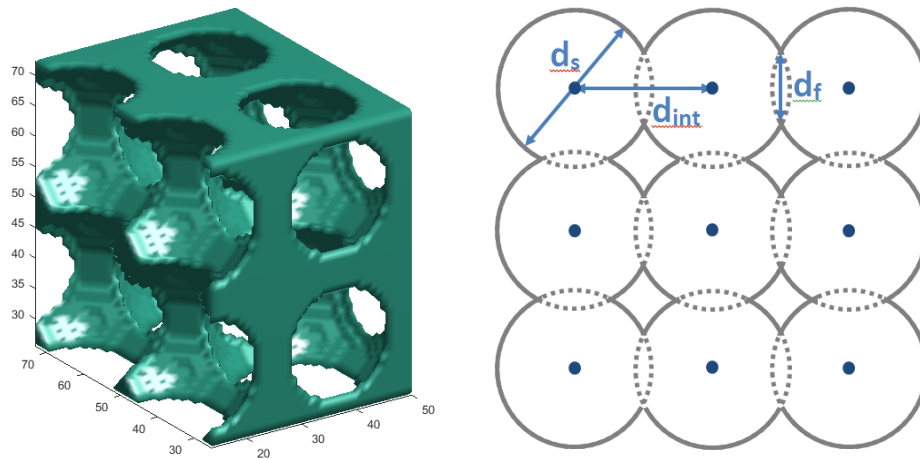


Fig. 3.11 : Représentation et image SEM de la géométrie d'opale inverse.

La géométrie dite "opale inverse" correspond à la géométrie complémentaire d'un empilement régulier de sphères (voir Fig. 3.11). La taille des cavités sphériques varie entre quelques centaines de nanomètres et quelques micromètres. Dans le cas où l'empilement de sphères est suffisamment compact pour qu'elles se chevauchent on obtient une porosité connectée.

Ici, ce type de géométrie est créé avec des sphères idéales de diamètre d_s et ayant une distance entre leur centre d_{int} où d_{int} est nécessairement inférieur à d_s afin d'obtenir une porosité connectée. On notera le diamètre des fenêtres entre deux sphères obtenue d_w :

$$d_f = \sqrt{d_s^2 - d_{int}^2} \quad (3.15)$$

3.5.3 Porosité désordonnée : décomposition spinodale

Les matériaux désordonnés ne présentent pas de direction de symétrie à l'échelle du réseau poreux. Ils ont une plus grande tortuosité que les matériaux ordonnés. Afin de les synthétiser, il est possible d'employer un procédé de décomposition spinodale.

En terme de modélisation, *i.e.* de génération artificielle d'un tel matériau, si des études existent dans la littérature,[163, 164, 165] notamment à l'échelle atomistique, il apparaît complexe et chronophage de prendre en compte la thermodynamique de la décomposition spinodale pour une génération sur réseau. Je propose donc ici d'utiliser le vieillissement d'Ostwald.[166]

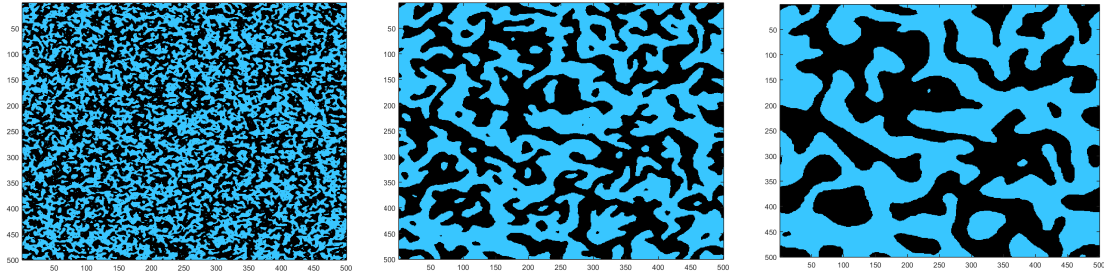


Fig. 3.12 : Trois étapes du vieillissement d'Ostwald à différents temps de la génération.

Le principe du vieillissement d'Ostwald peut être représenté de la manière suivante. Considérons une suspension de gouttelettes dans un liquide. Maintenir de petites gouttelettes multiplie les interfaces et rend donc le système énergétiquement défavorable : l'énergie de surface est plus importante. Les gouttelettes ont tendance, afin de minimiser l'énergie, à se regrouper pour en former de plus grosses.

Ce phénomène est aisé à modéliser sur un réseau. En effet, il suffit, tout d'abord, de générer une distribution aléatoire de nœuds solides et de nœuds liquides. Ensuite, de manière itérative, un nœud est choisi aléatoirement, ses liens avec les voisins ayant la même nature sont quantifiés par la somme de ceux-ci pondérés par les poids du modèle D3Q19. Si la somme des liens est suffisante, le nœud reste de la même nature. Dans le cas contraire il change. L'évolution de cet algorithme conduit, d'un point de vue visuel à des systèmes très proches de ceux obtenus par décomposition spinodale, (voir Fig. 3.12) et sa conception très simple permet de contenir le coût de la génération, ainsi que le temps nécessaire à l'implémentation.

Afin de s'assurer du bon fonctionnement des simulations de flux et d'adsorption, il est nécessaire, à la fin de la génération, de contrôler la géométrie ainsi créée et de retirer la porosité non connectée. Lors de la génération de la distribution aléatoire de nœuds solides et liquides, il est possible de définir une densité initiale de l'un ou de l'autre afin de décaler l'équilibre lors de l'évolution du système. Celui qui est sensiblement favorisé à l'état initial sera présent en très grande majorité à la fin de la génération.

Les trois figures de la Fig. 3.13 présentent l'évolution de la porosité, de la surface spécifique

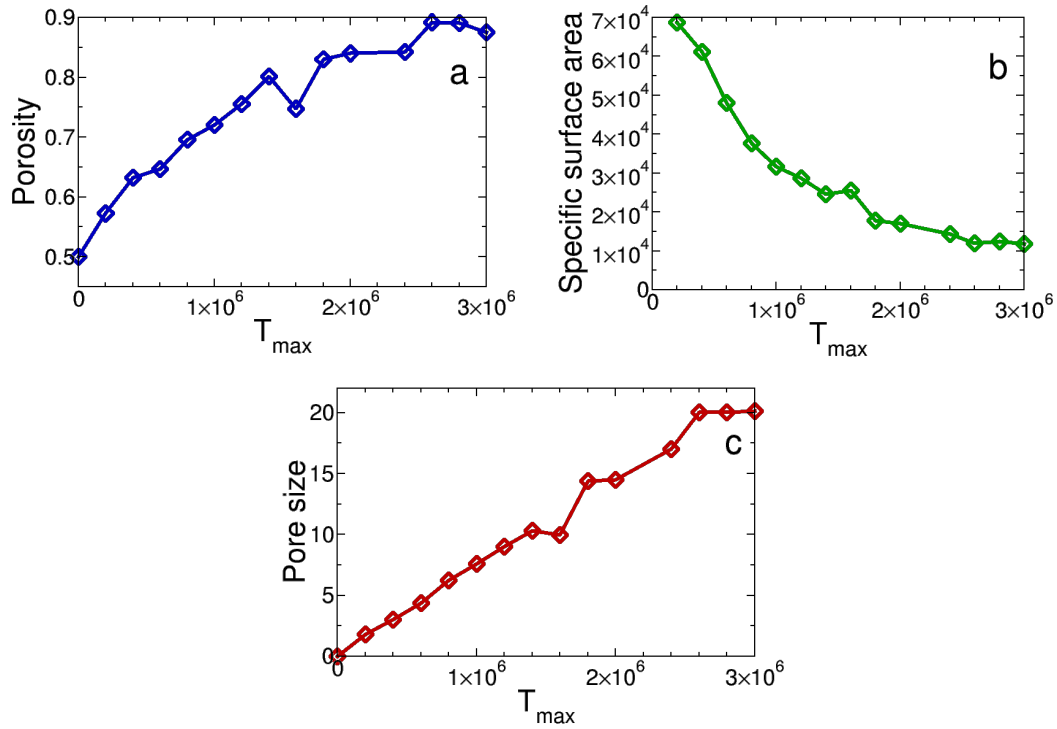


Fig. 3.13 : (a). Influence du temps de vieillissement sur la porosité. (b). Influence du temps de vieillissement sur la surface spécifique. (c). Influence du temps de vieillissement sur la taille moyenne de pore. La taille de pore, la surface spécifique et le temps de vieillissement sont exprimés en unités du réseau.

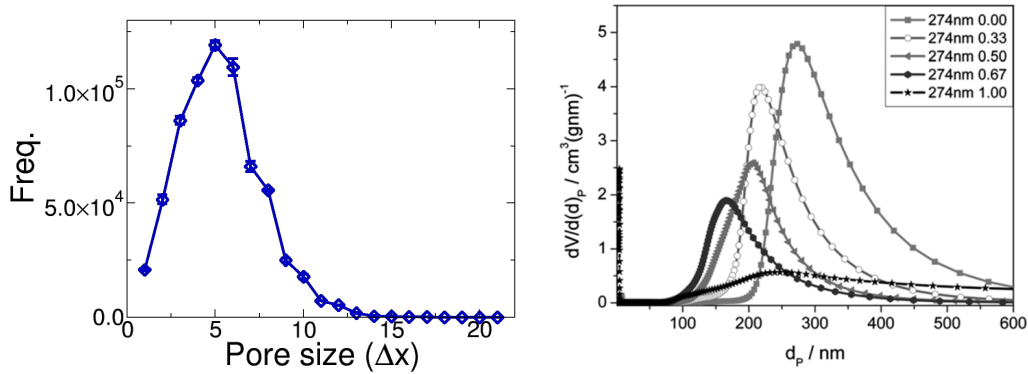


Fig. 3.14 : Gauche : Distribution de taille de pore obtenue par vieillissement d'Ostwald. Droite : Distribution de taille de pore obtenue par décomposition spinodale.[167]

et de la taille de pore en fonction du temps. *. L'augmentation du temps de vieillissement entraîne une augmentation de la taille des pores et de la porosité alors que la surface spécifique diminue. La durée de la simulation est dans ce cas très courte : moins de 5 minutes sur un ordinateur de bureau.

*. Taille du maillage $l_x = 75, l_y = 75, l_z = 75$, Proportion de sites fluides à l'état initial : $\Phi = 0.52$, Condition de changement de nature du site : $l_c = 0.4$.

Afin de compléter l'étude de l'algorithme utilisé ici, une étude rapide de la distribution de taille des pores peut être effectuée. La Fig. 3.14 représente la distribution de taille de pores d'une géométrie obtenue par vieillissement d'Ostwald sur réseau. Cette courbe est la moyenne d'un échantillonnage de dix géométries générées à partir des mêmes paramètres d'entrée *. Les barres d'erreurs représentent l'écart type.

Au regard des barres d'erreurs (généralement inférieures à la taille des symboles), il apparaît de manière claire que la génération reproduit, pour les mêmes paramètres d'entrée, la même distribution de taille de pore. Par ce procédé il est possible de maîtriser efficacement la taille des pores. De plus, si l'on compare cette distribution à des distributions de taille de pores de matériaux obtenus expérimentalement par décomposition spinodale de la littérature (voir Fig. 3.14), on peut dire que l'algorithme employé ici reproduit la porosité caractéristique d'une décomposition spinodale.

Ainsi, cet algorithme de vieillissement d'Ostwald sur réseau, économe en ressources, permet de générer efficacement des géométries de matériaux s'apparentant à ceux obtenus par décomposition spinodale.

3.6 Génération de rugosité sur réseau

La rugosité peut être définie comme l'ensemble des défauts d'une surface à l'échelle micro-géométrique. La rugosité de surface peut résulter d'un grand nombre de phénomènes et de procédés qu'ils soient physiques, chimiques ou mécaniques. Quelque soit son origine, la rugosité est présente sur toutes les surfaces à plus ou moins grande échelle. Cette caractéristique micro-géométrique peut avoir des conséquences à l'échelle géométrique. Par exemple, la rugosité dans une conduite peut entraîner un glissement partiel du fluide à l'interface solide/liquide.[168] Ses effets sont étudiés dans un grand nombre de domaines comme la biologie[169, 170], l'optique[171], les revêtements[172], la mécanique des fluides[173, 174] et tant d'autres. Dans le domaine de l'adsorption, on dénombre quelques études en phase gaz [175, 176], cependant, à notre connaissance, il n'existe pas d'étude de l'influence de la rugosité sur l'adsorption en phase liquide et aucune via des simulations de type Lattice Boltzmann.

La première étape consiste à générer numériquement une rugosité sur une géométrie quelconque ayant une surface régulière (sans rugosité) appelée squelette (représenté en gris sur la Fig. 3.15). On choisit aléatoirement un noeud fluide et on quantifie sa proximité avec les noeuds solides par le calcul de son coefficient d'agrégation α :

$$\alpha = \sum_{i \in \text{solide}} w_i, \quad (3.16)$$

*. Taille du maillage $l_x = 100, l_y = 100, l_z = 100$, Proportion de sites fluides à l'état initial : $\Phi = 0.52$, Condition de changement de nature du site : $l_c = 0.4, S_s/V_s = 12.10^6$

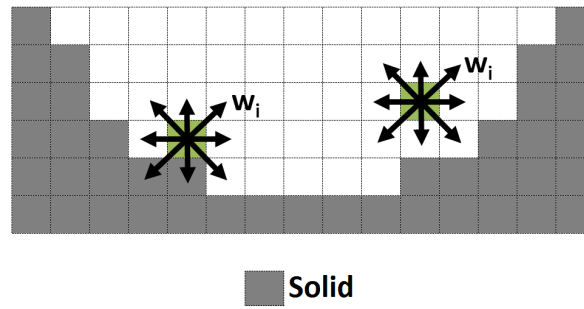


Fig. 3.15 : Procédé de génération de la rugosité sur une géométrie quelconque.

où α correspond à la somme des liens entre le nœud considéré et ses voisins solides suivant les directions du modèle de vitesse D3Q19, pondérés par les poids de la quadrature du Lattice Boltzmann. Si $\alpha > A_c$, où A_c correspond à une condition d'agrégation prédéfinie alors le nœud devient solide. Dans le cas contraire, le nœud reste fluide et on recommence l'opération sur un autre nœud choisi aléatoirement. À partir d'un certain nombre de pas, on obtient une rugosité de surface homogène sur le squelette de la géométrie (voir Fig. 3.16).

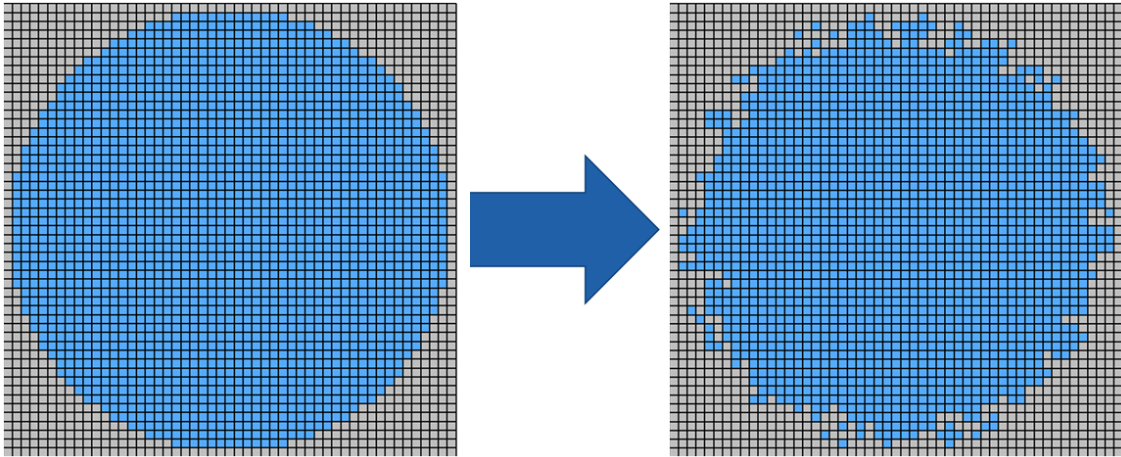


Fig. 3.16 : Exemple de génération de rugosité par agrégation aléatoire de particules.

Cet algorithme très simple permet de générer efficacement une rugosité aléatoire à la surface de n'importe quelle géométrie. De plus, cette méthode est simple dans sa conception donc rapide à implémenter et proche du phénomène physique de rugosité par agrégation de micro-particules.

3.7 Mesure de la rugosité sur réseau

Afin de comparer entre elles différentes géométries ayant une rugosité aléatoire, il apparaît pertinent de quantifier la rugosité générée. En règle générale, on fait appel au coefficient de rugosité. Il existe une multitude de définitions du coefficient de rugosité, principalement

utilisées en dimensionnement mécanique car il fait partie des critères permettant de quantifier un état de surface. On peut, par exemple, citer le coefficient de rugosité arithmétique R_a ou le coefficient de rugosité maximale R_z . Quelque soit sa définition, il est calculé à partir d'une surface de référence choisie, selon la norme ISO 4287* par la méthode des moindres carrés. En pratique, l'emploi de cette méthode n'est pas toujours aisé car elle présuppose de connaître la forme géométrique générale du matériau (surface plane, cylindre, sinusoïde...). Dans le cas présent, même si des géométries simples vont être testées, les géométries désordonnées risquent de poser problème car leur forme générale n'est pas aisément définissable.

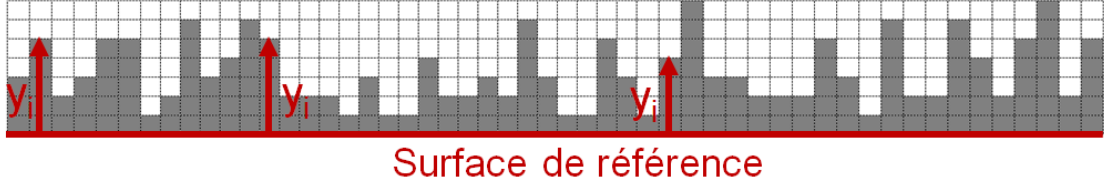


Fig. 3.17 : Définition du coefficient de rugosité en fonction de la distance entre la surface réelle et la surface de référence

Ainsi, on choisit d'opter pour une définition de la surface de référence propre à cette étude. On définit comme surface de référence l'interface fluide/solide du squelette (avant agrégation aléatoire). Usuellement, le coefficient de rugosité arithmétique (R_a) est calculé comme la moyenne de la distance de la surface réelle à la surface de référence. Dans notre cas cette définition pose problème car le procédé d'agrégation aléatoire de particule entraîne, à partir d'un certain nombre de pas, une obstruction des pores en plus de la rugosité. C'est pour cette raison, que l'on préférera considérer le coefficient de rugosité comme l'écart type des distances entre la surface réelle et la surface de référence :

$$R_r = \sqrt{\sum (|y_i| - \langle y_i \rangle)^2} \quad (3.17)$$

où y_i correspond à la distance entre la surface de référence et la surface réelle (voir Fig. 3.17).

La variation de la condition d'agrégation A_c induit une rugosité variable visuellement croissante avec celle-ci (cf. Fig. 3.18). D'un point de vue numérique, la Fig. 3.19a montre l'évolution du coefficient de rugosité R_r en fonction du nombre de pas d'agrégation T_{max} pour trois conditions d'agréations différentes. Chaque point résulte de la moyenne d'une série de 10 générations ayant les mêmes paramètres d'entrée. La géométrie de base (squelette) est un slit pore. Les trois différentes valeurs de A_c donnent trois valeurs de R_r distinctes. Lorsque A_c diminue, R_r augmente. Chacune des trois courbes suit la même tendance, découparable en deux régimes différents. Dans un premier temps, R_r croît linéairement avec T_{max} . Ensuite, l'agrégation atteint un palier où la rugosité est constante. Dans ce régime, l'agrégation entraîne simplement une sur-épaisseur des murs du matériau sans modifier la rugosité.

*. Norme sur la Spécification Géométrique des produits (GPS). Pour plus d'informations : <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:4287:ed-1:v1:fr>

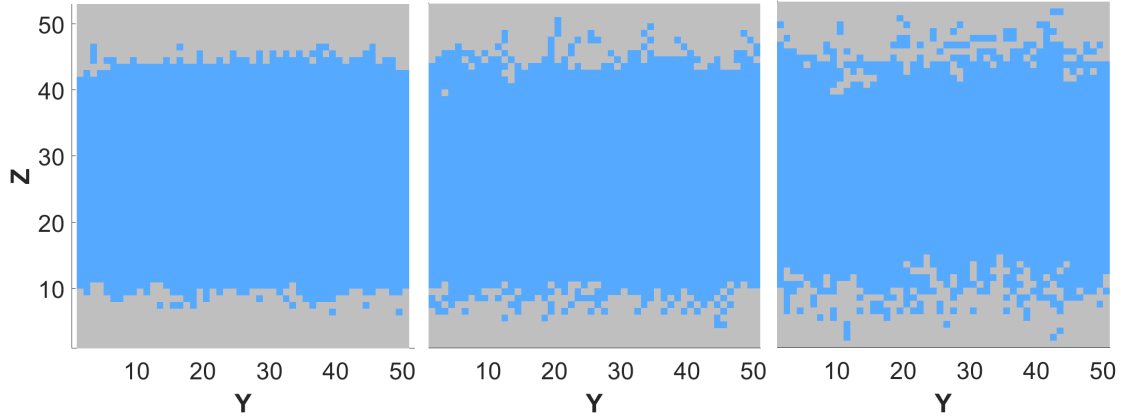


Fig. 3.18 : Gauche : Pore plan avec rugosité ($A_c=1/8$). Milieu : Pore plan avec rugosité ($A_c=1/16$). Droite : Pore plan avec rugosité ($A_c=1/32$)

Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type de l'échantillonnage. Leur très faible taille indique que la rugosité est reproductible avec cette méthode.

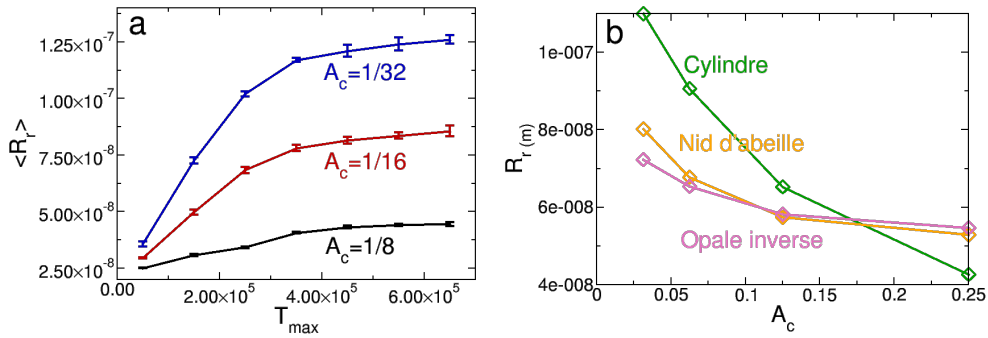


Fig. 3.19 : (a). Évolution de la moyenne du coefficient de rugosité R_r en fonction du nombre de pas d'agrégation T_{max} pour différentes valeurs de condition d'agrégation A_c . Chaque point correspond à la valeur moyenne de R_r obtenu à partir d'un échantillonnage de 10 générations dont les paramètres d'entrée sont identiques. Les barres d'erreur représentent l'écart type. (b). Évolution du coefficient de rugosité R_r en fonction de la condition d'agrégation A_c . La courbe verte à un squelette de forme cylindrique, la courbe orange à un squelette en nid d'abeille analogue aux matériaux obtenus par *ice templating* et la courbe rose à un squelette de type opale inverse.

La Fig. 3.19b présente l'évolution du coefficient de rugosité R_r en fonction de la condition d'agrégation A_c pour trois types de géométries différentes. Quelque soit la géométrie, R_r à une évolution monotone : lorsque la condition d'agrégation diminue le coefficient de rugosité augmente. Ainsi, il est possible, via le réglage du coefficient d'agrégation de contrôler la rugosité du matériau.

Chapitre 4

Flux et adsorption

Trafic d'influence et conflit d'intérêt

Dans cette partie, la compréhension du couplage entre le transport et de l'adsorption est étudiée. Nous allons tenter de comprendre la dépendance (ou l'indépendance) existant entre l'adsorption et le transport dans les matériaux poreux. Grâce à l'étude d'une géométrie régulière nous allons voir comment agit l'adsorption sur le transport des espèces (la dispersion). Par la suite nous verrons comment le flux peut avoir une influence sur la densité adsorbée et enfin nous verrons comment améliorer le modèle d'adsorption en prenant en compte le phénomène de saturation et son influence sur le transport et l'adsorption.

4.1 Géométrie modèle : pore plan

Afin de comprendre et maîtriser le couplage du transport et de l'adsorption, commençons par nous intéresser à une géométrie très simple : le pore plan. Cette géométrie modèle est composée de deux murs plans parallèles. Celle-ci va nous servir de référence pour comprendre et étudier les résultats de géométries plus complexes. La distance entre les murs est choisie à $H = 100\Delta x$. Afin d'étudier l'effet du flux de fluide et de l'adsorption, on déplace l'équilibre de l'adsorption : pour ce faire on garde $k_a = 10^{-1}\Delta x/\Delta t$ constant et on fait varier k_d de 10^{-4} à $10^{-2}\Delta t^{-1}$. On fait également varier la force extérieure F_{ext} (de 4.10^{-6} à $2.10^{-5}\Delta p/\Delta x$, avec Δp l'unité de pression en unités réduites (pour plus de précision sur les unités *cf.* Sect. 3.1). Dans ces conditions de simulation, le nombre de Reynolds est compris entre 12 et 60, valeur plutôt élevée pour cette échelle de pore mais les effets observés sont reproductibles relativement à la valeur de la force extérieure. On reste dans un régime laminaire.

La Fig. 4.1 présente l'évolution du coefficient de dispersion K en fonction de la vitesse moyenne du fluide et de la fraction de particules adsorbées F_a . La Fig. 4.1a a déjà été présentée

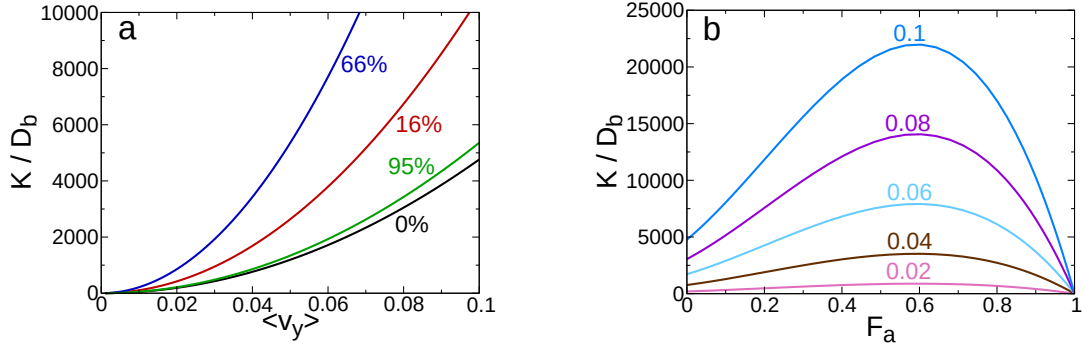


Fig. 4.1 : Couplage du transport et de l'adsorption pour une géométrie de type pore plan. (a) Influence de la vitesse moyenne du fluide ($\langle v_y \rangle$) sur le coefficient de dispersion (K) normalisé par le coefficient de diffusion dans le bulk D_b pour 0%, 16%, 66% and 95% de particules adsorbées. (b) Influence de la fraction adsorbée (F_a) pour différentes vitesses moyennes de fluide (0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 $\Delta x/\Delta t$).

par Levesque *et al.* [125]^{*} et correspond donc au point de départ de mon travail de thèse. Ces résultats sont en accord avec la formule analytique calculée par Levesque *et al.* pour le cas spécifique du pore plan[125][†] :

$$\frac{K}{D_b} = 1 - F_a + \text{Pe}^2 \left(\frac{102\alpha^2 + 18\alpha + 1}{210(1 + 2\alpha)^3} + \frac{D_b}{H^2 k_d} \frac{2\alpha}{(1 + 2\alpha)^3} \right), \quad (4.1)$$

où $\text{Pe} = H \langle v \rangle / D_b$ est le nombre de Péclet et $\alpha = k_a/k_d H$.

On distingue, sur les courbes, deux effets. Tout d'abord, pour un rapport K_a/K_d donné, *i.e.* pour une fraction de particules adsorbées donnée, la dispersion augmente avec la vitesse du fluide (*i.e.* le nombre de Péclet) : le flux de fluide étale les particules. Aux faibles F_a les particules adsorbées sur les parois du pore entraînent une augmentation du coefficient de dispersion : la disparité de vitesse et de position entre les particules adsorbées et les particules mobiles augmente : la dispersion augmente. Aux forts F_a une majorité de particules est adsorbées : la dispersion diminue. La dispersion est maximale aux régimes intermédiaires (autour de $F_a = 0.6$). Ce maximum avait déjà été observé, sous une autre forme, dans les travaux de Levesque *et al.* dans un pore plan.[114]

4.2 Au delà du plan : Pore en créneaux

Afin de complexifier la géométrie, on choisit de greffer des créneaux au pore plan. Cette géométrie de *pore en créneaux*, schématisée sur la Fig. 4.2, est créée en ajoutant des cavités parallélépipédiques sur les parois du pore plan. Ce type de géométrie se rapproche de celles

*. Il y a une inversion de légende dans la figure originellement publiée.[125]

†. Il manque un terme dans l'équation de la référence [125]. Si l'on recalcule la formule à partir de [114] on obtient celle présentée dans l' Eq. 6.5.

synthétisées à l'aide de la méthode de *ice templating* sur des céramiques poreuses.[40] Cette géométrie est suffisamment simple et régulière pour nous permettre d'étudier le couplage entre transport et adsorption. Elle est définie par les caractéristiques suivantes : L est la distance creux à creux des murs du pore, ℓ est la distance crête à crête des murs ; w correspond à la largeur des créneaux et $h = (L - \ell)/2$ correspond à leur hauteur. On définit $r = h/w$ comme le rapport entre la hauteur et la largeur des créneaux. Pour nos simulations ℓ est maintenu constant ($\ell = 20$) afin d'assurer une ouverture du pore constante.

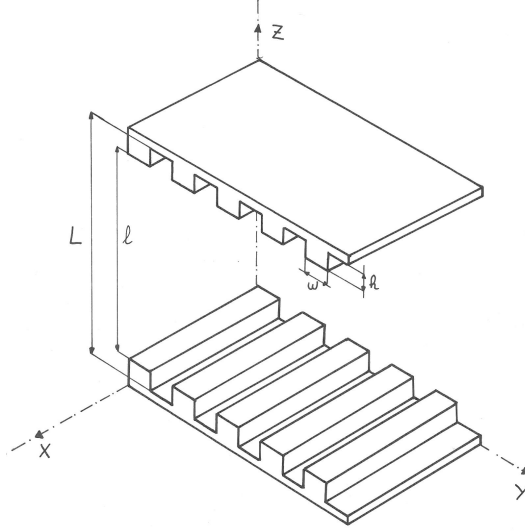


Fig. 4.2 : Géométrie de type pore plan en créneaux en vue isométrique. Les caractéristiques de la géométrie sont présentées dans le texte.

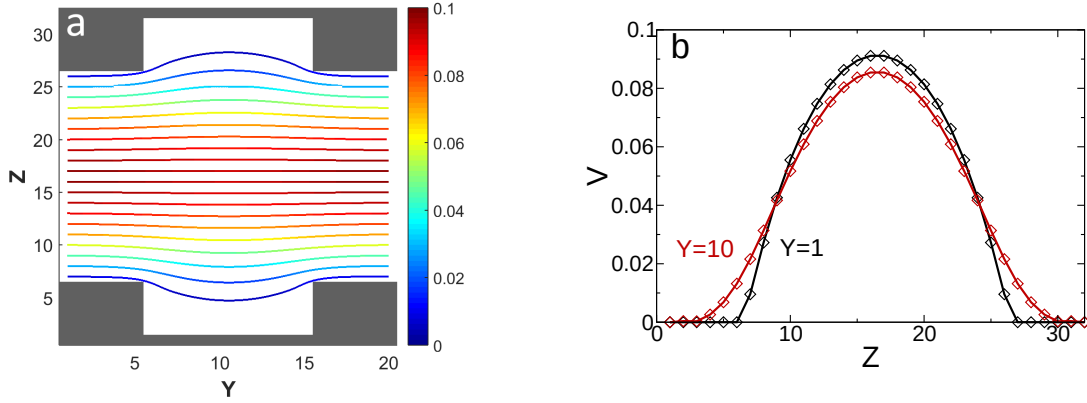


Fig. 4.3 : (a) Lignes de courant du fluide dans un pore en créneaux. Les zones grises correspondent la partie solide de la géométrie. La force extérieure est appliquée selon l'axe y . L'échelle de couleur représente la norme de la vitesse (unités : $\Delta x/\Delta t$). (b) Profils de flux à l'intérieur et à l'extérieur des créneaux pour $y = 1$ et $y = 10$. V est la norme de la vitesse (unités : $\Delta x/\Delta t$).

Le flux de fluide est appliqué perpendiculairement aux créneaux, dans la direction y . La Fig. 4.3 représente les lignes de flux dans cette géométrie, pour un créneaux ayant $r = 0.5$ ($h = 5\Delta x$, $w = 10\Delta x$) and $F_{\text{ext}} = 2.7 \cdot 10^{-4} \Delta p \cdot \Delta x^{-1}$. Cette figure présente aussi les profils de flux pour $y = 1$ et $y = 10$. Au regard des lignes de courant, il est clair que le flux arrive à pénétrer dans les créneaux. Une quantité de fluide non négligeable est immobile dans le créneaux indiquant la présence d'un "volume mort". Le profil de vitesse à $y = 1$ correspond à un flux de Poiseuille en conditions de non-glissement. Le profil de vitesse à $y = 10$ correspond également à un flux de Poiseuille ayant des épaulements à cause de l'ouverture plus grande du pore dans le créneau et de la diminution de la vitesse maximale au centre du pore. Le profil de vitesse moyen (sur y) dans ce type de géométrie est équivalent à un profil dans un slit pore où il y aurait un glissement partiel à l'interface solide/liquide. Ce glissement partiel peut être quantifié analytiquement.[168] Les créneaux agissent ici comme une rugosité de surface pouvant entraîner un glissement partiel à l'interface solide/liquide.

4.3 Effet de l'adsorption sur le transport

Intéressons-nous à présent à l'influence de l'adsorption et de la géométrie des pores en créneaux sur le transport, et plus précisément à l'influence de la fraction adsorbée, F_a , du rapport entre la hauteur et la largeur des créneaux r et de la vitesse moyenne du fluide selon la direction Y $\langle v_y \rangle$ (dans le sens du flux) sur le coefficient de dispersion des particules K . Pour cela on choisit $l = 100\Delta x$, $r = [0, 0.5, 1, 2, 4, 10]$ correspondant respectivement à $h = [0, 5, 5, 10, 20, 50]$ et $w = [10, 10, 5, 5, 5, 5]$. La valeur $r = 0$ correspond à un pore plan.

La Fig. 4.4a montre l'évolution du coefficient de dispersion en fonction de la vitesse moyenne du fluide pour différentes valeurs de r . Tout d'abord, comme pour le pore plan, la dispersion augmente de manière monotone avec $\langle v_y \rangle$. De plus, lorsque r augmente, la dispersion augmente. Lorsque r est grand, les créneaux sont étroits et profonds, il existe une partie non négligeable des créneaux où la vitesse du fluide est nulle. Lorsque les particules rentrent dans les créneaux, elles se retrouvent piégées. Cela crée une disparité de vitesse et de position entre les traceurs dans les créneaux et ceux se trouvant au milieu du pore : la dispersion augmente. On voit ici l'influence de la géométrie sur le transport des particules.

La Fig. 4.4b correspond à l'évolution du coefficient de dispersion en fonction de la fraction de traceurs adsorbée pour différentes valeurs de r . La tendance est la même entre pore en créneaux et slit pore. On distingue deux régimes : pour $r < 1$ (créneaux larges et peu profond) les créneaux n'ont quasiment pas d'effet sur la dispersion : la géométrie est équivalente à un slit pore. Pour $r > 1$ (créneaux étroits et profond) la dispersion est très sensible aux variations de r : lorsque r augmente, K augmente. De la même manière que précédemment, la population de traceurs bloquée dans les créneaux entraîne une augmentation de la dispersion. On observe ici l'influence combinée de la géométrie et de l'adsorption sur le transport des traceurs.

La Fig. 4.4c présente l'évolution de la dispersion (K/D_b) en fonction de F_a pour le cas où

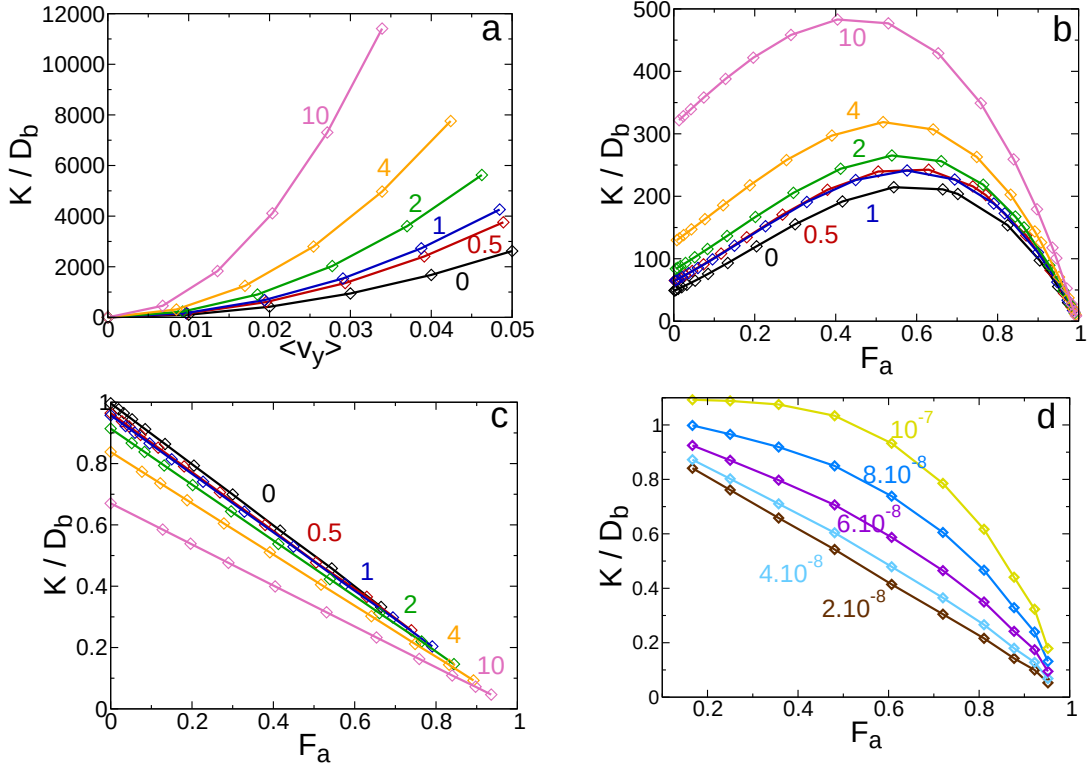


Fig. 4.4 : (a) Influence du rapport $r = \frac{h}{w}$ et de la vitesse moyenne du fluide selon l'axe Y ($\langle v_y \rangle$) sur le coefficient de dispersion en présence d'adsorption ($k_a = 0.1\Delta x/\Delta t$ and $k_d = 0.01\Delta t^{-1}$). (b) Influence de la fraction adsorbée (F_a) et du rapport $r = \frac{h}{w}$ sur le coefficient de dispersion en présence de flux de fluide ($F_{ext} = 2.10^{-6}\Delta p/\Delta x$). (c) Influence de la fraction adsorbée (F_a) et du rapport $r = \frac{h}{w}$ sur le coefficient de dispersion sans flux de fluide ($F_{ext} = 0\Delta p/\Delta x$). (d) Influence de la fraction adsorbée (F_a) et de la vitesse moyenne du fluide ($\langle v_y \rangle$) sur la dispersion dans un pore plan.

r	K/D_b	$1 - R_m$
0.5	0.96	0.95
1	0.96	0.95
2	0.91	0.91
4	0.84	0.83
10	0.67	0.67

Tab. 4.1 : Valeurs du coefficient de dispersion coefficient K normalisé par le coefficient de diffusion dans le bulk comparées avec le ratio de volume mort sans advection de fluide. Les valeurs de K/D_b correspondent au régime diffusif sans adsorption ($F_{ext} = 0$ and $F_a = 0$)

$F_{ext} = 0$, *i.e.* lorsque le fluide est immobile. Les traceurs sont dans un régime exclusivement diffusif. Dans ces conditions le coefficient de dispersion K décroît linéairement avec F_a et sa valeur est de plusieurs ordres de grandeur inférieure comparée aux simulations avec flux (*cf.*

Fig. 4.4a and Fig. 4.4b). Entre les très faibles et les forts F_{ext} les différences de comportement de la dispersion sont importants : le régime passe de linéaire à non-monotone avec un maximum et l'effet des créneaux est inversé. Toutefois, comme le montre la Fig. 4.4d, la transition entre ces deux régimes est continue.

