



HAL
open science

Adjuvantation de suspensions modèles : caractérisation multi-échelles

Antoine Aubel

► **To cite this version:**

Antoine Aubel. Adjuvantation de suspensions modèles : caractérisation multi-échelles. Matériaux. Université Gustave Eiffel, 2023. Français. NNT : 2023UEFL2045 . tel-04415577

HAL Id: tel-04415577

<https://theses.hal.science/tel-04415577>

Submitted on 24 Jan 2024

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

Université Gustave Eiffel

ED 531 – Sciences, Ingénierie et Environnement (SIE)
Laboratoire Navier

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Gustave Eiffel
Sciences des Matériaux

Soutenue par

Antoine AUBEL

Le 3 Octobre 2023

ADJUVANTATION DE SUSPENSIONS MODÈLES : CARACTÉRISATION MULTI-ÉCHELLES

JURY :

Président

M. Arnaud Perrot – Professeur Université Bretagne Sud-ENSIBS

Rapporteurs

Mme. Elisabeth Lemaire – Directrice de recherche CNRS

M. Thibaut Divoux – Chargé de recherche CNRS

Examineurs

M. Jean-Baptiste D'Espinose De Lacaillerie – Professeur ESPCI

M. Pascal Boustingorry – Coordinateur scientifique Saint-Gobain Chryso

Encadrants

M. Xavier Chateau – Directeur de recherche CNRS (directeur de thèse)

Mme. Julie Goyon – Chargée de recherche Université Gustave Eiffel (co-encadrante)

M. Anaël Lemaître – Professeur ENPC (co-encadrant)



Aux gens que j'aime et à tous ceux qui m'ont aidé...

J'ai découvert ce secret : après avoir gravi une haute colline, tout ce qu'on découvre, c'est qu'il reste beaucoup d'autres collines à gravir.

Nelson Mandela

Un long chemin vers la liberté, 1994.

Remerciements

Un homme sage m'a dit que LA THÈSE est "un parcours du combattant", il ne se trompait pas... Heureusement, LA THÈSE a aussi été un moment intellectuel privilégié, une formation et une belle aventure humaine grâce aux personnes qui m'ont accompagné ces trois dernières années. Qu'elles trouvent ici mes plus sincères remerciements.

Tout d'abord, je remercie les membres de mon jury : Elisabeth, Thibaut, Jean-Baptiste, Pascal et Arnaud. Merci pour votre bienveillance dans l'évaluation de ce travail, les échanges que nous avons eus m'ont permis de vivre une belle soutenance. Elisabeth et Thibaut, merci particulièrement à vous deux pour votre lecture attentive de ce manuscrit en tant que rapporteurs.

Je tiens ensuite à remercier mes encadrants de m'avoir amené au bout de LA THÈSE. Je n'y serais jamais arrivé sans eux, sans leur complémentarité et surtout sans leurs encouragements dans les moments où j'en avais besoin. Anaël, merci pour ta curiosité qui nous a fait regarder le sujet autrement, pour ton insistance à me faire retraiter des données qui après un n-ième fit ont souvent révélé des conclusions permettant d'avancer, pour ta volonté de dépasser la mesure expérimentale dans le but de proposer des scénarios pour "faire avancer la science". Julie, merci de m'avoir pris sous ton aile au Labo, de m'avoir montré ces trucs et astuces de physico-chimiste expérimentateur que l'on n'apprend pas dans les publis. Merci pour ton oreille attentive à mes dernières avancées, choix et doutes lors des mes arrivées le matin. Ton suivi quotidien m'a beaucoup aidé. Par-dessus tout, merci pour la course à pied qui est devenue une vraie passion. Les sorties au parc de Champs étaient une belle échappatoire, l'occasion de parler de la vie. Xavier, je ne saurais suffisamment te remercier pour tout ce que tu as fait pour moi depuis le concours pour la bourse jusqu'à la soutenance : les réunions d'avancement, les sessions méca "à l'ancienne" (craies/tableau), les préparations des confs/exposés, MT180s, l'encadrement des projets/stage, la rédaction avec tes corrections bienveillantes accompagnées d'une touche d'humour... Je suis toujours sorti de ces moments avec toi (re)motivé pour continuer, reprendre, parfaire le travail. Merci pour ta pédagogie, pour ta patience face à mon ignorance (et face à la chimie), pour la confiance que tu m'as donnée, mais surtout, pour ton humanité et ton paternalisme. Plus qu'un directeur de thèse, tu as été un vrai mentor!

Je tiens également à remercier les gens du Labo et d'ailleurs qui par leur support scientifique, technique et moral ont contribué à faire avancer LA THÈSE. Patrick, merci pour ton aide dans les mois qui ont suivi l'arrivée des pinces optiques à Navier. Cette manip te doit beaucoup. On s'est bien gratté la tête sur la puce, la doc (écrite en anglais par des allemands et lue par des français), les essais foireux, les signaux, le traitement, l'optimisation du poste de travail... Tu as été un super compagnon.

Merci pour toutes tes idées et remarques, mais surtout, merci pour ton amitié! Christophe B., merci pour la découpe laser chirurgicale qui nous a facilité la vie lors de la réalisation des piscines. Vitaliy et Maximilian (de chez Bruker), merci pour votre aide lors de la prise en main des pinces optiques, pour les "remote sessions" de débogage, pour votre humour sur nos essais avec les "sausages/saucissons". Adrien, merci pour ta curiosité sur la manip des pinces optiques qui m'a permis de la partager, mais surtout, pour m'avoir sorti du bureau et encouragé pendant la rédaction. Brice, Francesco B. et Léonie, merci pour les codes Python/Mathlab d'analyse d'images et de tracés DLVO. Vous m'avez sauvé de la programmation à laquelle j'ai des tendances allergiques. Alesya, merci pour ton accueil à l'ICMPE à l'occasion de mes manips de zétamétrie. De mon court passage à Thiais, je n'oublierai jamais le fameux pizza/frites. Jean-Michel T. et Jean-Michel B. (allias JM²), merci pour nos rendez-vous annuels à l'occasion des CSIT. Une série en deux saisons qui m'a permis de prendre de la hauteur sur mon sujet grâce à vos remarques/suggestions. JMB, je te remercie particulièrement de m'avoir soutenu et accompagné dans mon projet de faire une thèse lors de mon passage chez Veolia. Tu as été inspirant à des moments décisifs! J'ai aussi une pensée pour les anciens collègues (de l'équipe MAT), notamment Pascal et Cécile. Merci à vous deux d'avoir entretenu la correspondance par mail/WhatsApp. Vos mots m'ont distrait, dans le bon sens du terme. Merci aux collègues actuels (de l'équipe RMP) pour les moments passés au 4^e : Laurent et ses blagounettes, Rahima et sa fierté de l'Algérie, Florence et ses toc-toc au bureau, Yacine et ses entrées dans le bureau, David et ses programmes de fractionné, Cédric et sa rapidité, Emmanuel et ses coups de main sur le TOC, Olivier et son calme, Philippe et François et leur bienveillance, Abdoulaye, Julien, Vincent, Jean-Noël, Christophe, Benjamin, Jaime, Ninon, Virginia, Maeva... Merci aussi à Régine (de la boulangerie), son sourire, ses traditions et ses pains aux amandes m'ont réconforté après de longues journées.

Je remercie les étudiants avec qui j'ai travaillé dans le cadre de projets ou de stage et dont les résultats ont contribué à nourrir LA THÈSE. Tom, Paul, Romain lors des premiers essais avec le quartz; Wanderline lors de l'exploration du rôle joué par les PCE; Marie, Leonor, Olivier lors de l'investigation préliminaire des effets du pH. Outre les résultats, merci à vous tous de m'avoir appris à être un encadrant : un rôle valorisant et sûrement un des meilleurs souvenirs de LA THÈSE!

Je remercie la troupe de doctorants pour les moments de convivialité au café du midi, les verres suivis d'une bouffe ou les pauses à l'improviste. Merci à tous ceux qui sont venus me voir dans "la grotte", vous avez sauvé ma santé mentale. Merci aux "vieux" pour l'accueil : Elie, Florian, Julia, Hicham... Spéciale dédicace à Elisa : tes voyages ont rythmé LA THÈSE. Spéciale dédicace à Anatole : ta zénitude et ta philosophie ont adouci LA THÈSE. Merci aux "jeunes" qui ont apporté de la fraîcheur : Valentine, Ahmad, Ali, Jovialy, Luoyi, Nicolo... Spéciale dédicace à Paul (la relève du C442) : tu as envahi le bureau, pour le meilleur. Merci de m'avoir stimulé pendant la déprime de l'écriture! La vue

sur mer t'appartient pour le reste de TA THÈSE. Merci aux stagiaires qui nous ont marqué : Maxime et Léonie (encore!), votre humour et votre énergie ont su nous réveiller. Merci aux membres du Club des 5 (les partenaires de LA THÈSE). Kassem, merci pour ton sourire. Frank, merci pour ta joie de vivre et ta passion pour le foot. Spéciale dédicace à Nabil : je garderai des bons souvenirs de la chambre avec ses odeurs de café, des rondes et des vannes comme "ça turbine". Ton humour au n-ième degré (bien que je sois plutôt au 1^{er}) a su me faire rire. Merci pour ta présence quotidienne, d'avoir partagé LA THÈSE dans ses bons moments et ceux plus difficiles. Spéciale dédicace à Margaux : des débriefs Koh-Lanta aux séances de psy sur nos vies de thésard, tu as été la confidente de LA THÈSE. Le café du matin accompagné de ton passage dans le bureau (rituel d'un bon début de journée) va me manquer. Merci pour ton amitié!

Je remercie enfin mes proches qui m'ont donné soutien, équilibre et amour pendant LA THÈSE. Xavier (allias Parrain), merci pour tes nouvelles berlinoises et passages parisiens. Guigui (allias Zoulette), merci pour ta complicité dans les études depuis la BNU en prépa et jusqu'à nos thèses. Patou (mon prof de judo et vieil ami), merci de m'avoir appris à rien lâcher, de m'avoir rappelé qui j'étais au moment où j'en avais le plus besoin. Pierre et MP, Cédric et Laura, merci pour nos rdv en Île-de-France ou en Alsace. Ces moments d'évasion et votre écoute m'ont (nous ont...) fait du bien. Merci d'être là, d'être des amis si chers!

À ma belle-famille : merci de m'avoir donné réconfort et sérénité depuis/dans ce petit village de Franche-Comté, ailleurs... Je ne saurais tous vous remercier, mais : Michel et Agnès, merci de me considérer comme un fils; Marine, merci d'être la belle sœur que tu es; Guy et Béa, merci de votre affection; Élise et François, merci de votre complicité "d'exilés parisiens".

À ma famille : merci de m'avoir donné des racines pour grandir. Papa et Maman, merci de m'avoir transmis des valeurs comme la curiosité, l'entraide, le partage, la simplicité... C'est grâce à votre éducation que j'ai pu réaliser mes rêves. Maxime et Baptiste, bien que je sois souvent loin, merci d'être des complices dans la vie, de rester proche comme au temps du chalet au fond du jardin. Marie, merci d'avoir intégré La Tribu.

À Camille : merci de partager la vie, de la rendre si douce à tes côtés. Merci d'avoir supporté LA THÈSE avec tant d'empathie, d'avoir pris soin de moi, de nous...

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Table des Matières

1	Introduction	12
1.1	Contexte et objectif	13
1.2	Plan du manuscrit	15
2	Généralités et bibliographie	16
2.1	Les suspensions colloïdales	17
2.1.1	Généralités	17
2.1.2	Adjuvantation et dispersants	21
2.1.3	Particularités d'une pâte de ciment	23
2.2	Interactions colloïdales	26
2.2.1	Théorie DLVO	26
2.2.2	Interactions non-DLVO	34
2.2.3	Tensioactifs et interactions colloïdales	35
2.3	Contacts – microstructure – rhéologie	45
3	Matériaux et méthodes	50
3.1	Suspensions modèles	51
3.1.1	Particules de silice	51
3.1.2	Sel et adjuvant	52
3.1.3	Formulation des suspensions	54
3.2	Rhéométrie	55
3.2.1	Principe des mesures en cisaillement	55
3.2.2	Mesure de l'élasticité et du seuil d'écoulement des suspensions modèles	59
3.3	Adsorption et charge de surface	65
3.3.1	Total Organic Carbon (TOC)	65
3.3.2	Zétamétrie	67
3.4	Observation microstructurale	68
3.4.1	Microscopie confocale	68
3.4.2	Imagerie de la microstructure des suspensions modèles	70

3.5	Pincés optiques et manipulation de particules colloïdales	73
3.5.1	Principe	74
3.5.2	Dispositif expérimental	76
4	Suspensions modèles : physico-chimie et rhéologie	84
4.1	Suspensions non-adjuvantées	85
4.1.1	Force ionique	85
4.1.2	Fraction volumique	88
4.1.3	Formulation de référence et signature rhéologique	89
4.2	Suspensions adjuvantées	91
4.2.1	Adsorption du tensioactif	91
4.2.2	Modification de la rhéologie et du vieillissement	95
4.2.3	Discussion : dispersion stérique et signature rhéologique	97
5	Étude microscopique des suspensions modèles	101
5.1	Microstructure	102
5.1.1	Passage d'un système adhésif à non-adhésif	102
5.1.2	Changements structuraux induits par l'adjuvantation	103
5.2	Test de flexion 3-points	107
5.2.1	Formation d'une poutre de particules	107
5.2.2	Chargement de la poutre	109
5.2.3	Résistance au roulement des contacts : k_r et M_c	112
5.3	Contacts non-adjuvantés	114
5.3.1	Vieillissement	114
5.3.2	Relations micro – macro	117
5.4	Contacts adjuvantés	119
5.4.1	Modification de la résistance au roulement	119
5.4.2	Cinétique de vieillissement	122
5.4.3	Synthèse des propriétés mécaniques des contacts adjuvantés	126
5.4.4	Extension des relations micro – macro	127
5.5	Discussion	130
6	Matériaux réels : suspensions de quartz broyé	137
6.1	Particules : grains de quartz broyés vs. billes de silice	138
6.2	Suspensions de quartz non-adjuvantées	142
6.3	Suspensions de quartz adjuvantées	146
6.4	Discussion	152

7 Conclusion et perspectives	157
A Annexes	160
A.1 Altération des billes de silice après plusieurs utilisations	161
A.2 Précisaillement des suspensions	163
A.3 Mesure du seuil d'écoulement des suspensions	164
A.4 Vieillessement des suspensions au-delà de 20 min de repos	165
A.5 Tests de compatibilité d'adjuvants vis-à-vis des critères d'obtention de suspensions homogènes	166
A.6 Test de flexion 3-points	168
A.7 Algorithme de minimisation : identification de $\tau(I_i)$	172
A.8 Calcul du taux de couverture par des micelles sphériques : ϕ^{mic}	174
A.9 Vers l'étude de l'excès d'adjuvant	175
B Références bibliographiques	181

1

Introduction

Sommaire

1.1	Contexte et objectif	13
1.2	Plan du manuscrit	15

1.1 Contexte et objectif

Nos matériaux du quotidien se présentent parfois sous la forme de pâtes ou de suspensions colloïdales composées de particules solides dispersées dans un liquide. Par exemple, on peut citer les liants hydrauliques utilisés dans le génie civil (pâtes de ciment, de plâtre, de chaux, enduits), les suspensions à base d'oxydes minéraux inertes rencontrées dans l'industrie céramique (pâtes argileuses, barbotines, engobes), les pâtes issues de déchets/rebus de procédés (boues d'épuration, boues rouges) ou encore certains produits cosmétiques (dentifrice, mascara). Ces matériaux qui ne sont ni vraiment solide ni vraiment liquide se déforment facilement voir s'écoulent lorsqu'ils sont sollicités. Leur utilisation impose de contrôler ce comportement, *i.e.*, leur rhéologie. Cette maîtrise est aujourd'hui plus que nécessaire pour réussir à mettre en oeuvre les suspensions colloïdales par impression 3D [1-3] ou pour limiter l'impact environnemental de certains matériaux/procédés industriels [4].

La rhéologie des suspensions colloïdales dépend des interactions qui ont lieu à l'échelle de leurs particules. Un levier pour contrôler la rhéologie est d'ajouter à ces matériaux des adjuvants qui sont des composés capables de modifier les interactions colloïdales. À l'heure actuelle, l'adjuvantation relève essentiellement de démarches empiriques essais – erreurs réalisées dans le but d'identifier des formulations "optimales" qui répondent à des cahiers des charges. Ces démarches sont toutefois coûteuses en temps et en ressources.

L'adjuvantation gagnerait à être guidée par des modèles qui reposent sur la connaissance du lien entre les propriétés locales et le comportement macroscopique des suspensions. L'accès à cette compréhension est délicate via l'étude de matériaux réels (*i.e.*, ceux rencontrés dans les applications) en raison de limites liées à l'angularité, à la polydispersité, à l'opacité ou encore à la réactivité des particules utilisées pour leur formulation. Ces limites compliquent l'étude isolée des différentes variables expérimentales ou empêchent la caractérisation directe des interactions se déroulant à l'échelle colloïdale. Par ailleurs, bien que de vastes classes d'adjuvants sont disponibles en raison de la variété des applications [5-8], la composition et la structure de ces ajouts sont parfois confidentielles ou mal maîtrisées. L'étude des mécanismes induits par l'adjuvantation à l'échelle des particules et du lien avec le comportement macroscopique des suspensions nécessite donc d'utiliser des matériaux modèles aux propriétés contrôlées. Cette étude impose également de se concentrer sur un système et d'en approfondir la compréhension plutôt que de chercher à multiplier les essais de formulation avec différentes classes d'adjuvants ou types de suspensions.

Des travaux ont permis de développer des suspensions modèles composées de particules de silice dispersées dans des solutions salines de chlorure de calcium [9] ou de chlorure de magnésium [10]. Ces suspensions ont la particularité de passer réversiblement d'un état liquide à solide (et inversement) en fonction du temps et des sollicitations qu'elles subissent. Ce comportement est qualifié de thixotropie [11]. Il est rencontré dans d'autres matériaux comme les pâtes de ciment [12] ou encore

certaines suspensions céramiques, encres, peintures... [13]. Les suspensions modèles de particules de silice miment ainsi le comportement de matériaux réels d'un point de vue rhéologique. Elles présentent également l'intérêt de disposer d'une physico-chimie contrôlée puisque leurs particules sont parfaitement sphériques, monodisperses, pures et inertes, ce qui permet d'utiliser ces suspensions pour investiguer l'origine de propriétés rhéologiques telles que l'élasticité, le seuil d'écoulement, la viscosité ou encore la thixotropie qui sont déterminantes pour les applications [1-3]. Récemment, l'étude approfondie de ces suspensions modèles a montré que leur thixotropie est due à l'augmentation au cours du temps de la rigidité des contacts entre leurs particules (vieillessement microscopique) [14, 15]. Ce résultat a apporté la première preuve expérimentale d'une origine de la thixotropie basée sur le vieillissement des contacts qui intervient sans réarrangement de la microstructure quand les suspensions sont au repos. Il a ainsi fait émerger le scénario d'une rhéologie qui repose sur les propriétés des contacts, *i.e.*, un lien direct entre le comportement macroscopique des suspensions et les interactions à l'échelle des particules.

Cette thèse propose donc d'étudier comment l'adjuvantation modifie la rhéologie des suspensions modèles de silice. L'objectif principal est de comprendre comment des ajouts modifient les propriétés locales de ces suspensions, en particulier les contacts de leurs particules, dans le but d'expliquer l'origine des changements de comportement induits par l'adjuvantation à l'échelle macroscopique. Nous nous concentrerons sur l'élasticité, le seuil d'écoulement, la thixotropie de ces suspensions et sur une classe d'adjuvants qualifiés de dispersants avec l'usage en particulier d'un tensioactif. Cette démarche est adoptée pour : (i) limiter les variables expérimentales, (ii) travailler avec un système disposant d'une physico-chimie contrôlée puisque les tensioactifs sont disponibles à l'achat sous forme pure ainsi qu'avec une structure référencée à la différence d'autres dispersants¹. L'approche proposée se focalisera sur la compréhension des mécanismes induits par l'adjuvantation à l'échelle microscopique et du lien avec les propriétés rhéologiques des suspensions. Elle s'appuiera également sur les résultats de deux précédentes thèses réalisées au Laboratoire Navier. La première de J. Fusier [16] qui a synthétisé les particules utilisées pour formuler les suspensions modèles de silice et qui a mis en place les méthodes de rhéométrie/de microscopie confocale permettant de caractériser ces matériaux. La seconde de F. Bonacci [17] qui a approfondi leur étude et qui a réalisé/développé les mesures de pinces optiques ayant permis d'attribuer l'origine de la thixotropie au vieillissement des contacts.

1. Des dispersants comme certains polymères peuvent être fournis formulés (*i.e.*, mélangés à d'autres ajouts) et/ou avec une structure chimique confidentielle qui constitue le savoir faire des industriels qui commercialisent ces produits.

1.2 Plan du manuscrit

Le présent manuscrit est découpé de la manière suivante : **(chapitre 2)** quelques généralités sont introduites au lecteur concernant les suspensions colloïdales, leur adjuvantation et les interactions rencontrées dans ces matériaux – une attention particulière sera portée aux interactions liées aux tensioactifs et au scénario de la rhéologie basée sur le vieillissement des contacts en raison du système étudié dans ce travail; **(chapitre 3)** les matériaux entrant dans la formulation des suspensions modèles et les méthodes utilisées pour caractériser leur comportement à différentes échelles sont détaillés; **(chapitre 4)** le lien entre la rhéologie de ces suspensions et leur physico-chimie est présenté – il sera mis en évidence que l’adjuvantation conduit à une variation non-monotone des propriétés rhéologiques considérées; **(chapitre 5)** l’observation de la microstructure des suspensions et les mesures des propriétés de contact entre leurs particules sont exposées – les résultats collectés à cette échelle microscopique permettront de décrire de manière quantitative l’origine des changements de comportement induits par l’adjuvantation à l’échelle macroscopique; **(chapitre 6)** les résultats sur les suspensions modèles sont confrontés à un matériau réel grâce à une étude de suspensions de quartz broyé permettant d’évaluer la pertinence/la limite des scénarios d’adjuvantation proposés vis-à-vis des applications; **(chapitre 7)** la thèse est conclue et quelques perspectives de travail sont listées.

2

Généralités et bibliographie

Sommaire

2.1	Les suspensions colloïdales	17
2.1.1	Généralités	17
2.1.2	Adjuvantation et dispersants	21
2.1.3	Particularités d'une pâte de ciment	23
2.2	Interactions colloïdales	26
2.2.1	Théorie DLVO	26
2.2.2	Interactions non-DLVO	34
2.2.3	Tensioactifs et interactions colloïdales	35
2.3	Contacts – microstructure – rhéologie	45

Dans ce premier chapitre, nous verrons tout d'abord quelques généralités sur les suspensions colloïdales et sur leur adjuvantation. Ces considérations seront illustrées par un exemple d'application en présentant les particularités d'une pâte de ciment. Nous aborderons ensuite les interactions microscopiques rencontrées dans les suspensions colloïdales. Les interactions relatives aux tensioactifs seront détaillées en raison de la nature de l'adjuvant qui sera utilisé dans ce travail. Enfin, nous examinerons le scénario de la rhéologie basée sur le vieillissement des contacts qui invite à revisiter la question de l'adjuvantation.

2.1 Les suspensions colloïdales

2.1.1 Généralités

Les suspensions colloïdales sont des matériaux constitués de particules dont la taille est inférieure à environ $1 - 10 \mu\text{m}$ et qui sont dispersées dans un milieu continu. Dans le cadre de ce manuscrit, on s'intéressera uniquement aux suspensions qualifiées de sols, *i.e.*, à celles composées de particules solides dispersées dans un liquide. Néanmoins, les émulsions (particules liquides dans un liquide), les gels (molécules dans un liquide) ou les aérosols (particules liquides/solides dans un gaz) sont également des suspensions colloïdales. Ce terme désigne donc d'avantage un mélange d'objets immiscibles dans une phase fluide (suspension), et dont la taille est relativement petite (colloïde), plutôt qu'un type de matériau. Les objets sont cependant suffisamment bien dispersés pour que le mélange paraisse homogène à l'échelle macroscopique. Les suspensions colloïdales sont alors caractérisées par des particules soumises de manière négligeable à la gravité par rapport à l'agitation thermique. Autrement dit, ces particules ne sédimentent pas aisément et se déplacent de façon aléatoire (mouvement Brownien) [18].

Un indicateur permettant de décrire la limite entre le domaine colloïdal et non-colloïdal est le nombre de Péclet. Il correspond à une comparaison des temps caractéristiques de déplacements liés à la gravité et à l'agitation thermique. Pour une particule solide dans un liquide, le temps caractéristique t_{sed} associé à la sédimentation de la particule sur une distance égale à sa taille peut être estimé par la relation :

$$t_{\text{sed}} = \frac{2r_p}{v_{\text{sed}}} = \frac{9\eta}{\Delta\rho g r_p}, \quad (2.1)$$

où v_{sed} est la vitesse de sédimentation de Stokes, g l'accélération de la pesanteur, η la viscosité du fluide suspendant, r_p le rayon de la particule supposée sphérique et $\Delta\rho$ la différence de masse volumique entre la particule et le fluide suspendant. Le temps caractéristique t_{diff} associé à la diffusion de la

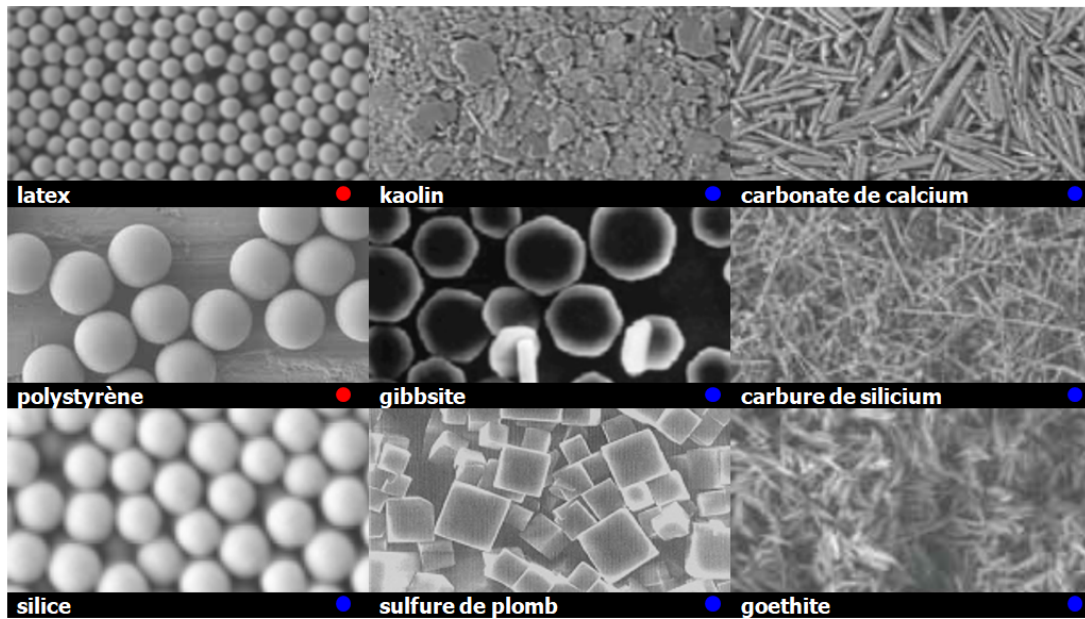


FIGURE 2.1 – Quelques exemples de particules colloïdales. Les cercles de couleur indiquent les particules d'origine organique (●) et minérale (●). Les images de ces particules sont extraites de [18, 19].

particule due à l'agitation thermique s'estime quant-à-lui via la relation :

$$t_{\text{diff}} = \frac{6\pi\eta r_p^3}{k_B T}, \quad (2.2)$$

où k_B correspond à la constante de Boltzmann et T à la température. Par conséquent, le nombre de Péclet noté P_e et qui correspond au rapport du temps de sédimentation sur le temps de diffusion brownienne s'écrit [20] :

$$P_e = \frac{t_{\text{sed}}}{t_{\text{diff}}} = \frac{3k_B T}{2\pi\Delta\rho g r_p^4}, \quad (2.3)$$

$$P_e \gg 1 \quad \leftrightarrow \quad \text{sédimentation dominante : domaine non-colloïdal}, \quad (2.4)$$

$$P_e \ll 1 \quad \leftrightarrow \quad \text{diffusion brownienne dominante : domaine colloïdal}. \quad (2.5)$$

La limite du domaine colloïdal correspond alors à la situation $P_e \sim 1$, *i.e.*, quand les effets de la gravité deviennent comparables à ceux liés à l'agitation thermique. Une estimation de la taille à laquelle intervient cette transition pour des billes de silice dispersées dans de l'eau pure à température ambiante ($\Delta\rho \sim 1000 \text{ kg/m}^3$) est :

$$r_p = \left(\frac{3k_B T}{2\pi\Delta\rho g} \right)^{1/4} \sim 0.7 \mu\text{m}, \text{ soit à un diamètre de l'ordre du micron}. \quad (2.6)$$

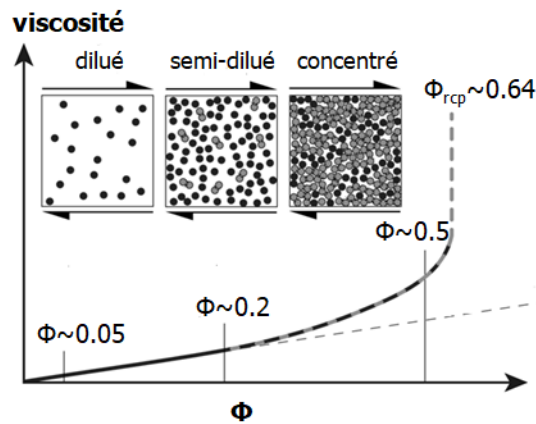


FIGURE 2.2 – Schéma de principe illustrant l'effet de la fraction volumique sur le comportement des suspensions colloïdales. Figure adaptée de [23].

Plus généralement, il est considéré dans la littérature que les limites du domaine colloïdal varient entre $\sim 0.1 - 10 \mu\text{m}$ [18, 20, 21]¹. Du fait de leur petite taille, les particules colloïdales sont alors très sensibles aux interactions de surface comme nous le verrons tout au long du manuscrit.

En plus de la taille, la nature chimique et la forme sont également des critères qui permettent de différencier les particules des suspensions colloïdales. En effet, ces particules peuvent être d'origine organique ou minérale et présenter une morphologie sphérique, facettée ou encore en aiguilles comme l'illustre la **Fig-2.1**. Cette représentation n'est évidemment pas exhaustive de l'ensemble des particules colloïdales pouvant exister. Néanmoins, elle met en évidence la variabilité de ces objets qui ne sont pas nécessairement des billes sphériques provenant d'une origine unique. La nature chimique et la morphologie des particules sont alors des paramètres qui influencent les interactions colloïdales et la rhéologie des suspensions à l'échelle macroscopique [18, 22].

Une autre caractéristique des suspensions colloïdales est la fraction volumique ϕ . Elle correspond au volume occupé par les particules V_p par rapport au volume total V_{tot} d'une suspension de sorte que :

$$\phi = \frac{V_p}{V_{\text{tot}}} = \frac{V_p}{V_p + V_{\text{liq}}}, \quad (2.7)$$

avec V_{liq} le volume de la phase continue dans le cas d'un mélange binaire de particules dispersées dans un liquide. Pour donner quelques ordres de grandeur, les suspensions colloïdales sont dites diluées quand $\phi \lesssim 0.05$, semi-diluées quand $\phi \in [0.05; 0.20]$ et concentrées quand $\phi \gtrsim 0.20$. Les

1. La borne inférieure de ce domaine correspond à la limite permettant de distinguer les particules colloïdales des molécules du fluide suspensé; la borne supérieure aux tailles pour lesquelles la gravité devient non-négligeable devant l'agitation thermique.

suspensions diluées/semi-diluées sont "liquides" à la différence des suspensions concentrées qui sont généralement "pâteuses". Ces variations d'aspect se traduisent notamment par une augmentation de la viscosité des suspensions avec la fraction volumique comme l'illustre **Fig-2.2**. Dans le régime concentré, on note que l'augmentation de la viscosité s'accélère puis diverge quand ϕ tend vers la fraction maximale d'empilement aléatoire (ϕ_{rcp} : random close packing). Cette tendance est due à l'apparition d'effets dissipatifs entre les particules (interactions hydrodynamiques, frottements, contacts...) provoqués par l'augmentation de l'encombrement des suspensions colloïdales [18].

Enfin, la phase liquide contrôle également le comportement des suspensions colloïdales. Les fluides suspendant se différencient par leur viscosité et par leur nature aqueuse ou organique (eau pure, solutions de polymères, huiles...). Ces paramètres modifient les interactions entre particules, et par conséquent la rhéologie des suspensions [24]. On s'intéressera uniquement à des fluides suspendant aqueux dans le cadre de ce travail.

En milieu aqueux, les groupes fonctionnels aux interfaces solide/liquide peuvent être protonés et déprotonés selon le caractère acide, neutre ou basique du fluide suspendant [18, 25-27]. Ce phénomène engendre le développement de charges à la surface des colloïdes comme l'illustre l'encadré (a) de la **Fig-2.3**. Dans cet exemple, l'augmentation de la charge de particules de silice quand le pH transite de $\sim 2-3$ aux valeurs basiques provient de la déprotonation des groupements $\equiv Si - OH$ (silanols). Il en résulte que dans un fluide suspendant aqueux les interactions entre les particules colloïdales sont sensibles au pH.

Les charges des colloïdes en milieu aqueux impliquent que leurs interactions sont également sensibles à l'ajout d'ions dans une suspension, *i.e.*, à des électrolytes qui modifient l'équilibre électrostatique. Les particules sont alors susceptibles de passer d'un état dispersé à floculé comme l'illustre l'encadré (b) de la **Fig-2.3** [18]. Un paramètre permettant de contrôler la floculation est la force ionique. Notée I , elle vaut :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2, \quad (2.8)$$

avec c_i la concentration et z_i la valence des ions dans le fluide suspendant. Ces ions peuvent provenir de l'ajout d'un sel. Dans ce cas, la floculation est provoquée par l'augmentation de la "salinité" de la suspension et sera traduite par un accroissement de la force ionique.

La floculation modifie le comportement des suspensions colloïdales. Le passage d'un système dispersé à floculé conduit dans le cas de suspensions diluées à la formation d'amas de particules. Ces derniers sédimentent quand leur taille excède le domaine colloïdal. La floculation déstabilise alors les suspensions diluées qui ne sont plus homogènes à l'échelle macroscopique (séparation de phase). À contrario, la floculation des suspensions concentrées peut générer un réseau colloïdal percolé où les

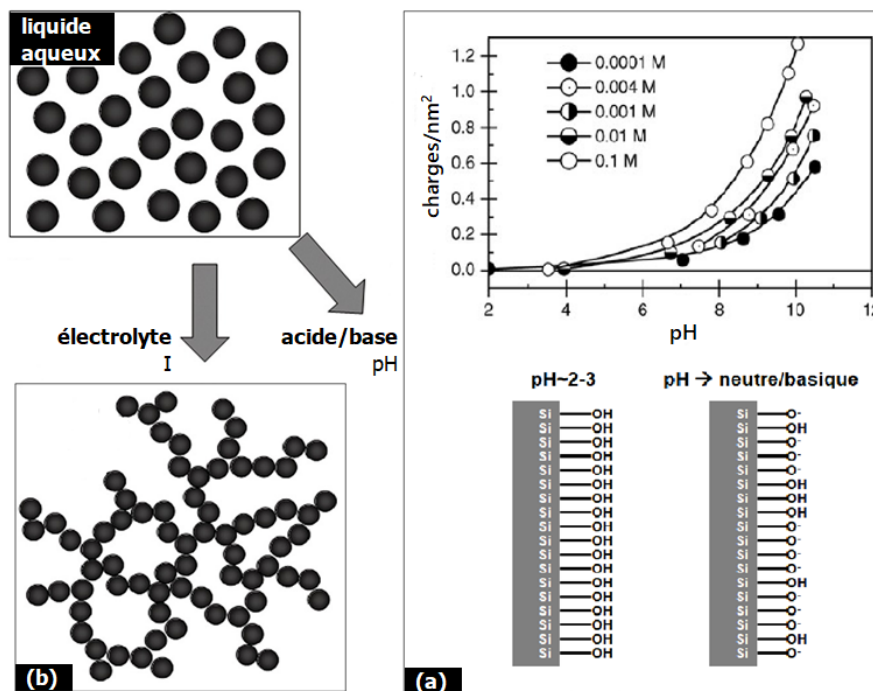


FIGURE 2.3 – Phénoménologie des suspensions colloïdales en milieu aqueux. (a) Illustration de l'effet du pH sur les charges de surface de particules de silice. (b) Illustration de la floculation de particules provoquée par l'ajout d'un électrolyte. Figure adaptée de [18].

particules sont en contact. Ce réseau rigide est formé à partir de fractions volumiques $\phi \sim 0.2 - 0.4$. Il conduit à l'obtention de suspensions concentrées disposant de propriétés solides comme un seuil d'écoulement et un module élastique [28, 29]. Une description détaillée de ces propriétés rhéologiques sera présentée dans la suite du manuscrit (cf : chapitre 3 – § 3.2).

2.1.2 Adjuvantation et dispersants

Dans les procédés de formulation, l'adjuvantation désigne l'action d'ajouter en faible quantité un composé à un mélange pour améliorer ses propriétés. Les adjuvants sont généralement des composés chimiques. Ils sont ajoutés aux suspensions colloïdales pour contrôler la floculation, modifier la viscosité, ralentir l'évaporation du fluide suspendant, contrôler une réaction chimique, limiter le développement de bactéries, favoriser ou empêcher la formation d'une mousse dans le mélange, etc... Les fonctions des adjuvants sont donc aussi variées qu'il y a d'applications. Ces ajouts sont notamment utilisés pour la formulation des matériaux cimentaires, des encres, des peintures, des dispersions céramiques ou encore des produits pharmaceutiques/cosmétiques lorsque la mise en oeuvre nécessite de contrôler les propriétés d'une suspension colloïdale [5-8].

Dans le cadre de ce travail, on s'intéressa uniquement aux adjuvants qualifiés de dispersants. Ils sont ajoutés aux suspensions pour contrôler/empêcher la floculation. Les dispersants limitent donc la sédi-



FIGURE 2.4 – Schéma de principe des effets des dispersants à l'échelle colloïdale. Figure adaptée de [51].

mentation des suspensions diluées en empêchant la formation d'amas de particules. Ils permettent également de maximiser la fraction volumique des suspensions concentrées tout en maintenant leur aptitude à s'écouler. Par ailleurs, les dispersants sont des composés qui peuvent être inorganiques ou organiques [30]. On trouve par exemple :

- (1) **des sels** [dispersants inorganiques] comme le silicate de sodium ou le phosphate de sodium utilisés pour défloculer des particules argileuses [30-32];
- (2) **des polymères** [dispersants organiques] comme les polycarboxylates ou d'autres superplastifiants employés pour disperser les grains de ciment et additions minérales (cendres volantes, laitiers, fillers calcaires...) dans les matériaux de construction à l'état frais [5, 33-36]. Ces molécules permettent aussi de disperser des colloïdes dans les formulation d'encre, de peintures ou de pâtes céramiques [30, 37, 38];
- (3) **des tensioactifs** [dispersants organiques] utilisés pour solubiliser en milieu aqueux des particules hydrophobes comme le noir de carbone [39, 40], des nanotubes de carbone [41, 42], des pigments [43], des colloïdes vecteurs/actifs dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques [44, 45]. Les tensioactifs permettent également de disperser des oxydes minéraux comme des particules d'alumine, de zircone, de silice ou encore d'argiles [46-50].

Malgré la variété des dispersants, la **Fig-2.4** illustre quelques généralités concernant leurs effets à l'échelle colloïdale. Certains composés empêchent la floculation en augmentant la densité de charges autour des particules. On parle alors de dispersion électrostatique. D'autres créent une barrière physique autour des particules en s'adsorbant à leur surface. La dispersion est dans ce cas qualifiée de stérique. Enfin, des composés combinent les deux effets et la dispersion est dite électrostérique [30]. Une compréhension microscopique plus fine des effets des dispersants est dépendante du système considéré. Elle nécessite d'approfondir ses interactions colloïdales, l'organisation et l'adsorption des molécules utilisées à la surface des particules. Nous examinerons ces éléments dans la suite du manuscrit avec les molécules étudiées dans ce travail.

2.1.3 Particularités d'une pâte de ciment

La pâte de ciment est ici retenue pour spécifier les généralités qui viennent d'être présentées. Ce choix résulte de la proximité de comportement rhéologique entre ce matériau et les suspensions modèles qui seront étudiées. Il permet donc de disposer d'un exemple d'application sur lequel s'appuyer dans le cadre de ce travail fondamental. L'importance de l'adjuvantation pour la formulation des matériaux cimentaires, en particulier les dispersants dont la consommation annuelle mondiale est estimée à $\sim 800\,000$ t, motive également ce choix. Ces ajouts permettent de contrôler la rhéologie des matériaux cimentaires à l'état frais. Ils sont aussi un levier pour réduire leur impact environnemental ² [33, 52].

Une pâte de ciment est un mélange d'eau et de particules polydisperses (grains de ciment) dont la taille varie entre $\sim 0.1 - 100$ μm . Elle se présente sous la forme d'une suspension au jeune âge (*i.e.*, avant la prise hydraulique ³). Une valeur standard de sa fraction volumique est $\phi \sim 0.4$ [12, 28]. Une pâte de ciment est donc une suspension concentrée. La solubilisation du ciment dans l'eau relargue des cations potassium K^+ , sodium Na^+ et calcium Ca^{2+} , mais également, des anions sulfate SO_4^{2-} et hydroxyde OH^- (en majeure partie). Une pâte de ciment est donc également une suspension composée d'électrolytes. Son pH est de l'ordre de 13 et sa force ionique est estimée à $I \sim 0.2$ M [53, 54]. Dans ces conditions, les particules flocculent et forment un réseau colloïdal percolé. Ceci confère à la pâte de ciment des propriétés rhéologiques particulières dont un seuil d'écoulement et un module élastique [28]. Comme l'illustre la **Fig-2.5**, ces propriétés augmentent au cours du temps en l'absence de cisaillement (repos). L'application d'un fort cisaillement ramène en revanche ces propriétés dans leur état initial. Cette évolution temporelle réversible des propriétés rhéologiques est qualifiée de thixotropie. Roussel *et al.* [12] ont proposé de l'attribuer à la nucléation de ponts chimiques entre les particules dans la pâte de ciment (cf : schéma **Fig-2.5**). On note que le comportement thixotrope qui vient d'être décrit (évolution réversible de l'élasticité et du seuil en fonction du temps et de l'histoire en cisaillement) est déterminant pour la mise en oeuvre des matériaux de construction à l'état frais. La transition réversible d'un état solide à liquide sous cisaillement facilite leur étalement. Au repos, la reprise d'élasticité et de seuil préserve leur homogénéité en évitant la sédimentation des constituants. Ces propriétés sont exploitées aujourd'hui pour mettre en oeuvre les matériaux de construction par impression 3D [1].

2. Les dispersants permettent de réduire la quantité d'eau utilisée pour formuler les matériaux cimentaires tout en maintenant leur rhéologie à l'état frais. La réduction de la demande en eau contribue à : (i) préserver cette ressource, (ii) obtenir des matériaux moins poreux dont la durée de vie se trouve augmentée, (iii) augmenter les caractéristiques mécaniques des produits finis et donc diminuer la quantité de matériaux nécessaires pour construire un ouvrage. Les dispersants permettent également de substituer le ciment par des additions minérales en conservant la rhéologie. Ceci contribue à limiter l'impact carbone des formulations puisque la production de ciment émet $\sim 800 - 1000$ kg CO_2/t .

3. Réaction entre les grains de ciment anhydres et l'eau qui précipite des silicates de calcium hydratés (CSH) dont la formation provoque le durcissement du mélange eau/ciment.

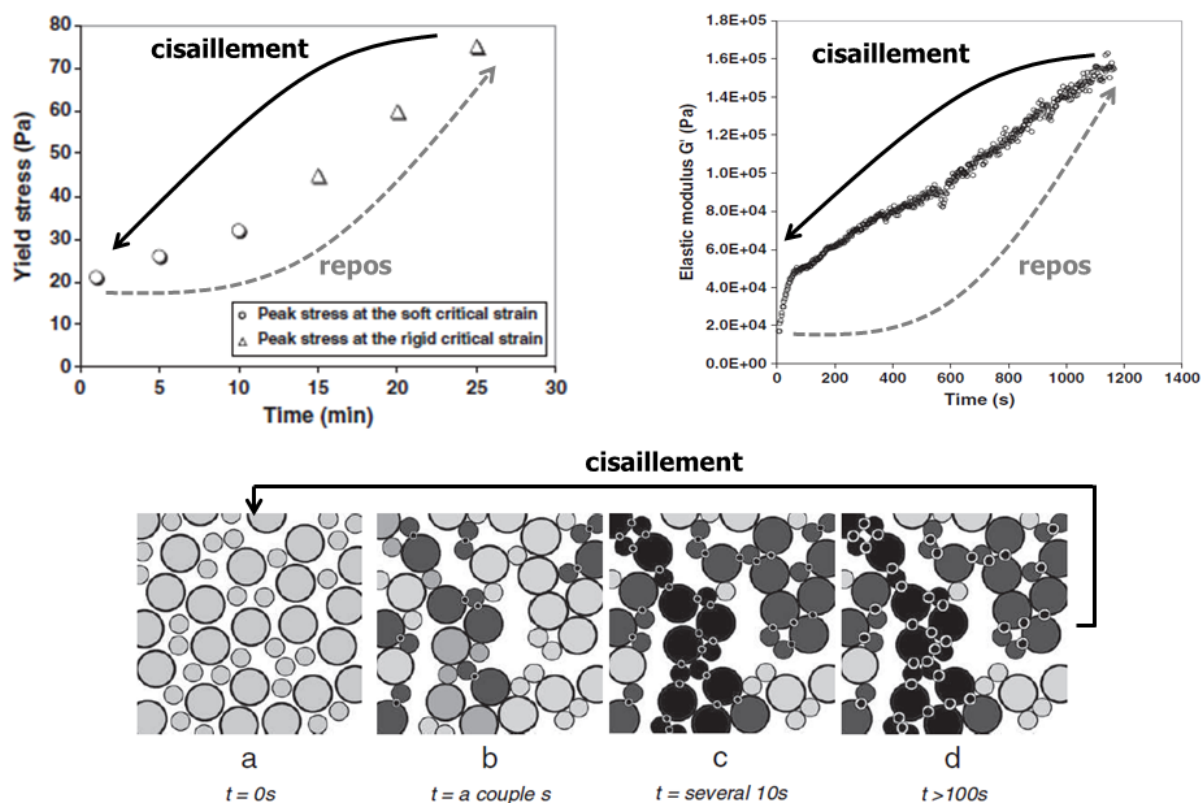


FIGURE 2.5 – Évolution du seuil d'écoulement (yield stress), du module élastique (elastic modulus G') d'une pâte de ciment au repos et schéma d'interprétation de l'origine du comportement thixotrope via la formation de ponts chimiques entre les grains de ciment (les ponts chimiques sont matérialisés par les points noirs; les grains de ciment appartenant à un même réseau d'agrégats par les cercles sombres). Figure adaptée de [12].

Les dispersants utilisés pour contrôler la rhéologie d'une pâte de ciment (et des matériaux cimentaires) sont généralement des polymères. Ils sont qualifiés de plastifiants ou de superplastifiants. Six générations de ce type de dispersants⁴ ont été développées au cours du XX^e siècle. L'objectif du manuscrit n'étant pas de répertorier l'ensemble des superplastifiants, le lecteur intéressé par une présentation exhaustive de ces molécules est renvoyé aux ouvrages de référence [5, 33]. Ici, on retient simplement que ces molécules sont composées de fonctions anioniques (sulfonate $-\text{SO}_3^-$, phosphonate $-\text{PO}_3^-$ et carboxylate $-\text{COO}^-$). Ces molécules se différencient ensuite par leur structure en étant des polymères linéaires, des copolymères linéaires ou ramifiés.

La **Fig-2.6** présente à titre d'exemple le mode d'action d'un superplastifiant de dernière génération (polycarboxylate). Cette molécule est un copolymère ramifié composé d'une chaîne principale N qui porte les fonctions anioniques ($-\text{COO}^-$) et d'une chaîne latérale P constituée de motifs oxyéthylènes ($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-$). La chaîne principale assure l'adsorption de la molécule sur les grains de ciment par interaction électrostatique grâce aux fonctions chargées. La chaîne latérale génère quant-à-elle la

4. Par ordre chronologique : les lignosulfonates (~1930), les polynaphtalenes sulfonates (~1960), les polyamines sulfonates (~1970), les copolymères de vinyle (~1980), les PEG-phosphonates (~1990) et les polycarboxylates (~1990).

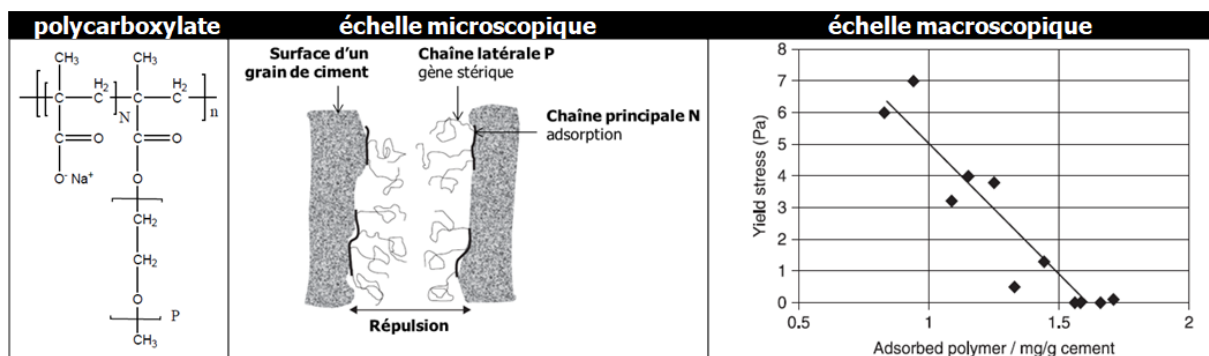


FIGURE 2.6 – Effet d'un superplastifiant polycarboxylate sur la rhéologie d'une pâte ciment. Figure adaptée de [33].

répulsion stérique grâce au déploiement des motifs oxyéthylènes en direction du fluide suspendant. Ce mécanisme se traduit à l'échelle macroscopique par une diminution du seuil d'écoulement de la pâte de ciment à mesure que la quantité de superplastifiant adsorbée augmente [33].

L'exemple qui vient d'être présenté permet de tirer quelques généralités bien qu'il soit spécifique au système polycarboxylate/pâte de ciment. La dispersion stérique implique : (i) la présence sur le dispersant d'une fonction/d'un groupe qui permet son adsorption à la surface de particules, (ii) l'affinité du dispersant vis-à-vis du solvant pour que la molécule se déploie entre les particules afin d'induire la répulsion stérique, (iii) la diminution des propriétés rhéologiques de suspensions concentrées ("fluidification") qui est contrôlée par la quantité de dispersants adsorbés sur les particules.

Il est enfin intéressant de préciser que l'étude rhéologique des pâtes de ciment souffre de limites répertoriées dans la revue de littérature de Shaughnessy *et al.* [55]. On peut citer :

- (1) la dépendance des résultats au gâchage due à un manque de contrôle de l'hydratation du ciment ou de la procédure de malaxage (temps, énergie d'agitation, température...);
- (2) la reproductibilité limitée des essais en raison d'hétérogénéités de surface spécifique, de distribution de taille et de composition entre les différents lots de ciment;
- (3) la sensibilité des mesures au dispositif rhéométrique utilisé et à des artefacts comme le glissement et la sédimentation;
- (4) la présence d'une prise chimique qui empêche l'étude isolée des interactions colloïdales d'origine physique impliquées dans le processus de floculation. La prise impose également que les mesures rhéométriques sur les pâtes de ciment sont fortement dépendantes du temps et ne peuvent être effectuées que sur une durée limitée.

Shaughnessy *et al.* [55] proposent d'utiliser des particules minérales inertes pour approcher le comportement des pâtes de ciment en s'affranchissant de ces contraintes. Ceci suggère l'usage de matériaux modèles qui est la démarche retenue dans le cadre de ce travail.

2.2 Interactions colloïdales

La section précédente a mis en évidence que le comportement des suspensions colloïdales dépend de l'état floculé ou dispersé des particules. Autrement dit, la rhéologie de ces matériaux est contrôlée par l'existence d'interactions attractives ou répulsives entre les particules qui peuvent être modulées par des électrolytes ou des dispersants. Ces interactions sont donc très sensibles aux phénomènes de surface tels que la modification des charges ou l'adsorption de molécules sur les particules.

Un modèle permettant de décrire le passage de l'état floculé à dispersé (et inversement) est la théorie DLVO présentée dans cette section. Nous verrons que cette théorie est cependant limitée au regard de la variété des interactions colloïdales. Puis, nous nous focaliserons sur les spécificités des interactions dues aux tensioactifs (dispersants utilisés dans ce travail).

2.2.1 Théorie DLVO

La théorie DLVO [56, 57] (acronyme du nom des auteurs : Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek) est un modèle développé au milieu du XX^e siècle qui décrit l'attraction ou la répulsion de particules via un potentiel énergétique noté V_{DLVO} . Ce dernier résulte des interactions de van der Waals et des interactions électrostatiques qui existent entre les objets colloïdaux.

Interactions de van der Waals

La fluctuation/polarisation du nuage électronique d'atomes ou de molécules conduit à l'apparition entre ces espèces de forces attractives "faibles" (par rapport aux liaisons hydrogènes, électrostatiques et covalentes). Ces forces sont qualifiées d'interactions de van der Waals ou encore de forces de dispersion [18]. Le terme "dispersion" fait référence ici à la propagation de la lumière dans l'UV – visible [22] (et non à l'éloignement de particules) pour rappeler que les interactions de van der Waals sont un phénomène d'origine électromagnétique. La fluctuation/polarisation du nuage électronique peut-être permanente ou induite. Les interactions de van der Waals sont donc en réalité la somme de différentes interactions dipolaires :

- (1) **interaction de Keesom** [*i.e.*, interaction dipôle permanent – dipôle permanent]. Elle provient de l'alignement dans une direction préférentielle des moments électriques de molécules polaires (comme la molécule d'eau) pour compenser leur différence d'électronégativité;
- (2) **interaction de Debye** [*i.e.*, interaction dipôle permanent – dipôle induit]. Elle provient de la déformation du nuage électronique d'une molécule apolaire par une molécule polaire. L'interaction de Debye dépend donc de la capacité d'une molécule ne disposant pas de moment électrique à être polarisée. Cette interaction provoque comme l'interaction de Keesom l'alignement des molécules dans une direction préférentielle;

- (3) **interaction de London** [*i.e.*, interaction dipôle induit – dipôle induit]. Elle a lieu entre des molécules apolaires dont le moment électrique moyen est nul. Ces molécules disposent toutefois d'un moment électrique instantané non-nul. Ce dernier est créé par la fluctuation continue de leur nuage électronique dont la distribution n'est jamais homogène à chaque instant (phénomène probabiliste). Bien que l'interaction de London soit faible, elle est la composante majoritaire de l'attraction de van der Waals puisqu'elle est toujours présente entre des molécules ou des atomes.

Ces trois interactions (Keesom – Debye – London), malgré leur origine différente, présentent la même dépendance à la distance de séparation r entre atomes/molécules. Elles varient toutes en $1/r^6$, ce qui implique que les interactions de van der Waals sont décrites par un unique potentiel énergétique noté V_{vdW} et de la forme [22] :

$$V_{\text{vdW}} = -\frac{C_{\text{vdW}}}{r^6}. \quad (2.9)$$

Le signe moins de ce potentiel traduit le caractère attractif des interactions de van der Waals. La constante C_{vdW} (en J m^6) décrit leur intensité qui dépend des propriétés électromagnétiques des espèces en présence. On insiste sur la dépendance en $1/r^6$ qui met en évidence que l'attraction est significative uniquement à courte distance de séparation (*i.e.*, quand les atomes/molécules sont proches).

Les particules colloïdales sont également soumises aux interactions de van der Waals puisque les atomes/molécules qui les constituent sont polarisables. Une approche permettant de calculer le potentiel énergétique V_{vdW} entre deux colloïdes est celle proposée par Hamaker [58]. Elle consiste à sommer (*i.e.*, à intégrer) les interactions de van der Waals de tous les atomes contenus dans ces objets "macroscopiques" de sorte que leur potentiel attractif s'obtient via la relation :

$$V_{\text{vdW}} = - \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{C_{\text{vdW}}}{r^6} q_1 q_2 dv_1 dv_2, \quad (2.10)$$

où dv_1 correspond à un volume élémentaire du premier colloïde de volume V_1 contenant q_1 atomes/ cm^3 (resp. dv_2 à un volume élémentaire du second colloïde de volume V_2 contenant q_2 atomes/ cm^3). La résolution de cette intégrale dépend de la morphologie des colloïdes. En effet, on trouve différentes expressions du potentiel V_{vdW} selon que les interactions concernent des surfaces planes, des particules sphériques ou encore cylindriques. Ces expressions sont détaillées dans l'ouvrage de référence [22]. Dans le cadre de ce travail, on retient celle correspondant à une attraction de van der Waals entre

deux billes sphériques de même taille, soit :

$$V_{\text{vdw}}(h) = -\frac{A_{\text{H}}}{6} \left[\frac{2r_p^2}{h(h+4r_p)} + \frac{2r_p^2}{(h+2r_p)^2} + \ln \left(\frac{h(h+4r_p)}{(h+2r_p)^2} \right) \right]. \quad (2.11)$$

Dans ce potentiel, r_p correspond au rayon des particules et h à la distance de séparation entre leurs surfaces. A_{H} est la constante de Hamaker qui s'exprime en J. C'est un paramètre physico-chimique qui dépend de la nature des particules et du fluide suspendant dans lequel elles sont dispersées. Dans une approche exhaustive, cette constante peut aussi dépendre de la distance de séparation entre les particules [18]. On parle alors d'effet de retardement créé par un décalage entre l'onde émise par un dipôle induit et sa direction de polarisation instantanée. Cet effet devient significatif quand les particules sont éloignées ($h \gg 5$ nm). Il se traduit par une diminution de la constante de Hamaker [22]. L'effet de retardement sera négligé dans le cadre de ce travail puisqu'on considérera des interactions entre particules en contact (ou pratiquement en contact), *i.e.*, à très courte distance de séparation.

L'approche de Hamaker suppose l'additivité des potentiels énergétiques des atomes sans considérer les interactions entre ces espèces et le milieu environnant. À la différence des gaz, ces interactions ne peuvent pas être négligées dans des matériaux condensés comme les suspensions colloïdales. Une approche plus rigoureuse du calcul du potentiel V_{vdw} dans ces matériaux est alors celle de Lifshitz [59] qui propose de les assimiler à des milieux continus. Dans ce cas, la structure des atomes et leurs propriétés locales ne sont plus prises en compte. Les forces de van der Waals sont déduites des propriétés diélectriques macroscopiques des matériaux comme la permittivité et l'indice de réfraction. L'approche de Lifshitz conduit toutefois à des expressions du potentiel de van der Waals identiques à celles obtenues par Hamaker (*i.e.*, **eq-2.11** pour des billes sphériques de même taille). L'unique différence entre les deux méthodes est la façon dont la constante A_{H} est définie [22]. On rappelle ici à titre illustratif le calcul proposé par Lifshitz :

$$A_{\text{H}} = \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^2 + \frac{3\hbar\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_2^2)^2}{(n_1^2 + n_2^2)^{3/2}}, \quad (2.12)$$

où T est la température, k_B la constante de Boltzmann, \hbar la constante de Planck et ν_e une fréquence de vibration moléculaire. $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ ainsi que n_1, n_2 désignent les permittivités et les indices de réfraction des deux phases en présence, *i.e.*, le solide constituant les particules (1) et le fluide suspendant (2). Cette expression (**eq-2.12**) proposée par Lifshitz permet donc de mettre en évidence la dépendance de la constante d'Hamaker à la nature des constituants présents dans les suspensions colloïdales.

Interactions électrostatiques

La mise en suspension de particules dans un liquide aqueux conduit à l'apparition de charges de surface en raison de phénomènes acido-basiques (comme vu précédemment avec la silice, cf : **Fig-2.3**) ou de l'adsorption d'ions/de molécules [18]. Les charges induisent entre les particules des interactions électrostatiques aussi qualifiées d'interactions coulombiennes. Elles sont répulsives et s'opposent aux interactions de van der Waals présentées précédemment. L'obtention d'un potentiel énergétique, noté V_{el} , qui décrit ces interactions électrostatiques nécessite d'établir plusieurs notions fondamentales résumées ici de manière succincte. Le lecteur intéressé par une présentation exhaustive de ces notions pourra se référer à l'ouvrage de référence [22].

Tout d'abord, les charges sur les particules génèrent une répartition particulière des ions en solution à proximité de leur surface. Cette distribution ionique est décrite par le modèle de Gouy–Chapman [60, 61], aussi appelé modèle de la double couche. Comme l'illustre la **Fig-2.7**, la première couche (couche de Stern) est compacte. Elle est composée de contre-ions fortement liés à la surface grâce à leur charge qui s'oppose à celle des particules. La seconde couche (couche diffuse) est plus lâche car ses contre-ions et co-ions sont soumis à l'agitation thermique. Au-delà de la double couche, dont l'épaisseur correspond à la longueur de Debye (κ^{-1}), les ions ne sont plus soumis à la structuration imposée par la proximité de la surface chargée. On retrouve alors les propriétés du fluide suspendant (bulk). L'équilibre thermodynamique impose que le potentiel chimique d'une espèce ionique soit équivalent en tout point de la suspension. Par conséquent, le potentiel chimique $\mu(x)$ en un point x proche de la surface chargée doit être égal au potentiel chimique dans le fluide suspendant μ_0 :

$$\mu(x) = \mu_0 \quad \leftrightarrow \quad ze\Psi(x) + k_B T \ln \rho(x) = ze\Psi_0 + k_B T \ln \rho_0, \quad (2.13)$$

où e désigne la charge élémentaire et z la valence de l'espèce ionique considérée. $\Psi(x)$ et $\rho(x)$ sont respectivement le potentiel électrostatique et la densité de charge au point x . Ψ_0 et ρ_0 correspondent à ces propriétés loin de la surface chargée. On note que :

- (1) le potentiel électrostatique est nul loin de la surface ($\Psi_0 = 0$) en raison de l'électroneutralité du fluide suspendant. La simplification de **l'eq-2.13** conduit alors à l'équation de Boltzmann qui décrit l'évolution de la densité de charge :

$$\rho(x) = \rho_0 \exp\left(-\frac{ze\Psi(x)}{k_B T}\right). \quad (2.14)$$

Cette densité décroît dans le cas des contre-ions, et croît pour les co-ions, quand on s'éloigne de la surface chargée (cf : **Fig-2.7**). Par ailleurs, la densité de charge $\rho(x)$ est solution de l'équation

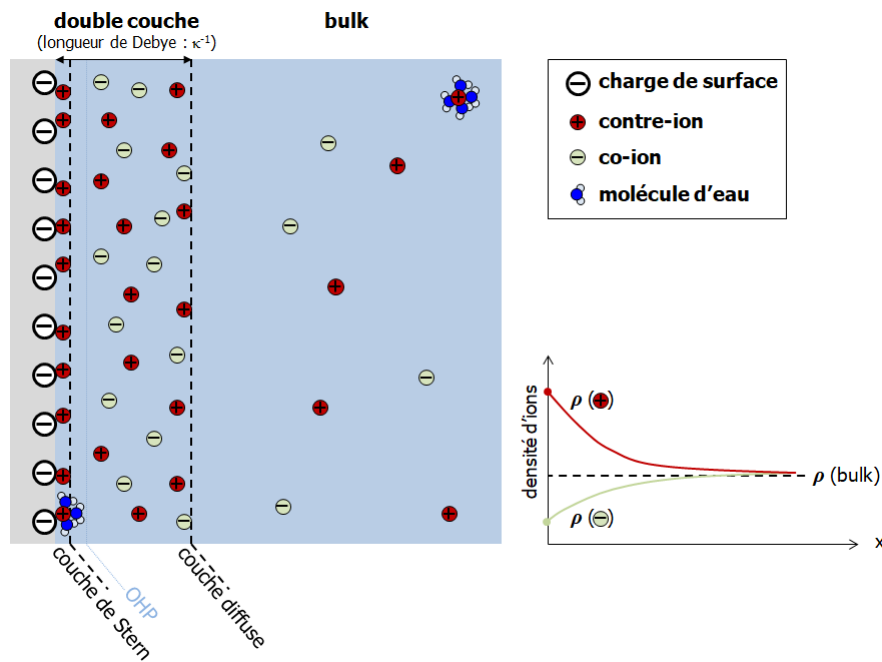


FIGURE 2.7 – Modèle de la double couche composée de contre-ions et co-ions. Le graphique en insert schématise l'évolution de la densité de ces espèces le long de la double couche (*i.e.*, depuis l'origine de la surface chargée). L'OHP (Outer Helmholtz Plane) correspond à un décalage de la couche de Stern créée par l'adsorption de contre-ions hydratés (voir texte).

de Poisson :

$$\rho(x) = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{ze} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2}, \quad (2.15)$$

où ε_0 est la permittivité du vide et ε celle du fluide suspendant ;

(2) La combinaison des **eqs-2.14-2.15** conduit à l'équation de Boltzmann – Poisson :

$$\frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = -\frac{ze\rho_0}{\varepsilon_0 \varepsilon} \exp\left(-\frac{ze\Psi(x)}{k_B T}\right). \quad (2.16)$$

Sa résolution donne accès à l'évolution du potentiel électrostatique depuis la surface chargée. La relation de **l-*eq-2.16*** correspond toutefois à la situation d'un fluide suspendant contenant un seul type d'ions. Or, les espèces ioniques dans les suspensions colloïdales peuvent avoir des valences différentes et être présentes en quantités variables (cas des électrolytes). Une expression plus générale de l'équation de Boltzmann – Poisson est alors :

$$\frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = -\frac{\sum_i z_i e \rho_{0,i}}{\varepsilon_0 \varepsilon} \exp\left(-\frac{\sum_i z_i e \Psi(x)}{k_B T}\right), \quad (2.17)$$

où z_i et $\rho_{0,i}$ sont respectivement la valence et la quantité de chaque type d'ions. La sommation permet de tenir compte de toutes les charges présentes dans le fluide suspendant.

L'équation de Boltzmann – Poisson est une équation différentielle non-linéaire qui peut être résolue analytiquement uniquement pour des électrolytes symétriques⁵. Néanmoins, l'approximation de Debye – Hückel permet de linéariser⁶ cette équation :

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = \frac{\sum_i \rho_{0,i} z_i^2 e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T} \Psi(x) = \kappa^2 \Psi(x). \quad (2.18)$$

Cette approximation est valable quand les interactions électrostatiques sont faibles devant l'agitation thermique. Une telle situation est rencontrée dans les électrolytes forts (*i.e.*, dans ceux où le potentiel proche de la surface chargée $\Psi(x \rightarrow 0) \lesssim 25$ mV). **L'eq-2.18** simplifiée de Boltzmann – Poisson fournit deux éléments de compréhension importants :

- (1) l'expression de la longueur de Debye (épaisseur de la double couche) : $\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T}{\sum_i \rho_{0,i} z_i^2 e^2} \right)^{1/2}$.
En rappelant que la force ionique $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$, cette expression se réécrit :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T}{2e^2 N_a I} \right)^{1/2}, \quad (2.19)$$

où N_a est le nombre d'Avogadro. Elle met en évidence que la longueur de Debye est inversement proportionnelle à la force ionique. Ainsi, une augmentation de la quantité d'ions (et/ou de leur valence) dans le fluide suspendant a pour effet de comprimer la double couche ;

- (2) les solutions de l'équation de Boltzmann – Poisson dans l'approximation de Debye – Hückel sont de la forme :

$$\Psi(x) \sim \exp(-\kappa x). \quad (2.20)$$

Le potentiel électrostatique diminue donc exponentiellement quand on s'éloigne de la surface chargée. La vitesse de décroissance est contrôlée par l'épaisseur de la double couche (κ^{-1}) qui dépend des ions présents dans le fluide suspendant. **L'eq-2.20** met donc en évidence le rôle déterminant des électrolytes dans le contrôle de la portée des interactions électrostatiques. On note que la décroissance exponentielle du potentiel depuis la surface chargée souffre toutefois de limites. Dans l'approximation de Debye – Hückel, les ions sont considérés comme des charges ponctuelles. Or, cette hypothèse ne permet pas de tenir compte des effets de bord ayant lieu très proche de la surface chargée. En effet, les contres-ions peuvent y être adsorbés sous forme déshydratés et hydratés (cf : **Fig-2.7**). Les ions hydratés occupent un volume plus important du fait des molécules d'eau qui les entourent. Ils engendrent alors un décalage de la couche de Stern en direction du fluide suspendant. La limite de ce décalage est appelée

5. Un électrolyte symétrique contient des cations/des anions de valence d'amplitude identique (ex : NaCl, 1 : 1).

6. $e^x \sim 1 - x \rightarrow \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{\sum_i z_i e \rho_{0,i}}{\varepsilon_0 \varepsilon} \left(1 - \frac{\sum_i z_i e \Psi(x)}{k_B T} \right)$. L'électroneutralité $\sum_i z_i \rho_{0,i} = 0$ permet d'éliminer ensuite le premier terme de la parenthèse.

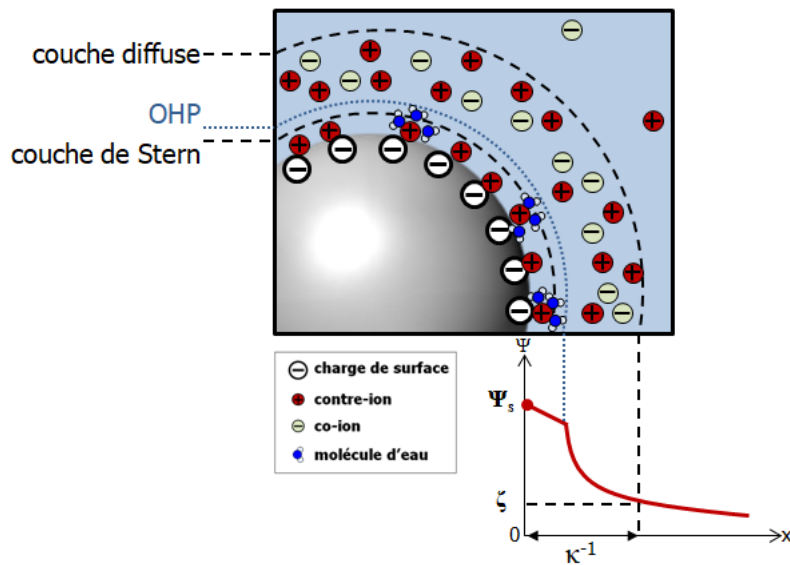


FIGURE 2.8 – Évolution du potentiel électrostatique dans l’approximation de Debye – Hückel et effets de bord à proximité de la surface d’une particule chargée. Ψ_s est le potentiel de surface et ζ est celui à la limite de la double couche.

plan externe de Helmholtz (OHP : Outer Helmholtz Plane) [22]. Comme l’illustre la **Fig-2.8**, le potentiel électrostatique décroît exponentiellement uniquement au-delà de ce plan, *i.e.*, là où l’approximation de Debye – Hückel n’est pas mise en défaut par les effets de bords. Entre la surface de la particule et le plan externe de Helmholtz, la décroissance du potentiel est plutôt linéaire depuis $\Psi(x = 0) = \Psi_s$ (potentiel électrostatique de surface).

Enfin, le rapprochement de deux surfaces chargées génère entre elles le développement d’une pression osmotique qui empêche le recouvrement de leur double couche. Cette pression dépend de la distance de séparation h entre les surfaces, de l’épaisseur de leur double couche κ^{-1} et de leur potentiel électrostatique de surface Ψ_s . Elle dépend aussi de la géométrie des surfaces (plane, sphérique, cylindrique) et de la nature de l’électrolyte (symétrique, asymétrique) via lequel elles interagissent. L’intégration de cette pression permet d’obtenir le potentiel énergétique V_{el} qui décrit la répulsion électrostatique entre les surfaces. Plusieurs expressions de ce potentiel ont été proposées, correspondantes chacune à une combinaison [géométrie des surfaces/nature de l’électrolyte] particulière. Dans le cadre de ce travail, on se placera dans le cas de l’approche de billes sphériques de même taille dans un électrolyte asymétrique (ex : CaCl_2 , 2 : 1). Le potentiel énergétique de répulsion électrostatique associé à ces conditions est [22] :

$$V_{el}(h) = 2\pi r_p \varepsilon_0 \varepsilon \Psi_s^2 e^{-\kappa h}, \quad (2.21)$$

où r_p est le rayon des particules. On note que le potentiel électrostatique de surface Ψ_s est généralement approximé au potentiel zêta noté ζ [62]. Ce dernier est mesurable expérimentalement par zétamétrie. Nous reviendrons plus en détails sur la mesure du potentiel ζ dans la suite du manuscrit (cf : chapitre 3 – § 3.3.2).