Lorsque $F_{ext} \gg 0$ la dispersion est régie par l'advection de fluide : des créneaux grands et étroits retiennent les traceurs : la dispersion augmente. Lorsque $F_{ext} = 0$, la dispersion est uniquement régie par la diffusion des traceurs : des créneaux grands et étroits sont des obstacles à la diffusion : le coefficient de diffusion effectif *i.e.* le coefficient de dispersion diminue. Pour $F_{ext} = 0$ et $F_a = 0$ dans un slit pore, K correspond au coefficient de diffusion dans le bulk D_b . Cependant pour les pores en créneaux, dans ces conditions, le coefficient de dispersion est inférieur au coefficient de diffusion dans le bulk. Cela met en évidence l'impact de la géométrie sur la diffusion. Si l'on définit $R_m = V_{dead}/V_{fluid} = h/(L-h)$ comme le rapport entre le volume de fluide mort (*i.e.* le volume de fluide dans les créneaux) et le volume total de fluide on observe que $(1 - R_m)$ et K/D_b sont similaires quelque soit la valeur de r (*cf.* Tab. 4.1). Cela signifie que le comportement de la dispersion, à $F_{ext} = 0$ est en lien direct avec le volume mort de fluide dans les créneaux : on observe donc directement l'effet de la géométrie sur le transport des particules. Dans le cas présent un grand volume poreux n'est pas forcément intéressant pour une application dans un procédé si il n'est pas accessible.

4.4 Influence du flux sur l'adsorption

Intéressons-nous maintenant à l'effet réciproque : l'influence du transport sur l'adsorption. Pour cela il est possible de regarder l'influence de F_{ext} sur la distribution spatiale des traceurs, caractérisée par la densité adsorbée $D_{ads}(\mathbf{r})$ et la densité libre $D_{free}(\mathbf{r})$. D_{ads} représente la densité de traceurs adsorbés au niveau des sites d'adsorption et D_{free} la densité de traceur dans le fluide. Les simulations présentées ici ont été menées pour une géométrie fixée (pore en créneaux : $h = 5$, $w = 10$) avec les constantes d'adsorption fixées ($k_a = 10^{-1}\Delta x/\Delta t$, $k_d = 10^{-3}\Delta t^{-1}$). La Fig. 4.5 représente les disparités φ_{free} et φ_{ads} de la densité libre et de la densité adsorbée :

$$\Phi_{free} = \frac{D_{free} - \langle D_{free} \rangle}{\langle D_{free} \rangle} \quad \text{et} \quad \Phi_{ads} = \frac{D_{ads} - \langle D_{ads} \rangle}{\langle D_{ads} \rangle}, \quad (4.2)$$

pour $F_{ext} = 0\Delta p/\Delta x$, $F_{ext} = 5.10^{-5}\Delta p/\Delta x$ et $F_{ext} = 10^{-4}\Delta p/\Delta x$.

En l'absence de flux ($F_{ext} = 0$), la densité adsorbée est homogène : à l'équilibre thermodynamique tous les sites d'adsorption ont la même quantité de traceurs car leurs caractéristiques sont identiques. Cependant lorsqu'on introduit du flux, la densité adsorbée et la densité libre, en régime stationnaire, montrent des variations selon le site d'adsorption considéré. En effet, sur la partie en amont des créneaux, lorsque les particules sont désorbées, elles sont emmenées par le fluide sur la partie en aval. Cela engendre une augmentation de la valeur de la densité

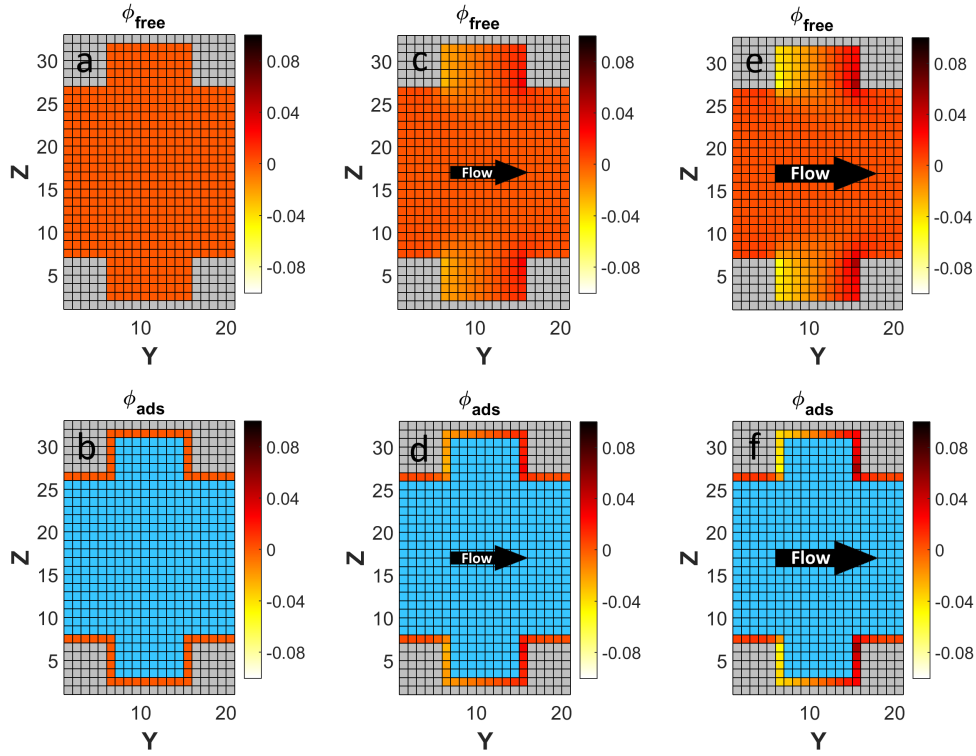


Fig. 4.5 : Disparité de la densité libre et de la densité adsorbée, ϕ_{free} et ϕ_{ads} , engendré par le flux de fluide (see Eq. Eq. 5.1). Les zones bleues représentent les sites fluides non-interfaciaux où la densité adsorbée est égale à zero. Densité libre et densité adsorbée pour $F_{\text{ext}} = 0$ (a) et (b), 5.10^{-5} (c) et (d), et $10^{-4}\Delta p/\Delta x$ (e) et (f).

adsorbée en aval. Sur chaque site d'adsorption il y a un équilibre local : la densité adsorbée est proportionnelle à la densité libre. Les mouvements du fluide entraîne, dans le cas présent, une disymétrie dans la densité adsorbée. La densité de traceurs est plus importante en aval du flux qu'en amont. On observe ici l'influence du flux de fluide sur l'adsorption. Cet effet, prédit ici, est quelque chose d'inattendu pour la communauté de l'adsorption. Ce phénomène est d'autant plus contre-intuitif que quelque soit la vitesse du fluide la fraction adsorbée reste constante : la modification de l'équilibre est uniquement locale.

Pour se convaincre qu'un tel phénomène est possible considérons le modèle analytique suivant, représenté sur la Fig. 4.6, composé de deux sites d'adsorption 1 et 2 et d'un réservoir représentatif du fluide. On fait l'hypothèse que le réservoir est homogène et que le transport se fait à la surface. Les particules ont la même probabilité d'adsorber ($p_d = k_d \Delta t$) et de désorber ($p_a = k_a \Delta t / \Delta x$) entre le réservoir et le site 1 et entre le réservoir et le site 2. p_v correspond à la probabilité pour que le site 1 transfère des particules au site 2. Le site 2 ne peut pas transférer de particules au site 1 modélisant aussi une direction privilégiée du flux. Considérons n_1 la population du site 1, n_2 la population du site 2 et n_f la population du réservoir et $n_{\text{tot}} = n_1 + n_2$. Au cours du temps les populations évoluent selon :

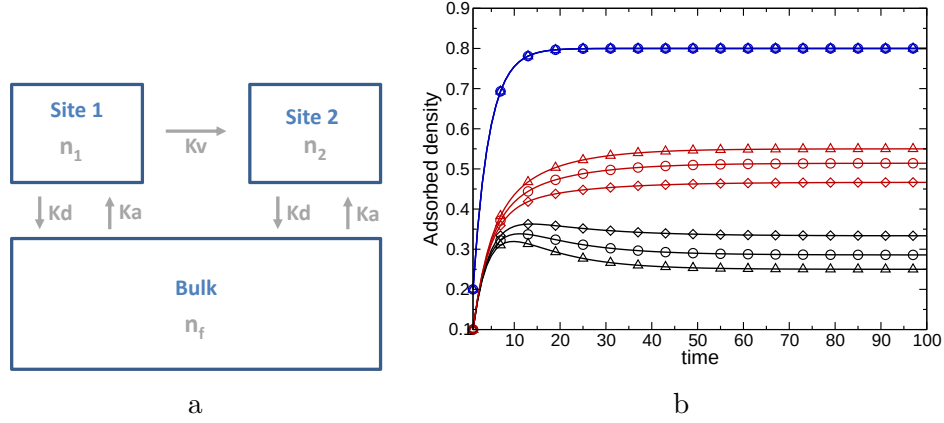


Fig. 4.6 : Modèle analytique montrant l'effet du flux sur la densité adsorbée. (a) Schéma du modèle et échanges possibles entre le réservoir le site 1 et le site 2. (b) Évolution en fonction du temps de la quantité adsorbée ($p_a = 0.1, p_d = 0.05$). Les courbes noires correspondent à n_1 , les courbes rouges correspondent à n_2 et les courbes bleues correspondent à $n_1 + n_2$. Les symboles diamant correspondent à $p_v = 0.01$, les cercles à $p_v = 0.02$ et les triangles à $p_v = 0.03$

$$n_1(t + \Delta t) = (1 - p_v - p_d)n_1(t) + n_f(t)p_a, \quad (4.3)$$

$$n_2(t + \Delta t) = (1 - p_d)n_2(t) + n_f(t)p_a + n_1(t)p_v, \quad (4.4)$$

$$n_f(t + \Delta t) = (1 - 2p_a)n_f(t) + (n_1(t) + n_2(t))p_d. \quad (4.5)$$

En combinant l'Eq. 4.3 et l'Eq. 4.4 on obtient :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{2p_v + p_d}{p_d}, \quad (4.6)$$

et,

$$n_{tot} = n_1 + n_2 = \frac{2n_f p_a}{p_d}. \quad (4.7)$$

La Fig. 4.6b montre l'évolution de n_1 , n_2 et n_{tot} pour différentes valeurs de p_v . Lorsque p_v augmente, n_1 diminue et n_2 augmente. Cependant, quelque soit la valeur de p_v , n_{tot} a toujours la même valeur. Ce résultat est en accord avec l'Eq. 4.7 où n_{tot} ne dépend pas de p_v . Ainsi ce modèle analytique montre qu'il est possible d'avoir des hétérogénéités locales sans pour autant modifier la fraction adsorbée totale.

Afin d'analyser quantitativement l'influence du flux de fluide sur la distribution spatiale des espèces adsorbées dans les pores en créniaux, la Fig. 4.7 présente l'évolution de l'hétérogénéité la densité adsorbée en fonction de F_a et F_{ext} . L'hétérogénéité est définie comme l'écart

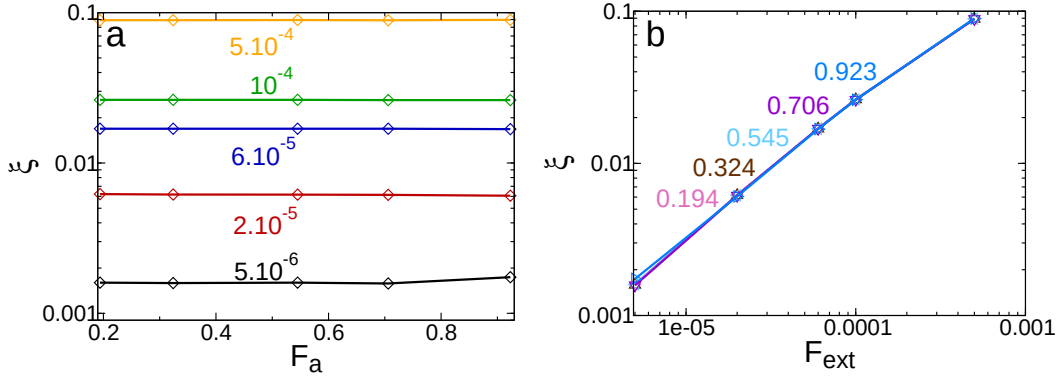


Fig. 4.7 : Hétérogénéité dans la densité adsorbée (*cf.* Eq. 5.1) dans un pore en créneaux quantifié par l'hétérogénéité $\xi = \sqrt{\langle \varphi_{ads}^2 \rangle}$. (a) Effet de la fraction adsorbée (F_a); les couleurs représentent différentes forces extérieures (F_{ext}). (b) Effet de la force extérieure (F_{ext}); les couleurs représentent différentes fractions adsorbées (F_a).

type de la densité adsorbée divisé par sa moyenne :

$$\xi = \sqrt{\langle \varphi_{ads}^2 \rangle} = \frac{\sigma(D_{ads})}{\langle D_{ads} \rangle}. \quad (4.8)$$

Tout d'abord il apparaît que ξ ne dépend pas de F_a , mais augmente significativement avec F_{ext} (*i.e.* avec la vitesse du fluide). Ensuite, il s'avère que l'hétérogénéité peut atteindre 9% dans notre géométrie aux formes simples suggérant que le fluide peut avoir un bien plus grand impact dans des géométries plus complexes notamment pourvues de rugosité.

Le comportement de ξ observé sur la Fig. 4.7 peut être rationalisé comme suit. En régime stationnaire l'advection des traceurs libres se fait relativement au coefficient de diffusion dans le bulk. De plus ξ augmente linéairement avec F_{ext} , ce qui signifie que l'hétérogénéité suit une loi du type :

$$\xi = \frac{\lambda F_{ext}}{D_b}, \quad (4.9)$$

où λ est un paramètre dépendant de la géométrie. Etant donné que $\langle v_y \rangle$ est proportionnel à F_{ext} , on peut écrire que ξ est proportionnel à Pe .

Le modèle d'adsorption utilisé ici suit une loi de Henry : l'adsorption est linéaire et les sites d'adsorption ne peuvent pas saturer. Ce modèle est valable si l'on ne considère que des espèces infiniment diluées. Cependant si avec ce modèle le flux n'a pas d'incidence sur la fraction adsorbée, il ne fait aucun doute qu'en présence de saturation des sites d'adsorption le flux aura un impact sur la fraction adsorbée. L'hétérogénéité locale aura alors un impact global.

4.5 Saturation des sites d'adsorption

Dans le modèle d'adsorption développé par Levesque *et al.*, [125] l'adsorption suit une loi linéaire aussi appelée loi de Henry (Eq. 4.10). Ce modèle très simple, nécessaire lors des premiers pas de la prise en compte de l'adsorption dans le modèle de Lattice Boltzmann présente, d'un point de vue physique des limites. En effet, principalement celui-ci ne prend pas en compte la saturation des sites d'adsorption. Dans ces conditions, seules des espèces infiniment diluées sont simulées.

$$n_{\text{ads}}(C_{\text{ext}}) = H_e C_{\text{ext}} \quad \text{avec} \quad H_e = \frac{N_{\text{ads}} K_a}{m_s K_d}, \quad (4.10)$$

avec H_e la constante de Henry, C_{ext} la concentration extérieure en traceurs, N_{ads} le nombre de sites d'adsorption, K_a le coefficient d'adsorption et K_d le coefficient de désorption. Afin d'élargir le domaine d'application du modèle, celui-ci a été amélioré afin de prendre en compte la saturation des sites. Pour cela nous nous sommes basés sur le modèle d'adsorption de type Langmuir (Eq. 4.13). Dans ce cas la cinétique de l'adsorption dépend non seulement de K_a et K_d , mais aussi de la quantité maximale adsorbable par chaque site d'adsorption D_{max} . Les équations de la densité adsorbée et de la densité libre sont modifiées en introduisant un terme dégressif en fonction du taux d'occupation du site :

$$\begin{aligned} D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= \left[1 - \frac{D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t)}{D_{\text{max}}} \right] D_{\text{free}}(\mathbf{r}, t) p_a + D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t) (1 - p_d), \\ D_{\text{free}}(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= D_{\text{free}}(\mathbf{r}, t) \left[1 - p_a + p_a \frac{D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t)}{D_{\text{max}}} \right] + D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t) p_d. \end{aligned} \quad (4.11)$$

De la même manière les équations de la quantité propagée et de la quantité propagée adsorbée sont modifiées :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= \left[1 - \frac{D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t)}{D_{\text{max}}} \right] \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) p_a + \mathbf{P}_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t) (1 - p_d), \\ \mathbf{P}(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \left[1 - p_a + p_a \frac{D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t)}{D_{\text{max}}} \right] + \mathbf{P}_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t) p_d. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Ces modifications ont été testées dans le cas du pore plan et des pores en créneaux en analysant la quantité adsorbée par gramme de matériau en fonction de la concentration extérieure en espèces. *

*. Les simulations ont été effectuées dans des pores en créneaux avec : $\ell = 100$, $h = 5$, $w = 10$, $F_{\text{ext}} = 3.65 \cdot 10^{13} \text{ Pa.m}^{-1}$, $D_b = 6.042 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $k_a = 604.2 \text{ m.s}^{-1}$, $k_d = 6.04 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$, $P_{\text{max}} = 1.88 \cdot 10^{-7} \text{ kg.m}^{-2}$, $\Delta x = 10^{-9} \text{ m}$, $\nu_{\text{fluid}} = 1.007 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, $\rho_{\text{fluid}} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$, $\rho_{\text{solid}} = 3970 \text{ kg.m}^{-3}$

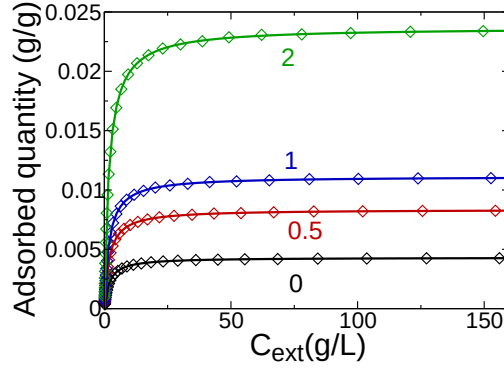


Fig. 4.8 : Isothermes d'adsorption pour les différentes géométries de pores en créneaux avec $r = 0$ (pore plan, noir), $r = 0.5$ (rouge), $r = 1$ (bleu) and $r = 2$ (vert). Les symboles de type diamant représentent les données numériques et les lignes continues correspondent à leur ajustement suivant l'Eq. 4.13.

La Fig. 4.8 montre les isothermes d'adsorption obtenues. Quelque soit la géométrie les isothermes ont la même forme et suivent parfaitement un modèle de Langmuir. Sur la figure les symboles de type diamant correspondent aux données numériques et les lignes continues correspondent à leur ajustement suivant l'équation de Langmuir :

$$n_{\text{ads}}(C_{\text{ext}}) = \frac{Q_{\text{max}}}{m_s} \frac{\kappa C_{\text{ext}}}{1 + \kappa C_{\text{ext}}}, \quad (4.13)$$

où $C_{\text{ext}} = C_{\text{tot}}(1 - F_a)$ est la concentration de traceurs dans le fluide, $Q_{\text{max}} = D_{\text{max}}N_{\text{ads}}$ la capacité d'adsorption du matériau, $\kappa = k_a/k_d D_{\text{max}}$ et $m_s = V_s \rho_s$ la masse de solide (V_s correspond au volume de solide and ρ_s à la masse volumique du solide).

L'augmentation du rapport entre la hauteur et la largeur des créneaux $r = h/w$, *i.e.* de la rugosité, entraîne une augmentation de la quantité adsorbée. Lorsque r augmente, la surface spécifique augmente, donc, de fait, la quantité adsorbée augmente.

4.6 Effet de la saturation

À l'aide du modèle de saturation décrit dans la section précédente, nous nous intéressons maintenant à l'impact de la saturation et de la concentration d'espèces en solution sur la densité adsorbée. Pour cela, les simulations sont effectuées dans une géométrie de pore en créneaux avec $h = 5$ et $w = 10$ ($r = 0.5$).

La Fig. 4.9 montre l'influence de l'adsorption (k_a/k_d), du flux de fluide (directement lié à la force extérieure F_{ext}) et de la concentration en espèces dans le fluide (C_{ext}) sur la fraction adsorbée et la densité adsorbée. La Fig. 4.9a et la Fig. 4.9b sont à mettre en relation avec les simulations effectuées sans saturation (Fig. 4.7). L'introduction de la saturation

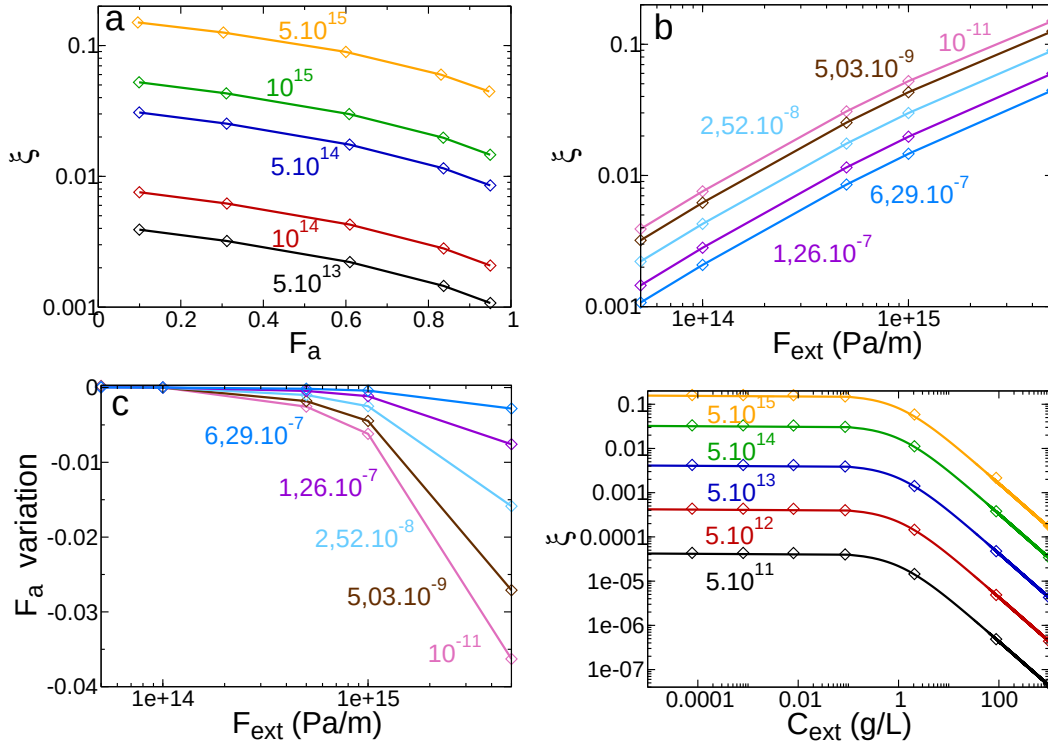


Fig. 4.9 : Hétérogénéité de la densité adsorbée dans les pores en créneaux due au flux de fluide. (a) Hétérogénéité $\xi = \sqrt{\langle \varphi_{ads}^2 \rangle}$ en fonction de la fraction adsorbée F_a ; les couleurs représentent différentes valeurs de forces extérieures F_{ext} . (b) Hétérogénéité ξ en fonction de la force extérieure F_{ext} appliquée selon la direction y ; les couleurs représentent différentes valeurs de k_a/k_d . (c) Écart relatif de F_a comparé à sa valeur pour $F_{ext} = 0$, en fonction de F_{ext} ; les couleurs indiquent plusieurs valeurs de k_a/k_d . D_{max} est égal à 10^{-7} Kg.m $^{-3}$ et la concentration initiale d'espèces dans le fluide (C_i) est égale à 9.44 g.L $^{-1}$. (d) Hétérogénéité $\xi = \sqrt{\langle \varphi_{ads}^2 \rangle}$ en fonction de la concentration extérieure C_{ext} . Les couleurs représentent plusieurs valeurs de forces extérieures ($5.10^{11}, 5.10^{12}, 5.10^{13}, 5.10^{14}, 5.10^{15}$ Pa.m $^{-1}$). $D_{max} = 10^{-7}$ kg.m $^{-3}$. Les symboles représentent les données de simulation et les lignes continues correspondent à l'Eq. 4.14.

dans le modèle d'adsorption change significativement le comportement de ξ en fonction de F_a . Lorsque la saturation est prise en compte, l'hétérogénéité n'est plus indépendante de la fraction adsorbée (*i.e.* du rapport K_a/K_d) mais diminue lorsque F_a augmente. Les sites d'adsorption favorisés par le flux de fluide (partie en aval des créneaux) sont limités dans leur capacité à adsorber : ξ diminue.

La Fig. 4.9c montre l'influence du flux de fluide sur la fraction adsorbée (F_a). En présence de saturation, le flux de fluide a un effet sur la fraction adsorbée : l'augmentation de la vitesse du fluide entraîne une adsorption moins efficace (les sites favorisés saturent). Cet effet est cependant limité en pratique, il peut atteindre, dans le cas le plus défavorable, une valeur de 4%. Toutefois, les simulations présentées ici ont été effectuées dans une géométrie simple et il est attendu que cet effet sera plus important dans des géométries plus complexes.

Enfin, la Fig. 4.9d montre l'évolution de l'hétérogénéité ξ sur la densité adsorbée en fonction de la concentration extérieure en espèces, pour différentes valeurs de forces extérieures. Comme observé précédemment, une augmentation de F_{ext} entraîne une augmentation de l'hétérogénéité. De plus, quelque soit la valeur de F_{ext} , l'hétérogénéité se distingue en deux régimes. A faible concentration (*i.e.* dans le régime d'adsorption linéaire) l'hétérogénéité est constante. A plus forte concentration, la plupart des sites sont saturés : l'hétérogénéité diminue. A très forte concentration, tous les sites sont saturés et ont la même densité adsorbée : l'hétérogénéité tend vers zéro.

L'analyse conduisant à l'Eq. 4.9 s'applique aussi ici mais celle-ci est modifiée par la saturation des sites d'adsorption de la manière suivante : $\delta D_{\text{ads}}/D_{\text{ads}} = (\delta D_{\text{free}}/D_{\text{free}})/(1 + \kappa C_{\text{ext}})$, avec $\kappa = k_a/k_d D_{\text{max}}$ comme dans l'Eq. 4.13. L'hétérogénéité suit maintenant :

$$\xi(C_{\text{ext}}) = \frac{\lambda F_{\text{ext}}}{D_b} \frac{1}{1 + \kappa C_{\text{ext}}} . \quad (4.14)$$

Cette équation représentée en lignes continues sur la Fig. 4.9d est en accord avec les valeurs obtenues numériquement.

4.7 Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre a permis d'étudier l'interdépendance entre le transport et l'adsorption dans une géométrie régulière : le pore en créneaux. L'influence de l'adsorption sur la dispersion des espèces en présence ou non de flux a mis en évidence, une forte dépendance vis à vis de l'adsorption. L'influence du flux de fluide sur l'adsorption a également été étudiée montrant notamment un effet de décalage contre-intuitif de la densité adsorbée entre le côté en amont et en aval du flux. Ensuite le modèle d'adsorption a été amélioré pour prendre en compte la saturation des sites d'adsorption. L'effet de cette saturation sur le transport et l'adsorption a ensuite été étudié mettant en évidence un impact du décalage de densité du au flux de fluide sur la quantité adsorbée. Les différents effets mis en évidence ici seront explorés dans d'autres géométries plus complexes.

Chapitre 5

Rôle de la géométrie du matériau

Victime ou bourreau du procès entre transport et adsorption ?

5.1 Introduction

Ce chapitre a pour but d'étudier l'influence de la géométrie des matériaux poreux sur le transport et l'adsorption. La géométrie d'un matériau poreux est définie de manière générale par la forme de ses pores et de son réseau poreux. En fonction de l'échelle de porosité considérée dans le matériau la géométrie peut être différente. Elle peut présenter une ou plusieurs symétries. À une échelle donnée la géométrie d'un matériau peut se décomposer en plusieurs sous-ensembles, que l'on peut classer par exemple en fonction de leur impact sur le flux. Au premier ordre de ces sous-ensembles on trouve l'agencement du réseau poreux caractéristique de l'organisation des pores en réseau. Le premier ordre peut être caractérisé efficacement par une "carte 3D" du réseau poreux. De la même manière qu'une carte routière rend compte du tracé du réseau routier à l'aide d'une représentation filaire, la carte 3D rend compte du tracé des pores dans le matériau. Chaque point de la représentation filaire rend compte de la direction des pores. Le deuxième ordre concerne la forme des pores localement. Cette forme est le plus souvent caractérisée par la section du pore prise perpendiculairement à sa direction. Cette section peut avoir une forme particulière comme un cercle dans le cas de cylindres, d'un hexagone dans le cas d'un nid d'abeille, ou prendre une forme quelconque. Le troisième ordre de la géométrie concerne les détails macroscopiques de la surface de ses pores : sa rugosité.

La première section de ce chapitre cherchera à comprendre l'influence de la rugosité sur le transport et l'adsorption et la deuxième s'attachera, à l'aide de la comparaison de différentes géométries, à comprendre l'influence de celle-ci sur le transport et l'adsorption.

5.2 Effet de la rugosité

La plupart des études sur le transport et l'adsorption dans les matériaux poreux se limitent à des géométries relativement simple ayant des surface régulières ou lisses. On trouve quelques études sur l'impact de la rugosité en phase gaz notamment avec l'étude d'adsorption d'argon dans des nanopores de silice.[175, 176] Dans le domaine de la biologie on trouve également des études sur l'adsorption de protéines en présence de rugosité.[177, 170] Dans le Chap. 4, j'ai étudié l'impact d'une rugosité régulière sur le transport et l'adsorption en comparant un pore plan avec un pore plan sur lequel des créneaux ont été greffés.[178] Cette partie s'attachera à comprendre l'impact d'une rugosité aléatoire sur le flux de fluide et l'adsorption. La rugosité est générée sur les géométries en suivant la méthode décrite dans la Sect. 3.6.

5.2.1 Sensibilité des résultats

Afin d'évaluer les éventuelles déviations ou erreurs engendrées par l'introduction de rugosité aléatoire dans les géométries, il est nécessaire de quantifier l'impact de la part aléatoire de la géométrie sur les différents résultats des simulations. Pour cela, on se place dans le cas simple d'une géométrie de type pore plan. On génère une bibliothèque de 10 géométries sur lesquelles a été greffée une rugosité aléatoire ayant les mêmes paramètres d'entrée. Une bibliothèque de 10 géométries est générée pour trois conditions d'agrégation différentes $A_c(1/8, 1/16, 1/32)$. Puis une simulation de Lattice Boltzmann est lancée pour chacune des 30 géométries dans les mêmes conditions.*

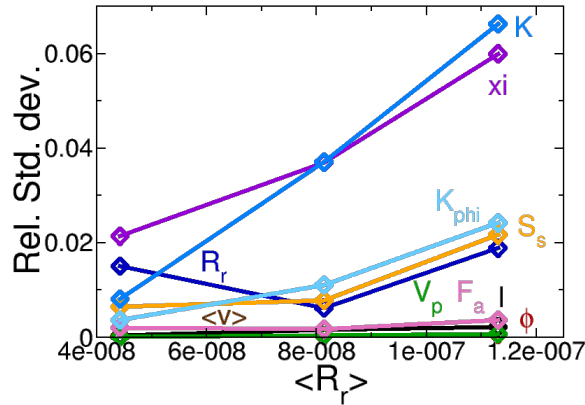


Fig. 5.1 : Impact de la génération aléatoire de rugosité sur la sensibilité des résultats .

R_r : coefficient de rugosité, S_s : surface spécifique, K_φ : perméabilité, $\langle v \rangle$, Vitesse moyenne du fluide, F_a : fraction de traceurs adsorbés, l : taille moyenne de pore, Φ : porosité, V_p : volume poreux, K : coefficient de dispersion, ξ : hétérogénéité de densité adsorbée.

*. Paramètres d'entrée : $\Delta x = 0.5\mu m$, $D_b = 6.04.10^{-8} m^2.s^{-1}$, $K_a = 6.04 m.s^{-1}$, $K_d = 6.04.10^6 s^{-1}$, $F_{ext} = 5.10^9 Pa.m^{-1}$, $\nu = 1.007.10^{-6} m^2.s^{-1}$, $\rho_{fluid} = 1000 kg.m^{-3}$,

Les grandeurs de sortie du code observées sont : R_r : le coefficient de rugosité, S_s : la surface spécifique, K_φ : la perméabilité, $\langle v \rangle$: la vitesse moyenne du fluide, F_a : la fraction de traceurs adsorbés, l : la taille moyenne de pore, Φ : la porosité, V_p : le volume poreux, K : le coefficient de dispersion, ξ : l'hétérogénéité de densité adsorbée. La Fig. 5.1 présente les valeurs de l'écart-type relatif, c'est-à-dire l'écart type divisé par la moyenne des valeurs de la série de 10 géométries en fonction du coefficient de rugosité. Pour la plupart des grandeurs, l'écart-type relatif est inférieur à 2%. Pour le coefficient de dispersion et l'hétérogénéité de densité adsorbée cet écart se situe autour des 6%. Dans la plupart des cas, l'écart type relatif augmente avec la rugosité. Lorsque la rugosité est importante, le faible nombre de liaisons entre un nœud et ces voisins nécessaires pour qu'il devienne solide accroît l'erreur faite dans la simulation. Les quantités les plus impactées par le côté aléatoire de la génération sont des grandeurs dynamiques en lien avec la dispersion. L'erreur est sans doute augmentée par l'intégration nécessaire de la fonction d'auto-corrélation des vitesses dans la propagation des moments. Les valeurs présentées ici sont tout à fait acceptables pour notre étude. Pour la suite, je me limiterai à une seule géométrie par cas traité et considérerai que les variations dues au côté aléatoire de la génération de la rugosité sont négligeables.

5.2.2 Influence de l'adsorption sur le transport

Tout d'abord, j'ai choisi de m'intéresser à l'influence de la rugosité sur les propriétés du fluide comme son profil de flux ou la perméabilité du matériau. La Fig. 5.2 montre les profils de flux dans la direction du gradient de pression pour un pore plan non rugueux ($H = 34$) et trois pores plans rugueux ($A_c = 1/8, 1/16, 1/32$, $H = 52$, avec une boîte de simulation de $50 \times 50 \times 52$ nœuds, et un critère de convergence pour l'agrégation sur la porosité fixé à $\Phi = 0.7$). La taille du pore plan utilisé comme comparaison a été choisie de sorte qu'il ait la même taille moyenne de pore que les pores plans rugueux (cf. Tab. 5.1). Tout d'abord, on remarque que la vitesse moyenne du fluide diminue lorsque le coefficient d'agrégation diminue donc lorsque la rugosité augmente. Alors que la taille moyenne de pore reste constante, le pore est obstrué par la rugosité. La rugosité entraîne une diminution de la vitesse du fluide. Si l'on compare les profils de flux des géométries rugueuses avec celles d'un pore plan ayant la même taille moyenne de pore on observe un effet inattendu. Pour les faibles valeurs de rugosité, la vitesse moyenne du fluide est supérieure à celle du pore plan sans rugosité alors que l'on s'attendrait à l'inverse. La rugosité agit comme une modification des conditions de vitesse à l'interface solide/liquide. Ce comportement est équivalent à introduire une longueur de glissement à l'interface solide/liquide. On observe ici un glissement à l'interface uniquement généré par une modification locale de la surface du pore.

La Fig. 5.2b montre l'évolution du coefficient de perméabilité en fonction du coefficient de rugosité. La perméabilité suit de manière logique la même évolution que la vitesse moyenne du fluide : elle diminue lorsque le coefficient de rugosité augmente. L'évolution semble linéaire sur le domaine étudié. Des points additionnels sont nécessaires pour pouvoir conclure à une linéarité. De manière plus générale, les valeurs du coefficient de perméabilité confirment le

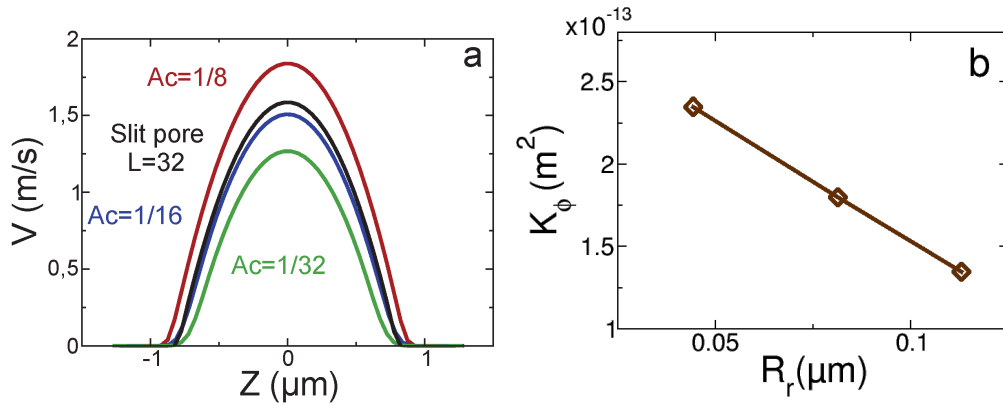


Fig. 5.2 : (a). Effet de la rugosité sur le profil de flux. (b). Effet de la rugosité sur le coefficient de perméabilité.

	pore plan $L = 32$	pore plan + rugosité $L = 50$		
A_c	—	1/8	1/16	1/32
R_r (μm)	—	$4.4 \cdot 10^{-2}$	$8.1 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-1}$
L (μm)	1.6	1.6	1.6	1.6
K_Φ (m²)	$2.1 \cdot 10^{-13}$	$2.3 \cdot 10^{-13}$	$1.8 \cdot 10^{-13}$	$1.4 \cdot 10^{-13}$

Tab. 5.1 : Caractéristiques de la géométrie et du transport de fluide dans un pore plan avec et sans rugosité.

comportement inattendu de la vitesse moyenne du fluide. La perméabilité, pour une condition d'agrégation $A_c = 1/8$ est plus grande que dans le cas du pore plan sans rugosité. L'effet contre-intuitif montré ici est intéressant pour le design des matériaux car il montre qu'il est possible, en jouant simplement sur un paramètre géométrique de second ordre : la rugosité, de diminuer la perte de charge dans le matériau. De plus l'introduction de rugosité à la surface du matériau permet également d'introduire de la surface spécifique supplémentaire et donc d'augmenter la capacité d'adsorption du matériau.