Potentiel DLVO

La théorie DLVO suppose l'additivité des potentiels énergétiques d'attraction de van der Waals V_{vdw} et de répulsion électrostatique V_{el} pour obtenir le potentiel d'interaction V_{DLVO} qui contrôle la stabilité (état floculé vs. dispersé) d'une suspension colloïdale :

$$V_{DLVO} = V_{el} + V_{vdw} \begin{cases} \text{si } V_{el} \gg V_{vdw} : \text{répulsion dominante} & \rightarrow \text{dispersion;} \\ \text{si } V_{el} \ll V_{vdw} : \text{attraction dominante} & \rightarrow \text{floculation.} \end{cases} \quad (2.22)$$

La transition de l'état dispersé à l'état floculé d'une suspension dépend donc de l'intensité relative des interactions électrostatiques et des interactions de van der Waals. Plus spécifiquement, pour des billes sphériques monodisperses suspendues dans un électrolyte asymétrique (suspensions étudiées dans ce travail), le potentiel d'interaction :

$$V_{DLVO}(h) = 2\pi r_p \varepsilon_0 \varepsilon \Psi_s^2 e^{-\kappa h} - \frac{A_H}{6} \left[\frac{2r_p^2}{h(h+4r_p)} + \frac{2r_p^2}{(h+2r_p)^2} + \ln \left(\frac{h(h+4r_p)}{(h+2r_p)^2} \right) \right], \quad (2.23)$$

contrôle la stabilité des particules. Les paramètres de ce modèle sont rappelés sur le schéma de principe de la **Fig-2.9a**. La dépendance en $1/h$ impose la divergence du second terme de l'**eq-2.23** à courte distance de séparation ($h \rightarrow 0$) par rapport au premier terme qui a une limite finie. Les interactions de van der Waals dominent donc les interactions électrostatiques quand les surfaces sont suffisamment proches, ce qui autorise la formation d'un contact solide – solide entre les particules. Néanmoins, la double couche s'oppose généralement à l'approche des particules à courte distance de séparation. Comme l'illustre la **Fig-2.9b**, ce phénomène se manifeste sur le tracé de $V_{DLVO}(h)$ par une barrière énergétique due à la répulsion électrostatique. Cette barrière peut toutefois être inhibée en augmentant la force ionique qui comprime la double couche. Les particules sont ainsi libres de se rapprocher à courtes distances pour former des contacts au niveau du minimum primaire ($h \sim 0$). Le passage d'un état défloculé à floculé des suspensions colloïdales lors de l'ajout d'électrolytes résulte donc de l'écrantage de la barrière $V_{DLVO}(h)$. Ce comportement est permis par l'insensibilité de l'attraction de van der Waals à la force ionique ou au pH qui sont des paramètres impactant essentiellement la répulsion électrostatique via les variables Ψ_s et κ . Enfin, on note que la floculation

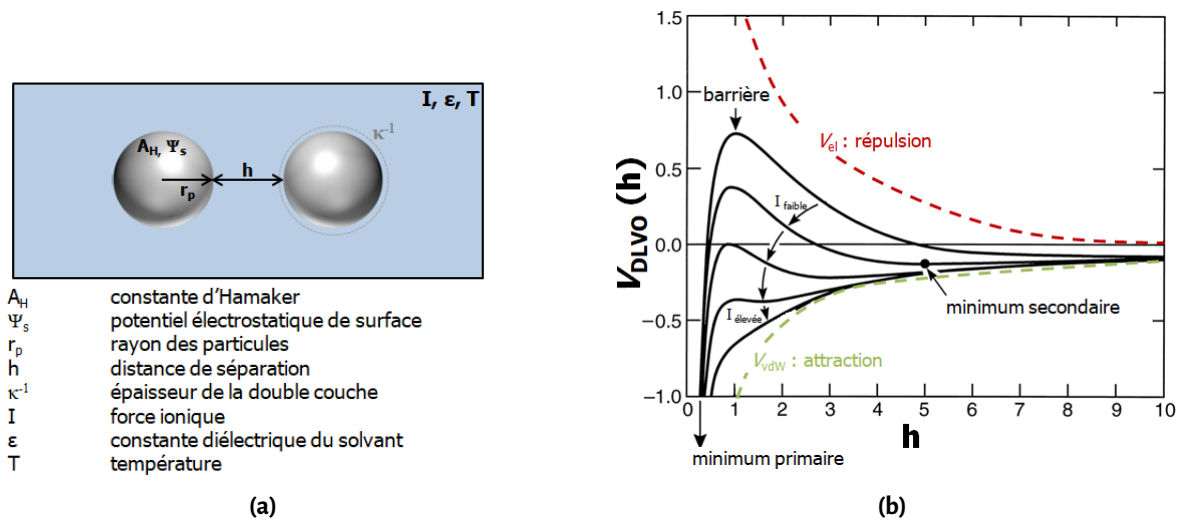


FIGURE 2.9 – (a) Paramètre du modèles DLVO pour des particules sphériques en interaction dans un électrolyte asymétrique. (b) Illustration d'un tracé du potentiel $V_{DLVO}(h)$ faisant apparaître une barrière énergétique et sa variation quand la force ionique du fluide suspendant augmente. Figure adaptée de [22].

est irréversible quand l'écrantage de la barrière énergétique est total ⁷. La floculation est en revanche réversible quand l'écrantage de la barrière fait apparaître un minimum secondaire à des distances $h \sim$ quelques nm. Les particules y sont faiblement liées et l'agitation thermique peut être suffisante pour leur permettre de s'échapper de ce puits de potentiel.

2.2.2 Interactions non-DLVO

Bien que l'équilibre des interactions de van der Waals et électrostatiques permette de prédire la floculation des particules en présence d'électrolytes, la compréhension du comportement des suspensions colloïdales ne se limite pas au cadre de la théorie DLVO. La **Fig-2.10** présente quelques interactions non-DLVO pouvant être rencontrées. Dans un premier temps, on rappelle l'existence de forces stériques créées par des molécules qui, en s'abordant aux interfaces solide/liquide, génèrent autour des particules une barrière provoquant de la répulsion [30, 63, 64]. De plus, les forces dites de solvation sont elles aussi susceptibles de créer de la répulsion. Elles proviennent de la structuration de molécules de solvant aux interfaces solide/liquide. Dans les fluides suspendants aqueux, elles peuvent être générées par l'intermédiaire de cations, molécules ou groupes chimiques fortement hydratés à la surface des particules [65-67]. Par ailleurs, des forces attractives peuvent être créées par le pontage de molécules organiques entre les particules. Ces forces sont observées préférentiellement lors de l'adsorption de polymères linéaires disposant de longues chaînes et lorsque la couverture des particules est partielle ⁸ [68, 69]. Des forces attractives peuvent aussi être induites par des molécules

7. *i.e.*, particules dans le minimum primaire où l'agitation thermique n'est pas suffisante pour rompre leur contact.

8. *i.e.*, quand la surface des particules n'est pas saturée par les molécules organiques.

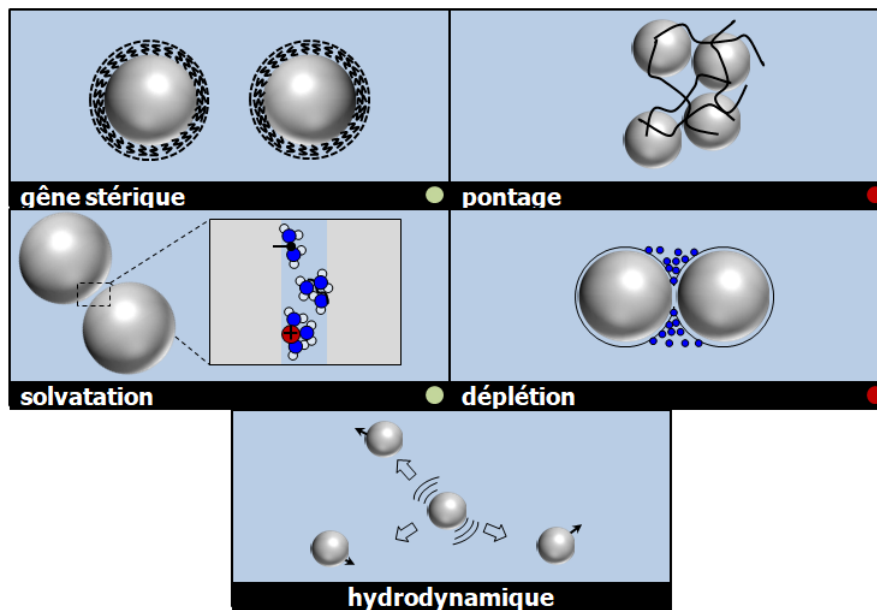


FIGURE 2.10 – Cartographie de quelques interactions non-DLVO. (● : répulsion, ● : attraction des particules).

non-adsorbées ou par des nanoparticules ne pouvant pas accéder à la zone interparticulaire. Ce volume exclu génère une pression osmotique qui conduit au rapprochement des particules via une interaction dite de déplétion [49, 70-74]. Enfin, les effets hydrodynamiques s'ajoutent à la liste des interactions non-DLVO. Ils sont créés par les fluctuations de vitesse du fluide suspendant provoquées par les mouvements relatifs des particules. Les effets hydrodynamiques s'exercent à longue distance, *i.e.*, sur des longueurs de l'ordre de plusieurs tailles de particules, contrairement aux interactions de surface décrites précédemment qui sont de courte portée [18].

2.2.3 Tensioactifs et interactions colloïdales

Typologie de molécules

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, *i.e.*, composées d'une partie apolaire et d'une autre partie polaire. La **Fig-2.11** présente la structure et quelques exemples de ces molécules. Leur partie apolaire est généralement une chaîne carbonée qui forme une queue hydrophobe. Leur partie polaire est quant-à-elle constituée de groupes chimiques chargés ou neutres qui forment une tête hydrophile. Selon la charge de la tête, on distingue quatre types de tensioactifs : (i) les anioniques [tête chargée négativement], (ii) les cationiques [tête chargée positivement], (iii) les non-ioniques [tête neutre], (iv) les amphotères aussi dits zwitterioniques [tête neutre composée de charges positives et négatives qui se compensent]. Le caractère amphiphile des tensioactifs leur confère une affinité particulière pour les interfaces (air/eau, huile/eau, solide/liquide). Ces molécules permettent ainsi de diminuer l'énergie de surface entre deux milieux non-miscibles.

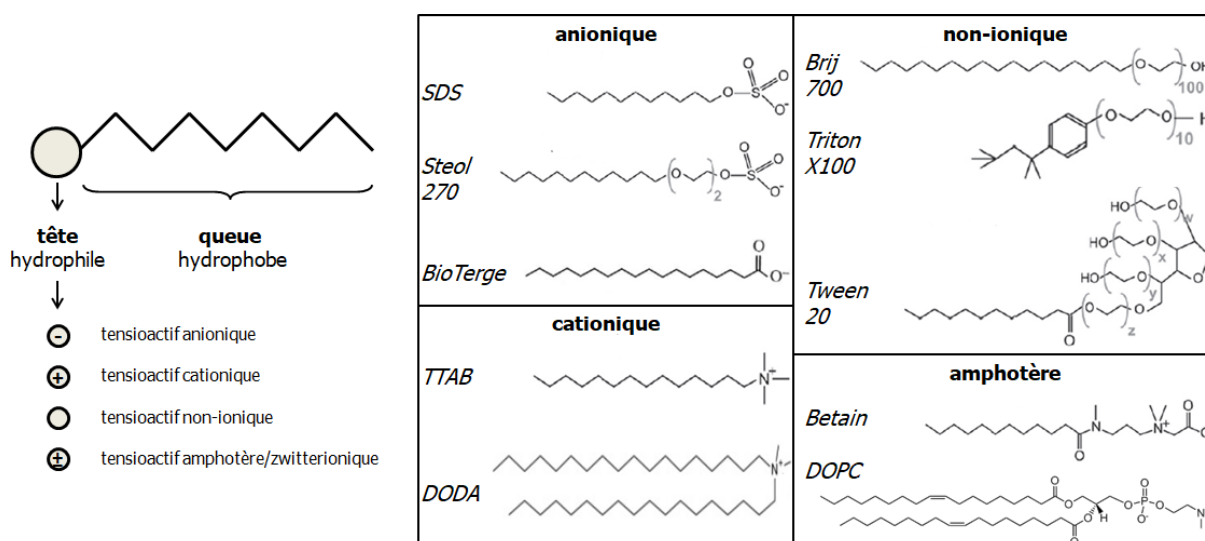


FIGURE 2.11 – Structure des tensioactifs et quelques exemples de molécules.

Les structures de la tête hydrophile et de la queue hydrophobe conditionnent la solubilité d'un tensioactif. Un indicateur permettant de décrire son caractère plutôt hydrosoluble ou liposoluble est la HLB (Hydrophilic – Lipophilic – Balance) introduite par Griffin [75]. Ce nombre sans dimension varie entre 0 – 20 : (i) 0 le tensioactif est totalement lipophile, (ii) 20 il est totalement hydrophile. Le tensioactif est donc préférentiellement soluble en milieu huileux quand sa $HLB \lesssim 10$. À contrario, il est plutôt soluble en milieu aqueux quand sa $HLB \gtrsim 10$. Du point de vue des applications, ce nombre permet notamment de définir l'usage d'un tensioactif comme l'illustre le **Tab-2.1**.

La HLB est une valeur tabulée pour la plupart des tensioactifs. Elle peut être calculée à partir de la formule de Davies [76, 77] :

$$HLB = 7 + \sum_{k=0}^n i_k H_k + \sum_{k=0}^n j_k L_k. \quad (2.24)$$

où H et L sont des constantes listées dans le **Tab-2.2** qui caractérisent l'hydrophilicité et l'hydrophobicité de groupes chimiques. i et j désignent quant-à-eux le nombre de ces groupes dans un tensioactif. **L'eq-2.24** montre qu'un tensioactif est plutôt hydrosoluble (grande HLB) quand sa tête contient des groupes hydrophiles forts et/ou présents en grand nombre. Il est plutôt liposoluble (petite HLB) quand sa chaîne carbonée est longue et/ou composée de groupes très hydrophobes.

Agrégation en solution

Une particularité des tensioactifs est leur aptitude à s'agréger, *i.e.*, à se regrouper pour former des amas de taille et morphologie diverses quand ils sont suspendus dans une phase liquide. Cette transition de l'organisation des molécules, qui est qualifiée de micellisation, est schématisée sur la

TABLEAU 2.1 – Usage des tensioactifs selon la classification HLB [75].

HLB	usage
3 – 6	émulsifiant (E/H) stabilisation de gouttelettes d'eau dans de l'huile
7 – 9	agent mouillant augmentation de l'étalement d'un liquide sur un solide
8 – 18	émulsifiant (H/E) stabilisation de gouttelettes d'huile dans de l'eau
13 – 15	détergent retrait de corps gras sur une surface solide
15 – 18	solubilisant dispersion de particules hydrophobes ou hydrophiles en phase aqueuse

TABLEAU 2.2 – Constantes H et L de quelques groupes chimiques constituant les têtes hydrophiles et queues hydrophobes des tensioactifs [76].

tête hydrophile		queue hydrophobe	
groupe chimique	H	groupe chimique	L
$-\text{OSO}_3^-$	38.7	$-\text{CH}-$	-0.475
$-\text{COO}^-$	21.1	$-\text{CH}_2-$	-0.475
$-\text{SO}_3^-$	11	$-\text{CH}_3$	-0.475
$-\text{NR}_3^+$	9.4	$=\text{CH}-$	-0.475
$-\text{COOR}$	2.4	$-\text{CF}_2-$	-0.87
$-\text{COOH}$	2.1	$-\text{CF}_3-$	-0.87
$-\text{OH}$	1.9	phenyl	-1.662
$-\text{O}-$	1.3	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	-0.15
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	0.33	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{O}-$	-0.15

Fig-2.12. Elle intervient quand la concentration en tensioactifs excède une valeur critique : la CMC (Concentration Micellaire Critique). En-dessous de la CMC, les molécules se comportent indépendamment les unes des autres. Elles se localisent préférentiellement à l'interface air/eau en raison de leur affinité pour les deux milieux (queues hydrophobes vers l'air/têtes hydrophiles vers l'eau sur le schéma). L'augmentation de la concentration en tensioactifs provoque ainsi une accumulation des molécules à cette interface qui diminuent l'énergie de surface de la solution. Au-dessus de la CMC, l'augmentation de la concentration conduit en revanche à la formation d'agrégats. Ces espèces n'exposent qu'un seul type de groupement au milieu extérieur (têtes hydrophiles sur le schéma). Par conséquent, les agrégats ne disposent pas d'affinité pour l'interface air/eau. Ils sont donc localisés dans le liquide, ce qui explique que l'ajout supplémentaire de tensioactifs ne modifie plus l'énergie de surface de la solution au-delà de la CMC.

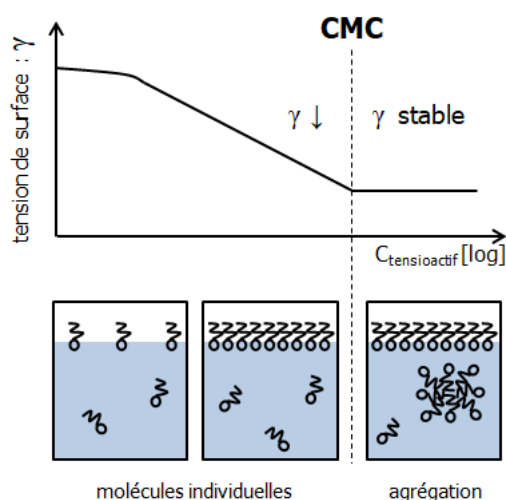


FIGURE 2.12 – Schéma de principe de l'agrégation des tensioactifs en solution aqueuse.

L'énergie associée à l'agrégation des tensioactifs est l'enthalpie libre de micellisation, notée ΔG_{mic} . Elle s'obtient à partir de l'équilibre des potentiels chimiques et se calcule en utilisant la relation :

$$\Delta G_{\text{mic}} = RT \ln(\text{CMC}). \quad (2.25)$$

où R est la constante des gaz parfaits et T la température. La CMC des tensioactifs est généralement inférieure à 1 M. Par conséquent, ΔG_{mic} est négatif ce qui met en évidence que l'agrégation est un processus spontané, *i.e.*, favorisé thermodynamiquement [78]. La micellisation des tensioactifs est cependant d'autant favorisée que la CMC est faible.

La température de la solution modifie la CMC. La nature de la phase liquide (eau, huile, solution ionique...) impacte également cette valeur. Néanmoins, les paramètres qui conditionnent le plus la CMC sont la structure de la queue hydrophobe et de la tête hydrophile des tensioactifs. En effet, l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée diminue la CMC en raison de l'accroissement des interactions hydrophobes qui favorisent l'agrégation des molécules. Par ailleurs, la CMC des tensioactifs ioniques est généralement plus élevée que celle des non-ioniques. Cette tendance provient de la répulsion électrostatique entre les têtes chargées des molécules qui s'opposent à l'agrégation [63, 78].

Les agrégats de tensioactifs sont qualifiés de micelles. Elles peuvent être sphériques et sont alors composées de ~ 30 à 100 molécules individuelles et leur diamètre varie entre ~ 3 et 6 nm [78]. Les micelles ne sont néanmoins pas toutes des agrégats sphériques. Comme l'illustre la **Fig-2.13**, on trouve des micelles cylindriques, des doubles couches, des vésicules (doubles couches flexibles) ou encore des micelles inversées. L'obtention de ces différentes morphologies d'agrégats dépend de

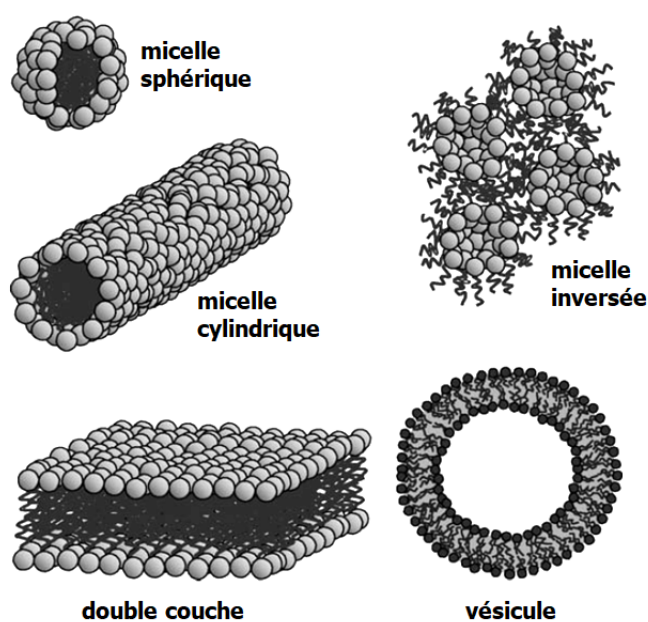


FIGURE 2.13 – Exemples d'agrégats de tensioactifs. Figure extraite de [78].

l'équilibre entre l'attraction des chaînes carbonées et la répulsion des têtes hydrophiles. Cet équilibre est déterminé par la structure des molécules individuelles de tensioactif. Israelachvili [22, 79] a alors proposé un paramètre d'empilement noté P qui permet de prédire l'obtention des différents agrégats en fonction de quelques paramètres caractérisant la géométrie des molécules individuelles. On a :

$$P = \frac{v}{a_0 l_c}, \quad (2.26)$$

où a_0 est la surface du disque occupé par la tête hydrophile d'un tensioactif ; l_c correspond à la longueur et v au volume de la queue hydrophobe de cette même molécule comme l'illustre le schéma de gauche sur la **Fig-2.14**. Ces variables sont calculées à partir de formules empiriques consultables dans les travaux de Tanford [80] et de Malcolmson *et al.* [81]. Ici, on retient que la forme du tensioactif est assimilée à : (i) un cône quand $P < 1$, (ii) un cylindre quand $P \sim 1$, (iii) un cône inversé quand $P > 1$. Ces morphologies favorisent différents empilements moléculaires qui conduisent à la formation des divers agrégats comme le montre le tableau reporté sur la **Fig-2.14**. Israelachvili a également associé à cette description géométrique des plages de HLB pour compléter son modèle d'agrégation.

Adsorption sur les surfaces solides

Les tensioactifs présentent la capacité de pouvoir s'adsorber sur des surfaces solides. Comme l'illustre la **Fig-2.15a**, l'adsorption de ces molécules sur un substrat est un processus qui peut s'effectuer via [83] :

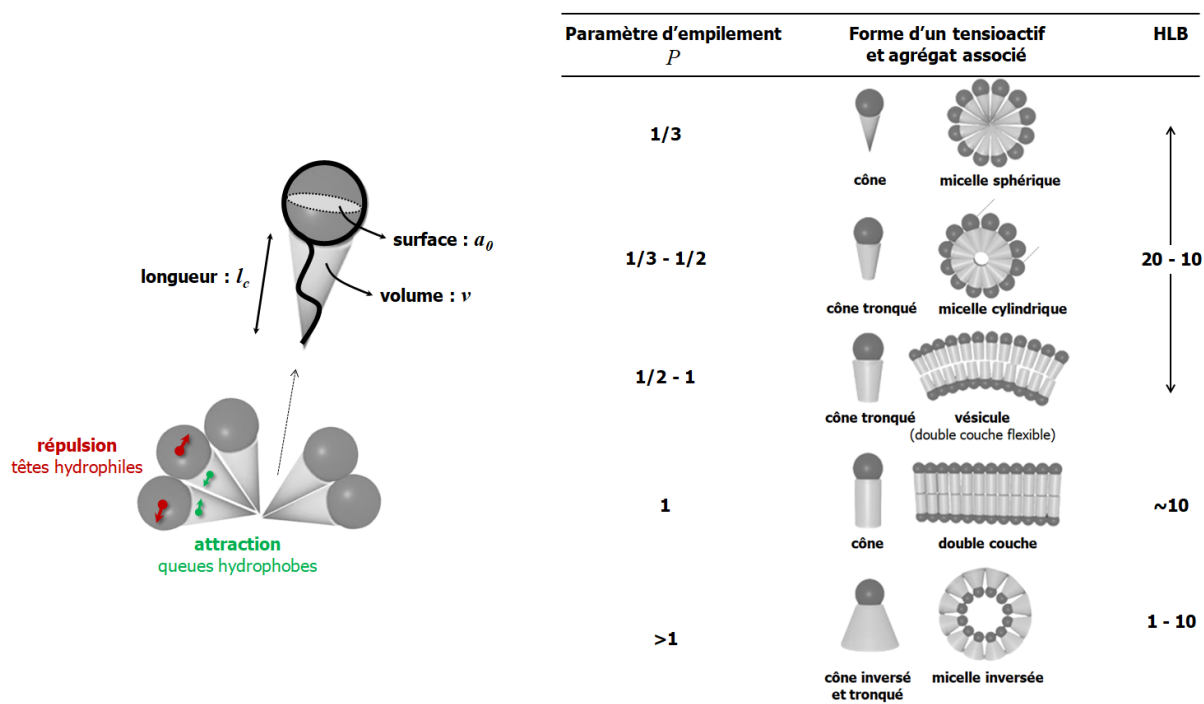


FIGURE 2.14 – Schéma de principe du modèle d'agrégation en solution des tensioactifs proposé par Israelachvili. Figure adaptée de [82].

- (1) des liaisons électrostatiques formées directement avec la surface chargée ou en substituant des contre-ions adsorbés;
- (2) des liaisons hydrogènes formées avec une surface par l'intermédiaire de groupes polarisés;
- (3) des interactions hydrophobes entre la chaîne carbonée et la surface;
- (4) des interactions de van der Waals.

Ces modes d'adsorption dépendent de la nature du substrat⁹, de la structure des tensioactifs adsorbés¹⁰ et des conditions de solvant¹¹. Ces modes favorisent également l'adsorption préférentielle des molécules sur le substrat via leur tête ou via leur queue. En conséquence, ceci conditionne le caractère hydrophile ou hydrophobe du substrat. Dans un solvant aqueux, l'adsorption des tensioactifs via les queues avec les têtes exposées au solvant augmente l'hydrophilicité d'un substrat hydrophobe comme l'illustre **Fig-2.15b**. À contrario, l'adsorption via les têtes avec les queues exposées au solvant hydrophobise un substrat hydrophile [84]. Par ailleurs, l'augmentation de la quantité de tensioactifs adsorbés sur le substrat conduit à la formation d'agrégats de surface. Ces derniers peuvent être des demi-cylindres sur des surfaces hydrophobes comme le graphite, des micelles sphériques, cylindriques

9. *i.e.*, caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface, présence de charges/de groupes fonctionnels.

10. *i.e.*, caractère ionique/neutre des molécules, morphologie des queues et têtes, nature des groupes fonctionnels.

11. *i.e.*, température, pH, présence d'électrolytes ou d'autres additifs.

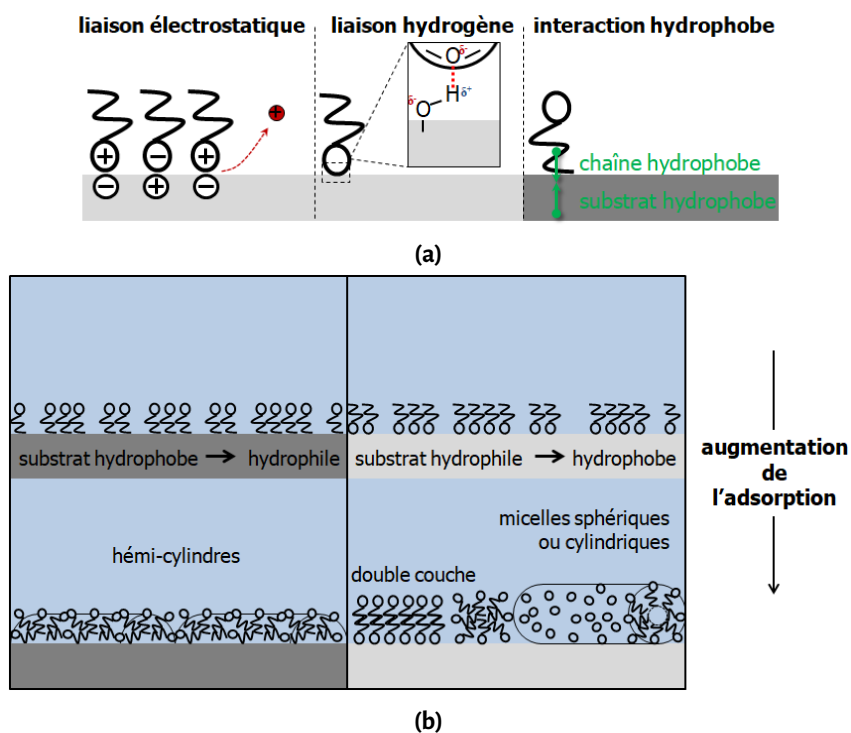


FIGURE 2.15– (a) Exemples de modes d'adsorption des tensioactifs sur une surface solide. (b) Schéma de principe illustrant la modification de l'hydrophilicité d'un substrat induite par les tensioactifs et les agrégats de surface formés dans un solvant aqueux.

ou encore des doubles couches sur des surfaces hydrophiles comme la silice ou le mica [84-88]. Leur géométrie dépend donc du caractère hydrophobe ou hydrophile du substrat. Néanmoins, elle dépend aussi de la structure des molécules considérées, du pH et de la présence d'électrolytes [85]. La courbure du substrat conditionne également le type d'agrégats formés (*i.e.*, surface plane vs. sphérique). Par exemple, Lugo *et al.* [88] ont montré une organisation préférentielle d'un tensioactif en micelles sphériques sur des particules nanométriques par rapport à la formation de doubles couches sur des surfaces planes. Enfin, d'autres auteurs ont aussi proposé l'existence de transitions entre différentes structures d'agrégats quand la couverture du substrat par les molécules augmente [84, 87].

Modification des interactions colloïdales

Malgré la variété des tensioactifs, de leurs différents modes d'agrégation en solution et d'adsorption sur les surfaces, il est possible de tirer quelques généralités concernant les forces induites par ces molécules lorsqu'elles se trouvent au voisinage ou sur la surface de particules colloïdales. Trois cas, représentés sur la **Fig-2.16**, sont observés dans les suspensions aqueuses. Les tensioactifs peuvent faire flocculer les particules quand des micelles non-adsorbées sont dispersées dans le fluide suspendant, à condition que ces espèces soient suffisamment nombreuses au voisinage du contact

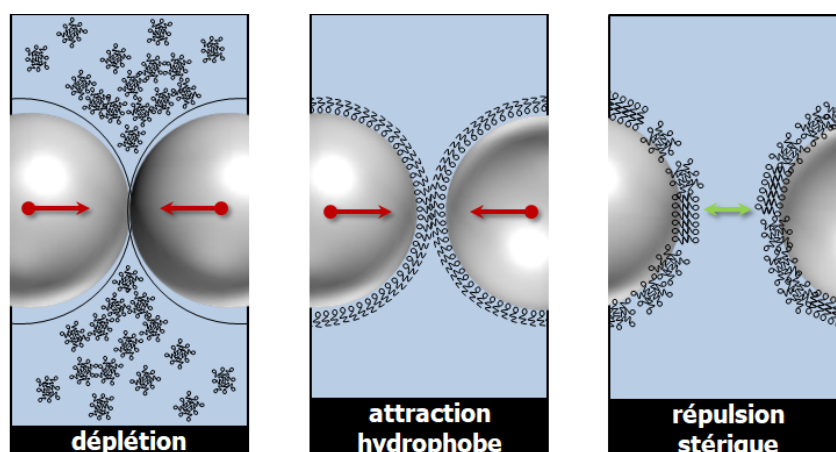


FIGURE 2.16 – Schémas de principe des interactions induites par les tensioactifs entre particules colloïdales

entre deux particules pour générer de la déplétion [49, 72, 73] (schéma de gauche de la **Fig-2.16**). Les tensioactifs peuvent également faire flocculer les particules en s'adsorbant en monocouches dont les chaînes carbonées sont exposées au fluide suspendant. Dans ce cas, l'agrégation des particules est provoquée par l'attraction hydrophobe entre les chaînes carbonées [73, 84] (schéma du centre de la **Fig-2.16**). Les tensioactifs peuvent enfin défloculer les particules quand ils s'adsorbent en agrégats de surface qui génèrent de la répulsion stérique (schéma de droite de la **Fig-2.16**). C'est dans cette dernière configuration que les tensioactifs sont utilisés comme dispersant.

La défloculation induite par les agrégats de tensioactifs adsorbés à la surface des particules colloïdales a fait l'objet de plusieurs travaux visant à mieux comprendre ce phénomène.

À l'échelle macroscopique, Feneuil *et al.* [89] ont montré que l'introduction de tensioactifs ioniques au-delà de la CMC diminue le seuil d'écoulement de pâtes de ciment. L'amplitude de la diminution est fonction du tensioactif utilisé. Ces auteurs ont corrélé ce comportement à l'adsorption sur les grains de ciment de micelles. Ils ont donc attribué la fluidification aux agrégats de surface qui éloignent les grains de ciment par répulsion stérique. Par ailleurs, Zaman *et al.* [90] ont mesuré une diminution du module élastique et de la viscosité de suspensions de particules de silice provoquée par l'ajout d'un tensioactif cationique. Ces auteurs ont également attribué la fluidification à de la répulsion stérique créée par des agrégats de surface au-delà de la CMC.

À l'échelle microscopique, Adler *et al.* [84] ont caractérisé par AFM les forces générées par les agrégats de tensioactifs. La **Fig-2.17a** illustre l'exemple d'une barrière répulsive créée par l'introduction d'un tensioactif cationique : le C_{12} TAB. Dans les conditions étudiées, le tensioactif est adsorbé sous forme d'agrégats de surface. Cette mesure est donc une preuve expérimentale directe de la répulsion stérique¹² générée par ces espèces. Ces auteurs l'ont corrélée à la stabilisation de suspensions de

12. On peut aussi parler de répulsion électrostérique dans le cas de tensioactifs ioniques.

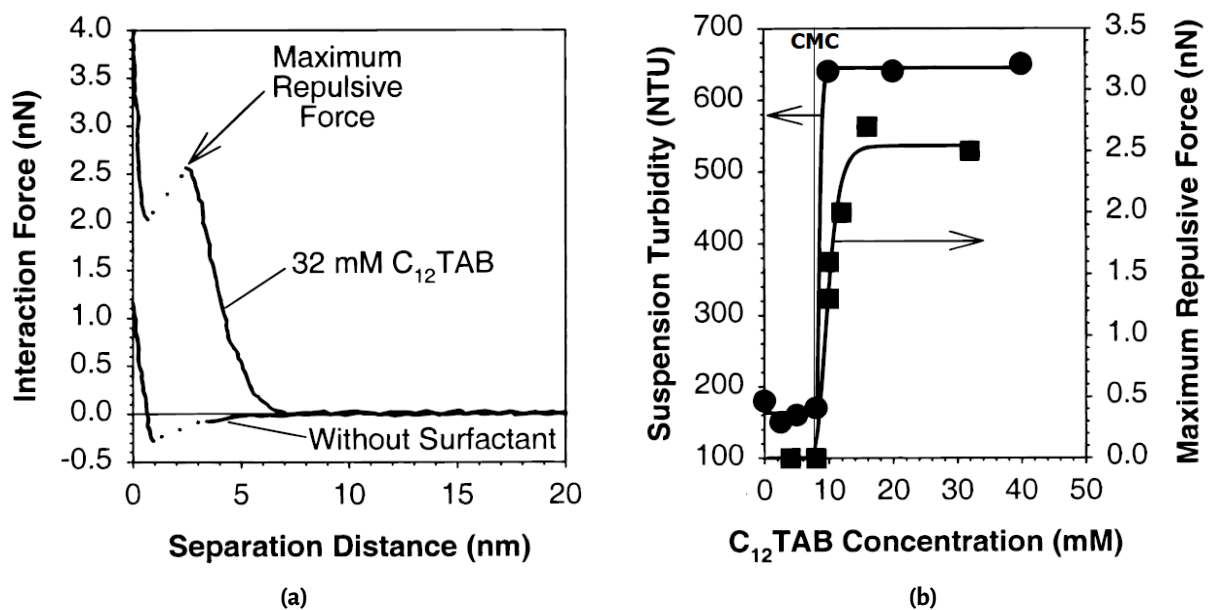


FIGURE 2.17 – (a) Mesures AFM de Adler *et al.* illustrant une barrière de répulsion stérique créée par l'adsorption sur un substrat d'agrégats d'un tensioactif (C₁₂TAB, CMC ~ 8 mM). Sans tensioactif, les interactions entre la pointe AFM et le substrat sont attractives. (b) Corrélation de l'apparition de la barrière stérique avec la stabilité de suspensions diluées de nanoparticules de silice : (i) la répulsion induite par les agrégats de surface devient significative au-delà de la CMC du tensioactif, (ii) les suspensions sont turbides quand intervient la répulsion car les particules sont dispersées et ne forment plus d'amas qui sédimentent (les mesures de turbidité ont été réalisées dans cette étude après 60 minutes de sédimentation). Les agrégats stabilisent donc ces suspensions au-delà de la CMC. Figures extraites de [84].

particules de silice au-delà de la CMC comme le montre la **Fig-2.17b**. Néanmoins, ils ont noté que la formation des agrégats de surface démarre en-dessous de CMC. De plus, ils ont proposé plusieurs morphologies pour ces espèces en raison : (i) d'éventuels changements d'organisation quand l'adsorption du tensioactif augmente, (ii) d'une possible perturbation des agrégats provoquée par le déplacement de la pointe AFM. Cet artefact de mesure complique la détermination de la morphologie des agrégats de surface par AFM comme l'ont rapporté d'autres auteurs [91]. C'est pourquoi, Singh *et al.* [87] ont couplé des expériences d'AFM et de spectroscopie (FT-IR/ATR) pour caractériser la morphologie de ces agrégats. Ils ont montré que le C₁₂TAB forme des micelles sphériques sur de la silice. Ils ont également confirmé que la formation de ces espèces démarre à des concentrations en-dessous de la CMC. Alexeev *et al.* [49] ont quand-à-eux couplé des expériences de spectroscopie (SANS) et des mesures de pression osmotique pour caractériser les forces générées par des agrégats de tensioactifs non-ioniques dans des suspensions de silice. Comme le montre la **Fig-2.18**, la diminution de la distance entre particules dans ces suspensions provoque une augmentation précoce de la pression osmotique en présence de micelles ou de doubles couches adsorbées. Ces résultats sont une autre mesure directe de la répulsion stérique générée par les agrégats de surface. De plus, le décalage de l'augmentation provoqué par la variation du dosage des tensioactifs montre que la répulsion

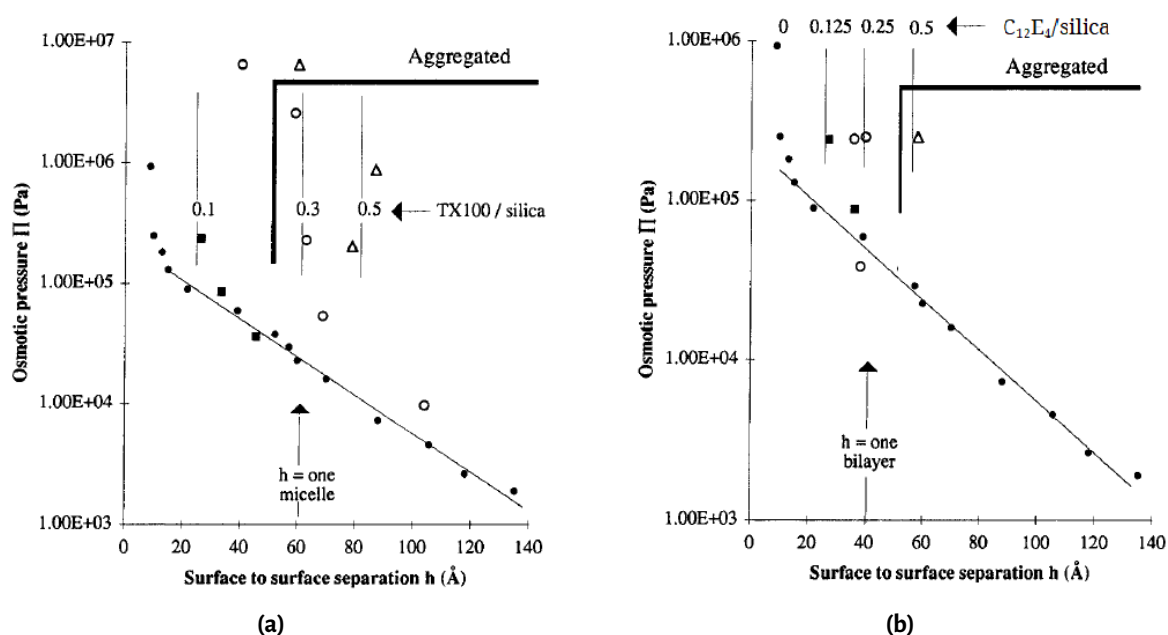


FIGURE 2.18 – Mesures de pression osmotique de Alexeev *et al.* dans des suspensions de particules de silice sur lesquelles sont adsorbés des agrégats de tensioactifs non-ioniques : (a) TX100 en micelles et (b) $C_{12}E_4$ en doubles couches. TX100/silica et $C_{12}E_4$ /silica sont les ratios de la masse des tensioactifs normalisée par la masse des particules dans les suspensions. Les lignes en angle droit matérialisent les ratios en-dessous desquels les quantités de tensioactifs sont insuffisantes pour prévenir l'agrégation des particules lors de la diminution de la distance de séparation. Figures extraites de [49].

dépend de la quantité d'agrégats adsorbés sur les particules. Ces mesures révèlent également que la répulsion devient significative à des distances de l'ordre de la taille d'une micelle ou d'une double couche (et non deux micelles ou deux doubles couches). Les auteurs ont attribué ce comportement au déplacement des agrégats séparant deux particules, ce qui suggère la mobilité de ces espèces aux interfaces solide/liquide.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux permettent de tirer les conclusions suivantes :

- (1) la défloculation générée par les tensioactifs intervient préférentiellement au-delà de la CMC. Elle se traduit par une fluidification des suspensions colloïdales à l'échelle macroscopique ;
- (2) le substrat catalyse le processus d'agrégation de surface puisque des micelles peuvent être formées sur des particules en-dessous de la CMC ;
- (3) les agrégats de surface génèrent à l'échelle microscopique de la répulsion stérique responsable de la défloculation des particules ;
- (4) l'amplitude de la répulsion dépend du tensioactif utilisé, du type et de la quantité d'agrégats adsorbés sur les particules ;
- (5) la compréhension de la défloculation générée par les agrégats de tensioactifs nécessite de coupler plusieurs techniques expérimentales.

2.3 Contacts – microstructure – rhéologie

La section précédente a donné un aperçu des interactions colloïdales qui contrôlent la floculation ou la défloculation des suspensions. Néanmoins, les interactions présentées jusqu'ici ne précisent pas le comportement mécanique des contacts entre particules dans des suspensions attractives.

Contacts adhésifs et vieillissement

Pantina *et al.* [92-94] ont mis en évidence l'existence de contacts adhésifs entre des particules de PMMA dont la répulsion électrostatique est écrantée par l'ajout d'électrolytes. Ces contacts présentent la particularité de résister au roulement. Un tel comportement n'est pas pris en compte par la théorie DLVO qui prévoit une rotation libre des particules en contact. Les auteurs ont également mesuré que les forces attractives impliquées dans ces contacts sont supérieures d'un ordre de grandeur à celles prédites par la théorie DLVO. Bonacci *et al.* [14, 15] ont ensuite démontré l'existence de ces contacts entre des billes de silice Stöber dont la répulsion électrostatique est écrantée par un électrolyte de CaCl_2 . Ces auteurs ont aussi mesuré une augmentation de la rigidité des contacts au cours du temps qui est un phénomène qualifié de vieillissement. Or, la théorie DLVO ne prévoit de dépendance temporelle des interactions colloïdales.

La **Fig-2.19** présente l'essai micro-mécanique utilisé par ces différents auteurs pour caractériser les contacts adhésifs. Brièvement, il consiste à solliciter avec des pinces optiques une poutre de particules en flexion 3-points [**Fig-2.19a**]. La poutre adopte une forme polynomiale lors du chargement. Ce comportement est la signature de la résistance au roulement des contacts adhésifs. Au contraire, en l'absence de forces tangentielles entre les particules, la poutre fléchirait en adoptant une forme triangulaire [93]. L'analyse des courbes de chargement [**Fig-2.19b**] enregistrées pendant la flexion permet ensuite de suivre la rigidification des contacts au cours du temps [**Fig-2.19c**]. Le détail de ce test sera présenté dans la suite du manuscrit (cf : chapitre 5 – § 5.2). Ici, on retient qu'il donne accès à une mesure directe des propriétés des contacts et de leur vieillissement.

Lien avec la rhéologie de suspensions thixotropes

L'identification du vieillissement des contacts a permis d'expliquer l'origine de la thixotropie de suspensions concentrées formulées à partir des billes de silice Stöber [9]. La **Fig-2.20a** montre que dans ces matériaux la microstructure est figée en raison du caractère adhésif des contacts. Ces suspensions ne sont donc pas soumises au réarrangement structural¹³ qui est le scénario habituellement invoqué pour expliquer la thixotropie [11, 95]. Bonacci *et al.* [14, 15] ont alors identifié des relations micro – macro entre propriétés des contacts (élasticité, rupture) et propriétés rhéologiques (module

13. *i.e.*, modification au cours du temps de l'organisation de la microstructure d'une suspensions au repos (absence de cisaillement).

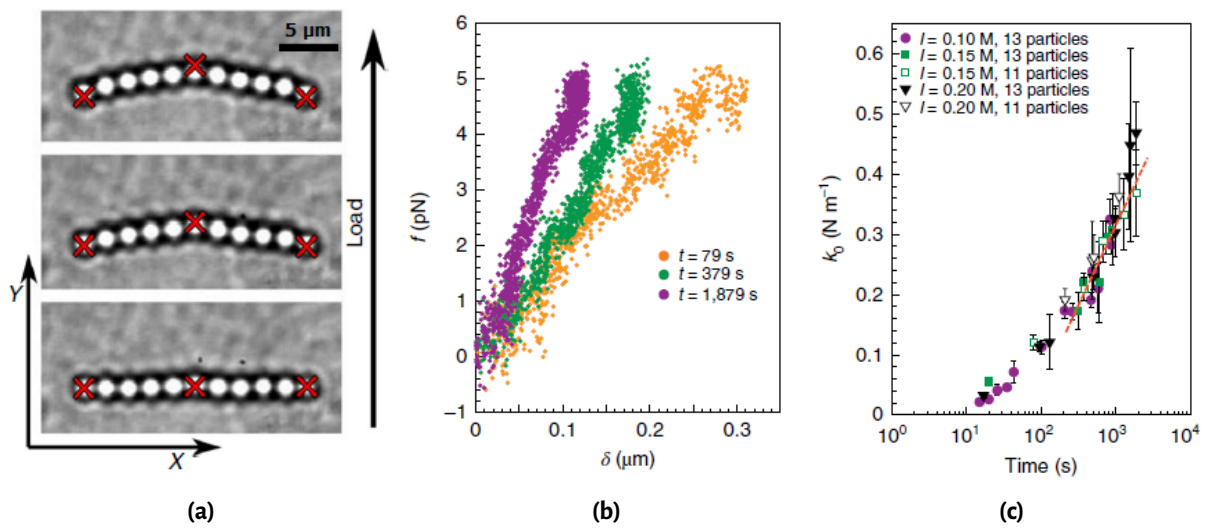


FIGURE 2.19 – Essai micro-mécanique de pinces optiques réalisé par Bonacci *et al.* [14] permettant la caractérisation des contacts adhésifs entre des billes de silice Stöber. (a) Mise en flexion 3-points d’une poutre de particules avec des pièges optiques matérialisés par les croix rouges. Le chargement est appliqué en déplaçant le piège central et en maintenant fixes les pièges aux extrémités de la poutre. (b) Exemple de courbes de chargement ($f - \delta$: force – déflexion) mesurées pendant le test de flexion. L’augmentation de la pente traduit une rigidification de la poutre au cours du temps provoquée par le vieillissement des contacts. (c) Évolution temporelle de la rigidité de roulement des contacts extraite de l’analyse des courbes de chargement. Figures extraites de [14].

élastique, seuil d’écoulement) dont un exemple est présenté sur la **Fig-2.20b**. Ces relations seront détaillées dans la suite du manuscrit (cf : chapitre 5 – § 5.3.2). Ici, on retient qu’elles permettent de reconstruire l’évolution temporelle des propriétés rhéologiques macroscopiques des suspensions au repos comme l’illustre la **Fig-2.20c**. Elles ont donc fourni la première preuve expérimentale d’une origine de la thixotropie basée sur le vieillissement des contacts. Par ailleurs, Bonacci *et al.* ont également proposé la loi constitutive [15] :

$$\tau_c = C(\text{microstructure}, E, \nu, \Delta W) \frac{\sqrt{G'}}{r_p} \quad (2.27)$$

où τ_c et G' sont respectivement les seuils d’écoulement et modules élastiques de suspensions de particules de rayons r_p qui forment des contacts adhésifs. C est une constante qui dépend de l’organisation spatiale (microstructure) et des propriétés physiques des particules dans ces suspensions (E : module d’Young, ν : coefficient de Poisson, ΔW : variation d’énergie d’adhésion). La **Fig-2.20d** montre que **l’eq-2.27** permet d’obtenir avec les billes de silice Stöber une courbe maîtresse. Cette courbe a été interprétée comme la signature rhéologique de suspensions thixotropes où intervient le vieillissement des contacts adhésifs sans réarrangement de la microstructure [9, 15].

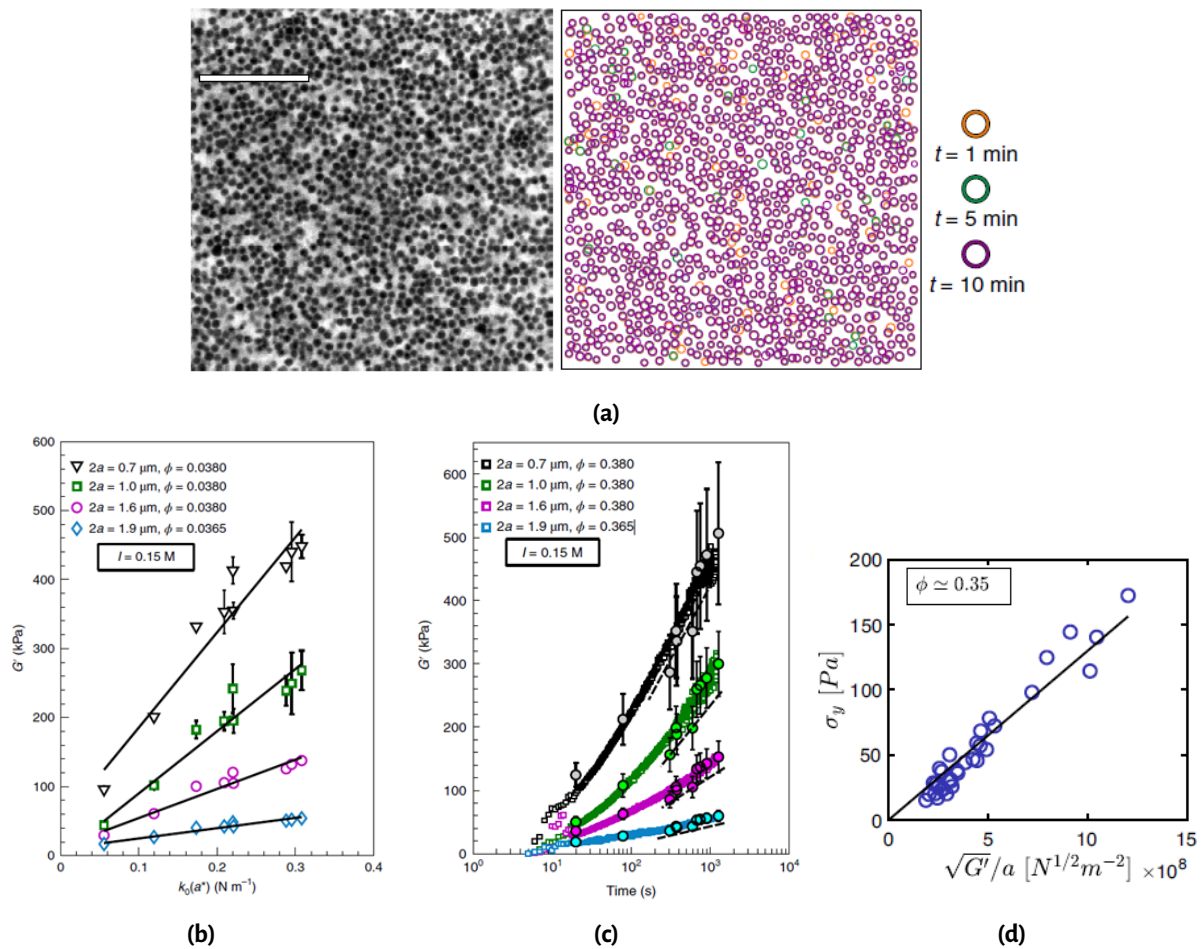


FIGURE 2.20 – Synthèse des résultats de Bonacci *et al.* [14, 15] démontrant que l’origine de la thixotropie des suspensions de silice Stöber est due au vieillissement des contacts adhésifs (dont la taille est de l’ordre de la dizaine de nm) entre des particules (dont la taille est de l’ordre du μm). (a) Microstructure des suspensions observée par microscopie confocale. L’image de gauche est un cliché instantané de la microstructure. L’image de droite est une reconstruction issue de clichés pris à différents temps de repos. Les clichés se superposent, ce qui met en évidence l’absence de réarrangement de la microstructure qui est figée. (b) Exemple d’une relation micro – macro linéaire entre k_0 , la rigidité \equiv l’élasticité des contacts (mesurée via le test de flexion 3-points), et G' le module élastique des suspensions (mesuré par rhéométrie). (c) Reconstruction de l’évolution temporelle des propriétés rhéologiques macroscopiques des suspensions au repos à partir de la relation linéaire et des propriétés des contacts. (d) Courbe maîtresse reliant le seuil d’écoulement et le module élastique des suspensions de silice Stöber pour des forces ioniques, fractions volumiques, temps de repos et tailles de particules variables (voir [15] pour le détail des conditions expérimentales).

NB : le seuil d’écoulement et le rayon des particules sont notés dans les travaux de Bonacci *et al.* [14, 15] σ_y et a , respectivement. Nous les notons dans ce manuscrit τ_c et r_p .

Quelques remarques

Les résultats qui viennent d'être présentés ont fourni plusieurs avancées :

- (1) la mise en place d'un test permettant de caractériser le contact direct entre particules ;
- (2) l'identification des contacts adhésifs qui résistent au roulement, vieillissent et impliquent des forces non-prédites par la théorie DLVO ;
- (3) la mise en évidence expérimentale d'une rhéologie pour laquelle le vieillissement des contacts explique la thixotropie de suspensions en l'absence de réarrangement de la microstructure.

Ainsi, la compréhension du comportement des suspensions colloïdales ne se limite pas à la simple identification d'un état floculé ou défloculé des particules. Plus précisément, la caractérisation des contacts et de la microstructure est déterminante pour aboutir à la compréhension de la rhéologie de ces matériaux. Or, jusqu'à présent, l'étude des dispersants s'est essentiellement focalisée sur la capacité des molécules à défloculer les particules pour fluidifier ou stabiliser les suspensions colloïdales. La mise en évidence du rôle du vieillissement des contacts sur le comportement rhéologique de suspensions colloïdales attractives concentrées invite donc à revisiter la question de l'adjuvantation. Les contacts adhésifs peuvent-ils être formés en présence d'ajouts de molécules ? Si oui, comment sont-ils modifiés et vieillissent-ils ? Les molécules impactent-elle la microstructure ? Comment corréler les répercussions microscopiques de ces ajouts à la rhéologie macroscopique de suspensions adjuvantées ? Ces questions sont ouvertes. Elles sont déterminantes pour améliorer la compréhension du comportement des contacts adhésifs qui est un enjeu fondamental. Par ailleurs, elles sont d'autant plus intéressantes que les dynamiques de vieillissement étudiées par Bonacci *et al.* [14, 15] sur les suspensions de silice sont comparables à celles des pâtes de ciment¹⁴. Répondre à ces questions en utilisant les suspensions de silice apparaît donc également comme un levier pour améliorer la compréhension de l'adjuvantation de matériaux plus complexes. Les billes de silice offrent ici l'avantage d'être un matériau modèle permettant l'étude du couplage entre contacts – microstructure – rhéologie. Elles laissent donc envisager l'accès à un contrôle de l'adjuvantation basé sur une connaissance des propriétés locales et de leur lien avec les propriétés globales.

14. *i.e.*, atteinte de modules élastiques de l'ordre de $\sim 10^5$ Pa et de seuils d'écoulement de l'ordre de plusieurs dizaines de Pa sur des échelles de temps de ~ 20 mins

EN RÉSUMÉ

- ❖ Les particules colloïdales sont soumises à des forces de surface plutôt que de volume (gravité) en raison de leur taille nano – microscopique ;
- ❖ Les suspensions colloïdales peuvent être diluées ou concentrées en fonction de leur fraction volumique solide. Le comportement de ces matériaux dépend de la taille, de la morphologie et de la chimie de surface des particules, mais également, de la nature du fluide suspensif ;
- ❖ Le pH et les électrolytes sont des paramètres qui conditionnent l'état floculé ou défloculé des particules dans les suspensions aqueuses ;
- ❖ La théorie DLVO est basée sur l'équilibre des interactions électrostatiques et des interactions de van der Waals entre deux particules. Elle permet de prédire l'état floculé ou défloculé d'une suspension. Cette théorie reste limitée au regard de la variété des interactions colloïdales. Elle ne permet pas notamment de rendre compte des modifications de comportement des particules en présence de molécules organiques (tensioactifs, polymères) ou quand les particules adhèrent l'une à l'autre (contacts adhésifs) ;
- ❖ Des adjuvants qualifiés de dispersants sont ajoutés aux suspensions pour contrôler la floculation. La compréhension du rôle de ces ajouts nécessite d'approfondir leur structure et leur mode d'action à proximité de la surface des particules ;
- ❖ L'identification du vieillissement des contacts adhésifs a permis d'expliquer la thixotropie de suspensions concentrées en l'absence de réarrangement de la microstructure. Ce scénario invite à étudier la question de l'adjuvantation en se focalisant sur le couplage entre contacts – microstructure – rhéologie ;
- ❖ Les matériaux modèles sont un levier pour contrôler la rhéologie à partir de la connaissance des propriétés locales. Ils réduisent les difficultés rencontrées lors de la caractérisation de matériaux réels (ex : pâtes de ciment) et permettent de mener des études multi-échelles.

3

Matériaux et méthodes

Sommaire

3.1	Suspensions modèles	51
3.1.1	Particules de silice	51
3.1.2	Sel et adjuvant	52
3.1.3	Formulation des suspensions	54
3.2	Rhéométrie	55
3.2.1	Principe des mesures en cisaillement	55
3.2.2	Mesure de l'élasticité et du seuil d'écoulement des suspensions modèles	59
3.3	Adsorption et charge de surface	65
3.3.1	Total Organic Carbon (TOC)	65
3.3.2	Zétamétrie	67
3.4	Observation microstructurale	68
3.4.1	Microscopie confocale	68
3.4.2	Imagerie de la microstructure des suspensions modèles	70
3.5	Pinces optiques et manipulation de particules colloïdales	73
3.5.1	Principe	74
3.5.2	Dispositif expérimental	76

Dans ce chapitre, nous présentons les matériaux entrant dans la formulation des suspensions modèles étudiées. Puis, nous détaillons les méthodes utilisées pour caractériser à différentes échelles les propriétés de ces suspensions : rhéologie, physico-chimie, microstructure et contacts.

3.1 Suspensions modèles

3.1.1 Particules de silice

Les particules utilisées pour formuler les suspensions modèles sont des billes amorphes de silice qui proviennent d'une source commerciale (Fiber Optic Center). Elles sont fournies sous la forme d'une poudre sèche dont la pureté est supérieure à 99.9 %_m. Ces particules sont parfaitement sphériques comme l'illustre la **Fig-3.1a**. Elles sont également monodisperses, avec un diamètre centré autour de 1 μm , comme le montre la distribution en taille à l'allure gaussienne de la **Fig-3.1b**. Enfin, elles disposent d'une masse volumique de 1.8 g/cm³, ce qui les rend plus denses que l'eau.

Concernant leur surface, ces particules développent une aire BET de 3.0 m²/g qui est comparable à celle prédite par le modèle des sphères dures (3.3 m²/g). De plus, l'analyse infrarouge (IR) et thermogravimétrique (ATG) de la **Fig-3.2** montrent qualitativement que leur chimie de surface est composée de ponts siloxanes ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) et de groupements silanols ($\equiv\text{Si-OH}$). En effet, les pics d'adsorption identifiés sur le spectre IR correspondent à des liaisons qui interviennent dans ces groupes fonctionnels. Tout comme la deuxième perte de masse de l'analyse ATG qui s'explique par la déhydroxylation des silanols (élimination des fonctions -OH) quand les particules sont montées en température [96] :

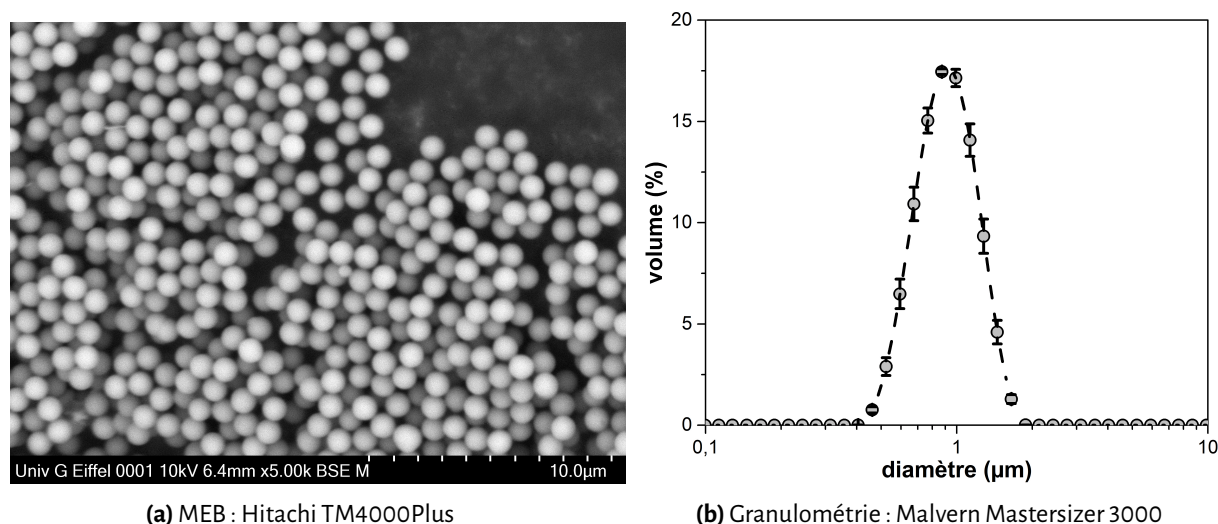


FIGURE 3.1 – Morphologie et distribution en taille des billes de silice. (a) Le cliché provient d'une observation de microscopie électronique à balayage. (b) La distribution en taille est issue d'une granulométrie laser réalisée en voie humide ($\phi \sim 1\%$).

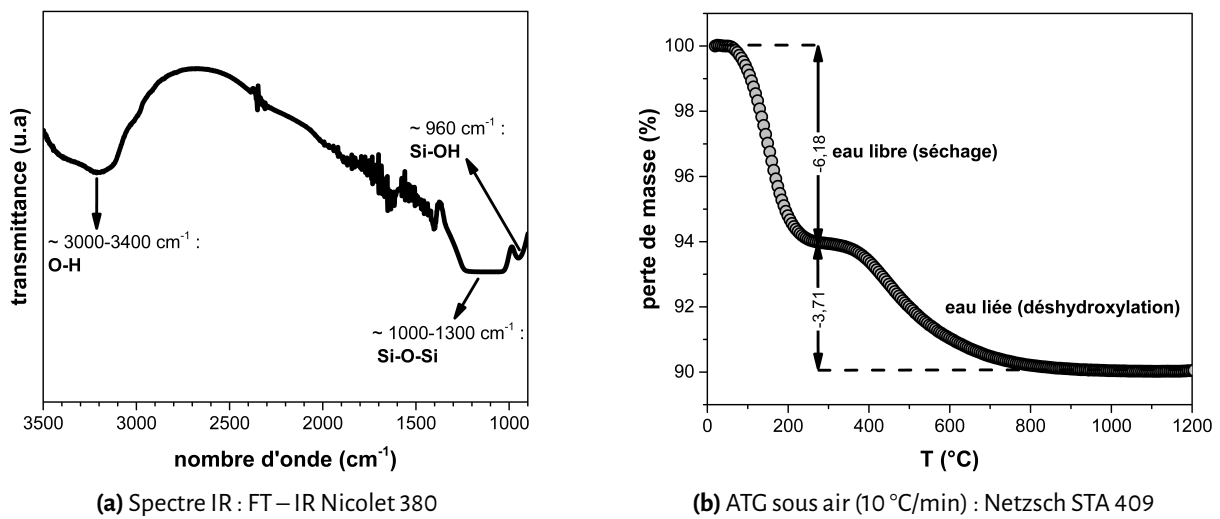
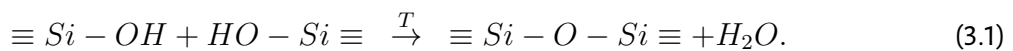


FIGURE 3.2 – Chimie de surface des billes de silice.



On note que ces billes de silice sont un matériau modèle du ciment en raison de leur taille micro-métrique et de leur nature chimique siliceuse. Elles présentent toutefois l'avantage de s'affranchir de la complexité des matériaux réels (réactivité, polydispersité, angularité...) grâce à leur physico-chimie contrôlée, ce qui permet de se concentrer sur la compréhension du lien entre interactions colloïdales et rhéologie. On note également qu'à la différence des précédents travaux réalisés au laboratoire [16, 17], le choix d'utiliser ici des billes commerciales évite de devoir synthétiser les particules par voie Stöber [97] qui est une méthode longue et à faible rendement (~ 10 g de particules/synthèse/jour).

3.1.2 Sel et adjuvant

Chlorure de calcium

Les suspensions modèles sont obtenues en dispersant les particules dans un électrolyte aqueux de chlorure de calcium ($CaCl_2$). Ce sel divalent est utilisé pour créer des contacts adhésifs entre les particules en écrantant leur barrière électrostatique répulsive (cf : chapitre 2 – § 2.3). Le choix du $CaCl_2$ présente aussi l'intérêt de mimer la salinité d'une pâte de ciment où les cations Ca^{2+} sont abondants.

Sélection d'un adjuvant : BRIJ20

La sélection l'adjuvant utilisé pour modifier les contacts entre particules, et ainsi la rhéologie des suspensions étudiées, est guidée par la volonté de maintenir des conditions modèles pour nos expériences. L'adjuvant retenu doit donc être pur et disposer d'une architecture référencée. De plus, il

doit permettre de formuler des suspensions homogènes. Pour cela, l'adjuvant ne doit pas :

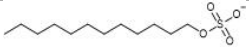
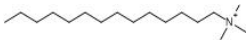

- (1) précipiter en présence de chlorure de calcium ;
- (2) mousser lors d'une agitation pour éviter la formation de bulles dans les suspensions ;
- (3) hydrophobiser les particules pour éviter leur agglomération dans l'électrolyte aqueux.

Nous évaluons la compatibilité d'un adjuvant vis-à-vis de ces critères via deux tests qualitatifs (cf : annexe–A.5). Le premier consiste à mélanger l'adjuvant (0.1 g) avec une solution de chlorure de calcium ($[CaCl_2]=1\text{ M}$). L'apparition d'un précipité est alors évaluée visuellement. Le second est un ajout goutte à goutte d'une solution mère d'adjuvant (1 g/L) dans une suspension diluée de billes de silice ($\phi \sim 0.01$). L'agglomération des particules et la formation d'une mousse sont également évaluées visuellement après agitation de la suspension.

Pour rappel, les dispersants sont les adjuvants considérés dans ce travail pour modifier les contacts adhésifs. Ces molécules peuvent être de nature polymérique ou tensioactive. L'architecture des dispersants polymériques est complexe et confidentielle car elle constitue le savoir-faire des industriels qui commercialisent ces produits (ex : plastifiants, superplastifiants). Pour s'affranchir de la synthèse de l'adjuvant qui n'est pas l'objectif de la thèse, le choix de la molécule utilisée s'est donc orienté vers les tensioactifs qui sont disponibles à l'achat sous forme pure et dont les architectures sont référencées.

Trois tensioactifs ont été considérés : le SDS, le TTAB et le BRIJ20, respectivement, anionique, cationique et non-ionique. Le **Tab-3.1** présente les propriétés de ces molécules et les résultats des tests évaluant leur compatibilité vis-à-vis des critères d'obtention de suspensions homogènes. Le SDS ne répond pas aux exigences car il précipite en présence de chlorure de calcium. Ce comportement s'explique par la formation de cristaux issus de la complexation des têtes anioniques du SDS avec les cations calcium apportés par le sel [98]. Le TTAB provoque quant-à-lui la formation de mousse. Il hydrophobise également les particules qui s'agglomèrent lorsqu'il s'adsorbe à leur surface en formant des monocouches [84]. Seul le BRIJ20 respecte l'ensemble des critères de sélection. C'est pourquoi, il constitue la molécule retenue pour adjuvanter les suspensions modèles. Ce tensioactif est composé d'une chaîne alkyle hydrophobe de 18 atomes de carbone terminée par une tête hydrophile de 20 motifs oxyéthylènes. Enfin, il présente la particularité d'avoir une concentration micellaire critique (CMC) très faible par rapport à d'autres tensioactifs. Il forme donc facilement des micelles quand il est introduit en solution, ce qui limite l'hydrophobisation des particules et la formation de mousse [63].

TABLEAU 3.1 – Tensioactifs et compatibilité avec les critères de sélection (× : incompatible | ✓ : compatible)

Nom	Formule chimique	CMC (M)	Précipitation	Mousse	Hydrophobisation	Compatibilité
SDS		8.10^{-3}	Oui	Non	Non	×
TTAB		4.10^{-3}	Non	Oui	Oui	×
BRIJ20		6.10^{-6}	Non	Non	Non	✓

3.1.3 Formulation des suspensions

Les suspensions étudiées sont donc un mélange de billes de silice, d'eau distillée, de chlorure de calcium et de BRIJ20. Les quantités introduites de ces matières premières fixent la formulation des suspensions que nous contrôlons grâce à trois paramètres :

- (1) la fraction volumique solide (ϕ) qui fixe le volume de particules par rapport au volume total de la suspension ;
- (2) la force ionique (I) qui détermine la concentration de chlorure de calcium dans l'électrolyte ;
- (3) le dosage en adjuvant (I_i) qui fixe la masse introduite de BRIJ20 par rapport à la masse des particules.

Le **Tab-3.2** présente les intervalles sur lesquels nous faisons varier ces paramètres de formulation. Il définit donc le domaine expérimental exploré dans cette thèse. Il est également important de préciser que les suspensions étudiées sont systématiquement formulées avec les billes de silice de 1 μm mélangées à de l'eau distillée comme solvant (18 M Ω | pH \sim 6). L'influence de la taille des particules et du pH n'est donc pas étudiée dans cette thèse.

TABLEAU 3.2 – Intervalles de variation des paramètres de formulation des suspensions modèles

Paramètres	I (M)	ϕ	I_i (mg/g)
Intervalles	[0.00 ; 0.20]	[0.25 ; 0.45]	[0.00 ; 6.00]

Les suspensions étudiées sont concentrées et thixotropes ; leurs propriétés rhéologiques dépendent du temps et de l'histoire de cisaillement [11]. La formulation des suspensions doit donc être rigoureuse pour garantir un état initial de caractérisation reproductible et limiter la variabilité expérimentale. Le protocole de formulation utilisé est illustré **Fig-3.3**. Il est adapté des précédents travaux réalisés au laboratoire [16] et se décompose en quatre étapes :

- (1) 15 g de billes de silice sont dispersés dans 150 g d'eau distillée au moyen d'une sonde à ultrasons (VibraCell 75043, pulsation : 2 s, amplitude : 40%). La suspension diluée obtenue est laissée une nuit sous agitation pour garantir une bonne hydratation des particules ;
- (2) la suspension est ensuite concentrée par centrifugation (4500 rpm, 5 min). L'eau surnageante est collectée et pesée. La fraction volumique est alors ajustée par ajout d'eau distillée et la suspension est homogénéisée par agitation au vortex ;
- (3) le chlorure de calcium est ensuite prélevé à la micropipette dans une solution mère ($[\text{CaCl}_2]=1$ M). Il est ajouté à la suspension pour obtenir la force ionique souhaitée et faire flocculer les particules. La suspension est à nouveau homogénéisée par agitation au vortex ;
- (4) le BRIJ20 est prélevé à la micropipette dans une solution mère ($[\text{BRIJ20}]=100$ g/L). Puis, il est ajouté à la suspension pour atteindre le dosage I_i souhaité. La suspension est enfin homogénéisée par agitation manuelle à la spatule pour éviter la formation de mousse.

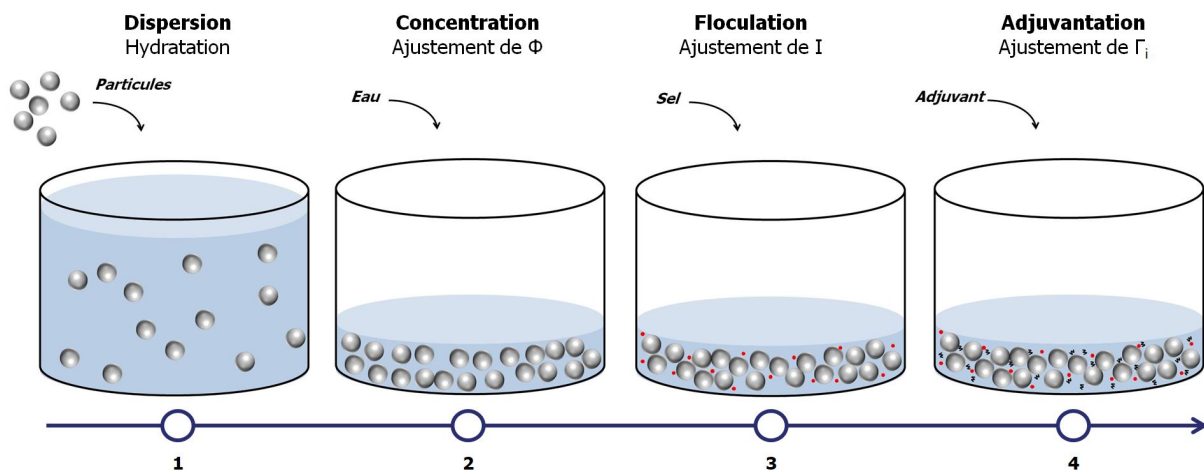


FIGURE 3.3 – Schéma de principe illustrant le protocole de formulation des suspensions modèles

Une fois la préparation terminée, la fraction volumique est vérifiée par détermination de l'extrait sec d'un petit échantillon de suspension (~ 1 g) qui est séché dans une étuve à 80 °C. Il est important de noter que les suspensions étudiées ne se conservent pas sur des échelles de temps supérieures à la journée. Ainsi, leurs propriétés rhéologiques sont caractérisées directement après leur formulation pour limiter la variabilité expérimentale liée au stockage (vieillessement, déphasage, séchage...). Par ailleurs, les suspensions sont systématiquement préparées avec des particules neuves. Des problèmes de répétabilité ont effectivement été constatés lors d'essais réalisés avec des particules recyclées, c'est-à-dire, réutilisées après rinçage à l'eau distillée suite à un premier usage (cf : annexe–A.1).

3.2 Rhéométrie

3.2.1 Principe des mesures en cisaillement

Modèle du solide élastique et du fluide visqueux

La rhéométrie désigne l'étude expérimentale de la réponse à une sollicitation mécanique des matériaux mous tels que les suspensions colloïdales. Ces systèmes présentent la particularité de se déformer facilement, voir de s'écouler, sous l'application d'une contrainte. Leurs comportements sont généralement caractérisés par des mesures en cisaillement dont le principe est illustré sur la **Fig-3.4** pour deux matériaux modèles : un solide élastique (ex : verre) et un fluide visqueux (ex : eau). Le déplacement du plan supérieur provoque l'apparition d'une contrainte de cisaillement notée τ :

$$\tau = F_x/A_y, \quad (3.2)$$

où F_x désigne la force tangentielle appliquée et A_y l'aire de la surface normale qui supporte la force.

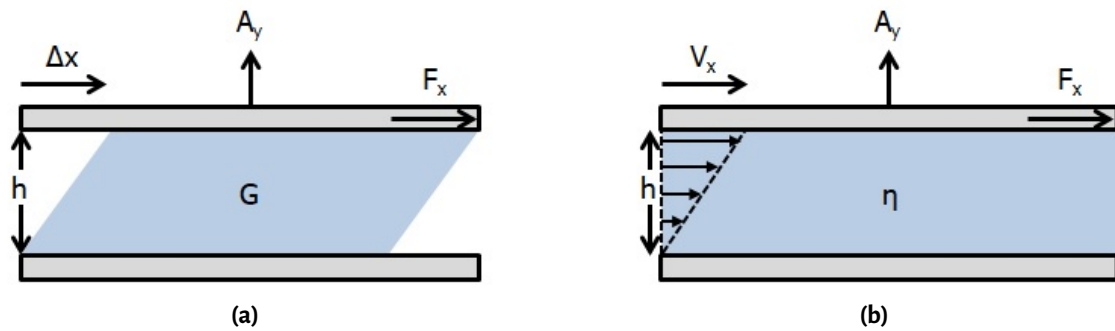


FIGURE 3.4 – (a) Solide élastique et (b) fluide visqueux sollicités en cisaillement. Les matériaux sont connectés au plan supérieur via une surface d'aire A_y sur laquelle s'applique la force F_x . Le plan inférieur est fixe.

Le solide élastique réagit à cette sollicitation en se déformant de manière réversible avant que n'intervienne la rupture du matériau. La relation entre la contrainte de cisaillement et la déformation notée γ est alors :

$$\tau = G\gamma = G\frac{\Delta x}{h}, \quad (3.3)$$

où Δx est le déplacement du plan supérieur et h l'espacement entre les deux plans tel que $\gamma = \Delta x/h$. De plus, G correspond au module élastique en cisaillement. Il décrit la capacité du solide à stocker l'énergie de déformation jusqu'à la rupture.

Le fluide visqueux réagit quant-à-lui à l'application de la contrainte de cisaillement en s'écoulant, ce qui se traduit par l'apparition d'un gradient de vitesse entre les deux plans. La relation entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de déformation notée $\dot{\gamma}$, aussi appelée taux de cisaillement, est alors :

$$\tau = \eta\dot{\gamma} = \eta\frac{V_x}{h}, \quad (3.4)$$

où V_x est la vitesse de déplacement horizontale du plan supérieure tel que $\dot{\gamma} = V_x/h$. η correspond ici à la viscosité. Elle décrit la résistance du fluide à l'écoulement, autrement dit, sa capacité à dissiper l'énergie lorsqu'il est cisailé.

Seuil d'écoulement et thixotropie

La réponse en déformation ou taux de déformation des matériaux mous, lorsqu'ils sont soumis à une contrainte de cisaillement, est généralement plus complexe que celle du solide élastique ($\tau = G\gamma$) ou du fluide visqueux ($\tau = \eta\dot{\gamma}$) qui viennent d'être décrits. En effet, certains matériaux présentent :

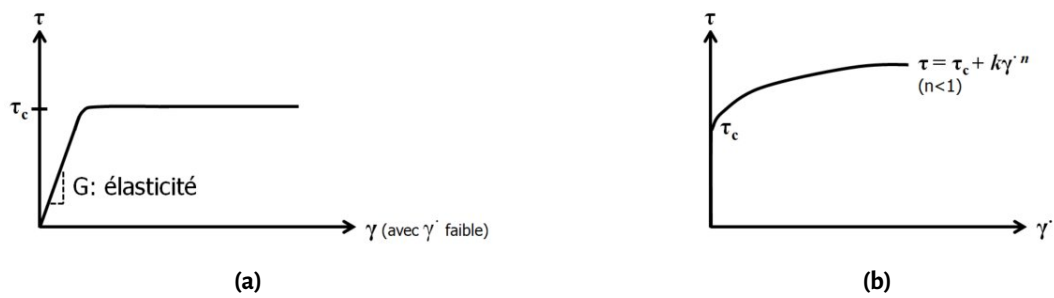


FIGURE 3.5 – Comportement d'un fluide à seuil : (a) déformation élastique sous le seuil d'écoulement, (b) écoulement décrit par le modèle d'Herschel-Bulkley au-dessus du seuil.

- (1) **un seuil d'écoulement** (fluides à seuil), noté τ_c , correspondant à la contrainte maximale qu'ils supportent avant de s'écouler. Par conséquent :

$$\text{si } \tau \leq \tau_c \rightarrow \text{pas d'écoulement : } \dot{\gamma} = 0 \text{ et } \tau = G\gamma ; \quad (3.5)$$

$$\text{si } \tau > \tau_c \rightarrow \text{écoulement : } \dot{\gamma} \neq 0 \text{ et } \tau = \tau_c + k\dot{\gamma}^n . \quad (3.6)$$

Sous le seuil d'écoulement (**eq-3.5**), ces matériaux se comportent donc comme un solide élastique en se déformant réversiblement comme l'illustre **Fig-3.5a**.

Au-dessus du seuil (**eq-3.6**), ils se comportent à l'inverse comme un liquide dont l'écoulement est décrit par le modèle d'Herschel-Bulkley schématisé **Fig-3.5b**. Dans ce modèle, k est la consistance qui traduit les pertes visqueuses et n est un indice décrivant la nature du comportement en écoulement. Le matériau est rhéofluidifiant si $n < 1$, *i.e.*, il s'écoule aisément quand il est fortement cisailé. Le matériau est rhéoépaississant si $n > 1$, *i.e.*, il résiste à l'écoulement lorsque le cisaillement augmente.

- (2) **un caractère thixotrope** (pâte de ciment, suspensions argileuses, ketchup...). Le comportement en écoulement de ces matériaux à un instant donné dépend de l'histoire des sollicitations qui leur ont été appliquées [11] comme l'illustre **Fig-3.6**.

Dans la suite du manuscrit, on ne s'intéressera qu'à la mesure de τ_c et G pour caractériser les suspensions étudiées :

- (1) la mesure de τ_c peut s'effectuer par la sollicitation du matériau via des rampes de contrainte. τ_c est alors identifié au moment où la déformation croît plus rapidement que la contrainte appliquée (mise en écoulement) ;
- (2) la mesure de G passe quant-à-elle par la sollicitation du matériau via des petites oscillations sinusoïdales :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t). \quad (3.7)$$

où γ_0 désigne l'amplitude et ω la fréquence de la déformation imposée. Pour un solide élastique,

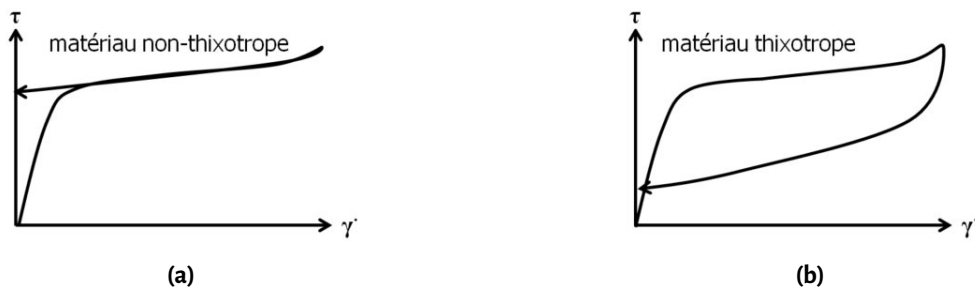


FIGURE 3.6 – Écoulement d'un matériau non-thixotrope (a) et thixotrope (b). Le matériau thixotrope présente une hystérésis car le comportement lors du déchargement dépend de la sollicitation reçue pendant le chargement.

la réponse en contrainte à cette sollicitation est :

$$\tau(t) = G\gamma(t) = G\gamma_0 \sin(\omega t). \quad (3.8)$$

Pour un fluide visqueux, cette réponse devient :

$$\tau(t) = \eta\dot{\gamma}(t) = \eta\omega\gamma_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right). \quad (3.9)$$

Dans le cas d'un fluide à seuil présentant à la fois un comportement solide et visqueux, la réponse est alors de la forme :

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta), \quad (3.10)$$

et on pose :

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta), \quad (3.11)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta). \quad (3.12)$$

τ_0 désigne l'amplitude de la réponse en contrainte et δ le déphasage par rapport à la déformation imposée qui est dû aux pertes visqueuses. Par conséquent :

$$\text{si } \delta = 0 \rightarrow G' = G \quad (G'' = 0) : \text{comportement solide}, \quad (3.13)$$

$$\text{si } \delta = \frac{\pi}{2} \rightarrow G'' = \eta\omega \quad (G' = 0) : \text{comportement visqueux}. \quad (3.14)$$

La mesure de G dans le cas d'un fluide à seuil nécessite donc de se trouver dans le domaine de comportement solide du matériau ($G'' \ll G' \sim G$). Autrement dit, la fréquence (ω) et l'amplitude (γ_0) des oscillations doivent être choisies de sorte que le déphasage δ entre la déformation imposée et la réponse en contrainte soit faible (domaine linéaire).

3.2.2 Mesure de l'élasticité et du seuil d'écoulement des suspensions modèles

Les suspensions étudiées sont des fluides à seuil thixotropes. Nous caractérisons leur module élastique et seuil d'écoulement, qui évoluent réversiblement au cours de périodes de repos, au moyen du protocole rhéométrique décrit dans cette section. Ce protocole est adapté des travaux de J. Fusier que le lecteur pourra consulter au besoin [9, 16].

Rhéométrie en géométrie Couette

Les mesures rhéométriques présentées dans ce manuscrit sont réalisées en géométrie Couette où une suspension est sollicitée suite à la rotation d'un cylindre interne par rapport à un cylindre externe comme l'illustre la **Fig-3.7**. Le **Tab-3.3** présente les caractéristiques de la géométrie Couette utilisée qui est montée sur le rhéomètre de la **Fig-3.8a** contrôlé en contrainte imposée. Dans cette géométrie, l'entrefer latéral est fin et les surfaces des cylindres sont striées afin de limiter le glissement. L'entrefer latéral est également plus large, de trois ordres de grandeur, que le diamètre des particules. Le volume cisailé peut donc être considéré comme un milieu continu. Pour la caractérisation, l'entrefer entre l'extrémité conique du cylindre interne et la base du cylindre externe est fixé à 7 mm pour éviter les effets de fond [16]. De plus, la géométrie est scellée avec un couvercle en deux parties où sont collées des éponges humidifiées comme l'illustre la **Fig-3.8b**. Ceci limite le séchage des suspensions. Enfin, les parois de la géométrie sont thermostatées de telle sorte que les mesures soient réalisées à 20 °C.

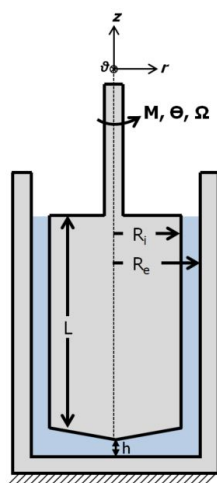


FIGURE 3.7 – Sollicitation d'une suspension en géométrie Couette (vue en coupe).

TABLEAU 3.3 – Propriétés de la géométrie Couette utilisée pour la caractérisation des suspensions modèles.

L (mm)	R_i (mm)	R_e (mm)	$R_e - R_i$ (mm)	h (mm)	V_{susp} (mL)	Surfaces
37.5	12.5	13.75	1.25	7	~10	Striées

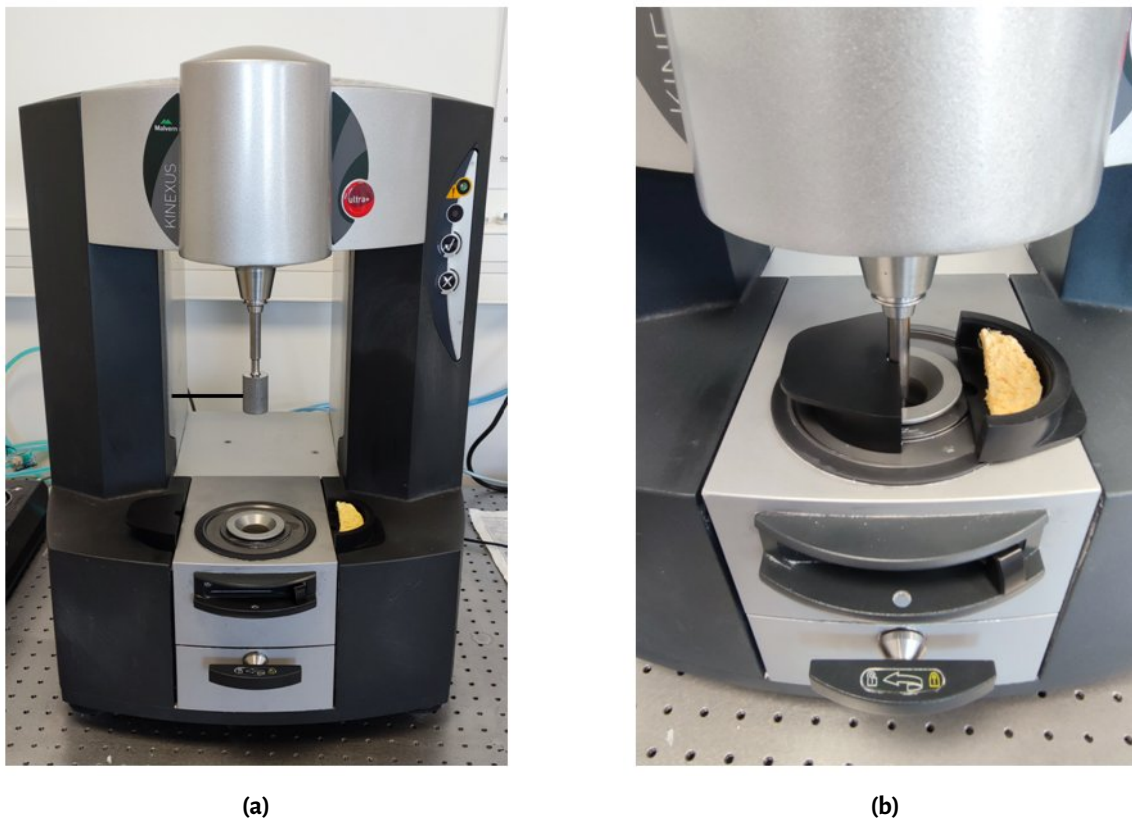


FIGURE 3.8 – (a) Rhéomètre utilisé pour la caractérisation des suspensions modèles (Malvern Kinexus Ultra+). (b) Couverture en deux parties équipées d'éponges humidifiées évitant le séchage des suspensions.

L'intérêt principal de la géométrie Couette pour la caractérisation des suspensions de silice, où la masse volumique des particules est supérieure à celle du fluide suspendant, est la limitation des artefacts liés à la sédimentation. Les effets gravitaires, qui créent une différence de fraction volumique locale à la surface des suspensions, sont effectivement atténués par l'application du cisaillement sur toute la hauteur du cylindre interne. À titre de comparaison, le cisaillement est appliqué dans les géométries plan-plan et cône-plan depuis la surface des suspensions, soit la zone la plus affectée par la sédimentation. Les suspensions peuvent aussi être éjectées de ces géométries lorsqu'elles sont fortement cisillées, ce qui n'est pas le cas dans la géométrie Couette où la sollicitation est appliquée dans un volume confiné. C'est pourquoi, nous utilisons la cellule Couette pour la caractérisation rhéologique bien que son remplissage requiert un volume de suspension conséquent ($V_{sus} \sim 10$ mL) au regard du prix des billes de silice (~ 1500 €/kg).

En géométrie Couette, la contrainte de cisaillement appliquée sur une suspension dépend de la distance à l'axe de rotation du cylindre interne : $\tau(r)$. En l'absence d'inertie et d'effets de bord, cette contrainte s'obtient à partir de l'équilibre des moments telle que :

$$\tau(r) = \frac{1}{2\pi r^2 L} M \quad \text{avec } r \in [R_i; R_e], \quad (3.15)$$

où M est le couple appliqué par le rhéomètre et L la hauteur du cylindre interne. Ainsi, la contrainte de cisaillement est connue dans tout l'entrefer bien qu'elle évolue dans la direction radiale. La mesure du seuil d'écoulement en géométrie Couette est donc exacte et s'obtient via la relation :

$$\tau_c = \frac{1}{2\pi R_i^2 L} M_c \text{ en } r = R_i, \quad (3.16)$$

où M_c désigne le couple appliqué qui provoque la mise en écoulement. Autrement dit, le couple qui entraîne la rotation du cylindre interne avec une vitesse Ω .

La mesure de l'élasticité sous le seuil d'écoulement en géométrie Couette est également exacte et s'obtient telle que :

$$G' = G = \frac{1}{4\pi L} \left(\frac{R_e^2 - R_i^2}{R_i^2 R_e^2} \right) \times \frac{M(t)}{\Theta(t)} \text{ en } r = R_i. \quad (3.17)$$

Dans cette équation, $\Theta(t)$ et $M(t)$ correspondent respectivement aux variations de l'angle de rotation du cylindre interne et du couple pendant l'application des oscillations sollicitant le matériau dans son domaine de comportement linéaire.

Enfin, le taux de cisaillement et la déformation en géométrie Couette dépendent eux aussi de la distance à l'axe de rotation tels que :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{d\omega(r)}{dr} r \text{ avec } r \in [R_i; R_e], \quad (3.18)$$

$$\gamma(r) = \frac{d\theta(r)}{dr} r \text{ avec } r \in [R_i; R_e], \quad (3.19)$$

où $\omega(r)$ et $\theta(r)$ correspondent respectivement à la vitesse angulaire et à l'angle de rotation locaux. Néanmoins, la résolution des **eqs-3.18-3.19** nécessite de faire des hypothèses sur la loi de comportement du matériau pour connaître le taux de cisaillement et la déformation en tout point de l'entrefer. Dans le cas de petits déplacements et d'un entrefer fin ($R_i/R_e > 0.99$), une estimation de ces propriétés s'obtient telle que [99] :

$$\dot{\gamma} = \frac{R_i}{R_e - R_i} \Omega \text{ en } r = R_i, \quad (3.20)$$

$$\gamma = \frac{R_i}{R_e - R_i} \Theta \text{ en } r = R_i, \quad (3.21)$$

où Ω correspond à la vitesse de rotation du cylindre interne ($\Omega = \Theta/t$ avec t le temps caractéristique de la rotation).

Cycle rhéométrique

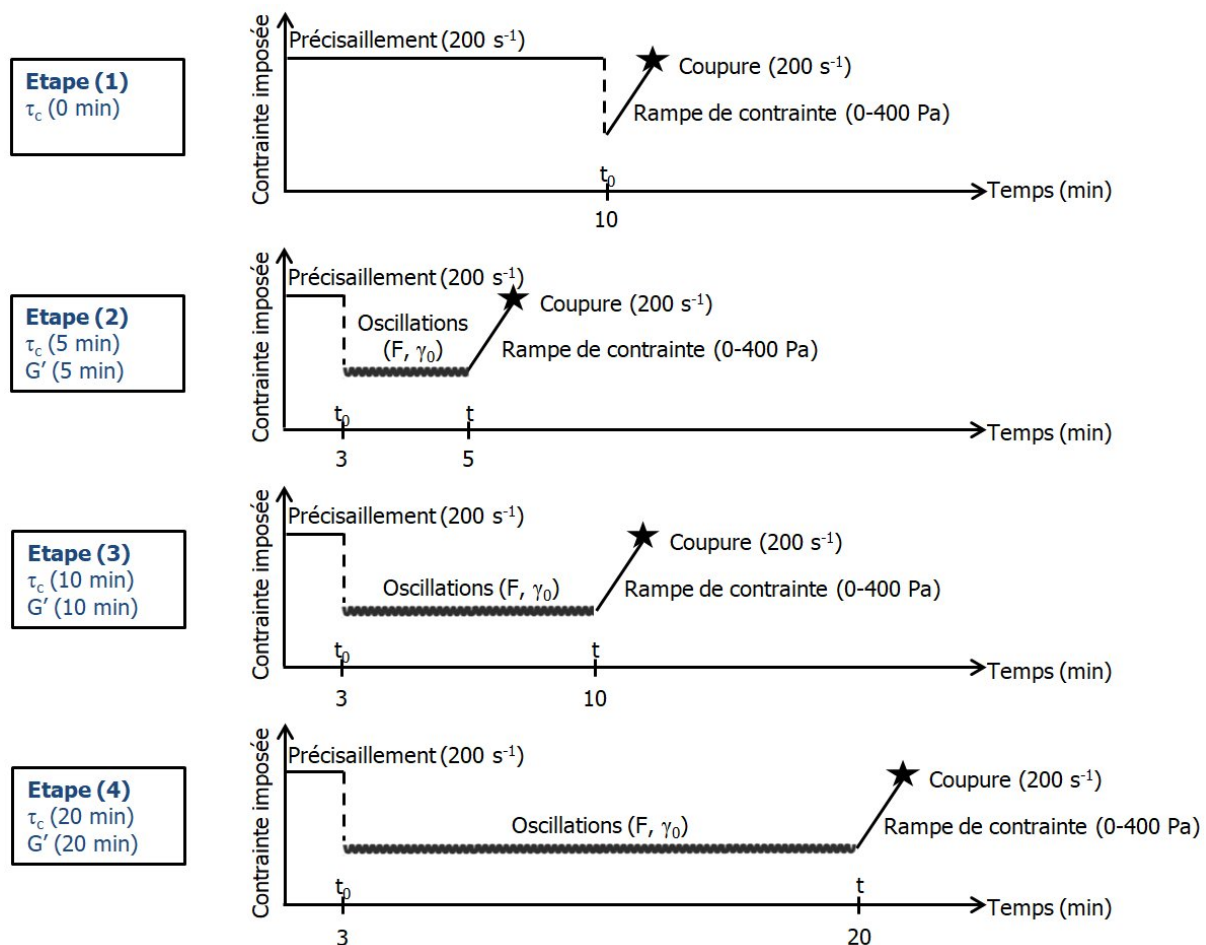


FIGURE 3.9 – Cycle rhéométrique utilisé pour caractériser le module élastique et le seuil d'écoulement des suspensions après différents temps de repos : $G'(t)$, $\tau_c(t)$.

Pour la caractérisation des suspensions, le rhéomètre utilisé est piloté avec la séquence présentée sur la **Fig-3.9**. Ce cycle rhéométrique est une succession de quatre étapes où l'on retrouve trois types d'opérations :

- (1) **des précisaillements à haute vitesse** ($\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$) qui permettent d'amener les suspensions dans un état destructuré de référence (cf : annexe–A.2). Au début de chaque étape, l'arrêt du précisaillement est pris comme origine (t_0) d'une période de repos pendant laquelle les suspensions vieillissent sur une durée variable (0, 5, 10 ou 20 min). On note que le premier précisaillement est plus long que ceux des étapes suivantes pour "effacer" l'histoire des sollicitations mécaniques vues par les suspensions, ce qui permet d'assurer un état initial de caractérisation reproductible [9, 16]. Ainsi, les propriétés mesurées sont indépendantes des étapes de préparation et de mise en place des suspensions dans le rhéomètre avant la caractérisation ;

- (2) **des petites oscillations** qui permettent de suivre l'évolution du module élastique pendant la période de repos. Leur amplitude ($\gamma_0 = 5 \cdot 10^{-3} \%$) est choisie afin de se situer dans le domaine de comportement linéaire des suspensions pour ne pas perturber le vieillissement comme l'illustre la **Fig-3.10a**. De plus, il a été vérifié que leur fréquence ($F = 1$ Hz) ne modifie pas les mesures de module élastique comme le montre la **Fig-3.10b**. On rappelle que le rhéomètre utilisé est contrôlé en contrainte. Une boucle de rétroaction est donc utilisée pour appliquer la contrainte correspondant à l'amplitude γ_0 . Cette boucle, schématisée **Fig-3.10c**, est composée de n intervalles de 10 s pendant lesquels la contrainte appliquée à une étape est corrigée à partir du module élastique mesuré à la fin de l'étape précédente. Ainsi, l'amplitude de la contrainte imposée correspond à la déformation qui permet de solliciter les suspensions dans le domaine linéaire ($\gamma_0 = 5 \cdot 10^{-3} \%$), et ce, malgré le vieillissement;
- (3) **des rampes linéaires de contrainte** appliquées à l'issue de chaque période de repos pour mettre les suspensions en écoulement et caractériser leur contrainte seuil. Ces rampes sont appliquées entre 0 et 400 Pa à une vitesse de 3 Pa/s. Elles sont arrêtées automatiquement quand le taux de cisaillement atteint 200 s^{-1} pour ne pas détruire les suspensions d'avantage que pendant les précisaillements. Enfin, ces rampes fournissent des mesures du seuil d'écoulement des suspensions étudiées qui sont éloignées de $\sim 5 \%$ par rapport à des mesures du seuil réalisées en vitesse imposée (cf : annexe–A.3), un écart négligeable.

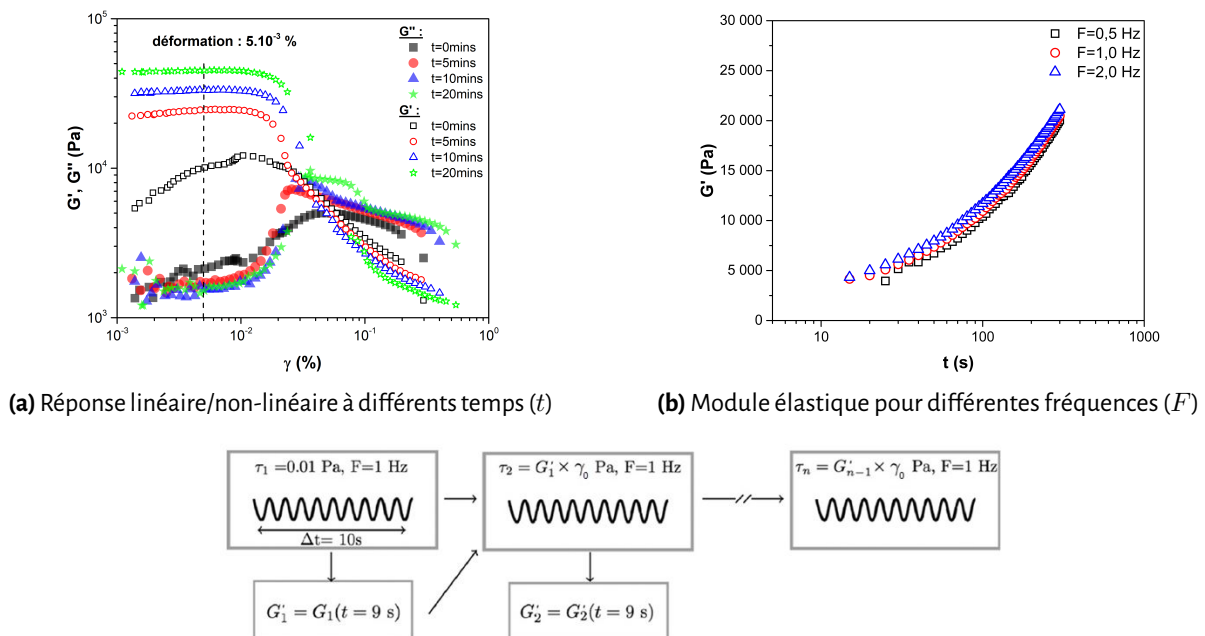


FIGURE 3.10 – Réglage de l'amplitude et de la fréquence des oscillations utilisées pour suivre l'évolution du module élastique des suspensions au repos. (a)-(b) : les balayages en déformation et en fréquence ont été réalisés sur une suspension à $\phi = 0.35$ et $I = 0.15$ M.

Le cycle rhéométrique permet donc de suivre l'évolution temporelle du module élastique et du seuil d'écoulement des suspensions étudiées au cours de périodes de repos dont la durée s'étend jusqu'à 20 min. On note que des essais sur des périodes de repos de 2 h ont confirmé que les suspensions continuent de vieillir bien au-delà de la durée couverte par le cycle rhéométrique (cf : annexe–A.4). Pour rester sur des durées expérimentales raisonnables, il a été choisi de se limiter à des périodes de repos de 5, 10 et 20 min lors de la caractérisation des suspensions étudiées dans ce manuscrit.

La **Fig-3.11** présente à titre d'exemple le résultat d'une caractérisation des propriétés d'une suspension avec le cycle rhéométrique. Sur la **Fig-3.11a**, la croissance continue de G' , alors que G'' reste constant, est la signature du vieillissement de la suspension (structuration – développement d'un comportement solide) pendant les différentes périodes de repos. La superposition des mesures effectuées à 5, 10 et 20 minutes révèle que la suspension évolue en suivant toujours le même chemin de vieillissement. De plus, l'unique valeur de G' au démarrage des mesures montre que le vieillissement est réversible (thixotropie). Elle démontre également que les précisaillements permettent bien de ramener la suspension dans un état déstructuré reproductible. On note aussi l'absence de points expérimentaux significatifs pendant les dix premières secondes de vieillissement due à l'instabilité des mesures de G' au lancement de la boucle de rétroaction. Enfin, l'évolution temporelle est également visible sur les courbes d'écoulement de la **Fig-3.11b** obtenues grâce aux rampes de contrainte. Le seuil d'écoulement τ_c , matérialisé par le cercle gris au point où la déformation croît rapidement par rapport à la contrainte imposée, est effectivement d'autant plus élevé que la période de repos est longue. Autrement dit, il plus difficile de faire passer la suspension d'un comportement solide à liquide à mesure qu'elle vieillit.

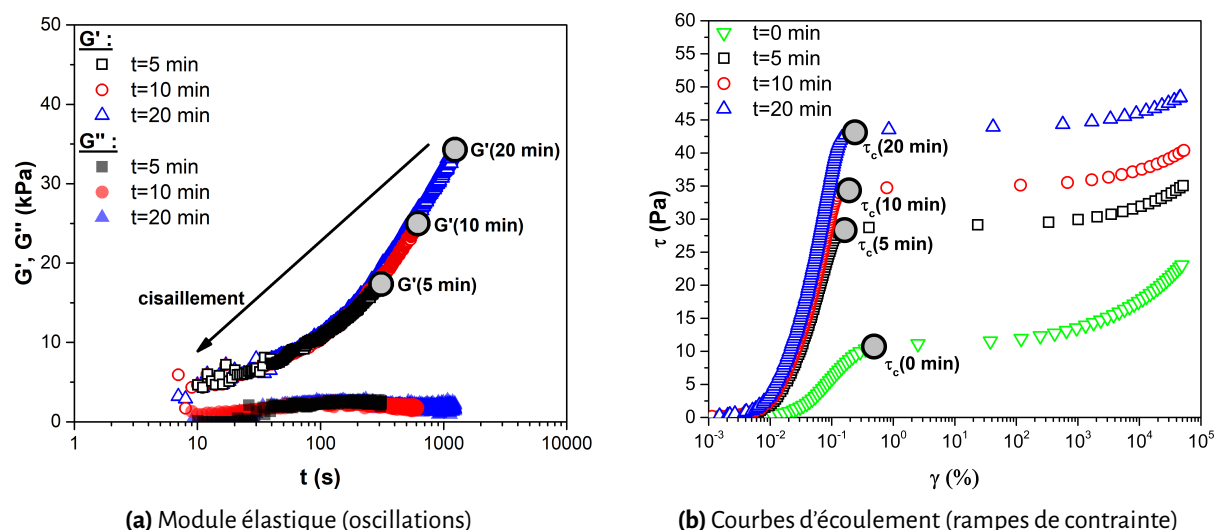


FIGURE 3.11 – Résultat de la caractérisation d'une suspension ($\phi = 0.35, I = 0.15 \text{ M}$) avec le cycle rhéométrique montrant l'évolution de son module élastique et de son seuil d'écoulement au cours des différents temps de repos : $G'(t), \tau_c(t)$.

3.3 Adsorption et charge de surface

Le comportement macroscopique des suspensions étudiées dépend de la capacité du BRIJ20 à s'adsorber sur les billes de silice, mais également, de la charge de ces particules dans l'électrolyte de chlorure de calcium. Nous caractérisons ces propriétés physico-chimiques de surface par Total Organic Carbon et zétamétrie, respectivement.

3.3.1 Total Organic Carbon (TOC)

Le TOC est une technique qui permet de quantifier le carbone présent dans un échantillon à partir de la combustion de ce dernier dans une atmosphère riche en oxygène. Le carbone se décompose alors en s'oxydant pour former du CO_2 qui est dosé par infrarouge. L'intérêt du TOC est qu'il permet de détecter des concentrations de carbone de l'ordre du $\mu\text{g/L}$. Ces faibles seuils de détection rendent le TOC approprié pour quantifier l'adsorption d'adjuvants à la surface de particules. Le principe de ces mesures d'adsorption est schématisé **Fig-3.12**. Il consiste à doser le carbone contenu dans des surnageants collectés par centrifugation de suspensions adjuvantées. Le CO_2 détecté provient donc de la combustion de molécules non-adsorbées qui se décomposent. Autrement dit, il est proportionnel à la concentration d'adjuvants dans le surnageant. Connaissant la concentration d'adjuvants initialement introduite dans la suspension, la quantité adsorbée par les particules peut alors être déduite à partir d'une simple différence.

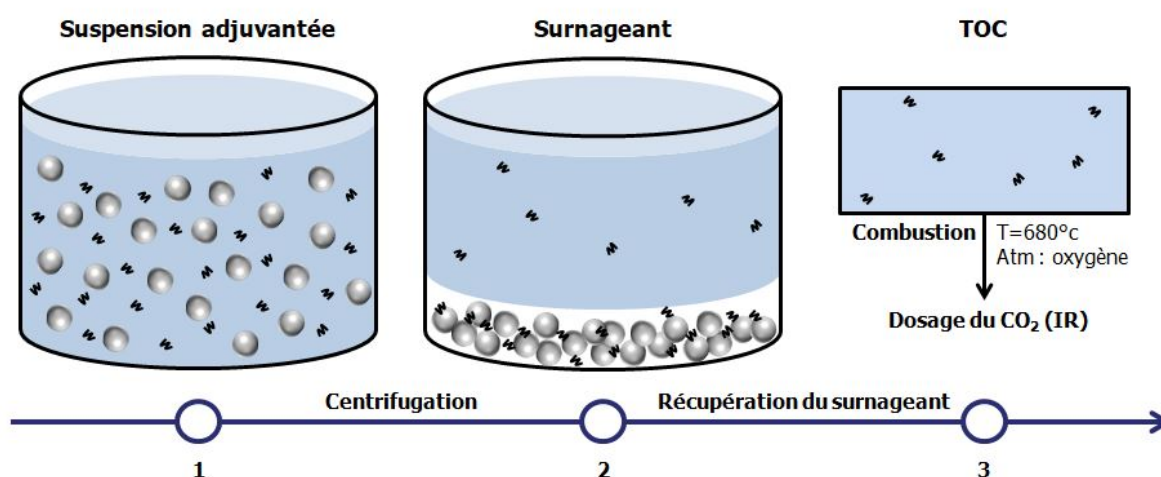


FIGURE 3.12 – Principe des mesures d'adsorption réalisées par Total Organic Carbon.

Nous utilisons le TOC pour mesurer l'adsorption du BRIJ20 sur les particules via le protocole suivant :

- (1) 1 g de particules (m_p) est mélangé à 0.01 L (V) d'un électrolyte de chlorure de calcium contenant une concentration de BRIJ20 (C_i). Le dosage introduit de tensioactif (Γ_i), *i.e.*, la quantité (masse) de BRIJ20 par gramme de particules, est alors calculé tel que :

$$\Gamma_i = \frac{C_i V}{m_p} * 1000 \equiv \text{mg/g.} \quad (3.22)$$

La suspension obtenue ($\phi \sim 0.05$) est sonifiée 15 min dans un bain à ultrasons. Puis, elle est laissée 1 nuit sous agitation pour s'assurer que l'adsorption ait atteint son équilibre ;

- (2) La suspension est ensuite centrifugée (4500 rpm, 5 min). Le surnageant collecté est analysé par Total Organic Carbon (Shimadzu TOC- V_{CSH}). La concentration de BRIJ20 dans le surnageant (C_s) est déduite du signal TOC mesuré au moyen de la courbe d'étalonnage de la **Fig-3.13a**. On précise que le signal TOC est corrigé du carbone apporté par les particules. Ce dernier est quantifié au préalable par la réalisation d'un blanc avec une suspension non-adjuvantée ;

- (3) La quantité (masse) de BRIJ20 adsorbée par gramme de particules est enfin calculée telle que :

$$\Gamma_a = \frac{(C_i - C_s)V}{m_p} * 1000 \equiv \text{mg/g.} \quad (3.23)$$

Les courbes d'adsorption sont alors obtenues en traçant Γ_a en fonction de Γ_i , *i.e.*, en répétant ce protocole avec différentes concentrations introduites de BRIJ20 dans l'électrolyte.

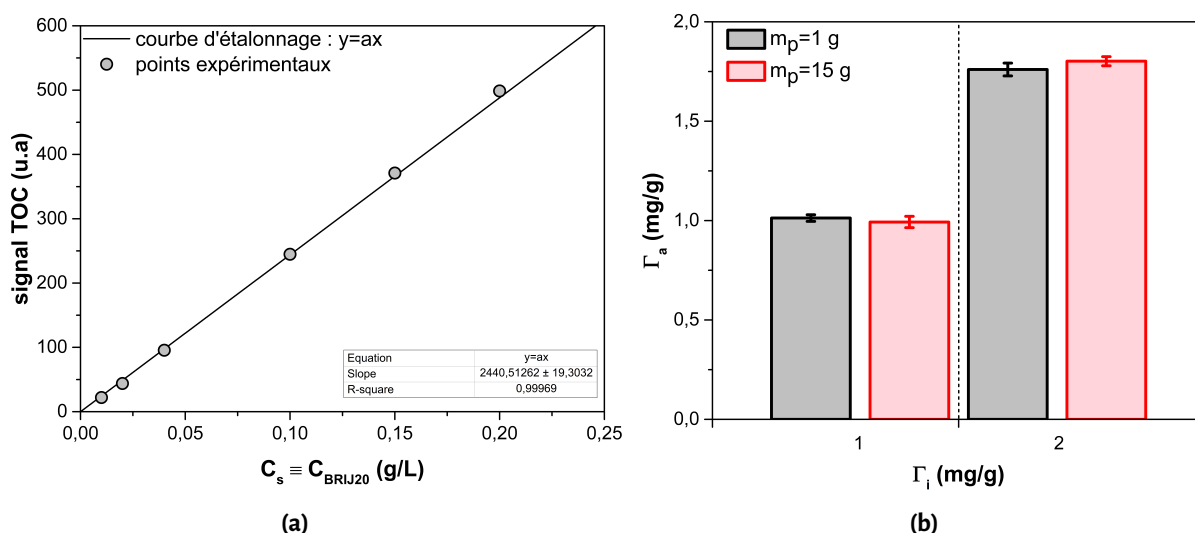


FIGURE 3.13— (a) Courbe d'étalonnage utilisée pour relier le signal TOC mesuré à la concentration d'adjuvant dans le surnageant (C_s). Cette courbe est obtenue en mesurant le signal TOC de solutions étalons de concentration en BRIJ20 connue (C_{BRIJ20}). (b) Mesures d'adsorption réalisées avec 1 et 15 g de particules à Γ_i constant.

Dans ce protocole, on note que l'adsorption est quantifiée à partir de suspensions qui contiennent moins de particules que celles caractérisées en rhéométrie (TOC : 1 g | rhéométrie : 15 g). La **Fig-3.13b** montre que cette différence de masse n'impacte pas l'adsorption si on ajuste la concentration introduite de BRIJ20 dans l'électrolyte pour travailler à Γ_i constant. Le choix d'utiliser ici 1 g permet de limiter la consommation des billes de silice qui sont onéreuses. Enfin, il est important de préciser que la verrerie utilisée pour le TOC doit être lavée avec précaution (nettoyage au détergeant, rinçages à l'éthanol puis à l'eau distillée, séchage en étuve). Cela permet d'éviter la pollution des mesures par du carbone externe aux échantillons apporté par des impuretés.

3.3.2 Zétamétrie

La zétamétrie permet de caractériser le potentiel zêta de particules (ζ) qui est mesuré à la limite de leur double couche électrostatique. Autrement dit, ζ correspond au potentiel au niveau du plan de charge qui sépare le fluide suspendant d'une couche composée de molécules et d'ions structurés autour des particules. ζ dépend du pH, de la force ionique et de phénomènes d'adsorption [27, 100]. De plus, ζ est assimilé au potentiel des particules bien qu'il ne soit pas directement mesuré à leur surface.

Les mesures de zétamétrie reposent sur le principe d'électrophorèse qui consiste à appliquer un champ électrique pour mettre des particules chargées en mouvement comme l'illustre la **Fig-3.14**. ζ est alors déduit de la mesure de la mobilité électrophorétique des particules (μ_e) en utilisant l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski [100] :

$$\mu_e = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \zeta, \quad (3.24)$$

où ϵ_r et η sont, respectivement, la permittivité et la viscosité du fluide suspendant.

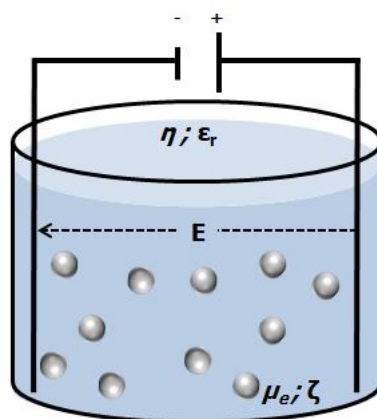


FIGURE 3.14 – Principe de la zétamétrie électrophorétique où un champ électrique (E) est appliqué pour mettre en mouvement des particules chargées dans un électrolyte.

Dans ce manuscrit, nous caractérisons le potentiel zêta des billes de silice au moyen d'un zétamètre électrophorétique (Malvern Zetasizer) où la mobilité est mesurée par diffusion de lumière [100]. Le fluide suspendant est l'électrolyte de chlorure de calcium dans lequel les particules sont dispersées en régime dilué ($\phi \sim 10^{-4}$). Pour les mesures de ζ en présence d'adjuvant, les particules sont couvertes de BRIJ20 en utilisant le même protocole que pour le TOC. Néanmoins, les suspensions obtenues ne sont pas centrifugées mais diluées avant d'être introduites dans le zétamètre. Ainsi, un échantillon de particules est prélevé à la micropipette dans les suspensions préparées pour le TOC. Puis, il est introduit dans un électrolyte de CaCl_2 de plus grand volume de manière à atteindre la fraction volumique du régime dilué ($\phi \sim 10^{-4}$).

3.4 Observation microstructurale

3.4.1 Microscopie confocale

Principe

La microscopie confocale est une technique d'imagerie optique, développée par Minsky à la fin des années 1950 [101], qui permet de visualiser des objets dont la taille est de l'ordre du micron. En théorie, cette résolution est accessible par la microscopie optique conventionnelle. En pratique, elle est difficilement atteignable avec cette technique suite à l'illumination d'un échantillon analysé sur un champ large qui restreint la qualité d'observation pour deux raisons :

- (1) la diffusion multiple qui provient d'objets dans l'épaisseur de l'échantillon;
- (2) la réflexion sur des surfaces en dehors du plan focal (rugosités, défauts).

Ces artefacts limitent la résolution et le contraste des images de microscopie optique conventionnelle, ainsi que la possibilité d'observer un échantillon dans son épaisseur.

La microscopie confocale s'affranchit de ces problèmes en adoptant deux stratégies : (i) l'illumination point par point, (ii) l'élimination de la lumière non-focalisée. D'une part, l'illumination point par point permet d'éclairer un champ restreint d'un échantillon pour limiter les aberrations optiques créées par des objets externes au plan focal. Cette illumination est générée par un laser qui produit une source de lumière focalisée, intense et monochromatique, utilisée pour exciter dans l'échantillon un point qui est visualisé par fluorescence. Les autres points sont ensuite visualisés en déplaçant le faisceau laser dans le plan focal (balayage) pour exciter différentes zones de la coupe observée. D'autre part, l'élimination de la lumière non-focalisée permet de rejeter les faisceaux (réfléchis et diffusés) provenant de zones situées en-dessous et au-dessus de cette coupe. Ce processus de sélection de la lumière issue uniquement du plan focal est assuré par un sténopé qui est un diaphragme placé avant le système de détection d'images.

La **Fig-3.15a** présente le schéma de principe d'un microscope confocal pour illustrer la mise en oeuvre de l'illumination point par point et l'élimination de la lumière non-focalisée : —après avoir été créé, le faisceau d'excitation (trait noir) est dirigé par un miroir dichroïque vers l'échantillon — deux miroirs orthogonaux galvanométriques déplacent ensuite le faisceau dans le plan (x, y) pour effectuer le balayage de l'illumination point par point — le faisceau passe alors par un objectif à grande ouverture numérique pour être focalisé au niveau d'une coupe d'observation — la lumière émise par fluorescence des points excités (trait vert) passe à nouveau par le miroir dichroïque qui la transmet vers le sténopé. Les rayons aberrants provenant des zones en dehors de la coupe (traits discontinus bleus et rouges) y sont stoppés pour éliminer la lumière non-focalisée — l'image résolue de la coupe est enfin collectée grâce à un photodétecteur (photomultiplicateur-PMT ou caméra-CCD). Enfin, la superposition de coupes réalisées à différentes épaisseurs (z) donne accès à l'observation en volume. Par conséquent, l'échantillon analysé doit être transparent, *i.e.*, composé d'objets dont les indices optiques sont proches pour que le laser puisse pénétrer la matière sans être dévié.

Résolution

La résolution d'un microscope confocal correspond à sa capacité à distinguer des objets proches dans une coupe d'observation. En l'absence d'aberrations optiques, cette capacité est essentiellement limitée par la diffraction. Les objets observés ne sont alors plus des points mais des tâches appelées disques d'Airy comme l'illustre la **Fig-3.15b**. Sur ce schéma, les objets sont visualisés distinctement si leurs premiers disques d'Airy (cercles en pointillés noirs) ne se chevauchent pas, ce qui correspond au critère de Rayleigh. La taille du plus petit disque d'Airy discernable individuellement équivaut donc à la résolution qui est caractérisée par [102] :

$$r_{min} = \frac{0.61\lambda}{NA}, \quad (3.25)$$

où λ est la longueur d'onde du laser et NA l'ouverture numérique de l'objectif du microscope. Pour maximiser la résolution, on comprend donc l'intérêt d'utiliser en microscopie confocale des objectifs à grande ouverture numérique définie telle que [102] :

$$NA = n \sin(\alpha). \quad (3.26)$$

Dans cette expression, α correspond à l'angle du cône avec lequel le faisceau laser pénètre dans l'échantillon. Ainsi, plus α est grand et plus le laser est focalisé au niveau d'une coupe, ce qui permet la visualisation couche par couche. De plus, n correspond à l'indice de réfraction du milieu situé entre l'objectif et l'échantillon. L'ouverture numérique, et donc la résolution, sont d'autant plus importantes que l'indice de réfraction est élevé. C'est pourquoi, des objectifs à immersion (eau ou huile) sont

utilisés en microscopie confocale pour maximiser la valeur de cet indice par rapport à la situation dans l'air ($n_{air} < n_{eau} < n_{huile}$).

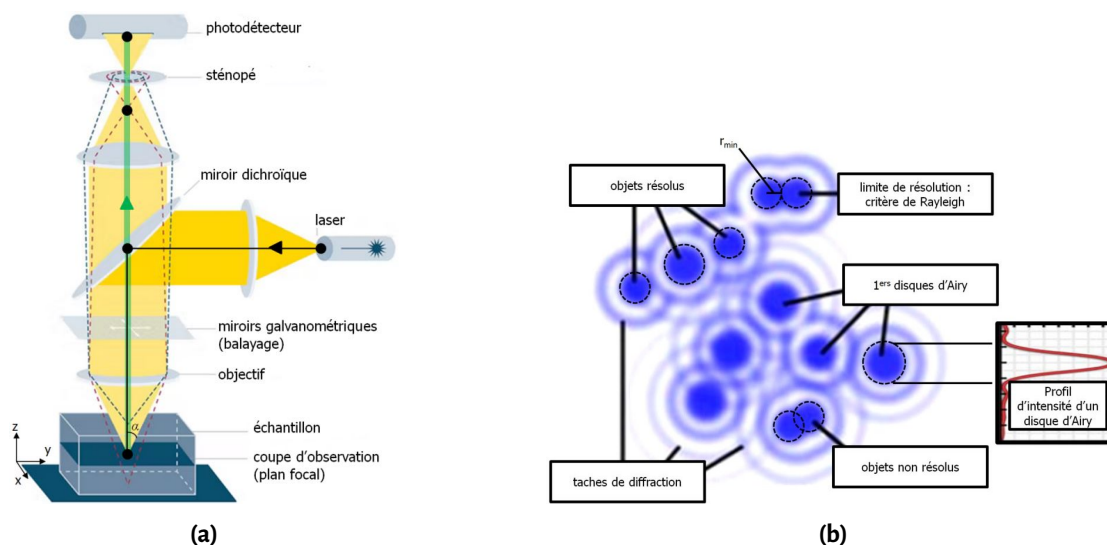


FIGURE 3.15 – (a) Schéma de principe d'un microscope confocal. Figure adaptée de [103]. (b) Limitation de la résolution d'un microscope confocal par la formation de taches de diffraction (disques d'Airy). Deux objets sont résolus si leur premier disque d'Airy ne se superpose pas, autrement dit, si les premiers minimums du profil d'intensité lumineuse sont distincts (critère de Rayleigh). Figure adaptée de [102].

3.4.2 Imagerie de la microstructure des suspensions modèles

Dispositif expérimental

Nous observons la microstructure des suspensions étudiées dans ce manuscrit par microscopie confocale en raison de sa capacité à fournir des coupes résolues d'un échantillon. Le microscope utilisé (Zeiss LSM 700) est équipé d'un laser visible comme source d'excitation ($\lambda=488$ nm) et d'un objectif à immersion d'huile (Zeiss Plan-Apochromat, $n=1.52$, grossissement $\times 100$, $NA=1.4$). Sa résolution est d'environ $0.2 \mu\text{m}$ dans une coupe d'observation (plan x, y). On note que ce microscope présente une faible vitesse d'acquisition (5 images/s pour des clichés de 512×512 pixels) qui est limitée par le balayage de l'illumination point par point. Enfin, les images sont acquises sur ce dispositif au moyen d'une caméra CCD (AxioCam MRC5).

Pour l'observation, les suspensions sont placées dans des cellules comme celle de la **Fig-3.16**. Ces cellules sont constituées de lamelles en verre séparées par un spacer adhésif dans lequel est découpée une piscine. L'épaisseur du spacer ($\sim 320 \mu\text{m}$) est bien plus grande que le diamètre des billes de silice ($1 \mu\text{m}$). Ceci permet de visualiser des coupes suffisamment éloignées des lames de verre où l'organisation des particules n'est pas perturbée par la présence de frontières rigides. De plus, les cellules sont attachées avec du scotch sur la platine du microscope pour empêcher tout artefact

lié à du glissement. Elles sont également hermétiques une fois scellées. Ceci permet d'observer les suspensions sur des échelles de temps identiques à celles caractérisées en rhéométrie (20 min) tout en évitant le séchage. On note enfin que les suspensions sont agitées vigoureusement au vortex avant de les déposer dans la piscine et de sceller les cellules. L'arrêt du vortex est pris ici comme origine du vieillissement pour les observations de microscopie confocale.

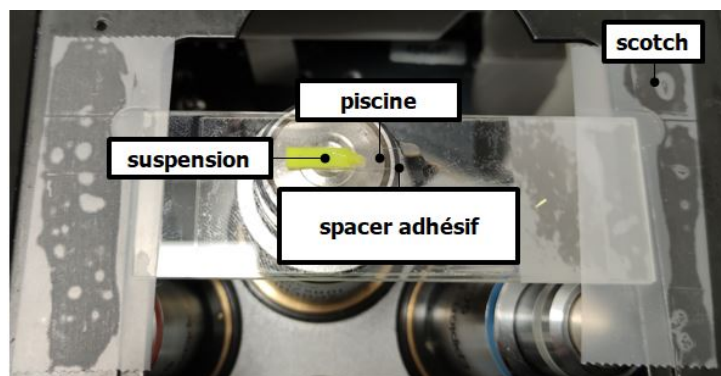


FIGURE 3.16 – Exemple de cellule utilisée pour l'observation en microscopie confocale

Ajustement de la formulation

Les suspensions caractérisées en rhéométrie sont opaques en raison de la différence d'indice optique existant entre les billes de silice ($n_{SiO_2}=1.42$) et le fluide suspensé ($n_{H_2O}=1.33$). C'est pourquoi, les suspensions étudiées en microscopie confocale ont une formulation ajustée afin de les rendre transparentes pour visualiser leur microstructure. Ainsi, nous substituons une partie de l'eau du fluide suspensé par du glycérol ($n_{gly}=1.47$). Le mélange utilisé (eau/glycérol : 60/40 %_m) rapproche l'indice optique du fluide suspensé ($n_{H_2O/gly}=1.38$) de celui des billes de silice, ce qui permet la pénétration du laser dans les suspensions. Néanmoins, ces dernières ne sont pas totalement transparentes qui est une condition atteinte quand la teneur en glycérol est de 80%_m. Comme l'ont montré de précédents travaux [16, 17], le choix de se limiter à 40%_m permet d'observer en microscopie confocale des suspensions présentant un comportement similaire à celles caractérisées en rhéométrie (évolution de G' et τ_c au repos, interactions colloïdales attractives). Le compromis est que les suspensions ne sont transparentes que sur une épaisseur de l'ordre de 20 μm . Cette dernière est néanmoins suffisante (~ 20 diamètres de particules) pour visualiser des coupes dont l'organisation n'est pas modifiée par la présence de la lame de microscope. Enfin, on note que le fluide suspensé est marqué avec une pointe de fluorescéine qui est le photophore utilisé pour réaliser l'observation par fluorescence. Les particules sont donc visualisées grâce à une différence de contraste par rapport au fluide suspensé.

Détection des particules

La **Fig-3.17a** présente à titre illustratif un cliché de microscopie confocale obtenu au moyen du dispositif décrit précédemment. Sur cette coupe, les taches sombres correspondent aux particules et le fond clair au fluide suspendant. Comme le montre la **Fig-3.17b**, nous utilisons un algorithme pour reconstruire la coupe et permettre une meilleure visualisation de la microstructure 2D. Brièvement, cet algorithme localise les particules via la méthode de Crocker [104], *i.e.*, en détectant leur centre grâce à l'analyse des maximums locaux d'intensité lumineuse d'une image. L'objectif du manuscrit n'étant pas de faire la présentation de cette méthode de détection, le lecteur intéressé par plus de détails est renvoyé à la thèse F.Bonacci [17] qui a implémenté cet algorithme pour analyser les images obtenues avec le microscope confocal utilisé. Ici, on retient simplement qu'il permet de localiser le centre des particules au dixième de pixel près, ce qui correspond à une précision de l'ordre de 20 nm pour nos observations.

Limites

Pour conclure sur l'observation de la microstructure des suspensions par microscopie confocale, nous listons les limites du protocole décrit dans cette section :

- (1) une dérive de la position verticale du plan de coupe intervient quand les suspensions sont imagées sur des temps longs (de l'ordre de 1 μm sur 1 h). Cette dérive est due à l'incapacité du microscope à maintenir fixe le plan focal pour diverses raisons : fluctuations thermiques provoquées par l'environnement ou l'illumination laser, instabilités de la cellule qui peut bouger suite à des mouvements de la platine, vibrations du système optique, évaporation ou modification de l'indice optique du milieu d'immersion, ... [105];
- (2) un photoblanchiment de la fluorescéine est observé, autrement dit, sa capacité à émettre de la lumière par fluorescence diminue à mesure qu'elle est excitée par le laser [106]. Cet artefact se traduit par une perte de contraste entre le fluide suspendant et les particules;
- (3) l'observation de la microstructure est restreinte sur une épaisseur limitée suite au compromis entre transparence et maintien de la rhéologie des suspensions contenant du glycérol;
- (4) certaines particules ne sont pas détectées par l'algorithme lors de la reconstruction d'une coupe d'observation. Cet artefact intervient quand les maximums d'intensité lumineuse se recouvrent, ce qui peut être le cas sur des clichés de suspensions concentrées [17]. L'algorithme n'est alors pas capable de distinguer deux particules proches comme l'illustre la **Fig-3.17c** (encadrés noirs).

En raison de ces limites, le protocole de microscopie confocale décrit précédemment ne permet pas de reconstruire la microstructure 3D complète d'une suspension. Il permet néanmoins d'évaluer la stationnarité d'une microstructure et de détecter des changements structuraux comme nous le verrons dans la suite du manuscrit (cf : chapitre 5 – § 5.1).

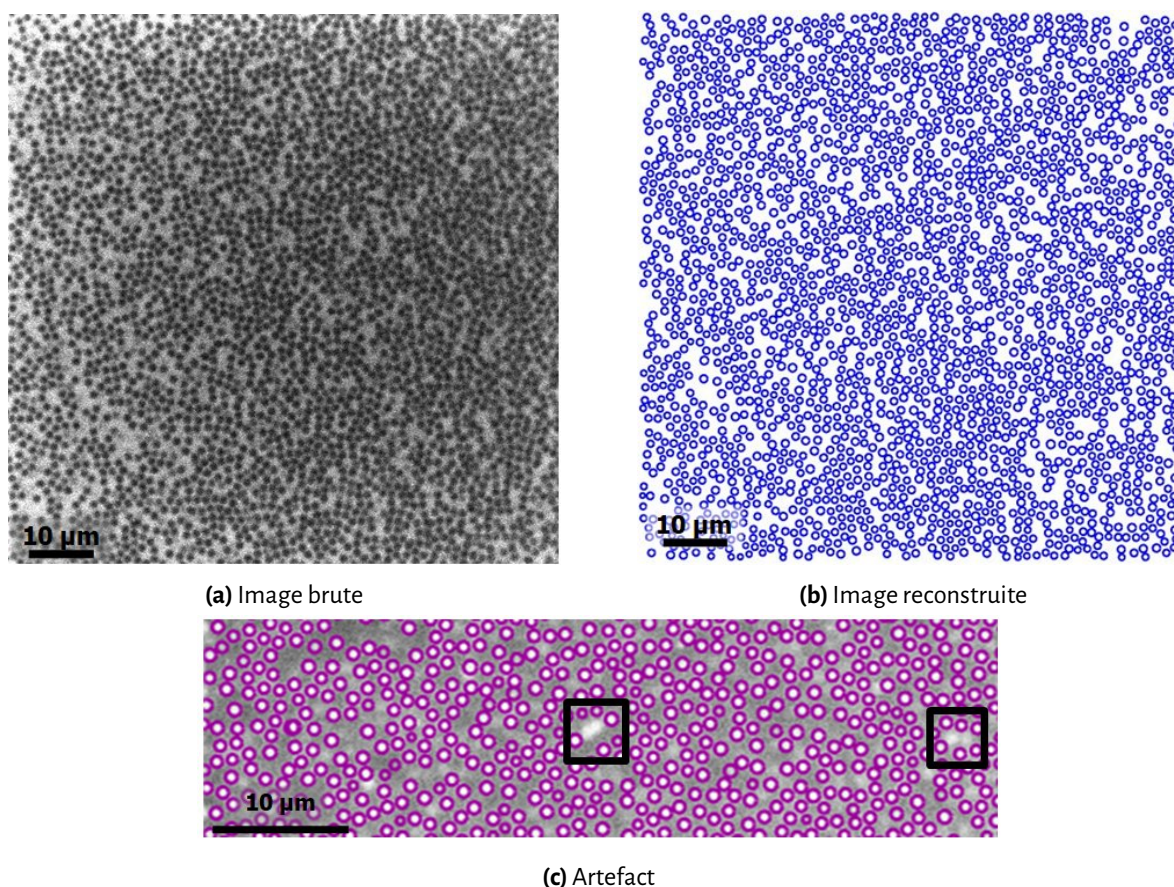


FIGURE 3.17 – (a)-(b) Cliché et reconstruction de la microstructure 2D d'une suspension ($\phi = 0.45$, $I = 0.15$ M, eau/glycérol : 60/40 % $_m$) observée au moyen du microscope confocal utilisé. (c) Illustration de la limite de détection de l'algorithme.

3.5 Pinces optiques et manipulation de particules colloïdales

Les pinces optiques, développées par A. Ashkin à la fin du 20^e siècle [107], est un dispositif de manipulation d'objets microscopiques via des pièges (optiques) générés par la focalisation d'un laser. Les pièges optiques permettent d'imposer des déplacements de l'ordre du nanomètre et de mesurer des forces de l'ordre du piconewton. Cette précision rend les pinces optiques adaptées pour étudier des phénomènes microscopiques tels que : l'élasticité de protéines [108, 109], le comportement de cellules, virus ou bactéries [110, 111], ainsi que les propriétés viscoélastiques de fluides complexes et les interactions colloïdales [14, 15, 74, 93, 112]. La manipulation d'objets via les pièges optiques permet également de caractériser des interactions à l'échelle colloïdale de manière non-invasive. Cette propriété différencie les pinces optiques d'autres techniques de mesure de forces (ex : SFA, AFM) où les échantillons sont en couplage mécanique direct avec le dispositif expérimental [113]. Enfin, les pinces optiques présentent l'intérêt d'utiliser des échantillons d'un faible volume (de l'ordre du μL), ce qui limite la consommation de matériau lors de campagnes expérimentales.

3.5.1 Principe

Piège optique

Lorsqu'un laser est focalisé sur une particule sphérique, diélectrique et de taille micrométrique, la lumière incidente est soit réfléchi, absorbée par diffusion ou réfractée comme l'illustre la **Fig-3.18a**. Ces interactions entre le laser et la particule provoquent l'apparition de deux forces qui permettent de générer un piège optique :

- (1) la force de diffusion (F_{diff}), encore appelée force de radiation, exerce une poussée sur la particule dans la direction de propagation du laser. Cette force est due au transfert de la quantité de mouvement du faisceau incident à la particule via les faisceaux réfléchis et absorbés. Elle est une illustration de la capacité de la lumière à exercer une pression de radiation, autrement dit, une action mécanique sur un objet. Pour une particule de rayon r dans un solvant d'indice optique n_s , cette force est proportionnelle à la longueur d'onde λ et à l'intensité du laser I . Elle est égale à [107] :

$$F_{diff} = \frac{128\pi^5 r^6 n_s}{3\lambda^4 c} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 I, \quad (3.27)$$

où $m = n_p/n_s$ correspond à l'indice optique relatif, qui traduit le changement de milieu quand le laser passe du solvant à la particule (n_p), et c la célérité de lumière ;

- (2) la force de gradient (F_{grad}) due aux faisceaux réfractés exerce quant-à-elle un "rappel" de la particule vers le point de focalisation. Elle est proportionnelle au gradient d'intensité du laser et vaut [114] :

$$F_{grad} = \frac{2\pi n_s r^3}{c} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right) \nabla I. \quad (3.28)$$

À l'équilibre, la particule est maintenue au centre du piège optique qui se comporte comme un potentiel énergétique attractif d'expression [114] :

$$V = -\frac{2\pi n_s r^3}{c} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) I. \quad (3.29)$$

V est maximal où l'intensité du laser est la plus élevée, *i.e.*, au centre du piège. Dans la direction verticale, la force de diffusion et la gravité (non représentée sur la **Fig-3.18a**) sont donc composées par la force de gradient à l'équilibre. De plus, cette force exerce un rappel vers le centre du piège de la particule si elle s'en éloigne dans la direction radiale. Enfin, le potentiel énergétique V excède l'énergie d'agitation thermique d'une particule qui n'est plus soumise au mouvement brownien une fois piégée.

On note que F_{grad} varie avec à la taille de la particule en r^3 alors que F_{diff} varie en r^6 . La force de gradient est donc généralement plus faible que celle de diffusion. Pour pouvoir piéger une particule, le laser est alors fortement focalisé par le biais d'un objectif à grande ouverture numérique. Ceci limite la

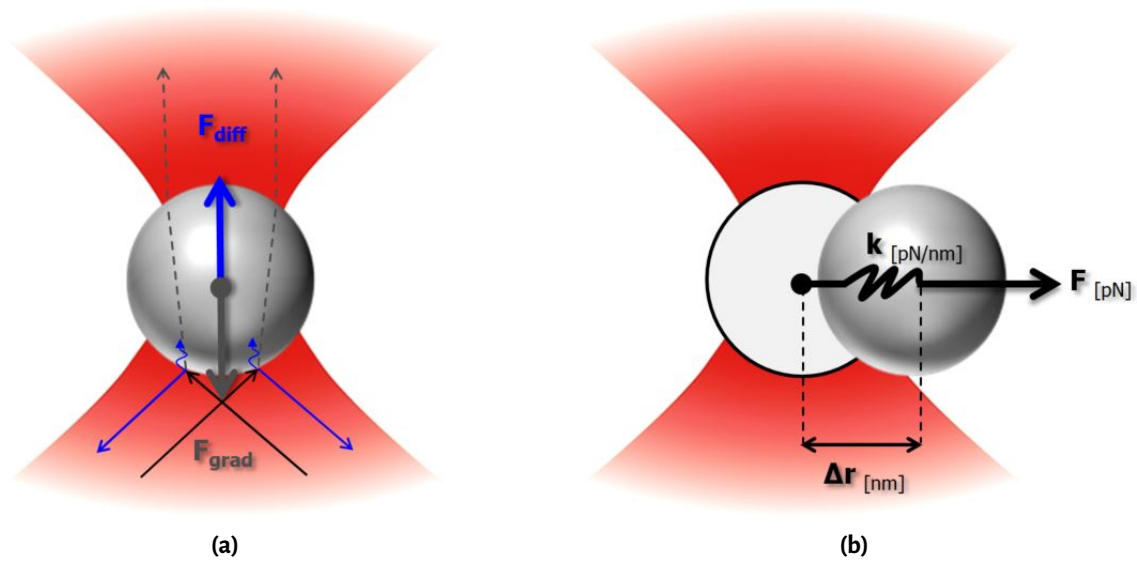


FIGURE 3.18 – (a) Schéma de principe illustrant la formation d'un piège optique à partir de la focalisation d'un laser sur une particule. Les flèches noires, bleues et grises discontinues symbolisent, respectivement, les faisceaux incidents, réfléchis/absorbés (par diffusion) et réfractés. (b) Représentation d'un piège sous la forme d'un ressort dont la raideur (k) exerce un rappel sur une particule s'éloignant de sa position d'équilibre (cercle gris) d'un déplacement (Δr) suite à l'application d'une force (F).

diffusion et maximise le gradient d'intensité au centre du piège optique, de sorte que F_{grad} compense F_{diff} . De plus, les **eq-3.27** et **eq-3.28** sont données dans le cadre du régime de Rayleigh, *i.e.*, en considérant que la longueur d'onde du laser est bien plus grande que la taille de la particule à piéger ($\lambda \gg r$). Or, les lasers utilisés dans les dispositifs de pinces optiques fonctionnent dans le visible ou proche de l'infrarouge [20]. Ainsi, leur longueur d'onde est généralement comparable à la taille d'une particule ($\lambda \sim r$). Les expressions de F_{grad} et F_{diff} sont alors plus complexes que celles décrites par le régime de Rayleigh et s'obtiennent via la théorie de Lorenz-Mie [114]. Néanmoins, les **eq-3.27** et **eq-3.28** fournissent une approximation suffisante de ces forces pour décrire le fonctionnement d'un piège optique dans le cadre de ce manuscrit.

On note également qu'un piège optique peut être déplacé dans l'espace en modifiant le point de focalisation du laser grâce à des miroirs galvanométriques ou platines piézoélectriques. Ceci permet de manipuler une particule avec une précision de l'ordre du nanomètre. De plus, un piège peut être "démultiplié" en déplaçant le laser autour d'un ensemble de positions à une haute fréquence (~ 100 kHz, soit un temps de passage de ~ 10 μ s/position). L'intensité du laser est alors partagée entre différents points focaux qui sont équivalents à de nouveaux pièges optiques. Ceci permet de manipuler simultanément plusieurs particules à condition que le temps de passage par position de piégeage soit supérieur au temps caractéristique d'agitation brownienne (~ 1 μ s pour des particules colloïdales [115]). Brièvement, le déplacement du laser autour de ces positions est effectué via un AOD (acousto-optique deflector). Ce dispositif est un cristal (généralement TeO_2) dont l'indice de réfraction

est modifié lorsqu'il est sollicité avec une onde sonore. En traversant l'AOD, le laser est diffracté avec un angle (θ) qui dépend de la fréquence (f) et de la célérité (ν) de l'onde sonore utilisée [20] :

$$\theta = \frac{\lambda}{\nu} f, \quad (3.30)$$

où λ est la longueur d'onde du laser. En modulant la fréquence de l'onde sonore, le laser peut ainsi être envoyé dans des directions de diffraction contrôlées, ce qui permet de balayer les différentes positions de piégeage.

Mesure de force

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, un piège optique permet de capturer une particule. Le caractère attractif du piège ramène la particule vers son centre (position d'équilibre) si elle s'en éloigne suite à l'application d'une force extérieure (F). Autrement dit, un piège optique se comporte comme un ressort disposant d'une raideur (k) qui exerce une force de rappel sur la particule comme l'illustre la **Fig-3.18b**. Cette propriété permet de déterminer la force qui s'exerce sur la particule à partir de la loi de Hooke en mesurant simplement son écart Δr par rapport au centre du piège :

$$F = k\Delta r. \quad (3.31)$$

L'eq-3.31 s'applique lorsque la raideur est constante, *i.e.*, dans le domaine de comportement harmonique du piège qui correspond à des écarts faibles ($\Delta r \lesssim 500$ nm) [116]. Au-delà, la raideur diminue ce qui compromet le maintien de la particule dans le piège. Les écarts mesurés lors d'expériences de pinces optiques sont donc nanométriques pour des raideurs en pN/nm, ce qui correspond à une gamme de forces accessibles de l'ordre du piconewton (~ 1 – 100 pN).