Le coefficient de dispersion est représentatif de l'étalement des traceurs dans le fluide. Dans le Chap. 4, j'ai étudié l'influence d'une rugosité ordonnée (pore en créneaux) sur le coefficient de dispersion en présence d'adsorption et montré que le rapport entre la hauteur et la largeur des créneaux, r , a une influence sur le coefficient de dispersion. Les créneaux étant assimilables à une rugosité ordonnée on s'attend ici à observer les mêmes phénomènes. La Fig. 5.3a présente l'évolution du coefficient de dispersion en fonction de la fraction adsorbée. Le comportement du coefficient de dispersion en fonction de F_a est le même que celui observé dans le cas des pores en créneaux. Lorsqu'aucun traceur n'est adsorbé on a une certaine valeur du coefficient de dispersion. La fraction adsorbée augmentant, on note une augmentation du coefficient de dispersion. Celle-ci atteint ensuite un maximum pour ensuite diminuer vers zéro lorsque tous les traceurs sont adsorbés. Cependant l'impact de la rugosité sur la dispersion est inversé. Dans le cas présent l'augmentation du coefficient de rugosité entraîne une diminution du coefficient de dispersion. Pour analyser plus en profondeur ce phénomène il est possible de

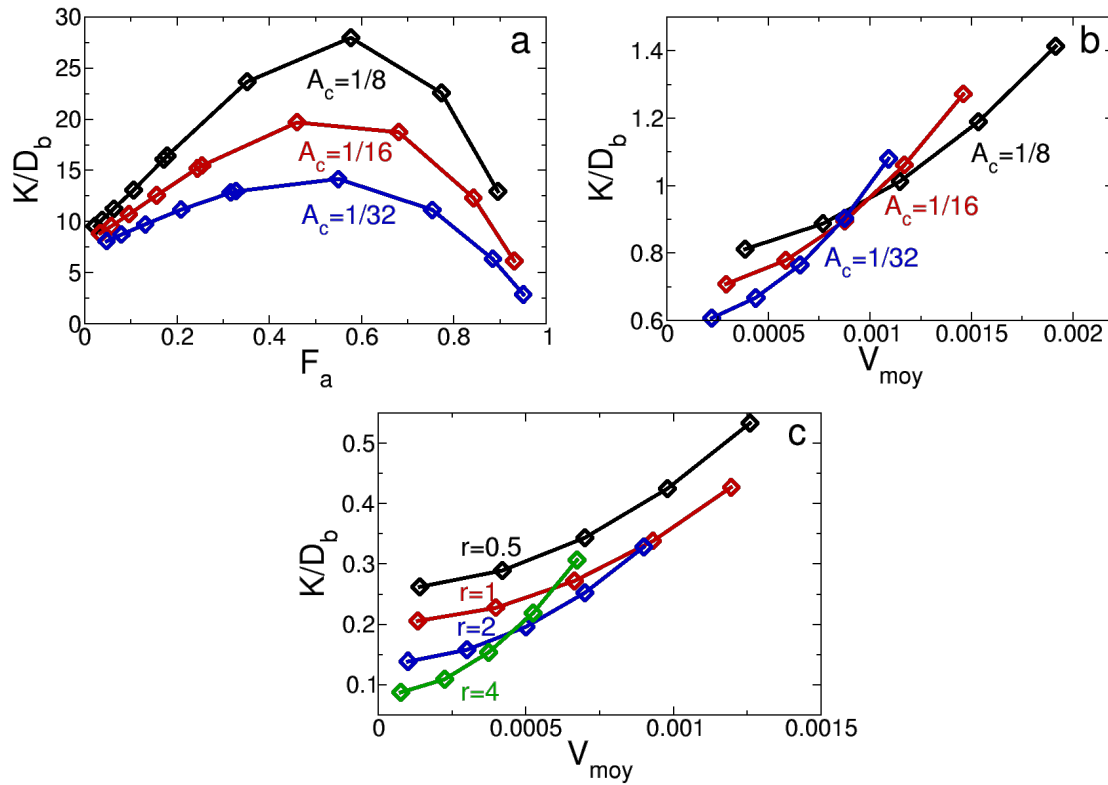


Fig. 5.3 : (a). Influence de la rugosité sur le coefficient de dispersion en fonction de la fraction adsorbée. (b). Influence de la rugosité sur le coefficient de dispersion en fonction de la vitesse moyenne du fluide. (c). Influence de la taille des pores en créneaux sur le coefficient de dispersion en fonction de la vitesse moyenne du fluide.

s'intéresser à l'évolution du coefficient de dispersion en fonction de la vitesse moyenne du fluide à une fraction adsorbée donnée (cf. Fig. 5.3b). Il apparaît de manière notable que les courbes de rugosité se croisent. Cela signifie que l'ordre des courbes de dispersion en fonction de la fraction adsorbée dépend de la valeur de la vitesse du fluide. Pourtant ce n'était clairement pas le cas dans les pores en créneaux. Il y a donc un paramètre supplémentaire encore non identifié qui joue un rôle clef dans l'influence de la rugosité sur le coefficient de dispersion. Ce paramètre est d'ailleurs prépondérant à la rugosité. S'il est géométrique il doit se situer un ordre de grandeur au-dessus de la rugosité de surface, un ordre de grandeur au dessus on trouve la forme des pores. La forme, un pore plan, ne changeant pas, ce paramètre est forcément le seul paramètre modifiable dans un pore plan : la distance entre les deux plan, c'est-à-dire la taille de pore. En effet, lors de l'étude des pores en créneaux la distance crête à crête avait été gardée constante alors que dans le cas présent c'est la taille moyenne de pore qui est gardée constante. La Fig. 5.3b montre l'évolution du coefficient de dispersion dans le cas des pores en créneaux pour différents rapports de longueur sur hauteur des créneaux en ayant maintenu constant la taille moyenne de pore au lieu de la distance crête à crête. De la même manière que pour la rugosité aléatoire, les courbes se croisent synonyme qu'en fonction de la valeur de la taille moyenne de pore l'ordre des courbes en fonction de la fraction adsorbée

peut changer. La taille d'ouverture des pores est bien le paramètre que nous cherchions.

En terme de conception des matériaux cela signifie que pour améliorer les propriétés de séparation des matériaux une simple augmentation de la rugosité de surface ne suffit pas et le paramètre à considérer n'est pas la taille moyenne de pore mais plutôt la taille d'ouverture des pores.[179] Cette taille minimale de pore est définie en cotation GPS (*Geometric Product Specification*) des géométries des surfaces, dans le domaine de la mécanique, par le principe de l'enveloppe. Décrit dans la norme ISO 8015, la géométrie à considérer, est l'enveloppe de forme géométrique parfaite à la dimension au maximum de matière.

5.2.3 Influence du flux sur l'adsorption

Dans le Chap. 4, j'ai montré que le flux pouvait avoir une influence sur la densité adsorbée avec une diminution de la densité en amont du flux au profit de la partie en aval. On cherche ici à observer si ce phénomène existe également en présence de rugosité aléatoire locale. La Fig. 5.4 montre l'écart relatif de densité adsorbée :

$$\varphi_{\text{ads}} = \frac{D_{\text{ads}} - \langle D_{\text{ads}} \rangle}{\langle D_{\text{ads}} \rangle}, \quad (5.1)$$

en présence de flux ($F_{\text{ext}} = 5.10^9 \text{ Pa}$) pour trois valeurs de rugosités différentes. Le Tab. 5.2 résume les valeurs de l'hétérogénéité de la densité adsorbée ξ :

$$\xi = \sqrt{\langle \varphi_{\text{ads}}^2 \rangle}, \quad (5.2)$$

pour les coefficients d'agrégation c'est-à-dire les trois coefficients de rugosité. L'hétérogénéité est limitée ici à moins de 1%. À l'inverse des pores en créneaux l'hétérogénéité n'augmente pas de manière monotone avec la rugosité. La valeur pour $A_c = 1/32$ est inférieure à celle pour $A_c = 1/16$. Or les résultats précédents ont montrés que la vitesse du fluide avait un impact non-négligeable sur l'hétérogénéité : une diminution de la vitesse du fluide entraîne une diminution de l'hétérogénéité.. Dans le cas présent, l'augmentation de la rugosité entraîne une diminution de la vitesse du fluide (cf. Tab. 5.2). Ici on observe une compétition entre l'augmentation de l'hétérogénéité créée par l'augmentation de la taille des cavités (la rugosité) et la diminution de la vitesse du fluide.

A_c	1/8	1/16	1/32
$\xi (\times 10^{-3})$	4.05 ± 0.04	4.4 ± 0.08	4.11 ± 0.12
$\langle V_y \rangle (m/s)$	1.16	0.892	0.702

Tab. 5.2 : Heterogeneité de la densité adsorbée et vitesse de fluide pour les conditions d'agrégation 1/8, 1/16, 1/32. $K_a = 6.04 \text{ m.s}^{-1}$, $K_d = 6.04.10^6 \text{ m.s}^{-2}$

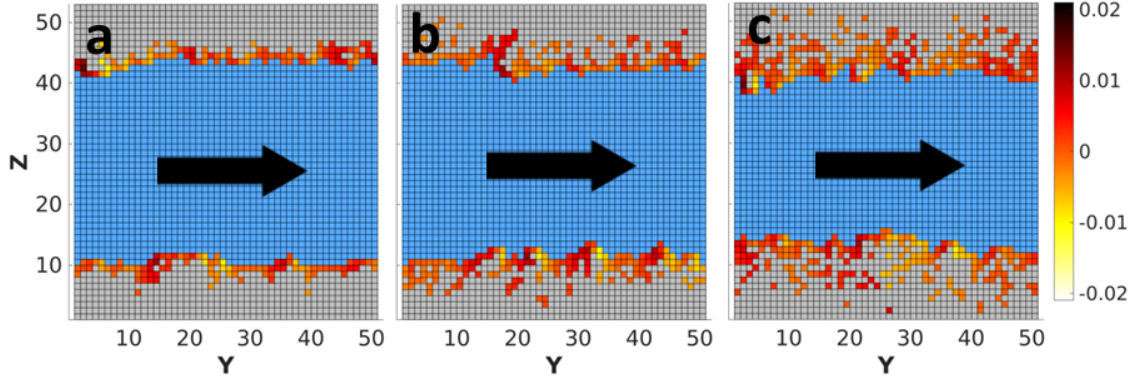


Fig. 5.4 : Écart relatif de densité adsorbé (φ_{ads}) en présence de flux avec différentes rugosités. (a). Densité adsorbée, $A_c = 1/8$. (b). Densité adsorbée, $A_c = 1/16$. (c). Densité adsorbée, $A_c = 1/32$.

5.3 Comparaison de 3 géométries

Pour des applications faisant appel à l'adsorption des espèces en flux, deux principaux paramètres sont à considérer pour évaluer l'efficacité des matériaux : la quantité totale adsorbée (la capacité d'adsorption) et la perméabilité (pour s'assurer d'une perte de charge minimale). L'objectif ici consiste à comparer les matériaux à chimie constante (avec des sites d'adsorption identiques) et étudier l'impact de la géométrie sur le transport et l'adsorption.

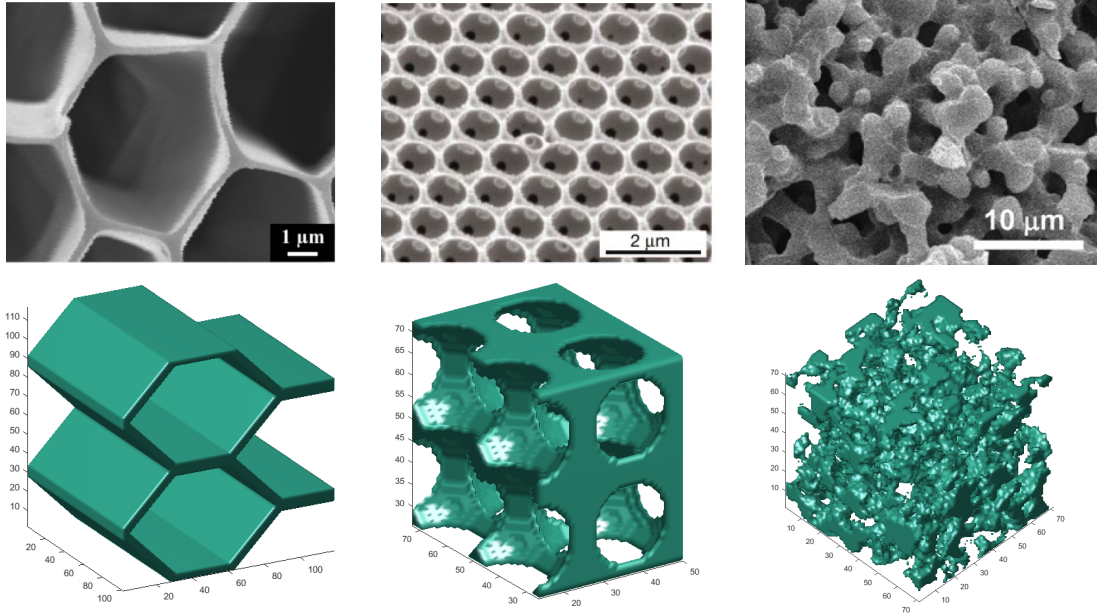


Fig. 5.5 : Représentation et imagerie au microscope électronique à balayage des géométries. Gauche : Nid d'abeille.[42] Centre : Opale inverse .[38] Droite : Décomposition spinodale.[45]

Pour réaliser cette étude j'ai choisi d'étudier trois géométries différentes (*cf.* Fig. 5.5) :

une géométrie de type nid d'abeille ayant des pores lisses orientés unidirectionnellement, une géométrie de type opale inverse réplique d'un empilement de sphères et une géométrie de type décomposition spinodale ayant une géométrie désordonnée avec des pores sans orientation particulière. Les méthodes pour générer les géométries de ces trois matériaux sont décrites dans la Sect. 3.5.

5.3.1 Quel critère pour comparer les géométries ?

Les propriétés de transport et d'adsorption des matériaux sont très fortement liées à leur géométrie. La modification de la géométrie entraîne d'une part une modification de la porosité et de la surface spécifique et d'autre part une modification des mouvements du fluide et de la cinétique des espèces en solution. Le transport et l'adsorption sont liées de manière inversement proportionnelle. Dans la plupart des cas l'amélioration du transport entraîne une diminution de la capacité d'adsorption et l'amélioration de la capacité d'adsorption entraîne en générale une diminution de l'efficacité du transport. Ceci rend la comparaison entre les matériaux complexe. Pour éviter la génération d'une grande quantité de données et comparer objectivement les géométries dans les mêmes conditions en terme de transport et d'adsorption, il est possible soit de fixer la capacité d'adsorption des matériaux et de regarder l'influence sur les paramètres de transport, ou alors de fixer les paramètres de transport et de voir l'influence sur la capacité d'adsorption. Dans le cas présent, il est plus aisé de fixer la capacité d'adsorption et de voir l'influence sur le transport. Pour cela il est nécessaire de fixer la quantité adsorbée par masse de matériau Q_a . Pour de faibles concentrations en traceurs :

$$F_a = \left(1 + \frac{K_a S_s}{K_d V_p} \right)^{-1}, \quad (5.3)$$

où F_a est la fraction adsorbée, K_a et K_d le coefficient d'adsorption et le coefficient de désorption, S_s la surface spécifique et V_p le volume poreux. Q_a peut être écrit en fonction de F_a :

$$Q_a = \frac{C_i V_p}{\rho_s V_s} F_a, \quad (5.4)$$

où C_i correspond à la concentration initiale en traceurs, ρ_s la masse volumique de la partie solide du matériau et V_s le volume de solide. En combinant l'Eq. 5.3 et l'Eq. 5.4 on obtient :

$$Q_a = \frac{C_i V_p}{\rho_s V_s} \left(1 + \frac{K_a S_s}{K_d V_p} \right)^{-1}. \quad (5.5)$$

Dans le cas présent, les sites d'adsorption des trois géométries sont considérés comme identiques ($K_a = 6.04 \text{ m.s}^{-1}$ et $K_d = 6.04.10^6 \text{ s}^{-1}$). On considère également que les matériaux

ont la même nature physique ($\rho_s = 4970 \text{ kg.m}^{-3}$) et que la concentration initiale en traceurs est constante ($C_i = 1 \text{ g.L}^{-1}$). Ainsi pour maintenir la quantité adsorbée Q_a constante il est nécessaire de maintenir constant les rapports V_p/V_s et S_s/V_p constants. Cela revient à maintenir constant la porosité Φ et le rapport S_s/V_p constants. Pour satisfaire cette condition, les géométries ont été ajustées. Tout d'abord en assignant la même porosité en modifiant l'épaisseur des murs dans le cas du nid d'abeille, en modifiant la distance entre les sphères dans le cas de l'opale inverse et en modifiant le temps du vieillissement d'Ostwald dans le cas de la décomposition spinodale. Ensuite le paramètre de distance du réseau Δx a été ajusté pour chacune des géométries pour obtenir le même rapport S_s/V_p . Les caractéristiques des géométries étudiées ici sont présentées dans le Tab. 5.3. *

Φ	Type	Meshsize (Δx)	Cha. Spe. (Δx)	Δx (m)	S_s (m ²)	V_p (m ³)	S_s/V_p (m ⁻¹)
65%	dec. spi.	70x70x70	$l_c = 0.4$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$6.3 \cdot 10^{-16}$	$4.0 \cdot 10^6$
	opa. inv.	99x99x99	$d_{int} = 100,$ $d_s = 108$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$6.8 \cdot 10^{-12}$	$1.7 \cdot 10^{-18}$	$4.0 \cdot 10^6$
	nida.	118x116x1	$a = 30,$ $w = 15$	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$5.9 \cdot 10^{-13}$	$1.5 \cdot 10^{-19}$	$4.0 \cdot 10^6$
70%	dec. spi.	70x70x70	$l_c = 0.4$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$2.9 \cdot 10^{-16}$	$4.0 \cdot 10^6$
	opa. inv.	97x97x97	$d_{int} = 98,$ $d_s = 108$	$1.3 \cdot 10^{-8}$	$5.6 \cdot 10^{-12}$	$1.4 \cdot 10^{-18}$	$4.0 \cdot 10^6$
	nida.	118x116x1	$a = 30,$ $w = 13$	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$5.7 \cdot 10^{-13}$	$1.4 \cdot 10^{-19}$	$4.0 \cdot 10^6$
73%	dec. spi.	70x70x70	$l_c = 0.4$	$8.2 \cdot 10^{-8}$	$5.7 \cdot 10^{-10}$	$1.4 \cdot 10^{-16}$	$4.0 \cdot 10^6$
	opa. inv.	94x94x94	$d_{int} = 95,$ $d_s = 108$	$1.3 \cdot 10^{-8}$	$5.2 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-18}$	$4.0 \cdot 10^6$
	nida.	118x116x1	$a = 30,$ $w = 11$	$2.4 \cdot 10^{-8}$	$5.6 \cdot 10^{-13}$	$1.4 \cdot 10^{-19}$	$4.0 \cdot 10^6$

Tab. 5.3 : Paramètres d'entrée pour la génération des géométries et leurs caractéristiques. La méthode utilisée pour générer les géométries est décrite dans le Chap. 3

Comme mentionné précédemment, la capacité d'adsorption a été fixée pour de faibles concentrations en traceurs. La Fig. 5.6 présente l'isotherme d'adsorption simulée pour les faibles et les fortes concentrations en traceurs. Les points des trois courbes sont superposés. Cela signifie que la capacité d'adsorption est la même quelque soit la concentration. Il est donc possible d'étendre les considérations faites sur l'adsorption : le maintien de Φ et S_s/V_p constants semble généralisable et dans ce cas donne la même capacité d'adsorption quelle que

*. Paramètres d'entrée pour les simulations : $F_{ext} = 2.10^8 \text{ Pa}$, $D_b = 6.04 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $K_a = 6.04 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_d = 6.04 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $\nu = 1.007 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\rho_f = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\rho_s = 4970 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $C_i = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

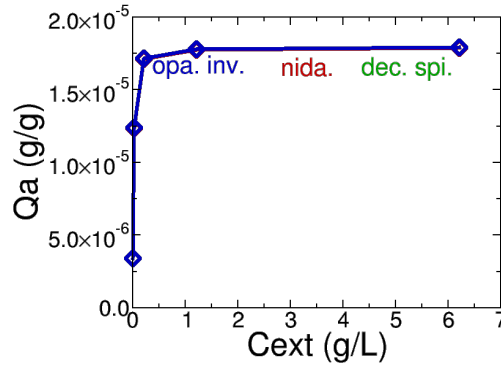


Fig. 5.6 : Isotherme d'adsorption dans les trois géométries en présence de saturation. Bleu : Opale inverse. Rouge : Nid d'abeille. Vert : décomposition spinodale. Les points des trois courbes sont superposés.

soit la concentration.

5.3.2 Influence de la géométrie sur l'adsorption

Étant donné que le flux peut créer une hétérogénéité dans la densité adsorbée (cf. Chap. 4), on cherche à observer si celle-ci est aussi présente dans des géométries plus complexes. La Fig. 5.7 présente une coupe en deux dimensions de Φ_{ads} pour chaque matériau. Dans le cas de la décomposition spinodale et de l'opale inverse on observe une disparité dans la densité adsorbée entre la partie en amont et la partie en aval du flux. Dans la géométrie en nid d'abeille aucune disparité n'est présente à cause de sa géométrie lisse orientée dans le sens du flux. D'un point de vue quantitatif l'hétérogénéité est d'un ordre de grandeur supérieur dans le cas de la décomposition spinodale que dans le cas de l'opale inverse.

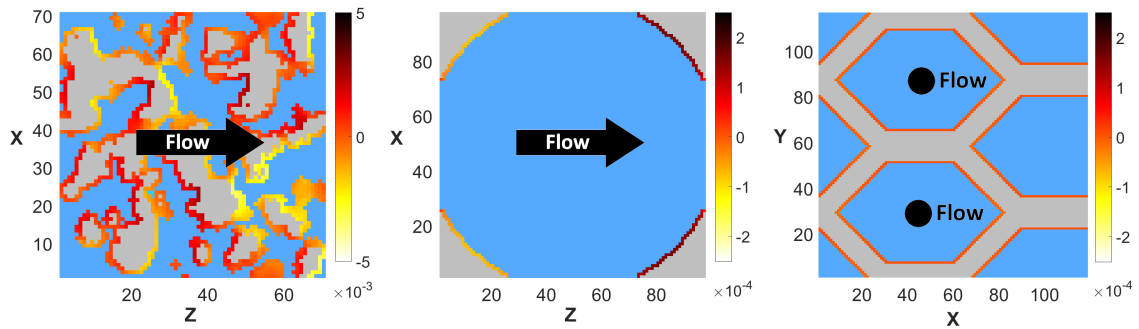


Fig. 5.7 : Écart de densité adsorbée Φ_{ads} Gris : nœuds solides, bleu : nœuds fluide, gradient de couleur : Sites d'adsorption. (a). Vue en coupe à $y=1$ de la décomposition spinodale. (b). Vue en coupe à $y=45$ de l'opale inverse. (c). Vue en coupe à $z=1$ du nid d'abeille.

Pour compléter l'étude quantitative de l'hétérogénéité il est possible de s'intéresser à la densité de probabilité de l'hétérogénéité Φ_{ads} (Fig. 5.8). La forme de la distribution est

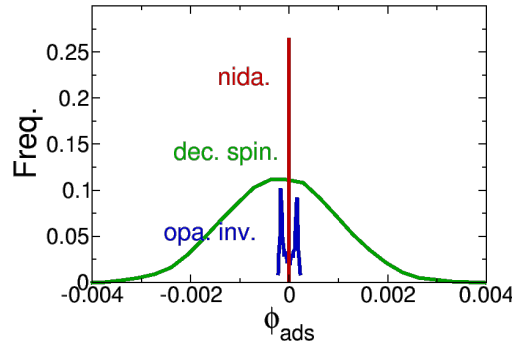


Fig. 5.8 : Fonction de distribution de la probabilité de l'hétérogénéité de densité adsorbée Φ_{ads} . Dans le cas présent $\Phi = 70\%$. Bleu : Opale inverse. Rouge : Nid d'abeille. Vert : décomposition spinodale.

complètement différente d'une géométrie à l'autre. Dans le cas du nid d'abeille la distribution est un pic singulier caractéristique de l'absence de disparité. la géométrie en opale inverse a une distribution bimodale caractéristique du côté en amont et du côté en aval de la géométrie. La décomposition spinodale, quand à elle, à une distribution gaussienne induite par le coté désordonnée de la géométrie. Comme pour l'opale inverse on observe un décalage entre le côté en amont et le côté en aval du flux mais celui-ci est moyenné par le côté aléatoire de la géométrie. Dans le cas de la décomposition spinodale la bimodale est "noyée" dans la gaussienne. Pour conclure on peut dire ici que l'hétérogénéité survient uniquement dans des géométries ayant des parties amonts et avals par rapport au flux et que cette hétérogénéité dépend non seulement de la topologie de la géométrie mais aussi de ces éventuelles symétries.

5.3.3 Influence de la géométrie sur le transport

La Fig. 5.9a présente la taille de pore moyenne d_p des trois géométries pour trois porosités différentes, en ayant maintenu la capacité d'adsorption constante. Dans le cas présent la variation de porosité n'a aucune influence sur la taille de pore. Que ce soit pour la décomposition spinodale, l'opale inverse ou le nid d'abeille, la variation de porosité n'entraîne aucune modification de la taille de pore. La modification agit uniquement sur l'épaisseur des murs du matériau. Cela semble signifier que l'augmentation de la porosité entraîne seulement un épaissement des murs du matériau sans que la partie poreuse ne soit affectée. Si cela était vrai, cela signifierai que non seulement le rapport S_s/V_p est constant mais que celui-ci est constant car, chacun de leur côté S_s et V_p sont constants. Toutefois, ce n'est pas la cas ici (cf. Tab. 5.3). Le phénomène de modification de la géométrie est donc plus complexe qu'un simple épaissement des murs.

La taille de pore du nid d'abeille est environ deux fois plus grande que celle des deux autres géométries. Des pores droits permettent, à adsorption constante, d'avoir une plus grande taille de pore. Ce résultat est intéressant car difficilement évaluable préalablement.

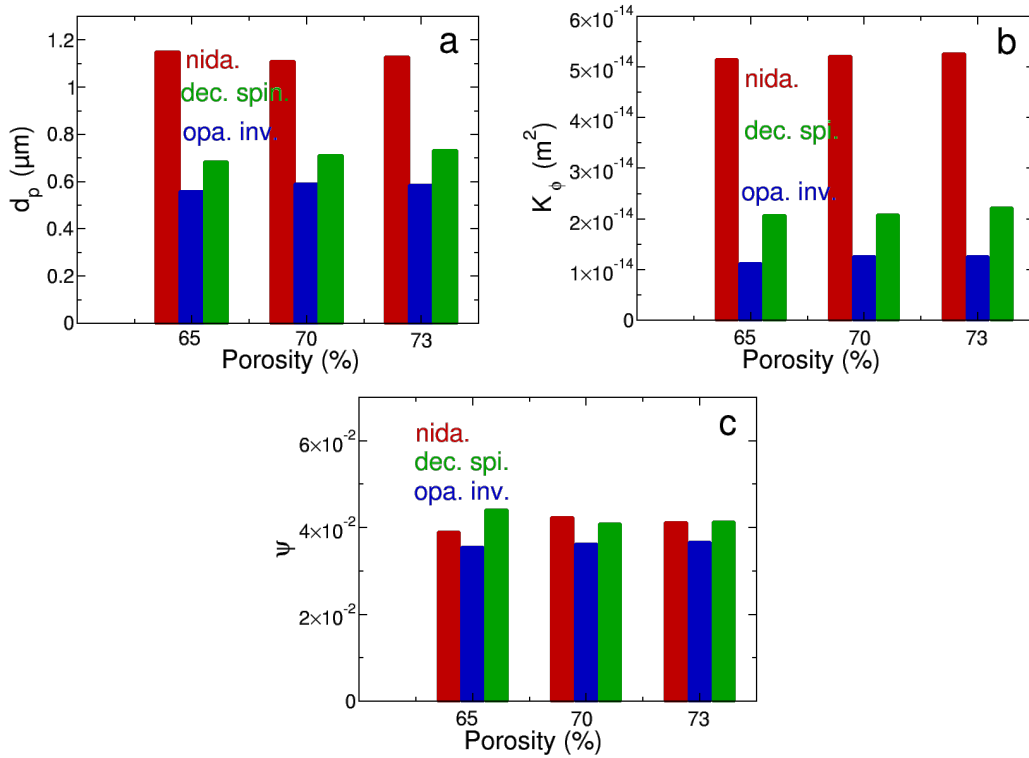


Fig. 5.9 : (a) : Impact de la géométrie sur la taille de pore. (b). Impact de la géométrie sur la perméabilité. (c). Impact de la géométrie sur le facteur de forme.

Ceci a pour conséquence une plus grande perméabilité de la géométrie en nid d'abeille, 2.5 fois supérieur comparé à la décomposition spinodale et 5 fois supérieur comparé à l'opale inverse (Fig. 5.9b). Cela montre qu'il y a un réel intérêt à avoir une macroporosité orientée avec des pores droits. Pour la même capacité d'adsorption la porosité orientée donne la plus faible perte de charge. La Fig. 5.9c présente les valeurs, dans les trois géométries du paramètre :

$$\psi = \frac{K_\phi}{d_p^2}, \quad (5.6)$$

rapport entre la perméabilité et le carré de la taille de pore. Ce rapport est adimensionnel. ψ est constant quelque soit la porosité et quelque soit la géométrie. Cela signifie que la perméabilité dépend uniquement de la taille de pore. Ainsi pour combiner la meilleure capacité d'adsorption et la meilleure perméabilité, il sera nécessaire de trouver un moyen de modifier la taille de pore sans modifier la porosité et le rapport S_s/V_p .

5.4 Conclusion

Pour conclure ce chapitre, les résultats présentés ici ont permis de mettre en évidence l'importance de la rugosité dans les matériaux poreux même dans le cas de surfaces hydrophiles et dans des milieux poreux où l'effet de confinement est minimal (des macropores). En choisissant convenablement la taille de la rugosité il est possible d'une part de diminuer la perte de charge dans le matériau et d'autre part d'augmenter la surface spécifique du matériau. De plus l'étude sur la rugosité a permis de montrer que, pour des applications de séparation des espèces, le paramètre à considérer pour maximiser la dispersion est la taille minimale des pores et non la taille moyenne de ceux-ci.

La partie sur la comparaison des géométries a permis de montrer que la topologie et les symétries des géométries se traduisent par des formes totalement différentes de distribution de l'hétérogénéité de la densité adsorbée. De plus pour la même capacité d'adsorption il y a un réel intérêt à utiliser une géométrie possédant des pores orientés dans le sens du flux. De plus dans les conditions de l'étude, pour offrir la meilleure perméabilité en gardant les mêmes propriétés d'adsorption il sera nécessaire de trouver un moyen de faire varier la taille de pore sans modifier la porosité et le rapport S_s/V_P . Les résultats et conclusions présentés dans ce chapitre sont cependant à moduler : si ces résultats restent vrais pour des matériaux uniquement macroporeux il conviendra d'être prudent dans le cas de matériaux intégrant une mésoporosité dans les murs. Dans ce cas il sera nécessaire de prendre en compte la mésoporosité dans le modèle de Lattice Boltzmann. Cette prise en compte est présentée dans la Sect. 8.3 du Chap. 8.

Chapitre 6

Accessibilité des sites actifs

Adsorption provisoire et transport avec sursis

6.1 Introduction

Dans l'étude des matériaux poreux hiérarchiques, une des questions fondamentales concerne la cinétique d'échange et de transport des espèces entre la macroporosité et la mésoporosité. La géométrie des macropores, la topologie de la connexion entre macropores et mésopores, la rugosité de surface aux différentes échelles sont des paramètres pouvant influencer sur les performances du matériau. Il existe une réelle interrogation sur l'accessibilité de la mésoporosité à partir de la macroporosité à laquelle une réponse binaire sur la connectivité ou non de la mésoporosité à la macroporosité est insuffisante. La question fondamentale, une fois que l'on s'est assuré de la connectivité des porosités entre elles, concerne la cinétique des espèces pour passer d'une porosité à l'autre. C'est à cette problématique que ce chapitre est consacré.

Les phénomènes décrits dans le paragraphe précédent sont très difficiles à étudier pour le moment car aucune technique actuelle de modélisation ne permet une étude sur une gamme de taille de pore aussi large. * Le modèle de Lattice Boltzmann utilisé au cours de ma thèse n'y parvient pas car il ne prend pas en compte l'effet de la mésoporosité sur le flux ni la hiérarchisation du matériau. Cependant il y a une deuxième raison pour laquelle il ne permet pas d'évaluer un phénomène cinétique du mouvement des espèces dans le fluide. Cette raison se situe dans sa définition : la simulation d'un état stationnaire du mouvement des traceurs. Il n'est pas possible de simuler le passage temporaire des espèces. Les traceurs sont présents en continu dans le fluide grâce aux conditions périodiques aux limites, qui lorsqu'ils quittent le matériau à une extrémité de la boîte de simulation sont réinjectés à l'extrémité opposée. L'objectif consiste ici à supprimer les conditions périodiques aux limites pour voir si l'on peut simuler la cinétique des traceurs dans le fluide et le matériau hors de l'état stationnaire.

*. Exception faite du modèle hiérarchique de Botan *et al.* qui pourrait y accéder.[122]

6.2 Modifications de la propagation des moments

Tout d'abord, j'ai fait le choix de n'apporter aucune modification au modèle de Lattice Boltzmann en lui même. L'équilibration du flux reste identique, aucune condition périodique aux limites n'est retirée. Ceci permet de simuler le passage du fluide dans le matériau de manière continue. La deuxième étape d'équilibration de l'adsorption, basée sur la propagation des moments, est quant à elle modifiée. Tout d'abord, les conditions périodiques aux limites sont retirées dans la direction du flux. Les traceurs arrivant à une extrémité de la géométrie ne sont pas réinjectés à l'autre extrémité. Ce type de modification a déjà été apportée dans un modèle de Lattice Boltzmann mais celui-ci n'utilisait pas la propagation des moments.[180] Une deuxième modification concerne l'initialisation de l'équilibration de l'adsorption. La densité libre D_{free} n'est plus répartie équitablement sur tous les nœuds fluides, mais répartie sur le plan d'entrée de la géométrie au regard de la direction et du sens du flux c'est-à-dire le plan perpendiculaire au flux le plus en amont de celui-ci. Sur tous les autres nœuds, la densité libre est initialisée à zéro. La densité adsorbée est initialisée à zéro partout dans la géométrie. La géométrie à tester est placée dans une boîte plus grande (Fig. 6.1) pour permettre aux traceurs d'évoluer librement avant d'entrer dans la géométrie du matériau et après en être sorti.

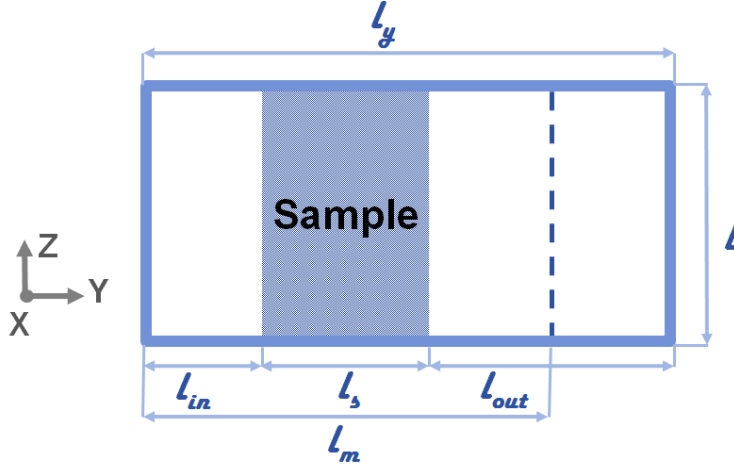


Fig. 6.1 : Cellule de l'échantillon pour la simulation sans conditions périodiques aux limites.

Les modifications apportées ici rapprochent notre modèle du système utilisé habituellement en chromatographie. Un solvant passe continuellement dans l'échantillon. Au temps $t = 0$ une petite quantité d'espèces est lâchée dans le fluide. À la sortie de l'échantillon la concentration des différentes espèces est mesurée, et tracée en fonction du temps.

6.3 Validation du modèle

Pour valider le modèle j'ai choisi d'appliquer une méthode numérique usuellement employée en chromatographie liquide.[181] À une distance l_m de l'entrée de la géométrie, la quantité de traceur qui passe par la section $y = l_m$ (autrement dit le flux) est mesurée en fonction du temps :

$$\gamma(t) = \sum_{i=1}^{l_x} \sum_{k=1}^{l_z} D_{\text{free}}(i, l_m, k, t), \quad (6.1)$$

où $\gamma(t)$ est une grandeur adimensionnelle représentative de la concentration en traceurs. La Fig. 6.2 présente l'évolution de $\gamma(t)$ en fonction du temps. Cette courbe est appelée courbe d'élution.

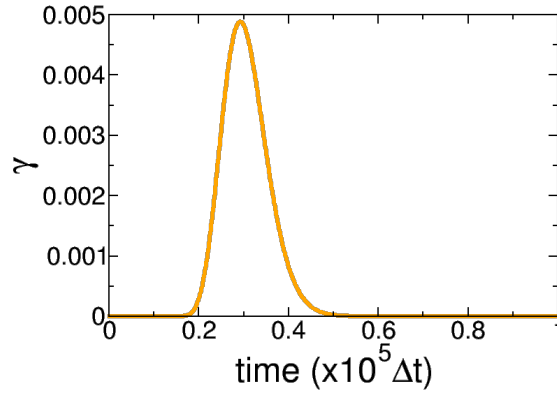


Fig. 6.2 : Exemple d'une courbe d'élution obtenue avec le modèle présenté ici obtenue dans un pore plan avec $l = 50 \Delta x$, la distance entre les plans et $l_m = 800 \Delta x$.

La courbe d'élution est ensuite ajustée avec une fonction gaussienne :

$$f(t) = Ae^{\frac{-(t-\mu)^2}{2\sigma_t^2}}. \quad (6.2)$$

Pour effectuer l'ajustement on trouve, dans la littérature, une quantité impressionnante de fonctions possibles. Un article de revue en recense plus de quatre-vingt dix.[182] La fonction gaussienne étant la plus utilisée dans la littérature, j'ai choisi d'employer cette fonction. Ensuite, l'HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate) est calculé :[183]

$$HETP = \frac{l_m \sigma_t^2}{t_R^2}, \quad (6.3)$$

où σ_t correspond au paramètre de la fonction gaussienne et t_R au temps d'élution (t où $\gamma(t)$ est maximal). Le coefficient de dispersion est ensuite calculé : [184]

$$K = \frac{u \times HETP}{2} = \frac{ul_m\sigma_t^2}{2t_R^2} \quad (6.4)$$

où K correspond au coefficient de dispersion et u à la vitesse moyenne des traceurs dans le fluide.

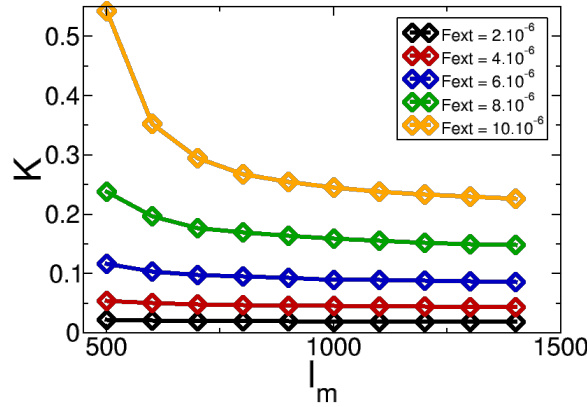


Fig. 6.3 : Évolution du coefficient de dispersion K en fonction de l_m pour différentes valeurs de F_{ext} (2.10^{-6} , 4.10^{-6} , 6.10^{-6} , 8.10^{-6} , 10.10^{-6}).