3.5.2 Dispositif expérimental

Bruker JPK Nanotraker 2

Nous utilisons le dispositif de pinces optiques présenté à la **Fig-3.19** pour caractériser les contacts entre les billes de silice contenues dans les suspensions étudiées. Ce dispositif commercial, acquis par le laboratoire au cours de cette thèse, est composé de différents éléments :

- (1) une unité de puissance laser (Nd : YAG, P=5 W) qui génère un faisceau infrarouge ($\lambda=1064$ nm) utilisé pour le piégeage;
- (2) une unité de traitement optique qui contrôle la puissance du laser ainsi que son orientation pour piloter la position des pièges optiques;

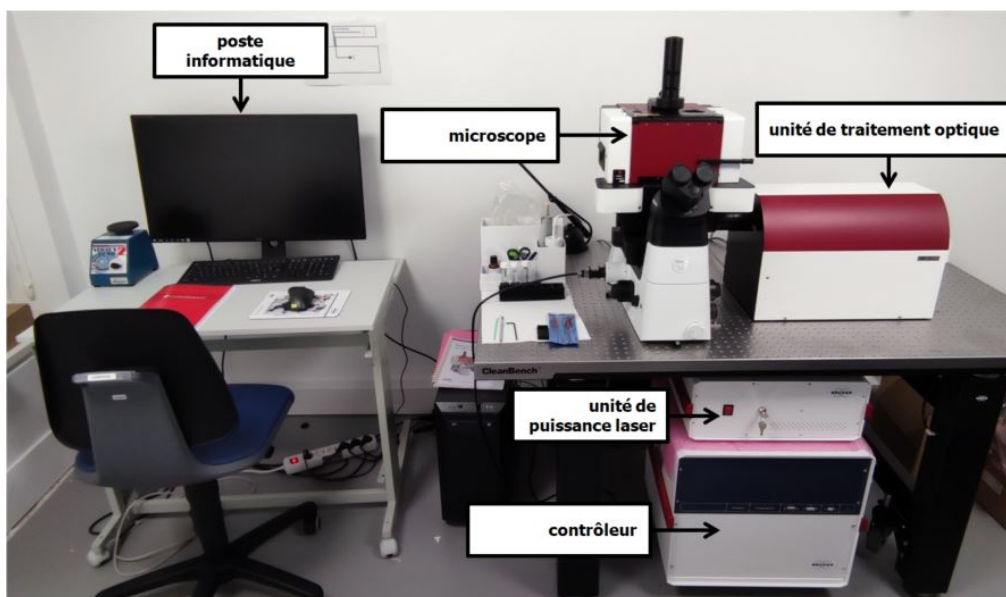


FIGURE 3.19 – Dispositif de pinces optiques utilisé (Bruker JPK Nanotraker 2).

- (3) un microscope inversé motorisé (Nikon Eclipse Ti2) permettant de visualiser l'échantillon analysé et de focaliser le laser sur les particules à piéger;
- (4) un contrôleur qui gère la communication avec l'appareil (envoi de commandes, régulation, récupération de signaux...);
- (5) un poste informatique qui pilote le dispositif de manière entièrement numérique.

La **Fig-3.20a** présente le trajet du laser dans ce dispositif pour donner plus de détails sur la façon dont sont pilotés les pièges optiques. Après avoir été généré, le laser passe par un isolateur pour l'orienter dans une direction de propagation unique. Il traverse ensuite des lentilles qui permettent de moduler sa puissance et de la distribuer sur les différents pièges optiques. Un prisme (beam splitter) le sépare alors en deux sous-faisceaux, un transmis et un réfléchi, utilisés pour générer deux pièges optiques (TRAP1 et TRAP2, respectivement). L'orientation de ces faisceaux est modulée via des miroirs galvanométriques pour déplacer les pièges dans les directions x et y (plan de l'échantillon). On note que les pièges sont déplacés en z en modifiant la hauteur de la platine du microscope. De plus, le dispositif est équipé d'un AOD utilisé pour démultiplier le deuxième piège. À la sortie de l'unité de traitement optique, les faisceaux sont dirigés vers l'échantillon au moyen d'un prisme et d'un miroir dichroïque. Ils sont enfin focalisés via un objectif à immersion d'eau pour piéger des particules (trapping objective : Nikon CFI Plan-Apochromat, $n=1.33$, grossissement $\times 60$, $NA=1.2$).

Sur ce dispositif, l'éclairage est effectué par le haut au moyen d'une LED. L'image de l'échantillon est donc récupérée en sortie latérale du microscope via une caméra CCD (IDS). Enfin, on note que le microscope est équipé d'un deuxième objectif à immersion d'eau (detection objective : Nikon CFI Apochromat, $n=1.33$, grossissement $\times 60$, $NA=1.0$). Ce dernier récupère les faisceaux issus de l'échan-

tillon et les focalise sur un détecteur 4-quadrants. Cet élément est une photo-diode découpée en quatre segments comme l'illustre la **Fig-3.20b**. Elle mesure par interférométrie l'écart (Δr) de la particule par rapport au centre du piège [117, 118]. Brièvement, la position de la particule en x et y (plan de l'échantillon) est déterminée à partir de la distribution d'intensité lumineuse arrivant sur les différents quadrants. Sa position en z (direction axiale) est quant-à-elle déduite de l'analyse de l'intensité lumineuse totale arrivant sur la photo-diode.

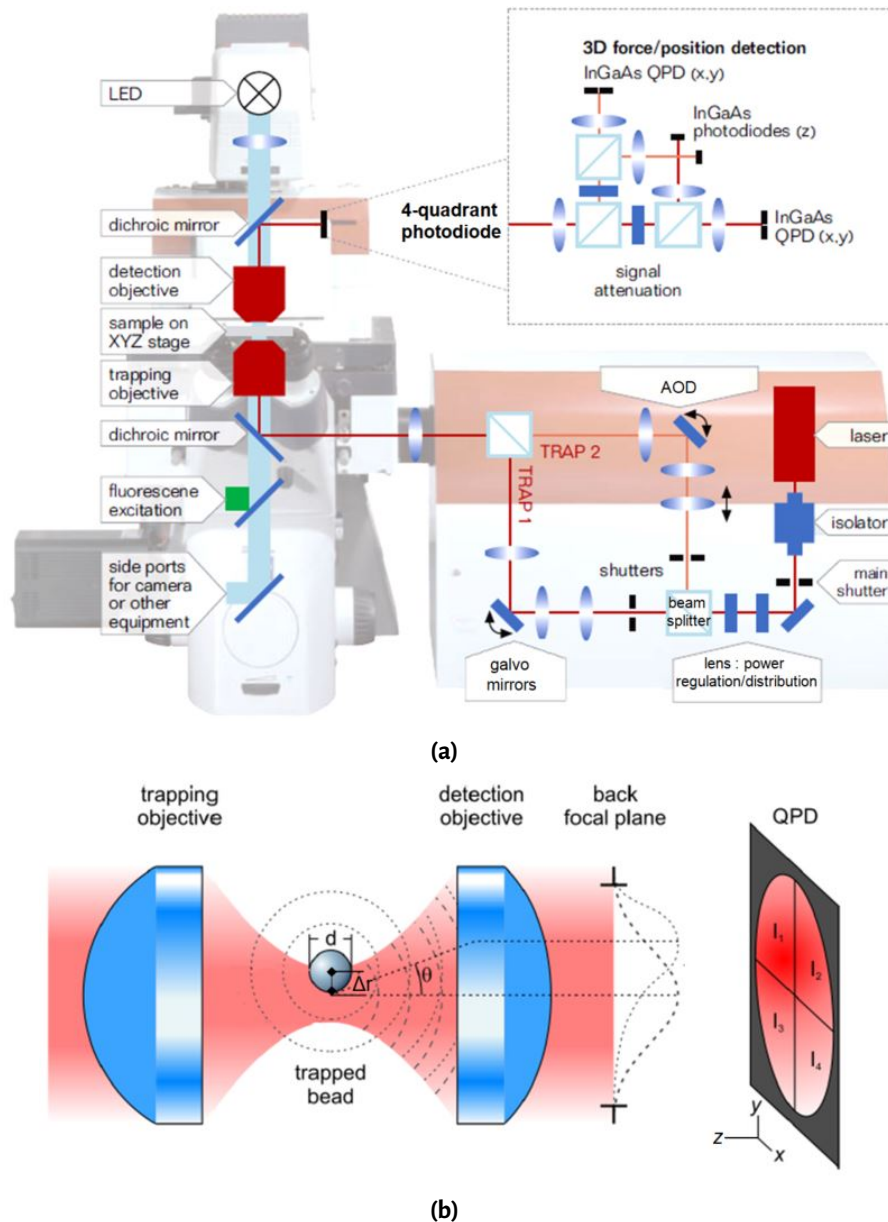


FIGURE 3.20 – (a) Trajet optique du laser dans le dispositif. Figure adaptée de [119]. (b) Détecteur 4-quadrants placé derrière le plan focal pour mesurer l'écart de la particule au centre du piège par interférométrie. Le déplacement de la particule est déduit de l'analyse de l'intensité lumineuse arrivant sur les segments du détecteur : $x \propto [(I_1 + I_3) - (I_2 + I_4)]/I_{tot}$ et $y \propto [(I_1 + I_2) - (I_3 + I_4)]/I_{tot}$. Figure adaptée de [120].

Cellule à double piscine et préparation des échantillons

Le montage le plus simple pour réaliser une expérience de pince optique consiste à sceller une suspension diluée entre deux lamelles en verre de microscopie. La cellule ainsi créée s'apparente à une piscine dans laquelle les particules sont dispersées. Néanmoins, un montage si rudimentaire ne permet pas de réaliser les expériences présentées dans ce manuscrit en raison de plusieurs contraintes :

- (1) la masse volumique de la silice, environ deux fois plus élevée que celle de l'eau, provoque la sédimentation des particules étudiées qui viennent se déposer au fond de la cellule. Elles forment alors des contacts adhésifs avec la lamelle suite à l'écrantage de leur barrière coulombienne par le chlorure de calcium utilisé dans nos expériences. Les particules sont ainsi irréversiblement collées sur la lamelle puisque les pièges optiques ne développent pas une force suffisante pour rompre ce contact. Dans ces conditions, le temps de manipulation disponible est de l'ordre de 10 minutes¹, ce qui est insuffisant au regard de la durée requise pour obtenir des données significatives dans nos expériences (plusieurs heures).
- (2) la réalisation de mesures sur des durées de 20 minutes pour effectuer des caractérisations sur les mêmes échelles de vieillissement que celles investiguées en rhéométrie. Dans une cellule mono-piscine, ces mesures sont perturbées par des particules libres (non-piégées et soumises au mouvement brownien) qui ont tendance à s'ajouter à celle déjà contenue dans un piège.

En raison de ces contraintes, nous utilisons une cellule à double piscine présentée à la **Fig-3.21**. Elle est construite en empilant deux lamelles de microscope séparées de $\sim 320 \mu\text{m}$ par un spacer adhésif dans lequel sont découpées les piscines. Ces dernières sont connectées par un canal étroit de 4 mm de longueur et de $\sim 200 \mu\text{m}$ de largeur. La piscine [A] est remplie par capillarité via une micropipette ($\sim 10 \mu\text{L}$) avec une suspension diluée de particules dispersées dans de l'eau distillée. En utilisant la même méthode de remplissage, la piscine [B] est garnie quant-à-elle avec l'électrolyte de CaCl_2 ($\sim 70 \mu\text{L}$) qui ne contient pas de particules. Avant de placer la cellule sur la platine du microscope, les piscines sont scellées avec de la graisse à vide pour éviter toute fuite ou séchage. Dans nos expériences, les particules sont alors collectées au fond de la piscine [A] où la formation des contacts adhésifs avec la lamelle est empêchée tant que le sel n'y a pas diffusé. En translatant la platine du microscope, les particules sont ensuite amenées via le canal dans la piscine [B]. Les contacts adhésifs entre les particules y sont enfin caractérisés via un test de flexion 3-points similaire à celui développé par Pantina *et al.* [92-94] puis implémenté par Bonacci *et al.* [14, 15] (cf : chapitre 2 – § 2.3). Ce test sera présenté de manière détaillée au chapitre 5. Ici, on retient simplement que dans la piscine [B] la force ionique est identique à celle utilisée pour les autres expériences considérées dans ce manuscrit. Les mesures n'y sont également pas perturbées par des particules non-piégées.

1. Estimation pour une vitesse de sédimentation en régime dilué de $\sim 0.5 \mu\text{m/s}$ sur une épaisseur de cellule de $\sim 300 \mu\text{m}$.

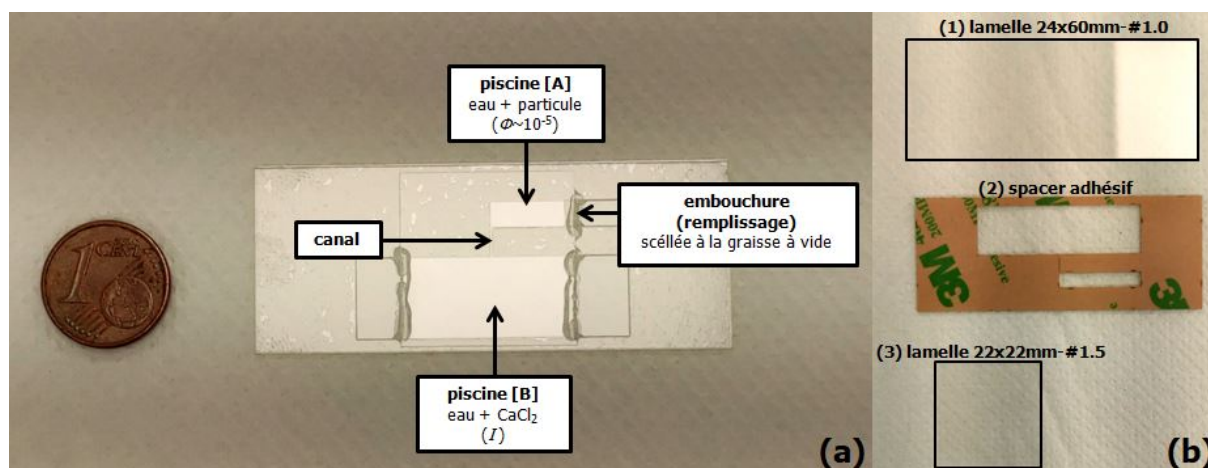


FIGURE 3.21 – (a) Cellule à double piscine. (b) Constituants de la cellule.

Ainsi, la cellule à double piscine permet de s'affranchir des contraintes évoquées précédemment. On note que cette cellule a été développée sur la base de celle conçue initialement par F. Bonacci [17]. Néanmoins, le système a été amélioré en utilisant une découpe laser pour tailler les piscines et le canal dans le spacer, ce qui relevait au préalable d'une opération manuelle. La découpe laser a donc permis d'automatiser la production des spacers. Elle a aussi donné accès à une largeur de canal très fine ($\sim 200 \mu\text{m}$), ce qui limite la diffusion du sel d'une piscine à l'autre. Ceci a permis d'atteindre des temps de manipulation de 7 h avant de ne plus pouvoir collecter des particules au fond de la piscine [A].

Enfin, plusieurs points sont à souligner concernant la préparation des échantillons :

- (1) la suspension diluée et l'électrolyte sont préparés juste avant de remplir les piscines pour travailler avec des matériaux frais. Ceci permet de limiter la perturbation des mesures par des bactéries qui se développent dans des échantillons manipulés et stockés sur des temps longs;
- (2) la fraction volumique de la suspension diluée ($\phi \sim 10^{-5}$) dans la piscine [A] permet de manipuler aisément chaque particule individuellement. Pour les essais en présence d'adjuvant, on note que les particules sont couvertes au préalable de BRIJ20 en utilisant le même protocole que pour le TOC. Comme pour la zétamétrie, un échantillon de particules est prélevé à la micropipette dans les suspensions préparées pour le TOC. Puis, il est dilué de façon à atteindre la fraction volumique cible ($\phi \sim 10^{-5}$) avant d'être introduit dans la piscine [A];
- (3) les cellules sont à usage unique. Elles sont donc renouvelées chaque jour ou à chaque nouvelle condition expérimentale testée;
- (4) la verrerie utilisée pour la préparation des échantillons doit être soigneusement lavée à l'éthanol et séchée à l'air comprimé pour limiter la présence de bactéries ou toutes autres impuretés.

Calibration

La calibration consiste à déterminer deux caractéristiques : (i) la raideur k [pN/nm] d'un piège, (ii) la sensibilité s [mV/nm] du détecteur 4-quadrants permettant de relier le signal (tension) qu'il délivre au déplacement d'une particule par rapport au centre d'un piège (Δr). Connaissant ces deux caractéristiques, il est alors possible de mesurer la force qui s'applique sur une particule via la loi de Hooke dans le domaine de comportement harmonique du piège ($F = k\Delta r$). Il existe plusieurs méthodes pour calibrer un système de pinces optiques [116]. Brièvement, on distingue les calibrations actives où une force externe ² est appliquée sur une particule, des calibrations passives qui exploitent l'énergie d'agitation thermique du fluide suspendant ³ pour déterminer la raideur d'un piège.

Sur le dispositif utilisé, la calibration est réalisée via une méthode passive qualifiée d'analyse du spectre de puissance. Elle consiste à enregistrer avec le détecteur 4-quadrants les déplacements induits par agitation thermique d'une particule piégée. Ces déplacements sont centrés autour d'une position d'équilibre (centre du piège) et sont totalement aléatoires comme l'illustre le **Fig-3.22a**. Les signaux issus du 4-quadrants sont alors tracés sous la forme d'une densité spectrale de puissance (Power Spectral Density : PSD) comme celle représentée sur la **Fig-3.22b**. Dans le cas d'une bille piégée par un potentiel harmonique, cette densité spectrale suit une fonction de Lorentz [116] :

$$S(f) = s^2 \frac{k_B T}{\pi^2 \beta (f_0^2 + f^2)}, \quad (3.32)$$

qui dépend du coefficient de traînée $\beta = 6\pi\eta r$, de la sensibilité s du 4-quadrants et d'une fréquence de coupure $f_0 = k/2\pi\beta$ où l'on retrouve la raideur du piège k . Le rayon r de la particule piégée ainsi que la viscosité η et la température T du fluide suspendant sont connus. Ainsi, les seules inconnues dans **l'eq-3.32** sont la sensibilité du 4-quadrants et la raideur du piège optique. Ces deux caractéristiques sont déterminées via un fit avec la fonction de Lorentz (trait rouge sur la **Fig-3.22b**) de la densité spectrale de puissance, ce qui termine la procédure de calibration.

On note que la calibration par l'analyse du spectre de puissance est sensible. Elle met en évidence le bruit de fond du système optique (traitement des signaux analogiques, électronique, fonctionnement de l'AOD...) qui se traduit par des pics aux hautes fréquences comme ceux observés sur la **Fig-3.22b**. Cette zone d'instabilités est donc exclue du fit permettant de déterminer s et k . De plus, cette méthode de calibration est un outil qui permet de diagnostiquer le système optique. En effet, des défauts d'alignement des plans de piégeage (échantillon) et de détection (4-quadrants) se traduisent par

2. Par exemple, une traînée $F = 6\pi\eta r v$ appliquée sur une particule de rayon r immergée dans un solvant de viscosité η lorsque la platine du microscope est déplacée à une vitesse v élevée provoquant l'apparition d'effets hydrodynamiques. La raideur k est alors déduite de la mesure de l'écart Δr induit par la traînée visqueuse.

3. Une particule capturée dans un piège oscille toujours légèrement (fluctuation thermique). Selon le théorème d'équipartition $\frac{1}{2}k_B T = \frac{1}{2}k \langle x^2 \rangle$, la raideur k peut être déduite de la mesure de la variance $\langle x^2 \rangle$ de la position de la particule autour du centre du piège sachant que k_B et T sont connues (constante de Boltzmann et température).

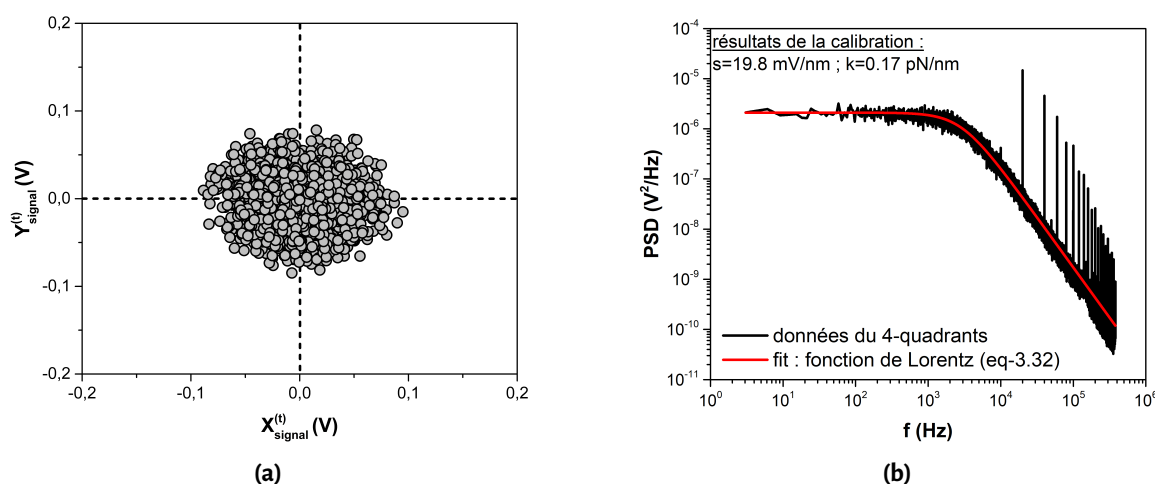


FIGURE 3.22 – (a) Signaux délivrés par le 4-quadrants illustrant les déplacements aléatoires dans le plan (x, y) , pendant $t = 5$ s, d'une particule par rapport au centre d'un piège (pointillés noirs). (b) Densité spectrale de puissance exploitée pour calibrer la raideur d'un piège (k) et la sensibilité du 4-quadrants (s).

une perte de qualité du spectre qui ne suit plus une fonction de Lorentz [116]. Enfin, cette méthode est également rapide et intégrée au logiciel du dispositif utilisé. Une calibration est donc réalisée au début de chaque expérience pour déterminer s et k dans les conditions d'essais.

Limites

Malgré les efforts déployés pour mettre en place des essais de pinces optiques contrôlés, certaines limites du dispositif utilisé sont à souligner :

- (1) une dérive de la position des pièges est observée au démarrage du dispositif. Cette dérive est absente quand le système est chaud. Il est donc nécessaire d'allumer le laser 3 heures avant toute expérience pour que les données collectées ne soient pas impactées par cette variation;
- (2) bien qu'une cellule à double piscine est utilisable jusqu'à 7 heures sans être gêné par la diffusion du sel, le temps de manipulation est limité par l'évaporation de l'eau des objectifs à immersion. Il convient de là renouveler environ toutes les 2 heures pour conserver une visualisation ainsi que des signaux de qualité. On note qu'il a été tenté d'utiliser une huile d'immersion de même indice optique que l'eau pour limiter l'évaporation. Néanmoins, cela ne permettait plus d'obtenir des signaux exploitables pour une raison que nous n'avons pas réussi à déterminer;
- (3) le laser induit une augmentation de la température des particules. Elle est estimée à ~ 0.8 K pour un laser infrarouge ($\lambda=1064$ nm) de 100 mW [121]. Dans nos expériences, la puissance du laser a été réduite à sa valeur minimale (<100 mW) pour limiter l'échauffement. La variation de température reste donc minimale et ne semble pas impacter significativement les mesures bien qu'il soit impossible de l'éviter complètement.

EN RÉSUMÉ

- ❖ Les suspensions modèles sont obtenues en dispersant des billes de silice adjuvantées avec du BRIJ20 dans un électrolyte de CaCl_2 . L'effet de trois paramètres de formulation est étudié : la fraction volumique (ϕ), la force ionique (I) et le dosage en tensioactif (Γ_i).
- ❖ L'évolution temporelle réversible (thixotropie) du module élastique $G'(t)$ et du seuil d'écoulement $\tau_c(t)$ des suspensions est caractérisée au moyen d'un rhéomètre à contrainte imposée équipé d'une géométrie Couette.
- ❖ La charge de surface des particules (ζ) et l'adsorption du tensioactif sur ces dernières (Γ_a) sont caractérisées respectivement par zétamétrie et Total Organic Carbon.
- ❖ La microstructure des suspensions est observée par microscopie confocale.
- ❖ Les particules sont manipulées dans une cellule à double piscine au moyen de pinces optiques permettant de mesurer des déplacements de l'ordre du nm et des forces de l'ordre du pN. Cette résolution donne accès à la caractérisation des contacts entre les particules des suspensions étudiées qui sera réalisée via un test de flexion 3-points présenté au chapitre 5.

4

Suspensions modèles : physico-chimie et rhéologie

Sommaire

4.1	Suspensions non-adjuvantées	85
4.1.1	Force ionique	85
4.1.2	Fraction volumique	88
4.1.3	Formulation de référence et signature rhéologique	89
4.2	Suspensions adjuvantées	91
4.2.1	Adsorption du tensioactif	91
4.2.2	Modification de la rhéologie et du vieillissement	95
4.2.3	Discussion : dispersion stérique et signature rhéologique	97

Ce chapitre se focalise sur le lien entre la physico-chimie et le comportement rhéologique macroscopique des suspensions étudiées. Ainsi, nous verrons d'abord la dépendance du module élastique et du seuil d'écoulement en fonction de la force ionique et de la fraction volumique afin de déterminer une formulation de référence. Puis, nous présenterons comment l'adjuvantation modifie ces propriétés rhéologiques lorsque le BRIJ20 est introduit dans les suspensions.

4.1 Suspensions non-adjuvantées

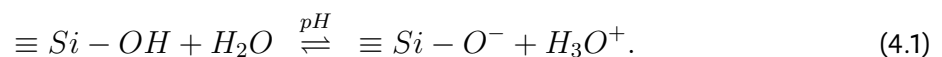
4.1.1 Force ionique

Modification du potentiel de surface et des interactions entre billes de silice

Pour rappel, le potentiel de surface des particules colloïdales dépend du milieu dans lequel elles sont dispersées (salinité, pH, présence de molécules pouvant s'adsorber en surface) [27, 100]. La **Fig-4.1a** présente la variation du potentiel zêta ζ des billes de silice dans l'électrolyte de chlorure de calcium. Quand la quantité de sel introduit augmente (*i.e.*, accroissement de la force ionique), ζ varie d'un facteur ~ 2.5 sur l'intervalle $I \in [0.00; 0.10]$ M. Ce résultat illustre la dépendance du potentiel zêta des billes de silice à la salinité de l'électrolyte.

La croissance du potentiel ζ jusqu'à ~ -20 mV quand la quantité de sel introduit augmente provient de l'écrantage des groupements $\equiv Si - O^-$ (silonates) à la surface des billes de silice par les cations Ca^{2+} . Ce phénomène, illustré en insert de la **Fig-4.1a**, sature à mesure que la salinité augmente puisque ζ se stabilise quand I tend vers 0.10 M.

La présence des groupements $\equiv Si - O^-$ sur les billes de silice est due au fait qu'elles sont dispersées dans l'eau distillée (solvant de l'électrolyte de $CaCl_2$). Son $pH \sim 6$ est supérieur au point isoélectrique (*i.e.*, point de charge nulle) de la silice qui se situe à $pH \sim 3$ [25, 26]. Par conséquent, les groupements $\equiv Si - OH$ (silanols) qui composent la surface des billes de silice [96] se déprotonent, ce qui entraîne la formation des groupements silonates via l'équilibre suivant :



Cet équilibre est d'autant plus déplacé vers la stabilisation des $\equiv Si - O^-$ que le pH tend vers des valeurs neutres, voir basiques [25, 26]. Il explique donc l'origine de la charge de surface négative des billes de silice et l'obtention d'un potentiel $\zeta \sim -50$ mV lorsque ces particules sont dispersées dans de l'eau distillée en l'absence de sel ($I = 0.00$ M).

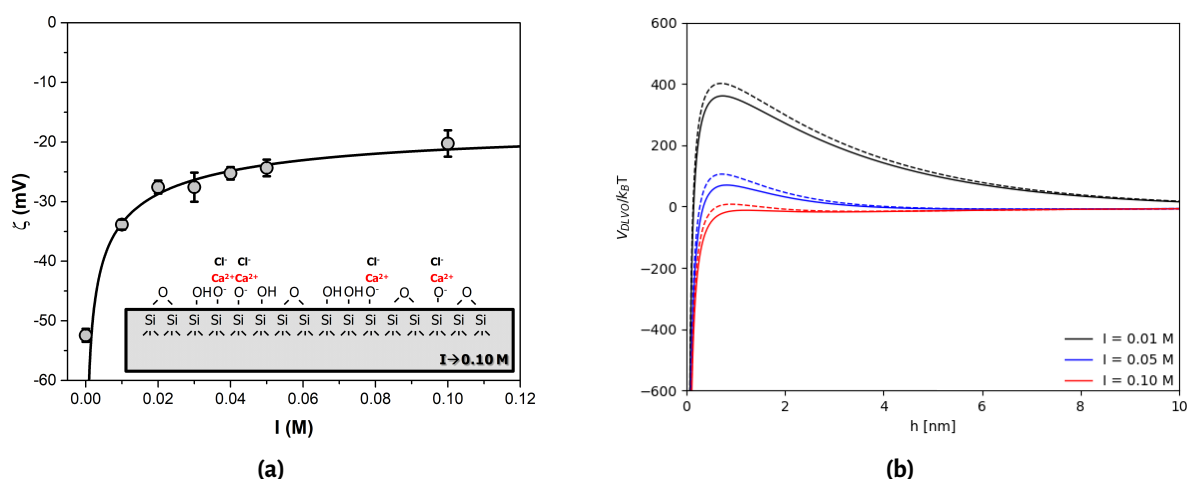


FIGURE 4.1– (a) Évolution du potentiel zêta des particules de silice en fonction de la force ionique de l'électrolyte de CaCl_2 . (b) Variation du potentiel d'interaction entre particules associée à l'accroissement de la force ionique de l'électrolyte de CaCl_2 . $V_{\text{DLVO}}(h)$ est tracé à partir de l'**eq-4.2** et avec comme paramètres d'entrée $\Psi_s \sim \zeta(I)$, $A_H = 8.3 \times 10^{-21}$ J, $r_p = 0.5 \mu\text{m}$ et $\epsilon\epsilon_0 = 80 \times 8.85 \times 10^{-12}$ F/m. Les courbes en pointillés correspondent à un tracé de $V_{\text{DLVO}}(h)$ incluant des forces de solvatation (voir texte).

La dépendance du potentiel de surface des billes de silice à la force ionique provoque une variation de leurs interactions colloïdales selon la salinité de l'électrolyte. Pour rappel, le potentiel d'interaction entre deux particules sphériques de rayon r_p séparées d'une distance h calculé dans le cadre de la théorie DLVO s'écrit [22] (cf : chapitre 2 – § 2.2.1) :

$$V_{\text{DLVO}}(h) = 2\pi r_p \epsilon_0 \epsilon \Psi_s^2 e^{-\kappa h} - \frac{A_H}{6} \left[\frac{2r_p^2}{h(h+4r_p)} + \frac{2r_p^2}{(h+2r_p)^2} + \ln \left(\frac{h(h+4r_p)}{(h+2r_p)^2} \right) \right]. \quad (4.2)$$

Le premier terme de ce potentiel correspond à la répulsion coulombienne qui dépend du potentiel de surface Ψ_s . Le deuxième terme correspond à l'attraction de van der Waals dont l'intensité dépend de la constante de Hamaker A_H .

Pour les billes de silice étudiées, le potentiel de surface est assimilé au potentiel zêta ($\Psi_s \sim \zeta$) [62], la constante de Hamaker vaut $A_H = 8.3 \times 10^{-21}$ J car les particules sont dispersées dans un électrolyte à base d'eau comme solvant [122, 123] et la longueur de Debye s'écrit $\kappa^{-1} = 0.304/\sqrt{I}$ avec I la force ionique [22]. Les potentiels tracés sur la **Fig-4.1b**, via cette modélisation DLVO, illustrent alors comment les interactions entre les billes de silice étudiées évoluent selon la salinité de l'électrolyte de chlorure de calcium. Quand $I = 0.01$ M, les billes de silice se repoussent à cause de la présence d'une barrière énergétique ($\sim 350 k_B T$). À contrario, elles s'attirent quand $I = 0.10$ M car cette barrière est inhibée ($< k_B T$). L'augmentation de la force ionique entraîne donc le passage d'un système répulsif à attractif, ce qui autorise la formation des contacts adhésifs entre les billes de silice. En effet, ces dernières peuvent interagir à courte distance de séparation ($h \lesssim 1$ nm) en raison de la diminution de la longueur de Debye à salinité élevée ($\kappa^{-1} = 0.96$ nm pour $I = 0.10$ M vs. $\kappa^{-1} = 3.04$ nm pour $I = 0.01$ M).

Enfin, on note que la constante d'équilibre de l'**eq-4.1** est inférieure à 1 ($K = 10^{-7.5} = 3 \times 10^{-8}$) [25]. La formation des silanates n'est donc pas favorisée thermodynamiquement par rapport à la stabilisation des silanols. En effet, la densité de charges de billes de silice est de ~ 10 mC/m² à pH neutre, soit un nombre de $\equiv Si - O^-$ en surface de ~ 0.06 /nm² [26, 124]. Cette valeur est de l'ordre de 1% du nombre total de $\equiv Si - OH$ disponibles qui est estimé à ~ 5 /nm² [96]. Malgré un potentiel de surface négatif, des billes de silice sont donc majoritairement couvertes de silanols à pH neutre, ce qui les rends hydrophiles. L'aptitude des $\equiv Si - OH$ à former des liaisons hydrogènes entraîne la structuration autour de ces groupements de molécules d'eau qui induisent l'apparition de forces de solvation. Ces forces correspondent à de la gêne stérique entre silanols "hydratés" qui se repoussent à courte distance de séparation [67]. Cette contribution supplémentaire est généralement introduite dans la modélisation DLVO en considérant un décalage du plan de charge (plan de Helmholtz) [22]. Autrement dit, l'origine de la répulsion coulombienne n'est plus prise à la surface des particules ($h = 0.0$ nm) mais à une distance en direction du fluide suspendant (offset : h_{off}).

Pour les billes de silice étudiées, cette contribution des forces de solvation a été prise en compte sur la **Fig-4.1b** comme le montrent les courbes en pointillés qui correspondent à des potentiels DLVO tracés avec un offset $h_{off} = 0.5$ nm. Ce décalage est raisonnable au regard de la taille d'une molécule d'eau (~ 0.3 nm). Il augmente l'amplitude de la barrière répulsive qui reste néanmoins inférieure à $k_B T$ quand $I = 0.10$ M. La nature attractive des interactions entre les billes de silice étudiées est donc maintenue à force ionique élevée malgré la prise en compte des forces de solvation.

Conséquences à l'échelle macroscopique : développement d'un comportement solide

Le passage d'interactions colloïdales répulsives à attractives entre les billes de silice selon la concentration en chlorure de calcium dans l'électrolyte se traduit à l'échelle macroscopique par un changement de comportement des suspensions comme l'illustre la **Fig-4.2a**. En effet, le module élastique et le seuil d'écoulement deviennent significatifs quand $I \geq 0.10$ M, soit quand la barrière DLVO est inhibée. En-dessous de cette valeur, G' et τ_c sont faibles voir non mesurables¹ en raison de la nature répulsive des interactions. Au-dessus, ils n'augmentent plus avec I car suffisamment d'ions sont présents dans l'électrolyte pour écranter la répulsion induite par les $\equiv Si - O^-$. La saturation est donc atteinte et l'accroissement de la salinité ne modifie plus la nature attractive des interactions entre les billes de silice qui peuvent former des contacts. Ces résultats suggèrent que ce n'est plus la salinité mais plutôt les propriétés des contacts qui contrôlent le comportement des suspensions quand $I \geq 0.10$ M. Ce constat est cohérent avec l'observation sur la **Fig-4.2a** de la tendance $G'(5 \text{ min}) < G'(10 \text{ min}) < G'(20 \text{ min})$ [resp. $\tau_c(5 \text{ min}) < \tau_c(10 \text{ min}) < \tau_c(20 \text{ min})$]. Cet enchaînement monotone des mesures réalisées avec l'augmentation du temps de repos est effectivement la signature

1. $G' \sim 1000$ Pa et $\tau_c \sim 5$ Pa à $I = 0.05$ M. Propriétés non mesurables quand $I < 0.05$ M.

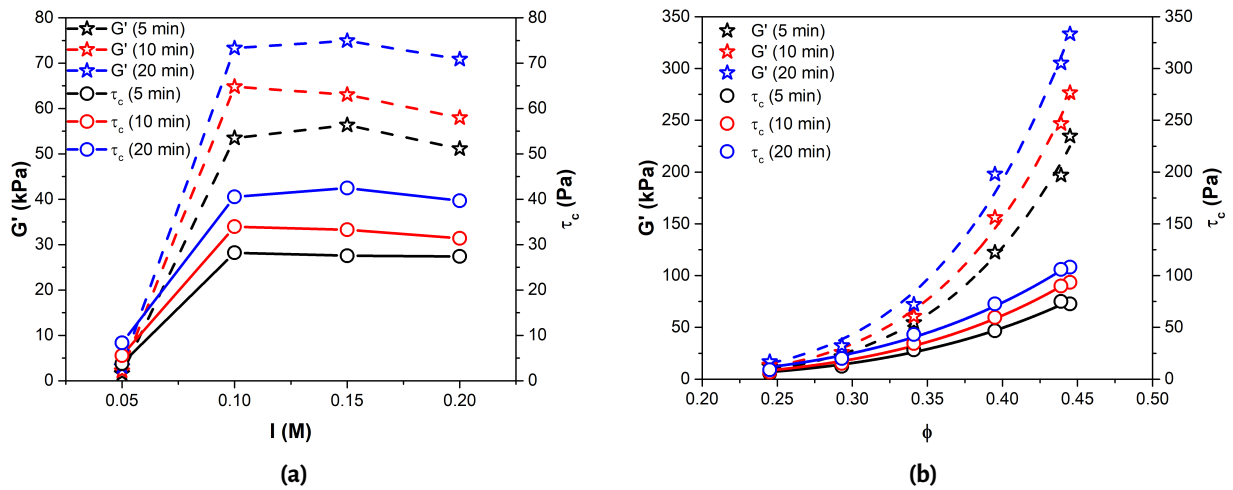


FIGURE 4.2 – (a) Dépendance du module élastique et du seuil d'écoulement à la force ionique (contrôlée par CaCl_2) de suspensions de billes de silice caractérisées à différents temps de repos et à fraction volumique fixée ($\phi = 0.35$). (b) Croissance des propriétés rhéologiques avec l'augmentation de la fraction volumique ($I = 0.15$ M). Les courbes continues et discontinues correspondent à des fits en loi puissance : **eqs-4.3**.

macroscopique du vieillissement des contacts. La stabilité des écarts entre les points sur l'intervalle $I \in [0.10; 0.20]$ M montre que la force ionique ne modifie pas la dynamique de vieillissement une fois la saturation atteinte, ce qui est conforme aux résultats de Bonacci *et al.* [14, 15]. Dans la suite du manuscrit, nous fixons alors la force ionique à la valeur de référence $I = 0.15$ M pour travailler avec des suspensions dont les propriétés sont indépendantes de la salinité de l'électrolyte.

4.1.2 Fraction volumique

À force ionique fixée, l'augmentation de la fraction volumique des suspensions sur l'intervalle $\phi \in [0.25; 0.45]$ provoque la croissance du module élastique et du seuil d'écoulement d'un facteur ~ 20 et ~ 15 , respectivement. Cette évolution suit une loi puissance comme l'illustre la **Fig-4.2b** où les lignes (continues et discontinues) correspondent à des fits de G' et τ_c avec les expressions suivantes :

$$G' = \alpha \phi^n ; \quad \tau_c = \beta \phi^m. \quad (4.3)$$

Les paramètres α , n , β et m extraits des fits sont listés dans le **Tab-4.1**. Certains auteurs attribuent les indices n et m à la dimension d'agrégats présents dans le réseau colloïdal [125-127]. Dans le cas des suspensions étudiées, on note que ces indices ne dépendent pas du temps de repos (variations $\lesssim 5\%$). Ceci semble donc indiquer l'absence de modifications structurales dans le réseau colloïdal pendant la période de vieillissement, point sur lequel nous reviendrons au chapitre 5. On retient simplement ici que la croissance de G' et τ_c avec la fraction volumique est une conséquence de l'augmentation du nombre de contacts entre les billes de silice comme l'ont proposé Bonacci *et al.* [14, 15].

TABLEAU 4.1 – Paramètres extraits des fits en loi puissance des résultats représentés sur la **Fig-4.2b**.

temps de repos	α (Pa)	n	β (Pa)	m
5 min	1.7×10^7	5.3	1.9×10^3	4.0
10 min	2.0×10^7	5.3	2.5×10^3	4.0
20 min	2.2×10^7	5.2	5.0×10^3	3.8

4.1.3 Formulation de référence et signature rhéologique

Connaissant la dépendance de G' et τ_c à la force ionique et à la fraction volumique, le couple $I = 0.15$ M et $\phi = 0.45$ est retenu comme formulation de référence. Le **Tab-4.2** met en évidence qu'il permet d'obtenir des suspensions à 20 minutes disposant de valeurs de $G' \sim 10^5$ Pa et de $\tau_c \sim 100$ Pa. Nous considérons ces valeurs comme suffisamment élevées pour pouvoir étudier les variations provoquées par l'ajout d'un dispersant. Ce couple est également pertinent car il permet d'obtenir un module élastique et un seuil d'écoulement comparables à ceux d'une pâte de ciment au jeune âge. Les suspensions modèles issues de la formulation de référence présentent donc l'intérêt de mimer le comportement de ce matériau complexe en termes d'amplitude de propriétés rhéologiques.

TABLEAU 4.2 – Propriétés de la formulation de référence et comparaison avec une pâte de ciment au jeune âge.

Suspension	I (M)	ϕ	G' (Pa) t=20 min	τ_c (Pa)
Billes de silice formulation de référence	0.15	0.45	$\sim 10^5$	~ 100
Pâte de ciment Roussel <i>et al.</i> [12]	–	0.40	$\sim 10^5$	~ 50

En conclusion de cette section concernant les propriétés des suspensions non-adjuvantées étudiées, nous comparons nos données de rhéométrie (**Fig-4.2**) avec celles collectées par Fusier *et al.* [9]. Dans les deux cas, les suspensions sont formulées à partir de l'électrolyte de CaCl_2 dans lequel sont dispersées les billes de silice de taille micrométrique. L'unique différence entre les jeux de données concerne l'origine des particules. Pour rappel, celles de ce manuscrit proviennent d'une source commerciale contrairement à celles de Fusier *et al.* synthétisées par les auteurs par méthode Stöber [97]. La **Fig-4.3** présente le résultat de cette comparaison. Elle est effectuée via la loi constitutive proposée par Bonacci *et al.* [15] (reliant seuil d'écoulement et module élastique des suspensions thixotropes) qui s'écrit pour rappel (cf : chapitre 2 – § 2.3) :

$$\tau_c(\phi, I, t, r_p) = C \frac{\sqrt{G'(\phi, I, t, r_p)}}{r_p}, \quad (4.4)$$

où r_p est le rayon des particules et C la constante qui dépend de la microstructure ainsi que des

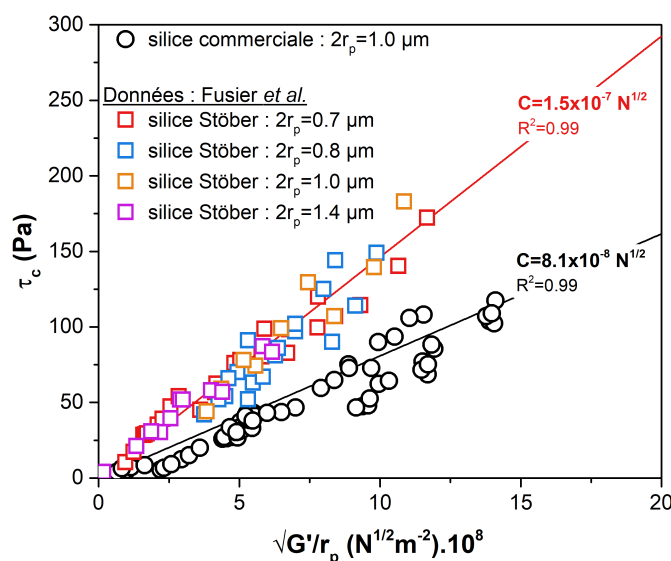


FIGURE 4.3 – Comparaison des données de rhéométrie de la **Fig-4.2** (silice commerciale) avec celles de Fusier *et al.* [9] (silice Stöber). Les données de G' et τ_c ont été mesurées sur des suspensions à $t \in [0; 20]$ min et formulées tel que $I \in [0.05; 0.20]$ M et $\phi \in [0.25; 0.45]$. Les droites noires et rouges sont des régressions linéaires passant par l'origine dont la pente correspond à la constante C de l'**eq-4.4**.

propriétés physiques des particules². $\tau_c(\phi, I, t, r_p)$ et $G'(\phi, I, t, r_p)$ désignent les seuils d'écoulement et modules élastiques mesurés à fraction volumique, force ionique, temps de repos et taille de particules variables³. L'**eq-4.4** permet donc de synthétiser les données collectées aux différentes conditions expérimentales.

L'alignement de nos données (silice commerciale) sur une droite maîtresse, quelque soit la formulation et le temps de repos considérés, confirme la validité de l'**eq-4.4** proposée par Bonacci *et al.* [15]. Pour rappel, ces auteurs la considère comme la signature rhéologique de suspensions thixotropes où intervient le vieillissement des contacts dans une microstructure figée. La comparaison de nos données avec celles de Fusier *et al.* révèle également la dépendance de cette relation à la nature des particules. En effet, C varie d'un facteur ~ 1.9 entre les billes commerciales et celles obtenues par synthèse Stöber bien que les expériences aient été réalisées avec des particules de taille comparable et dans des conditions identiques (formulation, temps de repos). Cette observation est cohérente avec la dépendance de C aux propriétés physiques des particules. En effet, ces propriétés sont impactées par la méthode de production des particules comme l'ont rapporté Paul *et al.* [128]. Il n'est donc pas surprenant que la valeur de C ne soit pas identique entre les billes commerciales et celles synthétisées par méthode Stöber en laboratoire. On note que la méthode de production des billes commerciales n'est pas détaillée par le fournisseur. Ce paramètre est donc hors de notre portée à l'heure actuelle.

2. Module d'Young : E , coefficient de Poisson : ν , variation d'énergie d'adhésion : ΔW .

3. Variation de la taille des billes de silice Stöber entre 0.7–1.4 μm pour les suspensions étudiées par Fusier *et al.* [9]. Pour rappel, les suspensions de ce manuscrit sont composées de billes commerciales d'une unique taille centrée sur 1 μm .

Le fait que la valeur de la constante C dépend de la nature/origine des particules utilisées pour formuler les suspensions doit évidemment être pris en compte dans une étude exhaustive du comportement des suspensions colloïdales. Dans ce travail dont l'objectif est d'étudier l'effet d'un adjuvant sur les propriétés de contact et la rhéologie, nous avons choisi toutefois de s'affranchir de cette variabilité liée aux particules. C'est pourquoi, nous n'avons utilisé que des billes commerciales d'une seule taille ($2r_p = 1.0 \mu\text{m}$) et provenant d'un unique lot, considérant que les résultats représentés sur la **Fig-4.3** (points expérimentaux noirs s'alignant sur une droite maîtresse) attestent de l'homogénéité des propriétés de contact et de la microstructure dans les suspensions étudiées. Ainsi, les données en noir de la **Fig-4.3** constituent pour les suspensions non-adjuvantées la signature rhéologique d'intérêt. La question est alors d'évaluer comment l'adjuvantation modifie cette référence, ce que nous abordons dans la suite du manuscrit.

4.2 Suspensions adjuvantées

4.2.1 Adsorption du tensioactif

Résultats expérimentaux et guides visuels

La **Fig-4.4** présente les résultats des mesures de Total Organic Carbon et de zétamétrie réalisées lorsque le BRIJ20 est mélangé aux billes de silice.

La courbe d'adsorption [**Fig-4.4a**], *i.e.*, la relation entre la quantité introduite de BRIJ20 (Γ_i) et celle adsorbée à la surface des billes de silice (Γ_a), est croissante sur la gamme d'adjuvantation étudiée. Pour les faibles dosages, la croissance est linéaire avec une pente 1 ($\Gamma_a = \Gamma_i$) quand $\Gamma_i \lesssim 2.0 \text{ mg/g}$. Toutes les molécules introduites dans les suspensions s'adsorbent donc à la surface des billes de silice, ce qui met en évidence une forte affinité du BRIJ20 vis-à-vis de ces particules. Pour les dosages plus élevés, l'adsorption n'est cependant plus aussi efficace puisque la croissance s'éloigne de la pente 1 quand Γ_i varie entre $\sim 2.0 - 3.6 \text{ mg/g}$. Ainsi, seule une partie des molécules introduites s'adsorbent sur les billes de silice. Enfin, l'adsorption sature en atteignant un plateau ($\Gamma_a^{\text{sat.}} \sim 2.3 \text{ mg/g}$) au-delà de $\Gamma_i \sim 3.6 \text{ mg/g}$. Les molécules introduites restent alors en solution.

Parallèlement à l'adsorption du BRIJ20 sur les billes de silice, le potentiel zêta de ces particules [**Fig-4.4b**] présente une variation brutale sur la gamme d'adjuvantation étudiée; ζ augmente entre deux plateaux sur un intervalle restreint de valeurs de Γ_i . Cette transition de $\sim 10 \text{ mV}$ correspond à une augmentation d'un facteur ~ 2 de ζ par rapport à la situation sans adjuvant. Elle semble corrélée à l'adsorption puisqu'elle intervient sur l'intervalle où la croissance de Γ_a s'éloigne de la pente 1. Cette transition du potentiel zêta démontrent également que l'adsorption du BRIJ20 sur les billes de silice est irréversible puisque que les valeurs de ζ reportées sur la **Fig-4.4b** ont été mesurées après une forte dilution des suspensions dans un électrolyte ne contenant pas de tensioactif (cf : chapitre 3 – § 3.3.2).

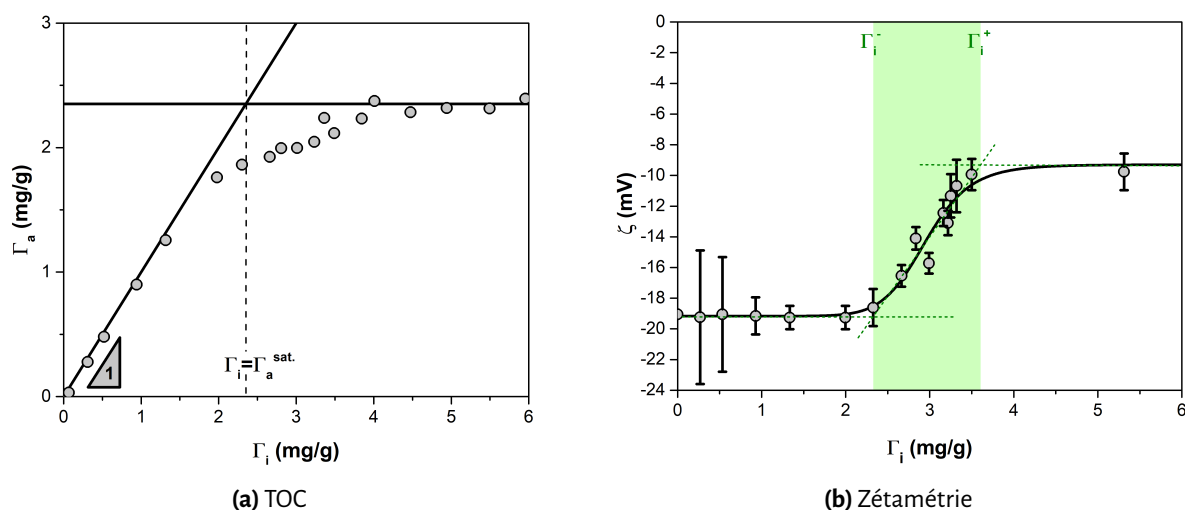


FIGURE 4.4 – (a) Courbe d’adsorption du BRIJ20 sur les billes de silice sur la gamme d’adjuvantation étudiée ($I=0.15\text{ M}$). (b) Variation associée du potentiel zêta. La ligne verticale en pointillés et les extrémités de la zone verte correspondent à des valeurs caractéristiques : $\Gamma_i = \Gamma_a^{\text{sat.}}$, Γ_i^- et Γ_i^+ (voir texte).

À partir de ces résultats de TOC et zétamétrie, nous définissons trois valeurs caractéristiques de Γ_i :

- (1) $\Gamma_i = \Gamma_a^{\text{sat.}} \sim 2.3\text{ mg/g}$ matérialisée sur la **Fig-4.4a** par la ligne verticale en pointillés. Elle marque le croisement théorique entre le régime d’adsorption totale et le plateau de saturation ;
- (2) $[\Gamma_i^-, \Gamma_i^+] = [2.3, 3.6]\text{ mg/g}$ qui correspondent aux extrémités de la zone verte sur la **Fig-4.4b**. Ces valeurs sont définies à partir des intersections d’un fit linéaire de la courbe $\zeta = f(\Gamma_i)$ avec les plateaux comme le montrent les segments en pointillés verts reportés sur le graphique. La zone verte marque donc la gamme d’adjuvantation où les données de zétamétrie varient.

Dans la suite du manuscrit, les guides visuels (ligne verticale en pointillés et zone verte) associés à ces valeurs caractéristiques de Γ_i seront reportés sur les graphiques relatifs aux suspensions adjuvantées pour aider à comparer les données vis-à-vis de l’adsorption. On fait remarquer ici que $\Gamma_i^- \sim \Gamma_i = \Gamma_a^{\text{sat.}}$, autrement dit que le démarrage de la zone verte et la ligne verticale en pointillés sont confondus. De plus, la saturation de l’adsorption et la fin de la transition du potentiel zêta entre les plateaux interviennent à la même valeur de dosage $\Gamma_i = \Gamma_i^+ \sim 3.6\text{ mg/g}$. Ces observations terminent donc de mettre en évidence que le changement de régime d’adsorption et la variation du potentiel zêta induits par l’adjuvantation sont corrélés.

Interprétation des données d’adsorption

Pour interpréter ces données d’adsorption, rappelons que la CMC du BRIJ20 est de $6 \cdot 10^{-6}\text{ M}$ [129, 130]. Dans l’état standard, cette concentration correspond à une énergie libre de micellisation négative : $\Delta G_{\text{mic.}} = RT \ln(\text{CMC}) = -30\text{ kJ/mol} < 0$. La formation d’agrégats de BRIJ20 est donc un processus spontané (favorisé thermodynamiquement) [78]. On note que le plus faible dosage

utilisé $\Gamma_i = 0.3 \text{ mg/g}$ correspond à une concentration de 3.10^{-5} M supérieure à la CMC lorsque que le BRIJ20 est mélangé aux billes de silice. Dans ces conditions, il s'organise donc plutôt en agrégats qu'en molécules individuelles. Précisons que le BRIJ20 dispose d'un paramètre d'empilement :

$$P = \frac{v}{a_0 l_c} = 0.33, \quad (4.5)$$

où pour rappel a_0 correspond à la surface occupée par sa tête hydrophile, l_c à la longueur et v au volume de sa queue hydrophobe dans le modèle d'agrégation des tensioactifs en solution proposé par Israelachvili [22, 79]. Ces paramètres ont été calculés pour le BRIJ20 à partir des données du **Tab-4.3**. De plus, sa balance hydrophile-lipophile vaut $\text{HLB} = 15.3$ [129, 130]. Or, un tensioactif disposant d'une HLB dans l'intervalle 10 – 20 et d'un paramètre d'empilement $P = 1/3$ forme préférentiellement des micelles sphériques en solution aqueuse selon ce modèle d'agrégation (cf : chapitre 2 – §2.2.3, **Fig-2.14**). Par conséquent, il est vraisemblable que les agrégats de BRIJ20 soient des micelles dans nos expériences. Ce constat est cohérent avec différents travaux [131-134] portant sur l'organisation en solution des tensioactifs non-ioniques de type $C_m E_n$ (polyoxyethylene alkyl ether : famille du BRIJ20).

TABLEAU 4.3 – Variables et valeurs utilisées pour le calcul du paramètre d'empilement en solution aqueuse du BRIJ20. Pour rappel, ce tensioactif est composé d'une chaîne alkyle de 18 atomes de carbone terminée par une tête hydrophile de 20 motifs oxyéthylènes (formule réduite : $C_{18}E_{20}$)

$C_{18}E_{20}$	$v = 27.4 + 26.9m$ volume d'une chaîne alkyle [80]	$l_c = 1.5 + 1.265m$ longueur d'une chaîne alkyle [80]	$a_0 = 33.32 + 1.56n$ surface d'une tête [81]
$m=18, n=20$	512 \AA^3	24 \AA	65 \AA^2

L'augmentation de Γ_a avec une pente 1 doit donc être interprétée ici comme une adsorption totale du BRIJ20 sous forme de micelles comme l'illustre la **Fig-4.5**. Cette interprétation est cohérente avec l'organisation d'une micelle de BRIJ20 dont la surface est composée d'une forte densité de motifs oxyéthylènes (têtes hydrophiles du tensioactif). Ces derniers interagissent via la formation de liaisons hydrogènes avec les groupements silanols [63, 86], majoritaires à la surface des billes de silice comme nous l'avons vu précédemment. La possibilité de former un grand nombre de liaisons hydrogènes explique donc l'affinité élevée du BRIJ20 vis-à-vis de ces particules. L'interprétation d'une adsorption sous forme de micelles est également cohérente avec l'observation qualitative que le BRIJ20 n'hydrophobise pas les billes de silice (cf : chapitre 3 – §3.1.2). En effet, si ce tensioactif s'adsorbait en monocouche, *i.e.*, en molécules individuelles greffées sur les particules via leurs têtes avec leurs chaînes alkyles pointant vers le fluide suspendant, on aurait attendu une déstabilisation des suspensions induites par l'apparition d'interactions hydrophobes [22, 84]. Ce phénomène n'a pas été observé dans nos expériences, ce qui renforce l'hypothèse d'une adsorption en micelles.

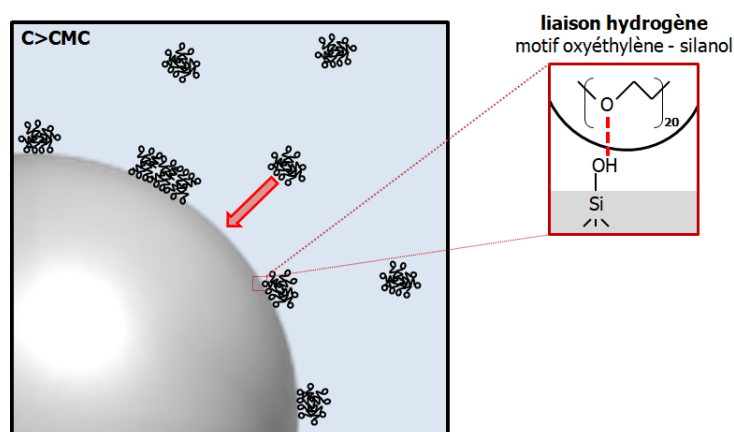


FIGURE 4.5 – Schéma de principe du mode d'adsorption du BRIJ20 sur les billes de silice. L'encadré rouge illustre la formation d'une liaison hydrogène entre un motif oxyéthylène d'une tête de BRIJ20 et un groupement silanol. Cette représentation est simplifiée puisque plusieurs liaisons hydrogènes peuvent en réalité être formées suite à la répétition 20 fois du motif oxyéthylène dans une tête de BRIJ20 et à la forte proportion de silanols sur la surface des particules.

Une analyse détaillée des données de TOC et zétamétrie (**Fig-4.4**) suggère cependant que l'interaction du BRIJ20 avec les billes de silice ne s'effectue pas via un régime unique (adsorption de micelles) pour plusieurs raisons :

- (1) le changement de pente de la courbe d'adsorption à $\Gamma_i \sim 2.0$ mg/g qui empêche d'atteindre le point de croisement théorique $\Gamma_i = \Gamma_a^{\text{sat}}$. Cette déviation n'est pas de l'erreur expérimentale puisque 9 mesures ont été réalisées entre $\Gamma_i \sim 2.0 - 3.6$ mg/g et se positionnent dans cette zone avec une croissance monotone (de pente $\sim 1/4$). Il s'agit donc d'un régime clairement différent de l'adsorption totale ($\Gamma_i \lesssim 2.0$ mg/g, pente 1) et de la saturation ($\Gamma_i \gtrsim 3.6$ mg/g) ;
- (2) la variation brutale du potentiel zêta entre deux plateaux qui intervient sur la gamme d'adjuvantation où a lieu le changement de régime d'adsorption. L'argument rencontré dans la littérature attribuant ce type de variation de ζ au décalage du plan de mesure de ce potentiel provoqué par l'adsorption de tensioactifs [135, 136] ne s'applique pas ici. Un tel décalage interviendrait avec nos données uniquement à partir d'une progression de l'adsorption de l'ordre de $\frac{\Gamma_a = 1.8 \text{ mg/g}}{\Gamma_a^{\text{sat}}} \sim 80\%$ ⁴. Ceci semble difficile à justifier puisqu'on aurait attendu que le décalage se déroule progressivement avec la croissance de l'adsorption du BRIJ20.

Ainsi, nous proposons que le changement de pente de la courbe d'adsorption et la variation du potentiel zêta signalent une modification de l'organisation du BRIJ20 à la surface des billes de silice, point sur lequel nous reviendrons plus en détails dans la suite du manuscrit au moment de la discussion (cf : chapitre 5 – § 5.5).

4. Valeur arrondie à la dizaine de %. Dans ce calcul, $\Gamma_a^{\text{sat}} \sim 2.3$ mg/g (pour rappel) et $\Gamma_a = 1.8$ mg/g correspond à la valeur de Γ_a au démarrage du changement de régime d'adsorption à $\Gamma_i \sim 2.0$ mg/g.

4.2.2 Modification de la rhéologie et du vieillissement

À l'échelle macroscopique, l'adjuvantation se traduit par une forte variation du comportement des suspensions comme l'illustre la **Fig-4.6**. En effet, le module élastique [**Fig-4.6a**] et le seuil d'écoulement [**Fig-4.6b**] évoluent sur plusieurs décades sur la gamme d'adjuvantation étudiée. Le fait marquant à la vue de ces données est le caractère non-monotone de l'évolution en fonction du dosage en tensioactif. On remarque que G' et τ_c :

- (1) augmentent d'un facteur 2.2 et 3.4 (resp.) quand Γ_i croit de 0 à 0.5 mg/g;
- (2) se stabilisent sur un plateau pour Γ_i compris entre 0.5 – 2.0 mg/g;
- (3) chutent brutalement quand Γ_i croit au-delà de 2.0 mg/g.

Pour les valeurs de Γ_i supérieures à 3.5 mg/g, les suspensions sont très liquides (comportement quasi-newtonien). Leur module élastique et seuil d'écoulement ne sont alors plus mesurables. Ceci explique l'absence de point expérimentaux au-delà de $\Gamma_i \sim 3.5$ mg/g.

Il convient de noter que ces variations de G' et τ_c ne sont pas dues à une modification de la fraction volumique. Cette dernière est restée constante à $\phi = 45 \pm 1\%$ sur toute la gamme d'adjuvantation comme le montrent les étoiles rouges des graphiques. Par ailleurs, la chute de G' et τ_c intervient sur l'intervalle restreint $[\Gamma_i^-, \Gamma_i^+]$ (zone verte) où le potentiel zêta varie et où l'adsorption change de pente. Ainsi, la chute des propriétés rhéologiques est attribuée à la couverture des billes de silice par le BRIJ20 puisqu'elle apparaît corrélée à l'approche de la saturation de l'adsorption.

En raison de la nécessité de représenter des variations des propriétés rhéologiques se déroulant sur plusieurs décades, les graphiques en échelle logarithmique de la **Fig-4.6** ne permettent pas de

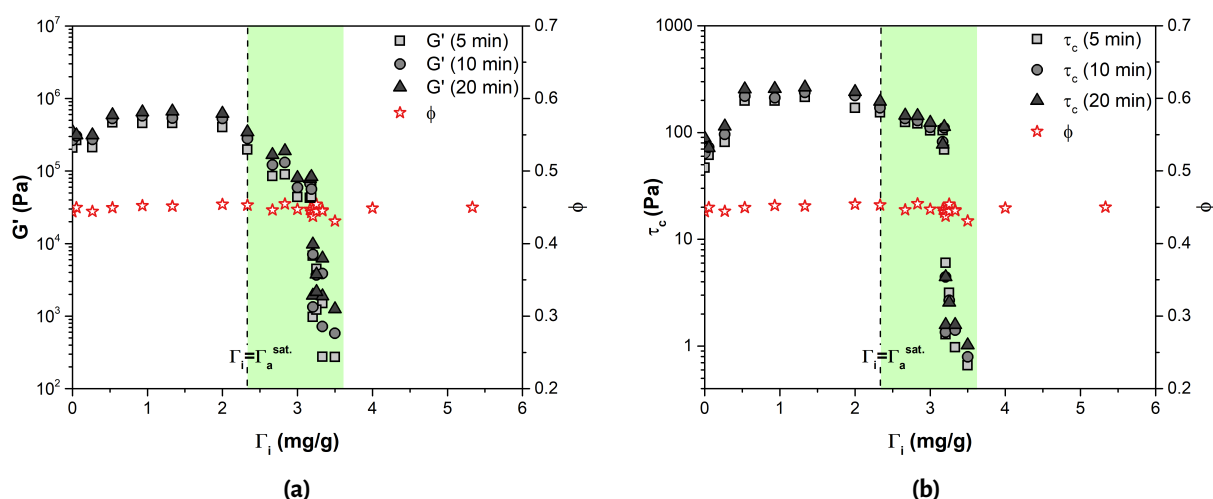


FIGURE 4.6 – Évolution du module élastique (a) et du seuil d'écoulement (b) des suspensions sur la gamme d'adjuvantation par rapport à la formulation de référence ($\phi = 0.45$, $I = 0.15$ M). Les étoiles rouges correspondent aux fractions volumiques déduites de la mesure de l'extrait sec des suspensions.

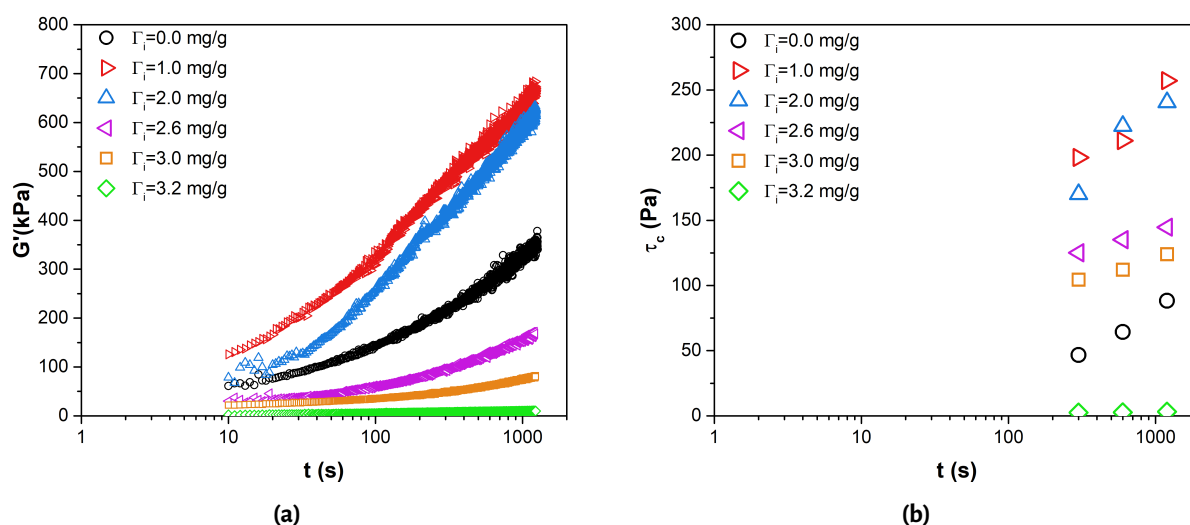


FIGURE 4.7 – Évolution du module élastique (a) et du seuil d'écoulement (b) en fonction du temps de repos et pour quelques dosages en BRIJ20 ($\phi = 0.45$, $I = 0.15$ M).

bien mettre en évidence l'effet de l'adjuvantation sur le vieillissement. Les évolutions du module élastique et du seuil d'écoulement en fonction du temps de repos sont donc tracées sur la **Fig-4.7** pour quelques dosages en BRIJ20. Tout d'abord, il est intéressant de remarquer que les suspensions restent thixotropes malgré la présence du tensioactif. Néanmoins, l'adjuvantation modifie la dynamique de vieillissement :

- (1) à forts dosages ($I_i = 2.6, 3.0$ et 3.2 mg/g), la réduction progressive des évolutions temporelles $G'(t)$ et $\tau_c(t)$ par rapport à la situation non-adjuvantée ($I_i = 0.0$ mg/g) met en évidence un ralentissement du vieillissement;
- (2) à faibles dosages ($I_i = 1.0$ et 2.0 mg/g), l'interprétation est moins évidente. L'augmentation de la pente de $G'(t)$ et $\tau_c(t)$ par rapport au tracé non-adjuvanté suggère à première vue une accélération de la dynamique temporelle. Toutefois, la superposition des mesures réalisées aux deux dosages est surprenante au regard de ce scénario. Ce constat suggère la possible existence de mécanismes microscopiques complexes (effet de microstructure/renforcement des contacts) que nous explorerons dans la suite manuscrit.

À ce stade, nous retenons donc simplement que l'adjuvantation module de manière non-monotone le module élastique et le seuil d'écoulement des suspensions étudiées. Nous soulignons également que la chute de ces propriétés rhéologiques, ainsi que le ralentissement du vieillissement, interviennent sur l'intervalle restreint $[I_i^-, I_i^+]$, soit sur la partie de la gamme d'adjuvantation où l'adsorption s'approche de la saturation et où une modification de l'organisation du BRIJ20 à la surface des billes de silice est probable.

4.2.3 Discussion : dispersion stérique et signature rhéologique

À l'issue de cette section concernant le comportement des suspensions adjuvantées, un premier élément de discussion est de se demander si un modèle DLVO conventionnel permet d'expliquer la chute des propriétés rhéologiques à fort dosage en tensioactif. En effet, la variation de ζ sur l'intervalle $[\Gamma_i^-, \Gamma_i^+]$ suggère une modification de la contribution coulombienne entrant dans le calcul du potentiel d'interaction entre les billes de silice : $V_{DLVO}(h)$. Par conséquent, nous représentons sur la **Fig-4.8** l'évolution de ce potentiel associée à la variation $\zeta(\Gamma_i)$ pour quelques dosages en tensioactif. Les variations de ce potentiel ne vont pas dans le sens de la création d'une barrière répulsive car $V_{DLVO}(h) < k_B T$ sur toute la gamme d'adjuvantation. Ainsi, un modèle DLVO montre que l'ajout de BRIJ20 conduit à l'obtention de suspensions dominées par des interactions attractives, ce qui ne permet pas d'expliquer la chute observée des propriétés rhéologiques. Enfin, on précise que le minimum secondaire (de l'ordre de $0.1 k_B T$), visible aux faibles Γ_i , n'est pas assez profond pour être significatif. L'écrantage de ce minimum, qui a lieu à courte distance de séparation en raison de la longueur de Debye restreinte ($\kappa^{-1} = 0.78 \text{ nm}$ pour $I = 0.15 \text{ M}$), est ici uniquement une conséquence de la diminution (en valeur absolue) de ζ sur l'intervalle $[\Gamma_i^-, \Gamma_i^+]$.

Étant donné qu'un modèle DLVO ne permet pas d'expliquer les variations obtenues des propriétés rhéologiques, l'origine de la chute de G' et τ_c est à chercher ailleurs. L'apparition de forces stériques devenant significatives quand le BRIJ20 sous forme de micelles sature la surface des billes de silice permet d'expliquer nos résultats expérimentaux. Pour rappel, de nombreuses études ont rapporté

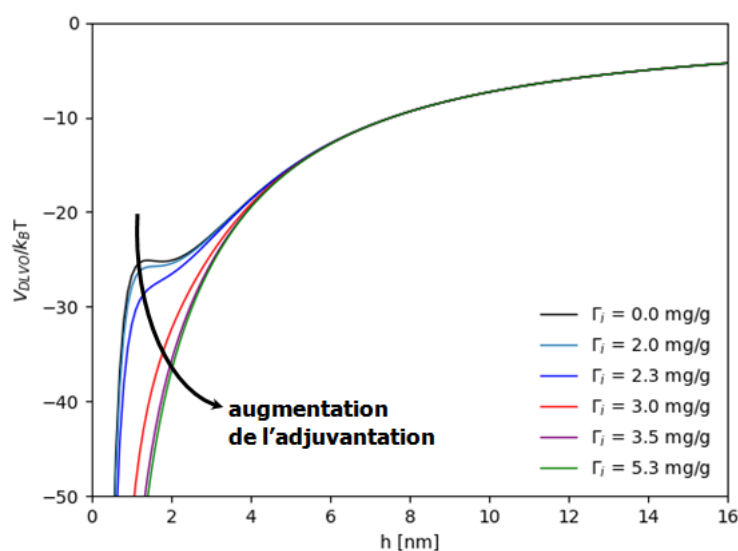


FIGURE 4.8 – Potentiel d'interaction pour quelques dosages en tensioactif. $V_{DLVO}(h)$ est tracé à partir de l'**eq-4.2** et avec comme paramètres d'entrée $A_H = 8.3 \times 10^{-21} \text{ J}$, $r_p = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ et $\epsilon\epsilon_0 = 80 \cdot 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$. Le potentiel de surface des billes de silice est approximé au potentiel zêta mesuré en présence de BRIJ20 : $\Psi_s = \zeta(\Gamma_i)$ (**Fig-4.4b**).

l'aptitude des agrégats de tensioactifs à produire ce type de répulsion au-dessus de la CMC [49, 84, 87, 89, 90]. Dans le cas de tensioactifs non-ioniques comme le BRIJ20, la répulsion est due à de l'encombrement entre les motifs oxyéthylènes des têtes hydrophiles [30, 63, 131, 133]. Elle s'apparente ainsi à de la gêne stérique entre chaînes polymériques flexibles comme le propose Israelachvili [64] qui la décrit qualitativement via un potentiel de la forme :

$$V_{\text{ster}} = 32\bar{\Gamma}_a^{3/2} L k_B T e^{\pi h/L}, \quad (4.6)$$

où $\bar{\Gamma}_a$ et L sont, respectivement, la couverture moléculaire et l'épaisseur de la couche de tensioactif responsable de la répulsion. **L'eq-4.6** met donc en évidence que la répulsion stérique induite par les molécules dépend de leur aptitude à couvrir les surfaces, ce qui est cohérent avec nos résultats d'adsorption et de rhéométrie.

Néanmoins, un scénario de fluidification des suspensions modèles basé uniquement sur les propriétés d'une couche moléculaire entourant les particules est incomplet pour décrire l'ensemble des variations observées sur la gamme d'adjuvantation. En effet, comment expliquer que le module élastique et le seuil d'écoulement varient de manière non-monotone avant la saturation de l'adsorption? De plus, comment comprendre que les suspensions présentent toujours une dynamique de vieillissement en présence d'adjuvant? Ces questions suggèrent que la diminution des propriétés rhéologiques n'est pas une simple augmentation de la distance entre la surface des particules provoquée par de la gêne stérique. Au contraire, la persistance de dynamiques $G'(t)$ et $\tau_c(t)$, à des dosages correspondant à la transition solide – liquide (ex : $\Gamma_i = 2.6$ et 3.0 mg/g), suggère que les billes de silice restent en contact puisqu'il a été montré que le vieillissement des suspensions siliceuses s'explique par celui des contacts [14, 15] (cf : chapitre 2 – § 2.3). Les comportements macroscopiques observés ici amènent donc à proposer que le BRIJ20 modifie d'abord les contacts sans les interdire ($\Gamma_i \lesssim 3.5$ mg/g), avant d'en empêcher la formation à fort dosage ($\Gamma_i \gtrsim 3.5$ mg/g). La pertinence de ce scénario reste à être étudiée.

Pour l'heure, nous concluons ce chapitre en revenant à la signature rhéologique, *i.e.*, à la relation entre seuil d'écoulement et module élastique macroscopiques, tracée sur la **Fig-4.9** en comparant les données collectées sur les suspensions non-adjuvantées et adjuvantées. Bien que cela a déjà été mentionné, cette représentation met à nouveau en évidence le caractère non-monotone de la variation des propriétés rhéologiques provoquée par l'accroissement du dosage Γ_i dans les suspensions. Par ailleurs, les données collectées avec BRIJ20 ne sont plus alignées sur une droite maîtresse. Rappelons que la loi constitutive entre seuil d'écoulement et module élastique proposée par Bonacci *et al.* [15] est basée sur les propriétés des contacts (adhésifs et vieillissants) et dépend de l'organisa-

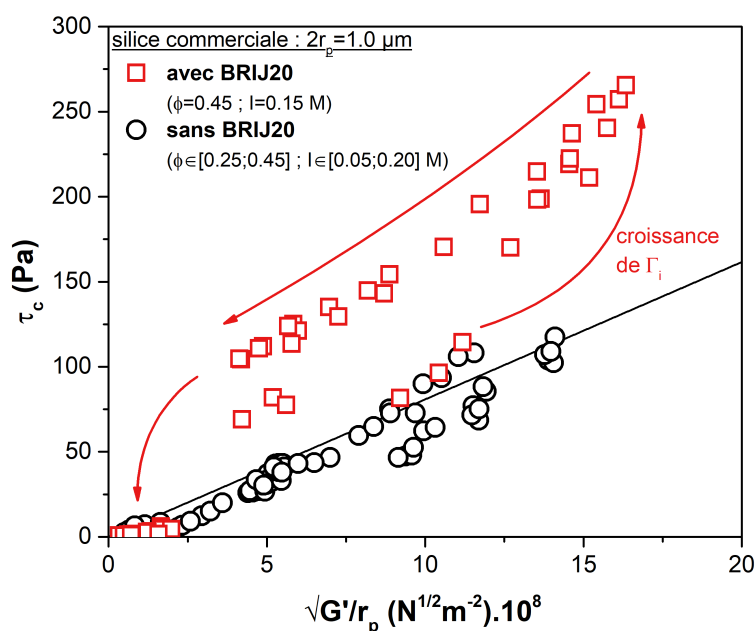


FIGURE 4.9 – Comparaison de la signature rhéologique avec et sans adjuvant ($t \in [0; 20]$ min). Les modules élastiques et seuils d'écoulement avec BRIJ20 correspondent à ceux de la **Fig-4.6**. Les flèches rouges indiquent l'évolution de la signature rhéologique lorsque que le dosage en tensioactif augmente dans la gamme d'adjuvantation étudiée : $\Gamma_i \in [0; 6]$ mg/g.

tion de la microstructure (figée) dans des suspensions thixotropes. La non-existence d'une relation $\tau_c(\Gamma_i) = C\sqrt{G'(\Gamma_i)}/r_p$, à fraction volumique (ϕ) et force ionique (I) fixées, va donc dans le sens d'une modification des contacts provoquée par le BRIJ20 avant que leur formation soit empêchée. Néanmoins, la non – existence de cette relation soulève également la possibilité d'une modification de la microstructure provoquée par le BRIJ20. Ces questions sont étudiées dans la suite du manuscrit.

EN RÉSUMÉ

- ❖ L'augmentation de la force ionique entraîne le passage d'un système colloïdal répulsif à attractif en raison de l'écrantage des charges de surface par CaCl_2 . En présence de sel, les billes de silice peuvent ainsi interagir à courte distance de séparation et former des contacts;
- ❖ La modification des interactions colloïdales induite par la force ionique se traduit à l'échelle macroscopique par le développement d'un module élastique et d'un seuil d'écoulement ainsi que par l'apparition d'une dynamique de vieillissement. Ces propriétés sont indépendantes de la force ionique quand $I \geq 0.10 \text{ M}$;
- ❖ G' et τ_c évoluent avec la fraction volumique selon une loi puissance en raison de l'augmentation du nombre de contacts entre les billes de silice;
- ❖ La formulation de référence $I = 0.15 \text{ M}$ et $\phi = 0.45$ permet l'obtention de valeurs de G' et τ_c suffisamment élevées pour pouvoir étudier l'effet d'un dispersant;
- ❖ Les données de rhéométrie collectées sur les suspensions non-adjuvantées s'alignent sur une courbe maîtresse (quelque soit la force ionique, fraction volumique où le temps de repos) qui est la signature rhéologique des contacts adhésifs et d'une microstructure figée;
- ❖ L'adsorption du BRIJ20 à la surface des billes de silice s'effectue via un régime total puis partiel avant d'atteindre la saturation. Trois valeurs caractéristiques de Γ_i sont déterminées à partir des données de TOC et de zétamétrie : $\Gamma_i = \Gamma_a^{\text{sat}}$, Γ_i^- et Γ_i^+ . Ces valeurs suggèrent qu'un changement de l'organisation du BRIJ20 à la surface des billes de silice est probable au cours de l'adsorption;
- ❖ La saturation de la surface des billes de silice par le BRIJ20 provoque la chute de G' et τ_c interprétée comme l'émergence de forces stériques dans les suspensions;
- ❖ La non-monotonie de G' et τ_c avant la perte de ces propriétés rhéologiques, la persistance du vieillissement et la variation de la signature rhéologique mettent en évidence que la fluidification provoquée par le BRIJ20 est plus complexe qu'un simple éloignement stérique des billes de silice. Ces éléments suggèrent d'étudier les propriétés microscopiques (microstructure/contacts) des suspensions pour mieux comprendre les phénomènes se déroulant à cette échelle.

5

Étude microscopique des suspensions modèles

Sommaire

5.1	Microstructure	102
5.1.1	Passage d'un système adhésif à non-adhésif	102
5.1.2	Changements structuraux induits par l'adjuvantation	103
5.2	Test de flexion 3-points	107
5.2.1	Formation d'une poutre de particules	107
5.2.2	Chargement de la poutre	109
5.2.3	Résistance au roulement des contacts : k_r et M_c	112
5.3	Contacts non-adjuvantés	114
5.3.1	Vieillessement	114
5.3.2	Relations micro – macro	117
5.4	Contacts adjuvantés	119
5.4.1	Modification de la résistance au roulement	119
5.4.2	Cinétique de vieillissement	122
5.4.3	Synthèse des propriétés mécaniques des contacts adjuvantés	126
5.4.4	Extension des relations micro – macro	127
5.5	Discussion	130

Ce chapitre se focalise sur l'étude microscopique des suspensions modèles pour comprendre l'origine des variations non-monotones de G' et τ_c provoquées par l'adjuvantation. Tout d'abord, nous verrons que l'ajout de BRIJ20 conduit au passage d'un système adhésif à non-adhésif et que la microstructure des suspensions dépend du dosage en tensioactif. Dans le système adhésif, nous présenterons le test de flexion 3-points utilisé pour caractériser les contacts entre les billes de silice. Pour rappel, il a été démontré que le vieillissement de ces contacts est responsable de l'augmentation temporelle de G' et τ_c [14, 15]. Nous verrons que l'adjuvantation modifie fortement le comportement de ces contacts. Enfin, nous proposerons une généralisation des relations micro – macro (introduites par Bonacci *et al.* [14, 15]) entre propriétés des contacts – microstructure – rhéologie pour rendre compte des modifications induites par l'adjuvantation.

5.1 Microstructure

5.1.1 Passage d'un système adhésif à non-adhésif

La **Fig-5.1** présente la superposition de clichés reconstruits de microscopie confocale obtenus sur des suspensions après 5, 10 et 20 minutes de temps de repos et pour divers dosages en tensioactif. Les coupes observées aux différents temps se superposent pour les valeurs de Γ_i inférieures à $3.5 \text{ mg/g} \sim \Gamma_i^+$ (cf : chapitre 4 – § 4.2.1), à l'exception de quelques artefacts dus au photoblanchiment¹. La microstructure des suspensions est donc figée avant la saturation. Pour les dosages $\Gamma_i > \Gamma_i^+$, les particules ne sont au contraire plus immobiles et la microstructure évolue; les coupes observées aux différents temps ne sont plus superposables comme l'illustre la reconstruction à $\Gamma_i = 5.0 \text{ mg/g}$. Cette observation suggère que lorsque la saturation de l'adsorption du BRIJ20 sur les billes de silice est atteinte, les contacts entre ces particules ne sont plus adhésifs, ce qui permet une évolution des positions des billes de silice sous l'action du mouvement brownien.

Or, rappelons que l'observation de microstructures figées est la signature de l'existence des contacts adhésifs entre les particules comme l'ont établi Bonacci *et al.* [14, 15] pour les suspensions non-adjuvantées. La superposition des coupes tant que $\Gamma_i < \Gamma_i^+$ révèle donc ici que ces contacts continuent d'être formés avant la saturation. Cette observation confirme que l'élasticité et le seuil d'écoulement des suspensions adjuvantées sont dus à l'existence des contacts adhésifs dans leur microstructure. Le maintien de ces contacts explique également la conservation d'une dynamique de vieillissement sur une partie de la gamme d'adjuvantation. Enfin, la non-superposition des coupes quand $\Gamma_i > \Gamma_i^+$ confirme que le maintien des contacts adhésifs est empêché lorsque la saturation de l'adsorption du BRIJ20 sur les billes de silice est atteinte. Cette conclusion est cohérente avec le scénario de la

1. Ces artefacts se manifestent sur les images par la non-détection de particules quand le temps de repos augmente (ex : 5 min vs 20 min) en raison de la perte de contraste liée à l'exposition prolongée au laser.

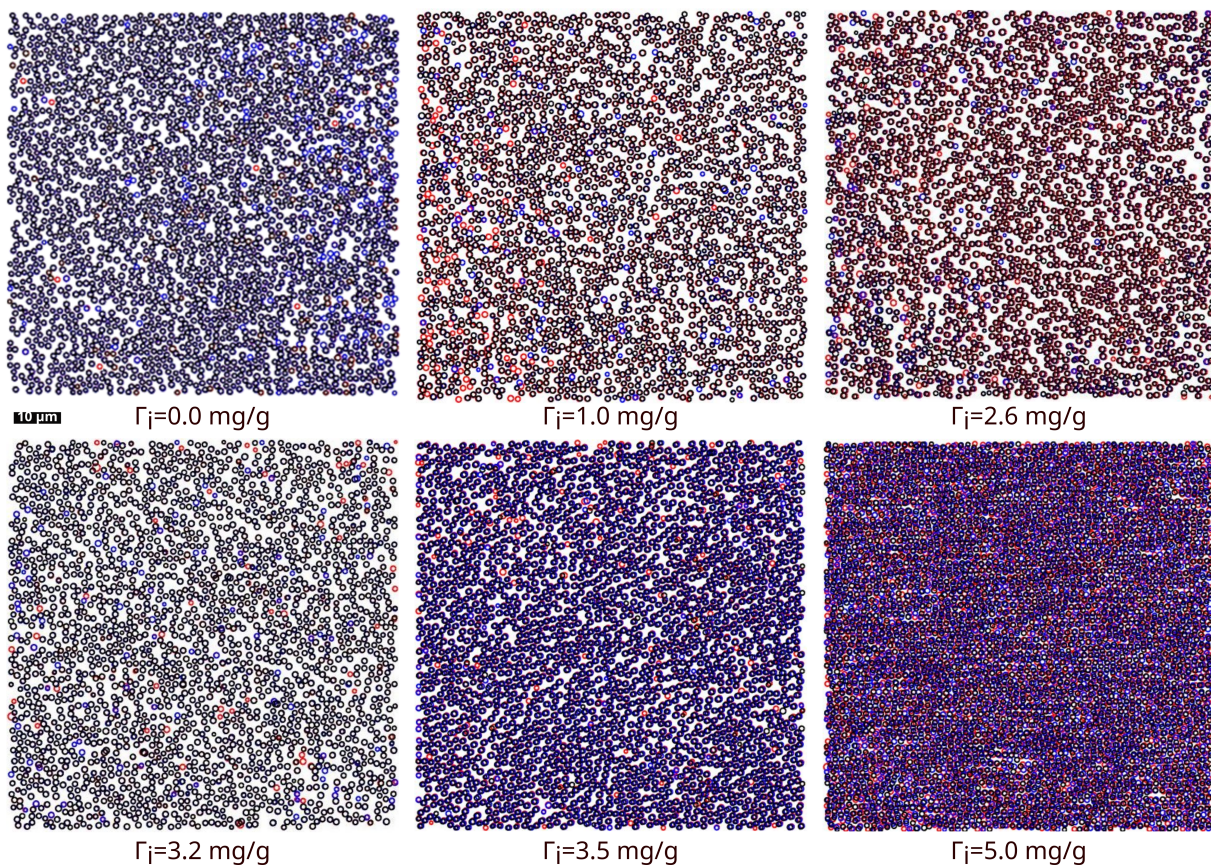


FIGURE 5.1 – Reconstruction à partir de l’algorithme de détection du centre des particules de clichés de microstructures le long de la gamme d’adjuvantation. Les images sont des superpositions de coupes de microscopie prises à trois temps de repos : ● 5 min, ● 10 min et ● 20 min ($\phi = 0.45$, $I = 0.15$ M, eau/glycérol : 60/40 % $_m$).

prédominance entre les billes de silice de forces stériques qui entraînent la chute des propriétés rhéologiques à l’échelle des suspensions (fluidification).

5.1.2 Changements structuraux induits par l’adjuvantation

Clichés bruts de microscopie confocale

Un autre fait marquant de l’observation de la microstructure des suspensions est que l’organisation dépend du dosage en tensioactif utilisé. En effet, la **Fig-5.2** montre que des structures différentes sont bien visibles sur les clichés bruts de microscopie en fonction du dosage I_i . On observe qualitativement que la microstructure présente une organisation :

- (1) homogène – isotrope en l’absence de tensioactif ($I_i = 0.0$ mg/g) ;
- (2) sous forme d’amas – filaments aux dosages intermédiaires ($I_i = 1.0, 2.6$ et 3.2 mg/g) ;
- (3) homogène – isotrope aux dosages proches et au-delà de la saturation ($I_i = 3.5$ et 5.0 mg/g).

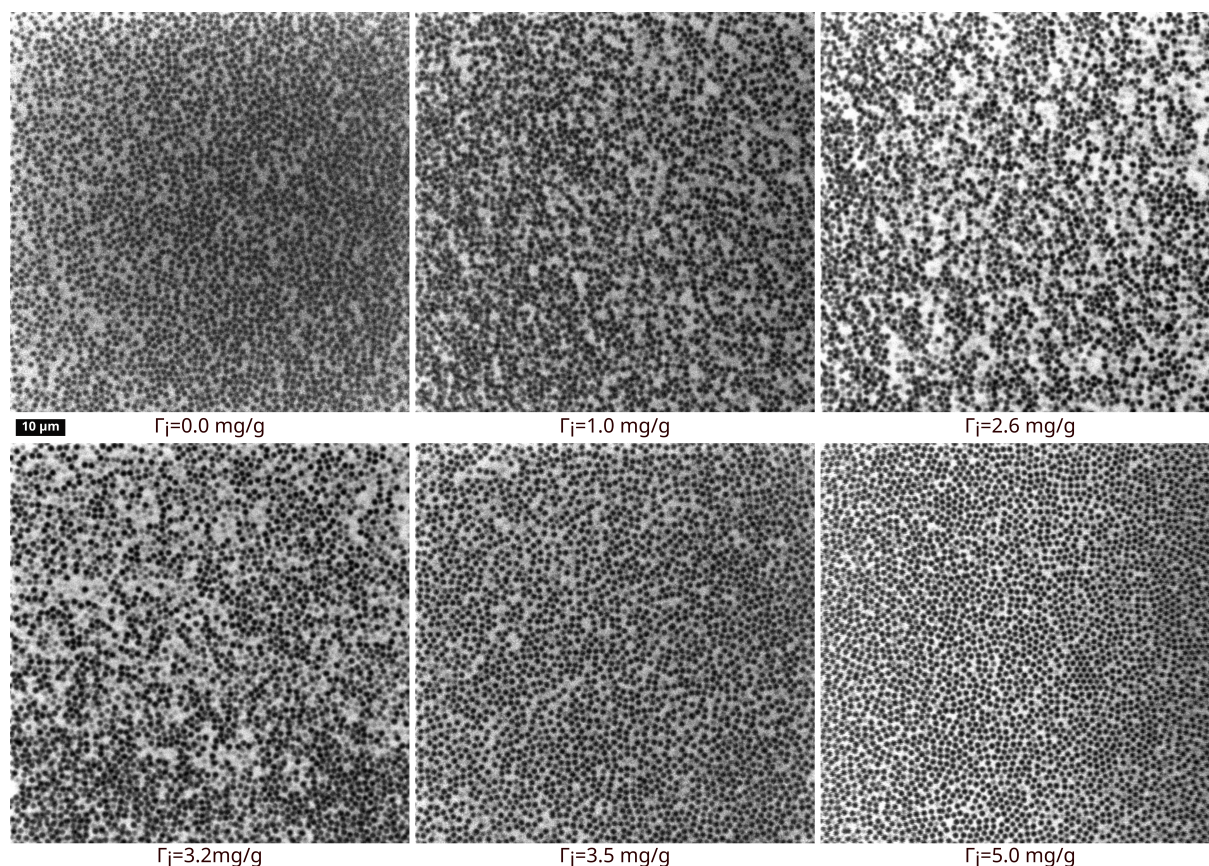


FIGURE 5.2 – Clichés bruts de microscopie confocale de suspensions après 10 minutes de temps de repos et pour différents dosage Γ_i le long de la gamme d’adjuvantation ($\phi = 0.45$, $I = 0.15$ M, eau/glycérol : 60/40 % $_m$).

Pour rappel, les coupes de microscopie prises à différents temps de repos se superposent jusqu’à $\Gamma_i = 3.5$ mg/g. Ainsi, les structures qui viennent d’être décrites concernent essentiellement des différences d’organisation de microstructures figées. Ces microstructures se forment lorsque les suspensions reviennent au repos après avoir subie une forte agitation, puis elles n’évoluent pas tant que les suspensions ne sont pas cisailées. Ce scénario n’est évidemment pas valable pour la suspension à $\Gamma_i = 5.0$ mg/g puisqu’à ce dosage les particules sont mobiles dans la microstructure au repos comme l’a montré précédemment la superposition des clichés reconstruits.

Fonction de corrélation de paires : $g(r)$

Une analyse quantitative de l’organisation de la microstructure passe par l’utilisation d’indicateurs structuraux tels que la fonction de corrélation de paires, notée $g(r)$. Cette fonction décrit la probabilité de trouver une particule à une distance r du centre d’une autre particule choisie aléatoirement [21, 137]. En 2D (coupe de microstructure), elle décrit donc l’organisation à partir de la densité de particules le long de cercles de coordination qui entourent une particule de référence comme l’illustre la **Fig-5.3a**.

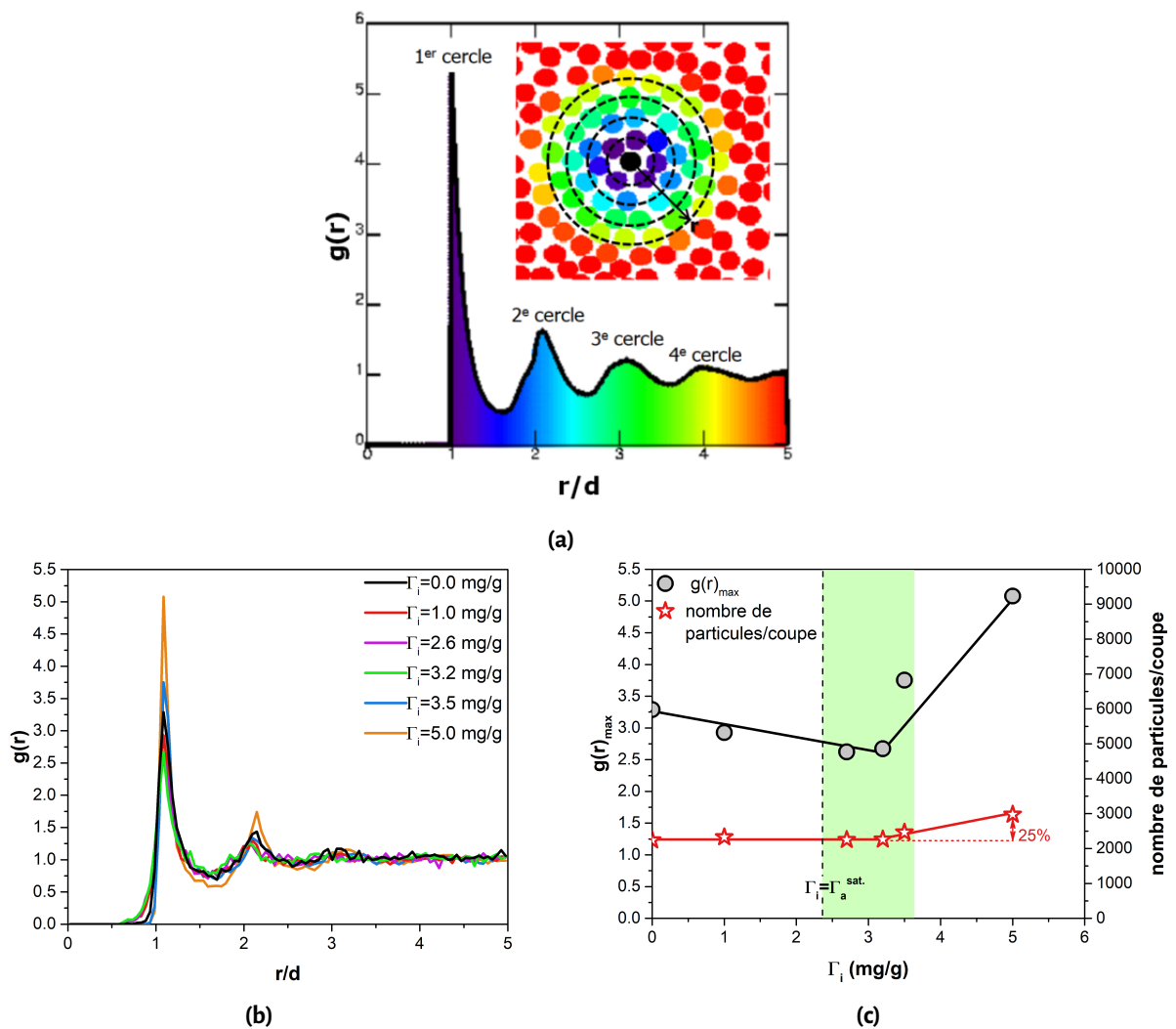


FIGURE 5.3 – (a) Présentation de principe d’une fonction $g(r)$ – 2D (figure adaptée de [137]). r/d est la distance au centre de la particule de référence normalisée par son diamètre. Ainsi, $r/d = 1$ correspond au 1^{er} cercle de coordination, $r/d = 2$ au 2^e cercle, etc. (b) Analyse $g(r)$ – 2D des clichés de microscopie. (c) Évolution du premier maximum $g(r)_{\max}$ reportée en fonction de Γ_i ($\phi = 0.45$, $I = 0.15$ M, eau/glycérol : 60/40 %_m, $t_{\text{repos}} = 10$ min).

Pour qualifier quantitativement l’organisation structurale des suspensions en fonction du dosage en BRIJ20 utilisé, nous déterminons la fonction $g(r)$ – 2D pour chaque cliché de la **Fig-5.2** en utilisant l’algorithme de Weeks *et al.* [137]. La **Fig-5.3b** présente le résultat de cette analyse. On remarque des fluctuations significatives de la fonction de corrélation, ce qui confirme notre observation qualitative des clichés de la **Fig-5.2**. On propose de comparer les différentes fonctions $g(r)$ à partir de leur premier maximum, noté $g(r)_{\max}$. Les valeurs de $g(r)_{\max}$ sont reportées sur la **Fig-5.3c** en fonction du dosage en BRIJ20. Ici encore, les variations sont significatives. Plus précisément, on observe une décroissance puis une croissance de $g(r)_{\max}$:

- (1) pour les valeurs de Γ_i inférieures à Γ_i^+ (extrémité droite de la zone verte), c'est-à-dire avant que la saturation de l'adsorption du BRIJ20 ne soit atteinte, ces variations interviennent sans changements significatifs du nombre de particules détectées sur chaque cliché. En effet, nous avons reporté ce nombre sur la **Fig-5.3c** qui ne varie pratiquement pas en fonction du dosage en tensioactif comme le montre les étoiles rouges (variations inférieures à 10 %). Les structures observées sont donc homogènes en termes de nombre de particules. Les variations de $g(r)_{\max}$, et par conséquent de $g(r)$, ne sont ainsi pas l'effet d'artefacts de microscopie ou de détection de l'algorithme de traitement d'images. Ces variations sont alors la preuve que les microstructures formées au repos dépendent de la quantité ajoutée de BRIJ20 dans les suspensions.
- (2) pour les valeurs de Γ_i au-delà la saturation ($\Gamma_i > \Gamma_i^+$), l'interprétation est plus complexe en raison du caractère non-figé de la microstructure. La croissance de 25 % du nombre de particules observées sur la coupe pour le dosage à $\Gamma_i = 5.0$ mg/g peut s'expliquer par une sédimentation des particules vers le fond des cellules où est réalisée l'observation. En effet, comme les billes de silice ne sont plus adhésives à ce dosage, elles peuvent se déplacer vers le bas de l'échantillon lors de leurs mouvements browniens puisqu'elles sont plus denses que le fluide suspensé². Il est alors délicat d'attribuer la valeur de $g(r)_{\max} \sim 5.1$ à une modification de la microstructure à fraction volumique fixée puisqu'elle peut être une conséquence de la densification de la coupe observée. La seule conclusion valable concernant la suspension non-adhésive est donc que les billes de silice y sont mobiles et que les phénomènes s'y déroulant à l'échelle microscopique sont très différents de ceux à l'oeuvre dans les suspensions adhésives.

En conclusion, bien que l'interprétation de la fonction de corrélation soit complexe sur toute la gamme d'adjuvantation, la variation de $g(r)_{\max}$ quand $\Gamma_i < \Gamma_i^+$ confirme quantitativement la dépendance de l'organisation des microstructures figées au dosage en tensioactif. Par conséquent, les différentes structures observées sur les clichés bruts de microscopie sont bien la signature d'une variation de la microstructure provoquée par la croissance de Γ_i . Il est probable que cette variation explique le comportement non-monotone du module élastique et du seuil d'écoulement en fonction de la quantité de BRIJ20 ajouté dans les suspensions. Nous reviendrons sur cette hypothèse dans la suite du manuscrit.

2. La force d'agitation brownienne sur les particules s'exprime $F_B = \frac{k_B T}{d}$. La force de gravité s'exprime quant-à-elle $F_g = \Delta\rho \frac{4}{3} \pi d^3 g$. Pour les billes de silice de diamètre $d = 1.0$ μm et présentant une différence de masse volumique par rapport au fluide suspensé $\Delta\rho = 1000$ kg/m^3 , une estimation de ces forces à température ambiante est $F_B = 4 \times 10^{-15}$ N et $F_g = 4 \times 10^{-14}$ N. $F_B < F_g$, l'agitation brownienne ne permet donc pas de maintenir les particules en suspension qui sont soumises à la gravité et sédimentent.

5.2 Test de flexion 3-points

L'observation de la microstructure a révélé l'existence de contacts adhésifs entre les billes de silice commerciales dans les suspensions étudiées dans ce travail. Pour rappel (cf : chapitre 2 – § 2.3), le test de flexion 3-points conçu par Pantina *et al.* [92, 93] avec les billes de PMMA permet de mesurer la résistance au roulement de ce type de contacts ; l'adaptation de ce test par Bonacci *et al.* [14, 15] donne également accès à la mesure du vieillissement des contacts entre les billes de silice Stöber. Les essais de flexion réalisés par ces différents auteurs ont eu lieu sur le dispositif de pinces optiques développé par E. Furst à l'Université du Delaware (U.S.A). Une description détaillée de ce dispositif est disponible dans la thèse de F. Bonacci [17]. Nous présentons ici la version du test de flexion utilisant le dispositif de pinces optiques Bruker JPK Nanotraker 2 (cf : chapitre 3 – § 3.5.2) acquis par le Laboratoire Navier lors de ce travail de thèse et permettant de caractériser les contacts des billes de silice commerciales.

5.2.1 Formation d'une poutre de particules

La **Fig-5.4** présente la procédure utilisée pour construire les poutres de particules sollicitées pendant le test de flexion 3-points. Cette procédure est réalisée dans la cellule à double piscine qui permet, pour rappel, de s'affranchir en présence de CaCl_2 de l'adhésion des billes de silice aux lamelles de microscopie (cf : chapitre 3 – § 3.5.2). Elle fait intervenir une succession de 3 étapes :

- (1) la première étape [**Fig-5.4a**] consiste à collecter $N = 11$ particules. Pour cela, 11 pièges optiques sont créés dans la piscine [A] : 1 piège non-démultiplié (croix bleu) et 10 pièges démultipliés (croix rouges). Le piège non-démultiplié est d'abord utilisé comme "grappin" pour attraper des particules et garnir les pièges démultipliés. Puis, il est à son tour aligné aux autres pièges avec une particule capturée. On précise que cette opération de collecte est réalisée au fond de la piscine [A] où sont localisées les particules qui sédimentent. Une fois les 11 particules piégées, la platine du microscope est remontée de $50 \mu\text{m}$ en z pour s'éloigner du fond de la piscine [A] ;
- (2) la deuxième étape [**Fig-5.4b**] consiste à traverser le canal en déplaçant la platine du microscope en x et y pour amener les particules piégées dans la piscine [B] ;
- (3) la troisième étape [**Fig-5.4c**] consiste à réduire la distance entre les pièges dans la piscine [B]. L'origine du temps pour mesurer le vieillissement, qui correspond à la mise en contact des particules, est prise quand la distance de $1.03 \mu\text{m}$ entre les pièges est atteinte³. La formation des contacts adhésifs (en raison de la présence de CaCl_2 dans la piscine [B]) permet de maintenir la poutre avec uniquement 3 pièges optiques : 2 pièges démultipliés aux extrémités de la poutre et 1 piège non-démultiplié en son centre qui permettra d'appliquer le chargement. La poutre ainsi formée reste stable jusqu'à sa sollicitation pendant l'essai de flexion.

3. Critère identifié par essais/erreurs en réduisant la distance inter-pièges jusqu'à former des poutres stables.

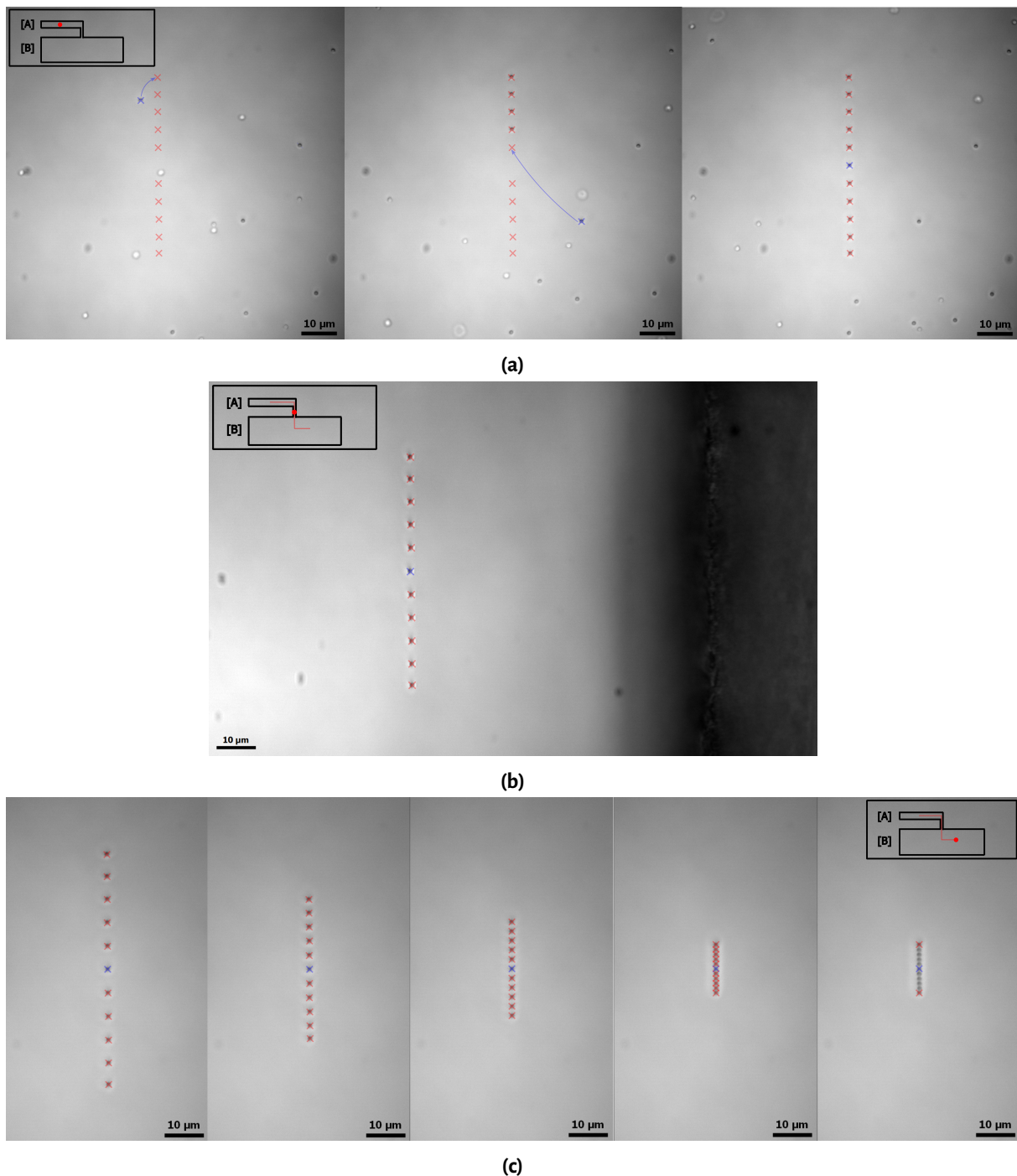


FIGURE 5.4 – Formation d'une poutre de billes de silice. Les croix rouges matérialisent les pièges démultipliés et la croix bleu celui non-démultiplié. Les schémas en insert indiquent la position dans la cellule à double piscine. (a) Collecte des particules au fond de la piscine [A]. Les particules dispersées dans l'eau distillée y sont mobiles (mouvement brownien) quand elles ne sont pas piégées comme le montre les variations de position et de contraste entre les différents clichés. (b) Traversée du canal dont une bordure est visible sur la droite de l'image. (c) Mise en contact des particules dans la piscine [B] contenant l'électrolyte de CaCl_2 ($I = 0.15 \text{ M}$).

La réussite de la formation d'une poutre dépend de trois critères : (i) chaque piège doit contenir uniquement une particule, (ii) les particules piégées ne doivent pas présenter de défauts (impureté/bactérie collée sur les particules), (iii) le système optique doit être réglé de telle sorte que les pièges disposent tous de la même raideur. Lorsque ces critères ne sont pas respectés, la poutre formée n'est pas droite ou ne reste pas stable (rupture lors du passage de 11 à 3 pièges).

Lors de la collecte et du transfert entre les piscines, la présence de plus d'une particule par piège (i) ou de défauts (ii) est détectable visuellement. Cela se traduit par des différences de contraste/de forme entre les particules et les objets multiples (amas de particules, particule + impureté/bactérie).

Les pièges de même raideur (iii) s'obtiennent en réglant la répartition de puissance du laser (power balance) et son temps de passage par position de piégeage démultipliée (dwell time). Le **Tab-5.1** présente les réglages utilisés lors des différentes étapes de la formation de la poutre.

TABEAU 5.1 – Réglages de la répartition de puissance du laser et de son temps de passage par position de piégeage démultipliée lors des étapes de la formation de la poutre.

étape	nombre de pièges	répartition de puissance (power balance)	temps de passage (dwell time)
collecte des particules	11	5/95	50 μ s
traversée du canal	11	5/95	50 μ s
réduction de la distance inter-pièges	11	5/95	50 μ s
mise en contact des particules	3	28/72	50 μ s

NB : Une répartition de puissance de 5/95 signifie que 5 % de la puissance nominale du laser est sur le piège non-démultiplié (croix bleu) et 95 % sur ceux démultipliés (croix rouges).

5.2.2 Chargement de la poutre

La **Fig-5.5** présente le déroulement typique d'un test de flexion 3-points qui se décompose en trois étapes :

- (1) la poutre formée est maintenue au repos (pièges optiques alignés) pour laisser les contacts vieillir pendant un temps t . Nous avons fait varier ce temps de repos essentiellement entre 30 s et 1200 s pour caractériser les contacts sur les mêmes échelles de vieillissement que celles considérées lors des mesures rhéométriques ($t \in [0; 20]$ min);
- (2) la poutre est mise sous chargement (après le temps repos) par une translation du piège central dans la direction x tout en maintenant fixes les pièges démultipliés. La vitesse de déplacement du piège central est réglée à une valeur suffisamment faible, *i.e.*, $v = 40$ nm/s, pour éviter les effets hydrodynamiques [14, 15]. Il a été vérifié que cette vitesse n'a pas d'incidence sur les résultats obtenus (cf : annexe–A.6). Suite au chargement, la poutre fléchit avec une courbure qui suit le modèle d'Euler-Bernoulli [14, 93]. De plus, sa déformation est élastique puisqu'une suppression du chargement (*i.e.*, retour du piège central à sa position initiale) ramène la poutre

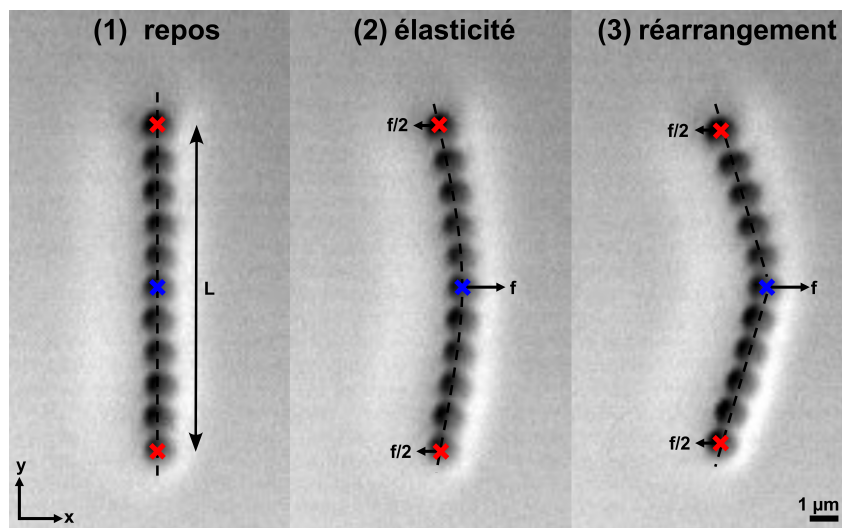


FIGURE 5.5 – Déroulement d'un test de flexion 3-points d'une poutre composée de $N = 11$ billes de silice ($I = 0.15 \text{ M}$). Le chargement, qui se traduit par le développement d'une force de flexion notée f , est appliqué par le déplacement du piège central non-démultiplié (X). Les pièges démultipliés (X) aux extrémités de la poutre sont fixes et distant d'une longueur $L = 2r_p(N - 1)$ où $r_p = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ est le rayon des particules.

dans configuration au repos (cf : annexe–A.6). Ce comportement élastique en flexion est dû au caractère adhésif des contacts qui présentent une résistance au roulement;

- (3) lorsque le chargement excède un niveau critique la poutre se réarrange en adoptant une forme triangulaire. Cette déformation particulière provient de l'apparition d'un roulement entre les contacts au niveau de la particule centrale, *i.e.*, là où les couples de roulement sont les plus élevés. Elle est irréversible puisqu'une suppression du chargement ne permet plus de ramener la poutre dans sa configuration initiale.

Dans ce travail, on précise que le nombre de particules qui composent la poutre est resté fixé à $N = 11$ pour limiter les variables expérimentales. Néanmoins, de précédents résultats ont montré que le passage de $N = 11$ à $N = 13$ ne modifie pas le comportement de la poutre [14, 17]. De plus, le chargement est appliqué jusqu'à l'apparition systématique du réarrangement pour cumuler des statistiques à la fois sur l'élasticité et la "rupture". Ainsi, chaque poutre est sollicitée une seule fois jusqu'à son point de déformation irréversible. On souligne que seul les réarrangements au niveau de la particule centrale sont considérés significatifs. En effet, ceux intervenant à un autre endroit signalent la présence d'un défaut sur la poutre⁴ qui n'est alors pas retenue pour le traitement de données. Enfin, le chargement de 4 à 5 poutres est en moyenne nécessaire pour obtenir des données représentatives de chaque condition expérimentale (*i.e.*, temps de repos, dosage en tensioactif).

4. Un défaut est créé par une irrégularité de taille/de forme d'une bille par rapport aux autres ou par une impureté/bactérie collée sur la poutre.

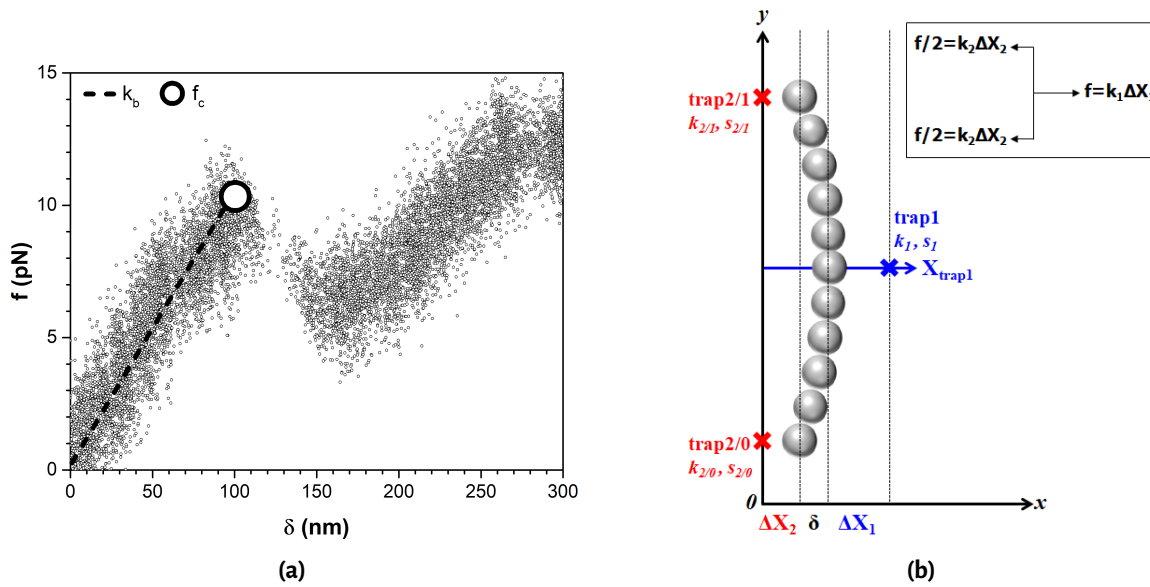


FIGURE 5.6 – (a) Courbe de chargement d’une poutre en flexion 3-points ($I = 0.15 \text{ M}$, $t = 600 \text{ s}$). (b) Schéma de principe illustrant l’écart ΔX_1 entre la particule centrale et le piège non-démultiplié, noté trap1, qui apparaît lors du chargement de la poutre (resp., ΔX_2 entre les particules aux extrémités et les pièges démultipliés, notés trap2/0 et trap2/1). ΔX_1 et ΔX_2 sont amplifiés sur ce schéma de principe pour faciliter la lecture de la figure. La flèche bleue matérialise la course du piège central depuis sa position initiale. k_i et s_i désignent respectivement la raideur et la sensibilité.

La **Fig-5.6** présente de manière plus détaillée le comportement de la poutre en flexion. La courbe de chargement tracée sur la **Fig-5.6a**, qui est la relation entre la force appliquée f et la déflexion de la poutre δ , croît linéairement avec une pente $k_b = f/\delta$ matérialisée par la droite en pointillés. Un décrochage est ensuite observé à une force critique f_c matérialisée par le cercle noir. La pente k_b correspond à la raideur de la poutre dans son domaine de comportement élastique. Le décrochage à la force critique f_c correspond à l’apparition du réarrangement quand le moment au contact entre la bille centrale et une de ses voisines excède la résistance au roulement. La courbe $f - \delta$ (**Fig-5.6a**) est tracée en relevant les écarts ΔX_1 et ΔX_2 matérialisés sur la **Fig-5.6b**. Ils correspondent aux distances entre le centre des particules piégées et les pièges utilisés pour appliquer le chargement. Les positions des centres des particules sont mesurées à l’aide du détecteur 4-quadrants (cf : annexe–A.6). Les positions des pièges (X_{trap}) sont connues car imposées par le dispositif de pinces optiques. Les écarts ΔX_1 et ΔX_2 , ainsi que les forces appliquées (f sur la particule centrale ou $f/2$ sur les particules aux extrémités), sont ensuite calculés en utilisant les valeurs de la sensibilité du 4-quadrants et de la raideur des pièges optiques détaillées dans le **Tab-5.2**. Dans ces conditions, l’équilibre mécanique conduit à l’expression de la force de flexion qui suit la relation :

$$f = k_1 \Delta X_1 = 2k_2 \Delta X_2, \quad (5.1)$$

où k_1, k_2 sont les raideurs des pièges utilisés pour appliquer le chargement (cf : **Tab-5.2**) et $\Delta X_1, \Delta X_2$ sont les écarts particules/pièges décrits précédemment. Par ailleurs, la déflexion δ est connue à tout instant et est calculée via la relation :

$$\delta = X_{\text{trap1}} - \Delta X_1 - \Delta X_2, \quad (5.2)$$

où X_{trap1} est la position du piège central qui correspond à la consigne du chargement réalisé en déplacement imposé (la position des pièges aux extrémités est fixée à l'origine du référentiel $x = 0$). Enfin, on note que les **eqs-5.1-5.2** sont valables tant que la poutre reste symétrique par rapport à un axe parallèle à la direction Ox qui passe par la particule centrale⁵; tant que les déformations de flexion restent faibles ($\delta/L \ll 1$). Les forces appliquées sur les particules piégées sont ainsi parallèles à la direction Ox et la poutre n'est pas soumise à des efforts de traction ou de compression. Dans nos expériences, ces conditions sont vérifiées dans le régime de déformation élastique des poutres, *i.e.*, jusqu'à l'apparition du réarrangement.

TABLEAU 5.2 – Sensibilité du détecteur 4-quadrants et raideur de chaque piège lors du test de flexion. Les valeurs sont les moyennes de 30 calibrations réalisées dans les conditions d'essais (power balance = 28/72; dwell time = 50 μ s).

paramètre calibré	piège central trap1 non-démultiplié	pièges aux extrémités trap2/0 et trap2/1 démultipliés
sensibilité (mV/nm)	$s_1 = 19.8 \pm 0.9$	$s_2 = s_{2/0} = s_{2/1} = 14.4 \pm 0.2$
raideur (pN/nm)	$k_1 = 0.16 \pm 0.01$	$k_2 = k_{2/0} = k_{2/1} = 0.15 \pm 0.01$

5.2.3 Résistance au roulement des contacts : k_r et M_c

La pente k_b et la force critique f_c mesurées sur la courbe de chargement sont des propriétés globales qui caractérisent le comportement en flexion de la poutre (resp., son élasticité et sa "rupture"). Les propriétés des contacts qui résistent au roulement peuvent être calculées à partir de k_b et f_c en utilisant les relations détaillées dans le **Tab-5.3**. En effet, ces relations permettent d'extraire des propriétés globales de la poutre la rigidité de roulement k_r et la limite d'élasticité en moment M_c des contacts en tenant compte du nombre et du rayon des particules impliquées dans l'essai. On note que :

- (1) la rigidité k_0 , de même dimension que la rigidité de flexion de la poutre $k_b = f/\delta$, correspond à une rigidité de contact qui ne possède pas de sens physique bien défini;
- (2) la rigidité de roulement k_r est calculée quant-à-elle en modélisant le contact entre particules par un ressort spirale de loi $M = k_r \theta$ comme l'illustre la **Fig-5.7**. Le facteur 96 dans l'expression

5. Cet axe de symétrie est équivalent à la flèche bleue sur la **Fig-5.6b** qui matérialise la course du piège central (consigne de chargement).

de k_r reportée dans le **Tab-5.3** correspond à la limite de cette relation quand le nombre N de particules qui composent la poutre tend vers l'infini. On peut toutefois montrer que cette limite est quasiment exacte pour $N = 11$ particules [17];

- (3) le moment critique M_c , ou limite d'élasticité en roulement du contact, désigne la valeur maximale du moment qui peut être transmis entre deux particules dans le régime élastique. Lorsque cette valeur est atteinte, le contact se réarrange sans qu'il soit possible de bien définir la nature de ce phénomène : rupture du contact suivie d'une reprise de d'adhésion, rupture ductile ou fragile, endommagement ... (voir schéma en insert sur la **Fig-5.7**). La seule certitude est que lorsque ce moment critique est atteint dans un des deux contacts de la particule centrale, la poutre change de forme brutalement en passant d'une morphologie polynomiale à triangulaire (cf : **Fig-5.5**).

Dans la suite du manuscrit, nous utiliserons k_r et M_c pour caractériser le comportement (résistance au roulement) des contacts : le premier indicateur décrit leur élasticité et le second la limite de leur domaine d'élasticité où intervient le réarrangement ("rupture").

TABLEAU 5.3 – Indicateurs caractérisant la rigidité de roulement et la limite d'élasticité des contacts extraites des propriétés globales de la poutre mesurées pendant l'essai de flexion 3-points avec N particules de rayon r_p .

comportement	propriété	unité	références
élastique	$k_0 = k_b \times \left(\frac{L}{r_p}\right)^3 = k_b \times 8(N-1)^3$	N/m	[14, 17, 138]
	$k_r = k_0 \times \frac{r_p^2}{96}$	N.m	[15, 17, 138]
réarrangement	$M_c = f_c \times \frac{r_p(N-2)}{2}$	N.m	[15, 17]

NB : $L = 2r_p(N-1)$ est la longueur de la poutre (prise entre les centres des particules à ses extrémités), soit la distance entre les 2 pièges démultipliés.

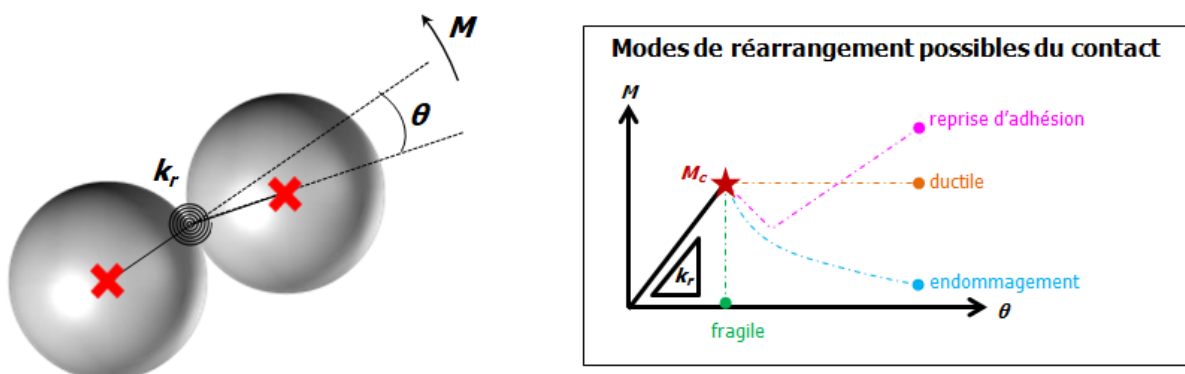


FIGURE 5.7 – Modélisation du contact entre particules par un ressort spirale. Le schéma en insert de la figure illustre les modes de réarrangement possibles du contact à la sortie du domaine d'élasticité (voir texte).

5.3 Contacts non-adjuvantés

Avant de s'intéresser à l'impact du BRIJ20 sur les contacts, nous présentons ici leur comportement sans adjuvant qui servira de référence dans la suite du manuscrit. De plus, nous comparons les données collectées avec les billes de silice commerciales aux résultats de Bonacci *et al.* [14, 15] obtenus avec les particules de Silice Stöber pour vérifier si les comportements sont similaires ou au moins comparables.

5.3.1 Vieillessement

La **Fig-5.8** présente quelques exemples de courbes de chargement collectées après différents temps de repos. Les augmentations de la pente (k_b : droites en pointillés) et de la force critique provoquant le réarrangement (f_c : cercles) montrent que la résistance à la flexion des poutres est d'autant plus élevée que la période de repos qui précède leur sollicitation est longue.

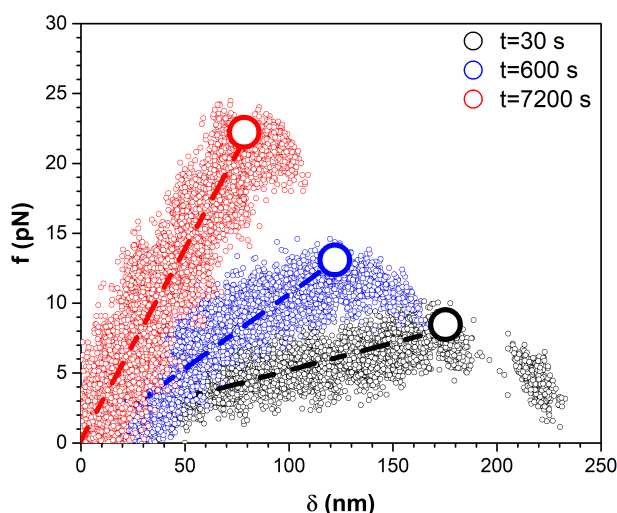


FIGURE 5.8 – Courbes de chargement de poutres sollicitées en flexion 3-points après différents temps de repos ($I = 0.15 \text{ M}$).

L'augmentation des propriétés mécaniques de la poutre pendant la période de repos est due au vieillissement des contacts entre particules comme le montre la **Fig-5.9**. En effet, k_r croît d'un facteur ~ 4.0 [**Fig-5.9a**] et M_c d'un facteur ~ 2.4 [**Fig-5.9b**] sur l'intervalle de temps $t \in [30; 1200]$ s. On précise que la caractérisation du vieillissement à des temps inférieurs à 30 s n'est pas possible avec le dispositif utilisé en raison de la durée nécessaire pour ajuster la puissance des pièges optiques entre l'assemblage de la poutre et sa mise en flexion. Des artefacts expérimentaux⁶ compliquent également l'obtention de mesures de bonne qualité pour des temps de repos supérieurs à 1200 s. L'intervalle $t \in [30; 1200]$ s reste toutefois représentatif des échelles de temps étudiées lors des expériences macroscopiques de rhéométrie (cf : chapitre 4). Enfin, l'observation d'une dynamique de

6. Perturbation de l'essai par des bactéries/impuretés, par l'évaporation de l'eau des objectifs à immersion.

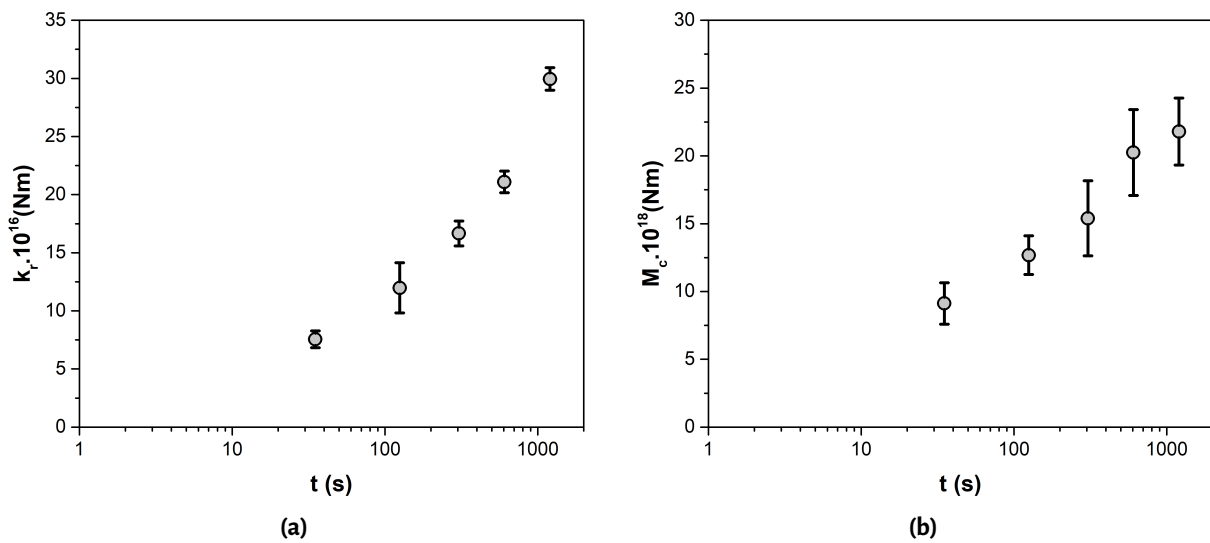


FIGURE 5.9 – Évolution des propriétés mécaniques de résistance au roulement des contacts en fonction du temps de repos ($I = 0.15 M$).

vieillessement sur la **Fig-5.9** confirme les résultats obtenus par Bonacci *et al.* [14, 15]. Pour rappel (cf : chapitre 2 – § 2.3), les auteurs avaient observé une augmentation des propriétés mécaniques de résistance au roulement des contacts en fonction du temps de repos avec des poutres composées de billes de silice Stöber. La confirmation est ici d'autant plus intéressante qu'elle est obtenue avec d'autres particules (billes commerciales de silice) et sur un dispositif de pinces optiques différent.

Pour aller plus loin dans la comparaison aux résultats de Bonacci *et al.* [14, 15], nous nous intéressons maintenant à la relation $M_c - k_r$, *i.e.*, au lien entre la "rupture" et l'élasticité des contacts. Bonacci *et al.* ont montré que la rigidité de roulement k_r et le moment critique M_c sont reliés par l'équation [15] :

$$M_c = g k_r^\alpha, \quad (5.3)$$

où l'exposant vaut $\alpha = 1/2$. Cette valeur est interprétée comme une caractéristique des contacts silice – silice. g est une constante qui dépend a priori de la taille des particules [15]. Cette relation est testée à la **Fig-5.10** où sont tracées en échelles log – log les données de contact collectées avec les billes commerciales de silice. Sur cette figure sont également reportées les données collectées par Bonacci *et al.* [15] avec les billes de silice Stöber. L'accord satisfaisant de la régression linéaire de pente forcée $\alpha = 1/2$ aux points expérimentaux des billes commerciales (fit 1) est conforme aux résultats de Bonacci *et al.* [15] avec les billes Stöber (fit 2) [**Fig-5.10a**]. Cette observation confirme l'existence d'un exposant α caractéristique des contacts silice – silice. Les points expérimentaux des billes commerciales et Stöber apparaissent également confondus. Ils conduisent à une estimation du préfacteur $g \sim 3.7 \times 10^{-10} \text{ N}^{1/2} \text{ m}^{1/2}$ [**Fig-5.10b**] comme le montre la valeur reportée dans le

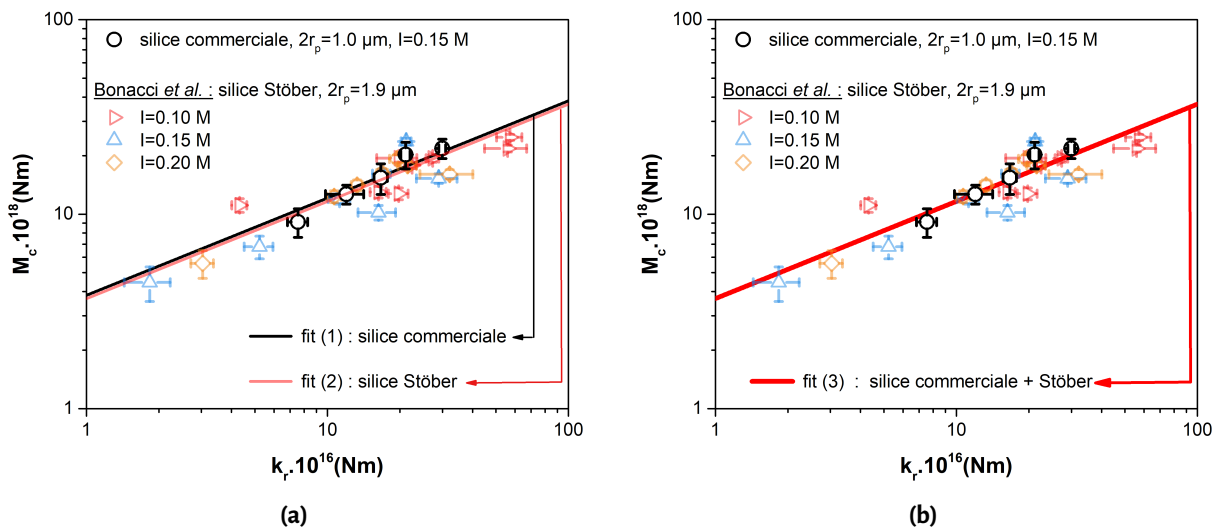


FIGURE 5.10 – Comparaison des données de résistance au roulement des contacts des billes de silice commerciale par rapport à celles de Bonacci *et al.* [14, 15] collectées sur les billes de silice Stöber. Les droites continues sont des régressions linéaires dont la pente est contrainte à $\alpha = 1/2$ pour extraire le préfacteur g de l'eq-5.3 à partir : (a) des données collectées uniquement sur les billes de silice commerciale ou Stöber, (b) des données collectées sur les deux lots. Les constantes g extraites de ces différentes régressions sont reportées dans le **Tab-5.4**.

Tab-5.4. Néanmoins, il est étonnant que ces jeux de données se superposent puisqu'on aurait attendu qu'ils soient distincts par un décalage d'ordonnée à l'origine en raison de la dépendance supposée de g à la taille des particules qui est différente entre les deux lots ($2r_p = 1.0 \mu\text{m}$ vs. $2r_p = 1.9 \mu\text{m}$). Ici, l'écart entre les données collectées avec les billes commerciales et Stöber n'est que de $\sim 4\%$ ⁷, ce qui n'est pas suffisant pour être un décalage significatif. Les hypothèses permettant d'expliquer cette superposition des données peuvent être les suivantes : (i) la variation de la taille des particules de moins d'un facteur 2 n'est pas suffisante pour avoir un impact significatif sur le préfacteur g de l'eq-5.3 [au premier ordre], (ii) l'effet de la variation de taille peut être compensé par le fait que les billes commerciales et Stöber ne proviennent pas du même lot ou n'ont pas été fabriquées de la même façon [au deuxième ordre]⁸. La validation de ces hypothèses passe par la réalisation d'essais en faisant varier la taille des particules (d'un facteur de plusieurs diamètres par rapport à une taille de référence) et en utilisant des billes d'une même origine (méthode de fabrication identique). L'étude approfondie de l'effet de la taille sur les propriétés des contacts sort du cadre défini au départ de ce travail de thèse. Il serait évidemment intéressant de réaliser cette étude pour améliorer la compréhension du comportement des contacts adhésifs.

7. Écart calculé à partir des valeurs $g(\text{fit } 1)$ et $g(\text{fit } 2)$ reportées dans le **Tab-5.4**.

8. Cette hypothèse est proposée car g est fonction de la taille mais aussi du module d'Young E , du coefficient de Poisson ν et de la variation d'énergie d'adhésion ΔW [15] des particules. Pour rappel, ces propriétés sont susceptibles de dépendre de la méthode utilisée pour fabriquer les particules [128].

TABLEAU 5.4 – Comparaison des préfacteurs g de l'**eq-5.3** extraits des régressions linéaires de la **Fig-5.10**.

régression linéaire	α	g $N^{1/2} m^{1/2}$	R^2 coefficient de corrélation
fit (1) silice commerciale	1/2	3.67×10^{-10}	0.93
fit (2) silice Stöber	1/2	3.83×10^{-10}	0.81
fit (3) silice commerciale + Stöber	1/2	3.68×10^{-10}	0.83

En résumé, l'observation dans ce travail d'une dynamique de vieillissement à l'échelle des contacts et l'exposant $\alpha = 1/2$ sont conformes aux résultats obtenus par Bonacci *et al.* [14, 15, 17] avec les billes de silice Stöber. Cette conclusion permet de valider le test de flexion 3-points mis en place sur le dispositif de pinces optiques Bruker JPK Nanotraker 2. Elle met également en évidence que les propriétés mécaniques des contacts (k_r et M_c) mesurées sur les billes de silice commerciale permettent d'utiliser ces particules pour étudier l'impact de l'adjuvantation sur les contacts silice – silice.

5.3.2 Relations micro – macro

Sachant désormais que : (i) la résistance au roulement entre les billes de silice augmente avec le temps de contact, (ii) la microstructure non-adjuvantée est figée au repos, il devient évident que la thixotropie des suspensions étudiées dans ce travail est due au vieillissement des contacts adhésifs. Pour relier les données de rhéométrie collectées à l'échelle macroscopique (G' et τ_c) aux propriétés des contacts (k_r et M_c) mesurées via le test de flexion 3-points, Bonacci *et al.* [14, 15] ont proposé des relations micro – macro linéaires entre contacts – microstructure – rhéologie. Ces relations sont détaillées ci-dessous :

$$G'(r_p, \phi, t) = \frac{S(\phi)}{r_p^3} \times k_r(r_p, t), \quad (5.4)$$

$$\tau_c(r_p, \phi, t) = \frac{Q(\phi)}{r_p^3} \times M_c(r_p, t). \quad (5.5)$$

Plus précisément, l'**eq-5.4** relie l'élasticité des suspensions à la rigidité de roulement des contacts. Par analogie, l'**eq-5.5** relie le seuil d'écoulement à la limite d'élasticité de roulement des contacts. Ces relations reliant les propriétés mécaniques des contacts aux caractéristiques macroscopiques des suspensions font intervenir deux préfacteurs $S(\phi)$ et $Q(\phi)$ qui sont des paramètres structuraux. Ces préfacteurs sont indépendants de la taille des particules et du temps de repos. Ils caractérisent la

microstructure figée des particules suspendues dans l'électrolyte de chlorure de calcium [14, 15]. $S(\phi)$ et $Q(\phi)$ sont des préfacteurs distincts car les phénomènes physiques étudiés (élasticité linéaire et rupture fragile du réseau formé par les particules) ne reposent pas sur la même origine mécanique et se traduisent donc par des relations de localisation différentes. Enfin, le choix d'une dépendance en $1/r_p^3$ des seconds membres des **eqs-5.4-5.5** découle d'un simple raisonnement d'analyse dimensionnelle.

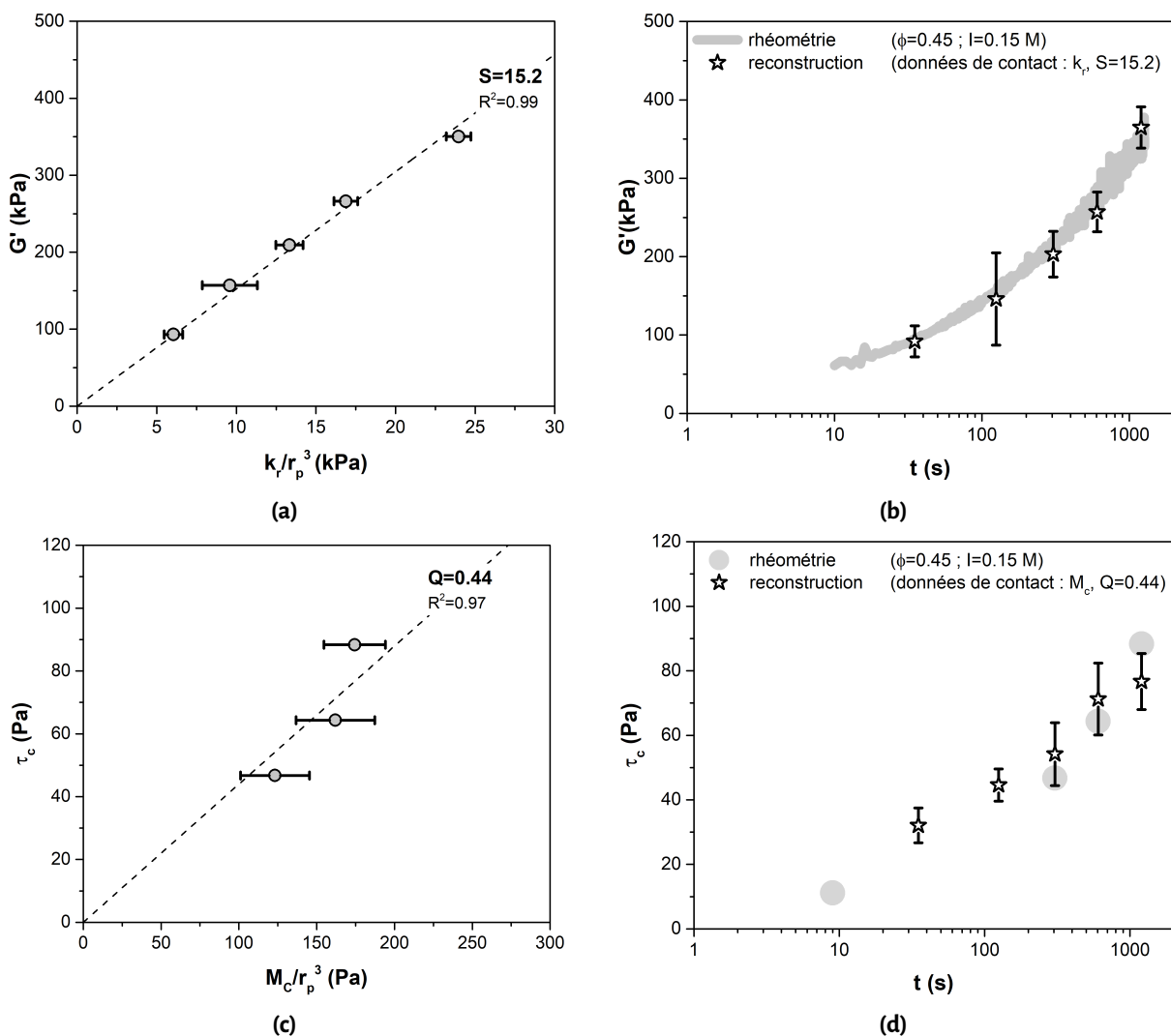


FIGURE 5.11 – (a) Identification du paramètre $S(\phi)$ en traçant le module élastique (rhéométrie : $\phi = 0.45$, $I = 0.15$ M) en fonction de la rigidité de roulement des contacts (test de flexion 3-points : $r_p = 0.5$ μm , $I = 0.15$ M) aux temps de repos : 30, 120, 300, 600 et 1200 s. (b) Reconstruction de $G'(t)$ (rhéométrie) à partir des données extraites des essais de pinces optiques ($k_r(t)$ et S) via l'**eq-5.4**. (c)-(d) Même procédure pour identifier le paramètre $Q(\phi)$ (temps de repos : 300, 600 et 1200 s) et reconstruite à partir des données de moment critique M_c le seuil d'écoulement $\tau_c(t)$ via l'**eq-5.5**.