Le coefficient de dispersion dépend de la valeur de l_m (Fig. 6.3). Sa valeur tend vers une valeur finie lorsque l_m devient grand. Sans surprise la valeur du coefficient de dispersion est d'autant plus grande que F_{ext} est grand.

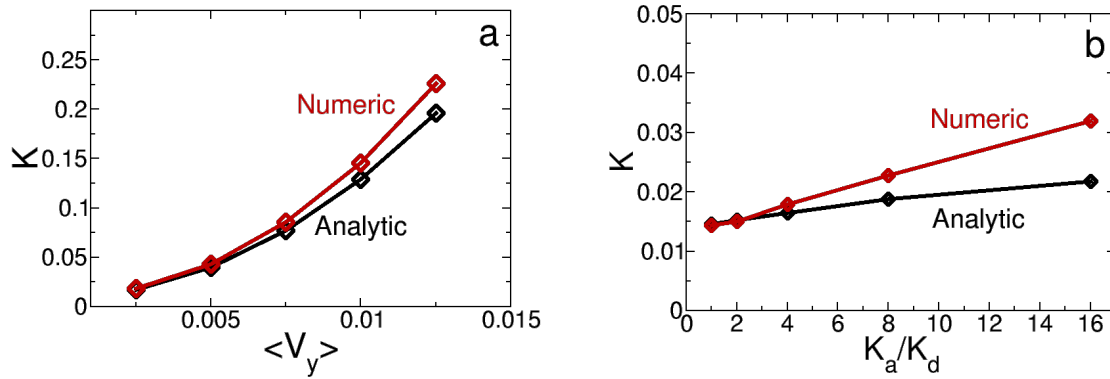


Fig. 6.4 : Comparaison entre le coefficient calculé avec la méthode développée dans ce chapitre (numérique) et le coefficient de dispersion calculé analytiquement à partir de l'Eq. 6.5. (a). Sans adsorption, en fonction de la vitesse moyenne du fluide ($K_a = 0$, $K_d = 0.1$). (b) En présence d'adsorption, en fonction du rapport K_a/K_d avec $\langle v_y \rangle = 1.7.10^{-3}$. Les grandeurs sont exprimées en unités réduites.

La Fig. 6.4 compare les valeurs du modèle développé ici avec les valeurs calculées analytiquement à partir de l'Eq. 6.5.[178] La géométrie est un pore plan de hauteur $l = 50\Delta x$.

$$\frac{K}{D_b} = 1 - F_a + \text{Pe}^2 \left(\frac{102\alpha^2 + 18\alpha + 1}{210(1 + 2\alpha)^3} + \frac{D_b}{H^2 k_d} \frac{2\alpha}{(1 + 2\alpha)^3} \right), \quad (6.5)$$

où $\text{Pe} = H \langle v_y \rangle / D_b$, le nombre de Péclet et $\alpha = k_a / k_d H$. Les résultats de notre modèle sont en bon accord avec les résultats analytiques au vue des hypothèses faites dans la méthode numérique, notamment le choix d'un ajustement sur une gaussienne. L'écart entre les deux augmente avec la vitesse du fluide. Ainsi la méthode développée ici est validée. Toutefois, on note un écart aux fortes valeurs de $\langle v_y \rangle$ (Fig. 6.4a) et aux fortes valeurs de K_a / K_d (Fig. 6.4a). Cet écart est logique compte tenu du fait que les termes prenant en compte l'adsorption dans l'équation de Van Deemter (Eq. 6.4) ont été négligés. Cette approximation a été faite car ces termes dépendent monotonement de la taille des molécules en solution et les traceurs considérés dans notre modèle ont une taille infiniment petite.

6.4 Cinétique des traceurs dans la géométrie

Cette section s'intéresse à la cinétique des traceurs dans le fluide. Pour ce faire j'ai choisi d'utiliser la géométrie de type pore en créneaux composée d'un pore plan sur lequel des créneaux réguliers ont été greffés.

6.4.1 Pore en créneaux

La Fig. 6.5 présente la densité de traceurs libres dans le fluide, dans un pore en créneaux avec $r = 1$, à trois différents temps de la simulation. Tout d'abord, la densité de traceurs suit le profil de flux (a). La densité de traceur la plus forte se situe au centre du pore et la plus faible proche de l'interface solide/liquide. Le passage d'un temps à l'autre met clairement en évidence un étalement du nuage de traceurs dans la géométrie. Sur la Fig. 6.5b on observe, sur les deux premiers créneaux l'effet de l'adsorption à la surface de la géométrie sur la densité en traceurs. De plus, d'après la Fig. 6.5c, les traceurs semblent pouvoir accéder à l'ensemble de la surface spécifique.

La Fig. 6.6 présente la densité de traceurs dans le fluide dans un pore en créneaux avec $r = 4$ à trois différents temps de simulation. Dans cette configuration les créneaux ont la même largeur que sur la Fig. 6.5 mais sont plus haut. On observe également un étalement du nuage de traceurs en fonction du temps. Cependant, contrairement aux créneaux avec $r = 1$, les traceurs n'atteignent pas le fond des créneaux. Dans cette configuration une partie de la surface spécifique n'est pas accessible cinétiquement aux traceurs : elle est inefficace. Le flux

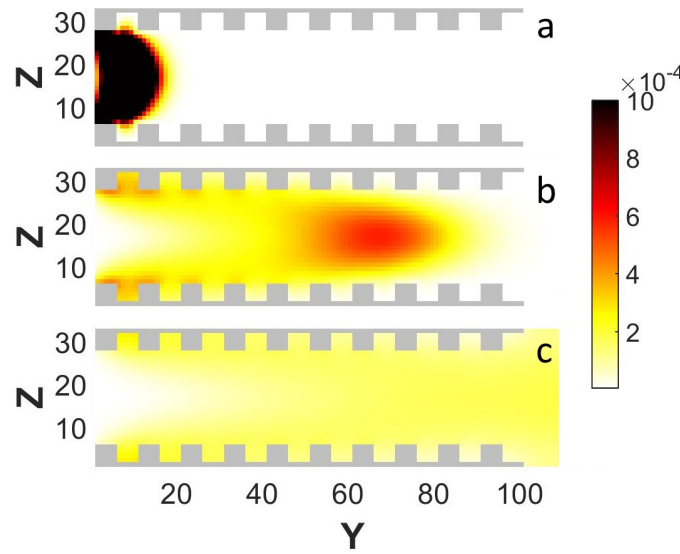


Fig. 6.5 : Évolution du nuage de traceurs dans un pore en créneaux. $r = 1$, $h = 5\Delta x$, $w = 5\Delta x$, $l = 20\Delta x$ a : $t = 1000\Delta t$, b : $t = 10000\Delta t$, c : $t = 20000\Delta t$

est trop important pour que les traceurs arrivent à diffuser jusqu'au fond du créneau lors du passage du nuage de traceurs.

Pour quantifier l'accessibilité des traceurs, à tout le volume poreux il est possible de tracer l'évolution de la fraction adsorbée en fonction du temps (Fig. 6.7). Lorsque $r < 1$, l'augmentation du rapport entre hauteur et largeur des créneaux entraîne une augmentation du maximum de densité adsorbée. Dans ce cas tous les sites actifs sont accessibles : une plus grande surface spécifique entraîne une plus grande quantité adsorbée. Lorsque $r > 1$ la fraction adsorbée est largement inférieure que pour $r = 1$, et toutes les courbes se superposent. L'augmentation de la surface spécifique générée par l'augmentation de la taille des créneaux est inefficace. Une partie des sites actifs n'est pas accessible. Ainsi on a ici un moyen d'évaluer l'accessibilité des pores. Dans le cas où le matériau posséderait une mésoporosité, une partie non négligeable des traceurs pourrait ne pas accéder à celle-ci : elle serait inutile. Pour pallier ce problème deux solutions existent : réduire la vitesse du fluide ou modifier la géométrie.

6.4.2 Rugosité réelle

Les pores en créneaux étudiés dans la sous-section précédente peuvent, dans une certaine mesure, être considérés comme une rugosité à la surface du pore plan. Afin d'étudier l'effet d'une rugosité réelle, cette section présente les résultats obtenus dans le cas d'un pore plan ayant une rugosité aléatoire agrégée selon le protocole décrit dans la Sect. 3.6.

La Fig. 6.8 présente une vue en 3D de la cinétique de la densité de traceurs. La densité des traceurs suit le profil du flux : le maximum de densité se situe au centre du pore et

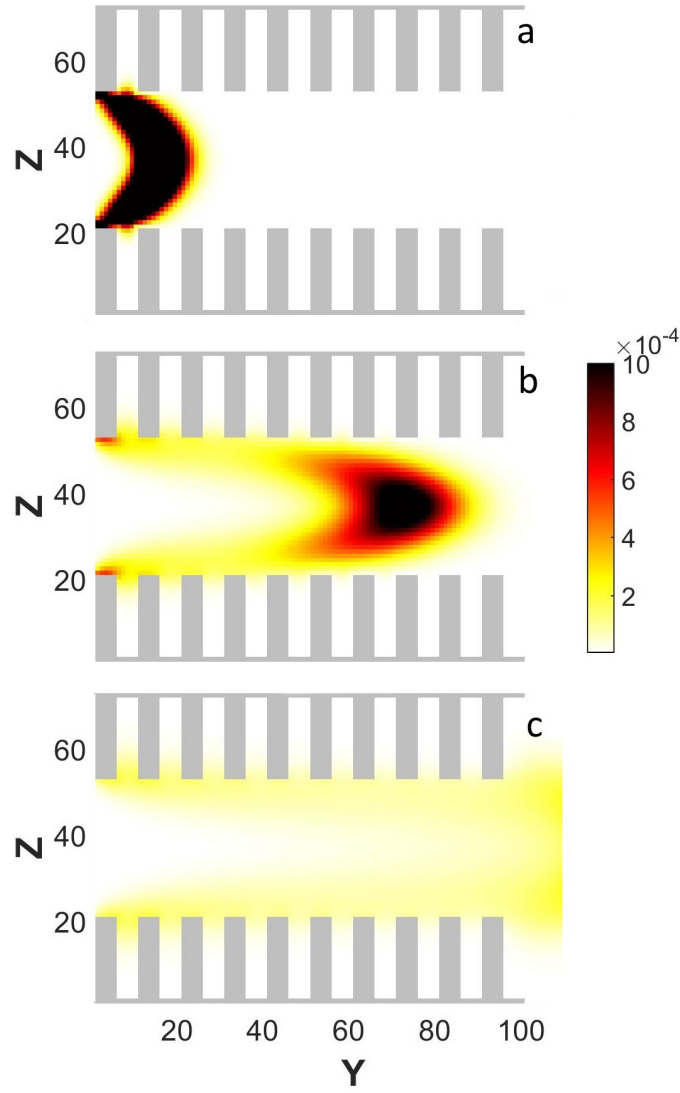


Fig. 6.6 : Évolution du nuage de traceurs dans un pore en créneaux. $r = 4, h = 20\Delta x, w = 5\Delta x, l = 20\Delta x$ a : $t = 1000\Delta t$, b : $t = 5000\Delta t$, c : $t = 10000\Delta t$

le minimum au niveau de l'interface solide/liquide. Au temps $t = 9000$ on observe un effet de l'adsorption sur la cinétique des traceurs avec une densité de traceurs, aux alentours des sites d'adsorption, plus faible à la sortie de la géométrie qu'à l'entrée alors que les constantes d'adsorption sont les mêmes pour tous les sites d'adsorption. Ici, l'adsorption est suffisamment forte pour que les sites de l'entrée de la géométrie captent une grande quantité de traceurs, diminuant la densité de traceurs pour les sites situés plus en aval. Sur les sites situés en aval, la quantité de traceurs adsorbée est donc plus faible. Lors de la désorption, la probabilité de désorber étant la même pour tous les sites dans la géométrie, les sites situés en aval se vident plus vite de leurs traceurs adsorbés.

La Fig. 6.9 montre l'évolution de la valeur maximale de la fraction adsorbée en fonction

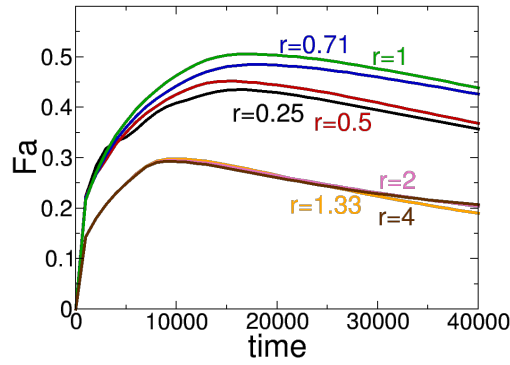


Fig. 6.7 : Impact du rapport entre hauteur et largeur des créneaux r sur la fraction adsorbée au cours du temps.

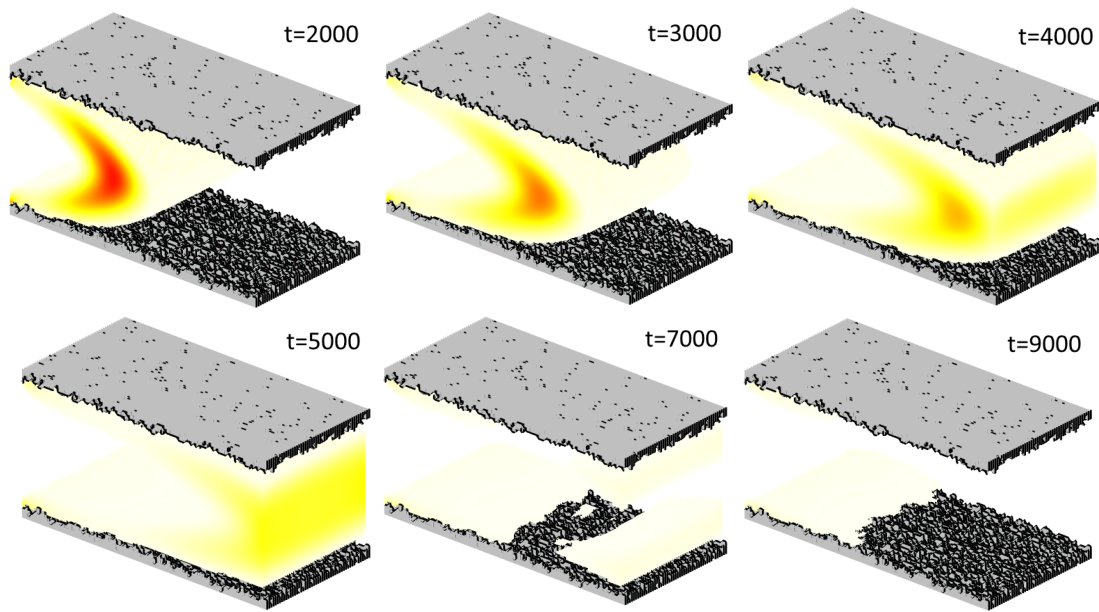


Fig. 6.8 : Évolution de la densité de traceurs en fonction du temps dans un pore plan rugueux ($A_c = 1/8$) en présence d'adsorption. t est exprimé en unités réduites.

de la force extérieure F_{ext} pour trois rugosité différentes. La rugosité la plus importante est obtenue pour $A_c = 1/32$ et la plus faible pour $A_c = 1/8$. Quel que soit la rugosité, l'augmentation de F_{ext} entraîne une diminution du maximum de fraction adsorbée. L'augmentation de la vitesse de convection des traceurs due à une augmentation de la vitesse ne permet pas aux traceurs de diffuser suffisamment rapidement perpendiculairement au flux pour atteindre les sites d'adsorption les plus profonds. Ici, une plus grande rugosité donne une fraction adsorbée supérieure. Si on compare ces résultats avec ceux obtenus dans la sous-section précédente sur les pores en créneaux on peut dire que l'on se situe dans le cas où $r < 1$, avec une profondeur de rugosité relativement faible comparé à sa largeur. Ce résultat montre que la rugosité des créneaux avec $r > 1$ ne peut pas réellement être considérée, à proprement parler, comme une rugosité mais plutôt comme une forme géométrique du pore.

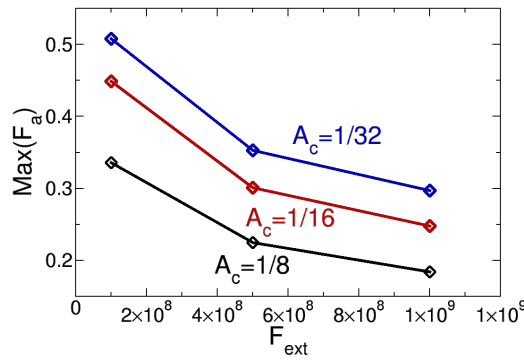


Fig. 6.9 : Valeurs maximales de la fraction adsorbée au cours du temps en fonction de F_{ext} pour différentes rugosités.

6.4.3 Conclusion

Les modifications simples apportées au modèle présentées dans cette partie permettent désormais d'avoir accès à de nouvelles informations sur la cinétique des traceurs dans les matériaux poreux. La modification du modèle a été validée, dans un pore plan, en utilisant une technique de calcul du coefficient de dispersion usuellement employée en chromatographie. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les valeurs analytiques. Ce modèle apporte des informations complémentaires sur la performance des matériaux pour des applications en adsorption sous flux montrant que le flux pouvait avoir un impact non-négligeable sur l'adsorption dans le matériau. Enfin, la représentation de la densité de traceurs dans la géométrie a permis de mettre en évidence une hétérogénéité dans la densité adsorbée et d'en comprendre ses origines.

Troisième partie

Tomographie et Lattice Boltzmann pour la caractérisation des matériaux poreux

Chapitre 7

Modélisation et expériences

Recherche d'un constat amiable entre les parties

7.1 Introduction

Cette partie a pour objectif de montrer que la simulation à l'aide du modèle de Lattice Boltzmann avec adsorption sur des géométries obtenues par tomographie aux rayons X permet de caractériser efficacement les propriétés de transport et d'adsorption des matériaux. Pour cela les résultats donnés par le modèle sont comparés avec les valeurs expérimentales. Cette comparaison représente un réel défi car le modèle donne accès à un grand nombre de caractéristiques du matériau obtenues expérimentalement par des techniques aussi variées que complexes. Parmi elles on peut citer la vitesse du fluide, la perméabilité, la quantité adsorbée, la densité adsorbée, la distribution de taille de pore, le coefficient de diffusion ou le coefficient de dispersion. Une comparaison sur tous ces paramètres est une tâche difficile à accomplir car faisant appel à un trop grand nombre de méthodes expérimentales différentes. Pour cette comparaison je me suis concentré sur les caractéristiques géométriques du matériau comme la taille de pore et la distribution de taille de pore, et des propriétés de transport que sont la perméabilité et le coefficient de dispersion.

La première étape de ce travail consiste à choisir un matériau modèle et par extension son procédé de synthèse. À la suite d'une étude sur les différents adsorbants existants pour les métaux lourds et autre ions polluants comme par exemple les ions fluor (cf. Sect. 8.6), l'alumine a été choisie comme matériau d'étude pour le transport et l'adsorption. Pour sa mise en forme à l'échelle macroporeuse et mésoporeuse, la technique de synthèse par texturation à la glace (*ice templating*) a été sélectionnée. Ce choix de couple matériau/procédé de mise en forme a été motivé par plusieurs critères. Tout d'abord l'alumine est un très bon adsorbant pour les ions fluor, il y a donc un réel intérêt à l'utiliser pour des applications en adsorption. La texturation à la glace permet d'obtenir des monolithes contenant des pores droits, orientés dans le sens de passage du fluide et permettant une réduction des pertes de charges par rapport à d'autres méthodes (cf. Chap. 5). De plus le procédé de structuration des macropores

étant purement physique, il est possible, dans une certaine mesure, d'intégrer facilement aux matériaux une mésoporosité.

7.2 Synthèse de monolithes macroporeux par texturation à la glace

La méthode de synthèse par texturation à la glace, en anglais *ice templating*, trouve les origines de sa popularisation pour la synthèse de céramiques poreuses au début des années 2000 avec les travaux de Fukasawa.[32] Cette méthode bio-inspirée s'attache à recréer de manière contrôlée des matériaux pour divers domaines de la science tel que la chimie, la biologie, la physique ou encore l'ingénierie alimentaire. Cette méthode permet de contrôler l'orientation et la taille des pores du matériau et repose sur la congélation unidirectionnelle d'une suspension de colloïdes et l'agrégation de particules qui en découle. Le procédé de texturation n'étant pas dépendant de la nature chimique de la poudre en suspension il est possible d'utiliser ce procédé sur un grand nombre de matériaux comme les polymères, les métaux, les gels et les céramiques.

7.2.1 Synthèse

Ce procédé de synthèse se décompose en quatre grandes étapes pouvant être représentées sur le diagramme suivant :

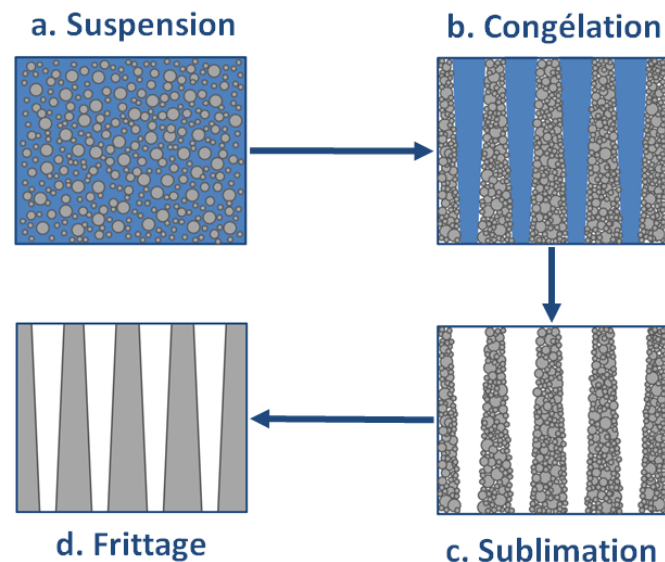


Fig. 7.1 : Représentation des étapes de synthèse par texturation à la glace.

a. Préparation de la suspension

La préparation de la suspension conditionne tout le processus de synthèse et est essentielle pour obtenir une bonne homogénéité du matériau. La poudre céramique doit être bien dispersée dans le solvant. Pour cela des additifs sont utilisés comme du dispersant. Afin de donner une tenue suffisante au matériau et éviter qu'il ne retombe en poudre au cours de la sublimation, un liant est ajouté dans la suspension. Enfin certains additifs peuvent être employés pour modifier la forme des pores.[185] Plusieurs solvants peuvent être utilisés comme l'eau ou le TBA (Tertiary Butyl Alcohol ou Tert-Butanol). Dans le cas présent l'eau sera le solvant employé car le plus employé pour la synthèse des alumines par *ice templating* et donc le plus documenté dans la littérature.

b. Congélation

La congélation s'effectue via l'application d'un gradient de température sur la suspension régissant la direction de croissance des cristaux de glace. Lors de la croissance des cristaux, les particules de céramiques sont éjectées de la glace au niveau du front de congélation et se retrouvent piégées entre ceux-ci. La vitesse de refroidissement imposée est un paramètre important. Elle conditionne la taille des cristaux de glace *i.e.* des pores. Couplée à l'ajustement de la fraction de solide dans la suspension, elle permet de contrôler la taille des pores et la porosité. La taille de la macroporosité peut aller de quelques μm à quelques dizaines de μm .

c. Sublimation

Cette étape consiste à sublimer la glace présente dans le matériau pour ne garder que la structure du matériau. Elle n'a pas d'impact sur la forme et la taille des pores du matériau et ne présente pas de difficulté particulière tant que la porosité est interconnectée, assurant un libre passage pour les molécules d'eau. Un simple séchage du matériau n'est pas possible car il entrainerait un effondrement de la structure du matériau dû à la fonte de la glace.

d. Frittage

Après lyophilisation le matériau est composé d'un assemblage de grains maintenus par le liant. Cette structure est particulièrement fragile et nécessite d'être manipulée avec le plus grand soin. L'étape de frittage permet à la fois d'éliminer le liant par calcination et de consolider la structure par assemblage des grains. Au cours de cette étape la porosité intergranulaire est éliminée tandis que la macroporosité reste présente. Les conditions de frittage sont à choisir avec soin car elles sont les garantes des propriétés mécaniques du matériau.

7.2.2 Microstructure des monolithes

À l'échelle des macropores, les monolithes obtenus par texturation à la glace comportent trois zones ayant trois porosités différentes[186] (voir Fig. 7.2). La zone la plus proche de la source de froid est une zone dense sans macroporosité. La deuxième zone est une zone cellulaire où les pores n'ont pas d'orientation préférentielle. Dans la troisième zone, la porosité est lamellaire et orientée dans le sens du gradient thermique. Dans la plupart des cas, la zone

dense et la zone cellulaire sont coupées pour ne garder que la zone lamellaire intéressante pour l'orientation de ces pores, favorisant une réduction des pertes de charge. Dans la zone lamellaire la microstructure du matériau peut être ajustée. En effet, la modification de la vitesse de refroidissement de la suspension permet une modification du rayon de la pointe des cristaux et donc de leur épaisseur. Pour des grandes vitesses de refroidissement la surfusion entraîne la création de petits pores et pour des faibles vitesses on obtient des grands pores.[187]

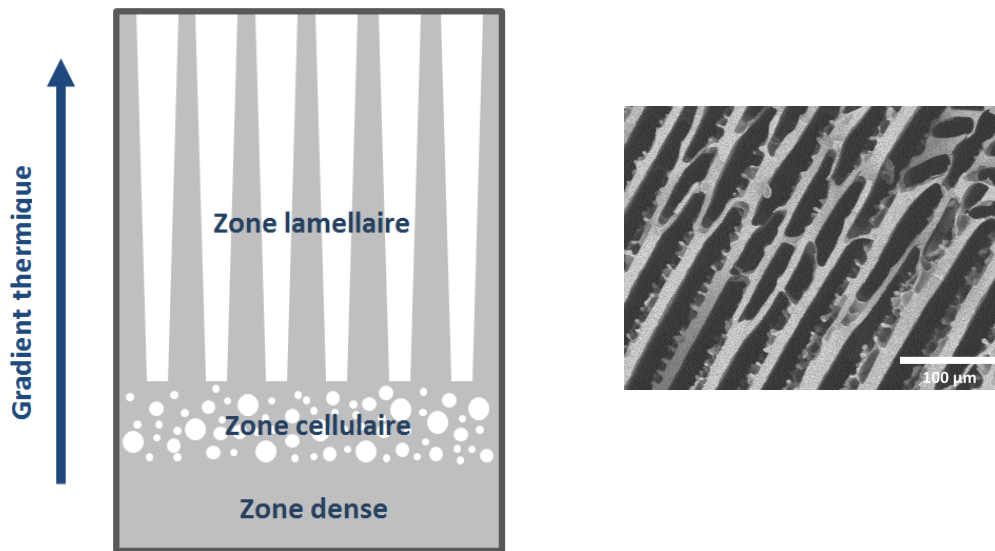


Fig. 7.2 : Gauche : Morphologie classique de la porosité des monolithes obtenus par texturation à la glace. Droite : Vue en coupe droite de la zone lamellaire au microscope électronique à balayage de la microstructure d'un monolithe obtenu par texturation à la glace.

La Fig. 7.2 montre une vue en coupe de la microstructure de la zone lamellaire d'une alumine avec l'eau comme solvant. L'origine de la structure en forme de lamelle provient de la structure cristallographique anisotrope de la glace.[40] Les lamelles possèdent, sur un côté préférentiel une rugosité composées de petites dendrites réparties de manière homogène que ce soit en terme de taille ou de distribution. L'origine de cette rugosité pourrait être due à un effet de la gravité lors d'une croissance des cristaux de glace imparfaitement orthogonale au gradient thermique mais cette hypothèse n'a pour l'instant pas pu être vérifiée.

7.2.3 Détails pratiques

Pour les monolithes macroporeux la suspension a été préparée dans une solution d'eau déionisée en ajoutant, successivement, 5% en masse de liant PEG 6M (Polyéthylèneglycol, Sigma-Aldrich, France), 0.8% de dispersant (Dolapix CE 64, Zschimmer and Schwarz, Germany) et 50% en masse de poudre d'alumine (TM-DAR, Taimicron, tamei Chemicals, Ja-

pan).* Pendant la préparation, la suspension est maintenue sous agitation magnétique en attendant 5 min entre chaque ajout de composant. La suspension est ensuite mise au tourne jarre pendant environ 18 h pour assurer une bonne dispersion de la poudre dans la suspension.

Pour l'étape de congélation, 1 mL de suspension est versée dans des moules en téflon (PTFE), de 9 mm de diamètre et 20 mm de hauteur, posés sur une plaque de cuivre. La relative élasticité du téflon permet d'encaisser l'expansion de l'eau lors de la congélation. La surface basse des moules est graissée pour assurer l'étanchéité avec la plaque en cuivre. La température de la plaque en cuivre est contrôlée par un circuit de refroidissement contenant une huile silicone et régulée par un cryothermostat (Hubert CC 905). Le haut des moules, laissé à l'air libre, reste à température ambiante. La vitesse de congélation est fixée à $-2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et régulée par un thermocouple inséré dans la plaque en cuivre. Le démoulage s'effectue à l'aide d'un extracteur après avoir atteint une température d'au moins -60°C pour s'assurer que toute la suspension soit bien congelée. Le démoulage doit être effectué avec précaution car il faut éviter que les monolithes ne se brisent ou ne s'effritent.

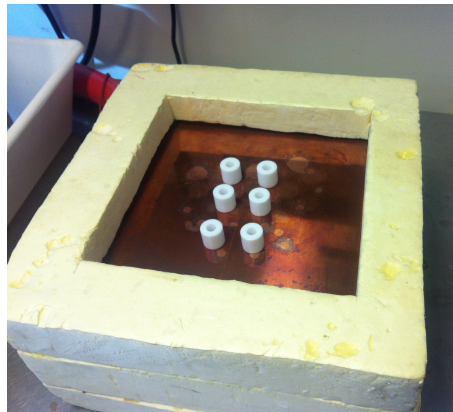


Fig. 7.3 : Dispositif de congélation : moule en téflon et plaque en cuivre.

Les échantillons sont ensuite placés dans le lyophilisateur (Free Zone 2.5 Plus, Labconco) à une pression de 0.2 mbar pendant au moins 48h.

Enfin, les échantillons sont frittés à 500°C pendant 1 h dans un premier temps pour éliminer le liant organique avec une rampe de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ puis à 1400°C pendant 5 h avec une rampe à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dans un deuxième temps. La Fig. 7.11 présente le programme de frittage.

L'échantillon est ensuite découpé à l'aide d'une micro-tronçonneuse (STRUERS Minitom), 3 mm en bas pour retirer la zone dense et la zone cellulaire et 3 mm en haut pour retirer la partie de l'échantillon emboutie par l'extracteur. Ils sont ensuite placés à l'étuve pour éliminer l'eau présente dans les pores accumulée lors de la découpe. Les monolithes obtenus par cette méthode de synthèse seront appelés monolithes TMDAR, du nom de la poudre céramique utilisée. La distribution de taille de pore de ce matériau est présenté en annexe.

*. % massique par rapport à la masse totale de suspension

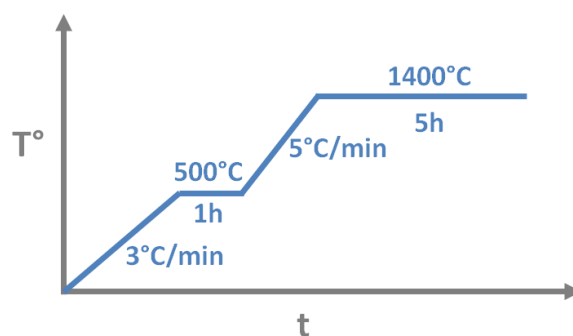


Fig. 7.4 : Programme de frittage des échantillons en alumine TMDAR obtenus par texturation à la glace.

7.3 Synthèse de monolithes poreux hiérarchiques par texturation à la glace

Pour des applications basées sur les phénomènes d'adsorption ou de catalyse, la synthèse de matériaux poreux hiérarchiques permet d'allier les avantages des matériaux macroporeux comme une faible perte de charge et les avantages des matériaux meso et microporeux comme leur très grande surface spécifique. La mésoporosité est introduite ici par un procédé sol-gel.

7.3.1 Hiérarchisation des matériaux par voie sol-gel

Dans le cas présent, le sol-gel est préparé à base de boehmite dans une solution d'eau acidifiée avec de l'acide nitrique auquel s'ajoute le polymère. La boehmite présente en solution acide procure les espèces (hydroxydes) nécessaires à la réaction d'hydrolyse : le sol est ainsi obtenu. Par la suite, l'ajout du polymère permet d'obtenir une réaction de condensation entraînant la création du gel. Ce gel est ensuite congelé suivant le protocole de texturation à la glace décrit précédemment pour obtenir la structure directionnelle des macropores. La cristallisation de la glace entraîne une augmentation locale de la concentration en polymères entre les particules d'alumine. S'ensuit ensuite les étapes de lyophilisation où l'eau est retirée du matériau par sublimation puis de l'étape de frittage. Cette dernière étape, qui par ailleurs, pour être précis, devrait s'appeler étape de calcination, a pour but d'éliminer les organiques présents dans le matériau et libérer la mésoporosité. Cette étape est effectuée à une température inférieure à celle de l'alumine macroporeuse pour éviter de fritter le matériau et détruire la mésoporosité.[188, 69] De plus la relativement faible température de calcination permet de conserver une alumine γ et d'éviter sa transition en alumine α .[189] Ceci permet d'obtenir une meilleure capacité d'adsorption, l'alumine γ ayant de meilleures capacités d'adsorption que l'alumine α .

7.3.2 Détails pratiques

Pour les monolithes macro/mésoporeux la suspension a été préparée dans une solution d'eau désionisée en ajoutant, successivement, 1.2% en masse d'acide nitrique (HNO₃, 70%, Sigma-Aldrich), 12.2% en masse de boehmite (Disperal P2, Sasol) et 10.4% en masse de PEG6M (Polyéthylèneglycol, Sigma-Aldrich). * Pendant la préparation, la suspension est maintenue sous agitation magnétique à 85°C en attendant 5 min avant l'ajout de la boehmite et 30 min avant l'ajout du PEG6M. Un temps de 30 min d'attente est toujours respecté avant la congélation pour assurer une bonne dispersion de la suspension. Les étapes de congélation et de lyophilisation sont identiques à celles utilisées pour les échantillons uniquement macro-poreux (voir Sect. 7.2.3). L'étape de frittage est différente pour conserver la mesoporosité. Les échantillons sont frittés à 250°C pendant 2 h dans un premier temps avec une rampe de 3°C/min puis à 850°C pendant 2 h avec une rampe à 1.8°C/min dans un deuxième temps. La Fig. 7.11 présente le programme de frittage.

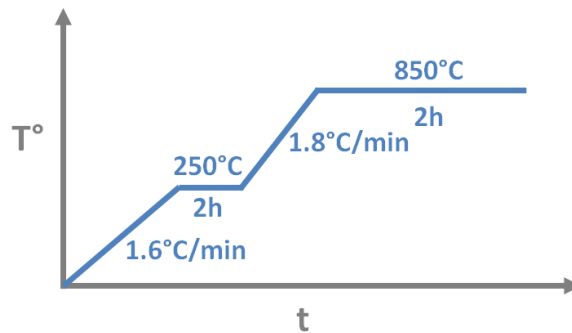


Fig. 7.5 : Programme de frittage des échantillons en alumine P2 obtenus par texturation à la glace.

Les échantillons sont ensuite découpés, 3 mm en bas pour retirer la zone dense et la zone cellulaire et 3 mm en haut pour retirer la partie de l'échantillon emboutie par l'extracteur. Les monolithes obtenus par cette méthode de synthèse seront appelés monolithes P2, du nom de la poudre céramique utilisée. La distribution de taille de pore de ce matériau est présentée en annexe.

7.4 Capacité d'adsorption

La mesure de la capacité d'adsorption des monolithes est importante car outre le fait de mesurer l'efficacité des matériaux, elle permettra par la suite de calculer les constantes d'adsorption du matériau, paramètres d'entrée des simulations. Les mesures ont été effectuées uniquement sur l'alumine macro/mésoporeuse P2 car elle présente la meilleure capacité d'adsorption. La synthèse des échantillons a suivi le protocole de la Sect. 7.3.1. Pour la mesure,

*. % massique par rapport à la masse totale de suspension

un monolithe de masse m d'alumine P2 mise en forme par texturation à la glace est mis dans une solution de NaF de concentration C_i et de volume V pendant un temps t . L'ensemble monolithe + solution est maintenu en agitation constante sur un Rock n'roller (CAT RM5). Après un temps de contact compris entre 4 et 5 jours la concentration restante en ions fluor C_{ext} est mesurée par chromatographie ionique (ICS2100, Thermo Fisher). La quantité adsorbée est ensuite calculée :

$$Q_a = \frac{(C_i - C_{\text{ext}})V}{m}. \quad (7.1)$$

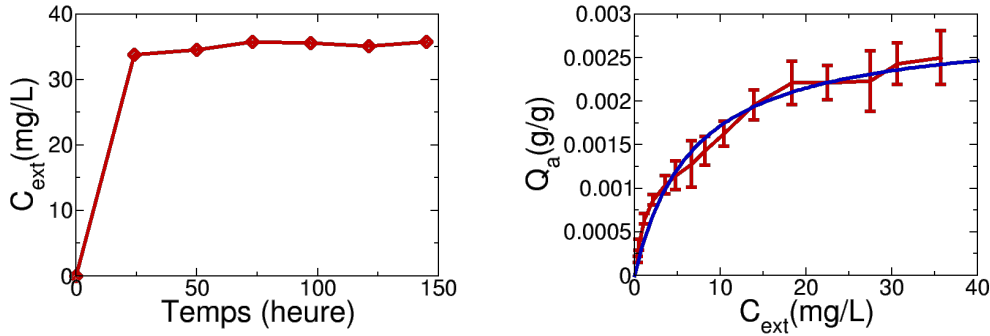


Fig. 7.6 : Gauche : Évolution de la concentration extérieure en fonction du temps.
Droite : Isotherme d'adsorption.

Dans un premier temps la mesure de l'évolution de la concentration en ions fluor en fonction du temps de contact (voir Fig. 7.6 gauche) a été effectuée pour s'assurer d'atteindre la saturation des sites d'adsorption. Dès 24 h, la saturation est obtenue.

Afin de tracer l'isotherme d'adsorption Q_a , différentes solutions d'ions fluor de concentrations initiales comprises entre 1 mg/L et 50 mg/L sont mises chacune en contact avec le monolithe pendant 4 à 5 jours. La Fig. 7.6 droite présente l'isotherme d'adsorption des ions fluor de l'alumine P2 texturée à la glace. L'isotherme provient de la moyenne d'une série de trois mesures pour les mêmes concentrations initiales. Les barres d'erreurs représentent l'écart type. La courbe est ajustée avec l'équation d'une isotherme de Langmuir (courbe bleue) :

$$Q_a = A \frac{\kappa C_{\text{ext}}}{(1 + \kappa C_{\text{ext}})}. \quad (7.2)$$

Le bon accord de l'ajustement avec cette équation nous permet de calculer le coefficient d'adsorption K_a , de désorption K_d et de saturation D_{max} , paramètres d'entrée nécessaires aux simulations de Lattice Boltzmann. Ici,

$$A = \frac{S_s K_a}{m_s K_d} \quad \text{et} \quad \kappa = \frac{K_a}{K_d D_{\text{max}}}, \quad (7.3)$$

Avec la surface spécifique $S_s = 200\text{m}^2/\text{g}$ mesurée par porosimétrie mercure. Dans l'état actuel le système n'a pas de solution : on a seulement deux équations pour trouver trois inconnues. Cependant dans le modèle d'adsorption du Lattice Boltzmann utilisé, même si deux coefficients sont utilisés pour l'adsorption et la désorption seul compte le rapport entre les deux. On fixe donc arbitrairement un des deux coefficients et on calcule le second.

Les résultats obtenus ici sont à considérer avec précaution. En effet, à la simple vue de l'isotherme il est difficile de déterminer, compte tenu des erreurs de mesure, si celle-ci correspond mieux à une isotherme de type Langmuir ou de type Freundlich. Dans la littérature, on trouve des travaux où l'adsorption du fluor sur l'alumine est ajustée dans un cas avec l'un, dans d'autres cas avec l'autre et dans certain cas avec les deux en les comparant (voir Sect. 8.6). Une isotherme de Langmuir est caractérisée par une évolution linéaire à faible concentration (régime de Henry) et une saturation à forte concentration (la quantité adsorbée reste constante). Ici, le faible nombre de points à faible concentration et l'augmentation rémanante de la quantité adsorbée à forte concentration ne permettent pas d'affirmer qu'il s'agit d'une isotherme de Langmuir malgré le bon accord du fit. De plus, une étude de l'adsorption du fluor sur l'alumine γ par RMN[190] a montré que le fluor, non seulement pouvait s'adsorber à la surface du matériau, mais en plus venir se substituer à certains groupes hydroxides à la surface de la structure. Dans ce cas on ne se trouve pas dans le cas d'une simple physisorption mais d'une chimisorption partielle et modéliser la courbe de la Fig. 7.6, que ce soit avec une isotherme de Langmuir ou de Freundlich est incohérent.

En connaissance de cause, on prendra l'hypothèse que le fit avec une équation de Langmuir nous donne des valeurs proche de la réalité et que l'effet de la substitution reste faible. Au vue de la faible augmentation du plateau de l'isotherme cette hypothèse semble valide mais, pour être complètement précis et rigoureux des mesures à plus haute concentration et un affinement des barres d'erreurs seraient nécessaires. On pourrait également envisager de faire une étude RMN pour évaluer si le fluor rentre dans la structure.

7.5 Tomographie aux rayons X

7.5.1 Principe

La tomographie est utilisée depuis longtemps maintenant dans différents domaines comme la médecine pour la détection de fractures ou de tumeurs, ou en chimie et physique notamment pour la caractérisation des défauts et de la microstructure des matériaux.

Cette technique utilise la capacité des rayons X à traverser les objets et de leur variation d'intensité en fonction de la nature et de l'épaisseur de la matière traversée. Elle est basée sur l'acquisition d'une série de radiographies. Chaque radiographie est obtenue en mesurant le nombre de photons après la traversée de l'échantillon. Le nombre de photons absorbé par l'échantillon étant dépendant du numéro atomique des atomes rencontrés, il est possible par

contraste d'observer les différents domaines composant un matériau, comme par exemple ses pores ou des domaines de composition chimique différents. Si au contraire les numéros atomiques sont proches, le rapport signal sur bruit sera trop faible et la technique sera inefficace. De même, les matériaux composés d'atomes ayant un numéro atomique élevé (comme la zircone) absorbent trop les photons, générant un bruit important et rendant la mesure inefficace. Après la traversée de l'échantillon, le rayon est converti dans le domaine visible par un scintillateur puis ensuite numérisé par un capteur CCD. Chaque radiographie obtenue contient l'information de tout l'échantillon traversé sous l'angle de prise de vue. L'échantillon (ou la source) est ensuite décalé en rotation d'un angle donné sur 360° . La géométrie de l'échantillon est ensuite obtenue à partir de ces séries de radiographies par reconstruction inverse.[191]

Pour effectuer une bonne acquisition radiographique, les échantillons sont imprégnés sous vide avec de la résine epoxy (Epofix Resin + Epofix hardener, Struers) pour éviter que l'échantillon ne s'effrite lors de la découpe. L'échantillon est ensuite découpé à l'aide d'une micro-tronçonneuse (STRUERS Minitom). Cette étape est très délicate car de la qualité de l'échantillon dépendra la qualité des images produites par tomographie. Pour une résolution de $0.3\ \mu\text{m}$ l'échantillon doit avoir une section d'environ $500\ \mu\text{m}$ de côté. La découpe doit être effectuée avec minutie car l'épaisseur de la lame de la scie utilisée (la plus fine disponible) est de $500\ \mu\text{m}$ soit la taille de l'échantillon à découper.

Les images 3D obtenues par cette technique sont, de la même manière que des images 2D, définies par une grille de voxels (pixels en 2D) ayant chacun une certaine valeur de niveau de gris (valeur comprise entre 0 et 255 dans le cas d'une image où chaque pixel est codé sur 8 bits). Cette définition sur grille orthonormée correspond à la définition des géométries des simulations de Lattice Boltzmann permettant une utilisation quasi directe des images de tomographie comme données d'entrée. Le modèle de réseau Lattice Boltzmann utilisé ici étant défini de manière binaire (0 ou 1 pour liquide ou solide), une simple binarisation des images est nécessaire. Celle-ci est effectuée en appliquant une valeur seuil aux images. Si la valeur du voxel est au dessus du seuil, le nœud est solide, sinon il est liquide. Le seuil est ajusté, dans le cas des échantillons macroporeux, en comparant la porosité générée par le seuillage et la valeur de la porosité de l'échantillon obtenue en porosimétrie mercure. Dans le cas des échantillons macro/mésoporeux, la tomographie ne prenant pas en compte la mésoporosité (à l'inverse de la porosimétrie mercure) une étude de l'influence de ce seuil sera nécessaire. Les géométries obtenues sont ensuite testées et la porosité non-connectée est enlevée. La taille des images étant très importantes (environ 1000 pixels de côté), certaines seront réduites par une moyenne. Afin de rendre le seuillage plus efficace et plus aisé, le contraste a parfois été ajusté au préalable.

7.5.2 Détails pratiques

Les acquisitions de tomographie aux rayons X ont été effectuées à l'INSA Lyon, dans le laboratoire MATEIS. Le tomographe utilisé pour les scans est un EasyTom Nano de RX

Solution. La source des rayons X est une pointe LaB6 (cible tungstène, fenêtre diamant) et le détecteur est un CCD (taille du pixel : $11.8 \mu\text{m}$, matrice de 2000×1312 pixels, Scintillateur GadOx). Chaque image à fait l'objet de 1400 projections avec une moyenne de 3 radios par projection, un temps de pose de 3 s/radios, une intensité de $20 \mu\text{A}$ et une tension de 80 kV. L'algorithme de reconstruction est celui de Feldkamp[192] avec un filtre passe bas.

7.5.3 Représentations 3D

La Fig. 7.7 présente une représentation 3D de la géométrie de l'alumine TMDAR (à gauche) et de l'alumine P2 (à droite) texturées à la glace. L'image de la TMDAR a été obtenue avec une résolution de $0.3 \mu\text{m}/\text{pixel}$ et seuillée à 68% de porosité et l'image de la P2 a été obtenue avec une résolution de $0.3 \mu\text{m}/\text{pixel}$ et seuillée à 80% de porosité. Le seuillage a été effectué avec l'extension Fiji du logiciel ImageJ.[193] Les géométries ont ensuite été "nettoyées" pour retirer les nœuds où la porosité n'est pas connectée et là où des parties solides sont en lévitation c'est-à-dire entourées de noeuds fluide et sans aucune connexion avec les autres parties solides. Cette étape est mise en oeuvre pour éviter les éventuels artefacts générés par l'acquisition en tomographie, où les impuretés présentes dans la matrice époxy utilisée pour infiltrer le matériau.

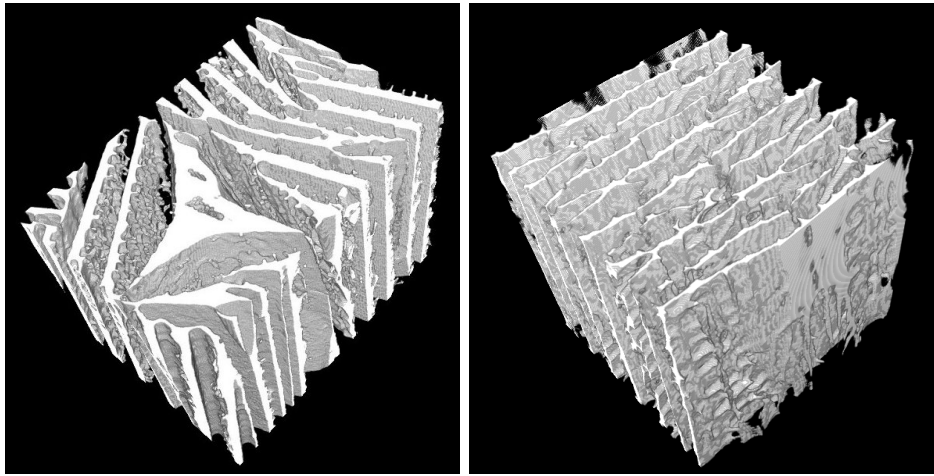


Fig. 7.7 : Représentation 3D à partir d'images obtenues en tomographie. (Gauche) Alumine TMDAR avec $1800 \times 1300 \times 1100 \text{ pixels}$ soit une taille de $540 \times 390 \times 330 \mu\text{m}$. (Droite) Alumine P2 avec $1200 \times 1200 \times 1000 \text{ pixels}$ soit une taille de $360 \times 360 \times 300 \mu\text{m}$. La résolution est de $0.3 \mu\text{m}/\text{pixel}$.

L'utilisation du même procédé de mise en forme des macropores conduit à une forme de pores lamellaires orientés. La différence d'épaisseur des murs est principalement due à la différence de fraction solide en alumine employée lors de la synthèse, le sol-gel de boehmite (P2), à cause de sa rhéologie, ne permettant pas d'atteindre de haute valeur de fraction solide (autour de 50% en masse totale de sol-gel). On trouve des différences au niveau de la rugosité de surface. Sur l'alumine TMDAR, les murs ont la particularité d'être asymétriques. D'un

côté on observe une forte rugosité sous forme de dendrites et de l'autre on observe une surface lisse. Cette rugosité particulière a déjà été observée auparavant mais le phénomène physique à l'origine n'est pas encore complètement compris. La forme triangulaire observable sur la géométrie de l'alumine TMDAR a été captée par chance en tomographie car si cette forme particulière, déjà observée par le passé au microscope électronique à balayage, se trouve généralement au niveau de la jointure de trois zones poreuses, elle est plutôt rare dans le matériau. On la trouve en faible quantité dans le matériau. Le hasard de l'acquisition par tomographie a voulu que l'acquisition soit faite sur une zone comprenant cette singularité.

L'alumine P2 ne présente pas cette asymétrie dans la rugosité et ne semble pas posséder de dendrites. La surface est rugueuse mais de manière plus aléatoire. On note également un plus grand nombre de ponts entre les murs du matériaux.

7.5.4 Impression 3D et tomographie

La visualisation en 3D de géométries complexes comme celles présentées ici, même avec de très bons logiciels d'imagerie est difficile à appréhender dans sa globalité. Afin de mieux se rendre compte de la forme et de la rugosité des pores, les images présentées ici ont été transformées et maillées en fichier surface (.stl) à l'aide de l'extension Fiji du logiciel imageJ[193], puis certaines parties choisies ont été imprimées en 3D par déposition à l'échelle x600 avec une résolution d'impression de $0.4\mu m$. Grâce à cette technique la géométrie de la rugosité est mieux visible et leur forme est plus aisément appréhendable.

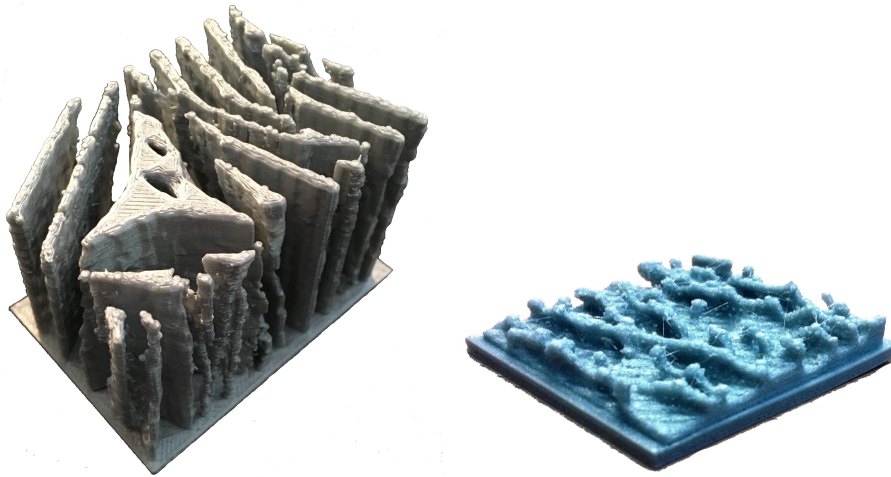


Fig. 7.8 :Gauche : Impression 3D d'une partie de la structure macroporeuse d'un échantillon d'alumine TMDAR. À l'échelle réelle l'impression mesure $600\mu m \times 500\mu m$. Droite : Impression 3D de la rugosité de surface des murs macroporeux d'un échantillon d'alumine TMDAR synthétisé par *ice templating*. La géométrie a été générée à partir d'une image de tomographie avec un grossissement x600. À l'échelle réelle l'impression mesure $60\mu m \times 60\mu m$.

La forme imprimée en 3D est à interpréter avec précaution car pour être exploitable par la machine le fichier généré doit être d'une taille raisonnable (moins de 20 Mo). Pour respecter cette contrainte la géométrie a été dégradée et donc la résolution amoindrie. De plus dans certaines zones notamment présentant de la contre-dépouille*, les formes sont parfois tronquées.

En plus d'être utile d'un point de vue pédagogique et visuel, cette réalisation ouvre la porte au design de nouveaux matériaux. En effet dans l'hypothèse où l'on pourra un jour atteindre, en impression 3D, de très faibles résolutions, de l'ordre du micron, (pilotée par la taille de la buse d'impression dans notre cas) il sera possible de générer la géométrie poreuse de notre choix à l'échelle des macropores.

7.5.5 Distribution de taille de pore

Pour calculer la distribution de taille de pore sur le réseau, un algorithme a été développé dans la Sect. 3.4. Dans le cas présent, la très grande taille du maillage ne permet pas de calculer la distribution de taille de pore dans un temps raisonnable. En effet pour les maillages du Chap. 5 (moins d'une centaine de nœuds de côté) les calculs prennent entre 1 et 2 jours. Il apparaît donc que le calcul pour des maillages de l'ordre de plusieurs centaines de nœuds de côté prendrait des mois. Une première solution envisageable consiste à réduire la résolution du maillage pour se ramener à une taille équivalente à celle du Chap. 5 mais ceci pourrait entraîner la création d'artefacts de calcul et fausser le résultat.

L'orientation des pores du matériau représente un atout pour résoudre ce problème. Considérant que les pores sont droits, orientés avec une surface continue on choisie de calculer la distribution de taille de pore plan par plan dans la direction d'orientation des pores et de faire le calcul de la moyenne des distributions obtenues dans chaque plan. Pour le calcul dans chaque plan on utilise la routine *Matlab* développée par Rabbani *et al.*[†] [194] Cette routine utilise la technique du "watershedding". Dans un premier temps, la distance au plus proche voisin solide de chaque nœud fluide est calculée pour établir une carte de distance. Ensuite, la technique des minimas locaux est utilisée. Cette technique peut être schématisée comme la position d'une goutte d'eau que l'on aurait posé aléatoirement sur une surface dont la hauteur des points correspond à la distance de chaque nœud fluide à son premier voisin solide. Lorsque la goutte est lâchée, par gravité celle-ci va aller se positionner aux niveau des minimas de hauteur locaux de la surface. La valeur de la distance du point le plus bas où la goutte est descendue donnera la valeur de taille de pore du nœud fluide considéré.

La Fig. 7.9 présente la comparaison des distributions de tailles de pore de l'alumine TMDAR et P2 synthétisée par texturation à la glace. La distribution de taille de pores calculée à l'aide de la technique présentée précédemment est comparée avec les résultats de

*. Inclinaison en devers des surfaces verticales

†. Routine disponible via ce lien : <http://fr.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/50623-pore-size-distribution-of-2d-porous-media-images>

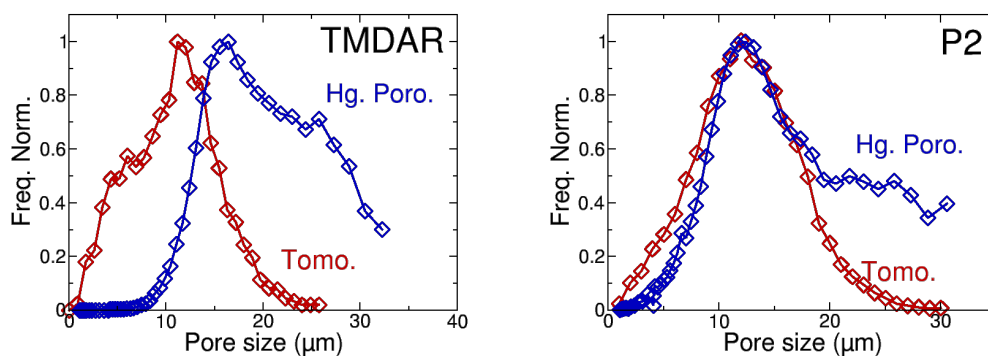


Fig. 7.9 : Comparaison de la distribution de taille de pore de l'alumine TMDAR et P2 obtenue par porosimétrie mercure et tomographie.

porosimétrie mercure. Pour que la comparaison soit possible les valeurs en ordonnée ont été normalisées par leur valeur maximale. Pour une meilleure lisibilité seule une partie des données obtenues en porosimétrie mercure est représentée (entre 1 et 30 μm).

De manière générale, on a un bon accord entre la porosimétrie mercure et la tomographie. La superposition des courbes est plus marquée pour la P2 que pour la TMDAR. Toutefois les techniques utilisées sont tellement différentes que les écarts entre les courbes proviennent certainement de leur différence d'approche. Dans le cas de l'alumine P2, la courbe obtenue en tomographie donne une forme gaussienne. La courbe en porosimétrie mercure donne une gaussienne tronquée aux grandes tailles de pore. Dans l'état actuel des recherches il est difficile de savoir si cet écart est systématique ou si il dépend de l'échantillon utilisé. Dans le cas de l'alumine TMDAR les écarts sont encore plus importants. Contrairement à l'alumine P2 la présence d'une rugosité de surface sous forme de dendrites pourrait expliquer la présence du petit pic ou plutôt du petit plateau aux environs de 5 μm . La mesure de porosimétrie mercure se faisant sur le monolithe entier auquel seulement la partie haute et la partie basse ont été retirées de la tomographie sur une partie réduite de l'échantillon. Il se peut que cet écart soit à l'origine de la disparité des distributions de taille de pore (cf. Sect. 7.6.3).

7.5.6 Influence du seuillage

Lors de la création des géométries provenant d'images de tomographie le principal paramètre agissant sur la géométrie concerne la valeur du seuillage, c'est-à-dire la valeur de niveau de gris limite entre nœuds solide et nœuds liquides. Pour les échantillons en alumine TMDAR le seuil est appliqué pour avoir la même valeur de porosité que celle obtenue en porosimétrie mercure. Dans le cas de l'alumine P2, la composante multi-échelle du matériau ne permet pas d'utiliser cette technique. Une étude de l'influence du seuillage est donc nécessaire.

La Fig. 7.10 présente la distribution de taille de pore de l'alumine P2 en utilisant 4 valeurs différentes de seuillages donnant des porosités de 75%, 80%, 85% et 90%. Le seuillage a une influence limitée sur la distribution de taille de pore, les courbes sont relativement proche.

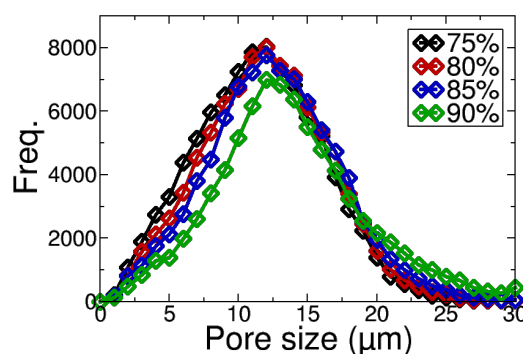


Fig. 7.10 : Influence du paramètre de seuillage sur la distribution de taille de pore dans le cas de l'alumine P2.

Sans surprise l'augmentation de la porosité entraîne une augmentation de la taille moyenne de pores. Le nombre de pores autour de 10-15 μm diminue et le nombre de pores autour de 20-25 μm augmente. Le Tab. 7.1 présente l'influence du seuillage sur la taille moyenne de pore, l'écart relatif et l'écart relatif au carré. L'écart relatif correspond à l'écart de la taille de pore par rapport à la taille de pore à 75% de porosité normalisé par la valeur à 75% de porosité. L'écart relatif au carré correspond à l'écart de la taille de pore au carré par rapport à la taille de pore au carré à 75% de porosité. L'écart relatif s'étale sur presque 20% de la valeur de la taille moyenne de pore. Dans un contexte où le paramètre de transport considéré concernera la perméabilité, celle-ci étant proportionnelle au carré de la taille de pore et à la porosité on s'attend à un écart sur celle-ci d'au minimum 40%. L'écart étant attendu comme très important, il conviendra d'étudier l'influence du seuillage sur la perméabilité.

Porosité	Taille moyenne de pore (μm)	Écart relatif (%)	Carré de l'écart relatif (%)
75%	11.50	-	-
80%	12.04	4.70	9.62
85%	12.59	9.40	19.69
90%	13.65	18.63	40.72

Tab. 7.1 : Perméabilité des alumines TMDAR et P2 texturées à la glace mesurée expérimentalement.

7.6 Perméabilité

La perméabilité est une caractéristique des matériaux représentative de sa capacité à laisser passer un fluide à travers celui-ci. Elle peut être vue comme le rapport normalisée entre la pression nécessaire à appliquer au fluide et sa vitesse. Elle est ici calculée à partir de la loi de Darcy :

$$\bar{v}_y = \frac{K_\Phi}{\mu} \frac{\Delta P}{L}, \quad (7.4)$$

avec ΔP la différence de pression entre l'entrée et la sortie de l'échantillon, L sa longueur, μ la viscosité dynamique du fluide, K_Φ la perméabilité, et $\bar{v}_y$ la vitesse moyenne du fluide. Cette équation ne considère que les fluides incompressibles en régime laminaire (pas de turbulences) et correspond aux conditions de notre modèle. Elle est valable dans les mésopores et les macropores. Dans les micropores sa validité doit être considérée avec prudence.

7.6.1 Mesure numérique du coefficient de perméabilité

Cette sous-section présente la méthode utilisée pour calculer le coefficient de perméabilité à partir des simulations. Dans le cas des simulations de Lattice Boltzmann, on a $F_{ext} = \Delta P/L$ et donc :

$$K_\Phi = \mu \frac{\bar{v}_y}{F_{ext}}. \quad (7.5)$$

Détails pratiques

Les simulations ont été effectuées sur les géométries obtenues par tomographie selon la procédure décrite dans la section précédente. Afin de réduire le coût en temps de calcul, la résolution a été diminuée et les images de tomographie légèrement découpées pour obtenir une géométrie ayant un maillage de 200x200x200 pour la TMDAR et 250x250x250 pour la P2. La géométrie a ensuite été répliquée par effet miroir dans la direction z , direction correspondant au gradient de pression et à l'orientation des pores. Ceci permet d'assurer une continuité dans les conditions périodiques aux limites et évite de boucher artificiellement des pores du matériau.

Influence du seuillage

Le Tab. 7.2 présente les valeurs de perméabilité obtenues pour différents seuillages sur l'alumine P2. Les valeurs de consigne de seuillage sur la porosité ont été choisies de manière brutale c'est-à-dire exagérément par rapport à des conditions normales de choix du seuillage, de sorte à maximiser l'impact de celui-ci sur les résultats. En effet les variations lors du choix de la valeur de seuillage reste quoi qu'il arrive inférieure aux variations présentées ici. Le Tab. 7.2 présente les résultats de l'influence du seuillage. Pour une variation de la porosité entre 75% et 90% de porosité la perméabilité de l'échantillon varie du simple au double. Comme attendu (cf. Sect. 7.5.6) si l'écart sur la taille de pore est faible, celui sur la perméabilité est très important.

Type d'alumine	Porosité	$K_{\Phi}(m^2)$	Écart sur K_{Φ} (%)
P2	75%	$3.54.10^{-11}$	—
P2	80%	$4.19.10^{-11}$	18.36
P2	85%	$5.17.10^{-11}$	46.04
P2	90%	$6.93.10^{-11}$	95.76

Tab. 7.2 : Influence du seuillage sur le coefficient de perméabilité pour l'alumine P2

Pour plus de précision sur le seuillage des images des monolithes à base de P2 où la combinaison entre macro et mésoporosité est présente, il est possible de calculer la valeur de la quantité de macroporosité à partir des données de porosimétrie mercure. Dans le cas présent le choix, guidé par l'appréciation visuelle de l'opérateur, c'est porté sur un seuillage à 80% de porosité.

Résultats

Type d'alumine	$K_{\Phi}(m^2)$
TMDAR	$3.18.10^{-11}$
P2	$4.19.10^{-11}$

Tab. 7.3 : Perméabilité des alumines TMDAR et P2 texturées à la glace mesurée numériquement.

Le Tab. 7.3 présente les coefficients de perméabilité des monolithes en alumine TMDAR et P2 obtenus à partir de simulations de Lattice Boltzmann sur les images de tomographie des échantillons. Les coefficient de perméabilité de la TMDAR et de la P2 sont relativement proches. Pourtant leur porosités macroscopiques sont différentes : 68% pour la TMDAR et 80% pour la P2. Leur taille de pores par contre sont très proches (cf. Fig. 7.9) : environ une dizaine de micromètres. Ceci montre que la taille de pore est le paramètre déterminant pour le calcul du coefficient de perméabilité.

7.6.2 Mesure expérimentale du coefficient de perméabilité

Cette section présente et détaille la méthode utilisée pour mesurer expérimentalement le coefficient de perméabilité.

Mise en cellule

Cette partie est dédiée à la mise en cellule des échantillons pour effectuer les tests de perméabilité et de chromatographie. Ces tests sont effectués avec le passage d'un gaz ou d'un fluide dans le matériaux. Afin que la mesure soit représentative du matériau plusieurs caractéristiques sont requises. Tout d'abord la cellule doit être étanche pour éviter les fuites et donc les erreurs de mesure. De plus celle ci doit être en contact direct avec la paroi extérieure de l'échantillon pour éviter les chemins préférentiels et doit pouvoir s'adapter aux petites variations de la taille et de l'état de surface des échantillons. Pour finir, la cellule doit pouvoir résister au THF utilisé pour les tests de chromatographie. Ce dernier critère est très contraignant car le THF est un solvant pour la plupart des polymères.

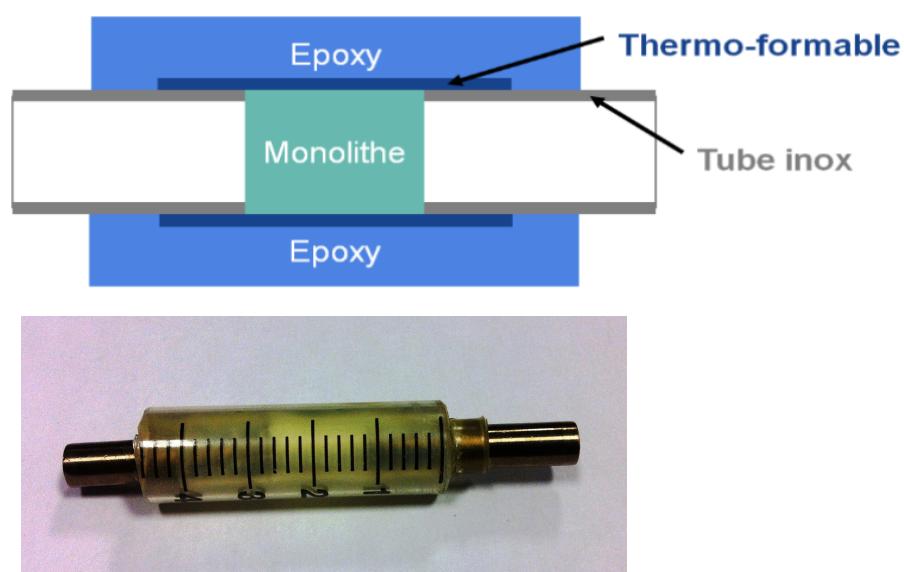


Fig. 7.11 : Schéma et photo du dispositif de mise en cellule

Plusieurs solutions ont été envisagées comme la mise en cellule dans des filtres inox Swagelok vidés au préalable où le monolithe serait scellé avec du ciment. Cependant la porosité présente dans le ciment aurait faussé les mesures en chromatographie car celui-ci est adsorbant. Un scellement avec du verre a aussi été envisagé mais sa trop haute température de fusion (800°C) aurait dégradé la cellule en inox dont la température maximale d'utilisation est fixée autour de 500°C. Un scellement avec du PTFE a aussi été envisagé sa température de fusion étant plus faible (autour de 400°C) mais en plus d'être contraignant à mettre en œuvre, la poudre nécessitant d'être tassée, son frittage entraîne du retrait et ne permet donc pas d'assurer l'étanchéité entre l'échantillon et la cellule.

La solution retenue consiste à accoler le monolithe à deux morceaux de tubes en inox de diamètre 1/4 pouces (TUBE INOX 316/316L 1/4 PO OD X EP0,035 PO, Swagelok). Cet ensemble est ensuite inséré dans une gaine thermo-rétractable en PTFE (Gaine thermorétractable, 3.2 :1, Clair, Téflon Fluoropolymère, Diamètre 9,5 mm, longueur 1,2 m, TE

Connectivity). Le PTFE est employé ici car c'est le seul matériau polymère disponible sous forme de gaine thermo-retractable qui résiste au THF. Pour une rétractation optimale du PTFE, l'ensemble est chauffé à 370°C pendant 1 h avec une rampe de 2.31°C/min. Au préalable il est nécessaire de nettoyer les embouts en inox à l'acétone pour éliminer les impuretés. Lors de l'insertion de l'échantillon dans la gaine il convient de ne laisser aucune poussière ou morceau de monolithe dans la partie de la gaine en contact avec les tubes en inox. En effet cette gaine en PTFE n'ayant pas de revêtement adhérent, la moindre impureté aura pour effet un mauvais contact entre la gaine et les tubes en inox et donc un défaut d'étanchéité. La gaine PTFE étant relativement fine et non adhérente aux tubes, l'étanchéité ne s'effectue que par pression de la gaine sur les tubes. Pour augmenter cette pression et donc assurer une étanchéité à plus haute pression une gaine polyoléfine adhésive (Gaine thermorétractable, 4 :1, Polyoléfine adhésive, Diam 12mm, Long 1,2m, TE Connectivity) est ajoutée par dessus la gaine PTFE. Sa rétractation est effectuée dans l'étuve à une température de 110°C. La cellule est ensuite noyée dans une matrice epoxy (Epofix Kit, 1 litre de résine epoxy, 130ml de durcisseur, Struers) pour solidifier la cellule et la rendre résistante au chocs qu'elle pourrait subir pendant le transport ou les différents montages/démontages sur les bancs de test.

Mesure expérimentale de la perte de charge

Les tests de perméabilité ont été effectués en phase gaz sur un banc de perméabilité fait sur mesure selon les standards ASTM C577-99. De l'air synthétique est passé à travers l'échantillon en imposant un débit Q pouvant aller jusqu'à 25000 mL/min. La pression est mesurée en amont et en aval de l'échantillon pour calculer la différence de pression ΔP . La température de l'air est également mesurée. La perméabilité est calculée en utilisant l'équation de Forchheimer :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{P_i^2 - P_0^2}{2P_0L} = \frac{\mu}{K_{\Phi 1}}v_s + \frac{\rho}{K_{\Phi 2}}v_s^2, \quad (7.6)$$

où P_i correspond à la pression en sortie de l'échantillon, P_0 la pression en entrée, L la longueur de l'échantillon, μ la viscosité dynamique du fluide, ρ la densité du fluide et v_s la vitesse de l'air (*i.e.* son débit Q divisé par la section droite de l'échantillon A).

Pour chaque cellule, une série de débits est imposée et les valeurs de différences de pression sont relevées. La Fig. 7.12 présente l'évolution de la perte de charge en fonction du débit d'air dans notre monolithe. Les courbes étant quasi-linéaires on choisit de négliger le second terme de l'équation de Forchheimer et de considérer un régime d'écoulement laminaire sans turbulences. Dans ce cas on peut se ramener à la loi de Darcy :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{P_i^2 - P_0^2}{2P_0L} = \frac{\mu}{K_{\Phi}}v_s. \quad (7.7)$$

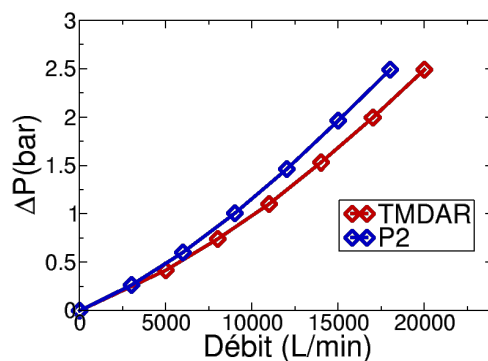


Fig. 7.12 : Perte de charge en fonction du débit d'air de l'alumine TMDAR et de l'alumine P2

Ainsi les mêmes conditions sont obtenues numériquement et expérimentalement. On considère dans les deux cas un flux laminaire. En revanche, dans un cas, le fluide est considéré incompressible (simulations) et est compressible dans l'autre (expérimental). Cette différence est compensée dans le calcul de la perméabilité par l'utilisation de l'équation de Forchheimer ΔP par le calcul de la différence des pressions au carré (voir Eq. 7.7).

Coefficient de perméabilité

Le coefficient de perméabilité est calculé à partir de la courbe de la perte de charge en fonction du débit d'air. Cette courbe est ajustée à l'aide d'une fonction linéaire. Le coefficient directeur correspond au ratio μ/K_Φ . Afin de rendre compte des erreurs expérimentales les mesures de perméabilité ont été effectuées sur plusieurs cellules différentes élaborées selon le même protocole et contenant un échantillon synthétisé dans les mêmes conditions. Le Tab. 7.4 résume les résultats. Les tests ont été effectués à l'aide de la mise en cellule décrite dans la Sect. 7.6.2.

Tout d'abord on note une bonne reproductibilité des mesures avec un écart type normalisé de 13% pour la TMDAR et de 14% pour la P2. Cet écart comprend les approximations faites dans les synthèses, le découpage des monolithes, la mise en cellule et les erreurs de mesures du banc de perméabilité.

Validation des résultats

Afin de vérifier que la mise en cellule n'a pas d'effet sur la mesure de la perméabilité celle-ci a également été effectuée avec un système de tenue de l'échantillon différent. Cette vérification est nécessaire car pour assurer un bon épaulement de l'échantillon sur les embouts en inox, le diamètre intérieur de l'embout est inférieur au diamètre de l'échantillon. Le recouvrement qui en découle pourrait boucher les pores en contact avec l'embout et diminuer la section efficace de l'échantillon. Ceci aurait pour conséquence un calcul faussé du coefficient de perméabilité.

Type d'alumine	diamètre (mm)	Longueur (mm)	$K_{\Phi}(m^2)$
TMDAR	7.0	7.0	$1.03.10^{-11}$
TMDAR	7.0	8.2	$1.43.10^{-11}$
TMDAR	7.0	8.3	$1.2.10^{-11}$
TMDAR	7.0	10.0	$1.17.10^{-11}$
TMDAR	7.0	10.0	$1.06.10^{-11}$
P2	8.0	14.0	$1.02.10^{-11}$
P2	8.0	13.4	$9.13.10^{-12}$
P2	7.9	16.3	$1.21.10^{-11}$

Tab. 7.4 : Perméabilité des alumines TMDAR et P2 texturées à la glace mesurées expérimentalement.

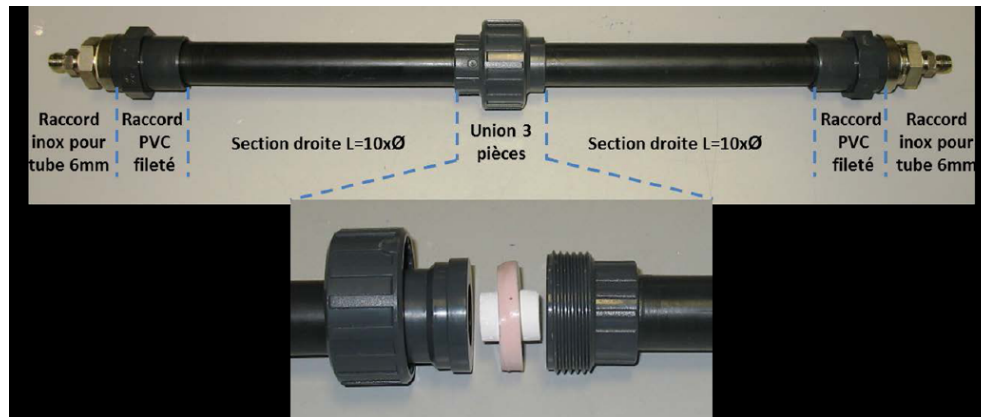


Fig. 7.13 : Système pour la mesure du coefficient de perméabilité par maintien du monolithe dans une bague en silicone.[187]

Pour cela le système employé lors de la thèse de J. S. Torreblanca(2015) a été utilisé.[187] Il consiste à monter serré le monolithe dans une bague en silicone, elle-même prise dans un tube PVC, pour assurer l'étanchéité. Dans ce système la section droite du monolithe est parfaitement libre puisque les embouts en inox ne sont pas présents. Avec ce système, dans le cas de la TMDAR, on trouve une perméabilité de $9.10^{12} m^2$, valeur en accord avec le Tab. 7.4. Cette valeur est également en accord avec celles de la thèse précédente effectuée en utilisant le même protocole de synthèse mais sur une zircone yttrée. Ainsi le système de mise en cellule développé ici est efficace et le contact entre le monolithe et l'embout en inox ne bouche pas les pores. L'effet combiné de l'espace rémanant entre l'embout et le monolithe (le contact n'est évidemment pas parfait) et la probable connexion des pores radialement via les lamelles de la structure permet au gaz d'accéder à tous les pores du matériaux. Si ceci est vrai dans notre cas il conviendra de rester prudent dans d'autres conditions notamment en phase liquide.

7.6.3 Comparaison entre modélisation et expériences

Cette section compare les résultats numériques et expérimentaux de perméabilité et s'attache à comprendre dans quelle mesure l'approche tomographie et modèle de Lattice Boltzmann rend compte des résultats expérimentaux.

Résultats

Le Tab. 7.5 résume les valeurs expérimentales et numériques de perméabilité pour les deux types d'alumines (TMDAR et P2). Les valeurs entre expérimental et numérique se situent dans le même ordre de grandeur. Toutefois on note un écart d'un facteur 3 à 4 entre les valeurs signifiant que l'approche numérique ne reproduit pas les résultats expérimentaux. Que ce soit les barres d'erreurs mesurées expérimentalement ou numériquement aucune des deux ne permet de conclure à une possible concordance des résultats. Il semble donc exister un écart systématique entre simulations et expériences

	Expérimental	Numérique
TMDAR	$1.18.10^{-11} m^2$	$3.18.10^{-11} m^2$
P2	$1.04.10^{-11} m^2$	$4.19.10^{-11} m^2$

Tab. 7.5 : Perméabilité des alumines TMDAR et P2 texturées à la glace mesurée expérimentalement et calculées numériquement.