Nous testons ces relations micro – macro sur la **Fig-5.11** avec les données non-adjuvantées de rhéométrie et de contact collectées jusqu'à présent. L'alignement des points sur les tracés G' vs. k_r/r_p^3 [**Fig-5.11a**] et τ_c vs. M_c/r_p^3 [**Fig-5.11c**] confirme la pertinence de ces relations pour les suspensions de billes de silice commerciale étudiées dans ce travail. Ces tracés permettent également d'extraire les paramètres $S(\phi)$ et $Q(\phi)$ via des régressions linéaires passant par l'origine qui sont matérialisées sur les graphiques par les droites en pointillées. Les valeurs de ces paramètres peuvent être utilisées pour reconstruire les croissances temporelles au repos du module élastique [**Fig-5.11b**] et du seuil d'écoulement [**Fig-5.11d**] de la suspension issue de la formulation de référence (mesurées par rhéométrie) à partir des données de contact (mesurées via le test de flexion 3-points). Cette reconstruction termine la démonstration de la pertinence des relations micro – macro ($G' - k_r, \tau_c - M_c$) vis-à-vis des suspensions non-adjuvantées étudiées dans ce travail. Le scénario de la rhéologie basée sur le vieillissement des contacts adhésifs [14, 15] permet donc d'expliquer leur comportement. La question est désormais d'étudier comment l'adjuvantation modifie ce scénario, ce que nous abordons dans la suite du manuscrit.

5.4 Contacts adjuvantés

L'observation confocale de la microstructure des suspensions a révélé que les contacts adhésifs continuent d'être formés sur une partie de la gamme d'adjuvantation tant que $\Gamma_i < \Gamma_i^+$ (cf : **Fig-5.1**). Il est donc possible d'utiliser le test de flexion 3-points pour mesurer les propriétés mécaniques des contacts sur cette partie de la gamme d'adjuvantation. De plus, les variations sur plusieurs décades des propriétés rhéologiques et la persistance des phénomènes de vieillissement quand le BRIJ20 est introduit dans les suspensions (cf : chapitre 4 – § 4.2.2) suggèrent d'étudier les propriétés des contacts adjuvantés en fonction du dosage en tensioactif Γ_i mais également en fonction du temps de formation des contacts t .

5.4.1 Modification de la résistance au roulement

La **Fig-5.12** présente des courbes de chargement mesurées sur les poutres de $N = 11$ particules de diamètre $1 \mu\text{m}$ immergées dans l'électrolyte de force ionique $I = 0.15 \text{ M}$ (piscine [B] : CaCl_2) et pour quatre valeurs différentes du dosage en tensioactif ajouté. Sur chaque courbe sont également reportés la droite en pointillés et le cercle vide qui matérialisent pour rappel la raideur de la poutre ($k_b = f/\delta$) dans son domaine de comportement élastique et la force critique (f_c) provoquant son réarrangement. Tous les essais ont été effectués avec des poutres âgées de dix minutes (temps de repos $t = 600 \text{ s}$), ce qui signifie que les différences de comportement observées sont dues aux différences de dosage en tensioactif.

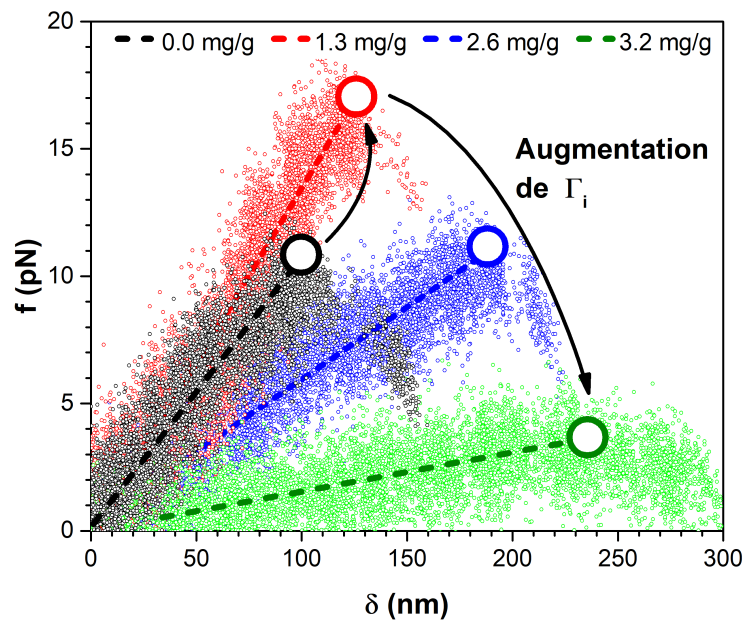


FIGURE 5.12 – Courbes de chargement de poutres sollicitées en flexion 3-points à différents dosages en BRIJ20 ($I = 0.15 \text{ M}$, $t = 600 \text{ s}$).

Il apparaît immédiatement que l'ajout du tensioactif modifie significativement la valeur de la force à appliquer pour provoquer le réarrangement de la poutre (dû au réarrangement des contacts). Étonnamment, la force de réarrangement n'est pas une fonction linéaire monotone du dosage en tensioactif : l'ajout de tensioactif provoque d'abord une augmentation de la force critique qui croît de $\sim 50 \%$ pour $\Gamma_i = 1.3 \text{ mg/g}$ par rapport à la situation sans adjuvant ; l'ajout supplémentaire de tensioactif provoque ensuite une forte diminution de cette force.

Un comportement similaire est observé pour la raideur k_b (pente des courbes) qui présente une très faible croissance ou un plateau jusqu'à $\Gamma_i = 1.3 \text{ mg/g}$. Au-delà de ce dosage, la raideur est ensuite une fonction nettement décroissante de Γ_i .

Cette première série de résultats démontre clairement que l'ajout de BRIJ20 a un impact sur les propriétés mécaniques (rigidité k_r et limite d'élasticité en roulement M_c) des contacts entre les billes de silice.

Pour caractériser plus précisément l'effet du BRIJ20 sur les propriétés des contacts, nous avons réalisé une série de tests de flexion 3-points après des temps de repos de 10 minutes et pour des dosages couvrant toute la gamme d'adjuvantation étudiée. La **Fig-5.13** présente la synthèse de ces essais où chaque point est la moyenne des résultats du chargement d'au minimum 4 poutres pour chaque dosage Γ_i . Cette représentation permet également de corréler les propriétés des contacts à l'adsorption en reportant les guides visuels $\Gamma_i = I_a^{\text{sat}}$, Γ_i^- et Γ_i^+ définis précédemment⁹ (cf : chapitre 4 – § 4.2.1) :

9. Pour rappel, $\Gamma_i = I_a^{\text{sat}}$: point de croisement théorique de la courbe d'adsorption, Γ_i^- et Γ_i^+ : début et fin de la

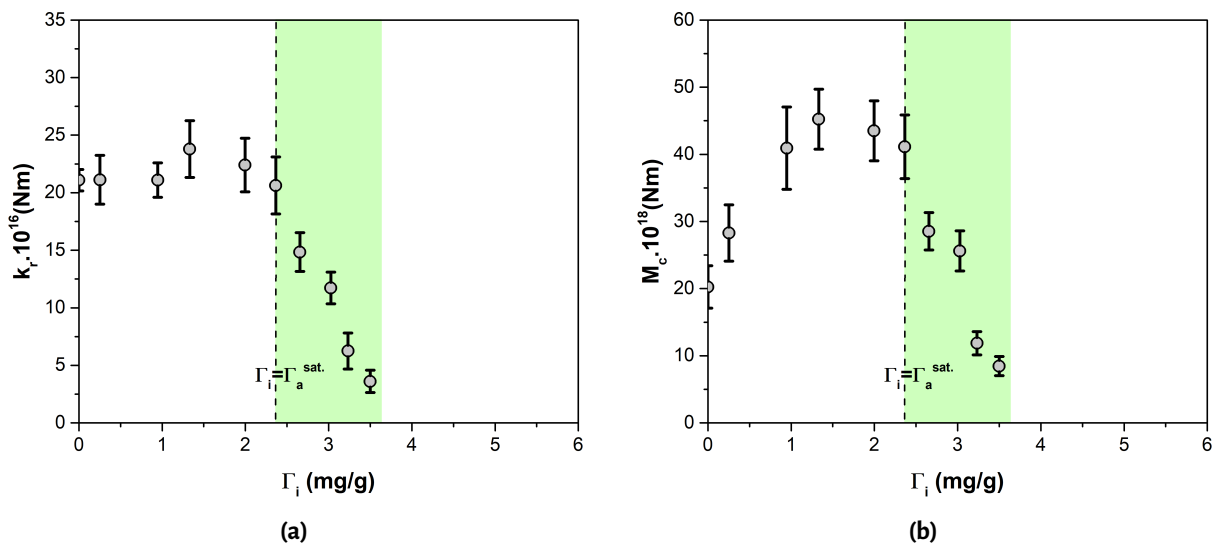


FIGURE 5.13 – Évolutions des propriétés mécaniques de résistance au roulement des contacts en fonction de la valeur du dosage en BRIJ20 Γ_i mesurées après un temps de vieillissement de 10 minutes ($t = 600$ s, $I = 0.15$ M).

- (1) quand $\Gamma_i \lesssim 2.0$ mg/g, *i.e.*, aux dosages où l'adsorption est linéaire avec une pente 1, le BRIJ20 ne modifie pas significativement la rigidité comme le montre le plateau des valeurs de k_r [Fig-5.13a]. Pour ces mêmes dosages, on observe au contraire une nette croissance du moment critique M_c (de l'ordre d'un facteur 2) [Fig-5.13b]. Au début de la gamme d'adjuvantation, le tensioactif augmente donc la limite d'élasticité en roulement des contacts sans modifier (ou très peu) leur rigidité;
- (2) quand $\Gamma_i \in [\Gamma_i^-, \Gamma_i^+]$, *i.e.*, aux dosages où l'adsorption s'éloigne du comportement de pente 1 et où le potentiel zêta varie brutalement (zone verte), la rigidité k_r et le moment critique M_c diminuent conjointement. On souligne également qu'à $\Gamma_i = 3.5$ mg/g $\sim \Gamma_i^+$ la formation des poutres devient complexe puisqu'une sur deux (environ) casse lors du passage de 11 à 3 pièges optiques;
- (3) quand $\Gamma_i > \Gamma_i^+$, *i.e.*, aux dosages où l'adsorption sature, l'essai de flexion 3-points est impossible d'où l'absence de données à l'extrémité de la gamme d'adjuvantation. En effet, les tentatives réalisées à $\Gamma_i = 3.8$ et 4.0 mg/g n'ont pas permis de former des poutres car ces dernières cassent lors du passage de 11 à 3 pièges optiques.

Les résultats de ces expériences démontrent sans ambiguïté que la formation des contacts adhésifs n'est possible qu'aux dosages ($\Gamma_i < \Gamma_i^+$) pour lesquels l'adsorption du BRIJ20 sur les billes de silice est inférieure à la saturation. Plus précisément, l'approche de la saturation (*i.e.*, pour des dosages supérieurs au début de la zone verte Γ_i^- caractérisant une adsorption de l'ordre de 80 % pour rap-

transition brutale du potentiel zêta entre les plateaux.

pel) provoque une diminution des propriétés mécaniques de résistance au roulement des contacts; l'atteinte de la saturation (*i.e.*, pour des dosages supérieurs à la fin de la zone verte Γ_i^+) empêche ensuite la formation des contacts. Ces résultats sont cohérents avec la transition d'un système adhésif à non-adhésif observée précédemment lors de la superposition des clichés de microscopie confocale¹⁰. Ainsi, l'existence ou non d'une élasticité et d'un seuil d'écoulement à l'échelle des suspensions (G' et τ_c non nuls quand $\Gamma_i < \Gamma_i^+$, perte de ces propriétés mécaniques quand $\Gamma_i > \Gamma_i^+$) est parfaitement corrélée à la formation des contacts adhésifs en fonction du dosage en tensioactif.

5.4.2 Cinétique de vieillissement

Les données $k_r(\Gamma_i)$ et $M_c(\Gamma_i)$ présentées précédemment quantifient l'impact de l'adjuvantation sur la rigidité et la limite d'élasticité de roulement des contacts. Néanmoins, elles ne permettent pas d'évaluer l'effet du tensioactif sur leur dynamique de vieillissement car elles ont toutes été mesurées sur des poutres âgées de dix minutes (temps de repos $t = 600$ s). Nous avons donc réalisé une deuxième série d'essais de flexion avec des billes de silice adjuvantées en faisant varier le temps de repos avant le chargement des poutres. En raison de la difficulté à produire une grande quantité de données expérimentales via le test de flexion 3-points¹¹, nous avons limité cette étude sur l'influence du temps de contact des billes de silice adjuvantées à seulement quelques dosages en tensioactif choisis judicieusement. En effet, nous avons caractérisé le vieillissement des contacts pour les valeurs $\Gamma_i = 1.0$ et 2.0 mg/g, correspondant au régime d'adsorption linéaire (pente 1), et pour $\Gamma_i = 2.6$, 3.0 et 3.2 mg/g correspondant à la zone de transition entre l'adsorption totale et le plateau de saturation. Les données collectées lors de cette série d'essais sont représentées sur la **Fig-5.14**. Ici encore, chaque point est la moyenne des résultats du chargement d'au minimum 4 poutres pour chaque condition expérimentale (dosage en tensioactif Γ_i et temps de repos t). Il apparaît clairement que l'ajout de BRIJ20 modifie la cinétique de vieillissement de la rigidité $k_r(t)$ [**Fig-5.14a**] et du moment critique $M_c(t)$ [**Fig-5.14b**]. En effet, les mesures pour chaque valeur de Γ_i ne se superposent pas, à l'exception des points $k_r(t)$ réalisés à faible dosage ($\Gamma_i = 1.0$ et 2.0 mg/g). La dynamique de vieillissement des contacts dépend donc de la quantité de tensioactif ajouté. La modification du vieillissement n'est cependant pas triviale puisqu'une inspection détaillée de ces mesures collectées en faisant varier le temps de contact révèle que :

10. Pour rappel : le fluide suspendant des échantillons de microscopie confocale contient 40 %_m de glycérol pour assurer la transparence permettant l'observation. Les essais de pinces optiques et de microscopie confocale ne sont donc pas réalisés rigoureusement dans les mêmes conditions. Néanmoins, le fait que la perte d'adhésion soit observée pour ces deux caractérisations à la même valeur du dosage en tensioactif $\Gamma_i \sim \Gamma_i^+$ démontre que le glycérol n'impacte que faiblement le comportement des suspensions étudiées. Ce constat a également été rapporté par J. Fusier dans sa thèse [16].

11. Cette difficulté est due au caractère long et répétitif du test de flexion 3-points (collecte manuelle de $N = 11$ particules, transferts entre les piscines [A] et [B], mise en contact des particules pour former une poutre, attente pendant un temps de repos $t \in [30; 1200]$ s).

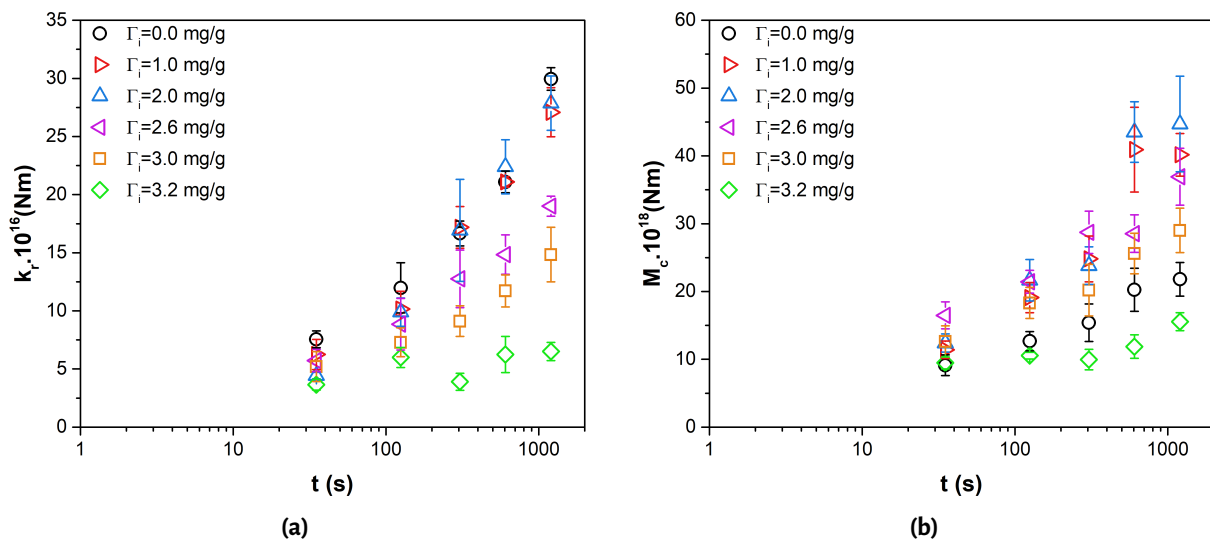


FIGURE 5.14 – Évolutions des propriétés mécaniques de résistance au roulement des contacts au cours du temps de repos et pour différents dosages en BRIJ20 choisis le long de la gamme d’adjuvantation ($I = 0.15$ M).

- (1) dans le domaine d’adsorption linéaire, la superposition des mesures de rigidité $k_r(t)$ à $\Gamma_i = 1.0$ et 2.0 mg/g avec celles à $\Gamma_i = 0.0$ mg/g suggère que la cinétique de vieillissement n’est pas modifiée au début de la gamme d’adjuvantation. Parallèlement, l’augmentation du moment critique $M_c(t)$ aux mêmes dosages par rapport à $\Gamma_i = 0.0$ mg/g ne s’apparente pas à une accélération du vieillissement puisque les mesures à $\Gamma_i = 1.0$ et 2.0 mg/g semblent se superposer. L’augmentation du moment critique observée ici est corrélée à celle identifiée précédemment sur les mesures à temps de repos fixé (cf : **Fig-5.13b**). L’augmentation de M_c aux faibles valeurs de Γ_i semble donc s’apparenter à un renforcement des contacts induit par le BRIJ20 ;
- (2) dans le zone de transition entre le régime d’adsorption totale et la saturation, la cinétique des croissances temporelles de $k_r(t)$ et $M_c(t)$ diminue quand Γ_i augmente de 2.6 à 3.2 mg/g. Cette tendance met en évidence l’aptitude du BRIJ20 à ralentir le vieillissement à l’approche de la saturation de l’adsorption.

Les mesures $k_r(t)$ et $M_c(t)$ qui viennent d’être présentées suggèrent que la diminution des propriétés mécaniques de résistance au roulement des contacts sur l’intervalle de dosages $\Gamma_i \in [\Gamma_i^-, \Gamma_i^+]$ (cf : **Fig-5.13**) puisse s’expliquer par un ralentissement du vieillissement. Cette hypothèse implique que les mesures $k_r(t)$ et $M_c(t)$ devraient pouvoir être ramenées sur une courbe maîtresse via un temps caractéristique, noté $\tau(\Gamma_i)$, permettant de rendre compte du ralentissement du vieillissement provoqué par l’ajout de BRIJ20. Ceci revient à essayer de décrire les lois de vieillissement

par des relations de type :

$$k_r(t, \Gamma_i) = k_r\left(\frac{t}{\tau(\Gamma_i)}, 0\right), \quad (5.6)$$

$$M_c(t, \Gamma_i) = M_c\left(\frac{t}{\tau(\Gamma_i)}, 0\right), \quad (5.7)$$

avec $\tau(\Gamma_i = 0 \text{ mg/g}) = 1 \text{ s}$ pour la situation sans adjuvant (absence de ralentissement du vieillissement). Autrement dit, l'ajout de BRIJ20 provoque une modification de la vitesse de vieillissement de la forme :

$$\dot{k}_r(t, \Gamma_i) = \frac{1}{\tau(\Gamma_i)} \dot{k}_r(t, 0), \quad (5.8)$$

$$\dot{M}_c(t, \Gamma_i) = \frac{1}{\tau(\Gamma_i)} \dot{M}_c(t, 0). \quad (5.9)$$

Si cette hypothèse est vérifiée, le changement de variable $\tilde{t} = t/\tau(\Gamma_i)$ correspondant à un décalage horizontal en temps doit permettre de ramener toutes les mesures expérimentales de rigidité $k_r(t)$ et de moment critique $M_c(t)$ sur une courbe maîtresse.

Pour tester cette hypothèse, nous avons d'abord identifié les temps caractéristiques $\tau(\Gamma_i)$ permettant de ramener sur la courbe sans adjuvant $k_r(t, 0)$ tous les points mesurés avec adjuvant $k_r(t, \Gamma_i)$ en utilisant un algorithme de minimisation basé sur une méthode de moindres carrés (cf : annexe–A.7).

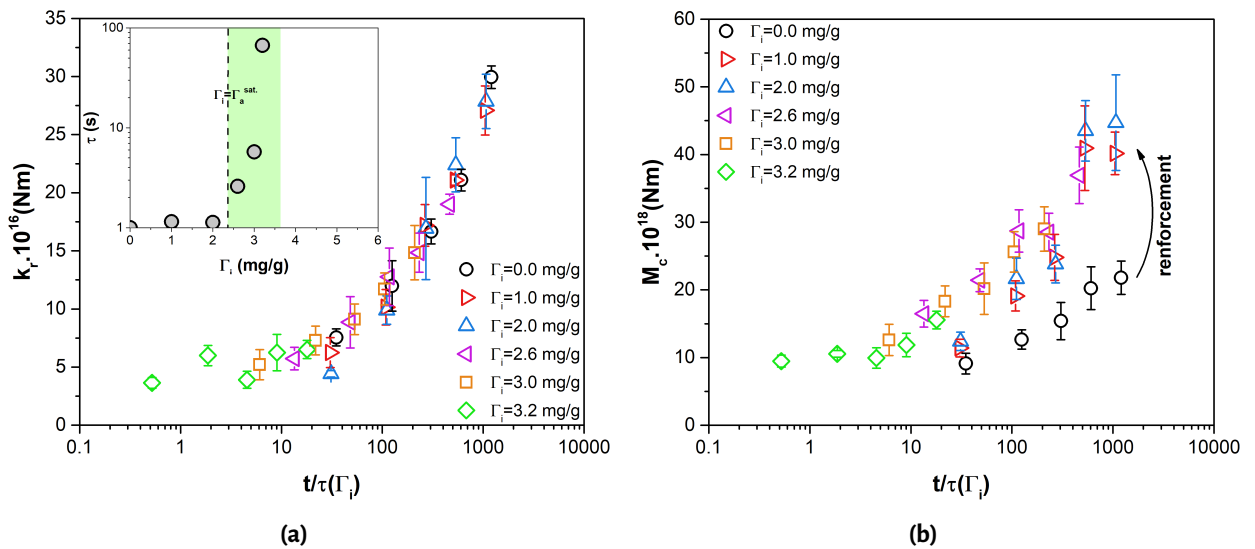


FIGURE 5.15 – Recalages en temps des mesures de rigidité (a) et de limite d'élasticité en roulement (b) des contacts à partir des temps caractéristiques $\tau(\Gamma_i)$. Ces temps sont reportés sur le graphique en insert et permettent de rendre compte du ralentissement du vieillissement provoqué par l'adjuvantation (voir texte).

L'intérêt d'utiliser ici les mesures de rigidité $k_r(t)$ est qu'elles ne sont pas impactées par le phénomène de renforcement des contacts induit par le BRIJ20 par rapport à celles de moment critique $M_c(t)$. Nous avons ainsi construit la courbe k_r vs. $t/\tau(I_i)$ reportée sur la **Fig-5.15a**, c'est-à-dire, tracé les mesures de la rigidité des contacts en fonction du temps de repos normalisé par le temps caractéristique de ralentissement du vieillissement propre à chaque dosage. Le fait que tous les points se rassemblent sur une unique courbe maîtresse après normalisation des temps de mesure valide ici le scénario du ralentissement du vieillissement provoqué par le BRIJ20. La fonction $\tau(I_i)$ identifiée pour obtenir cet ajustement des points expérimentaux est représentée en insert de la **Fig-5.15a**. On rappelle d'abord que $\tau(I_i = 0.0 \text{ mg/g}) = 1 \text{ s}$ puisque les mesures sans BRIJ20 sont prises comme référence de l'ajustement permettant d'obtenir la courbe maîtresse. On constate ensuite que les temps caractéristiques $\tau(I_i)$ restent constants à la valeur d'environ une seconde tant que le dosage en tensioactif est inférieur ou égal à $I_i = 2.0 \text{ mg/g}$. Ces temps augmentent en revanche fortement à partir de $I_i = 2.6 \text{ mg/g}$. Le ralentissement du vieillissement démarre donc entre les dosages 2.0 et 2.6 mg/g, soit à une valeur proche de $I_i^- \sim 2.3 \text{ mg/g}$ (début de la zone verte). Autrement dit, le ralentissement du vieillissement devient significatif quand l'adsorption du BRIJ20 sur les billes de silice atteint environ 80 % de sa valeur maximale à saturation.

La normalisation $t/\tau(I_i)$ est d'autant plus pertinente qu'elle permet également de ramener sur la courbe maîtresse tracée sur la **Fig-5.15b** les mesures de moment critique $M_c(t, I_i)$ (à l'exception des valeurs mesurées sur le système non-adjuvanté $I_i = 0.0 \text{ mg/g}$) en utilisant les mêmes temps caractéristiques $\tau(I_i)$ que ceux utilisés pour les mesures de rigidité $k_r(t, I_i)$. Le fait de ne pouvoir superposer ici les points non-adjuvantés et adjuvantés est la conséquence directe de la différence d'effet du BRIJ20 aux faibles dosages I_i (cf : **Fig-5.13**) sur la limite d'élasticité des contacts (croissance des mesures de M_c d'un facteur ~ 2) et sur leur rigidité (stabilité des mesures de k_r). Pour rappel, nous comprenons cette différence comme l'indication d'un mécanisme de renforcement des contacts induit par le tensioactif.

En résumé de cette étude en temps, la superposition des mesures de rigidité $k_r(t, I_i)$ et de moment critique $M_c(t, I_i)$ sur des courbes maîtresses, obtenues par l'identification des temps caractéristiques $\tau(I_i)$, confirment que l'adjuvantation ralentit le vieillissement des contacts. Cet effet devient significatif à partir des valeurs de dosage en tensioactif de l'ordre de I_i^- et s'amplifie jusqu'aux valeurs de l'ordre de I_i^+ . La description du ralentissement du vieillissement par un temps caractéristique $\tau(I_i)$ est donc bien corrélée à la diminution des propriétés mécaniques de résistance au roulement des contacts sur la partie de la gamme d'adjuvantation correspondant aux dosages $I_i \in [I_i^-, I_i^+]$ (zone verte), soit avant que la perte d'adhésion des contacts provoquée par l'ajout de tensioactif soit observée. Cette description permet également de rendre compte du fait que l'adjuvantation ne modifie pratiquement pas la rigidité k_r aux faibles dosages ($I_i < I_i^-$). Cette description ne permet

pas en revanche de tenir compte de l'augmentation du moment critique M_c d'un facteur ~ 2 au début de la gamme d'adjuvantation. Il est donc probable que le ralentissement du vieillissement et la baisse des propriétés mécaniques des contacts émergent d'une origine commune. Néanmoins, la prise en compte de "simples" effets cinétiques n'est pas suffisante pour décrire pleinement la modification du comportement des contacts provoquée par l'ajout du tensioactif puisqu'un mécanisme de renforcement semble se manifester.

5.4.3 Synthèse des propriétés mécaniques des contacts adjuvantés

Pour synthétiser les résultats obtenus lors de la caractérisation de l'impact du BRIJ20 sur les propriétés des contacts silice – silice, nous revenons à la relation $M_c - k_r$ de l'**eq-5.3** (lien entre la "rupture" et l'élasticité des contacts). Cette relation est tracée sur la **Fig-5.16** avec les données collectées aux différentes valeurs de Γ_i et temps de repos testés avec les billes commerciales de silice de $1 \mu\text{m}$. La comparaison des résultats des systèmes non-adjuvanté et adjuvanté ($\Gamma_i = 0.0 \text{ mg/g}$ vs. autres dosages Γ_i) met en évidence une variation de la pente des régressions linéaires de l'ordre de $\alpha = 1/2$ à $3/4$ provoquée par l'ajout du tensioactif. Pour rappel, la valeur de α est interprétée dans la relation $M_c - k_r$ de l'**eq-5.3** comme une caractéristique des contacts silice – silice [15]. Bien que nous ne soyons pas en mesure d'établir à l'heure actuelle l'origine physique de cette valeur en présence du tensioactif, sa variation reportée sur la **Fig-5.16** par rapport la situation sans adjuvant termine de mettre en évidence que le BRIJ20 modifie significativement le comportement des contacts silice – silice. L'objectif est désormais de corrélérer les mesures des propriétés des contacts à l'échelle microscopique aux propriétés rhéologiques macroscopiques des suspensions, ce que nous abordons dans la suite du manuscrit.

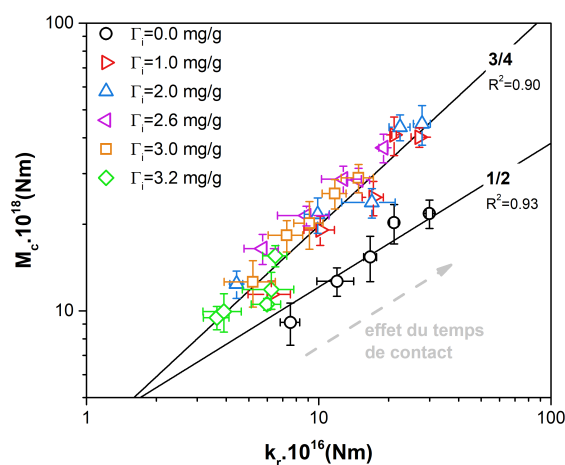


FIGURE 5.16 – Relation "rupture" – élasticité (**eq-5.3**) tracées avec les données de contact collectées sur les billes commerciales de silice non-adjuvantées et adjuvantées ($2r_p = 1.0 \mu\text{m}$, $I = 0.15 \text{ M}$, $t \in [30; 1200] \text{ s}$). Les droites sont des régressions linéaires de pentes forcées à $\alpha = 1/2$ et $3/4$.

5.4.4 Extension des relations micro – macro

Les résultats de pinces optiques qui viennent d'être présentés suggèrent que le comportement des contacts s'apparente à celui des suspensions sur la gamme d'adjuvantation étudiée en raison de l'observation à ces deux échelles de variations non-monotones des propriétés mécaniques (augmentation – stabilisation – chute). Il semblerait donc que le lien micro – macro entre les propriétés de résistance au roulement des contacts (rigidité, moment critique) et les propriétés rhéologiques (module élastique, seuil d'écoulement) soit conservé en présence d'adjuvant, à condition que le dosage utilisé de BRIJ20 corresponde à une adsorption inférieure à la saturation qui permet la formation des contacts adhésifs ($\Gamma_i < \Gamma_i^+$).

Ainsi, nous revenons aux relations micro – macro $G' - k_r$ (eq-5.4) et $\tau_c - M_c$ (eq-5.5) tracées sur la Fig-5.17 en comparant les données non-adjuvantées et adjuvantées. Tout d'abord, les tracés macro vs. micro des mesures d'élasticité [Fig-5.17a] et de "rupture" [Fig-5.17c] mettent en évidence un alignement des points expérimentaux (collectés aux différents dosages Γ_i et temps de repos t) sur des droites passant par l'origine. Ce résultat démontre le maintien d'une relation linéaire entre G' et k_r , ainsi qu'entre τ_c et M_c , en présence de BRIJ20. Néanmoins, l'alignement des données sur des droites dont la pente est propre à chaque dosage Γ_i révèle que la variation des propriétés rhéologiques induite par l'adjuvantation des suspensions n'est pas due uniquement à une modification des propriétés mécaniques de résistance au roulement des contacts. En effet, on aurait attendu que les tracés G' vs. k_r/r_p^3 et τ_c vs. M_c/r_p^3 conduisent à un alignement des données collectées sur une seule droite dans le cas où seules les propriétés des contacts seraient modifiées par le BRIJ20. Ici, la variation avec Γ_i de la pente¹² suggère que l'adjuvantation provoque aussi une modification de la microstructure des suspensions. Ce résultat est cohérent avec les changements structuraux observés qualitativement sur les clichés de microscopie confocale (cf: Fig-5.2) et dont la présence a été confirmée quantitativement par l'identification des fonctions $g(r)$ (cf: Fig-5.3). Nous proposons donc d'extraire des pentes de G' vs. k_r/r_p^3 et τ_c vs. M_c/r_p^3 les paramètres S et Q dont les variations en fonction de Γ_i sont reportées sur la Fig-5.17b et sur la Fig-5.17d. Ces variations sont la signature des modifications structurales induites par l'ajout de BRIJ20. On remarque que les courbes $S(\Gamma_i)$ et $Q(\Gamma_i)$ présentent des allures similaires à celles des propriétés rhéologiques (respectivement $G'(\Gamma_i)$ et $\tau_c(\Gamma_i)$, cf: chapitre 4 – § 4.2.2), ce qui met en évidence la contribution significative de la microstructure à la rhéologie macroscopique des suspensions étudiées.

Une analyse fine des résultats impose toutefois de nuancer la similitude évoquée à l'instant. L'augmentation de G' aux faibles dosages en BRIJ20 est bien due à un effet de la microstructure, ce qui se traduit par la croissance de S d'un facteur ~ 2.2 entre $\Gamma_i = 0.0$ et 1.0 mg/g. Néanmoins, l'aug-

12. Pour rappel : la pente de G' vs. k_r/r_p^3 et τ_c vs. M_c/r_p^3 correspond aux paramètres structuraux S et Q (cf: eqs-5.4-5.5)

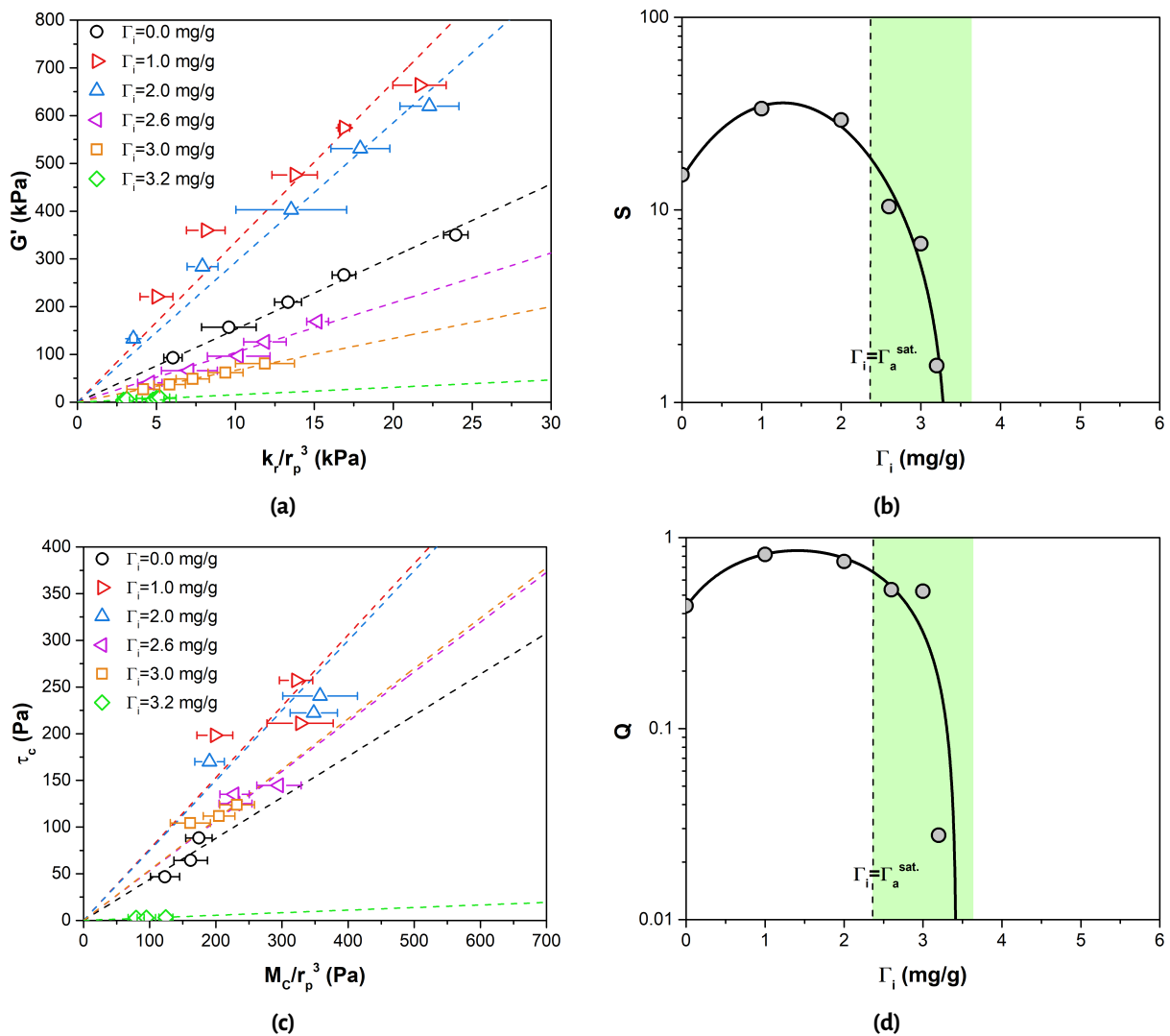


FIGURE 5.17 – (a) Tracé des données d'élasticité macro vs. micro collectées pour différents dosages en BRIJ20 et à $t = 30, 120, 300, 600$ et 1200 s ($\phi = 0.45, I = 0.15$ M, $r_p = 0.5$ μ m). Les droites en pointillés sont des fits linéaires passant par l'origine. (b) Paramètres S extraits des fits (pentes) reportés en fonction de Γ_i . (c)-(d) Même procédure concernant les données de "rupture" ($t = 300, 600$ et 1200 s) pour extraire les paramètres $Q(\Gamma_i)$.

mentation de τ_c à ces dosages est due à un effet de la microstructure et des contacts en raison de la croissance de Q d'un facteur ~ 1.8 mais aussi de M_c d'un facteur ~ 2.0 (pour rappel). La chute de G' et τ_c sur l'intervalle de dosages $\Gamma_i \in [\Gamma_i^-, \Gamma_i^+]$ (zone verte) est également due à un effet des contacts et de la microstructure en raison des diminutions simultanées de S et Q ainsi que de k_r et M_c sur la partie de la gamme d'adjuvantation correspondant à l'approche de la saturation de l'adsorption du BRIJ20 sur les billes de silice. Ces observations terminent donc de mettre en évidence la contribution conjointe de la microstructure et des contacts à la rhéologie macroscopique des suspensions étudiées.

L'analyse micro–macro qui vient d'être présentée suggèrent d'étendre les relations entre contacts–microstructure – propriétés rhéologiques établies au préalable par Bonacci *et al.* [14, 15] pour rendre compte des modifications induites par l'adjuvantation des suspensions modèles. L'extension proposée au regard des résultats obtenus dans ce travail de thèse est la suivante :

$$G'(r_p, \phi, t, \Gamma_i) = \frac{S(\phi, \Gamma_i)}{r_p^3} \times k_r(r_p, t, \Gamma_i), \quad (5.10)$$

$$\tau_c(r_p, \phi, t, \Gamma_i) = \frac{Q(\phi, \Gamma_i)}{r_p^3} \times M_c(r_p, t, \Gamma_i). \quad (5.11)$$

Elle consiste à inclure la dépendance de k_r , M_c , S , et Q au dosage Γ_i dans les relations micro–macro. La reconstruction présentée sur la **Fig-5.18** du module élastique $G'(\Gamma_i)$ et du seuil d'écoulement $\tau_c(\Gamma_i)$ via les **eqs-5.10-5.11**, à partir des données de contact mesurées aux pinces optiques et des paramètres structuraux extraits de l'analyse micro–macro, illustrent la pertinence de l'extension proposée. Cette dernière permet donc de synthétiser les principales conclusions de ce travail, à savoir : l'adjuvantation des suspensions modèles avec le BRIJ20 modifie à la fois les contacts des billes de silice et l'organisation de la microstructure.

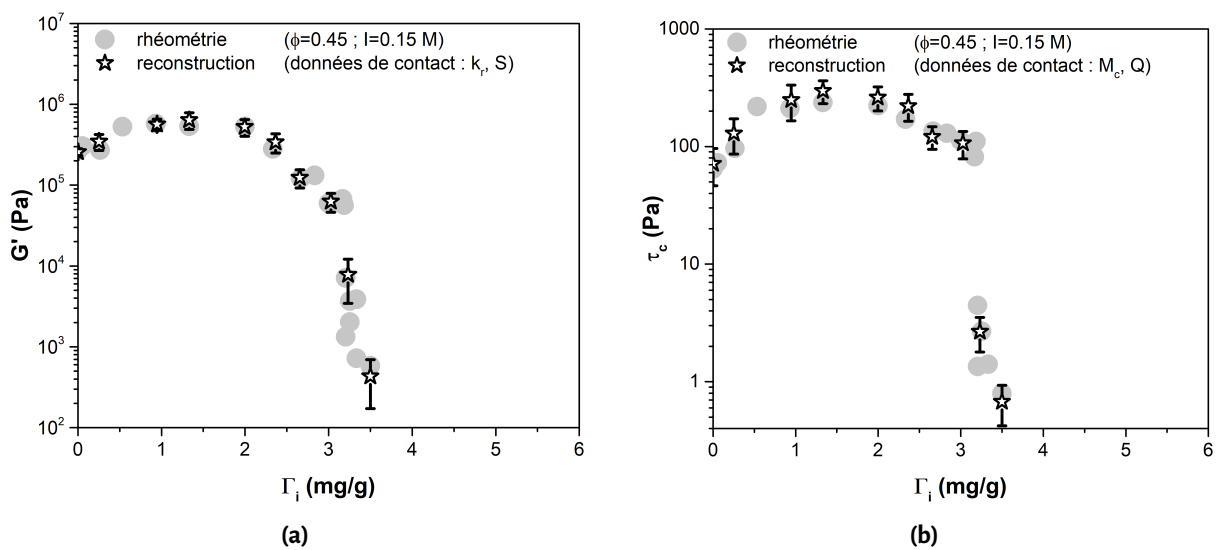


FIGURE 5.18 – Reconstruction avec les **eqs-5.10-5.11** des mesures rhéométriques le long de la gamme d'adjuvantation à partir des propriétés de contact mesurées via le test de flexion 3-points et des paramètres structuraux extraits de l'analyse micro–macro ($\phi = 0.45$, $I = 0.15$ M, $r_p = 0.5$ μ m, $t = 600$ s).

5.5 Discussion

Bilan de compréhension micro – macro de l'adjuvantation des suspensions modèles

Les résultats présentés dans ce chapitre sont une illustration de la nécessité de s'intéresser aux propriétés microscopiques des suspensions concentrées pour comprendre l'origine de leur comportement rhéologique. Pour les suspensions modèles étudiées dans ce manuscrit, notre compréhension de la modification du comportement provoquée par l'adjuvantation se résume de la manière suivante :

- (1) après la saturation de l'adsorption ($\Gamma_i > \Gamma_i^+$), l'adjuvantation empêche la formation des contacts adhésifs en générant entre les particules des forces stériques créées par l'encombrement des motifs oxyéthylènes du BRIJ20 (têtes hydrophiles) [30, 63, 131, 133]. Les particules sont donc libres de se mouvoir et la microstructure des suspensions n'est pas figée. On peut considérer que dans cette situation, les particules peuvent être assimilées à des sphères dures soumises au mouvement brownien. Pour des valeurs de la fraction volumique $\phi < 55\%$, ces suspensions se comportent comme des liquides [18], ce qui explique la nullité du module élastique G' et du seuil d'écoulement τ_c à l'extrémité de la gamme d'adjuvantation étudiée. Ce constat est cohérent avec les mouvements de particules et la sédimentation des suspensions qui ont été observés lors des expériences de microscopie confocale aux dosages $\Gamma_i > \Gamma_i^+$;
- (2) avant la saturation de l'adsorption ($\Gamma_i < \Gamma_i^+$), les contacts adhésifs peuvent être formés entre les particules malgré la présence du BRIJ20. L'adjuvantation entraîne une variation non-monotone des propriétés mécaniques de résistance au roulement des contacts. La diminution de la rigidité k_r et du moment critique M_c sur l'intervalle de valeurs de dosage $\Gamma_i \in [\Gamma_i^-, \Gamma_i^+]$ juste avant la saturation s'accompagne d'un ralentissement marqué de la cinétique de vieillissement des contacts. À ce stade, nos résultats ne permettent pas d'établir de lien direct de causalité entre ces deux phénomènes (ralentissement du vieillissement \rightarrow baisse des propriétés mécaniques). La coïncidence des deux phénomènes permet uniquement de penser qu'ils sont corrélés et ont une origine commune. L'adjuvantation agit également sur l'arrangement des particules dans les suspensions comme l'ont montré les observations de microscopie confocale. Ce résultat n'est pas très étonnant puisque lors de la préparation des suspensions, ou plutôt après l'application de forts précisaillements de "rajeunissement", les déplacements des particules dépendent du mouvement brownien, des interactions hydrodynamiques, de la gravité et des forces de surface qui sont vraisemblablement impactés par le dosage en tensioactif et conduisent à l'obtention de microstructures figées différentes lors du retour des suspensions au repos. En conséquence, les variations non-monotones des propriétés rhéologiques (G' et τ_c) sont les contreparties macroscopiques des modifications simultanées des propriétés des contacts et de la microstructure provoquées par l'adjuvantation des suspensions.

Pour les suspensions étudiées, un scénario complet de fluidification (*i.e.*, diminution du module élastique et du seuil d'écoulement provoquée par l'adjuvantation) n'est donc pas un simple éloignement stérique des particules. Il consiste en la prise en compte avant la saturation de l'adsorption et le passage au comportement liquide d'un maintien des contacts adhésifs et de l'existence d'un réseau colloïdal figé dont les propriétés (résistance au roulement, vieillissement, organisation) dépendent du dosage en tensioactif. Ce scénario est cohérent avec l'observation de l'évolution de la signature rhéologique (relation $\tau_c = C\sqrt{G'}/r_p$, cf : chapitre 4 – § 4.2.3) lorsque le BRIJ20 est introduit dans les suspensions modèles. Néanmoins, l'identification d'une relation constitutive entre seuil d'écoulement et élasticité macroscopiques en présence d'adjuvant reste à ce stade prématurée et nécessiterait de tester d'autres molécules.

Phénoménologie à l'échelle des contacts : proposition d'un scénario

Bien que l'étude microscopique présentée dans ce chapitre a permis d'améliorer notre compréhension du comportement des suspensions modèles adjuvantées, elles soulèvent également plusieurs questions fondamentales concernant le comportement des contacts adhésifs silice – silice. Quelle est l'origine physico-chimique du vieillissement? Pourquoi ce dernier n'est-il ralenti qu'à partir d'une adsorption en BRIJ20 de $\sim 80\%$? Comment expliquer le renforcement de la limite d'élasticité en roulement M_c des contacts observé à faible dosage en tensioactif?

Ces questions sont d'autant plus intéressantes qu'elles font échos aux résultats de Pantina *et al.* [139] qui ont également mis en évidence l'aptitude d'un tensioactif non-ionique $C_{12}E_5$ (même famille que le BRIJ20 : $C_{18}E_{20}$) à diminuer les propriétés mécaniques de résistance au roulement des contacts entre des particules de PMMA. Ce comportement est similaire à celui observé avec les billes de silice, à la différence que la perte de résistance au roulement entre les billes de PMMA est une fonction décroissante monotone de la concentration en tensioactif dans les suspensions. Ce contraste avec nos expériences, où la variation de la résistance est non-monotone sur la gamme d'adjuvantation, peut s'expliquer par la manière différente dont s'adsorbent les tensioactifs C_mE_n sur le PMMA et sur la silice. Ils s'adsorbent sur le PMMA via leurs chaînes alkyles (interactions hydrophobes), ce qui conduit à la formation d'une monocouche de tensioactif en surface des particules [140-143]. Ils s'adsorbent en revanche sur la silice via les motifs oxyéthylènes de leurs têtes hydrophiles (liaisons hydrogènes) et peuvent former des agrégats à la surface des particules [49, 63, 86, 88].

Ce constat nous amène à revenir au scénario évoqué au chapitre précédent (cf : chapitre 4 – § 4.2.1) d'un changement de l'organisation du BRIJ20 à la surface des billes de silice le long la gamme d'adjuvantation étudiée. Pour rappel, ce tensioactif s'organise préférentiellement sous forme de micelles sphériques lorsqu'il est mélangé aux billes de silice au-dessus de la CMC. Or, une étude de réflexion

TABEAU 5.5– Calcul des couvertures moléculaires (N_A est le nombre d'Avogadro). Pour le BRIJ20, la couverture de surface est calculée à partir de la valeur du plateau de saturation $I_a^{\text{sat.}} \sim 2.3$ mg/g issue des mesures d'adsorption (cf : chapitre 4 – § 4.2.1, **Fig-4.4a**).

tensioactif	masse molaire M (g/mol)	couverture de surface $\tilde{I}_a^{\text{sat.}}$ (mg/m ²)	couverture moléculaire $\overline{I}_a^{\text{sat.}} = \frac{N_A}{M} \times \tilde{I}_a^{\text{sat.}}$ (molécules/nm ²)
C ₁₂ E ₆ (McDermott <i>et al.</i> [86])	450	1.4	1.8
C ₁₈ E ₂₀ (BRIJ20)	1150	0.8	0.4

des neutrons réalisée par McDermott *et al.* [86] a montré qu'un tensioactif non-ionique de type C₁₂E₆¹³ s'adsorbe au-dessus de la CMC sur des surfaces de silice en formant une double couche avec une couverture¹⁴ $\tilde{I}_a^{\text{sat.}} \sim 1.4$ mg/m². Dans nos expériences, l'adsorption maximale $I_a^{\text{sat.}} \sim 2.3$ mg/g correspond à une couverture $\tilde{I}_a^{\text{sat.}} \sim 0.8$ mg/m² (valeur obtenue en considérant l'aire BET de 3.0 m²/g développée par les billes de silice). Pour pouvoir comparer nos données à celles de McDermott *et al.*, il est cependant nécessaire de revenir aux couvertures moléculaires, qui sont détaillées au **Tab-5.5**, puisque les deux tensioactifs n'ont pas la même masse molaire. Tout calcul fait, McDermott *et al.* obtiennent une couverture moléculaire $\overline{I}_a^{\text{sat.}} \sim 1.8$ molécules/nm² en configuration double couche. En assimilant les têtes des tensioactifs C_mE_n à des polymères flexible [131], nous considérons que leur taille dépend du nombre n de motifs oxyéthylènes composant les têtes hydrophiles. Un tensioactif C₁₈E₂₀ par rapport à un C₁₂E₆ serait donc 20/6 moins compact, ce qui conduit à une estimation de la couverture moléculaire du BRIJ20 en double couche via la relation :

$$\overline{I}_a^{\text{sat.}}(C_{18}E_{20}) = \frac{\overline{I}_a^{\text{sat.}}(C_{12}E_6)}{20/6} \sim 0.5 \text{ molécules/nm}^2. \quad (5.12)$$

Cette estimation est du même ordre de grandeur que la couverture moléculaire déduite de nos mesures d'adsorption : $\overline{I}_a^{\text{sat.}}(C_{18}E_{20}) \sim 0.4$ molécules/nm² (cf : **Tab-5.5**). On peut donc envisager que le BRIJ20 puisse former une double couche à la surface des billes de silice quand l'adsorption sature. Le changement d'organisation évoqué consisterait alors à un passage de micelles à double couche le long de la gamme d'adjuvantation.

Pour étayer cette proposition, nous nous intéressons aux taux de couverture des surfaces ϕ^{mic} et ϕ^{dc} associés respectivement à l'adsorption du tensioactif sous forme de micelles ou de double couche.

13. *i.e.*, composé d'une chaîne alkyle de 12 atomes de carbone terminée par une tête hydrophile de 6 motifs oxyéthylènes : famille du BRIJ20 (polyoxyethylene alkyl ether).

14. la couverture de surface en mg/m² est ici notée \tilde{I}_a pour la différencier de nos mesures d'adsorption I_a exprimées en mg/g.

Dans le cas de l'adsorption de micelles, ce taux est donné par la relation (cf : annexe–A.8) :

$$\phi^{\text{mic.}} = \frac{3}{4} \times \frac{\tilde{\Gamma}_a}{\rho^{\text{mic.}} R^{\text{mic.}}}, \quad (5.13)$$

où $\rho^{\text{mic.}}$ et $R^{\text{mic.}}$ sont la masse volumique et le rayon d'une micelle. Ces propriétés sont estimées à $\rho^{\text{mic.}} \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ et $R^{\text{mic.}} \sim 34 \text{ \AA}$ pour le BRIJ20 [144]. On propose de considérer la couverture de surface $\tilde{\Gamma}_a$ associée au dosage $\Gamma_i \sim 2.0 \text{ mg/g}$ où l'adsorption passe du régime linéaire de pente 1 à la zone de transition avant le plateau de saturation (cf : chapitre 4 – § 4.2.1, **Fig-4.4a**), soit $\tilde{\Gamma}_a \sim 0.6 \text{ mg/m}^2$ ($\equiv \Gamma_a \sim 1.8 \text{ mg/g}$). Cette considération conduit à une estimation du taux de couverture de la surface des billes de silice par les micelles de $\phi^{\text{mic.}} \sim 8 \%$ quand le changement de régime d'adsorption intervient. Cette valeur de taux de couverture est relativement faible, ce qui implique que l'organisation du BRIJ20 en micelles doit être compacte puisqu'à $\Gamma_i \sim 2.0 \text{ mg/g}$ l'adsorption a atteint $\sim 80 \%$ de sa valeur maximale alors qu'ici seulement une fraction restreinte des surfaces sont couvertes ($\phi^{\text{mic.}} \sim 8 \%$). Ce constat est cohérent avec le fait que si l'on considère une adsorption de micelles jusqu'à la saturation (*i.e.*, $\phi^{\text{mic.}} = 100 \%$), **l'eq-5.13** conduit à une estimation de la couverture de surface :

$$\tilde{\Gamma}_a^{\text{sat., mic.}} = \frac{4}{3} \rho^{\text{mic.}} R^{\text{mic.}} \sim 7.2 \text{ mg/m}^2, \quad (5.14)$$

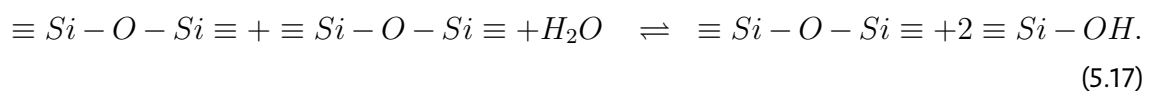
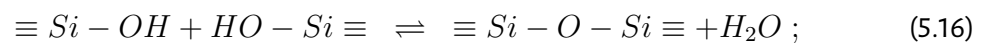
une valeur 9 fois plus élevée que celle déduite de nos mesures d'adsorption ($\tilde{\Gamma}_a^{\text{sat.}} \sim 0.8 \text{ mg/m}^2$, cf : **Tab-5.5**). Ceci amène à conclure que la saturation de la surface des billes de silice par le BRIJ20 en micelles est peu probable et à l'attribuer plutôt à la formation d'une double couche ($\tilde{\Gamma}_a^{\text{sat.}} = \tilde{\Gamma}_a^{\text{sat., dc.}} \sim 0.8 \text{ mg/m}^2$). Le taux de couverture des surfaces par la double couche serait donc 9 fois plus grand que celui des micelles au regard de nos données :

$$\phi^{\text{dc.}} = \frac{\tilde{\Gamma}_a^{\text{sat., mic.}}}{\tilde{\Gamma}_a^{\text{sat., dc.}}} \phi^{\text{mic.}} \sim 9 \times \phi^{\text{mic.}}. \quad (5.15)$$

Ainsi, le scénario proposé à $\Gamma_i \sim 2.0 \text{ mg/g}$ est que l'organisation en micelles n'est plus favorisée. Le BRIJ20 se déploierait à la surface des particules en double couche qui occupe une surface 9 fois plus importante par rapport celle occupée par les micelles, ce qui ferait tendre rapidement l'adsorption vers la saturation au-delà du régime de pente 1. En se déployant en double couche, le BRIJ20 est susceptible d'interagir avec un grand nombre de silanols par rapport à l'organisation micellaire, ce qui impacterait aussi l'équilibre responsable de la charge de surface des billes de silice (cf : chapitre 4 – § 4.1.1, **eq-4.1**). La variation du potentiel zêta ζ sur la gamme restreinte de dosage $\Gamma_i \in [\Gamma_i^-, \Gamma_i^+]$ serait alors une conséquence : (i) de la stabilisation des silanols $\equiv Si - OH$ et/ou (ii) de l'écrantage des silonates $\equiv Si - O^-$ quand intervient la transition micelles – double couche. Le changement d'organisation

apparaît donc comme un scénario pertinent pour expliquer les variations observées. Il est cohérent au regard des organisations possibles des agrégats de tensioactifs adsorbés sur les surfaces [84, 85] et du fait que la stabilité de ces espèces n'est que relative en dépendant de paramètres comme le taux d'adsorption ou encore la courbure du substrat avec lequel elles interagissent [84, 88, 145]. Enfin, ce scénario est également une piste pour expliquer l'origine de la variation non-monotone des propriétés mécaniques de résistance au roulement des contacts et du ralentissement du vieillissement comme l'illustrent les schémas de principe sur la **Fig-5.19**. Selon cette représentation :

- (1) le renforcement du moment critique M_c aux faibles dosages ($\Gamma_i < \Gamma_i^-$) [**Fig-5.19a**] serait la conséquence d'agrégats de tensioactif (préférentiellement des micelles) adsorbés de part et d'autre du contact. On précise qu'il n'est pas évident que les agrégats soient parfaitement sphériques ou que la présence de molécules individuelles soient exclues dans la zone proche du contact. Cette complexité n'est pas représentée sur le schéma par souci de simplicité ;
- (2) le ralentissement du vieillissement ainsi que la diminution de la rigidité k_r et du moment critique M_c aux dosages intermédiaires ($\Gamma_i^- < \Gamma_i < \Gamma_i^+$) [**Fig-5.19b**] proviendraient du passage à l'organisation du BRIJ20 en double couche qui limite les échanges entre le contact et le fluide suspendant. Cette interprétation est cohérente avec celle proposée préalablement par Bonacci *et al.* [14, 15, 17] qui ont attribué le vieillissement à la formation de ponts siloxanes entre les particules. Cette réactivité des surfaces siliceuses en contact, rapportée à plusieurs reprises dans la littérature [67, 146-149], provient de la condensation des groupements silanols via les équilibres suivants [**Fig-5.19d**] :



En raison des transferts d'eau impliqués dans ces équilibres, on comprend qu'une double couche limitant les échanges avec le fluide suspendant puisse ralentir le vieillissement (contact assimilé à un système "fermé") ;

- (3) la perte d'adhésion aux forts dosages ($\Gamma_i > \Gamma_i^+$) [**Fig-5.19c**] proviendrait enfin de la couverture de toute la surface des particules par la double couche qui empêche la formation des contacts.

Les schémas de principe de la **Fig-5.19** doivent être compris comme des propositions vraisemblables puisque les moyens expérimentaux à notre disposition ne permettent pas d'observer directement les mécanismes se déroulant à de si petites échelles¹⁵. Ils permettent cependant d'illustrer notre compréhension actuelle des phénomènes pouvant se produire au niveau des contacts entre particules.

15. Épaisseur d'une double couche : $\sim 50 \text{ \AA}$ [86], rayon d'une micelle : $\sim 30 \text{ \AA}$ [144], rayon de la zone de contact : $\sim 15\text{-}25 \text{ nm}$ [14].

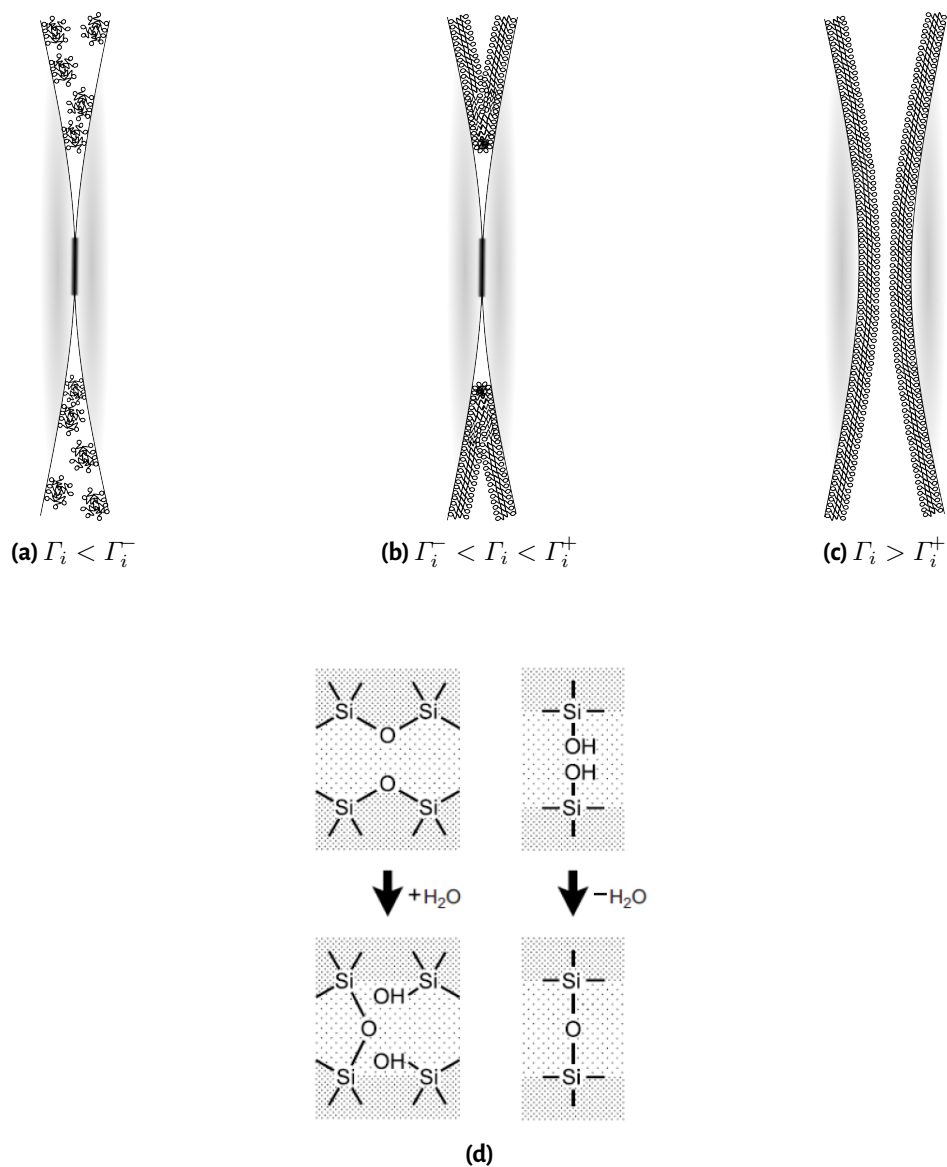


FIGURE 5.19 – (a)-(b)-(c) Schémas de principe de la transition micelles – double couche illustrant notre compréhension actuelle des phénomènes pouvant se produire à l'échelle des contacts. (d) Réactivité entre des surfaces siliceuses qui forment des ponts siloxanes via des échanges d'eau (figure reprise et adaptée de [22]).

EN RÉSUMÉ

- ❖ La microstructure évolue progressivement d'un empilement de particules figées à mobiles sur la gamme d'adjuvantation. Cette transition est corrélée à la perte de résistance mécanique en élasticité et en seuil d'écoulement macroscopiques des suspensions (fluidification);
- ❖ L'ajout de BRIJ20 provoque une modification de la microstructure même lorsque cette dernière est figée;
- ❖ La microstructure figée et les propriétés rhéologiques des suspensions (G' et τ_c) sont la conséquence des contacts adhésifs entre les billes de silice. L'existence de ces contacts dépend du dosage en BRIJ20. Leur formation n'est possible que si l'adsorption est inférieure à la saturation ($\Gamma_i < \Gamma_i^+$);
- ❖ Les propriétés mécaniques de résistance au roulement des contacts (k_r et M_c) ont été mesurées par des expériences de pinces optiques de flexions 3-points;
- ❖ Les propriétés des contacts silice – silice non-adjuvantés mesurées avec les particules commerciales sont cohérentes au regard de celles mesurées au préalable par Bonacci *et al.* [14, 15, 17] avec les particules Stöber;
- ❖ Les résultats confirment que le vieillissement des suspensions non-adjuvantées est provoqué par celui des contacts entre les billes de silice commerciale;
- ❖ Le BRIJ20 modifie les propriétés mécaniques de résistance au roulement des contacts qui évoluent de manière non-monotone sur la gamme d'adjuvantation;
- ❖ La diminution des propriétés mécaniques des contacts sur la gamme de dosage $\Gamma_i \in [\Gamma_i^-, \Gamma_i^+]$ est corrélée à un ralentissement du vieillissement;
- ❖ Le comportement des contacts adjuvantés est interprété comme la conséquence d'un changement de l'organisation du BRIJ20 à la surface des billes de silice;
- ❖ Les variations des propriétés mécaniques des contacts et l'évolution de la microstructure figée contribuent conjointement à la modification du module élastique et du seuil d'écoulement provoquée par l'adjuvantation des suspensions modèles;
- ❖ Une extension des relations micro – macro entre contacts – microstructure – rhéologie a été proposée pour rendre compte des effets induits par l'adjuvantation. Cette extension permet de reconstruire les mesures de rhéométrie sur les suspensions adjuvantées à partir des propriétés des contacts extraites des expériences de flexion 3-points.

6

Matériaux réels : suspensions de quartz broyé

Sommaire

6.1	Particules : grains de quartz broyés vs. billes de silice	138
6.2	Suspensions de quartz non-adjuvantées	142
6.3	Suspensions de quartz adjuvantées	146
6.4	Discussion	152

Dans ce chapitre, nous abordons le comportement d'un matériau réel. Cette étude est motivée par l'usage dans les procédés industriels de particules non-sphériques et polydisperses, bien différentes des billes de silice modèles. On peut citer par exemple les grains de ciment et les additions silico-calcaires dans les matériaux de construction [150], les charges minérales de certains produits cosmétiques/pharmaceutiques [151], ou encore les matières premières argileuses servant à la fabrication de céramiques [152]. Les particules sélectionnées comme matériau réel dans le cadre ce travail sont des grains de quartz broyés, principalement utilisés dans les procédés industriels comme addition minérale inerte (filler) [150, 152-156]. Ce choix permet donc de nous rapprocher des applications. De plus, les grains de quartz sont siliceux (*i.e.*, composés de SiO_2 , malgré une organisation cristallisée) et ne réagissent pas en solution aqueuse (absence de prise hydraulique). Ces caractéristiques les rendent par conséquent comparables aux billes de silice, ce qui permet de caractériser les suspensions de quartz en utilisant les mêmes protocoles que ceux décrits en amont du manuscrit (cf : chapitre 3).

Nous présenterons dans ce chapitre une comparaison des grains de quartz et des billes de silice pour déterminer quelles sont les similitudes/différences entre le matériau réel et le matériau modèle. Puis, nous caractériserons les propriétés rhéologiques des suspensions non-adjuvantées de quartz pour déterminer, une fois encore, une formulation de référence. Enfin, nous verrons comment le BRIJ20 modifie la rhéologie des suspensions de quartz. Ceci nous permettra de confronter à un matériau d'application nos résultats fondamentaux sur la silice pour en illustrer la pertinence et la limite.

6.1 Particules : grains de quartz broyés vs. billes de silice

Le matériau réel utilisé provient de l'extraction en carrière de quartz (Sibelco, C800) qui est lavé, broyé, puis calciné jusqu'à $\sim 700^\circ\text{C}$ [9, 157]. La **Fig-6.1** montre que ce procédé conduit à l'obtention d'une poudre de quartz dont les grains se différencient des billes de silice par leur morphologie et leur taille :

- (1) les grains de quartz sont angulaires/facettés [**Fig-6.1a**] alors que les billes de silice sont parfaitement sphériques [**Fig-6.1b**];
- (2) les grains de quartz sont polydisperses de taille variant entre ~ 0.3 et $10\ \mu\text{m}$ [**Fig-6.1c**] alors que les billes de silice sont pratiquement toutes de même taille (diamètre $\sim 1\ \mu\text{m}$). La polydispersité des grains de quartz est clairement visible sur le cliché MEB de la **Fig-6.1a** où l'on distingue plusieurs populations de particules (des "petits" et des "gros" grains).

La morphologie irrégulière et la distribution granulométrique étendue des grains de quartz mettent en évidence la complexité de ce matériau réel par comparaison aux billes de silice modèles. Les deux types de particules présentent toutefois une taille de l'ordre du micron qui les classe dans le domaine colloïdal, ce qui permet de les comparer.

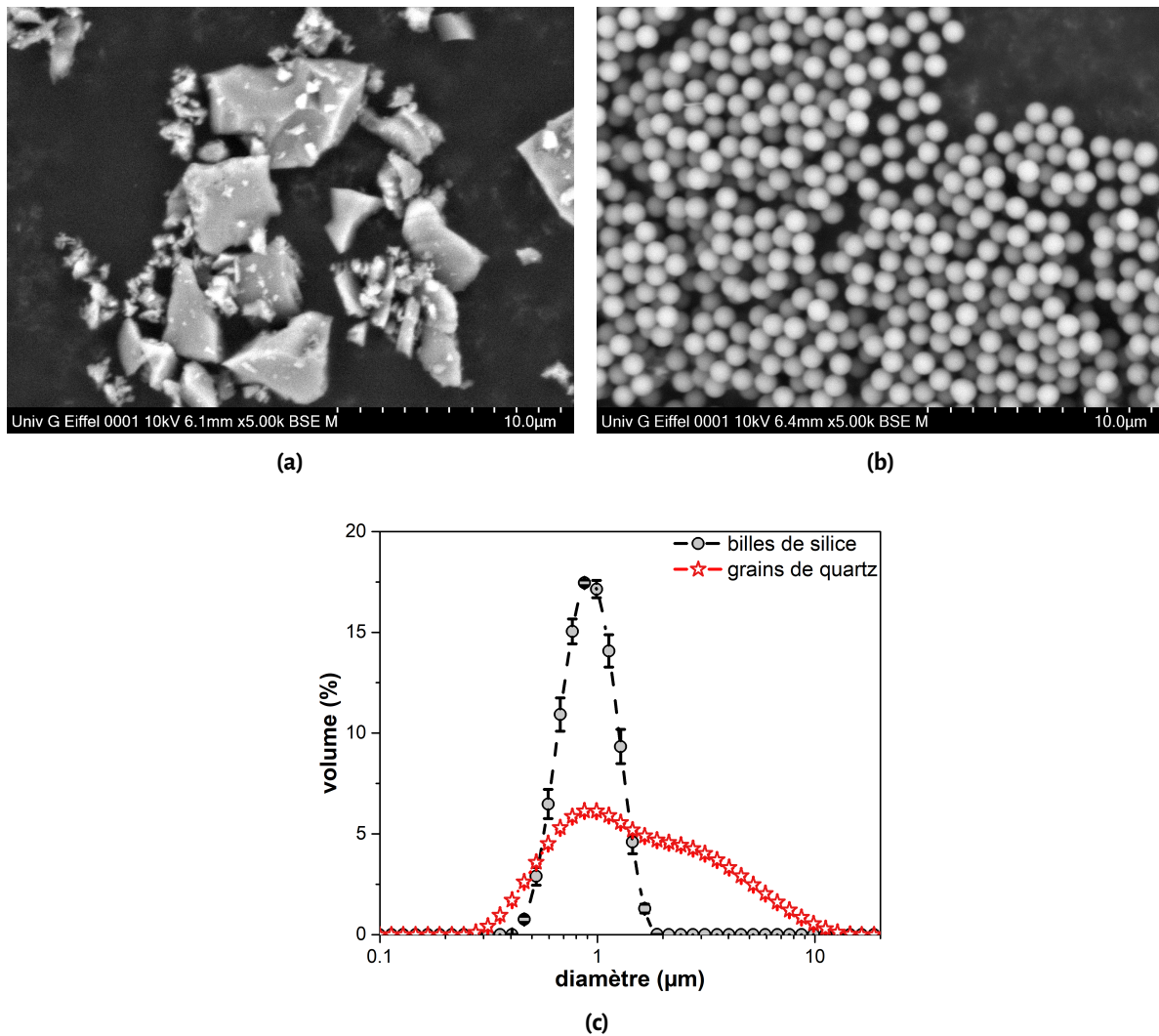


FIGURE 6.1 – (a) Grains de quartz broyés et (b) billes de silice observés en microscopie électronique à balayage (MEB : Hitachi TM4000Plus). (c) Distribution des tailles des particules mesurées par granulométrie laser en voie humide (Malvern Mastersizer 3000).

TABLEAU 6.1 – Densités et surfaces spécifiques des grains de quartz broyés et des billes de silice.

particules	masse volumique g/cm ³	surface spécifique m ² /g
billes de silice	1.80	3.00
grains de quartz broyés	2.65	6.00

NB : les masses volumiques sont des données fournisseurs. Les surfaces spécifiques ont été caractérisées par analyse BET sous N₂ (Micromeritics ASP 2010).