Discussion

L'écart présent entre résultats expérimentaux et numériques est d'un facteur 2.7 pour la TMDAR et de 4 pour la P2. Sa présence pour les deux matériaux dans des proportions équivalentes amène à penser que l'écart constaté ne dépend pas de la nature du matériau ni de la présence de mésoporosité.

Si on émet l'hypothèse que les résultats expérimentaux sont justes car vérifiés et comparés avec une étude précédente dans la Sect. 7.6.2, l'erreur provient forcément des simulations. Le modèle de Lattice Boltzmann ayant déjà été testé et approuvé en terme de simulations, il faut se concentrer sur l'amont de la simulation, c'est à dire la génération de la géométrie par tomographie aux rayons X. En tomographie, dans le cas des matériaux poreux deux grand paramètres sont limitants : le choix du niveau de seuillage et l'acquisition de seulement une partie locale de l'échantillon. Dans le cas du seuillage on a calculé précédemment (voir Sect. 7.6.1) qu'en faisant de très grosses approximations et en exagérant la palette de seuillage possible on atteignait seulement un facteur 2 entre la plus grande et la plus petite valeur de perméabilité. Celui-ci, même si il contribue, n'est pas le principal paramètre à l'origine de l'erreur. Reste donc le problème de l'acquisition locale faite en tomographie.

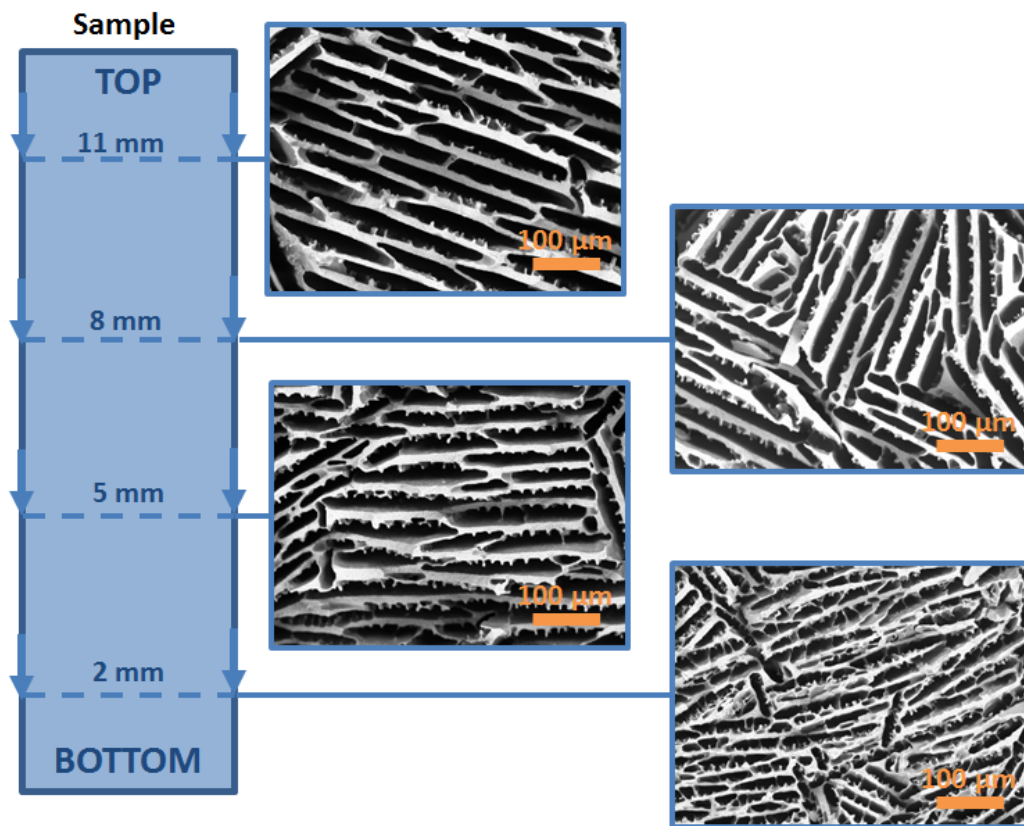


Fig. 7.14 : Évolution de la porosité dans les échantillons d'alumine TMDAR synthétisés par Ice-templating. Les images MEB correspondent aux sections droites des différentes hauteurs représentées.

En effet, dans le sens du flux, la taille effective des échantillons utilisés expérimentalement est de l'ordre du centimètre. Or les échantillons obtenus en tomographie mesurent environ 300 à 400 μm de côté, soit deux ordres de grandeur en dessous. Il se peut donc que, l'acquisition en tomographie ait été faite sur une zone du matériau comportant des défauts. Après vérification par comparaison des images de tomographie et d'images MEB cette hypothèse peut être écartée. La tomographie n'est donc pas à l'origine de notre écart.

Cependant la synthèse par *ice templating* donne un effet bien précis sur la taille des pores du matériaux. En effet, si la taille des pores, dans notre cas, se situe aux alentours du microns, celle-ci évolue en fonction de la hauteur de l'échantillon (cf. Fig. 7.14). Les pores se situant en bas (c'est à dire proche de la source froide) sont plus petits que les pores situés en haut. Il a été montré que la taille des pores obtenus par cette méthode dépend directement de la vitesse de congélation. Plus la vitesse est élevée, plus les pores sont petits. Ici, la variation de la vitesse de propagation du front de congélation, c'est à dire la vitesse de congélation sur l'axe vertical entraine une variation de la taille des pores. En bas de l'échantillon, au début de la congélation, la nucléation entraine une propagation rapide de la suspension, les pores sont petits, puis au fur et à mesure que le front monte dans le moule le refroidissement se

fait de moins en moins rapidement et la taille des pores augmente. Ce refroidissement moins rapide provient des pertes thermiques nécessaires à refroidir la suspension déjà congelée.

Cette variation, si toutefois son amplitude est suffisante, pourrait expliquer l'écart entre simulation et expériences. En effet selon la hauteur de l'échantillon à laquelle a été effectuée l'acquisition en tomographie la taille des pores sera différente. La taille des pores comptant au carré dans la perméabilité des matériaux, un petit écart sur celle-ci pourrait entraîner un écart beaucoup plus important sur la valeur du coefficient de perméabilité. La section qui suit étudie la variation de la taille des pores des échantillons utilisés pour cette thèse en fonction de la hauteur de l'échantillon.

Évolution de la taille de pore dans les échantillons texturés à la glace

L'étude de l'évolution de la taille des pores de l'échantillon a été effectuée sur les échantillons à base de TMDAR. Les calculs de distribution de taille de pores et de taille moyenne de pores sont basés sur la binarisation d'images MEB et obtenus par le même algorithme que celui employé dans la Sect. 7.5.5.

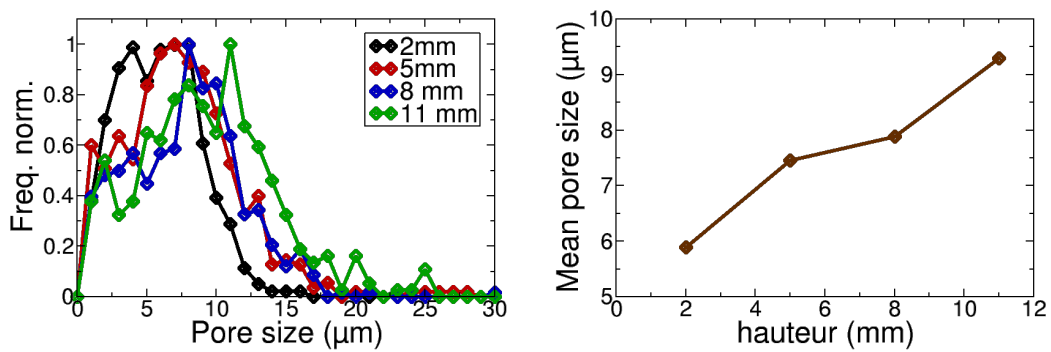


Fig. 7.15 : Évolution de la taille des pores dans les échantillons texturés à la glace en fonction de la hauteur de celui-ci. Gauche : Effet de la hauteur sur la distribution de taille de pore. Droite : Effet de la hauteur sur la taille moyenne des pores.

La Fig. 7.15 présente les résultats. Concernant la distribution de taille de pore et malgré la présence de bruit, il apparaît clairement que la distribution se décale vers la droite selon la hauteur de l'échantillon synonyme d'agrandissement de la taille des pores. Ceci est confirmé par la courbe de la taille moyenne des pores en fonction de la hauteur de l'échantillon. Concrètement celle-ci varie de $5.9 \mu m$ à $9.3 \mu m$ entre $2 mm$ et $11 mm$. L'écart entre les deux tailles est d'un facteur 1.6 qui mis au carré donne environ 2.6. Or l'écart entre les perméabilités numériques et expérimentale pour la TMDAR est d'un facteur 2.7. Compte tenu des approximations faites dans le calcul des distribution de taille de pore dans cette partie il est probable que l'écart constaté provienne de cette différence de taille. La perméabilité expérimentale se faisant sur tout l'échantillon, c'est la plus petite taille des macropores qui dicte la valeur du coefficient de perméabilité les pores étant en forme d'entonnoir. Dans le

cas où la tomographie a été effectuée sur la partie haute de l'échantillon, ce fait explique la différence de résultats entre modélisation et expériences.

Type d'alumine	diamètre (mm)	Longueur (mm)	$K_{\Phi}(m^2)$
TMDAR	7.0	5.41	$2.52.10^{-11}$
TMDAR	7.0	5.13	$1.48.10^{-11}$
TMDAR	7.0	5.23	$1.55.10^{-11}$

Tab. 7.6 : Perméabilité de alumine TMDAR texturée à la glace mesurée expérimentalement pour une tranche de monolithe prise entre 5 et 10 mm.

Pour étayer cette hypothèse, des mesures additionnelles de perméabilité ont été effectuées sur une partie réduite de l'échantillon en éliminant une partie de la porosité la plus petite. Pour cela les échantillons ont été découpés pour ne garder que la partie comprise entre 5 et 10 mm (au lieu de 3 à 10 mm précédemment). Le Tab. 7.6 résume les résultats obtenus sur une série de trois échantillons. Malgré une disparité dans les valeurs, surtout au niveau du premier échantillon, on peut noter que celle ci se situe au dessus de celles obtenues précédemment (cf. Tab. 7.4). La taille des pores a bien un effet sur la perméabilité et la variation de leur taille joue bien un rôle non négligeable dans l'écart constaté entre perméabilité expérimentale et numérique.

L'écart au carré de taille de pore entre la section à 2mm et a 5mm est de $(5.9/7.46)^2 = 0.62$. L'écart de perméabilité entre les échantillons pris dans la tranche 3-10 mm et la tranche 5-11 mm est de $1.18/1.85 = 0.63$. La concordance de ces deux écarts confirme d'une part que la taille moyenne de pore est bien critique dans la détermination du coefficient de perméabilité et d'autre part que dans une forme de géométrie en entonnoir comme c'est le cas ici, la plus petite taille de pore dicte la valeur du coefficient de perméabilité.

Perméabilité dans un matériau homogène

La comparaison entre perméabilité numérique et expérimentale a aussi été effectuée sur un matériaux ayant une microstructure homogène commercialisé par Saint-Gobain (cf. Fig. Fig. 7.16) en utilisant le même protocole de calcul de la perméabilité numérique et expérimentale que précédemment.

Numérique	Expérimental
$1.57.10^{-10}$	$1.58.10^{-10}$

Tab. 7.7 : Comparaison entre perméabilité numérique et expérimentale d'un matériau homogène. La perméabilité est exprimée en m^2 .

Le Tab. Tab. 8.1 présente les résultats. La comparaison n'a été effectué ici que sur un

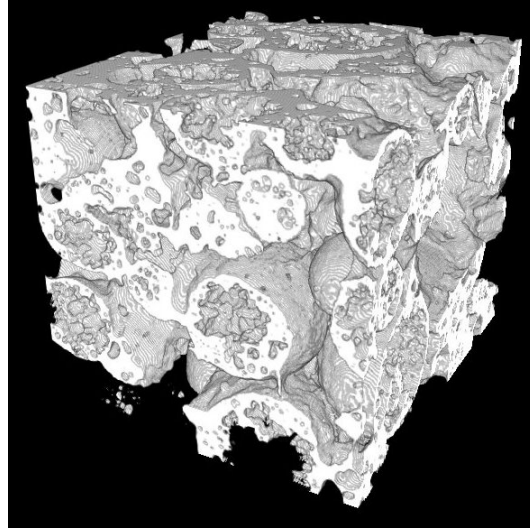


Fig. 7.16 : Représentation 3D de l'image de tomographie aux rayons X du matériau homogène employé pour la comparaison entre expérimental et numérique.

seul échantillon, il n'est donc pas possible comme précédemment de quantifier précisément les barres d'erreurs sur la valeur expérimentale et la valeur numérique. Des tests supplémentaires seraient nécessaires pour la quantifier toutefois on note un très bon accord entre expérimental et numérique. L'utilisation d'image de tomographie comme géométrie d'entrée au modèle de Lattice Boltzmann rend donc bien compte de la perméabilité du matériau considéré.

Conclusion

Au vu des résultats présentés dans cette section, il est possible de conclure que l'acquisition en tomographie des géométries suivie par la simulation Lattice Boltzmann rend compte efficacement de la perméabilité des matériaux. Cependant il convient de considérer les matériaux au cas par cas. En effet l'aspect local de l'acquisition d'image en tomographie nécessite d'étudier au préalable l'homogénéité du matériau en terme de taille de pore. Dans le cas où le matériau n'est pas homogène, la valeur calculée nécessitera d'être corrigée en fonction de sa distribution de taille de pore. Cette section a permis de confirmer que la taille moyenne de pore des matériaux joue un rôle prépondérant dans les propriétés du matériau en perméabilité. Pour diminuer les pertes de charge dans les matériaux à porosité orientée le paramètre à optimiser est la plus petite taille de pore présente. Les matériaux texturés à la glace ont ici été utilisés comme matériaux modèles et montrés leur capacité à mettre en relief des corrélations et limites dans le difficile exercice de comparaison des résultats entre expériences et simulations.

Dans la continuité de l'étude, après avoir comparé les valeurs de propriétés du fluide dans le matériau, on va s'attacher dans la partie suivante à comparer les propriétés de transport des espèces dans le fluide à l'intérieur du matériau.

7.7 Chromatographie

Cette section a pour objectif de comparer les propriétés de transport des espèces de nos matériaux mesurées expérimentalement et celles simulées numériquement. Cette comparaison se fait via le coefficient de dispersion des espèces. En simulation, afin de calculer ce coefficient de manière fiable, la géométrie utilisée provient, comme pour le calcul du coefficient de perméabilité, d'images de tomographies aux rayons X.

Afin de mesurer le coefficient de dispersion expérimentalement la chromatographie liquide de type HPLC (High Performance Liquid Chromatography) est employée. Le coefficient de dispersion est calculé à partir des courbes d'élution des espèces. La méthode appliquée pour le calcul est identique à celle employée dans la validation du modèle du Chap. 6. Le défi ici concerne l'utilisation de monolithes. Usuellement, la chromatographie est effectuée avec des empilement de grains dans une colonne. Les monolithes synthétisés par *ice templating* présentent la particularité d'être limité en terme de hauteur d'échantillon à un ou deux centimètres là où les colonnes utilisées usuellement en mesurent plus d'une dizaine. L'empilement de monolithes dans une cellule est possible mais bouche un certain nombre de pores du matériau. De plus les colonnes usuelles sont ont un diamètre aux alentours d'1/8 de pouce.

Afin de réaliser des tests de faisabilité, des cellules contenant plusieurs échantillons d'alumine P2 d'une part et d'alumine TMDAR d'autre part ont été conçues selon le protocole décrit dans la Sect. 7.6.2. Les tests ont été effectués au Laboratoire Madirel de l'université d'Aix-Marseille. Les résultats ne sont pas présentés ici car ne permettant pas le calcul du coefficient de dispersion. Le trop grand volume mort des embouts ne permet pas d'exploiter les courbes d'élution. Lors de la comparaison entre la cellule sans monolithes (le blanc) et la cellule en contenant le rapport signal sur bruit est trop faible. La mise en cellule doit encore être améliorée pour réduire les volumes morts notamment au niveau des embout assurant la connexion avec l'appareil de mesure. Des essais sont en cours pour pallier ce problème.

Chapitre 8

Pour aller plus loin

Indices et pièces à convictions pour continuer l’instruction du procès entre transport et adsorption

Ce chapitre présente les idées, études en cours, parfois agrémentées de résultats, qui pourraient servir pour la suite de ce travail de thèse. Il n’a pas vocation à être un chapitre de résultats à part entière car trop incomplet mais présente des pistes de recherche qui n’ont pas encore abouties. À mon sens, une investigation qu’elle soit, à l’état de concept, en cours d’étude ou même ne débouchant sur rien mérite d’être présentée pour stimuler de futures études, donner des idées ou amener de nouveaux éléments. Les deux premières parties sont liées aux problématiques de synthèse par ice-templating et la troisième partie concerne la prise en compte de la mésoporosité dans le modèle de Lattice Boltzmann.

8.1 Mise en forme d’échantillons longs par ice-templating

8.1.1 Introduction

Le procédé de texturation à la glace utilisé au cours de ce travail présente une limite en terme de taille d’échantillon. La longueur des échantillons bruit est limitée à un peu plus d’un centimètre à cause du ralentissement de propagation du front de glace. Pourtant, la synthèse d’échantillons plus long serait intéressante dans de nombreux cas. Dans le nôtre, elle permettrait de se rapprocher de la taille des colonnes utilisées usuellement en chromatographie et d’augmenter le rapport signal sur bruit.

8.1.2 Empilement de monolithes

La mise en cellule utilisée dans la Sect. 7.6.2 permet de s'adapter à toutes les formes et les tailles d'échantillons. Une solution simple consiste à confectionner une cellule contenant un empilement de monolithes. En optant pour cette méthode, plusieurs questions se posent. En effet, au niveau de la surface de contact entre deux monolithes, si ceux-ci ne sont pas parfaitement alignés, les pores pourraient se boucher et entraîner une baisse de la perméabilité.

Type d'alumine	diamètre (mm)	Longueur (mm)	Nombre de monolithes	$K_{\Phi}(m^2)$
P2	8.0	14.0	1	$1.04.10^{-11}$
P2	8.0	80.0	6	$3.62.10^{-12}$
P2	8.0	73.7	6	$4.46.10^{-12}$
P2	8.0	53.2	4	$3.74.10^{-12}$
TMDAR	7.0	8.0	1	$1.18.10^{-11}$
TMDAR	7.0	30.0	3	$1.06.10^{-11}$
TMDAR	7.0	30.0	3	$1.06.10^{-11}$
TMDAR	7.0	45.6	5	$9.10.10^{-12}$
TMDAR	7.0	56.6	6	$7.56.10^{-12}$

Tab. 8.1 : Perméabilité des aluminés TMDAR et P2 texturées à la glace mesurées expérimentalement pour une cellule contenant un empilement de monolithes.

Le Tab. 8.1 présente les résultats obtenus en perméabilité avec différents empilements de monolithes. Concernant l'alumine TMDAR on note un écart de perméabilité entre la cellule ayant un seul monolithe et celles en ayant plusieurs. Avec plusieurs monolithes la perméabilité diminue. L'écart est d'autant plus grand que la longueur de l'empilement et donc le nombre de monolithes augmente. Ce résultat étaye l'hypothèse d'une possible obstruction des pores aux interfaces entre monolithes. Concernant l'alumine P2 la perméabilité est également inférieure pour des empilements de monolithes et l'écart est aussi d'autant plus grand que le nombre de monolithes dans la cellule augmente. Le même comportement de diminution de la perméabilité dans un empilement de monolithes dans deux matériaux différents laisse à penser que l'obstruction des pores est probable ou tout au moins que l'origine de la diminution de perméabilité est la même dans les deux matériaux.

Le protocole d'empilement des monolithes employé ici ne permettant pas d'obtenir la même perméabilité il convient de trouver une autre solution pour l'allongement des cellules.

8.1.3 Contrôle de la congélation

Une deuxième option pour obtenir des cellules plus longues concerne directement la synthèse des monolithes. Pour cela, il est possible de chercher à allonger les monolithes. Lors

de la synthèse par *ice-templating* le gradient thermique régit la direction de propagation des cristaux de glace et la vitesse de congélation impose la taille des pores. La maîtrise précise de cette vitesse de congélation devrait nous permettre de contrôler la taille des pores et donc d'accéder à de plus grandes tailles d'échantillons.

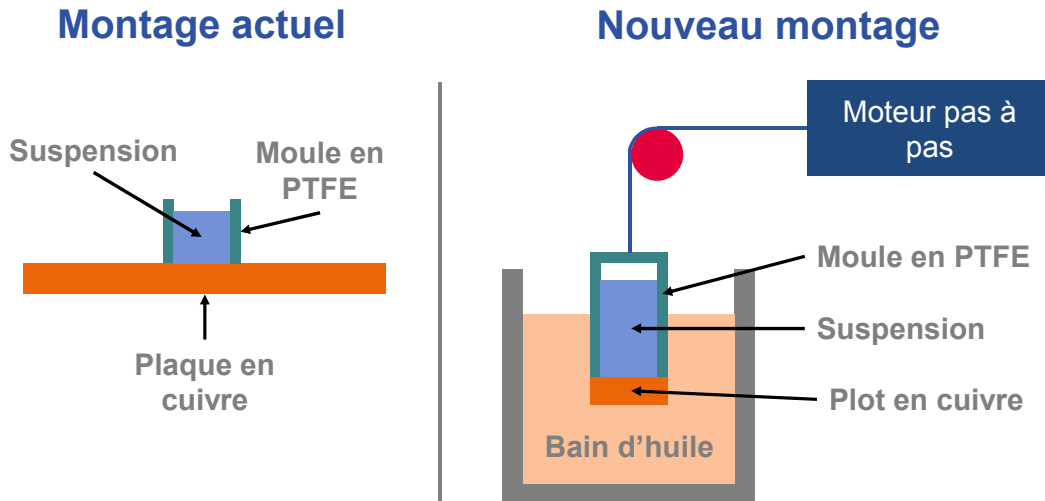


Fig. 8.1 : Montages expérimentaux utilisés pour la congélation des échantillons. Gauche : montage classique utilisé jusqu'à présent. Droite : nouveau montage de descente de l'échantillon dans un bain thermostaté.



Fig. 8.2 : Photo du moule en 4 parties utilisé pour la synthèse des échantillons longs.

Pour cela on utilise le montage décrit sur la Fig. 8.1. Jusqu'alors, les échantillons étaient congelés en versant la suspension dans un moule PTFE posé sur une plaque en cuivre refroidie en suivant une rampe de $-2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le moule en téflon était laissé à la température de la pièce et mesurait seulement 15 mm de haut. Dans le nouveau montage, un moule plus long (5 cm) est utilisé. Il comporte 4 parties (cf. Fig. 8.2) : un socle en bronze, deux demi-moules cylindriques en PTFE et un capuchon en PTFE. L'étanchéité entre les différentes parties du moule est assurée par de la graisse et les deux demi-moules centraux sont maintenus serrés par des colliers pour éviter l'écartement de ceux-ci lors de la congélation. Ce moule est descendu très lentement dans un bain d'huile thermostaté à l'aide d'un moteur pas à pas (Micos, polux drive type 1). Lors de la descente, l'immersion du moule dans le bain thermostaté va permettre une propagation du front de glace constante dans la hauteur de

la suspension et donc un meilleur contrôle de la taille des pores. L'enjeu consiste à trouver la bonne combinaison entre température et vitesse de descente pour obtenir des pores droits sur toute leur hauteur.

Un tel montage a déjà été utilisé pour la synthèse par texturation à la glace mais l'objectif ne résidait pas directement dans l'allongement des monolithes mais plutôt dans le contrôle de la taille des pores notamment pour accéder à des tailles de pore de plus en plus petites.[36, 195, 42]

Dans un premier temps, j'ai effectué une étude sur la suspension usuellement utilisée pour les échantillons macroporeux à base de poudre d'alumine TMDAR (cf. ??). Le protocole de préparation de la suspension est maintenu identique. La vitesse de descente du moule dans le bain a été fixée à $25 \mu\text{m/s}$. Plusieurs températures de bain ont été testées (-10°C , -20°C , -30°C , -40°C).

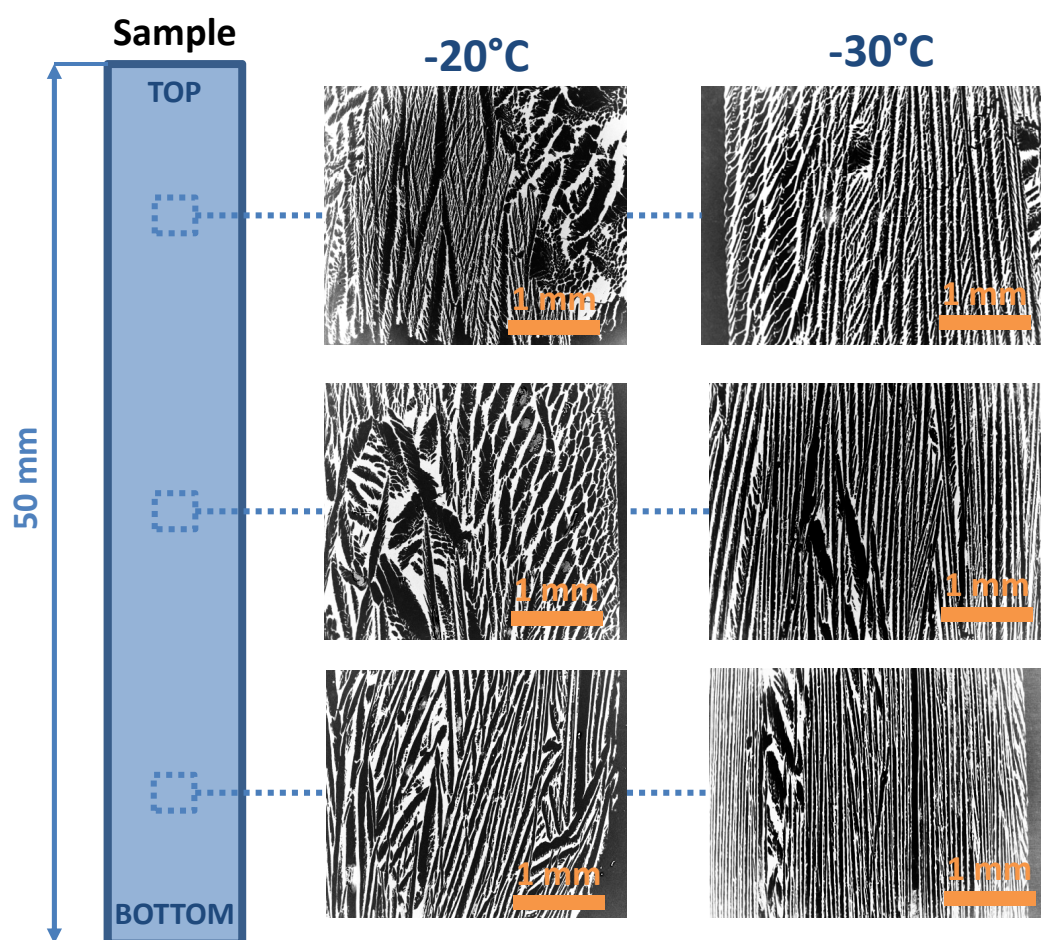


Fig. 8.3 : Évolution de la taille des pores dans les échantillons longs d'alumine TMDAR pour une vitesse de descente de $25 \mu\text{m/s}$ et des température de -20°C et -30°C .

La Fig. 8.3 présente l'évolution des pores dans la hauteur de l'échantillon pour une vitesse

de descente de $25\mu\text{m/s}$ et une température du bain de -20°C et -30°C . * Dans le monolithe congelé à -20°C , les pores présentent une orientation axiale uniquement au centre de l'échantillon. À la périphérie, les pores ont une orientation oblique caractéristique d'un gradient de température oblique par rapport à l'axe de l'échantillon. La descente trop rapide par rapport à la vitesse de congélation implique la présence d'une composante radiale non nulle du gradient thermique. Dans le monolithe congelé à -30°C , les pores présentent clairement une orientation dans l'axe du monolithe et ce sur toute la longueur de l'échantillon. On note simplement une légère croissance radiale dans le haut de l'échantillon. Pour éliminer cela, des tests complémentaires seront nécessaires pour optimiser au mieux le couple température de congélation/vitesse de descente. On peut également noter que la taille des pores est plus petite dans la partie basse de l'échantillon que dans sa partie haute. Le phénomène à l'origine de cette différence est le même que pour le montage classique. Le ralentissement de la propagation du front de congélation entraîne une différence dans la taille des pores.

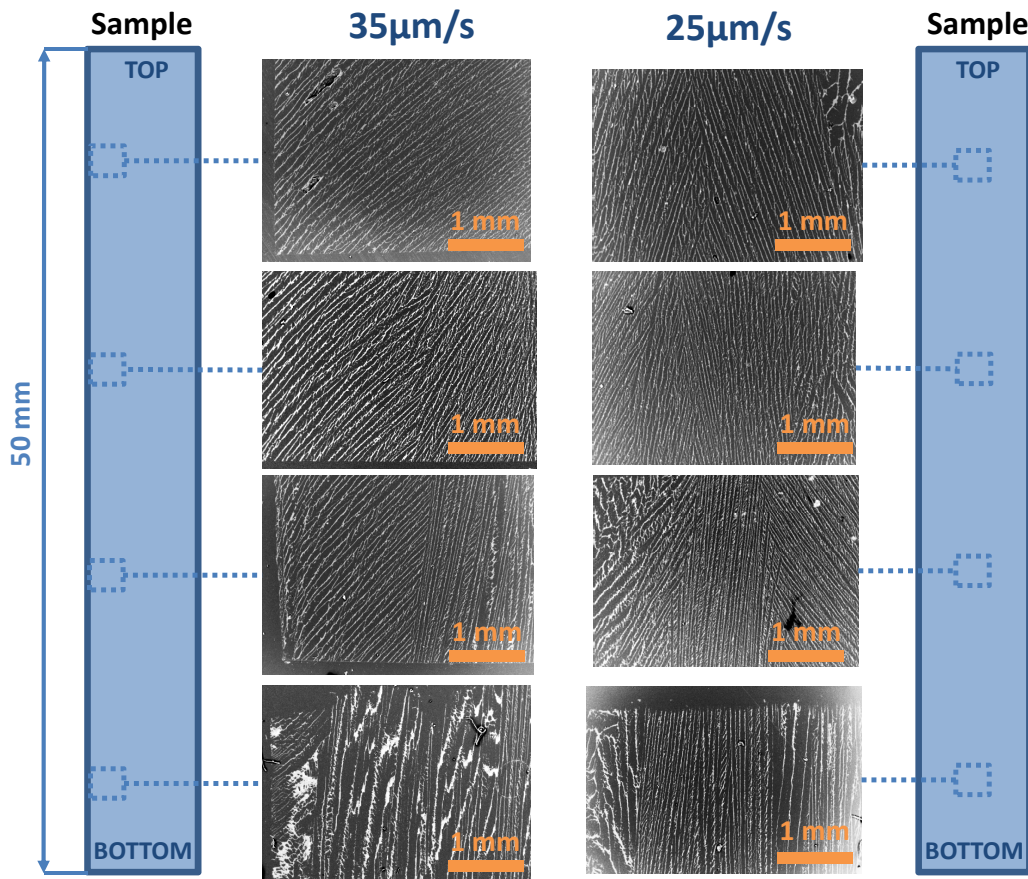


Fig. 8.4 : Évolution de la taille des pores dans les échantillons longs d'alumine P2 pour une température de bain de -30°C et des vitesses de descentes de $25\mu\text{m/s}$ et $35\mu\text{m/s}$.

Dans un deuxième temps l'étude à été effectuée sur le sol-gel usuellement utilisé pour les

*. Les pores des deux autres températures étant orientés dans une direction oblique par rapport à l'axe des échantillons, leur images ne sont pas présentés sur le schéma par soucis de place et de lisibilité. Pour les températures de -10°C et -40°C les pores ne sont pas orientés dans l'axe du monolithe sur toute sa longueur.

échantillons macro et mésoporeux à base de poudre d'alumine P2. Le protocole de préparation de la suspension est maintenu identique à celui de la Sect. 7.3. La température du bain a été fixée à -30°C . Plusieurs vitesses de descente ont été testées (25, 35, 45 $\mu\text{m/s}$). La Fig. 8.4 présente l'évolution de la porosité dans les échantillons congelés aux vitesses de 25 $\mu\text{m/s}$ et 35 $\mu\text{m/s}$.^{*} Les photos de l'échantillon congelé à 35 $\mu\text{m/s}$ sont prises horizontalement sur la partie gauche de la section et les photos de l'échantillon congelé à 25 $\mu\text{m/s}$ sont prise horizontalement au centre de la section. Pour l'échantillon à 35 $\mu\text{m/s}$, dans la partie basse au milieu de l'échantillon, les pores sont orientés axialement. Sur le bord gauche de cette partie basse on a une croissance oblique des pores caractéristique d'un gradient thermique légèrement radial. Cette croissance radiale s'accroît dans les parties hautes de l'échantillon jusqu'à devenir prédominante. Dans la partie haute les pores sont tous obliques. Le gradient thermique n'est ici pas vertical mais légèrement oblique, la vitesse de descente est trop rapide. Pour une vitesse de descente inférieure, 25 $\mu\text{m/s}$, les pores de la partie centrale inférieure de l'échantillon sont clairement orientés dans l'axe du monolithe. C'est encore le cas dans les deux parties supérieures avec une croissance oblique sur les bords. Dans la partie la plus haute la croissance est oblique sur tout l'échantillon. L'orientation des pores dans la partie supérieure possède toutefois un angle inférieur à celui de l'échantillon congelé à 35 $\mu\text{m/s}$ signe que la variation de vitesse de descente de l'échantillon dans le bain va dans le bon sens. Pour obtenir des pores droits sur tout l'échantillon des essais complémentaires avec des vitesses de descente moins rapide sont donc nécessaires.

8.1.4 Conclusion

Pour conclure, cette partie montre qu'il est possible d'augmenter la longueur des échantillons texturés à la glace grâce à la modification du système de congélation des échantillons. La principale limitation de ce système concerne sa capacité de production. En effet, là où il est possible de mettre un grand nombre de moules sur la plaque en cuivre et donc de générer une grande quantité d'échantillons, le système de descente actuel ne permet de produire qu'un échantillon à la fois. Pour palier cette limitation il serait souhaitable de concevoir un dispositif sur lequel pourrait être descendue une série de moules. Sa deuxième limitation se situe au niveau du démoulage. Le moule en PTFE possédant une rugosité due à l'outil de coupe utilisé lors de l'usinage, l'échantillon a tendance à adhérer au moule. Le démoulage est alors particulièrement délicat pour ne pas briser l'échantillon. Pour remédier à ce problème il serait souhaitable d'appliquer préalablement un revêtement hydrophobe sur les parois du moule.

^{*}. La vitesse de 45 $\mu\text{m/s}$ n'est pas représentée par soucis de place et de lisibilité, les pores n'étant pas orientés axialement.

8.2 Combinaison de porosités orientées par texturation à la glace

Cette section présente une nouvelle méthode de mise en forme des matériaux poreux basée sur la texturation à la glace. Elle permet d'obtenir deux orientations des pores dans un monolithe cylindrique en combinant porosité axiale au centre de l'échantillon et porosité radiale à sa périphérie (cf. Fig. 8.5 et Fig. 8.6). Cette méthode a été découverte par hasard à la suite de l'échec d'une synthèse et investiguée ensuite.

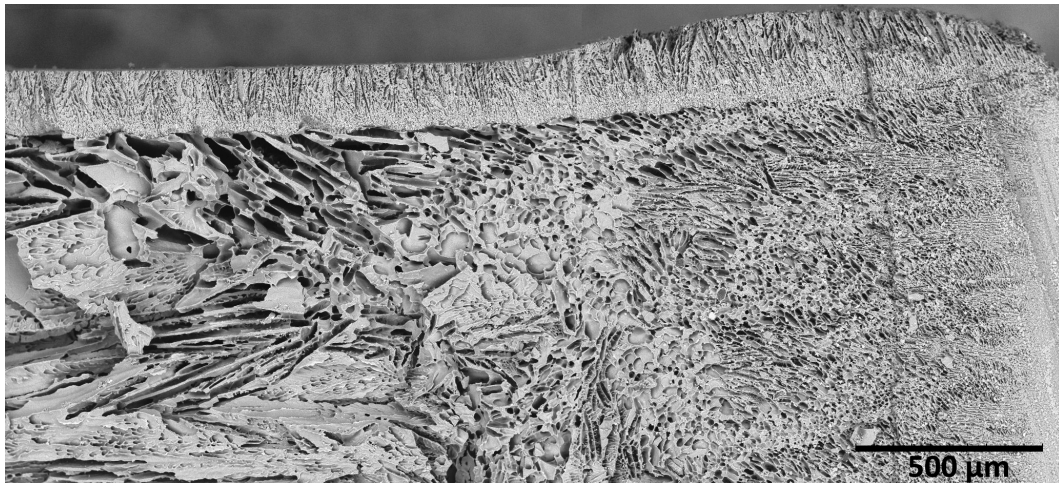


Fig. 8.5 : Image au microscope électronique à balayage de la couche à la périphérie de l'échantillon. La vue est prise en coupe longitudinale, le haut de l'échantillon se situe à gauche de l'image et le bas à droite de l'image. Cette photo est en fait l'assemblage de deux clichés sous forme de panorama. Un œil averti trouvera la ligne de jointure des deux images.

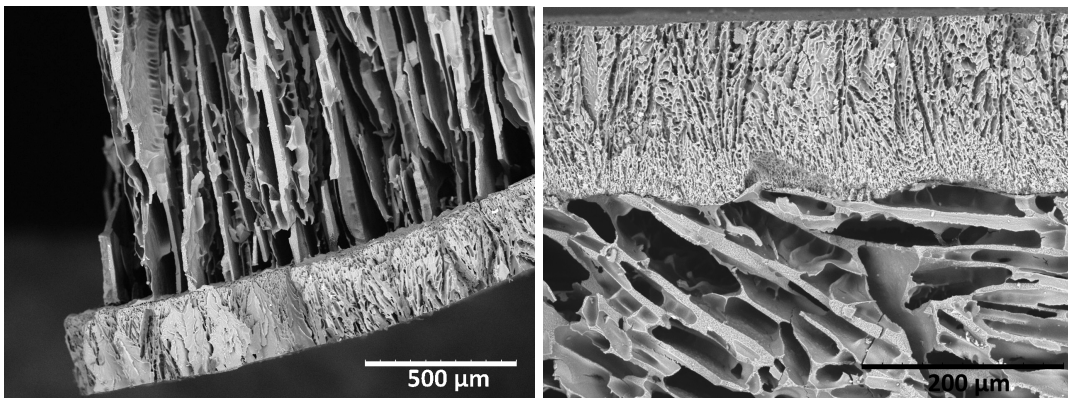


Fig. 8.6 : Images de la couche à la périphérie de l'échantillon. Gauche : coupe axiale. Droite : Zoom sur la coupe longitudinale de la Fig. 8.5.

Le procédé de congélation se décompose en deux parties. La première est une synthèse classique comme celles décrites dans les ?? et Sect. 7.3. La suspension est congelée dans un

moule en PTFE posé sur une plaque en cuivre refroidie linéairement. Une fois la congélation terminée le monolithe est démoulé. À cette étape de la mise en forme il possède des pores lamellaires rectilignes orientés axialement. Le monolithe congelé est ensuite plongé pendant quelques secondes dans une suspension à température ambiante. Au contact du monolithe la suspension va alors se congeler sur une fine épaisseur pour former une couche poreuse dont les pores sont orientés radialement. L'échantillon est ensuite lyophilisé puis fritté.

Les Fig. 8.5 et Fig. 8.6 présentent des vues en coupe au microscope électronique à balayage de la porosité obtenue. Sur la Fig. 8.5 on distingue clairement à droite de l'image la zone de transition du matériau où la porosité n'est pas encore ordonnée. En se déplaçant sur la gauche on remarque que la porosité devient organisée. En haut de l'image la couche de porosité radiale est observable. Celle-ci a une épaisseur d'environ 200 μm et la taille de ces pores est inférieure à celle de la porosité dans le reste du matériau. La Fig. 8.6 de droite présente un zoom de la couche de porosité radiale et de son interface avec la porosité axiale. La Fig. 8.6 de gauche présente une vue en coupe axiale de l'échantillon montrant la grande différence de taille de pore entre la porosité axiale et radiale.

Le procédé de mise en forme en deux étapes utilisé ici offre plusieurs possibilités pour moduler les deux types de porosités radiale et axiale. La première étape de synthèse classique permet de mettre en forme les pores orientés axialement avec une taille choisie, modulée par la vitesse de congélation. Au cours de la deuxième étape, plusieurs paramètres peuvent être ajustés. Tout d'abord l'épaisseur de la couche de porosité radiale est en lien direct avec le temps de plongée de l'échantillon dans la suspension à température ambiante. Un temps plus long augmentera l'épaisseur de la couche. De plus, la taille des pores de la couche radiale peut être ajustée en modifiant la température de l'échantillon avant de le plonger dans la suspension. Une température plus basse de l'échantillon donnera des pores plus petits. Enfin il est envisageable de réaliser une combinaison de matériaux en réalisant par exemple la porosité axiale en alumine et la porosité radiale en zircone. On peut même imaginer une superposition de couches de porosités radiales composées de différents matériaux. La seule limitation de la combinaison des matériaux se situe au niveau du frittage. Dans le cas où les coefficients de retraits sont trop différents le matériau pourrait se fissurer.

Les avantages de ce type de porosité ne sont pas encore exploités pour l'instant pourtant cette combinaison de direction de porosité pourrait trouver un intérêt pour certaines applications. Des investigations supplémentaires sont nécessaires pour comprendre ce procédé de mise en forme et évaluer la faisabilité en terme d'épaisseur de couche et de taille de pore de la porosité radiale. L'interface entre porosité radiale et axiale nécessiterait également d'être investiguée pour évaluer la force de cohésion et la perméabilité.

8.3 Prise en compte de la mésoporosité dans le modèle de Lattice Boltzmann

8.3.1 Introduction

Cette section traite de l'amélioration du modèle de Lattice Boltzmann avec adsorption. Dans ce modèle la capacité de calcul des machines actuelles nous limite en terme de taille de maillage à quelques millions de noeuds. Avec cette taille de maillage il est impossible de simuler directement un matériau hiérarchique comme par exemple un matériau possédant des macropores et des mésopores. L'intérêt porté aux matériaux poreux hiérarchiques étant en pleine expansion, et les interactions à l'intérieur de ceux-ci encore peu connues, pouvoir simuler le couplage entre transport et adsorption dans ceux-ci représente un enjeu important.

En suivant une approche *bottom-up* un modèle de hiérarchisation a fait son apparition récemment.[122] Ce modèle sur réseau se base sur des simulations de dynamique moléculaire et de Monte Carlo. Il a notamment été utilisé pour simuler le transport et l'adsorption des gaz de schistes.

Pour le modèle de Lattice Boltzmann une approche *top-down* est nécessaire. La microporosité n'étant pas modélisable explicitement son effet peut être pris en compte implicitement. On trouve quelques études sur ce type de modèles appelés Gray Lattice Boltzmann (GLB). Ces modèles sont apparus pour la première fois en 1994 avec les travaux de Y. Gao et M. M. Sharma[196]. Ceux-ci ont greffé une description implicite sur un modèle LGCA. Certains noeuds du maillage, à l'interface solide/liquide, possèdent alors un terme de perméabilité impactant les moments du fluide et traduisant l'effet de petites cavités sur le flux de fluide. Toutefois ce modèle, comme tous les LGCA, souffre de bruit numérique. Quelques années plus tard, en 1998, O. Dardis et L. McCloskey[197] implémentèrent le même principe sur un modèle Lattice Boltzmann permettant ainsi de s'affranchir des problèmes de bruit numérique et présentèrent une étude numérique permettant de relier leur modèle aux équations de Navier-Stokes via l'introduction d'un terme d'amortissement. Plus récemment, en 2004, D. T. Thorne et M. C. Sukop[198], ont utilisé un modèle de Lattice Boltzmann de ce type alliant une description multicomposant. On peut aussi citer un autre modèle de Lattice Boltzmann à description implicite, celui de S. D. C. Walsh *et al.* [199] qui simule en certains points interfaciaux du maillage, une inversion partielle de la vitesse du fluide couplée à un amortissement des collisions. Ceci permet de modéliser l'influence de la perméabilité du solide due aux plus petits pores non représentés par le maillage. De plus le modèle qu'ils introduisent permet de conserver la masse du système sous flux au cours du temps. L'algorithme introduit dans ce modèle revient en fait à modifier les conditions de non glissement à l'interface solide/liquide en introduisant une longueur de glissement.

8.3.2 Modifications du modèle : glissement à l'interface solide/liquide

L'article de revue écrit par Ladd et Verberg[150], sur lequel notre modèle est basé propose une implémentation du glissement à l'interface. Il introduit un terme dans l'étape de *bounce-back* du modèle :

$$f_i(\mathbf{r} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i^*(\mathbf{r} + \mathbf{c}_i \Delta t, t) + \frac{2w_i \rho \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{c}_i}{c_s^2}, \quad (8.1)$$

$$f_{i'}(\mathbf{r} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_{i'}^*(\mathbf{r} + \mathbf{c}_i \Delta t, t) - \frac{2w_i \rho \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{c}_i}{c_s^2}, \quad (8.2)$$

où $\mathbf{k}_s$ est la longueur de glissement, w_i les poids des vitesses du modèle de vitesse, ρ la densité, c_s la vitesse du son dans le fluide et c_i les vitesses.

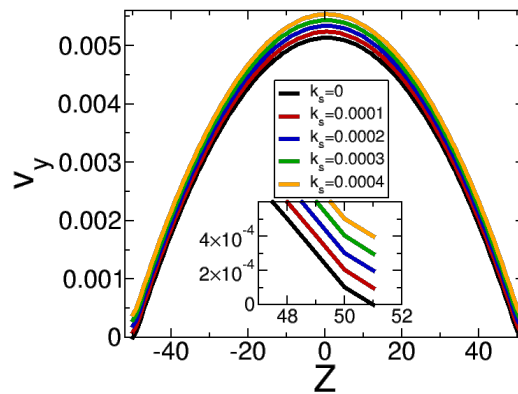


Fig. 8.7 : Influence du glissement à l'interface sur le profil de vitesse du fluide dans un pore plan.

La Fig. 8.7 montre l'effet du glissement à l'interface solide/liquide sur le profil de vitesse dans un pore plan avec $L = 100$, $Ext = 6.85 \cdot 10^{-7}$ et $k_s = 0, 10^{-4}, 2 \cdot 10^{-4}, 2 \cdot 10^{-4}, 2 \cdot 10^{-4}$. L'implémentation de cette vitesse de glissement entraîne effectivement un glissement de la valeur de k_s . La vitesse du fluide augmente avec la vitesse de glissement.

Grâce à cette amélioration du code, on peut désormais simuler l'effet des mésopores sur le fluide. Cependant quel que soit le modèle de Gray Lattice Boltzmann considéré aucun ne prend en compte le transport des espèces, c'est-à-dire la convection et la diffusion des traceurs dans les mésopores.

8.3.3 Modifications du modèle : Diffusion dans les mésopores du matériau

Considérons maintenant les espèces en solution : les traceurs. Dans l'hypothèse où les parties solides du matériau possèdent des mésopores, ceux-ci doivent pouvoir diffuser à l'intérieur

de ceux-ci. Cela revient à considérer les noeuds solides du maillage comme des mésopores (cf. Fig. 8.8)

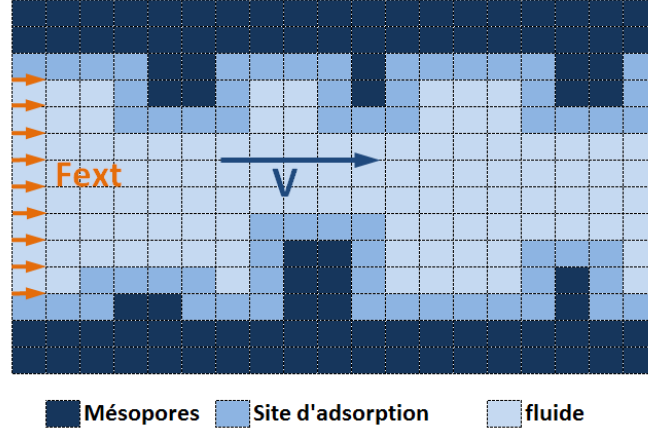


Fig. 8.8 : Modèle de Lattice Boltzmann hiérarchique.

Afin de prendre en compte la diffusion des traceurs dans les mésopores du matériaux, l'Eq. 2.45 doit être propagée dans les parties solides de la géométrie en remplaçant le coefficient de diffusion des espèces dans le fluide D_b par le coefficient de diffusion des espèces dans les mésopores D_m . On a donc dans le fluide :

$$p_i(\mathbf{r}) = \frac{f_i(\mathbf{r}, t)}{\rho(\mathbf{r}, t)} + w_i \left(\frac{2D_b}{c_s^2 \Delta t} - 1 \right), \quad (8.3)$$

et

$$p_i(\mathbf{r}) = w_i \left(\frac{2D_m}{c_s^2 \Delta t} - 1 \right), \quad (8.4)$$

dans la mésoporosité.

8.3.4 Modifications du modèle : Adsorption dans les mésopores du matériau

Sur les noeuds solides du maillage, où la mésoporosité est présente, il est désormais nécessaire de prendre en compte l'adsorption et donc de propager sur ces sites la densité adsorbée D_{ads} , la densité libre D_{free} , la quantité propagée P et la quantité propagée adsorbée P_{ads} . Sur les noeuds fluides et les sites d'adsorption classiques c'est à dire les noeuds fluides ayant au moins un voisin solide, les équations restent les mêmes :

$$\begin{aligned}
 D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= \left[1 - \frac{D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t)}{D_{\text{max}}} \right] D_{\text{free}}(\mathbf{r}, t) p_a + D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t) (1 - p_d) \\
 D_{\text{free}}(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= D_{\text{free}}(\mathbf{r}, t) \left[1 - p_a + p_a \frac{D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t)}{D_{\text{max}}} \right] + D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t) p_d,
 \end{aligned} \tag{8.5}$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P}_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= \left[1 - \frac{D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t)}{D_{\text{max}}} \right] \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) p_a + \mathbf{P}_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t) (1 - p_d) \\
 \mathbf{P}(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \left[1 - p_a + p_a \frac{D_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t)}{D_{\text{max}}} \right] + \mathbf{P}_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t) p_d,
 \end{aligned} \tag{8.6}$$

avec p_a , la probabilité de s'adsorber sur les sites classiques, p_d la probabilité de désorber des sites classiques, D_{max} la capacité des sites d'adsorption classiques et $\mathbf{r}$ l'ensemble des positions des nœuds fluides. Pour la propagation dans la mésoporosité, on utilise les mêmes équations, en définissant d'autres constantes d'adsorption propres à la mésoporosité :

$$\begin{aligned}
 D_{\text{ads}}(\mathbf{r}^*, t + \Delta t) &= \left[1 - \frac{D_{\text{ads}}(\mathbf{r}^*, t)}{D_{\text{max}}^*} \right] D_{\text{free}}(\mathbf{r}^*, t) p_a^* + D_{\text{ads}}(\mathbf{r}^*, t) (1 - p_d^*) \\
 D_{\text{free}}(\mathbf{r}^*, t + \Delta t) &= D_{\text{free}}(\mathbf{r}^*, t) \left[1 - p_a^* + p_a^* \frac{D_{\text{ads}}(\mathbf{r}^*, t)}{D_{\text{max}}^*} \right] + D_{\text{ads}}(\mathbf{r}^*, t) p_d^*,
 \end{aligned} \tag{8.7}$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P}_{\text{ads}}(\mathbf{r}^*, t + \Delta t) &= \left[1 - \frac{D_{\text{ads}}(\mathbf{r}^*, t)}{D_{\text{max}}^*} \right] \mathbf{P}(\mathbf{r}^*, t) p_a^* + \mathbf{P}_{\text{ads}}(\mathbf{r}^*, t) (1 - p_d^*) \\
 \mathbf{P}(\mathbf{r}^*, t + \Delta t) &= \mathbf{P}(\mathbf{r}^*, t) \left[1 - p_a^* + p_a^* \frac{D_{\text{ads}}(\mathbf{r}^*, t)}{D_{\text{max}}^*} \right] + \mathbf{P}_{\text{ads}}(\mathbf{r}^*, t) p_d^*.
 \end{aligned} \tag{8.8}$$

avec p_a^* , la probabilité de s'adsorber sur les sites mésoporeux, p_d^* la probabilité de désorber des sites mésoporeux, D_{max}^* la capacité des sites d'adsorption mésoporeux et $\mathbf{r}^*$ l'ensemble des positions des nœuds mésoporeux, c'est-à-dire des nœuds solides.

8.3.5 Conclusion

J'ai présenté ici un modèle de Lattice Boltzmann étendu aux matériaux hiérarchiques. Celui-ci s'applique au cas des espèces en solution aqueuse. Ce modèle permet efficacement de simuler l'effet des mésopores sur le fluide par l'ajout d'une vitesse de glissement. Ce paramètre, et ces équations, ont été implémenté dans le code et son fonctionnement a été testé dans le cas d'un pore plan. Ce modèle permet également de considérer la diffusion des espèces dans les mésopores via la propagation des équations dans les mésopores à l'aide du coefficient de

diffusion dans les mésopores D_m . Enfin, la dernière partie introduit trois nouvelles constantes d'adsorption caractéristiques de l'adsorption dans les mésopores. La prise en compte de la diffusion et de l'adsorption dans les mésopores n'a pas encore pu être implémentée et testée mais elle constitue une piste certaine pour la suite de l'étude de l'interdépendance entre porosité, adsorption et transport dans les matériaux poreux hiérarchiques.

Conclusion générale

Afin d'apporter un éclairage sur l'interdépendance existant entre la géométrie, le transport et l'adsorption dans les matériaux poreux hiérarchiques, j'ai utilisé au cours de cette thèse une approche combinant la modélisation numérique et les expériences. Pour cela plusieurs méthodes de génération des géométries sur réseau ont été développées notamment pour générer des modèles de géométries de type nid d'abeille, opale inverse ou encore décomposition spinodale. Une méthode de génération et de quantification de rugosité a également été créée. En lien avec l'expérience, une méthode fiable permettant d'utiliser des images de tomographie comme géométrie pour les simulations a été développée. Le modèle de Lattice Boltzmann utilisé pour les simulations a été amélioré notamment avec la prise en compte de la saturation des sites d'adsorption et du glissement à l'interface solide/liquide.

Les résultats obtenus en simulation, via l'étude d'une géométrie simple, le pore en créneaux, m'ont permis de mettre en évidence l'influence du flux de fluide sur la densité adsorbée. J'ai notamment pu observer une hétérogénéité entre la partie en aval et la partie en amont de la géométrie poreuse. À forte concentration, la saturation des sites d'adsorption les plus favorables conduit alors à une diminution de la quantité totale adsorbée. Ce travail a également permis d'étudier l'effet de l'adsorption sur la dispersion des traceurs avec un maximum de dispersion observé pour les fractions adsorbées autour de 50%. Par la suite, l'effet d'une rugosité générée aléatoirement à la surface d'un pore plan m'a permis de mettre en évidence le bénéfice d'une rugosité de surface contrôlée. Celle-ci permet d'obtenir l'équivalent d'un glissement à l'interface solide/liquide et donc une réduction des pertes de charge. Cet ajout permet également d'augmenter la surface spécifique du matériau et donc sa capacité d'adsorption. La comparaison de trois géométries différentes, le nid d'abeille, l'opale inverse et la décomposition spinodale a montré le réel intérêt, pour la même capacité d'adsorption, d'utiliser des pores droits orientés dans le sens du flux. En effet, ceux-ci permettent de réduire les pertes de charges dans le matériau. J'ai également pu montrer qu'à adsorption constante la perméabilité était directement dépendante de la taille de pore. Enfin, la modification du modèle, plus précisément de la propagation des moments, que j'ai été amené à implémenter, permet désormais de simuler la cinétique des traceurs hors état stationnaire et de montrer que le flux de fluide pouvait avoir une influence sur l'accessibilité de la mésoporosité.

Par la suite, je me suis intéressé à la comparaison quantitative entre les résultats du modèle de Lattice Boltzmann et les résultats expérimentaux obtenus dans la deuxième partie de

cette thèse. L'utilisation d'images de tomographie aux rayons X comme géométries d'entrée pour les simulations a permis de réaliser des simulations dans des géométries réelles et de les comparer aux modèles. En parallèle, la synthèse de monolithes, leur mise en cellule et leur test en perméabilité m'a permis d'une part de montrer la fiabilité du modèle pour reproduire la perméabilité des matériaux poreux mais également la possibilité qu'offre la combinaison entre images de tomographie et la simulation numérique basée sur le modèle de Lattice Boltzmann pour la caractérisation des matériaux poreux. En effet, à partir d'une seule acquisition (la tomographie), et d'une simulation, il est possible d'obtenir des informations sur la porosité, la distribution de taille de pore, la surface spécifique, la capacité d'adsorption, la densité adsorbée, la perméabilité, le coefficient de diffusion et le coefficient de dispersion. Pour obtenir les mêmes informations, expérimentalement, une grande quantité de techniques différentes est nécessaire. L'utilisation de cette méthodologie permettra donc de gagner un temps précieux dans l'analyse de l'efficacité des matériaux poreux. Il ne fait aucun doute que les caractérisations expérimentales seront toujours nécessaires dans le processus de design d'un matériau mais l'utilisation complémentaire de ce type de simulation représente un outil puissant pour l'exploration de nouvelles formes de porosités pour tester leur efficacité au préalable de leur synthèse.

Un certain nombre de perspectives sont ouvertes pour la suite de ce travail. Tout d'abord, d'un point de vue fondamental, plusieurs pistes sont à explorer. La première concerne l'hétérogénéité dans la densité adsorbée engendrée par le flux. Il serait intéressant, à mon sens, de réaliser un protocole expérimental pour observer cet effet expérimentalement et ainsi prouver son existence. Il serait également intéressant de poursuivre l'étude sur l'effet de la rugosité aléatoire dans des géométries plus complexes afin de voir si les phénomènes de glissement partiels sont également présents. La comparaison des géométries est à poursuivre en explorant d'autres géométries que celles étudiées dans cette thèse mais aussi en prenant en compte la mésoporosité et analyser ses conséquences sur les résultats présentés dans ce travail. Par la suite, plusieurs pistes sont envisageables pour la complexification du modèle notamment au niveau de l'adsorption. Il serait intéressant de modifier la définition des coefficients d'adsorption et de désorption en les modulant selon une distribution pour simuler la présence de défauts au niveau de la surface du matériau (sites inactifs ou pollués). Une autre piste concerne la simulation de deux populations de traceurs dans le fluide pour simuler la compétition entre deux espèces au sein du matériau poreux. Une autre possibilité, nécessitant un travail plus en profondeur, car touchant à la définition même de la propagation des moments avec adsorption serait de modifier le modèle pour pondérer la capacités des sites d'adsorption par leur valeur exacte de surface spécifique équivalente et simuler ainsi une adsorption avec une valeur de surface spécifique globale non tronquée. Enfin, l'amélioration la plus importante, et à mon sens, la plus intéressante, concerne l'élaboration d'un modèle permettant la prise en compte de la mésoporosité dans le modèle de Lattice Boltzmann. C'est pour cette raison que j'ai présenté dans le dernier chapitre une proposition de modifications à apporter au modèle pour y parvenir. En terme d'utilisation industrielle, ce modèle peut servir dans plusieurs domaines comme la filtration, l'adsorption ou encore la catalyse pour l'optimisation des géométries par l'étude en amont des matériaux et de l'analyse de leur performance.

Sur la partie concernant confrontation du modèle avec les données expérimentales il sera intéressant de comparer le coefficient de dispersion obtenu en simulation avec celui obtenu expérimentalement. Au cours de cette thèse j'ai tenté de réaliser cette comparaison en réalisant des caractérisation des échantillons par HPLC mais le trop grand volume mort présent dans les cellules réalisées n'a pas permis d'obtenir de résultats exploitables. Une réduction des volumes morts permettra certainement d'obtenir des résultats exploitables, d'effectuer cette comparaison et, je l'espère, de montrer l'efficacité du modèle pour reproduire la dispersion des espèces dans le fluide.

Du point de vue de la synthèse des matériaux, j'ai d'ores et déjà présenté, dans le dernier chapitre, deux pistes pour l'amélioration et la synthèse de nouveaux matériaux : l'allongement des monolithes et la combinaison de porosité axiale et radiale. Les matériaux synthétisés par cette méthode présentent un réel intérêt pour l'optimisation du transport et de l'adsorption. Concernant la synthèse des monolithes macro/mésoporeux, les principales améliorations à apporter concerne leur tenue mécanique. En effet, si j'ai pu, au cours de cette thèse, les utiliser au cours des tests en laboratoire, leur tenue mécanique reste à améliorer pour rendre ces matériaux plus résistants en vue d'applications d'industrielles. Enfin, la méthodologie développée au cours de cette thèse permettra d'explorer les diverses possibilités pour l'optimisation des matériaux poreux et de donner des pistes pour la synthèse de nouveaux matériaux.

Annexes et références

Annexes

8.4 Démonstration de l'équation de la fraction adsorbée

Cette annexe présente la démonstration théorique de l'équation de la fraction adsorbée utilisée dans notre modèle de Lattice Boltzmann. En reprenant les équations de l'adsorption du schéma présenté dans la partie méthode :

$$\begin{aligned} D_{\text{ads}}(\mathbf{x}, t + \Delta t) &= D_{\text{free}}(\mathbf{x}, t)p_a + D_{\text{ads}}(\mathbf{x}, t)(1 - p_d) \\ D_{\text{free}}(\mathbf{x}, t + \Delta t) &= D_{\text{free}}(\mathbf{x}, t)(1 - p_a) + D_{\text{ads}}(\mathbf{x}, t)p_d, \end{aligned} \quad (8.9)$$

et en posant :

$$n_{\text{free}}(t) = \sum_{\mathbf{x}} D_{\text{free}}(\mathbf{x}, t) \quad \text{et} \quad n_{\text{ads}}(t) = \sum_{\mathbf{x}} D_{\text{ads}}(\mathbf{x}, t), \quad (8.10)$$

on obtient :

$$n_f(t + \Delta t) = n_f(t) - \frac{p_a N_{\text{ads}}}{N_f} n_f(t) + p_d n_{\text{ads}}(t) \quad (8.11)$$

$$n_{\text{ads}}(t + \Delta t) = n_{\text{ads}}(t) + \frac{p_a N_{\text{ads}}}{N_f} n_f(t) - p_d n_{\text{ads}}(t) \quad (8.12)$$

, la quantité totale de traceurs n_{tot} correspond à la somme de n_{free} et n_{ads} et la fraction adsorbée est définie par :

$$F_a(t) = \frac{n_{\text{ads}}(t)}{n_{\text{tot}}} \quad (8.13)$$

Considérant l'Eq. 8.13 et l'Eq. 8.11 on peut écrire :

$$F_a(t + \Delta t) = \frac{n_{ads}(t)}{n_{tot}} - \frac{K_a N_{ads}}{N_f} \frac{n_f(t)}{n_{tot}} + K_d \frac{n_{ads}(t)}{n_{tot}} \quad (8.14)$$

autrement écrit :

$$F_a(t + \Delta t) = \frac{n_{ads}(t)}{n_{tot}} - \frac{K_a N_{ads}}{N_f} - \frac{K_a N_{ads}}{N_f} \frac{n_{ads}(t)}{n_{tot}} + K_d \frac{n_{ads}(t)}{n_{tot}} \quad (8.15)$$

La fraction de particules adsorbées est définie comme le rapport de la quantité de traceurs adsorbés sur la quantité totale de traceurs :

$$F_a(t + \Delta t) = \left(1 - \frac{K_a N_{ads}}{N_f} + K_d\right) F_a(t) - \frac{K_a N_{ads}}{N_f} \quad (8.16)$$

Si l'on se place à l'équilibre thermodynamique alors $F_a(t + \Delta t) = F_a(t)$ et on peut écrire que :

$$F_a(t) = \left(1 - \frac{K_a N_{ads}}{N_f} + K_d\right) F_a(t) - \frac{K_a N_{ads}}{N_f} \quad (8.17)$$

En réarrangeant on obtient :

$$F_a = \left(1 + \frac{K_d N_f}{N_{ads} K_a}\right)^{-1} \quad (8.18)$$

8.5 Porosimétrie mercure

La porosimétrie mercure permet d'obtenir des informations sur la quantité et la taille des pores des matériaux dans une gamme allant de 6 nm jusqu'à 400 nm. Cette méthode est basée sur l'intrusion par pression du mercure à l'intérieur du matériau. Dans un premier temps le matériau est placé au dégazage pour éliminer les résidus de liquide. D'un point de vue pratique l'échantillon est placé dans une cellule appelé pénétromètre choisie en fonction de la taille de l'échantillon. Il est en suite mis en contact avec le mercure. Ce liquide étant non mouillant avec la plupart des matériaux, la pression exercée sur la cellule pour faire rentrer le mercure dans le matériau est directement proportionnelle à la taille de l'ouverture des pores rencontrés. Le changement relatif de volume de mercure dans la cellule est mesuré et tracé en fonction de la pression. La taille des pores est ensuite calculée suivant l'équation de Washburn :

$$r = -\frac{-2\sigma\cos\theta}{P} \quad (8.19)$$

où r correspond au rayon des pores du matériau, P à la pression appliquée, σ à la tension de surface et θ à l'angle de contact entre le matériau et le mercure.

Les limitations de cette méthode concernent principalement le fait qu'elle rend compte de la taille de l'ouverture des pores et non de la taille des pores rendant la comparaison avec d'autres méthodes difficile. En effet, par cette technique un pore sphérique ayant une petite ouverture sur le reste du réseau poreux ne sera mesuré que par la taille de son ouverture et non par la taille de sa cavité.

8.6 Matériaux pour la décontamination de l'eau polluée au métaux lourds

Les deux tableau présentés dans cette section résume une recherche bibliographique sur les matériaux poreux de décontamination de l'eau notamment polluée aux ions Fluor et aux métaux lourds. Cette liste n'a pas vocation à être exhaustive mais résume le travail bibliographique que j'ai effectué sur les matériaux de décontamination de l'eau.

Matériau	Espèce	Capacité d'adsorption	Surface spécifique	Concentration	Temps de contact	Type d'adsorption	outils de mesure	Remarques	référence
Hydroxiapatite		1,57E-6 mg/g							
Fluorspar	isotope	0,473E-6 mg/g							
Quartz activé par des ions métalliques	18 du fluor	0,315E-6 mg/g							
		0,236E-6 mg/g							
Quartz	calcite	0,0315E-6 mg/g							
Goethite	Cu(II)	100% removal	50 m ² /g						
Hematite	Cu(II)	84,46 mg/g	24 m ² /g			Langmuir		ph = 5,2	
	Pb(II)		600 m ² /g						
	Cr(VI)	19,2 mg/g	178 m ² /g			Freundlich		ph = 2 - 3	
Hydrous amorphous Fe oxides	Cu(II)	26,8 mg/g	198 m ² /g			Langmuir		ph = 6,5	
	Ni(II)	23,6 mg/g	198 m ² /g			Langmuir		ph = 8,5	
Hydrous manganese dioxide	Pb(II)		359 m ² /g						
	Zn(II)	15,3 mg/g							
TiO2	Cd(II)	7,9 mg/g	200 m ² /g			Langmuir			
	Pb(II)	176 mg/g	240 m ² /g						
Gamma alumina	Ni(II)								
ZnO	Pb(II)	6,7 mg/g							
	Cr(VI)	15,4 mg/g	72 m ² /g			Langmuir			
CeO2	Pb(II)								
Alumina	As(III)	61,3 mg/g	483 m ² /g			Langmuir			
	fluor	8,4 mg/g		5 - 15 mg/L				ph = 3,6 - 11,6	
Acidic alumina	fluor	88 mg/g		15 - 100 mg/L				ph = 5 - 6	
Activated alumina	fluor	2 mg/g		2,5 - 14 mg/L				ph = 7	
Activated alumina (Grade OA-25)	fluor								
Metallurgical grade alumina	fluor	13 mg/g		-				ph = 5-6	
THA	fluor	24 mg/g		5 - 30 mg/L				ph = 7	
UHA	fluor	7 mg/g		5 - 30 mg/L				ph = 7	
La(III) impregnated on alumina	fluor	48 mg/g		276 - 300 mg/L				ph = 5,7 - 8	
Alum-impregnated alumina	fluor	40,7 mg/g		1 - 35 mg/L				ph = 6,5	
Coopert oxide coated alumina	fluor	7,8 mg/g		10 - 15 mg/L				-	
Magnesia amended activated alumina	fluor	10,1 mg/g		5 - 150 mg/L				ph = 6,5 - 7	
Calcium oxide-modified alumina	fluor	101 mg/g		1 - 1000 mg/g				ph = 5,5	
Activated alumina (α-Al2O3)	fluor	16,34 mg/g		15 - 100 mg/L	16 - 24 h	Langmuir and Freundlich		ph = 5-6, T° = 30°C	
Activated alumina (grade OA-25)	fluor	1450 mg/g		2,5 - 14 mg/L				ph = 7	
Chitosan coated silica	fluor	44,4 mg/g		10 - 20 mg/L	180 min			ph = 4, room temperature	
Chitosan based mesoporous alumina	fluor	8,264 mg/g		5 mg/L	24 h	Langmuir		T° = 30 °C	

Matériau	Espèce	Capacité d'adsorption	Surface spécifique	Concentration	Temps de contact	Type d'adsorption	outils de mesure	Remarques	référence
MTZ SBA 15	Hg(II)	220,66 mg/g	507 m ² /g					Silices mésoporeuses fonctionnalisées	Pérez-Quintanilla, Damián, et al. "2-Mercaptothiazoline modified mesoporous silica for mercury removal from aqueous media." Journal of hazardous materials 134.1 (2006): 245-256.
MTZ MCM 41	Hg(II)	142,42 mg/g	804 m ² /g						
Activated alumina	As(III)	0,18 mg/g		20 - 200 g/L	5 h			pH = 7,6 T° = 25°C	
Alumina	As(III)	7,64 mg/g		0,1 - 0,8 mmol/L				pH = 6,62 - 6,74 T° = 25°C	Yadanaparthi, Sai Krishna Reddy, David Graybill, and Ray von Wandruszka. "Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters." Journal of Hazardous Materials 171.1 (2009): 1-15.
Activated alumina	As(V)	11,02 mg/g		20 - 100 mg/L	5 h			pH = 4 T° = 32°C	
Alumina	As(V)	36,64 mg/g		0,1 - 0,8 mmol/L				pH = 7,15 - 7,2 T° = 25°C	
Mesoporous silica	As(V)	8,99 mg/g						pH = 6,5 T° = 25°C	
Mesoporous silica	Cd	1 mmol/g		0,133 - 1,33 mmol/L				pH = 6 T° = 25°C	
MCM 41	Cd				30 min				
Cu-EDA_Si (calcined mesoporous silica)	As(V)	140 mg/g		1 - 100 mg/L					Mohan, Dinesh, and Charles U. Pittman. "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review." Journal of hazardous materials 142.1 (2007): 1-53.
Activated alumina	fluor	92,50%	250 m ² /g			Langmuir		L'étude regarde l'influence du pH entre autres	Ghorai, Subhashini, and K. K. Pant. "Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed." Chemical Engineering Journal 98.1 (2004): 165-173.
Mesoporous alumina	As(V)	108,7 mg/g	307 m ² /g	300 mg/L		Langmuir			Kim, Younghun, et al. "Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method." Environmental science & technology 38.3 (2004): 924-931.

8.7 Mesure de la taille des pores de l'alumine TMDAR et de l'alumine P2

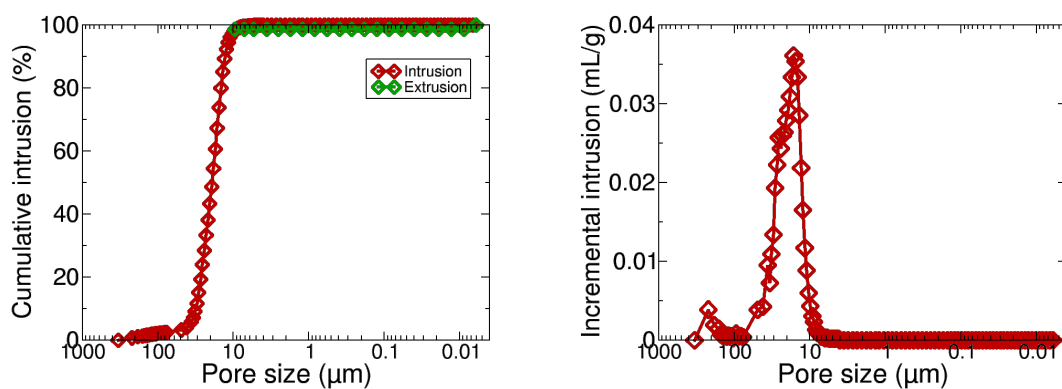


Fig. 8.9 : Mesure de la taille des pores par porosimétrie au mercure de l'alumine TMDAR synthétisée par *ice-templating*.

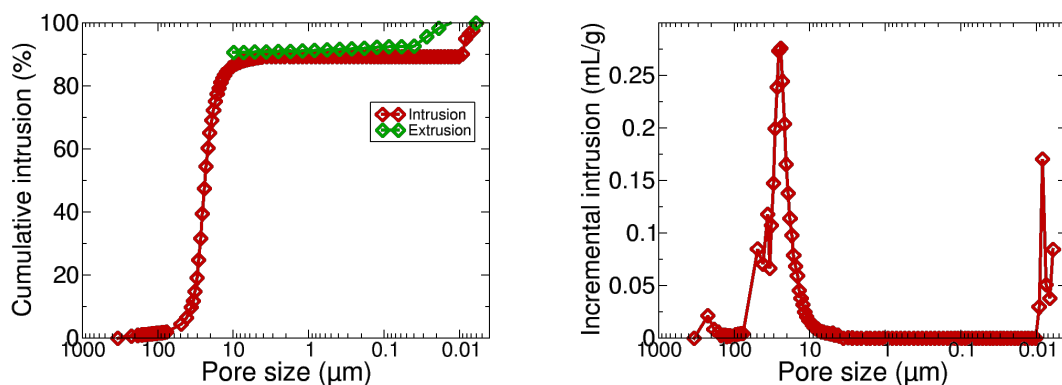


Fig. 8.10 : Mesure de la taille des pores par porosimétrie au mercure de l'alumine P2 synthétisée par *ice-templating*.

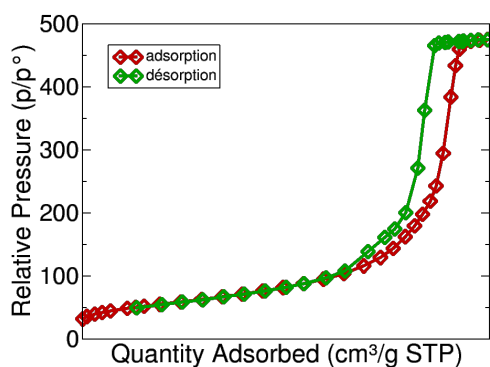


Fig. 8.11 : Isotherme d'adsorption d'azote de l'alumine P2 synthétisée par *ice-templating*.

Références

- [1] B.-L. Su, C. Sanchez, and X.-Y. Yang, *Hierarchically structured porous materials: from nanoscience to catalysis, separation, optics, energy, and life science*. John Wiley & Sons, 2012.
- [2] P. Mondal, C. Majumder, and B. Mohanty, “Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 1, pp. 464 – 479, 2006.
- [3] A. Bhatnagar, E. Kumar, and M. Sillanpää, “Fluoride removal from water by adsorption—a review,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, no. 3, pp. 811–840, 2011.
- [4] F. Fu and Q. Wang, “Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 3, pp. 407 – 418, 2011.
- [5] S. Babel and T. A. Kurniawan, “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 97, no. 1–3, pp. 219 – 243, 2003.
- [6] M. Machida, B. Fotoohi, Y. Amamo, T. Ohba, H. Kanoh, and L. Mercier, “Cadmium(ii) adsorption using functional mesoporous silica and activated carbon,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 221–222, no. 0, pp. 220 – 227, 2012.
- [7] M.-J. Yu, X. Li, and W.-S. Ahn, “Adsorptive removal of arsenate and orthophosphate anions by mesoporous alumina,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 113, no. 1–3, pp. 197 – 203, 2008.
- [8] R. S. D. Castro, L. Caetano, G. Ferreira, P. M. Padilha, M. J. Saeki, L. F. Zara, M. A. U. Martines, and G. R. Castro, “Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: Preconcentration of metal ions with a fruit waste,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 6, pp. 3446–3451, 2011.
- [9] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger, “Recommendations for the characterization of porous solids,” *Pure & Appl. Chem*, vol. 66, pp. 1739–1758, 1994.
- [10] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of gases in multimolecular layers,” *Journal of the American chemical society*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [11] B. Clennell, “Tortuosity: a guide through the maze,” *Geological Society of London*, vol. 122, pp. 299–344, 1997.

- [12] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. i. computations from nitrogen isotherms," *Journal of the American Chemical society*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, 1951.
- [13] M. V. Twigg and J. T. Richardson, "Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalysts," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 46, no. 12, pp. 4166–4177, 2007.
- [14] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, and L. J. Gauckler, "Processing routes to macroporous ceramics: A review," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 6, pp. 1771–1789, 2006.
- [15] H. Peng, Z. Fan, and J. Evans, "Factors affecting the microstructure of a fine ceramic foam," *Ceramics international*, vol. 26, no. 8, pp. 887–895, 2000.
- [16] G. Grader, G. Shter, and Y. De Hazan, "Novel ceramic foams from crystals of AlCl_3 (pr i 2o) complex," *J. Mater. Res*, vol. 14, no. 4, pp. 1485–94, 1999.
- [17] P. Colombo and J. R. Hellmann, "Ceramic foams from preceramic polymers," *Materials Research Innovations*, vol. 6, no. 5-6, pp. 260–272, 2002.
- [18] T. Fujiu, G. L. Messing, and W. Huebner, "Processing and properties of cellular silica synthesized by foaming sol-gels," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 1, pp. 85–90, 1990.
- [19] S. Dhara, M. Pradhan, D. Ghosh, and P. Bhargava, "Nature inspired novel processing routes for ceramic foams," *Advances in applied ceramics*, 2013.
- [20] J. Saggio-Woyansky, C. E. Scott, and W. Minnear, "Processing of porous ceramics," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 71, no. 11, pp. 1674–1682, 1992.
- [21] E. Santos, C. V. Santilli, and S. H. Pulcinelli, "Formation of zirconia foams using the thermostimulated sol-gel transition," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 304, no. 1, pp. 143–150, 2002.
- [22] J. Binner, "Production and properties of low density engineering ceramic foams," *British ceramic transactions*, vol. 96, no. 6, pp. 247–249, 1997.
- [23] F. Schüth, "Endo-and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 31, pp. 3604–3622, 2003.
- [24] J. Luyten, I. Thijs, W. Vandermeulen, S. Mullens, B. Wallaey, and R. Mortelmans, "Strong ceramic foams from polyurethane templates," *Advances in applied ceramics*, vol. 104, no. 1, pp. 4–8, 2005.
- [25] J. Richardson, Y. Peng, and D. Remue, "Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop," *Applied Catalysis A: General*, vol. 204, no. 1, pp. 19–32, 2000.
- [26] A. Paiva, P. Sepulveda, and V. Pandolfelli, "Processing and thermomechanical evaluation of fibre-reinforced alumina filters," *Journal of materials science*, vol. 34, no. 11, pp. 2641–2649, 1999.
- [27] M. Mizutani, H. Takase, N. Adachi, T. Ota, K. Daimon, and Y. Hikichi, "Porous ceramics prepared by mimicking silicified wood," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 6, no. 1, pp. 76–83, 2005.