Les grains de quartz broyés et les billes de silice possèdent également des densités et des surfaces spécifiques bien différentes comme le montrent les valeurs reportées dans le **Tab-6.1**. Les grains de quartz sont ~ 1.5 fois plus denses que les billes de silice. Ceci s'explique par le fait que le quartz est un matériau cristallisé dont l'organisation est compacte contrairement aux particules amorphes de silice qui sont relativement poreuses [128, 158, 159]. Les grains de quartz disposent aussi d'une aire BET deux fois plus élevée que celle des billes de silice. Cet écart est dû à la morphologie angulaire/facettée des grains de quartz (conséquence du procédé de broyage) qui leur permet de développer une surface spécifique importante.

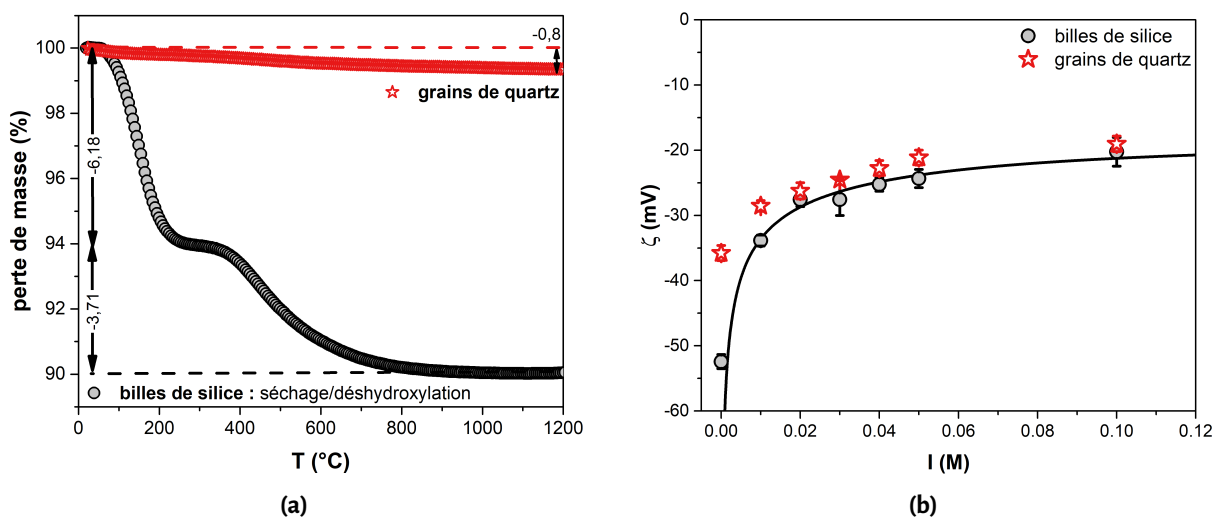


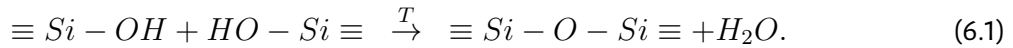
FIGURE 6.2 – Comparaison des grains de quartz et des billes de silice en termes de physico-chimie de surface. (a) Pertes de masse mesurées par ATG sous air (10 °C/min : Netzsch STA 409). (b) Potentiels zéta des particules dans l'électrolyte de CaCl_2 mesurés par zétamétrie.

Enfin, une dernière différence entre les grains de quartz et les billes de silice est leur physico-chimie de surface comme l'ont révélé les mesures présentées sur la **Fig-6.2** :

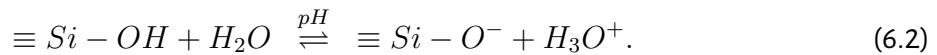
- (1) les analyses thermiques [**Fig-6.2a**] montrent que les grains de quartz présentent une perte de masse totale de moins de 1 % lorsqu'ils sont montés en température. Les billes de silice subissent quant-à-elles deux pertes de masse beaucoup plus significatives (la première de ~ 6.2 % : séchage, la seconde de ~ 3.7 % : déshydroxylation) ;
- (2) les mesures de zétamétrie [**Fig-6.2b**] révèlent que le potentiel ζ des grains de quartz dispersés dans l'électrolyte de CaCl_2 varie uniquement d'un facteur ~ 1.8 sur l'intervalle de force ionique $I \in [0.00; 0.10]$ M quand celui des billes de silice évolue d'un facteur ~ 2.6 . On observe toutefois que les potentiels ζ des deux types de particules présentent des valeurs qui se confondent et saturent à ~ -20 mV lorsque I tend vers 0.10 M.

Pour rappel (cf : chapitre 3 – § 3.1.1), la première perte de masse des billes de silice lors d'une montée en température est due à la perte de l'eau libre (*i.e.*, séchage). La seconde provient de la perte de

l'eau liée (*i.e.*, déshydroxylation) issue de la condensation des groupements silanols en siloxanes via l'équilibre [96] :



Par conséquent, la perte de masse observée de moins de 1 % pour les grains de quartz met en évidence que leur surface contient peu de silanols par comparaison à celle des billes de silice. Ce constat est cohérent si l'on revient au procédé de production des grains de quartz ; la calcination à 700 °C élimine probablement la majeure partie des groupements silanols de ces particules. Le fait que la surface des grains de quartz contient peu de silanols par rapport à celle des billes de silice explique également les différences de variation du potentiel zêta à faible force ionique ($I \lesssim 0.02$ M) entre les deux types de particules. Pour des matériaux siliceux (cas des grains quartz et des billes de silice), le caractère négatif du potentiel zêta provient de la déprotonation des groupements silanols via l'équilibre [25, 26] (cf : chapitre 4 – § 4.1.1) :



Comme la surface des grains de quartz contient peu de silanols ($\equiv Si - OH$), peu de silonates ($\equiv Si - O^-$) sont susceptibles d'être produits par l'équilibre de **l'eq-6.2** quand ces particules sont dispersées en solution aqueuse. On comprend donc que leur potentiel zêta soit moins négatif que celui des billes de silice en l'absence de sel¹. Et par conséquent, qu'une augmentation de la force ionique provoque une variation du potentiel zêta des grains de quartz plus faible que celle observée pour les billes de silice.

Enfin, on rappelle que quand la force ionique I tend vers 0.10 M, les potentiels zêta des deux types de particules se confondent et saturent à des valeurs de l'ordre de -20 mV. À force ionique élevée, le chlorure de calcium $CaCl_2$ écranterait donc tout aussi efficacement les charges de surface des grains de quartz que celles des billes de silice. Les interactions colloïdales dans les suspensions non-adjuvantées de quartz devraient donc être similaires à celles dans les suspensions de silice (*i.e.*, formation des contacts adhésifs) en dépit de la différence de physico-chimie de surface entre les deux matériaux. Cette hypothèse sera confirmée par la caractérisation rhéologique des suspensions de quartz présentée dans la suite du manuscrit.

En conclusion de cette section, le **Tab-6.2** rassemble les principales grandeurs et propriétés présentées plus haut pour comparer les grains de quartz (particules réelles) et les billes de silice (particules modèles).

1. $\zeta(\text{quartz}) = -36$ mV vs. $\zeta(\text{silice}) = -52$ mV à $I = 0.00$ M

TABLEAU 6.2 – Comparaison des propriétés des particules modèles et des particules réelles.

propriétés	billes de silice	grains de quartz
morphologie	sphérique	angulaire/facettée
distribution en taille (granulométrie)	monodisperse	polydisperse
diamètre (μm)	1	0.3-10
aire BET (m^2/g)	3	6
masse volumique (g/cm^3)	1.80	2.65
chimie de surface	riche en $\equiv \text{Si} - \text{OH}$	pauvre en $\equiv \text{Si} - \text{OH}$

6.2 Suspensions de quartz non-adjuventées

Les suspensions de quartz sont étudiées en utilisant la même démarche expérimentale que celle présentée en amont du manuscrit avec les suspensions modèles de silice. Nous nous intéressons donc d'abord aux effets de la force ionique et de la fraction volumique sur les propriétés rhéologiques (module élastique, seuil d'écoulement) des suspensions de quartz dans l'objectif de déterminer une formulation de référence. Les mesures réalisées pour établir la dépendance de G' et τ_c à I et ϕ sont représentées sur la **Fig-6.3**.

L'augmentation de la quantité de sel CaCl_2 dans les suspensions de quartz (*i.e.*, de la force ionique) [**Fig-6.3a**] provoque une variation significative du module élastique et du seuil d'écoulement. G' et τ_c s'accroissent jusqu'à $I \sim 0.10 \text{ M}$ (on note que G' et τ_c n'ont pas pu être mesurés pour des suspensions formulées à $I < 0.05 \text{ M}$ qui sont très liquides). Ces propriétés atteignent ensuite un

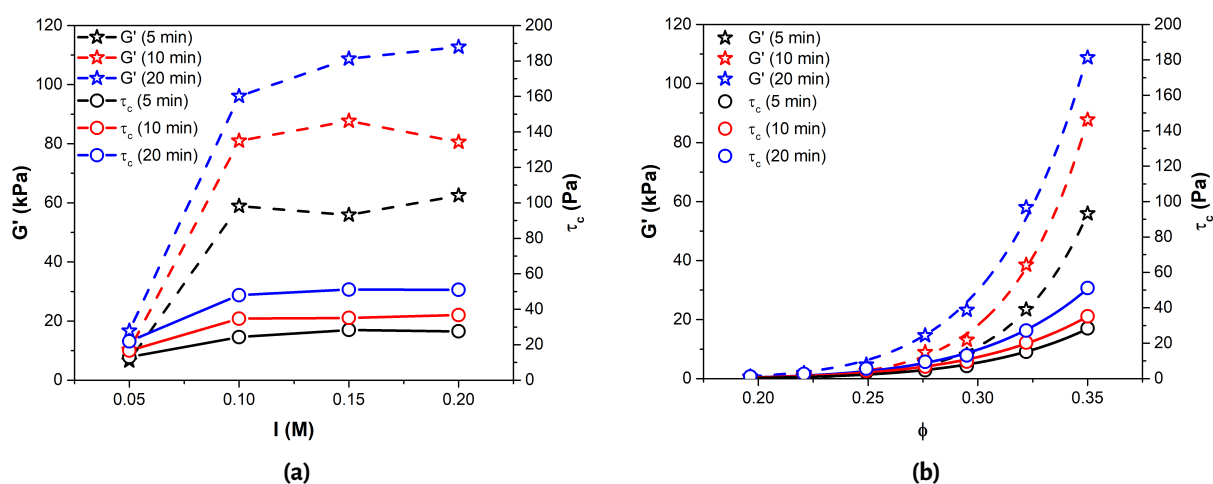


FIGURE 6.3 – (a) Module élastique et seuil d'écoulement des suspensions de quartz en fonction de la force ionique. Les suspensions sont caractérisées à différents temps de repos et à fraction volumique fixée à $\phi = 0.35$. (b) Module élastique et seuil d'écoulement des suspensions de quartz en fonction de la fraction volumique. La force ionique est fixée à $I = 0.15 \text{ M}$. Les courbes discontinues/continues sont des fits par les lois puissances $G' = \alpha\phi^n$ et $\tau_c = \beta\phi^m$. Les valeurs de α , n , β , m sont reportées dans le **Tab-6.3** pour les divers temps de repos caractérisés.

plateau pour les valeurs de I supérieures à 0.10 M. La saturation de l'écrantage des charges de surface ($\equiv Si - O^-$) par $CaCl_2$, décrit à la section précédente, explique l'existence de ce plateau pour les valeurs de I supérieures à 0.10 M. Ces variations du module élastique et du seuil d'écoulement des suspensions de quartz provoquées par l'accroissement de la force ionique sont également similaires à celles observées pour les suspensions de silice (cf : chapitre 4 – § 4.1.1). Par conséquent, elles valident l'hypothèse que les interactions colloïdales dans les suspensions de quartz et de silice sont semblables. Il est donc logique de supposer que les grains de quartz forment des contacts adhésifs dans les suspensions réelles dont le module élastique et le seuil d'écoulement ne sont pas nuls. L'enchaînement monotone des mesures de G' et τ_c réalisées sur ces suspensions après différents temps de repos ($G'(5 \text{ min}) < G'(10 \text{ min}) < G'(20 \text{ min})$, idem pour τ_c) supporte aussi ce scénario.

En ce qui concerne la fraction volumique [**Fig-6.3b**], le module élastique et le seuil d'écoulement des suspensions de quartz augmentent avec l'accroissement de cette propriété. Comme pour les suspensions modèles de silice, l'augmentation est bien décrite par des lois puissances $G' = \alpha\phi^n$ et $\tau_c = \beta\phi^m$. Les valeurs des paramètres α, n, β, m reportées dans le **Tab-6.3** ont été obtenues en fittant les points expérimentaux de la **Fig-6.3b** par les lois puissances (courbes discontinues et continues du graphique). On note que pour les valeurs de fraction volumique excédant 35 %, les suspensions de quartz manifestent un comportement rhéoépaississant. Nous avons donc limité l'étude des suspensions de quartz à des valeurs de fraction volumique inférieures ou égales à 35 % (qui sont des valeurs plus faibles que celles étudiées pour les suspensions de silice $\phi \leq 45\%$) pour pouvoir caractériser le comportement rhéologique de ces matériaux avec le rhéomètre Malvern Kinexus Ultra+ du laboratoire (cf : chapitre 3 – § 3.2.2).

TABEAU 6.3 – Paramètres des lois puissances $G' = \alpha\phi^n$ et $\tau_c = \beta\phi^m$ identifiés en fittant les résultats expérimentaux représentés sur la **Fig-6.3b**.

temps de repos	α (Pa)	n	β (Pa)	m
5 min	3.9×10^9	10.6	6.4×10^4	7.4
10 min	4.1×10^9	10.2	4.8×10^4	6.9
20 min	7.7×10^8	8.4	1.1×10^5	7.3

Au regard des variations qui viennent d'être décrites du module élastique et du seuil d'écoulement des suspensions de quartz en fonction de la force ionique et de la fraction volumique, nous retenons les valeurs $I = 0.15 \text{ M}$ et $\phi = 0.35$ comme formulation de référence. Ces valeurs permettent d'obtenir des propriétés rhéologiques : (i) indépendantes de la quantité introduite de $CaCl_2$, (ii) suffisamment élevées pour pouvoir étudier l'effet d'un dispersant. Ces considérations sont les mêmes que celles qui nous avaient conduit à retenir les valeurs $I = 0.15 \text{ M}$ et $\phi = 0.45$ lors de l'étude des suspensions modèles de silice (cf : chapitre 4 – § 4.1.3). En guise de synthèse, le **Tab-6.4** résume les propriétés des formulations de référence définies pour chaque matériau. On remarque que ces formulations conduisent pour les suspensions de quartz et pour les suspensions de silice à des valeurs de module

TABLEAU 6.4 – Formulations de référence définies pour les suspensions de quartz (matériau réel) et les suspensions de silice (matériau modèle) avec une comparaison aux propriétés d'une pâte de ciment au jeune âge.

suspension	l (M)	ϕ	G' (Pa)	τ_c (Pa)
				t=20 min
grains de quartz	0.15	0.35	$\sim 10^5$	~ 50
billes de silice	0.15	0.45	$\sim 10^5$	~ 100
pâte de ciment [12]	–	0.40	$\sim 10^5$	~ 50

élastique et de seuil d'écoulement qui sont comparables en ordre de grandeur. La formulation de référence des suspensions de quartz conduit également à des valeurs de module élastique et de seuil d'écoulement qui sont comparables à ceux d'une pâte de ciment (conformément au résultat obtenu préalablement avec les suspensions de silice), ce qui montre à nouveau que les propriétés rhéologiques des matériaux étudiés sont cohérentes du point de vue des applications.

Enfin, nous concluons cette section en revenant à la relation $\tau_c = C\sqrt{G'}/r_p$ qui relie le seuil d'écoulement à l'élasticité macroscopique de suspensions concentrées thixotropes [15] (cf : chapitre 2 – § 2.3). Comme le montre la **Fig-6.4a**, il est intéressant de souligner que cette relation reste valide dans le cas des suspensions non-adjuvantées de quartz. En effet, les données collectées à temps de repos, fraction volumique et force ionique variables s'alignent sur une courbe maîtresse comme cela avait été observé avec les suspensions modèles de silice. La relation $\tau_c = C\sqrt{G'}/r_p$ est donc encore

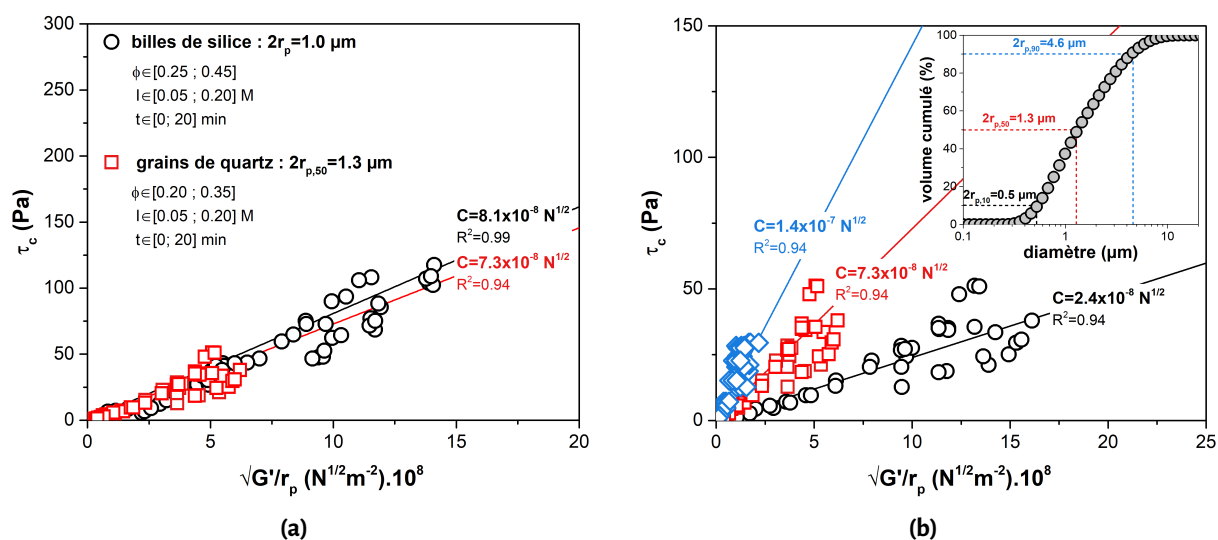


FIGURE 6.4 – (a) Comparaison de la signature rhéologique des suspensions modèles et réelles non-adjuvantées. Pour le quartz, le rayon des grains est assimilé à celui correspondant au d_{50} (voir texte et **Fig-6.4b**). (b) Variation de la signature rhéologique du quartz selon la taille de grains considérée. Cette dernière est assimilée aux rayons $r_{p,10}$, $r_{p,50}$ et $r_{p,90}$ définis à partir de la distribution granulométrique cumulée du quartz en insert.

pertinente pour décrire le comportement de suspensions composées de particules anguleuses et légèrement polydisperses. Ce résultat renforce l'hypothèse que les interactions colloïdales dans les suspensions de quartz sont similaires à celles dans les suspensions de silice, *i.e.*, un vieillissement de contacts adhésifs entre des particules formant une microstructure figée. Il est cependant important de souligner quelques limites :

- (1) la définition d'un rayon représentatif de la taille des grains quartz est délicate en raison de la polydispersité. En effet, la **Fig-6.4b** montre que la pente du tracé de $\tau_c = C\sqrt{G'}/r_p$ varie d'un facteur ~ 6 selon qu'on considère un rayon équivalent au d_{10} , d_{50} ou d_{90} (définis à partir de la distribution granulométrique cumulée en insert²); l'obtention d'une constante C constitutive apparaît complexe avec le matériau réel. La valeur $C = 7.3 \times 10^{-8} \text{ N}^{1/2}$ sur la **Fig-6.4a** correspondant au tracé avec le d_{50} doit donc être interprétée comme une valeur *ad hoc*, bien que ce tracé avec le diamètre moyen permet une superposition des mesures réalisées sur les suspensions de quartz (carrés rouges) avec celles réalisées sur les suspensions de silice (cercles noirs);
- (2) des observations de microscopie confocale et des essais de pinces optiques ont été tentés avec les grains de quartz, mais ces caractérisations microscopiques n'ont pas abouti. En effet, l'opacité des grains de quartz n'a pas permis de visualiser la microstructure des suspensions réelles par microscopie confocale³. De plus, la géométrie irrégulière de ces particules n'a pas permis de former des poutres droites pour réaliser des essais de flexions 3-points. On note que les grains de quartz peuvent quand même être piégés et manipulés avec les pinces optiques comme le montre la **Fig-6.5**. Des contacts adhésifs ont également pu être formés entre les grains de quartz lors du rapprochement de ces particules à courte distance de séparation. La formation systématique des contacts adhésifs est évidemment plus que compliquée entre les grains quartz qui sont généralement déplacés/éjectés du centre des pièges optiques lors du rapprochement en raison de leur géométrie irrégulière. L'observation de la formation des contacts adhésifs entre les grains de quartz confirme néanmoins l'hypothèse que les interactions colloïdales dans les suspensions de quartz sont similaires aux interactions présentes dans les suspensions de silice.

Les limites qui viennent d'être décrites mettent en évidence la difficulté pour les suspensions de quartz d'obtenir des lois constitutives et de réaliser des expériences à l'échelle microscopique. Le comportement de ces suspensions ne peut donc être caractérisé qu'à l'échelle macroscopique via des expériences de rhéométrie puisque les moyens à notre disposition ne nous permettent pas de caractériser quantitativement les lois de contact des grains de quartz. En conséquence, l'interprétation de l'origine du comportement des suspensions de quartz nécessite de se référer aux résultats obtenus

2. $d_{10} = 2r_{p,10}$: 10% des grains sont inférieurs à 0.5 μm , $d_{50} = 2r_{p,50}$: 50% à 1.3 μm , $d_{90} = 2r_{p,90}$: 90% à 4.6 μm .
 3. les observations ont été tentées sur des suspensions de quartz à $\phi = 0.35$, $I = 0.15 \text{ M}$, eau/glycérol : 60/40 %_m.

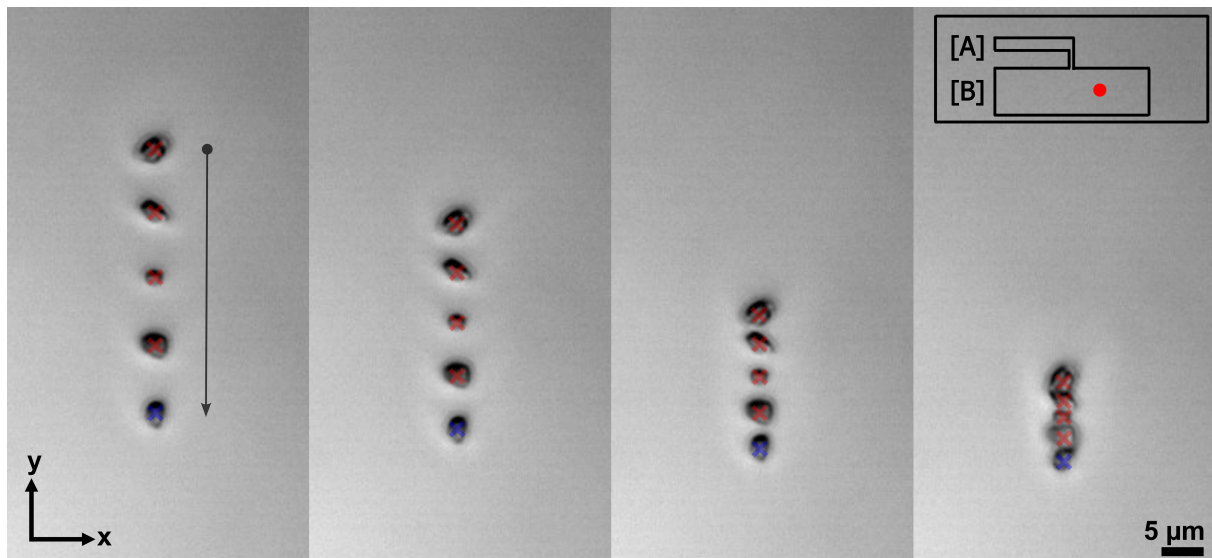


FIGURE 6.5—Manipulation avec les pinces optiques de 5 grains de quartz capturés avec un piège non-démultiplié (X) et quatre pièges démultipliés (X). Les grains ont été piégés dans la piscine [A] (eau distillée, $\phi \sim 10^{-5}$), déplacés dans la piscine [B] (CaCl_2 , $I = 0.15 \text{ M}$) avant d'être rapprochés. La mise en contact est ensuite plus difficile. Les grains forment (dans le meilleur des cas) des contacts adhésifs ou sont (plus généralement) déplacés/éjectés du centre des pièges en raison leur morphologie angulaire et de leur taille polydisperse.

avec les suspensions de silice comme nous le verrons plus loin au moment de la discussion (cf : chapitre 6 – § 6.4). On mesure donc ici tout l'intérêt d'étudier des matériaux modèles pour dégager des résultats transposables aux matériaux réels dont les propriétés sont plus difficilement caractérisables.

6.3 Suspensions de quartz adjuvantées

Mesures d'adsorption

Pour commencer l'étude des suspensions de quartz adjuvantées, la **Fig-6.6** présente les mesures de Total Organic Carbon et de zétamétrie réalisées lorsque le BRIJ20 est mélangé aux grains de quartz. Sur cette figure, les inserts correspondent aux résultats obtenus avec les billes de silice (cf : chapitre 4 – § 4.2.1). Afin de faciliter la comparaison entre les deux matériaux, nous avons défini les mêmes guides visuels $\Gamma_i^- = \Gamma_a^{\text{sat}}$, Γ_i^- et Γ_i^+ pour analyser les mesures effectuées avec les grains de quartz que ceux utilisés préalablement avec les billes de silice. Les valeurs de $\Gamma_i^- = \Gamma_a^{\text{sat}}$, Γ_i^- et Γ_i^+ sont reportées dans **Tab-6.5**.

L'adsorption du BRIJ20 sur les grains de quartz [**Fig-6.6a**] croît dans une première phase linéairement avec une pente 1 jusqu'à la valeur de dosage $\Gamma_i^- \sim 4.0 \text{ mg/g}$ (régime d'adsorption totale). Dans une seconde phase, l'adsorption s'éloigne de la croissance de pente 1 sur l'intervalle de valeurs de dosage $\Gamma_i^- \in [4.0; 6.0] \text{ mg/g}$ (régime d'adsorption partielle); l'adsorption n'atteint donc pas le point

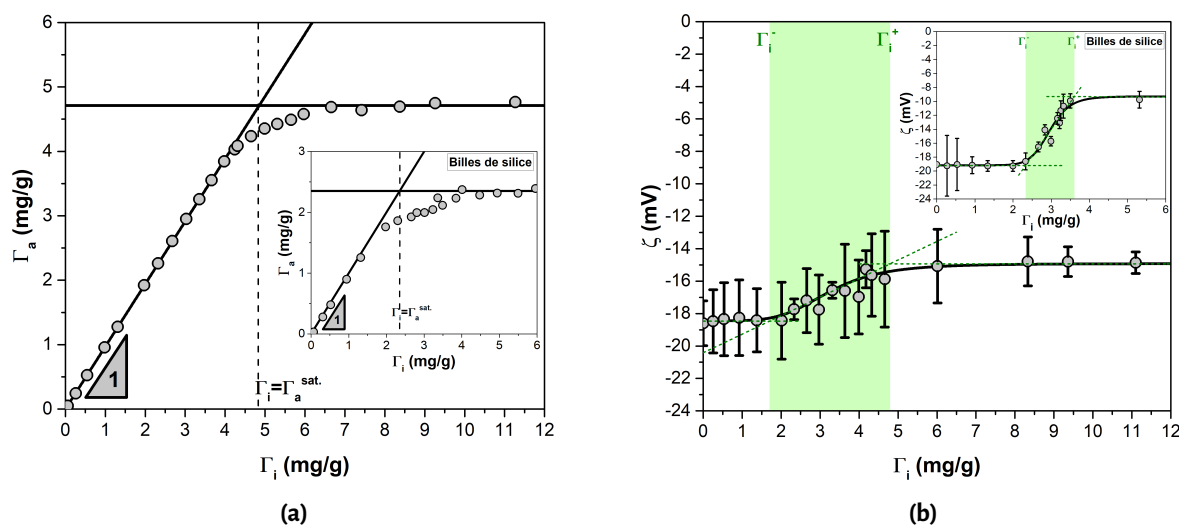


FIGURE 6.6– (a) Courbe d'adsorption du BRIJ20 sur les grains de quartz ($I=0.15$ M). (b) Variation du potentiel zêta des grains de quartz provoquée par le BRIJ20. Pour chaque graphique sont reportés en insert les résultats obtenus avec les billes de silice. La ligne verticale en pointillés et les extrémités de la zone verte correspondent aux guides visuels associés aux valeurs caractéristiques $\Gamma_i = \Gamma_a^{\text{sat.}}$, Γ_i^- et Γ_i^+ reportées dans le **Tab-6.5**. Ces guides visuels sont définis pour les grains de quartz de la même façon que pour les billes de silice (cf : chapitre 4 – § 4.2.1). $\Gamma_i = \Gamma_a^{\text{sat.}}$ correspond au point de croisement théorique entre le régime d'adsorption totale et le plateau de saturation. Γ_i^- et Γ_i^+ marquent le début et la fin de la gamme de valeurs de dosages (zone verte) où intervient l'augmentation du potentiel zêta. Ces bornes sont définies via les intersections d'un fit linéaire des données variables de ζ avec les valeurs aux plateaux (voir segments en pointillés verts sur les graphiques).

TABLEAU 6.5– Valeurs caractéristiques de dosage Γ_i définies pour les grains de quartz et les billes de silice.

particules	$\Gamma_i = \Gamma_a^{\text{sat.}}$ mg/g	Γ_i^- mg/g	Γ_i^+ mg/g
grains de quartz broyés	4.7	1.7	4.8
billes de silice	2.3	2.3	3.6

de croisement théorique $\Gamma_i = \Gamma_a^{\text{sat.}} \sim 4.7$ mg/g. Dans une troisième phase, l'adsorption n'augmente plus avec l'accroissement du dosage en tensioactif à partir de $\Gamma_i \sim 6.0$ mg/g; la quantité maximale de BRIJ20 pouvant être adsorbée sur les grains de quartz est alors $\Gamma_a^{\text{sat.}} \sim 4.7$ mg/g (plateau de saturation); l'ajout supplémentaire de tensioactif reste dans le fluide suspensé. On remarque ici que la transition du régime d'adsorption totale au régime d'adsorption partielle se produit à partir d'une progression de l'adsorption de l'ordre de $\frac{\Gamma_a=4.0 \text{ mg/g}}{\Gamma_a^{\text{sat.}}} \sim 85\%$, une valeur proche de celle obtenue avec les billes de silice ($\sim 80\%$ pour rappel). La saturation de l'adsorption qui intervient avec les grains de quartz à $\Gamma_a^{\text{sat.}} \sim 4.7$ mg/g est également deux fois plus élevée que la valeur obtenue avec les billes de silice ($\Gamma_a^{\text{sat.}} \sim 2.3$ mg/g). Cet écart est cohérent au regard de la différence de surface spécifique entre les deux matériaux; celle des grains de quartz est en effet supérieure d'un facteur deux à celle

des billes de silice⁴. Il n'est donc pas surprenant qu'une masse de grains de quartz absorbe deux fois plus de BRIJ20 que la même masse de bille de silice. En conséquence, il est possible de conclure que l'adsorption du tensioactif est similaire sur les deux types de particule. La gamme d'adjuvantation étudiée avec les grains de quartz a simplement été étendue d'un facteur deux par rapport à celle explorée avec les billes de silice ($I_i^- \in [0.0; 12.0]$ mg/g vs. $I_i^- \in [0.0; 6.0]$ mg/g) pour tenir compte des différences de surface spécifique entre ces matériaux.

Le potentiel zêta [Fig-6.6b] des grains de quartz mis en contact du BRIJ20 augmente lui aussi entre deux plateaux. Néanmoins, la variation du potentiel ζ présente ici des différences notables par rapport aux mesures réalisées avec les billes de silice :

- (1) ζ augmente seulement d'un facteur ~ 1.2 avec l'accroissement du dosage I_i pour les grains de quartz (vs. d'un facteur ~ 2.0 pour les billes de silice) ;
- (2) la gamme de dosages $[I_i^-, I_i^+] = [1.7, 4.8]$ mg/g sur laquelle varie ζ est bien plus large pour les grains de quartz (vs. $[I_i^-, I_i^+] = [2.3, 3.6]$ mg/g pour les billes de silice) ;
- (3) la valeur de l'adsorption maximale $I_a^{\text{sat.}}$ est nettement différente de la valeur I_i^- pour laquelle le potentiel ζ commence à croître avec les grains de quartz, alors que ces deux valeurs étaient confondues avec les billes de silice. On a en effet $I_a^{\text{sat.}} = 4.7$ mg/g et $I_i^- = 1.7$ mg/g pour les grains de quartz (vs. $I_a^{\text{sat.}} = I_i^- \sim 2.3$ mg/g pour les billes de silice).

Ces différences mettent en évidence une variation du potentiel zêta de moindre amplitude et moins bien corrélée aux mesures d'adsorption dans le cas des grains de quartz par rapport aux résultats obtenus avec les billes de silice. La variation du potentiel zêta des grains de quartz en présence de BRIJ20 reste cependant significative avec une amplitude de ~ 3.5 mV (malgré les barres d'erreurs importantes), ce qui montre que le tensioactif écran la charge de surface des particules réelles.

Rhéométrie

La Fig-6.7 présente les mesures de module élastique [Fig-6.7a] et de seuil d'écoulement [Fig-6.7b] réalisées sur les suspensions de quartz adjuvantées. Comme pour les suspensions de silice, G' et τ_c sont des fonctions non-monotones du dosage en tensioactif I_i . En effet, l'ajout d'une quantité croissante de BRIJ20 dans les suspensions de quartz provoque tout d'abord une légère augmentation de ces propriétés rhéologiques (d'un facteur $\sim 1.2 - 1.3$ par rapport à la situation sans BRIJ20) suivie d'un plateau puis d'une diminution. Ces variations sont mesurées sans changement de la fraction volumique qui est restée constante à la valeur de référence $\phi = 35 \pm 0.5$ %. Les variations de G' et τ_c des suspensions de quartz le long de la gamme d'adjuvantation sont donc provoquées par l'adsorption du BRIJ20 sur les particules réelles (grains de quartz), conformément au résultat obtenu avec les particules modèles (billes de silice). Quelques points méritent toutefois d'être soulignés :

4. $\frac{S_{\text{BET}}(\text{quartz})}{S_{\text{BET}}(\text{silice})} = \frac{6}{3} = 2$ en considérant les surfaces spécifiques mesurées par analyse BET (cf : Tab-6.1).

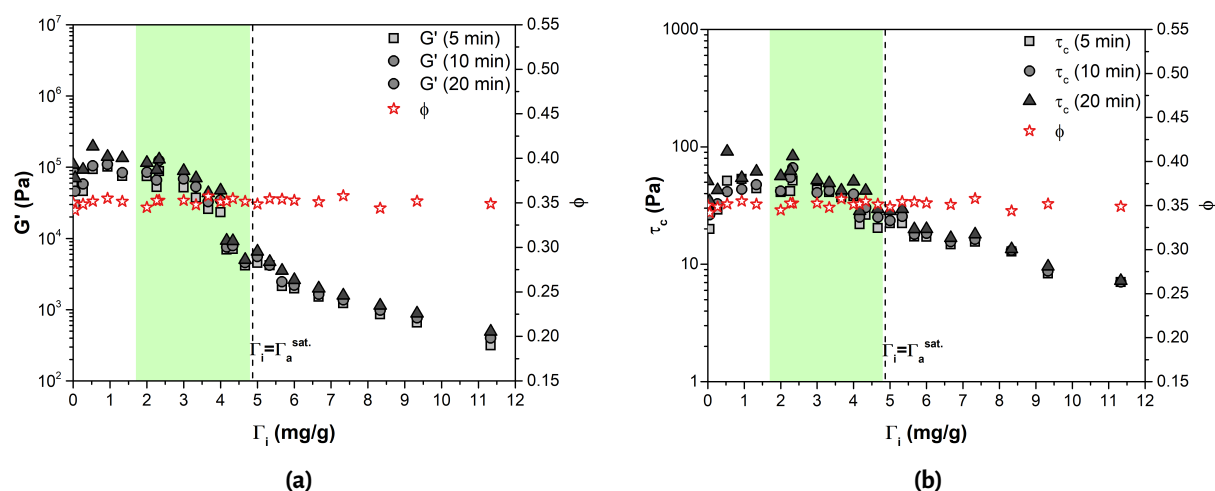


FIGURE 6.7 – (a) Modules élastiques et (b) seuils d'écoulement des suspensions de quartz broyé ($\phi = 0.35$, $I = 0.15$ M) en fonction de l'accroissement du dosage en BRIJ20 le long de la gamme d'adjuvantation. Les étoiles rouges sont les fractions volumiques déduites de la mesure de l'extrait sec des suspensions.

- (1) contrairement à ce qui avait été observé pour les suspensions de silice, les valeurs de module élastique et de seuil d'écoulement mesurées sur les suspensions de quartz adjuvantées ne chutent pas brutalement lorsque le BRIJ20 cesse de s'absorber totalement sur les grains de quartz (à $\Gamma_i \sim 4.0$ mg/g pour rappel). La transition du régime d'adsorption totale au régime d'adsorption partielle correspond au contraire à une transition passant d'un plateau de G' et τ_c à une diminution douce de ces propriétés rhéologiques pour les suspensions de quartz. Plus précisément, la diminution est d'abord assez lente (à partir de $\Gamma_i \sim 3.0$ mg/g – régime d'adsorption totale) puis s'accélère progressivement (à partir $\Gamma_i \in [4.0; 6.0]$ mg/g – régime d'adsorption partielle). On note que l'accélération de la diminution est beaucoup plus marquée sur les mesures de module élastique [Fig-6.7a] que sur celles de seuil d'écoulement [Fig-6.7b];
- (2) les diminutions progressives du module élastique et du seuil d'écoulement provoquées par l'adjuvantation des suspensions de quartz démarrent après, et se poursuivent bien au-delà, de la zone verte qui matérialise les valeurs de dosage $\Gamma_i \in [\Gamma_i^-, \Gamma_i^+]$ correspondant à l'augmentation du potentiel zêta des grains de quartz provoquée par le BRIJ20;
- (3) l'ajout de BRIJ20 à des valeurs de dosage pour lesquelles ce tensioactif ne s'adsorbe plus sur les grains de quartz ($\Gamma_i > 6.0$ mg/g – saturation) ne permet pas de fluidifier totalement les suspensions de quartz, *i.e.*, d'atteindre des valeurs de G' et τ_c nulles puisque ces propriétés persistent jusqu'à l'extrémité de la gamme d'adjuvantation. On note que des mesures sur des suspensions de quartz adjuvantées à des dosages $\Gamma_i \sim 20.0$ mg/g (*i.e.*, excédant la gamme d'adjuvantation et bien au-delà de la saturation de l'adsorption) ont été réalisées mais n'ont également pas permis d'atteindre l'état $G' = \tau_c = 0$ (fluidification totale).

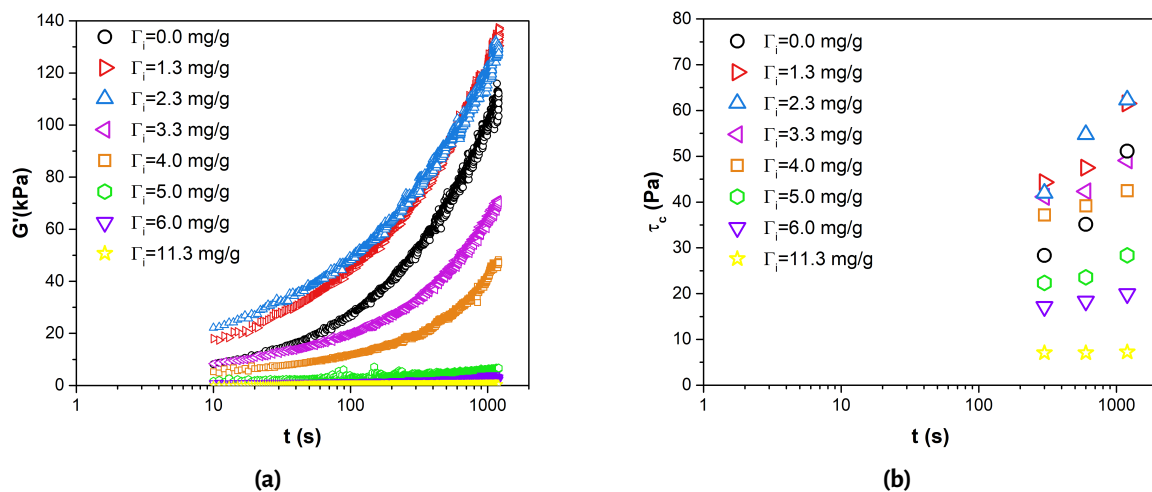


FIGURE 6.8 – Évolutions du module élastique (a) et du seuil d'écoulement (b) des suspensions de quartz broyé ($\phi = 0.35$, $I = 0.15$ M) en fonction du temps de repos ainsi que pour quelques dosages en BRIJ20 choisis le long de la gamme d'adjuvantation.

Les observations soulignées à l'instant révèlent des différences de comportement marquées entre les suspensions de quartz adjuvantées et les suspensions de silice adjuvantées qui se résument à : (i) une chute de G' et τ_c progressive pour les suspensions de quartz alors qu'elle est brutale pour les suspensions de silice, (ii) une décorrélacion de la diminution G' et τ_c vis-à-vis de l'augmentation du potentiel zêta en fonction du dosage en tensioactif Γ_i pour les grains de quartz alors que la diminution de G' et τ_c est corrélée à l'augmentation ζ pour les billes de silice, (iii) une persistance de G' et τ_c sur toute la gamme d'adjuvantation pour les suspensions de quartz (fluidification totale impossible) alors que ces propriétés rhéologiques s'annulent pour les suspensions de silice (fluidification totale possible) dès lors que la saturation de l'adsorption est atteinte.

Pour terminer la caractérisation rhéologique des suspensions de quartz adjuvantées, la **Fig-6.8** présente les tracés des évolutions du module élastique [**Fig-6.8a**] et du seuil d'écoulement [**Fig-6.8b**] en fonction du temps de repos, et pour quelques dosages en tensioactif, qui permettent d'évaluer l'impact du BRIJ20 sur le vieillissement macroscopique de ces matériaux. On observe que :

- (1) pour les dosages $\Gamma_i \geq 3.3$ mg/g, les évolutions temporelles $G'(t)$ et $\tau_c(t)$ sont réduites par rapport à la situation sans adjuvant ($\Gamma_i = 0.0$ mg/g). Ces évolutions sont même inhibées à l'extrémité de la gamme d'adjuvantation ($\Gamma_i = 11.3$ mg/g). Le BRIJ20 ralentit donc le vieillissement macroscopique des suspensions de quartz. On observe sur le tracé $G'(t)$ [**Fig-6.8a**] que ce ralentissement du vieillissement macroscopique semble s'accélérer pour les dosages $\Gamma_i \in [4.0; 6.0]$ mg/g, *i.e.*, pour les valeurs de Γ_i où la croissance de l'adsorption du BRIJ20 sur les grains de quartz s'éloigne de la pente 1 (régime d'adsorption partielle). Ce constat est toutefois moins évident sur le tracé $\tau_c(t)$ [**Fig-6.8b**];

- (2) pour les dosages $\Gamma_i = 1.3$ et 2.3 mg/g, les évolutions temporelles $G'(t)$ et $\tau_c(t)$ se superposent. L'ajout de BRIJ20 ne semble donc pas modifier significativement le vieillissement macroscopique des suspensions de quartz au début de la gamme d'adjuvantation. L'amplitude plus élevée des mesures par rapport à la situation sans adjuvant ($\Gamma_i = 0.0$ mg/g) suggère ici la possible existence d'effets de microstructure et/ou de renforcement des contacts entre les grains de quartz induits par le BRIJ20 comme cela a été démontré avec les suspensions de silice.

Les tracés $G'(t)$ et $\tau_c(t)$ reportés sur la **Fig-6.8** mettent donc en évidence que la fluidification des suspensions de quartz provoquée par le BRIJ20 est corrélée à un ralentissement de leur vieillissement macroscopique, ce qui fait écho au comportement observé avec les suspensions de silice. Les comportements des suspensions de quartz et des suspensions de silice adjuvantées ne sont donc pas si éloignés malgré les différences mises en évidence précédemment. Pour appuyer ce propos, nous concluons cette section en revenant à la relation $\tau_c = C\sqrt{G'}/r_p$ tracée sur la **Fig-6.9** à partir des données collectées avec et sans BRIJ20 sur les deux types de suspension. On observe que l'augmentation du dosage en tensioactif Γ_i , à fraction volumique ϕ et force ionique I fixées, provoque également une modification de cette relation pour les suspensions quartz [**Fig-6.9a**], comme cela avait été observé pour les suspensions de silice [**Fig-6.9b**]. Pour rappel, cette relation est interprétée comme la signature rhéologique du comportement des contacts et de la microstructure [9, 15]. Ainsi, il est pertinent d'envisager que le comportement des suspensions de quartz adjuvantées (matériau réel) puisse être expliqué en partie grâce aux scénarios proposés pour les suspensions de silice adjuvantées (matériau modèle), ce que nous discutons dans la suite du manuscrit.

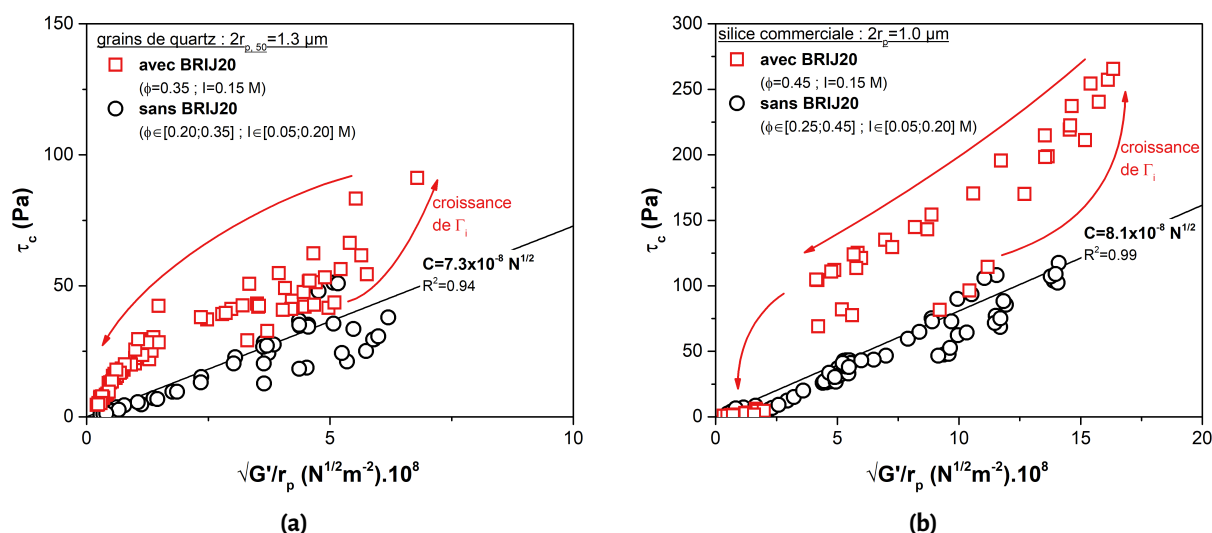


FIGURE 6.9 – Signatures rhéologiques des suspensions de quartz (a) et des suspensions de silice (b) tracées en comparant les données avec et sans adjuvant collectées après 5, 10 et 20 minutes de temps de repos.

6.4 Discussion

En conclusion de ce chapitre, nous discutons la possibilité de transposer les scénarios proposés pour expliquer l'origine du comportement en présence d'adjuvant des suspensions de silice (matériau modèle) aux suspensions de quartz (matériau réel). Ces scénarios sont rappelés de manière synthétique dans le **Tab-6.6**. Dans ce tableau, les cercles verts indiquent les scénarios qu'il est raisonnable de transposer des suspensions de silice aux suspensions de quartz. À contrario, les cercles oranges signalent ceux qui semblent limités aux suspensions de silice (*i.e.*, non-transposables aux suspensions de quartz). On précise que les cercles de couleur sont là uniquement pour faciliter la discussion. Ils ne matérialisent en aucun cas le caractère valide ou non des scénarios en raison du fait que l'étude des suspensions de quartz est restée limitée à l'échelle macroscopique (rhéométrie). Le code couleur est donc susceptible d'être modifié, ou de nouveaux scénarios pourraient être proposés, par l'obtention de données microscopiques sur les suspensions de quartz (observation de la microstructure, caractérisation des contacts).

TABEAU 6.6 – Évaluation de la transposition des suspensions de silice aux suspensions de quartz des scénarios proposés pour expliquer le comportement en présence d'adjuvant.

propriété	suspensions de silice (matériau modèle)	suspensions de quartz (matériau réel)
adsorption	liaisons hydrogènes	●
	présence d'agrégats de tensioactifs	●
	transition micelles – double couche	●
contacts	adhésion avant la saturation de l'adsorption	●
	vieillessement/ralentissement du vieillissement	●
	mécanisme de renforcement	●
	perte d'adhésion après la saturation l'adsorption	●
microstructure	microstructure figée avant la saturation de l'adsorption	●
	changement de l'organisation de la microstructure figée	●
	microstructure non-figée après la saturation de l'adsorption	●

NB : ● : scénario transposable aux suspensions de quartz, ● scénario non-transposable aux suspensions de quartz.

Concernant les scénarios transposables, il est raisonnable de proposer que :

- (1) l'adsorption s'effectue via la formation de liaisons hydrogènes entre les molécules de BRIJ20 et la surface des grains de quartz en raison de la courbe Γ_a vs. Γ_i similaire à celle obtenue avec les billes de silice (cf : **Fig-6.6a**). Il n'était pas trivial de proposer un mode d'adsorption identique pour les deux matériaux puisque la surface des grains de quartz est pauvre en silanols par rapport à celle des billes de silice. Néanmoins, la calcination à 700 °C dans le procédé de fabrication des grains de quartz n'est pas un traitement thermique à une température suffisamment élevée pour éliminer la totalité des silanols [96]. L'observation d'un potentiel zêta négatif pour les grains de quartz, conséquence de la déprotonation des silanols ($\equiv Si - OH \xrightleftharpoons{pH} \equiv Si - O^-$), est également en faveur de la présence de ces groupements. Il est donc raisonnable de penser que la quantité de silanols sur les grains de quartz est suffisante pour que le BRIJ20 puisse s'adsorber sur ces particules en formant des liaisons hydrogènes via le même mécanisme que celui proposé pour les billes de silice (cf : chapitre 4 – § 4.2.1, **Fig-4.5**).
- (2) les agrégats de tensioactifs sont présents dans les suspensions de quartz puisque, comme pour les suspensions de silice, les dosages Γ_i utilisés correspondent à des concentrations supérieures à la CMC du BRIJ20. La diminution du module élastique et du seuil d'écoulement (fluidification) des suspensions de quartz le long de la gamme d'adjuvantation conforte ce scénario en raison de la capacité des agrégats de tensioactif à générer de la répulsion stérique [49, 84, 87, 89, 90];
- (3) les contacts adhésifs se forment entre les grains de quartz avant la saturation de l'adsorption du BRIJ20 sur ces particules ($\Gamma_i \lesssim 6.0$ mg/g). Ce scénario est cohérent avec la persistance du vieillissement macroscopique des suspensions de quartz au début de la gamme d'adjuvantation. L'accélération du ralentissement du vieillissement dans le régime d'adsorption partielle ($\Gamma_i \in [4.0; 6.0]$ mg/g) est également une signature de la modification de ces contacts par le BRIJ20. Il est donc probable que l'origine microscopique du vieillissement/du ralentissement du vieillissement des suspensions de quartz et des suspensions de silice soit identique⁵. Pour lever cette hypothèse, il serait intéressant de disposer des temps caractéristiques $\tau(\Gamma_i)$ pour les contacts entre les grains de quartz afin de pouvoir les comparer à ceux qui ont été extraits des essais de flexion 3-points pour les contacts entre les billes silice (cf : chapitre 5 – § 5.4.2);
- (4) la microstructure des suspensions de quartz est figée avant la saturation de l'adsorption du BRIJ20. On précise que ce scénario est le plus spéculatif car les moyens à notre disposition n'ont pas donné accès à la visualisation de la microstructure de ces suspensions. Néanmoins, une microstructure figée serait la conséquence de la formation des contacts adhésifs et expliquerait la mesure d'un module élastique et d'un seuil d'écoulement sur les suspensions de quartz adjuvantées.

5. vieillissement : formation de ponts siloxanes dans la zone de contact par condensation de groupements silanols, ralentissement : inhibition de cette réactivité par le BRIJ20 via la limitation des échanges d'eau (cf : chapitre 5 – § 5.5).

Concernant les scénarios non-transposables, il est plus délicat de proposer :

- (1) un changement d'organisation du BRIJ20 de micelles à double couche dans les suspensions de quartz puisque la variation du potentiel zêta est relativement faible et est décorrélée des mesures d'adsorption/de rhéométrie. De plus, les grains de quartz se différencient des billes de silice par leur surface pauvre en silanols et par leur morphologie (angulaire/facettée). Or, la chimie de surface et la courbure des particules sont des paramètres qui influencent la formation des agrégats de tensioactifs aux interfaces solide/liquide [85, 88, 145]. L'état de surface des grains de quartz pourrait donc ne pas favoriser la transition du BRIJ20 de micelles à double couche par rapport à la même situation sur les billes de silice. On souligne toutefois que le zétamètre utilisé fonctionne en supposant l'usage de particules sphériques. Il n'est donc pas exclu que la faible variation du potentiel zêta des grains de quartz en présence de BRIJ20 puisse être affectée par des artefacts expérimentaux, ce qui met en évidence la difficulté de statuer concernant le changement de l'organisation du BRIJ20 sur les grains de quartz;
- (2) un mécanisme de renforcement des contacts entre les grains de quartz provoqué par l'adjuvantation. Les légères augmentations du module élastique et du seuil d'écoulement des suspensions de quartz aux faibles dosages en BRIJ20 pourraient être attribuées à ce scénario. Néanmoins, elles pourraient provenir également d'effets de microstructure comme nous l'avons vu avec les suspensions de silice. La difficulté de statuer provient donc ici de l'absence d'observations confocales de la microstructure et de mesures des propriétés des contacts pour les suspensions de quartz;
- (3) une modification de l'organisation de la microstructure figée des suspensions de quartz provoquée par l'adjuvantation. La difficulté de transposer ce scénario provient à nouveau de l'absence d'observations confocales de la microstructure pour ces suspensions;
- (4) une perte d'adhésion des contacts et un passage à des microstructures non-figées au-delà de la saturation de l'adsorption du BRIJ20 sur les grains de quartz. Ces scénarios sont en effet contradictoires avec le maintien du module élastique et du seuil d'écoulement des suspensions de quartz sur toute la gamme d'adjuvantation, ce qui ne permet jamais d'atteindre l'état de fluidification totale ($G' = \tau_c = 0$). Le maintien du module élastique et du seuil d'écoulement au-delà de la saturation suggère au contraire l'existence de microstructures rigides. Ces microstructures seraient bien différentes de celles formées sans BRIJ20 ou de celles formées avant la saturation de l'adsorption en raison : (i) de l'absence de vieillissement macroscopique des suspensions de quartz à l'extrémité de la gamme d'adjuvantation, (ii) de la variation de la signature rhéologique $\tau_c = C\sqrt{G'}/r_p$ provoquée par l'adjuvantation (cf : **Fig-6.9a**). L'existence de microstructures rigides dans les suspensions de quartz au-delà de la saturation de l'adsorption pourrait s'expliquer grâce aux scénarios schématisés sur la **Fig-6.10**. La géométrie irrégulière

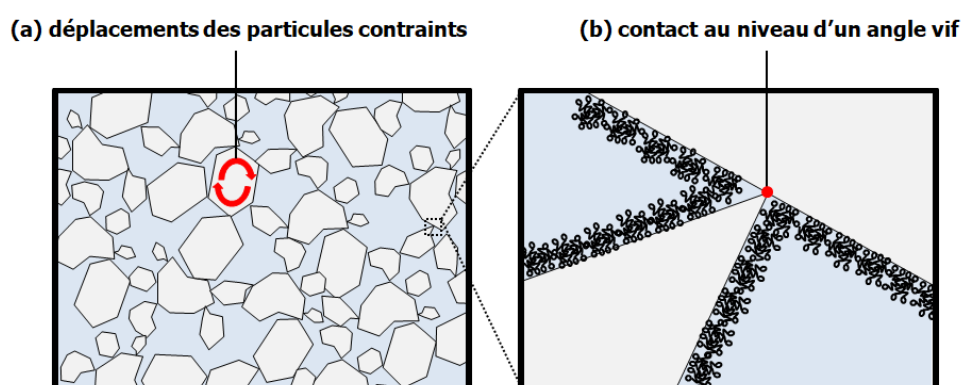


FIGURE 6.10 – Schémas de principe illustrant les scénarios proposés pour expliquer l'existence de microstructures rigides dans les suspensions de quartz au-delà de la saturation de l'adsorption du BRIJ20.

des grains de quartz pourrait contraindre leur déplacement, *i.e.*, ils ne seraient pas libres de se réarranger sous l'effet de l'agitation thermique [encadré (a)]. La géométrie irrégulière des grains de quartz pourrait également autoriser la formation de contacts au niveau d'angles vifs qui ne seraient pas couverts par le BRIJ20 en raison d'une trop forte courbure [encadré (b)]. On note dans ce cas que la caractérisation de l'adsorption du BRIJ20 par Total Organic Carbon ne serait pas assez sensible pour détecter l'absence de tensioactif sur les angles vifs des grains de quartz puisqu'un plateau de saturation a été observé sur les mesures présentées précédemment (**Fig-6.6a**). Ces scénarios liés à la géométrie irrégulière des grains de quartz (déplacements des particules contraints, contacts au niveau des angles vifs) sont spéculatifs puisque les moyens expérimentaux à notre disposition ne nous permettent pas de les caractériser. Néanmoins, ils sont des hypothèses permettant d'expliquer l'impossibilité de fluidifier totalement les suspensions de quartz (G' et τ_c non-nuls au-delà de la saturation) qui est la différence de comportement majeure observée par rapport aux suspensions de silice (G' et τ_c nuls au-delà de la saturation).

Cette discussion met donc en évidence que certains scénarios proposés lors de l'étude des suspensions de silice sont pertinents pour expliquer les résultats obtenus sur les suspensions de quartz adjuvantées. Ceci justifie une nouvelle fois l'intérêt d'étudier des matériaux modèles pour dégager des résultats transposables aux matériaux réels. Cette discussion dresse également les scénarios qui restent limités aux suspensions silice (*i.e.*, ceux ne pouvant pas être transposés aux suspensions de quartz) en raison : (i) d'écarts de comportement entre le matériau modèle et le matériau réel, (ii) de verrous expérimentaux qui empêchent la caractérisation des propriétés microscopiques (microstructure, propriétés des contacts) des suspensions de quartz. En conséquence, cette discussion peut être vue comme une cartographie évaluant la portée et la limite des scénarios proposés dans ce travail fondamental vis-à-vis d'un matériau (quartz broyé) utilisé dans les applications.

EN RÉSUMÉ

- ❖ Les grains de quartz broyés sont angulaires, polydisperses et ont une surface pauvre en silanols par rapport aux billes de silice. Ces différences proviennent essentiellement du procédé de production du matériau réel ;
- ❖ Les suspensions non-adjuvantées de quartz ont un comportement similaire aux suspensions non-adjuvantées de silice : formation de contacts adhésifs via l'ajout de CaCl_2 , vieillissement macroscopique des suspensions ;
- ❖ Les données collectées sur les suspensions de quartz à force ionique, fraction volumique et temps de repos variables s'alignent comme pour les suspensions de silice sur une courbe maîtresse. Cette courbe confirme que la relation $\tau_c = C\sqrt{G'}/r_p$ [15] reste pertinente pour décrire le comportement de suspensions composées de particules anguleuses et légèrement polydisperses. L'obtention d'une constante C constitutive est toutefois complexe en raison de la polydispersité ;
- ❖ La formulation de référence a dû être ajustée à $I = 0.15 \text{ M}$ et $\phi = 0.35$ pour l'étude des suspensions de quartz adjuvantée afin d'éviter les phénomènes de rhéoépaississement ;
- ❖ Le BRIJ20 s'adsorbe sur les grains de quartz de la même manière que sur les billes de silice (régime d'adsorption totale – régime d'adsorption partielle – saturation). La présence d'agrégats de BRIJ20 sur les grains de quartz est un scénario favorisé bien que la transition de micelles à double couche ne paraisse pas évidente ;
- ❖ L'adsorption du BRIJ20 sur les grains de quartz modifie de manière non-monotone les propriétés rhéologiques et le vieillissement des suspensions réelles. Ces évolutions induisent une modification de la signature rhéologique $\tau_c = C\sqrt{G'}/r_p$, conformément au résultat obtenu avec les suspensions de silice ;
- ❖ Les suspensions de quartz ne peuvent pas être fluidifiées totalement au-delà de la saturation de l'adsorption du BRIJ20 (G' et τ_c non-nuls). Ce résultat est la principale différence de comportement entre les suspensions de quartz et les suspensions de silice adjuvantées ;
- ❖ Certains scénarios identifiés lors de l'étude des suspensions de silice peuvent être transposés pour expliquer les résultats obtenus avec les suspensions de quartz. D'autres scénarios restent limités aux suspensions de silice en raison d'écarts de comportement entre le matériau modèle et le matériau réel et/ou de verrous expérimentaux.

7

Conclusion et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'étudier comment des ajouts modifient la rhéologie des suspensions modèles de silice en se focalisant sur la compréhension du lien entre les propriétés locales (contacts entre les particules) et les caractéristiques globales (module élastique, seuil d'écoulement, thixotropie) de ces matériaux. L'intérêt d'utiliser les suspensions modèles de silice dans ce travail était de pouvoir étudier le rôle de l'adjuvantation sur un système dont la physico-chimie est contrôlée pour approfondir la compréhension des mécanismes se déroulant à l'échelle microscopique plutôt que de chercher à multiplier les essais de formulation.

L'adjuvantation a été réalisée en ajoutant un tensioactif utilisé comme dispersant dans les suspensions modèles. Ces dernières ont été caractérisées de l'échelle macroscopique à microscopique grâce à différentes techniques expérimentales : rhéométrie, microscopie confocale, zétamétrie, Total Organic Carbon et pinces optiques. Quatre paramètres affectant le comportement des suspensions ont été considérés : la fraction volumique ϕ , la force ionique I , le temps de repos t et le dosage en tensioactif Γ_i . Les deux premiers paramètres ont servi à définir une formulation de référence, les deux derniers à étudier le vieillissement et l'adjuvantation des suspensions.

Les résultats obtenus ont mis en évidence que l'adjuvantation des suspensions modèles provoque des variations non-monotones du module élastique et du seuil d'écoulement qui s'expliquent par les modifications simultanées de la microstructure et des propriétés mécaniques de résistance au roulement des contacts. La microstructure évolue progressivement d'un empilement de particules figées (dont l'organisation dépend du dosage en tensioactif) à un empilement de particules mobiles le long de la gamme d'adjuvantation. Les contacts sont d'abord modifiés, puis leur formation est empêchée quand l'adsorption du tensioactif sur les billes de silice atteint la saturation. La diminution des propriétés mécaniques des contacts (k_r et M_c) est corrélée à un ralentissement du vieillissement bien que nos résultats ne permettent pas d'établir de lien direct de causalité entre les deux phénomènes. Ces derniers semblent juste pouvoir reposer sur une origine commune, probablement liée à l'organisation du tensioactif à la surface des billes de silice. La prise en compte des effets du tensioactif à l'échelle microscopique dans l'extension proposée des relations micro – macro ($G' - k_r$ et $\tau_c - M_c$) a permis de reconstruire les mesures rhéométriques de module élastique et de seuil d'écoulement réalisées le long de la gamme d'adjuvantation à partir des propriétés mécaniques des contacts extraites des expériences de pinces optiques. Cette description quantitative est la preuve que la fluidification des suspensions modèles provoquée par l'adjuvantation n'est pas un simple éloignement stérique des particules, mais plutôt un phénomène dans lequel de fortes variations des propriétés des contacts et de l'organisation de la microstructure sont aussi impliquées. Enfin, l'ajout du tensioactif dans les suspensions de quartz broyé a également révélée des variations non-monotones du module élastique et du seuil d'écoulement. La perte de ces propriétés rhéologique n'est en revanche pas totale quand l'adsorption sature sur les grains de quartz contrairement au résultat obtenu avec les billes de silice. L'étude des suspensions de quartz a donc permis d'évaluer la pertinence

et la limite des scénarios proposés lors de l'étude des suspensions de silice. Bien que des écarts existent entre les deux matériaux, la difficulté à caractériser les propriétés microscopiques (microstructure, contacts) dans les suspensions de quartz justifie l'intérêt des systèmes modèles pour approcher une compréhension du comportement de systèmes réels. Ainsi, l'apport de cette thèse est aussi la proposition d'une démarche expérimentale permettant de contribuer à l'accès à cette compréhension.

Les perspectives ouvertes par ce travail sont multiples.

D'un point de vue fondamental, il serait intéressant de réaliser des essais de flexion 3-points avec les pinces optiques en faisant varier la taille des particules; d'effectuer des mesures AFM pour caractériser les forces normales entre les particules puisque les essais de flexion 3-points donnent accès uniquement à des mesures de forces tangentielles (résistance au roulement)¹. Ces expériences permettraient d'affiner les lois de comportement des contacts. Il serait également intéressant d'investiguer l'origine physico-chimique du vieillissement. Ce travail nécessite de passer par des simulations numériques puisque les moyens expérimentaux à l'heure actuelle donnent difficilement accès à l'étude directe des phénomènes se déroulant à de si petites échelles ($\sim \text{Å}$). Des travaux sur le mode de rupture (fragile, ductile, endommagement...) permettraient aussi de clarifier la façon dont les contacts se réarrangent quand les efforts appliqués excèdent la résistance au roulement.

D'un point de vue plus pratique, l'étude de l'adjuvantation des suspensions modèles avec le tensioactif pourrait être complétée en s'intéressant au rôle joué par le BRIJ20 bien au-delà de la saturation de l'adsorption ($\Gamma_i \gg \Gamma_i^+$), c'est-à-dire dans un domaine où il s'accumule en excès dans le fluide suspendant. Quelques expériences préliminaires de rhéométrie et de pinces optiques d'approche/rétractation de paires de particules [74, 160] ont été initiées en ce sens et demandent à être poursuivies (cf : annexe–A.9). Il serait aussi pertinent d'accéder à une mesure directe de la structure du tensioactif à la surface des billes de silice pour confirmer/infirmer le scénario proposé concernant le changement d'organisation de micelles à double couche. Des expériences de spectroscopie pourraient éventuellement y contribuer [49, 86-88, 144]. Enfin, l'étude des suspensions modèles de silice gagnerait à être étendue en les adjuvantant avec d'autres molécules comme des polymères de type superplastifiants [5, 33-35]; en jouant sur le pH du fluide suspendant qui est susceptible de fortement modifier les interactions colloïdales [25, 26, 127]. La prise en compte de ces paramètres (adjuvantation par les polymères, pH) permettrait d'accroître la similitude de comportement entre les suspensions modèles et les matériaux réels comme les pâtes de ciment. Un challenge à explorer pour aller vers les applications...

1. On note que les pinces optiques ne développent pas des efforts normaux suffisants pour ouvrir des contacts adhésifs silice – silice dont les forces excèdent le domaine du piconewton.



Annexes

Sommaire

A.1	Altération des billes de silice après plusieurs utilisations	161
A.2	Précisaillement des suspensions	163
A.3	Mesure du seuil d'écoulement des suspensions	164
A.4	Vieillessement des suspensions au-delà de 20 min de repos	165
A.5	Tests de compatibilité d'adjuvants vis-à-vis des critères d'obtention de suspen- sions homogènes	166
A.6	Test de flexion 3-points	168
A.7	Algorithme de minimisation : identification de $\tau(I_i)$	172
A.8	Calcul du taux de couverture par des micelles sphériques : ϕ^{mic}	174
A.9	Vers l'étude de l'excès d'adjuvant	175

A.1 Altération des billes de silice après plusieurs utilisations

En raison du prix des billes de silice (~ 1500 €/kg), il a été tenté de les utiliser plusieurs fois pour formuler des suspensions modèles. Pour recycler des particules ayant déjà servi à la préparation d'une suspension (1^{ère} utilisation), ces dernières sont rincées 6 fois à l'eau distillée via des cycles de centrifugation (4500 rpm, 5 min) et séchées en étuves à 60 °C pendant 24 heures. Elles sont alors réutilisées pour formuler une suspension (2^e utilisation). Puis, elles sont à nouveau rincées et séchées avant d'être réutilisées encore une fois (3^e utilisation).

La **Fig-A.1** présente les résultats des mesures de module élastique et de seuil d'écoulement sur des suspensions préparées avec des particules neuves (1^{ère} utilisation) et de particules recyclées (2^e et 3^e utilisation). La diminution de G' et τ_c avec l'augmentation du nombre d'utilisation révèle une altération/modification des particules recyclées.

Pour déterminer si l'altération provenait du temps passé par les particules en milieu aqueux, un lot de billes de silice (60 g) a été mis sous agitation dans un grand volume d'eau distillée (300 g) pendant 3 semaines. Les particules ont ensuite été utilisées pour formuler des suspensions. Enfin, leur module élastique et seuil d'écoulement ont été comparés à ceux de suspensions préparées à partir de particules n'ayant pas subi le vieillissement de 3 semaines dans l'eau distillée. Le résultat de cette comparaison, présenté à la **Fig-A.2**, montre que les suspensions disposent de propriétés identiques que ce soit avec ou sans vieillissement préalable des particules dans l'eau distillée. Ainsi, la diminution observée de G' et τ_c avec l'augmentation du nombre d'utilisations ne provient pas d'une modification de la surface des particules qui dépend du temps passé en milieu aqueux.

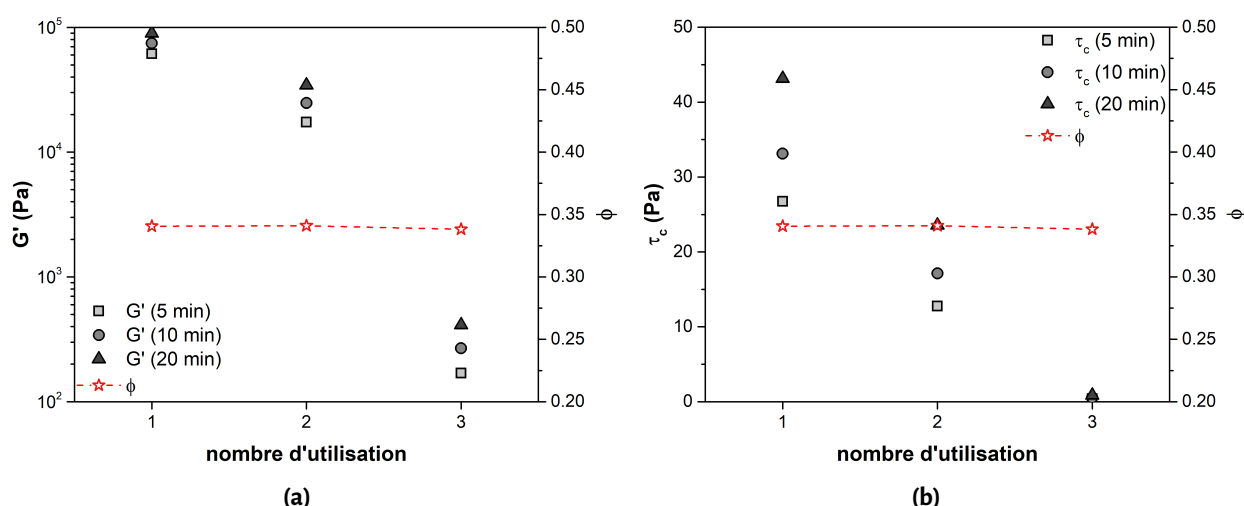


FIGURE A.1 – (a) Module élastique et (b) seuil d'écoulement en fonction du nombre d'utilisation des particules entrant dans la formulation de suspensions préparées à $I = 0.15$ M et $\phi = 0.35$. Sur les graphiques, les étoiles rouges correspondent à la fraction volumique déduite de la mesure de l'extrait sec des suspensions.