-
- [28] J. Cao, C. Rambo, and H. Sieber, "Manufacturing of microcellular, biomorphous oxide ceramics from native pine wood," *Ceramics International*, vol. 30, no. 7, pp. 1967–1970, 2004.
- [29] A. J. Sherman, R. H. Tuffias, and R. B. Kaplan, "Refractory ceramic foams: a novel, new high-temperature structure," *American Ceramic Society bulletin*, vol. 70, no. 6, pp. 1025–1029, 1991.
- [30] R. White, J. N. Weber, and E. White, "Replamineform: a new process for preparing porous ceramic, metal, and polymer prosthetic materials," *Science*, vol. 176, no. 4037, pp. 922–924, 1972.
- [31] J. Luyten, S. Mullens, J. Cooymans, A.-M. De Wilde, and I. Thijs, "New processing techniques of ceramic foams," *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, no. 10, pp. 715–718, 2003.
- [32] T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji, and S. Kanzaki, "Synthesis of porous ceramics with complex pore structure by freeze-dry processing," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 1, pp. 230–232, 2001.
- [33] N. W. Androff, L. F. Francis, and B. V. Velamakanni, "Macroporous ceramics from ceramic-polymer dispersion methods," *AIChE journal*, vol. 43, no. S11, pp. 2878–2888, 1997.
- [34] A. M. Segada *et al.*, "Microstructure, permeability and mechanical behaviour of ceramic foams," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 209, no. 1, pp. 149–155, 1996.
- [35] Y. Hotta, P. C. Alberius, and L. Bergström, "Coated polystyrene particles as templates for ordered macroporous silica structures with controlled wall thickness," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, no. 3, pp. 496–501, 2003.
- [36] S. R. Mukai, H. Nishihara, and H. Tamon, "Formation of monolithic silica gel micro-honeycombs (smhs) using pseudosteady state growth of microstructural ice crystals," *Chemical communications*, no. 7, pp. 874–875, 2004.
- [37] H. Kim, C. Rosa, M. Boaro, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "Fabrication of highly porous yttria-stabilized zirconia by acid leaching nickel from a nickel-yttria-stabilized zirconia cermet," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 6, pp. 1473–1476, 2002.
- [38] Y. A. Vlasov, X.-Z. Bo, J. C. Sturm, and D. J. Norris, "On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 289–293, 2001.
- [39] A. Esmanski and G. A. Ozin, "Silicon inverse-opal-based macroporous materials as negative electrodes for lithium ion batteries," *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 12, pp. 1999–2010, 2009.
- [40] S. Deville, "Freeze-casting of porous ceramics: A review of current achievements and issues," *Advanced Engineering Materials*, vol. 10, no. 3, pp. 155–169, 2008.
- [41] S. Deville, C. Viazzi, J. Leloup, A. Lasalle, C. Guizard, E. Maire, J. Adrien, and L. Gremillard, "Ice shaping properties, similar to that of antifreeze proteins, of a zirconium acetate complex," *PloS one*, vol. 6, no. 10, p. e26474, 2011.
- [42] H. Nishihara, D. Y. Shin, R. Mukai, and H. Tamon, "Ordered macroporous silica by ice templating," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 3, pp. 683–689, 2005.

- [43] W. Haller, "Rearrangement kinetics of the liquid—liquid immiscible microphases in alkali borosilicate melts," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, no. 2, pp. 686–693, 1965.
- [44] A. Sachse, "Synthèses de microréacteurs à base de monolithes siliciques et zéolithiques à porosité hiérarchique pour le développement de la catalyse en flux," 2011.
- [45] K. Kanamori, K. Nakanishi, and T. Hanada, "Spinodal decomposition in siloxane sol-gel systems in macroporous media," *Soft Matter*, vol. 5, pp. 3106–3113, 2009.
- [46] P. Colombo, C. Vakifahmetoglu, and S. Costacurta, "Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity," *Journal of materials science*, vol. 45, no. 20, pp. 5425–5455, 2010.
- [47] C. Agrafiotis and A. Tsetsekou, "Deposition of meso-porous γ -alumina coatings on ceramic honeycombs by sol-gel methods," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, no. 4, pp. 423–434, 2002.
- [48] P. Jiang, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, S. Zhang, and X. Wang, "Preparation and properties of a γ -al₂o₃ washcoat deposited on a ceramic honeycomb," *Surface and Coatings Technology*, vol. 190, no. 2, pp. 314–320, 2005.
- [49] F. Mizukami, "Application of zeolite membranes, films and coatings," *Studies in surface science and catalysis*, vol. 125, pp. 1–12, 1999.
- [50] F.-C. Buciuman and B. Kraushaar-Czarnetzki, "Preparation and characterization of ceramic foam supported nanocrystalline zeolite catalysts," *Catalysis Today*, vol. 69, no. 1, pp. 337–342, 2001.
- [51] L. Huerta, J. El Haskouri, D. Vie, M. Comes, J. Latorre, C. Guillem, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, A. Beltrán, D. Beltrán, *et al.*, "Nanosized mesoporous silica coatings on ceramic foams: new hierarchical rigid monoliths," *Chemistry of materials*, vol. 19, no. 5, pp. 1082–1088, 2007.
- [52] S. Costacurta, L. Biasetto, E. Pippel, J. Woltersdorf, and P. Colombo, "Hierarchical porosity components by infiltration of a ceramic foam," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 7, pp. 2172–2177, 2007.
- [53] A. Wilson, G. Zank, K. Eguchi, W. Xing, B. Yates, and J. Dahn, "Pore creation in silicon oxycarbides by rinsing in dilute hydrofluoric acid," *Chemistry of materials*, vol. 9, no. 10, pp. 2139–2144, 1997.
- [54] R. Peña-Alonso, G. D. Sorarù, and R. Raj, "Preparation of ultrathin-walled carbon-based nanoporous structures by etching pseudo-amorphous silicon oxycarbide ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 8, pp. 2473–2480, 2006.
- [55] P. Krawiec, C. Schrage, E. Kockrick, and S. Kaskel, "Tubular and rodlike ordered mesoporous silicon (oxy) carbide ceramics and their structural transformations," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 16, pp. 5421–5433, 2008.
- [56] P. Krawiec, E. Kockrick, L. Borchardt, D. Geiger, A. Corma, and S. Kaskel, "Ordered mesoporous carbide derived carbons: novel materials for catalysis and adsorption," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 18, pp. 7755–7761, 2009.

-
- [57] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, 1990.
- [58] B. E. Yoldas, “Alumina gels that form porous transparent Al_2O_3 ,” *Journal of Materials Science*, vol. 10, no. 11, pp. 1856–1860, 1975.
- [59] B. E. Yoldas, “Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds,” *Journal of Materials Science*, vol. 12, no. 6, pp. 1203–1208, 1977.
- [60] M. Yamane, S. Aso, and T. Sakaino, “Preparation of a gel from metal alkoxide and its properties as a precursor of oxide glass,” *Journal of Materials Science*, vol. 13, no. 4, pp. 865–870, 1978.
- [61] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *et al.*, “Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy,” *Advanced materials*, vol. 11, no. 7, pp. 579–585, 1999.
- [62] J. W. Galusha, C.-K. Tsung, G. D. Stucky, and M. H. Bartl, “Optimizing sol-gel infiltration and processing methods for the fabrication of high-quality planar titania inverse opals,” *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 15, pp. 4925–4930, 2008.
- [63] “Large-scale ZnO inverse opal films fabricated by a sol-gel,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 45, no. 6, pp. 624 – 629, 2009.
- [64] W. Liu, B. Zou, J. Zhao, and H. Cui, “Optimizing sol-gel infiltration for the fabrication of high-quality titania inverse opal and its photocatalytic activity,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 17, pp. 4923 – 4927, 2010.
- [65] J.-P. Dacquin, J. Dhainaut, D. Duprez, S. Royer, A. F. Lee, and K. Wilson, “An efficient route to highly organized, tunable macroporous- mesoporous alumina,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 36, pp. 12896–12897, 2009.
- [66] A. Galarneau, A. Sachse, B. Said, C.-H. Pelisson, P. Boscaro, N. Brun, L. Courtheoux, N. Olivi-Tran, B. Coasne, and F. Fajula, “Hierarchical porous silica monoliths: A novel class of microreactors for process intensification in catalysis and adsorption,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 19, no. 1–2, pp. 231 – 247, 2016. Emerging Chemistry in France.
- [67] A. Galarneau, Z. Abid, B. Said, Y. Didi, K. Szymanska, A. Jarzębski, F. Tancrét, H. Hamaizi, A. Bengueddach, F. Di Renzo, and F. Fajula, “Synthesis and textural characterization of mesoporous and meso-/macroporous silica monoliths obtained by spinodal decomposition,” *Inorganics*, vol. 4, no. 2, p. 9, 2016.
- [68] S. Hartmann, A. Sachse, and A. Galarneau, “Challenges and strategies in the synthesis of mesoporous alumina powders and hierarchical alumina monoliths,” *Materials*, vol. 5, no. 2, pp. 336–349, 2012.
- [69] J. Dhainaut, S. Deville, I. Amirouche, and M. Klotz, “A reliable method for the preparation of multiporous alumina monoliths by ice-templating,” *Inorganics*, vol. 4, no. 1, p. 6, 2016.
- [70] J. Dhainaut, G. Piana, S. Deville, C. Guizard, and M. Klotz, “Freezing-induced ordering of block copolymer micelles,” *Chem. Commun.*, vol. 50, pp. 12572–12574, 2014.
- [71] J. G. Calvert, “Glossary of atmospheric chemistry terms (recommandations 1990),” *Pure and applied chemistry*, vol. 62, pp. 2167 – 2219, 2009.

- [72] M. C. Desjonquères and D. Spanjaard, *Concepts in surface physics second edition*. Springer, 1998.
- [73] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, and E. Teller, “On a theory of the van der waals adsorption of gases,” *JACS*, vol. 62, pp. 1723–1732, 1940.
- [74] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Singh, “Adsorption by powder and porous solids,” *Academic Press London*, 1999.
- [75] I. Langmuir, “The constitution and fundamental properties of solids and liquids,” *JACS*, vol. 38, pp. 2221 – 2295, 1916.
- [76] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *JACS*, vol. 40, pp. 1361 – 1403, 1918.
- [77] H.-J. Butt, K. Graf, and M. Kappl, *Physics and chemistry of interfaces*. Wiley-VCH, 2008.
- [78] C. L. M. H. Navier, “Mémoire sur les lois du mouvement des fluides,” *Mémoires de l’Académie Royale des Sciences de l’Institut de France*, vol. 6, pp. 386–440, 1823.
- [79] J. C. Maxwell, “On stresses in rarefield gases arising from inequalities of temperature,” *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, vol. 170, pp. 231–256, 1879.
- [80] M. Firouzi and J. Wilcox, “Slippage and viscosity predictions in carbon micropores and their influence on co2 and ch4 transport,” *The Journal of chemical physics*, vol. 138, no. 6, p. 064705, 2013.
- [81] J. Laurent, A. Drezet, H. Sellier, J. Chevrier, and S. Huant, “Large variation in the boundary-condition slippage for a rarefied gas flowing between two surfaces,” *Physical review letters*, vol. 107, no. 16, p. 164501, 2011.
- [82] O. Reynolds, “An experimental investigation of the circumstances which determines whether the motion of water shall be direct or sinuous and of the law of resistance in parallel channels,” *Royal Society of London*, pp. 84–99, 1883.
- [83] N. Rott, “Note on the history of reynolds number,” *Annual Review Fluid Mechanics*, vol. 22, pp. 1–12, 1990.
- [84] D. W. Barr, “Turbulent flow through porous media,” *Ground water*, vol. 39, pp. 646–650, 2001.
- [85] B. V. Anthone and J. L. Lage, “A general two-equation macroscopic turbulence model for incompressible flow in porous media,” *Ground water*, vol. 39, pp. 646–650, 1996.
- [86] A. E. Scheidegger, “The physics of flow through porous media,” *University of Toronto Press*, 1960.
- [87] D. Seguin, A. Montillet, and J. Comiti, “Experimental characterisation of flow regimes in various porous media-1: limit of laminar flow regime,” *Chemical Engineering Science*, vol. 53, pp. 3751–3761, 1998.
- [88] D. Seguin, A. Montillet, J. Comiti, and F. Huet, “Experimental characterisation of flow regimes in various porous media-2: Transition to turbulent regime,” *Chemical Engineering Science*, vol. 53, pp. 3897–3909, 1998.

-
- [89] D. A. Nield and A. Bejan, *Convection in porous media*. Springer, 2006.
- [90] E. M. Purcell, “Life at low reynolds numbers,” *American Association of Physics Teachers*, vol. 45, 1976.
- [91] J. M. D. Leo and J. M. nón, “Water flow through nanopore,” *International journal of quantum chemistry*, vol. 108, pp. 1623–1628, 2007.
- [92] R. M. A. Roque-Malherbe, *Adsorption and diffusion in nanoporous materials*. Taylor & Francis, 2007.
- [93] B. Rotenberg, “Mod’elisation multi-’echelles du comportement de l’eau et des ions dans les argiles,” 2007.
- [94] J. van Brakel and P. Heertjes, “Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 17, no. 9, pp. 1093 – 1103, 1974.
- [95] R. Krishna, “Diffusion in porous cristalline materials,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp. 3099–3118, 2012.
- [96] P. P. Mitra, “Diffusion in porous materials as probed by pulsed gradient nmr measurements,” *Physica A*, vol. 241, pp. 122–127, 1997.
- [97] S. Whitaker, “Diffusion and dispersion in porous media,” *AIChE Journal*, vol. 13, pp. 420–427, 1967.
- [98] J. M. P. Q. Delgado, “Longitudinal and transverse dispersion in porous media,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 85(A9), pp. 1245–1252, 2007.
- [99] B. Bijeljic and M. Blunt, “Pore-scale modeling of transverse dispersion in porous media,” *Water Resour. Res.*, vol. 43, p. W12S11, 2007.
- [100] C. V. D. Broeck, “taylor dispersion revisited,” *Physica A Elsevier*, vol. 168, pp. 677–696, 1990.
- [101] G. Taylor, “Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube,” *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 219, pp. 186–203, 1953.
- [102] R. Aris, “On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube,” *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 235, pp. 67–77, 1956.
- [103] G. Allaire, A. Mikelic, and A. Piatnitski, “Homogeneization approach to the dispersion theory for reactive transport through porous media,” *SIAM J. Math. Anal.*, vol. 42, pp. 125–144, 2010.
- [104] H. Bruining, M. Darwish, and A. Rijinks, “Computation of the longitudinal and transverse dispersion coefficient in an adsorbing porous medium using homogeneization,” *Transp. Porous Med.*, vol. 91, pp. 833–859, 2012.
- [105] P. Gaganis, E. D. Skouras, M. A. Theodoropoulou, C. D. Tsakiroglou, and V. N. Burganos, “On the evaluation of dispersion coefficients from visualization experiments in artificial porous media,” *Journal of Hydrology*, vol. 307, pp. 79–91, 2005.
- [106] H. A. Stone and S. Kim, “Microfluidics: Basic issues, applications and challenges,” *AIChE*, vol. 47, pp. 1250–1254, 2001.

- [107] A. Felinger, L. Pasti, F. Dondi, M. V. Hulst, P. J. Schoenmakers, and M. Martin, “Stochastic theory of size exclusion chromatography: Peak shape analysis on single columns,” *Anal. Chem.*, vol. 77, pp. 3138–3148, 2005.
- [108] T. K. Perkins and O. C. Johnston, “A review on diffusion and dispersion in porous media,” *Society of Petroleum Engineers Journal*, vol. 3, pp. 70–84, 1963.
- [109] O. Levenspiel and W. K. Smith, “Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing of fluids in flow,” *Chemical Engineering Science*, vol. 6, pp. 227–235, 1957.
- [110] E. Tsotsas and E. U. Schlöndler, “On axial dispersion in packed beds with fluid flow,” *Chemical Engineering and processing: Process Intensification*, vol. 24, pp. 15–31, 1988.
- [111] R. Chao and H. E. Hoelscher, “Simultaneous axial dispersion and adsorption in a packed bed,” *A.I.Ch.E. Journal*, vol. 12, pp. 271–276, 1964.
- [112] S. Gupta and R. A. Greenkorn, “Dispersion during flow in porous media with bilinear adsorption,” *Water Resources Research*, vol. 9, pp. 1357–1368, 1973.
- [113] J. J. A. Kooten, “A method to solve the advection-dispersion equation with a kinetic adsorption isotherm,” *Advances in Water Resources*, vol. 19, pp. 193–206, 1995.
- [114] M. Levesque, O. Benichou, R. Voituriez, and B. Rotenberg, “Taylor dispersion with adsorption and desorption,” *Phys. Rev. E*, vol. 86, pp. 1539–3755, 2012.
- [115] D. Hlushkou, F. Gritti, G. Guiochon, A. Seidel-Morgenstern, and U. Tallarek, “Effect of adsorption on solute dispersion: a microscopic stochastic approach,” *Anal. Chem.*, vol. 86, pp. 4463–4470, 2014.
- [116] M. J. E. Golay, “Theory of chromatography in open and coated tubular columns with round and rectangular cross-sections,” *Gas chromatography*, 1954.
- [117] M. K. Khan, “Non-equilibrium theory of capillary columns and the effect of interfacial resistance on column efficiency,” *Gas Chromatography*, 1962.
- [118] S. Keshin, J. Liu, R. B. Rankin, J. K. Johnson, and D. S. Sholl, “Progress, opportunities and challenges for applying atomically detailed modeling to molecular adsorption and transport in metal-organic frameworks,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, pp. 2355–2371, 2009.
- [119] F. Villemot, A. Galarneau, and B. Coasne, “Adsorption and dynamics in hierarchical metal-organic frameworks,” *J. Phys. Chem.*, vol. 118, pp. 7423–7433, 2014.
- [120] B. Coasne, A. Galarneau, C. Girardin, F. Fajula, and F. Villemot, “Molecular simulations of adsorption and transport in hierarchical porous materials,” *Langmuir*, vol. 29, pp. 7864–7875, 2013.
- [121] D. Hlushkou, F. Gritti, A. Daneyko, G. Guiochon, and U. Tallarek, “How microscopic characteristics of the adsorption kinetics impact macroscale transport in chromatographic beds,” *J. Phys. Chem.*, vol. 117, no. 44, pp. 22974–22985, 2013.
- [122] A. Boğan, F.-J. Ulm, R. J.-M. Pellenq, and B. Coasne, “Bottom-up model of adsorption and transport in multiscale porous media,” *Phys. Rev. E*, vol. 91, p. 032133, Mar 2015.
- [123] S. Keskin, J. Liu, R. B. Rankin, J. K. Johnson, and D. S. Sholl, “Progress opportunities and challenges for applying atomically detailed modeling to molecular adsorption and

- transport in metal organicframework materials,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 48, no. 5, pp. 2355–2371, 2009.
- [124] M. R. Bonilla, R. Valiullin, J. Kärger, and S. K. Bhatia, “Understanding adsorption and transport of light gases in hierarchical materials using molecular simulation and effective medium theory,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 26, pp. 14355–14370, 2014.
- [125] M. Levesque, M. Duvail, I. Pagonabarraga, D. Frenkel, and B. Rotenberg, “Accounting for adsorption and desorption in lattice boltzmann simulations,” *Phys. Rev. E*, vol. 88, p. 013308, Jul 2013.
- [126] R. Nourgaliev, T. Dinh, T. Theofanous, and D. Joseph, “The lattice boltzmann equation method: theoretical interpretation, numerics and implications,” *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 29, no. 1, pp. 117 – 169, 2003.
- [127] S. Chen, Z. Wang, X. Shan, and G. Doolen, “Lattice boltzmann computational fluid dynamics in three dimensions,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 68, no. 3-4, pp. 379–400, 1992.
- [128] D. Enskog, *Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen*. PhD thesis, Upsala, 1917.
- [129] S. Chapman and T. G. Cowling, *The mathematical theory of non-uniform gases: an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction and diffusion in gases*. Cambridge Mathematical Library, 1970.
- [130] P. L. Bhatnagar, E. P. Gross, and M. Krook, “A model for collision processes in gases. i. small amplitude processes in charged and neutral one-component systems,” *Phys. Rev.*, vol. 94, pp. 511–525, May 1954.
- [131] J. V. Neumann, *The theory of self-reproducing Automata*. University of Illinois Press, 1966.
- [132] J. Hardy, Y. Pomeau, and O. de Pazzis, “Time evolution of a two-dimensional model system. i. invariant states and time correlation functions,” *Journal of Mathematical Physics*, vol. 14, no. 12, pp. 1746–1759, 1973.
- [133] U. Frisch, B. Hasslacher, and Y. Pomeau, “Lattice-gas automata for the navier-stokes equation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 14, pp. 1505–1509, 1986.
- [134] D. d’Humières, P. Lallemand, and U. Frisch, “Lattice gas model for 3d hydrodynamics,” *Europhysics Letters*, vol. 2, no. 4, pp. 191–297, 1986.
- [135] S. Wolfram, *Theory and applications of cellular automata*. World Scientific, 1986.
- [136] U. Frisch, D. d’Humières, B. Hasslacher, P. Lallemand, Y. Pomeau, and J.-P. Rivet, “Lattice gas hydrodynamics in two and three dimensions,” *Complex Systems*, vol. 1, pp. 649–707, 1987.
- [137] G. R. McNamara and G. Zanetti, “Use of the boltzmann equation to simulate lattice-gas automata,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, pp. 2332–2335, Nov 1988.
- [138] Y. H. Qian, D. D’Humières, and P. Lallemand, “Lattice bgk models for navier-stokes equation,” *EPL*, vol. 17, no. 6, p. 479, 1992.

- [139] C. Lowe and D. Frenkel, “The super long-time decay of velocity fluctuations in a two-dimensional fluid,” *Physica A*, vol. 220, no. 3–4, pp. 251 – 260, 1995.
- [140] C. P. Lowe and D. Frenkel, “Do hydrodynamic dispersion coefficients exist?,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 4552–4555, Nov 1996.
- [141] S. Chen and G. D. Doolen, “Lattice boltzmann method for fluid flows,” *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 30, pp. 329–364, 1998.
- [142] S. Marié, D. Ricot, and P. Sagaut, “Comparison between lattice boltzmann method and navier–stokes high order schemes for computational aeroacoustics,” *Journal of Computational Physics*, vol. 228, no. 4, pp. 1056 – 1070, 2009.
- [143] J. Zhang, “Lattice boltzmann method for microfluidics: models and applications,” *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 10, no. 1, pp. 1–28, 2011.
- [144] Z. Guo and T. S. Zhao, “Lattice boltzmann model for incompressible flows through porous media,” *Phys. Rev. E*, vol. 66, p. 036304, Sep 2002.
- [145] S. Marié, “Etude de la méthode boltzmann sur réseau pour les simulations en aéroacoustique,” 2008.
- [146] S. Succi, *The Lattice-Boltzmann equation for fluid dynamics and beyond*. Oxford Science publications, 2001.
- [147] X. He and L.-S. Luo, “A priori derivation of the lattice boltzmann equation,” *Phys. Rev. E*, vol. 55, pp. R6333–R6336, Jun 1997.
- [148] X. Shan and X. He, “Discretization of the velocity space in the solution of the boltzmann equation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 65–68, Jan 1998.
- [149] R. Merks, A. Hoekstra, and P. Slood, “The moment propagation method for advection–diffusion in the lattice boltzmann method: Validation and péclet number limits,” *J. Comput. Phys.*, vol. 183, no. 2, pp. 563 – 576, 2002.
- [150] A. J. C. Ladd and R. Verberg, “lattice-boltzmann simulations of particle-fluid suspensions,” *Phys. Rev. E*, vol. 104, no. 516, pp. 1191–1251, 2001.
- [151] S. Agarwal, N. Verma, and D. Mewes, “A lattice boltzmann model for adsorption breakthrough,” *Heat Mass Transfer*, vol. 41, pp. 843–854, 2005.
- [152] D. Anderl, M. Bauer, C. Rauh, U. Rude, and A. Delgado, “Numerical simulation of adsorption and bubble interaction in protein foams using a lattice boltzmann method,” *Food Funct.*, vol. 5, pp. 755–763, 2014.
- [153] N. Manjhi, N. Verma, K. Salem, and D. Mewes, “Lattice boltzmann modelling of unsteady-state 2d concentration profiles in adsorption bed,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 8, pp. 2510 – 2521, 2006.
- [154] N. H. Pham, D. P. Swatske, J. H. Harwell, B.-J. Shiau, and D. V. Papavassiliou, “Transport of nanoparticles and kinetics in packed beds: A numerical approach with lattice boltzmann simulations and particle tracking,” *Heat Mass Transfer*, vol. 72, no. 0, pp. 319 – 328, 2014.
- [155] G. Long, L. Xiao, X. Shan, and X. Zhang, “Modeling adsorption with lattice boltzmann equation,” *Scientific Reports*, vol. 6, no. 27134, pp. 319 – 328, 2016.

-
- [156] M. Levesque, O. B'enichou, and B. Rotenberg, "Molecular diffusion between walls with adsorption and desorption," *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 3, pp. –, 2013.
 - [157] R. Mei, W. Shyy, D. Yu, and L.-S. Luo, "Lattice boltzmann method for 3-d flows with curved boundary," *J. Comput. Phys.*, vol. 161, no. 2, pp. 680 – 699, 2000.
 - [158] W. E. Lorensen and harvey E. Cline, "Marching cubes: a higher resolution 3d surface construction algorithm," *Computer Graphics*, vol. 21, no. 4, pp. 163–169, 1987.
 - [159] G. Voronoï, "Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. deuxième mémoire. recherches sur les paralléloèdres primitifs," 1908.
 - [160] B. Delaunay, "Sur la sphère vide," *Bulletin de l'Académie des Sciences de l'URSS*, vol. 7, pp. 793–800, 1934.
 - [161] A. D. McNaught and A. Wilkinson, "Compendium of chemical terminology, 2nd ed.," *Blackwell Scientific Publications, Oxford*, 1997.
 - [162] S. Bhattacharya and K. E. Gubbins, "Fast method for computing pore size distributions of model materials," *Langmuir*, vol. 22, no. 18, pp. 7726–7731, 2006. PMID: 16922556.
 - [163] S. Puri and H. L. Frisch, "Surface-directed spinodal decomposition: modelling and numerical simulations," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, no. 10, p. 2109, 1997.
 - [164] A. Shinozaki and Y. Oono, "Spinodal decomposition in 3-space," *Phys. Rev. E*, vol. 48, pp. 2622–2654, Oct 1993.
 - [165] G. Brown and A. Chakrabarti, "Surface-directed spinodal decomposition in a two-dimensional model," *Phys. Rev. A*, vol. 46, pp. 4829–4835, Oct 1992.
 - [166] W. Ostwald, "Blocking of ostwald ripening allowing long-term stabilization," *Phys. Chem*, vol. 37, p. 385, 1901.
 - [167] A. Inayat, B. Reinhardt, H. Uhlig, W.-D. Einicke, and D. Enke, "Silica monoliths with hierarchical porosity obtained from porous glasses," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 3753–3764, 2013.
 - [168] C. Ybert, C. Barentin, C. Cottin-Bizonne, P. Joseph, and L. Bocquet, "Achieving large slip with superhydrophobic surfaces: Scaling laws for generic geometries," *Phys. Fluids*, vol. 19, no. 12, pp. –, 2007.
 - [169] J. Y. Martin, Z. Schwartz, T. W. Hummert, D. M. Schraub, J. Simpson, J. Lankford, D. D. Dean, D. L. Cochran, and B. D. Boyan, "Effect of titanium surface roughness on proliferation, differentiation, and protein synthesis of human osteoblast-like cells (mg63)," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 29, no. 3, pp. 389–401, 1995.
 - [170] D. Deligianni, N. Katsala, S. Ladas, D. Sotiropoulou, J. Amedee, and Y. Missirlis, "Effect of surface roughness of the titanium alloy ti-6al-4v on human bone marrow cell response and on protein adsorption," *Biomaterials*, vol. 22, no. 11, pp. 1241 – 1251, 2001.
 - [171] K. K. Lee, D. R. Lim, H.-C. Luan, A. Agarwal, J. Foresi, and L. C. Kimerling, "Effect of size and roughness on light transmission in a si/sio2 waveguide: Experiments and model," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 11, pp. 1617–1619, 2000.

- [172] M. P. Schultz, “Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering,” *Biofouling*, vol. 23, no. 5, pp. 331–341, 2007. PMID: 17852068.
- [173] N. Goldenfeld, “Roughness-induced critical phenomena in a turbulent flow,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 044503, Jan 2006.
- [174] M. Sbragaglia, R. Benzi, L. Biferale, S. Succi, and F. Toschi, “Surface roughness-hydrophobicity coupling in microchannel and nanochannel flows,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 204503, Nov 2006.
- [175] B. Coasne and R. J.-M. Pellenq, “Grand canonical monte carlo simulation of argon adsorption at the surface of silica nanopores: Effect of pore size, pore morphology, and surface roughness,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, no. 6, pp. 2913–2922, 2004.
- [176] B. Coasne, F. R. Hung, R. J.-M. Pellenq, F. R. Siperstein, and K. E. Gubbins, “Adsorption of simple gases in mcm-41 materials: The role of surface roughness,” *Langmuir*, vol. 22, no. 1, pp. 194–202, 2006. PMID: 16378420.
- [177] K. Rechendorff, M. B. Hovgaard, M. Foss, V. P. Zhdanov, and F. Besenbacher, “Enhancement of protein adsorption induced by surface roughness,” *Langmuir*, vol. 22, no. 26, pp. 10885–10888, 2006. PMID: 17154557.
- [178] J.-M. Vanson, F.-X. Coudert, B. Rotenberg, M. Levesque, C. Tardivat, M. Klotz, and A. Boutin, “Unexpected coupling between flow and adsorption in porous media,” *Soft Matter*, vol. 11, pp. 6125–6133, 2015.
- [179] T. F. Willems, C. H. Rycroft, M. Kazi, J. C. Meza, and M. Haranczyk, “Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 149, no. 1, pp. 134–141, 2012.
- [180] T. Zeiser, P. Lammers, E. Klemm, Y. W. Li, J. Bernsdorf, and G. Brenner, “Cfd-calculation of flow, dispersion and reaction in a catalyst filled tube by the lattice boltzmann method,” *Chemical Engineering Science*, vol. 56, no. 4, pp. 1697 – 1704, 2001. 16th International Conference on Chemical Reactor Engineering.
- [181] V. Wernert, R. Bouchet, and R. Denoyel, “Influence of molecule size on its transport properties through a porous medium,” *Analytical Chemistry*, vol. 82, no. 7, pp. 2668–2679, 2010. PMID: 20184357.
- [182] V. B. D. Marco and G. Bombi, “Mathematical functions for the representation of chromatographic peaks,” *Journal of Chromatography A*, vol. 931, no. 1–2, pp. 1 – 30, 2001.
- [183] J. C. Giddings, *Dynamics of chromatography: Principles and theory*. CRC Press, 2002.
- [184] J. van Deemter, F. Zuiderweg, and A. Klinkenberg, “Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography,” *Chemical Engineering Science*, vol. 5, no. 6, pp. 271 – 289, 1956.
- [185] E. Munch, E. Saiz, A. P. Tomsia, and S. Deville, “Architectural control of freeze-cast ceramics through additives and templating,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 7, pp. 1534–1539, 2009.

-
- [186] S. Deville, E. Saiz, and A. P. Tomsia, “Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering,” *Biomaterials*, vol. 27, no. 32, pp. 5480 – 5489, 2006.
- [187] J. S. Torrealblanca, “Improving otm mechanical properties by controlling the pore architecture,” 2015.
- [188] M. Klotz, I. Amirouche, C. Guizard, C. Viazzi, and S. Deville, “Ice templating—an alternative technology to produce micromonoliths,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 14, no. 12, pp. 1123–1127, 2012.
- [189] M. Kumagai and G. L. Messing, “Controlled transformation and sintering of a boehmite sol-gel by α -alumina seeding,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 68, no. 9, pp. 500–505, 1985.
- [190] W. Zhang, M. Sun, and R. Prins, “Multinuclear mas nmr identification of fluorine species on the surface of fluorinated γ -alumina,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 45, pp. 11805–11809, 2002.
- [191] J. Lachambre, “Développement d’une méthode de caractérisation 3d des fissures de fatigue à l’aide de la corrélation d’images numériques obtenues par tomographie x,” 2014.
- [192] L. Feldkamp, L. Davis, and J. Kress, “Practical cone-beam algorithm,” *JOSA A*, vol. 1, no. 6, pp. 612–619, 1984.
- [193] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, *et al.*, “Fiji: an open-source platform for biological-image analysis,” *Nature methods*, vol. 9, no. 7, pp. 676–682, 2012.
- [194] A. Rabbani, S. Jamshidi, and S. Salehi, “An automated simple algorithm for realistic pore network extraction from micro-tomography images,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 123, pp. 164–171, 2014.
- [195] H. Nishihara, S. Iwamura, and T. Kyotani, “Synthesis of silica-based porous monoliths with straight nanochannels using an ice-rod nanoarray as a template,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 31, pp. 3662–3670, 2008.
- [196] Y. Gao and M. Sharma, “A lga model for fluid flow in heterogeneous porous media,” *Transport in Porous Media*, vol. 17, no. 1, pp. 1–17, 1994.
- [197] O. Dardis and J. McCloskey, “Lattice boltzmann scheme with real numbered solid density for the simulation of flow in porous media,” *Phys. Rev. E*, vol. 57, pp. 4834–4837, Apr 1998.
- [198] D. Thorne and M. Sukop, “Lattice boltzmann model for the elder problem,” vol. 55, Part 2, pp. 1549 – 1557, 2004.
- [199] S. D. Walsh, H. Burwinkle, and M. O. Saar, “A new partial-bounceback lattice-boltzmann method for fluid flow through heterogeneous media,” *Computers and Geosciences*, vol. 35, no. 6, pp. 1186 – 1193, 2009.

Résumé : Cette thèse, par une étude combinant modélisation et expériences, s'attache à comprendre l'interdépendance entre porosité, transport et adsorption dans les matériaux poreux hiérarchiques. Le transport et l'adsorption sont simulés dans les matériaux poreux à l'aide d'un modèle de Lattice Boltzmann étendu pour prendre en compte l'adsorption. Ce modèle mésoscopique permet de simuler le comportement d'un fluide présent au sein des pores du matériau ainsi que d'espèces en solution. La synthèse des matériaux poreux hiérarchiques par ice-templating et la caractérisation de la géométrie des échantillons par tomographie aux rayons X a permis de réaliser des simulations sur des géométries réelles. La comparaison des résultats de simulation et des résultats expérimentaux a prouvé la capacité du modèle à reproduire le comportement du fluide et des espèces dans le matériau. Grâce au modèle employé, l'interdépendance entre transport et adsorption a pu être mise en évidence, montrant notamment que le flux de fluide pouvait avoir une influence sur la densité adsorbée. Une étude sur l'influence de la géométrie et de la rugosité sur le couplage entre transport et adsorption a été menée sur des géométries bien caractérisées. Enfin, la modification du modèle de Lattice-Boltzmann pour rendre compte de l'effet d'un pic de traceurs a été développé. Cette modification permet notamment d'observer la cinétique hors régime stationnaire des traceurs dans le matériau et de rendre compte de l'effet du flux sur l'accessibilité des sites d'adsorption.

Mots clefs : matériaux poreux, porosité hiérarchique, adsorption, transport, Lattice-Boltzmann, ice-templating

Abstract : The aim of this work concerns the interplay between porosity, transport and adsorption in hierarchical porous materials. This work combine a simulation and an experimental approach. Transport and adsorption are simulated with a Lattice-Boltzmann model recently extended to take adsorption into account. This mesoscopic model allows to compute fluid and solute behavior in porous materials. The synthesis of hierarchical porous materials using ice-templating and the characterization of materials geometry with X-ray tomography allowed to compute simulations on real materials. The comparison between experimental and simulation results have proved the efficiency of the model to model fluid and species behavior in the materials. Using this model, the interplay between transport and adsorption have been studied highlighting an effect of the fluid flow on adsorbed density. The effect of roughness and material geometry have also been studied. Finally the modification of the model allows now to simulate the kinematic of a pulse of species. This modification gives a tool to perform simulation in non-steady state flow and evaluate the adsorption site accessibility regarding to the flow field

Keywords : porous materials, hierarchical porosity, adsorption, transport, Lattice-Boltzmann, ice-templating

Résumé

Cette thèse, par une étude combinant modélisation et expériences, s'attache à comprendre l'interdépendance entre porosité, transport et adsorption dans les matériaux poreux hiérarchiques. Le transport et l'adsorption sont simulés dans les matériaux poreux à l'aide d'un modèle de Lattice Boltzmann étendu pour prendre en compte l'adsorption. Ce modèle mésoscopique permet de simuler le comportement d'un fluide présent au sein des pores du matériau ainsi que d'espèces en solution. La synthèse des matériaux poreux hiérarchiques par ice-templating et la caractérisation de la géométrie des échantillons par tomographie aux rayons X a permis de réaliser des simulations sur des géométries réelles. La comparaison des résultats de simulation et des résultats expérimentaux a prouvé la capacité du modèle à reproduire le comportement du fluide et des espèces dans le matériau. Grâce au modèle employé, l'interdépendance entre transport et adsorption a pu être mise en évidence, montrant notamment que le flux de fluide pouvait avoir une influence sur la densité adsorbée. Une étude sur l'influence de la géométrie et de la rugosité sur le couplage entre transport et adsorption a été menée sur des géométries bien caractérisées. Enfin, la modification du modèle de Lattice-Boltzmann pour rendre compte de l'effet d'un pic de traceurs a été développée. Cette modification permet notamment d'observer la cinétique hors régime stationnaire des traceurs dans le matériau et de rendre compte de l'effet du flux sur l'accessibilité des sites d'adsorption.

Mots Clés

Matériaux poreux, porosité hiérarchique, adsorption, transport, Lattice-Boltzmann, ice-templating

Abstract

The aim of this work concerns the interplay between porosity, transport and adsorption in hierarchical porous materials. This work combine a simulation and an experimental approach.

Transport and adsorption are simulated with a Lattice-Boltzmann model recently extended to take adsorption into account. This mesoscopic model allows to compute fluid and solute behavior in porous materials. The synthesis of hierarchical porous materials using ice-templating and the characterization of materials geometry with X-ray tomography allowed to compute simulations on real materials. The comparison between experimental and simulation results have proved the efficiency of the model to model fluid and species behavior in the materials. Using this model, the interplay between transport and adsorption have been studied highlighting an effect of the fluid flow on adsorbed density. The effect of roughness and material geometry have also been studied. Finally the modification of the model allows now to simulate the kinematic of a pulse of species. This modification gives a tool to perform simulation in non-steady state flow and evaluate the adsorption site accessibility regarding to the flow field.

Keywords

porous materials, hierarchical porosity, adsorption, transport, Lattice-Boltzmann, ice-templating