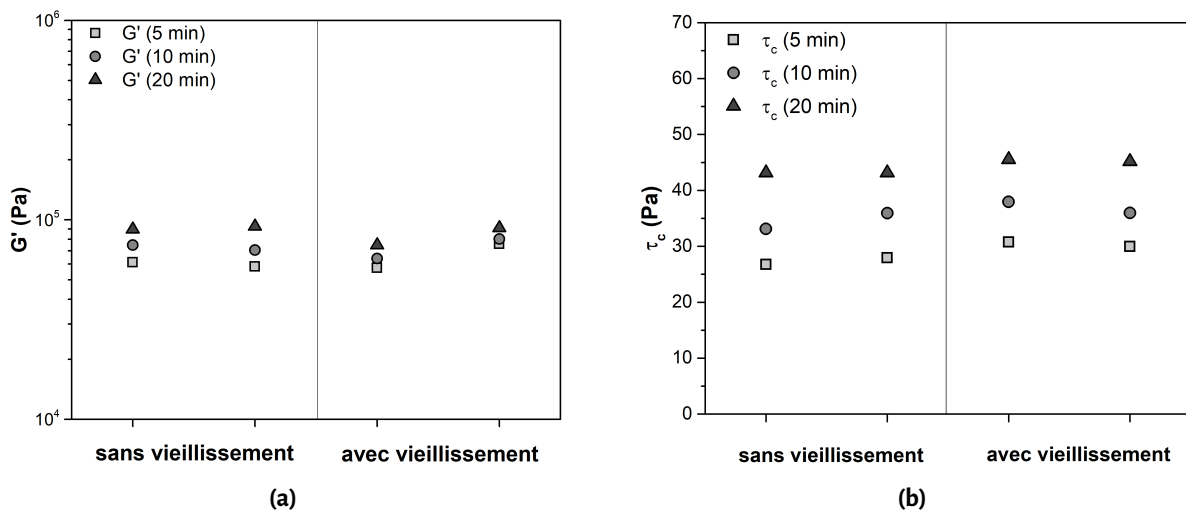


FIGURE A.2 – (a) Module élastique et (b) seuil d'écoulement de suspensions préparées avec des particules mises au préalable sous agitation 3 semaines dans de l'eau distillée (avec vieillissement) et avec des particules utilisées directement après hydratation (sans vieillissement). Pour chacune des conditions expérimentales, deux suspensions sont préparées à $I = 0.15$ M et $\phi = 0.35$.

Ainsi, nous considérons que l'altération des particules recyclées peut provenir : (i) de pollutions issues des utilisations successives [au premier ordre], (ii) d'une modification de leur état de surface [96, 161] provoquée par les cycles de rinçage/séchage [au deuxième ordre] (iii) ou par un mécanisme d'usure lorsqu'elles sont en contact dans l'électrolyte de CaCl_2 [au troisième ordre]. Ces propositions sont considérées suffisantes dans le cadre de ce travail puisque l'objectif ici n'est pas d'identifier le mécanisme à l'origine de l'altération des particules recyclées, mais plutôt, de travailler avec un système permettant d'effectuer des mesures répétables. Ainsi, il a été retenu de n'utiliser que des billes de silice neuves pour formuler les suspensions étudiées comme cela a été précisé en amont dans le manuscrit.

A.2 Précisaillement des suspensions

Les suspensions sont précisaiées fortement avant de mesurer l'évolution au repos de leur module élastique. Les **Figs-A.3a-A.3b** montrent, pour une suspension non-adjuvantée et pour une suspension adjuvantée, que la vitesse de précisaillement utilisée ($\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$) permet d'amener le matériau dans un état initial de caractérisation reproductible; la contrainte (τ) développée par le matériau est identique au cours des différents précisaillements du cycle rhéométrique (précisaillement 1 : appliqué après la mise en place de l'échantillon dans le rhéomètre; précisaillement 2 à 4 : appliqués après les périodes de repos pour "rajeunir" l'échantillon). Les suspensions sont donc dans un état destructuré de référence à l'issue des différents précisaillements. Au repos (absence de cisaillement), elles vieillissent à partir de cet état de référence et en suivant toujours le même chemin de vieillissement comme le montrent les mesures de module élastique reportées sur les **Figs-A.3c-A.3d**.

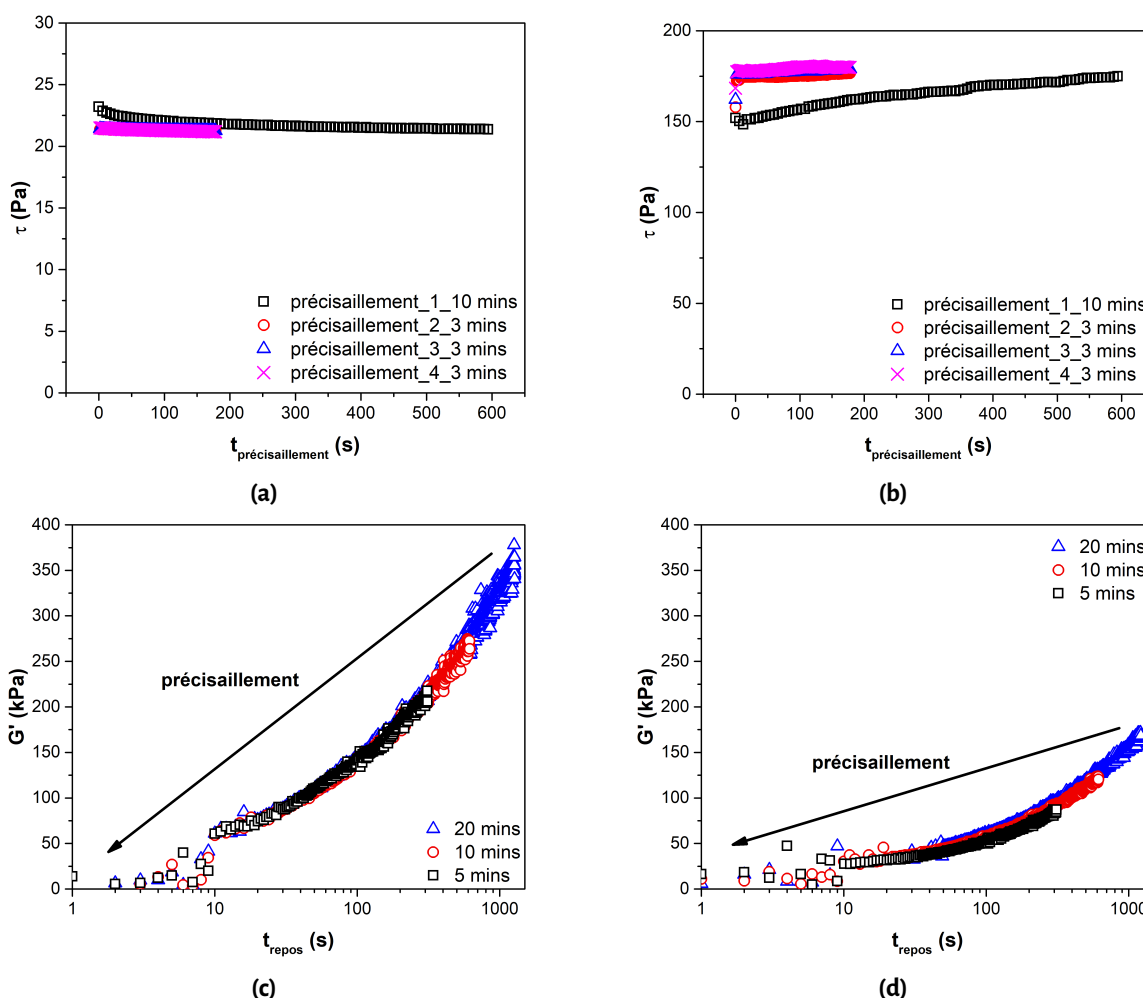


FIGURE A.3 – (a)-(b) : Contrainte développée par des suspensions non-adjuvantée ($I_i = 0.0 \text{ mg/g}$) et adjuvantée ($I_i = 2.8 \text{ mg/g}$) au cours des précisaillements utilisés dans le cycle rhéométrique. (c)-(d) : Superposition de mesures de module élastique réalisées sur ces suspensions à différents de repos après les précisaillements.

A.3 Mesure du seuil d'écoulement des suspensions

Le seuil d'écoulement (τ_c) des suspensions étudiées dans ce travail est mesuré via l'application de rampes de contrainte entre 0 et 400 Pa. Pour s'assurer que cette technique de mesure du seuil d'écoulement n'impacte pas les résultats obtenus par rapport à d'autres méthodes (rampe de contrainte oscillante – LAOS, taux de cisaillement imposé...) [162], nous avons comparé les courbes d'écoulement obtenues via l'application d'une rampe de contrainte ($\sigma = 0 - 400$ Pa) et d'un taux de cisaillement imposé ($\dot{\gamma} = 1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). La **Fig-A.4** montre que les seuils d'écoulement mesurés via ces deux techniques sont éloignés de moins de 5 %, un écart négligeable. La détermination du seuil d'écoulement des suspensions étudiées via l'application des rampes de contrainte n'impacte donc pas les résultats obtenus.

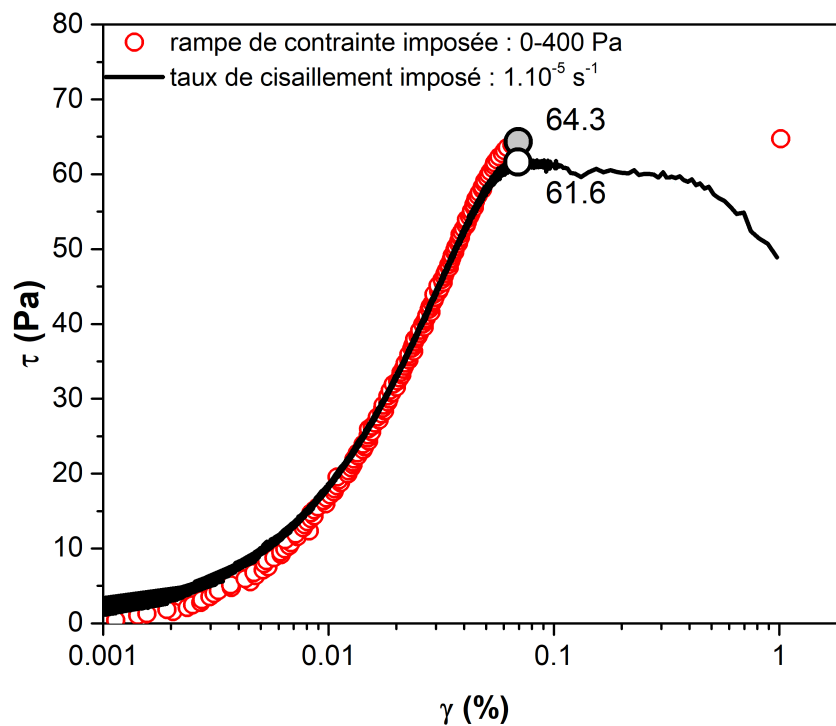


FIGURE A.4 – Comparaison de courbes d'écoulement obtenues via l'application d'une rampe de contrainte et d'un taux de cisaillement imposé ($\phi = 0.45$, $I = 0.15$ M). Les seuils d'écoulement mesurés via ces deux techniques (gros cercles gris et blanc) sont éloignés de 4 %.

A.4 Vieillessement des suspensions au-delà de 20 min de repos

Il a été vérifié que les suspensions modèles continuent à vieillir au-delà de 20 minutes bien qu'il ait été choisi de limiter la durée des périodes de repos pour rester sur des temps de mesure de G' et τ_c raisonnables. La **Fig-A.5a** présente une adaptation du cycle rhéométrique permettant de suivre l'évolution du vieillissement pendant 2 heures : (i) la durée des oscillations est étendue par rapport à celles présentées dans le manuscrit (5, 10 et 20 min), (ii) des rampes de contrainte encadrent ces oscillations pour mesurer τ_c avant et après la période de vieillissement étendue. La **Fig-A.5b** montre que le module élastique présente une croissance continue pendant les 2 heures de repos, ce qui confirme que le vieillissement a lieu bien au-delà de 20 minutes. Sur la **Fig-A.5c**, le seuil d'écoulement de ~ 300 Pa après 2 heures de repos est également trois fois plus élevé que celui mesuré à 20 minutes pour la même formulation (cf : chapitre 4 – **Tab-4.2**), ce qui démontre une nouvelle fois la poursuite du vieillissement.

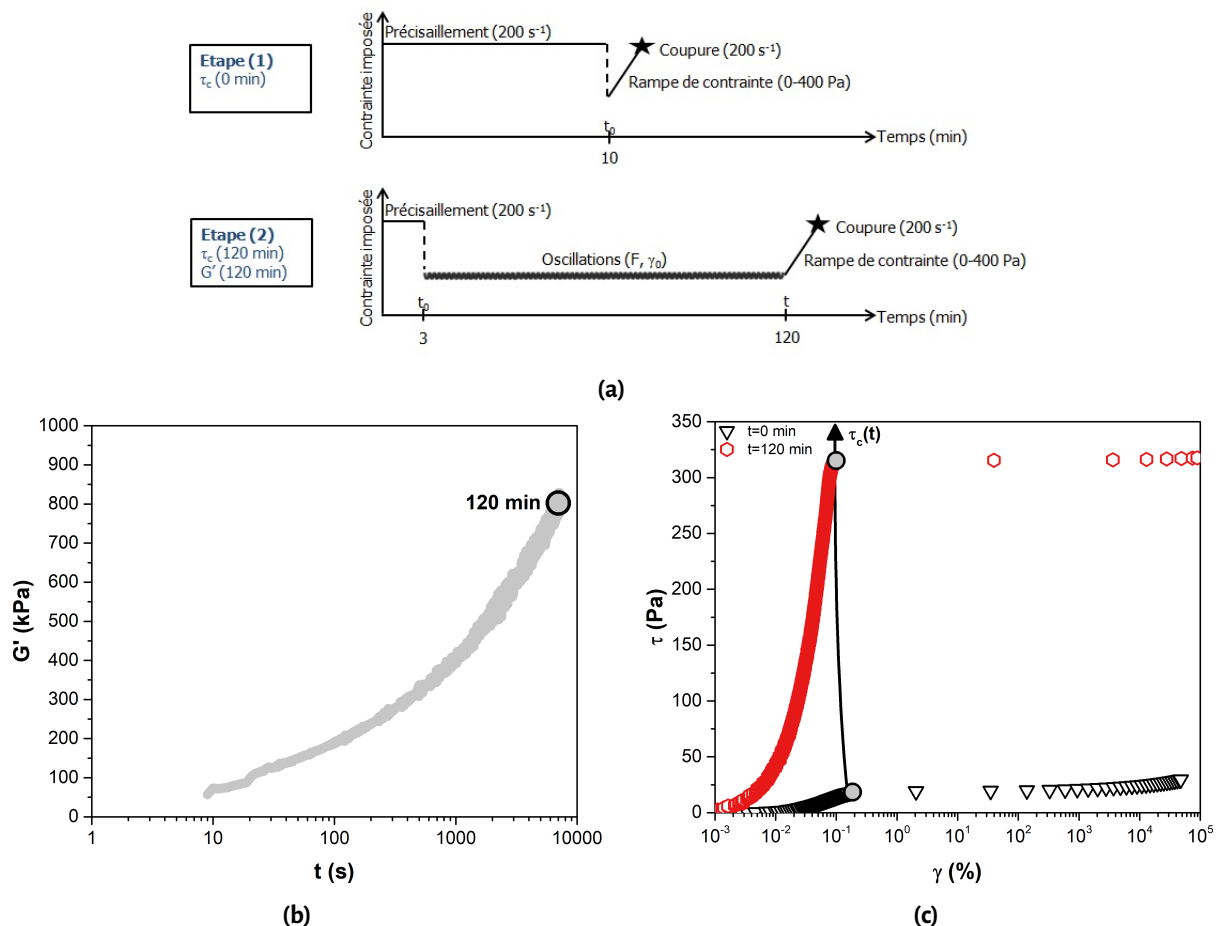


FIGURE A.5 – (a) Adaptation du cycle rhéométrique permettant de suivre le vieillissement pendant 2 heures. (b) Évolution du module élastique pendant la période de repos étendue et (c) mesure du seuil d'écoulement à l'issue des oscillations pour une suspension formulée à $I = 0.15 \text{ M}$ et $\phi = 0.45$.

A.5 Tests de compatibilité d'adjuvants vis-à-vis des critères d'obtention de suspensions homogènes

La **Fig-A.6** présente l'évaluation du premier critère d'obtention de suspensions homogènes (non-précipitation de l'adjuvant dans l'électrolyte). Dans le premier tube à essai, la solution contenant du SDS est turbide en raison de la précipitation de ce tensioactif en présence de CaCl_2 . Cet adjuvant ne respecte donc pas le premier critère d'obtention de suspensions homogènes. Dans les deux autres tubes à essai, les solutions contenant du TTAB et du SDS sont quant-à-elles limpides. Ces adjuvants sont donc compatibles au regard du premier critère. On note cependant que le TTAB génère une mousse de surface stable après avoir été agité.

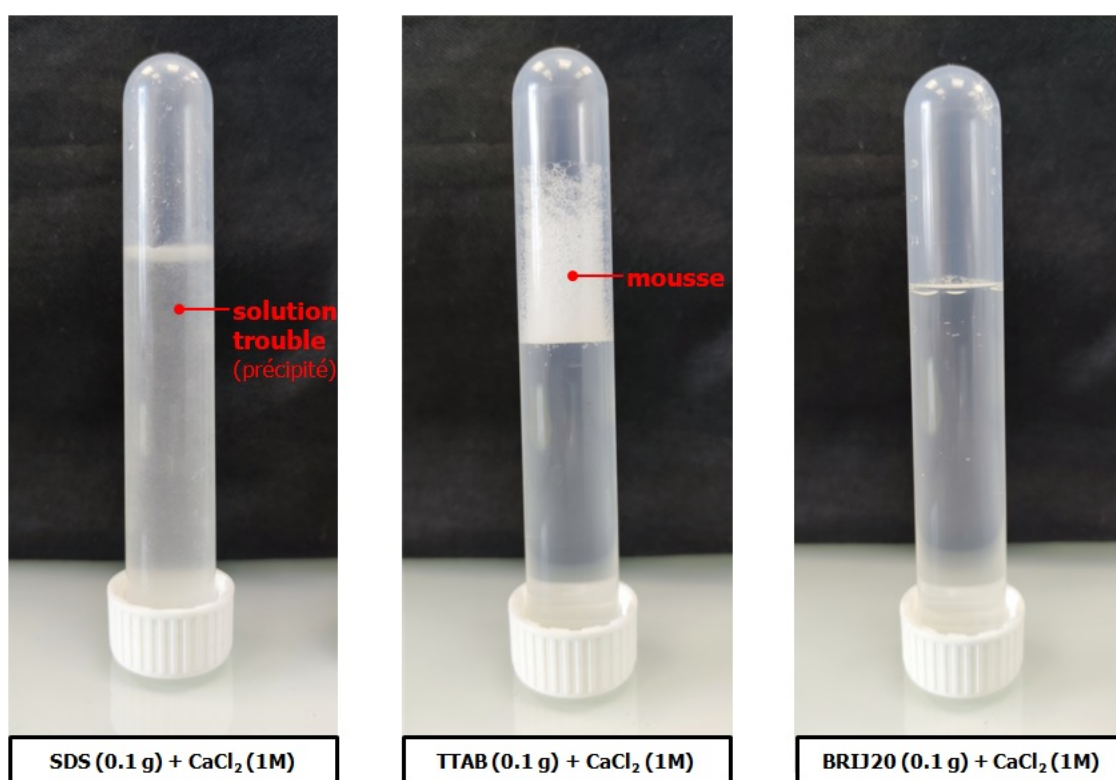


FIGURE A.6 – Test 1 : évaluation de la non-précipitation dans l'électrolyte de CaCl_2 .

La **Fig-A.7** présente l'évaluation du deuxième et troisième critère d'obtention de suspensions homogènes (absence de formation de mousse et d'hydrophobisation des particules, respectivement). La mousse de surface formée par le TTAB reste stable même en présence de particules. Les agrégats, qui sont collés sur la paroi en plastique du tube à essai, et qui sont visibles à l'oeil nu, montrent également que ce tensioactif hydrophobise les billes de silice. Le TTAB ne respecte donc pas le deuxième et troisième critère. Seul le BRIJ20 est compatible avec l'ensemble des critères comme en témoigne le contenu homogène du deuxième tube à essai de la **Fig-A.7**.

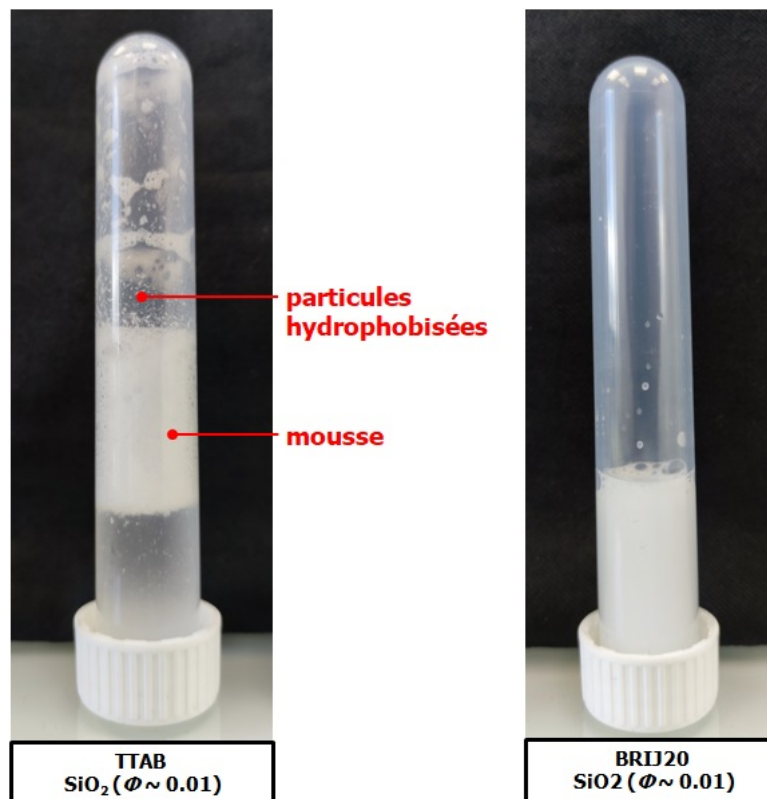


FIGURE A.7 – Test 2 : évaluation de l'absence de formation de mousse et d'hydrophobisation des particules.

A.6 Test de flexion 3-points

Mesure des écarts ΔX_1 et ΔX_2 avec le détecteur 4-quadrants : données brutes

La **Fig-A.8a** présente les données enregistrées pendant le test de flexion 3-points. Pour rappel, X_{trap1} est la position du piège non-démultiplié au centre de la poutre (consigne du chargement réalisé en déplacement imposé). Les signaux $Xsignal\ i_{offset}$ sont les tensions délivrées par le détecteur 4-quadrants. Elles sont mesurées avec une fréquence de 1 kHz et en retranchant un offset au signal brut enregistré pendant les 5 secondes précédents le démarrage du chargement ($Xsignal\ i_{offset} = Xsignal\ i - offset$). L'offset provient de défauts d'alignement du système optique et d'imperfections sur les lames de microscopie détectées par le 4-quadrants qui ne délivre jamais des tensions à 0 V¹. Lors de la flexion, les tensions délivrées par le 4-quadrants varient proportionnellement aux écarts ΔX_1 et ΔX_2 entre le centre des particules et le centre des pièges utilisés pour appliquer le chargement. Ces écarts, tracés sur la **Fig-A.8b**, sont calculés grâce aux relations :

$$\Delta X_1 = -\frac{Xsignal\ 1_{offset}}{s_1} \quad : \text{écart pour la particule située au centre de la poutre,} \quad (A.1)$$

$$\Delta X_2 = -\frac{Xsignal\ 2/0_{offset} + Xsignal\ 2/1_{offset}}{2 \times s_2} \quad : \text{écart pour celles situées aux extrémités,}$$

où s_1 et s_2 sont les sensibilités du 4-quadrants pour chaque piège optique. ΔX_2 est une moyenne car les extrémités de la poutre sont maintenues par deux pièges démultipliés en position 2/0 et 2/1.

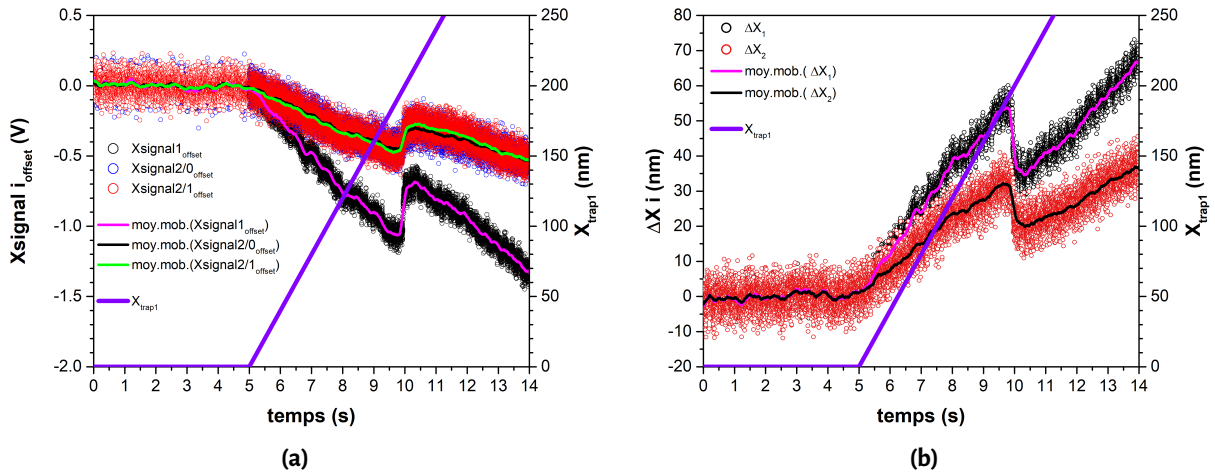


FIGURE A.8 – (a) Données brutes enregistrées pendant le test de flexion 3-points. (b) Écarts entre les particules et les pièges utilisés pour appliquer le chargement (ΔX_1 : au centre de la poutre, ΔX_2 : à ses extrémités) calculés à partir des tensions délivrées par le détecteur 4-quadrants ($Xsignal\ i_{offset}$). Sur chaque graphique, les lignes continues sont des moyennes mobiles (moy.mob.) ajoutées pour faciliter la lecture.

1. Justification fournie par Bruker (cf : manuel d'utilisation, Bruker JPK Nanotraker 2 Manual)

Élasticité de la poutre et impact de la vitesse de chargement

La **Fig-A.9** présente le test réalisé pour vérifier : (i) le caractère élastique de la déformation avant que n'intervienne le réarrangement ("rupture") de la poutre, (ii) la non-dépendance du comportement en flexion à la vitesse de chargement.

Le caractère élastique de la déformation a été testé via un cycle de chargement/déchargement de la poutre [**Fig-A.9a**]. On précise que la course du piège central a été limitée à 50 nm pour éviter un éventuel réarrangement lors de l'essai (cf : graphique en insert). La superposition des données de chargement/déchargement confirme le caractère élastique de la déformation. Autrement dit, l'aptitude de la poutre à revenir réversiblement à sa configuration initiale lorsque le chargement est supprimé.

La non-dépendance du comportement en flexion à la vitesse a été testée quant-à-elle via des cycles de chargement/déchargement successifs réalisés à $v \in [10; 40]$ nm/s [**Fig-A.9b**]. Ici encore, la course du piège central a été limitée à 50 nm pour éviter un éventuel réarrangement et permettre le retour réversible de la poutre à sa configuration initiale entre les différents cycles. La superposition des données collectées à 40, 30, 20 et 10 nm/s confirme la non-dépendance du comportement en flexion à la vitesse de chargement et donc l'absence d'effets hydrodynamiques ².

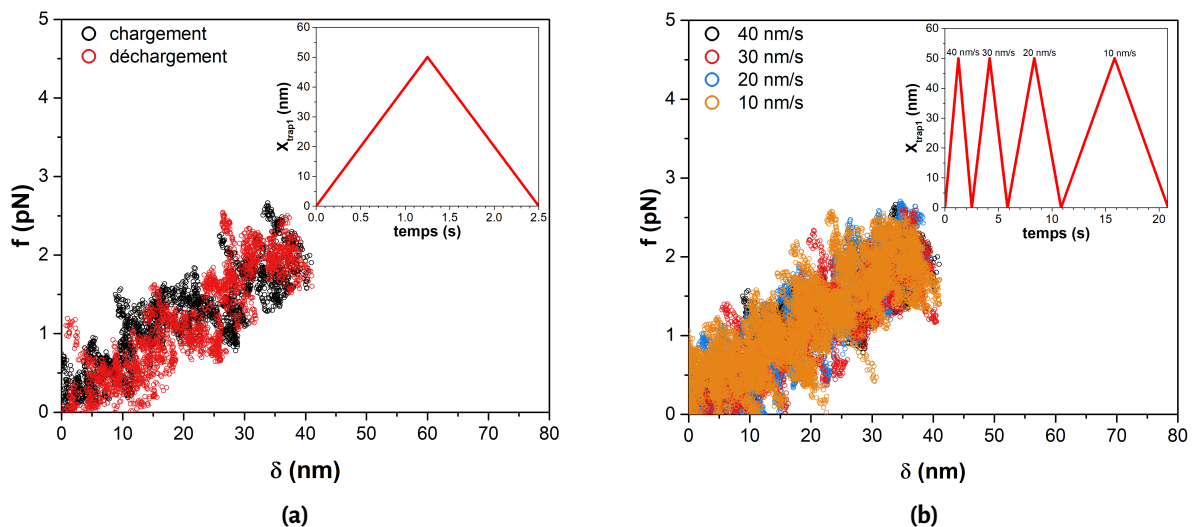


FIGURE A.9 – (a) Cycles de chargement/déchargement d'une poutre à $v = 40$ nm/s. (b) Cycles successifs de chargement/déchargement de la même poutre réalisés à vitesses variables. Sur les deux figures, les graphiques en insert correspondent à la consigne de déplacement imposé du piège central (X_{trap1}). Sa course a été limitée à 50 μm pour éviter d'éventuels réarrangement lors des essais ($I = 0.15$ M, $t = 120$ s)

2. Les vitesses testées conduisent à des forces visqueuses estimées à 10^{-16} N (sur la base de $f = 6\pi\eta r_p v$ avec $\eta = 1$ mPa s la viscosité de l'eau et $r_p = 0.5$ μm le rayon des particules) qui sont négligeables par rapport à la résistance en flexion de la poutre de l'ordre 10^{-12} N.

Validation des mesures avec le détecteur 4-quadrants

Les écarts particules/pièges, et par conséquent les forces, sont mesurés dans ce travail via les tensions délivrées par le détecteur 4-quadrants. Pour valider cette méthode de mesure, nous avons réalisé l'essai micro-mécanique présenté sur la **Fig-A.10**. Il consiste à solliciter une poutre, de $N = 6$ particules, maintenue par deux pièges optiques non-démultipliés (trap1 et trap2) distants de $5 \mu\text{m}$ en configuration initiale [**Fig-A.10a**]. Le chargement est appliqué en déplaçant horizontalement un piège (trap1) sur $1 \mu\text{m}$ à $v = 40 \text{ nm/s}$ et en maintenant fixe le deuxième piège (trap2). L'angle entre la configuration initiale et celle à la fin du chargement est alors : $\tan \theta \sim 1/5$. En raison de la résistance à l'allongement de la poutre, les particules à ses extrémités s'éloignent des pièges utilisés pour appliquer le chargement [**Fig-A.10b**] avec des écarts $\Delta X_1, \Delta Y_1$ (trap1) et $\Delta X_2, \Delta Y_2$ (trap2). Ces écarts sont mesurés avec le détecteur 4-quadrants ce qui permet de calculer les forces exercées sur la poutre. On obtient :

$$f_{x1} = k_1 \Delta X_1 \quad ; \quad f_{y1} = k_1 \Delta Y_1 \quad : \quad \text{trap1}, \quad (\text{A.2})$$

$$f_{x2} = k_2 \Delta X_2 \quad ; \quad f_{y2} = k_2 \Delta Y_2 \quad : \quad \text{trap2}, \quad (\text{A.3})$$

où k_1 et k_2 sont les raideurs de chaque piège optique. L'équilibre mécanique de la poutre, en résultante et moment, se traduit par les relations :

$$f_{x1} = -f_{x2} \quad \leftrightarrow \quad |f_{x1}| = |f_{x2}|, \quad (\text{A.4})$$

$$f_{y1} = -f_{y2} \quad \leftrightarrow \quad |f_{y1}| = |f_{y2}|, \quad (\text{A.5})$$

$$\tan \theta = \frac{f_{x1}}{f_{y1}} = \frac{f_{x2}}{f_{y2}} \sim \frac{1}{5}. \quad (\text{A.6})$$

La **Fig-A.11** montre que les forces mesurées aux extrémités de la poutre sont conformes aux **eqs-A.4-A.5-A.6**. En effet, elles se compensent dans la direction x [**Fig-A.11a**] et y [**Fig-A.11b**] lors d'un cycle de chargement/déchargement. De plus, le ratio de leur amplitude en x par celle en y est bien de l'ordre de $1/5$ au maximum du chargement [**Fig-A.11c**]. L'équilibre mécanique est donc vérifié, ce qui valide la mesure des écarts particules/pièges via les tensions délivrées par le détecteur 4-quadrants.

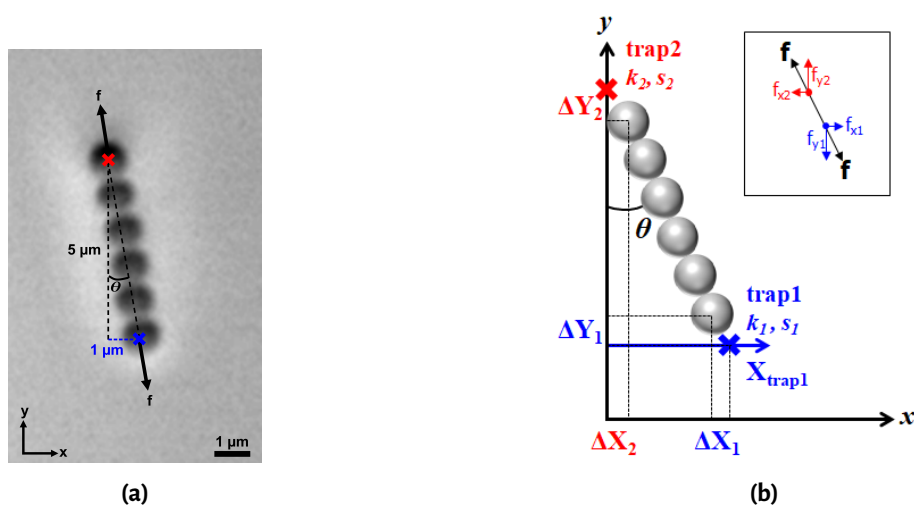


FIGURE A.10 – Test réalisé pour valider la mesure des écarts particules/pièges avec le détecteur 4-quadrants. (a) Cliché pris lors de l’essai ($I = 0.15 \text{ M}$). (b) Schéma illustrant les écarts particules/pièges et les forces impliquées lors du chargement imposé par le déplacement horizontal du piège 1 (X_{trap1} : consigne de déplacement).

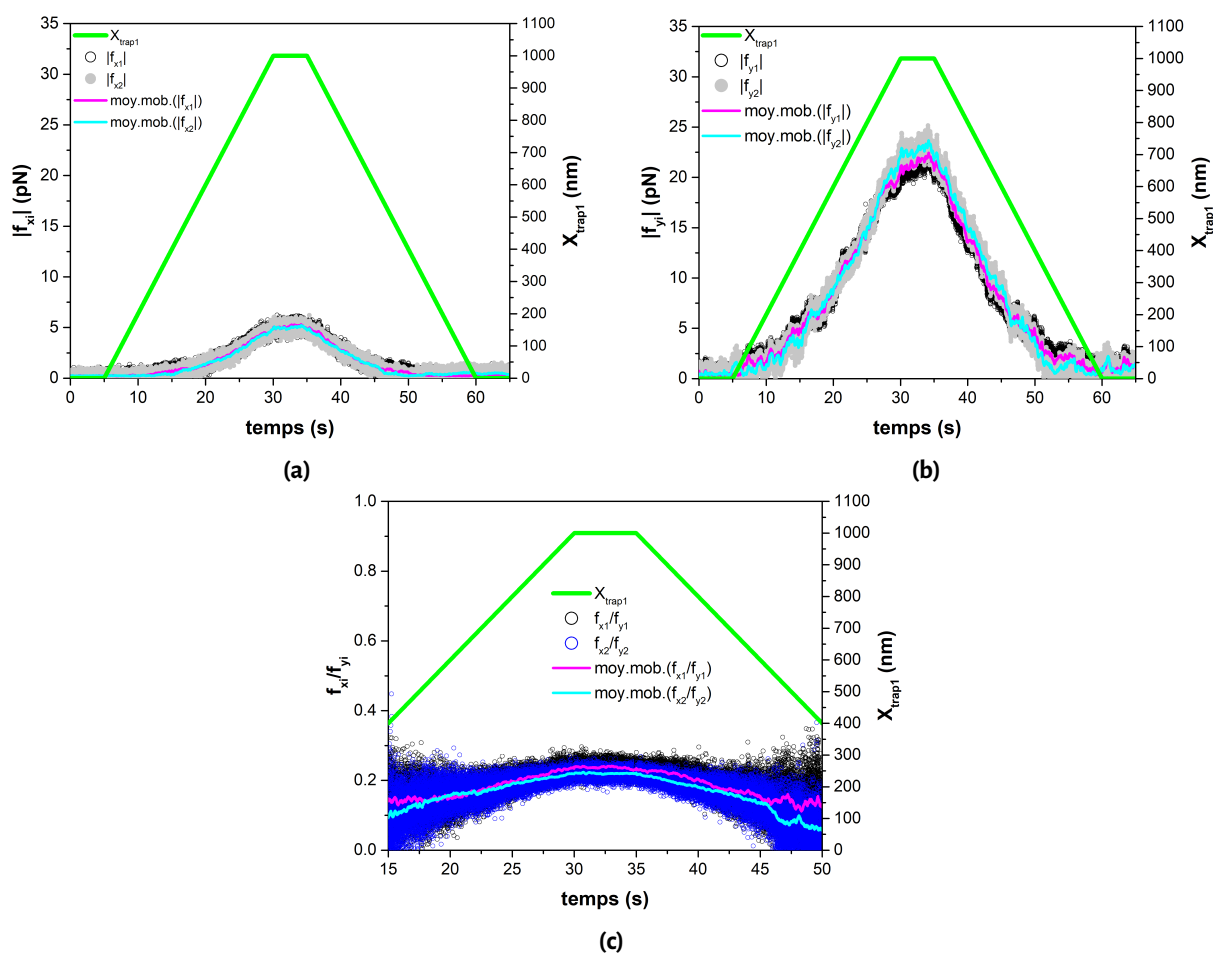


FIGURE A.11 – Comparaison des forces mesurées aux extrémités de la poutre pour vérifier l’équilibre mécanique (eqs-A.4-A.5-A.6).

A.7 Algorithme de minimisation : identification de $\tau(I_i)$

Pour extraire des données de $k_r(I_i, t)$ les temps caractéristiques $\tau(I_i)$ traduisant le ralentissement du vieillissement propre à chaque dosage en BRIJ20, nous utilisons la méthode de minimisation schématisée sur la **Fig-A.12**.

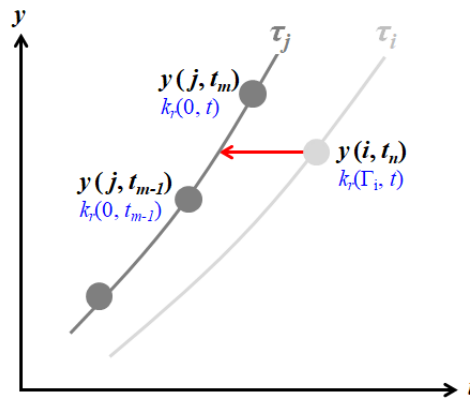


FIGURE A.12 – Schéma de principe de la méthode de minimisation utilisée.

Dans l'espace mathématique (notations en noires), cette méthode consiste à chercher un encadrement d'un point $y(i, t_n)$ entre deux points de référence $y(j, t_{m-1})$ et $y(j, t_m)$. Dans l'espace physique (notations en bleu), $y(i, t_n)$ correspond à un point des données de k_r collectées en faisant varier le dosage en BRIJ20 et le temps de repos³. La constante notée τ_i désigne quant-à-elle le temps caractéristique de vieillissement propre au dosage considéré ($\tau(I_i)$). Enfin, $y(j, t_{m-1})$ et $y(j, t_m)$ correspondent à deux points consécutifs des données de k_r non-adjuvantées⁴ permettant de réaliser l'encadrement. Par conséquent, la constante notée τ_j est le temps caractéristique de référence choisi tel que $\tau_j = \tau_{i=0} = 1$ s à $I_i = 0.0$ mg/g. L'encadrement du point adjuvanté par ceux non-adjuvantés s'obtient donc en minimisant l'écart (matérialisé sur la **Fig-A.12** par la flèche rouge) :

$$y(i, t_n) - y(j, t_{m-1}) - \left[\frac{y(j, t_m) - y(j, t_{m-1})}{t_m - t_{m-1}} \times \left(\frac{\tau_j}{\tau_i} \times t_n - t_{m-1} \right) \right] \approx 0 \quad (\text{A.7})$$

avec comme variable d'ajustement la constante τ_i . La répétition du raisonnement précédent avec l'ensemble des données collectées aux différents dosages et temps de repos (*i.e.*, pour tous les points $y(i, t_n)$) amène à minimiser la somme ci-dessous (méthode des moindres carrés) :

$$\sum_{i,n} \left(y(i, t_n) - y(j, t_{m-1}) - \left[\frac{y(j, t_m) - y(j, t_{m-1})}{t_m - t_{m-1}} \left(\times \frac{\tau_j}{\tau_i} \times t_n - t_{m-1} \right) \right] \right)^2 \approx 0. \quad (\text{A.8})$$

3. *i.e.*, $k_r(I_i, t)$ avec $I_i \in [1.0; 3.2]$ mg/g et $t \in [30; 1200]$ s

4. *i.e.*, $k_r(0.0 \text{ mg/g}, t_{m-1}) < k_r(0.0 \text{ mg/g}, t_m)$

Les variables d'ajustement sont alors tous les $\tau_i (\equiv \tau(I_i))$, *i.e.*, l'ensemble des temps caractéristiques de vieillissement propre à chaque dosage en BRIJ20. Ces temps caractéristiques ont pu être extraits de nos données expérimentales de k_r en minimisant cette somme avec la fonction coût via le script python présenté sur la **Fig-A.13**.

```

1  #!/usr/bin/env python3
2  # importation du txt file avec saut des 2 premiÃres ligne
3  #(Gamma + valeurs des Gamma)
4  # t
5  # kr
6  import numpy as np
7  import scipy.optimize
8
9  filename = 'kr.txt'
10 data = np.loadtxt(filename).T
11
12 t = data[0]
13 y = data[1:]
14 #print(t,y)
15
16 params = np.ones(len(y)-1)
17
18 def cost(params):
19     tau = np.concatenate([1], params)
20     print('call cost -- tau:', tau)
21     S = 0.0
22
23     # Trying to fit y[i] with y[j]
24     for i in range(len(tau)):
25         if i == 0: continue
26         j = i-1
27         for n in range(len(t)):
28             # try to fit y[i,n] using points in y[j,:]
29             if y[j,0] <= y[i,n]:
30                 for m in range(1, len(t)):
31                     if y[j,m] >= y[i,n]:
32                         # success...
33                         S += (y[i,n]-y[j,m-1]-(y[j,m]-y[j,m-1])/(t[m]-t[m-1])*(tau[j]/tau[i]*t[n]-t[m-1]))**2
34                         break
35     print('S', S)
36     return S
37
38
39 result = scipy.optimize.minimize(cost, params, options = { 'maxiter': 100 } )
40 print(result)

```

FIGURE A.13 – Script Python écrit par A. Lemaître permettant d'extraire des données expérimentales $k_r(I_i, t)$ les temps caractéristiques $\tau(I_i)$.

A.8 Calcul du taux de couverture par des micelles sphériques : ϕ^{mic}

Soit un système composé de micelles sphériques qui s'adsorbent sur des particules. Les propriétés de ce système sont définies dans le **Tab-A.1**. Le taux de couverture ϕ^{mic} se calcule de la façon suivante :

$$\phi^{\text{mic}} = \frac{NA^{\text{mic.}}}{S} = \frac{M}{S} \times \frac{A^{\text{mic.}}}{m^{\text{mic.}}} = \tilde{\Gamma}_a \times \frac{A^{\text{mic.}}}{m^{\text{mic.}}} \quad (\text{A.9})$$

En injectant dans cette équation la masse d'une micelle ainsi que la surface qu'elle occupe on obtient :

$$\phi^{\text{mic}} = \tilde{\Gamma}_a \times \frac{\pi(R^{\text{mic.}})^2}{\frac{4}{3}\pi(R^{\text{mic.}})^3\rho^{\text{mic.}}} \quad (\text{A.10})$$

qui se simplifie tel que :

$$\phi^{\text{mic}} = \frac{3}{4} \times \frac{\tilde{\Gamma}_a}{\rho^{\text{mic.}} R^{\text{mic.}}} \quad (\text{A.11})$$

TABLEAU A.1 – Définition des propriétés du système particules – micelles sphériques.

notation	propriétés	dimension
$R^{\text{mic.}}$	rayon d'une micelle	m
$\rho^{\text{mic.}}$	masse volumique d'une micelle	kg/m ³
$m^{\text{mic.}} = \frac{4}{3}\pi(R^{\text{mic.}})^3\rho^{\text{mic.}}$	masse d'une micelle	kg
$A^{\text{mic.}} = \pi(R^{\text{mic.}})^2$	surface occupée par une micelle	m ²
S	surface totale développée par les particules	m ²
N	nombre total de micelles	–
$M = Nm^{\text{mic.}}$	masse totale de micelles	kg
$\tilde{\Gamma}_a = \frac{M}{S}$	masse de micelles adsorbées par unité de surface de particules <i>i.e.</i> , couverture massique	kg/m ²
ϕ^{mic}	taux de couverture de la surface par les micelles	–

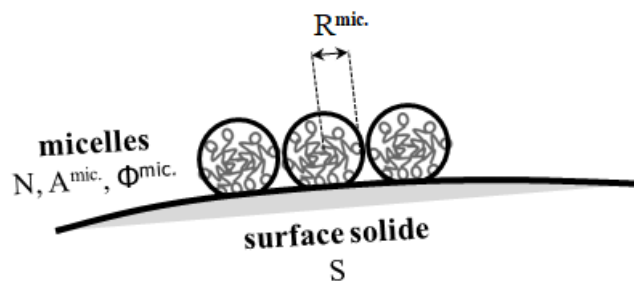


Schéma de principe du système.

A.9 Vers l'étude de l'excès d'adjuvant

Cette annexe présente les quelques essais réalisés pour étudier le rôle joué par l'ajout de l'adjuvant en excès. Dans cette configuration, l'adsorption du BRIJ20 sur les billes de silice a atteint la saturation ($\Gamma_i > \Gamma_i^+$). L'ajout supplémentaire de BRIJ20 dans les suspensions conduit donc à l'accumulation du tensioactif dans le fluide suspendant à une concentration que nous noterons C_{bulk} (\equiv excès). À l'heure actuelle, un test d'approche – rétractation de paires de particules et des mesures rhéométriques ont été mis en place pour commencer la caractérisation de ce nouveau système.

Test d'approche – rétractation

Le test d'approche – rétractation a été mis en place en collaboration avec E. Furst (Université du Delaware, U.S.A), en s'appuyant sur ses travaux avec les particules de PMMA [74, 160], et à l'occasion de son séjour au Laboratoire Navier en septembre 2022 en tant que Professeur invité. L'adaptation de ce test sur le dispositif de pinces optiques Bruker JPK Nanotraker 2 et en utilisant les billes de silice étudiées dans ce travail est présentée sur la **Fig-A.14a**. Le principe de ce test consiste à approcher puis à éloigner une particule d'une autre particule maintenue à une position stationnaire dans la piscine [B] (de la cellule à double piscine) qui contient l'électrolyte de CaCl_2 et l'excès de tensioactif. On note que les particules sont couvertes de BRIJ20 de sorte que $\Gamma_i > \Gamma_i^+$ (saturation) avant d'être introduites dans la piscine [A] où elles sont collectées (cf : chapitre 3 – § 3.5.2). Elles sont ensuite amenées dans la piscine [B] via le canal comme pour les essais de flexion 3-points. Les particules sont en revanche capturées avec uniquement deux pièges optiques non-démultipliés pour le test d'approche – rétractation. Le premier piège (trap 1) est mobile et effectue un mouvement de translation en x à une vitesse $v = 40 \text{ nm/s}$ pour déplacer la première particule. Le second piège est fixe pour maintenir la deuxième particule à la position stationnaire. Plus précisément, le test d'approche – rétractation se décompose en six étapes (cf : **Fig-A.14a**) :

- (1) le premier piège démarre sa translation depuis une position initiale de référence pour déplacer la particule mobile;
- (2) la particule mobile est approchée progressivement de la particule fixe;
- (3) les particules sont mises en contact quand leur distance de séparation s'annule;
- (4) la particule mobile pousse légèrement la particule fixe, ce qui l'éloigne de sa position stationnaire (bien que cet effet soit difficilement perceptible sur le cliché de la **Fig-A.14a**);
- (5) la direction de translation du premier piège est inversée. Une adhésion au niveau du contact entre les deux particules est éventuellement observée lors de la rétractation, ce qui éloigne à nouveau la particule fixe de sa position stationnaire;
- (6) la particule mobile est ramenée progressivement vers sa position initiale.

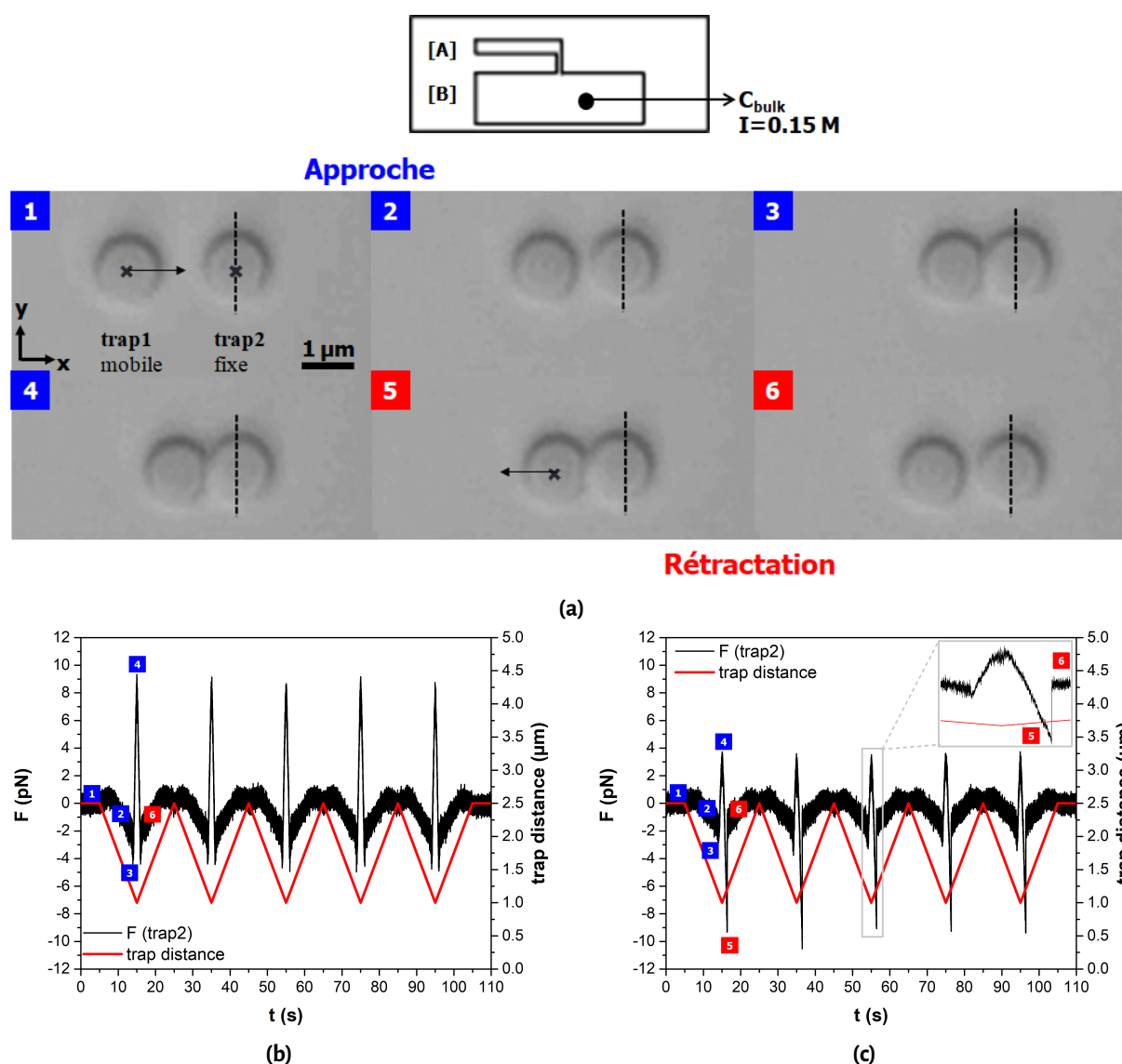


FIGURE A.14 – Test d’approche – rétractation de paire de billes de silice. (a) Illustrations des étapes du test dans la piscine [B] contenant un excès de BRIJ20 (C_{bulk}) en plus de l’électrolyte de CaCl_2 ($I = 0.15 \text{ M}$). (b) Signaux enregistrés pendant le test à $C_{\text{bulk}} = 1 \text{ g/L}$. (c) Signaux enregistrés pendant le test à $C_{\text{bulk}} = 100 \text{ g/L}$.

Au cours de ces étapes, la force exercée par la particule mobile sur la particule fixe, notée $F(\text{trap} 2)$ (en référence à la particule dans le piège stationnaire), est extraite des mesures du détecteur 4-quadrants. L’écart entre les pièges, noté trap distance, est connu à tout instant par le dispositif de pinces optiques puisque l’essai est piloté en déplacement imposé. Ces signaux, $F(\text{trap} 2)$ et trap distance, sont reportés à titre illustratif sur les **Figs-A.14b–A.14c** où se succèdent 5 cycles d’approche – rétractation pour deux excès C_{bulk} différents de tensioactif. Les encadrés de couleurs bleue et rouge numérotés de 1 à 6 matérialisent sur ces figures les différentes étapes du test décrites à l’instant. La comparaison de ces figures met en évidence que l’observation de l’éventuelle adhésion du contact (étape 5) dépend

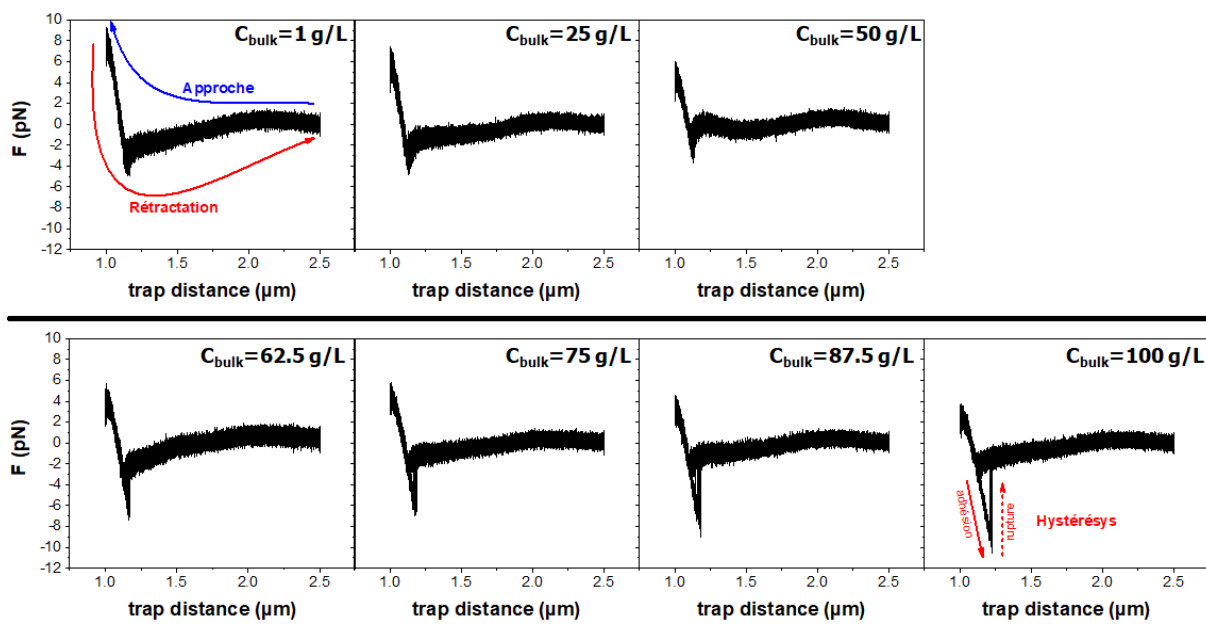


FIGURE A.15 – Cartographie d'essais d'approche – rétractation réalisés en augmentant l'excès C_{bulk} de BRIJ20 dans la piscine [B]. Chaque graphique est une superposition de 5 cycles aller/retour.

de l'excès de tensioactif ajouté. En effet, la symétrie de la force reportée sur la **Fig-A.14b** pendant l'approche – rétractation montre que l'adhésion n'intervient pas à $C_{\text{bulk}} = 1 \text{ g/L}$. La dissymétrie de la force reportée sur la **Fig-A.14c** montre au contraire que l'adhésion a lieu à $C_{\text{bulk}} = 100 \text{ g/L}$ car après la poussée (étape 4) la particule fixe s'éloigne de sa position stationnaire (étape 5) avant de revenir à l'équilibre (étape 6). Le zoom sur un cycle d'approche – rétractation de la **Fig-A.14c** révèle également que le passage de l'étape 5 à 6 fait intervenir un saut brutal de la force puisqu'aucun point de mesure n'est détecté entre ces deux états⁵. Cette observation signale un phénomène de rupture au niveau du contact entre les particules.

Pour qualifier plus en détail l'émergence de l'adhésion provoquée par l'excès de tensioactif, nous avons réalisé des cycles d'approche – rétractation en faisant varier C_{bulk} entre 1 g/L et 100 g/L . Les résultats de ces essais sont reportés sur la **Fig-A.15** où la force exercée sur la particule fixe ($F(\text{trap } 2)$) est tracée en fonction de la distance entre piège (trap distance) afin de faciliter la comparaison des différentes concentrations. La force varie de manière symétrique pendant les expériences jusqu'à $C_{\text{bulk}} = 50 \text{ g/L}$. La dissymétrie intervient à partir de $C_{\text{bulk}} = 62.5 \text{ g/L}$ où une hystérésis commence à apparaître sur les graphiques et s'accroît quand l'excès augmente jusqu'à $C_{\text{bulk}} = 100 \text{ g/L}$. Cette hystérésis est la signature du phénomène d'adhésion – rupture qui intervient entre les étapes 5 et 6 décrites précédemment. Ainsi, l'excès de BRIJ20 dans le fluide suspendant provoque l'émergence entre les billes de silice de forces attractives qui sont significatives sur le domaine $C_{\text{bulk}} \sim 62.5 - 100 \text{ g/L}$.

5. *i.e.*, passage de $F(\text{trap } 2)$ entre 5 et 6 sous forme d'une ligne verticale alors que la fréquence d'acquisition utilisée pendant l'essai est de 1 kHz .

Rhéométrie

L'effet de l'excès de BRIJ20 a été quantifié à l'échelle macroscopique pour quelques suspensions formulées bien au-delà de la saturation. Pour cela, des billes de silice ont été couvertes de BRIJ20 de sorte $\Gamma_i > \Gamma_i^+$. Elles ont été récupérées par centrifugation et le surnageant a été évacué. Les suspensions ont ensuite été formulées en ajoutant à ces particules un fluide suspensé contenant l'électrolyte de CaCl_2 et l'excès de BRIJ20 à concentration C_{bulk} . On note que : (i) la couverture préalable des particules avec le BRIJ20 à saturation permet d'assurer que l'ajout de l'excès de tensioactif reste dans le fluide suspensé et n'est pas mobilisé dans un processus d'adsorption, (ii) les suspensions contenant l'excès de tensioactif C_{bulk} disposent d'une fraction volumique et d'une force ionique qui sont ajustées aux valeurs de la formulation de référence ($\phi = 0.45$, $I = 0.15$ M).

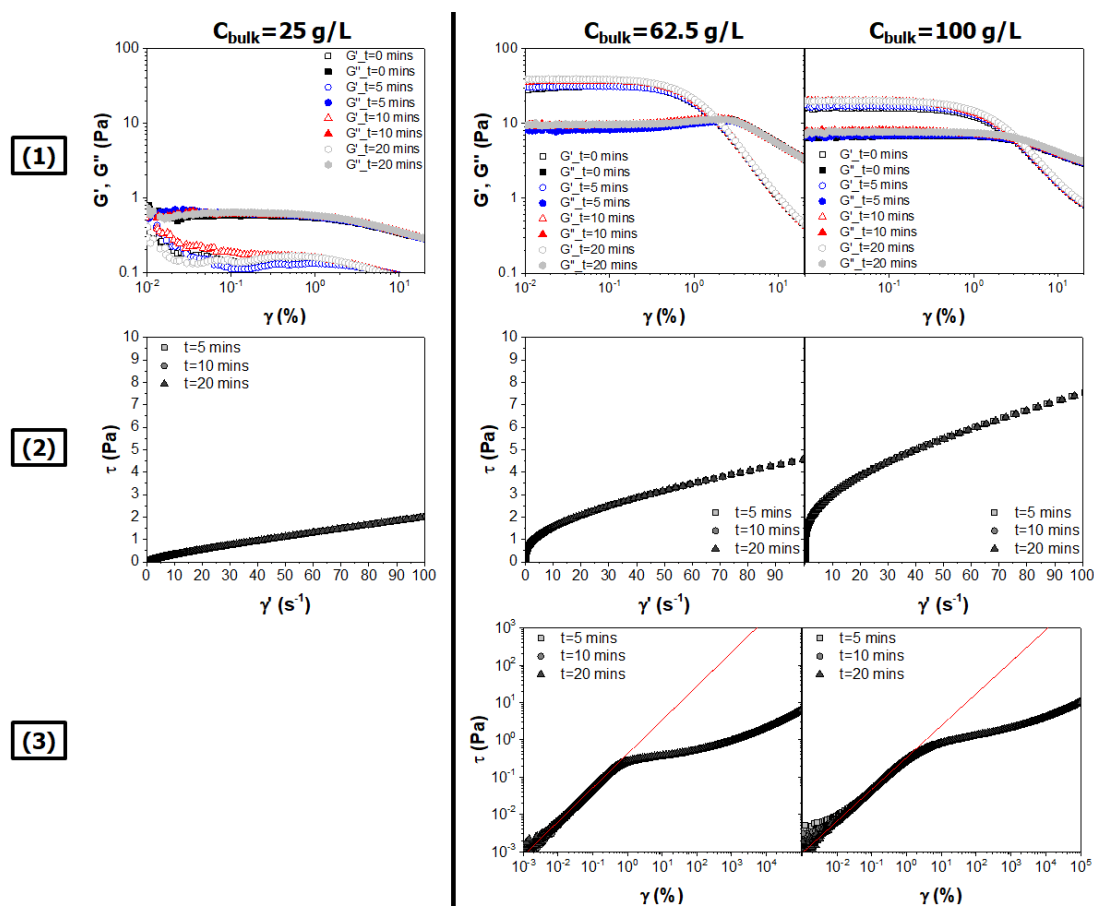


FIGURE A.16 – Mesures rhéométriques réalisées pour quelques concentrations C_{bulk} afin d'étudier l'impact de l'excès de tensioactif à l'échelle macroscopique des suspensions. (1) : balayages en déformation à une fréquence d'oscillations $F = 1$ Hz, (2) : courbes d'écoulement tracées en vitesse extraites de rampes de contrainte (τ : contrainte imposée, $\dot{\gamma}$: taux de cisaillement) et (3) : courbes d'écoulement tracées en déformation extraites de rampes de contrainte (τ : contrainte imposée, γ : déformation). Les mesures sont effectuées après différents temps de repos t sur des suspensions issues de la formulation de référence et à des dosages en BRIJ20 au-delà de la saturation ($\phi = 0.45$, $I = 0.15$ M, $\Gamma_i > \Gamma_i^+$).

Deux types de mesures rhéométriques ont été effectuées sur les suspensions contenant l'excès de tensioactif C_{bulk} : des oscillations à une fréquence de 1 Hz avec un balayage en déformation pour détecter l'existence d'un éventuel comportement solide ; des rampes de contrainte imposée pour détecter un éventuel seuil d'écoulement. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la **Fig-A.16** pour quelques concentrations C_{bulk} d'excès de tensioactif. Il apparaît qu'à $C_{\text{bulk}} = 25$ g/L le comportement est purement liquide puisque : les modules visqueux mesurés après différents temps de repos sont supérieurs aux modules élastiques ($G'' > G'$) ; les courbes d'écoulement ne font pas apparaître de seuil (comportement quasi-newtonien). Un comportement solide apparaît au contraire à $C_{\text{bulk}} = 62.5$ et 100 g/L car : un domaine où les modules élastiques sont supérieurs aux modules visqueux est observé ($G' > G''$) ; un léger seuil d'écoulement de ~ 1 Pa se développe (ce seuil est nettement visible sur les courbes d'écoulement tracées en déformation ⁶).

Ainsi, ces mesures rhéométriques révèlent que l'excès de tensioactif provoque à l'échelle des suspensions l'apparition d'un comportement solide aux concentrations où les forces attractives détectées via le test d'approche – rétractation sont significatives ($C_{\text{bulk}} \sim 62.5 - 100$ g/L : hystérésis).

Phénoménologie et limites

Afin d'interpréter les résultats qui viennent d'être présentés, on précise tout d'abord que l'adhésion provoquée par le tensioactif en excès dans le fluide suspendant est très différente de celle liée aux contacts silice – silice étudiés en amont du manuscrit pour plusieurs raisons :

- (1) les mesures rhéométriques (oscillations et courbes d'écoulement) reportées sur la **Fig-A.16** après différents temps de repos se superposent parfaitement, ce qui montre que l'élasticité et le seuil d'écoulement sont caractérisés à $C_{\text{bulk}} = 62.5$ et 100 g/L en l'absence d'évolution temporelle. Le vieillissement, dont nous avons montré que l'origine provient des contacts silice – silice, n'a donc pas lieu dans les suspensions contenant l'excès de BRIJ20. Ceci est cohérent avec le fait que les suspensions sont formulées ici bien au-delà de la saturation de l'adsorption du BRIJ20 sur les billes de silice, ce qui empêche la formation des contacts adhésifs silice – silice ($I_i^- > I_i^+$) ;
- (2) les forces d'adhésion détectées entre $C_{\text{bulk}} \sim 62.5 - 100$ g/L ne sont pas suffisantes pour former des poutres stables. Les tentatives effectuées à ces concentrations avec le protocole décrit en amont du manuscrit (cf : chapitre 5 – § 5.2.1) ont en effet conduit à la rupture des poutres lors du passage de 11 à 3 pièges optiques. Cette observation est une autre indication de l'absence des contacts adhésifs silice – silice due à la saturation de la surface des particules par le BRIJ20 ;

6. On note que le tracé de la courbe d'écoulement en déformation n'a pas de sens physique à $C_{\text{bulk}} = 25$ g/L car l'absence de seuil ne permet pas de mesurer des déformations significatives en raison du caractère liquide du comportement.

- (3) les forces attractives provoquées par l'excès de BRIJ20 entre $C_{\text{bulk}} \sim 62.5 - 100 \text{ g/L}$ peuvent être rompues par les efforts normaux appliqués pendant le test d'approche – rétraction (rupture sur l'hystérésis). Or, les tentatives réalisées pour rompre des contacts adhésifs silice – silice via ce test ont échoué⁷ car les pinces optiques ne permettent pas d'appliquer des efforts normaux suffisants pour ouvrir ce type de contacts.

A la vue des observations décrites à l'instant, il est évident que l'accumulation de BRIJ20 en excès dans le fluide suspendant (bien au-delà de la saturation de l'adsorption $\Gamma_i > \Gamma_i^+$) provoque une adhésion qui est nettement différente de celle due aux contacts silice – silice. Cette adhésion pourrait être de la déplétion (cf : chapitre 2 – § 2.2.2 – 2.2.3). Ce scénario semble cohérent avec ceux proposés par différents auteurs qui attribuent les forces attractives créées entre des particules par des excès de tensioactifs non-adsorbés à ce type d'interaction colloïdale [49, 72, 73].

On précise enfin que les résultats présentés dans cette annexe souffrent de limites en raison :

- (1) de la nécessité de réaliser un grand nombre de cycles d'approche – rétraction puisque l'hystérésis observée sur les tracés reportés sur la **Fig-A.15** est un phénomène qui repose sur une distribution de forces de ruptures aléatoires [74, 160]. Cinq cycles d'approche – rétraction ne sont donc pas suffisant pour quantifier cette distribution de forces. Une recommandation serait d'effectuer une centaine de cycles avec des paires de particules différentes pour acquérir des données représentatives d'un point de vue statistique. Une campagne d'essais a été initiée en ce sens et demande à être poursuivie ;
- (2) d'incertitudes liées à une partie du signal de force extrait du test d'approche – rétraction. En effet, les tracés reportés sur la **Fig-A.15** révèlent que les forces mesurées ne sont pas constantes au début de l'approche et à la fin de la rétraction (*i.e.*, trap distance $\sim 1.25 - 2.5 \mu\text{m}$) puisque des variations de $\sim 1 - 2 \text{ pN}$ sont visibles. Ces variations peuvent provenir d'interactions entre les pièges optiques utilisés pour l'essai et/ou d'interactions colloïdales à longue portée (dues aux particules ou aux molécules de BRIJ20). Un moyen de lever ces hypothèses serait de réaliser des mesures avec des billes dont la taille est plus grande que celle des pièges optiques et/ou en commençant l'approche à des distances de séparation supérieures à $2.5 \mu\text{m}$;
- (3) du besoin de réaliser d'avantage de mesures rhéométriques sur des suspensions formulées en faisant varier C_{bulk} . Ces mesures permettraient d'obtenir une cartographie plus exhaustive que celle reportée sur la **Fig-A.16** de l'effet de l'excès du tensioactif à l'échelle macroscopique.

Ces limites mettent donc en évidence le caractère préliminaire des résultats de cette annexe. Leur identification permet toutefois de dresser les perspectives de la poursuite de l'étude de l'excès d'adjuvant.

7. Ces tentatives d'approche – rétraction ont été effectuées en l'absence de tensioactif et jusqu'à des dosages $\Gamma_i < \Gamma_i^+$ pour lesquels la saturation de l'adsorption du BRIJ20 sur les billes de silice n'est pas atteinte, ce qui autorise la formation des contacts adhésifs silice – silice.

B

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] N. ROUSSEL, *Cement and Concrete Research* **2018**, 112, 76-85.
- [2] L. DEL-MAZO-BARBARA, M.-P. GINEBRA, *Journal of the European Ceramic Society* **2021**, 41, 18-33.
- [3] S. S. CHAN, R. M. PENNINGS, L. EDWARDS, G. V. FRANKS, *Additive Manufacturing* **2020**, 35, 101-335.
- [4] D. V. BOGER, *Chemical Engineering Science* **2009**, 64, 4525-4536.
- [5] G. GELARDI, S. MANTELLATO, D. MARCHON, M. PALACIOS, A. EBERHARDT, R. FLATT in *Science and technology of concrete admixtures*, Elsevier, **2016**, p. 149-218.
- [6] D. J. SHANEFIELD, *Organic additives and ceramic processing : with applications in powder metallurgy, ink, and paint*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [7] S. MANCHANDA, A. CHANDRA, S. BANDOPADHYAY, P. K. DEB, R. K. TEKADE in *Dosage form design considerations*, Elsevier, **2018**, p. 773-831.
- [8] A. GOLDSCHMIDT, H.-J. STREITBERGER, *BASF handbook on basics of coating technology*, William Andrew, **2003**.
- [9] J. FUSIER, J. GOYON, X. CHATEAU, F. TOUSSAINT, *Journal of Rheology* **2018**, 62, 753-771.
- [10] S. MANLEY, B. DAVIDOVITCH, N. R. DAVIES, L. CIPELLETTI, A. BAILEY, R. J. CHRISTIANSON, U. GASSER, V. PRASAD, P. SEGRE, M. DOHERTY et al., *Physical Review Letters* **2005**, 95, 1-4.
- [11] H. A. BARNES, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1997**, 70, 1-33.
- [12] N. ROUSSEL, G. OVARLEZ, S. GARRAULT, C. BRUMAUD, *Cement and Concrete Research* **2012**, 42, 148-157.
- [13] J. MEWIS, N. J. WAGNER, *Advances in Colloid and Interface Science* **2009**, 147, 214-227.
- [14] F. BONACCI, X. CHATEAU, E. M. FURST, J. FUSIER, J. GOYON, A. LEMAÎTRE, *Nature Materials* **2020**, 19, 775-780.
- [15] F. BONACCI, X. CHATEAU, E. M. FURST, J. GOYON, A. LEMAÎTRE, *Physical Review Letters* **2022**, 128, 1-5.
- [16] J. FUSIER, thèse de doct., Université Paris-Est, **2016**.
- [17] F. BONACCI, thèse de doct., Université Paris-Est, **2019**.
- [18] J. MEWIS, N. J. WAGNER, *Colloidal suspension rheology*, Cambridge University Press, **2012**.

-
- [19] E. M. FURST, Colloidal gels : multiscale approaches to their structure and rheology, Lecture 1, <https://lem.che.udel.edu/wiki/index.php?n=Main.Colloids>, consulté le : 24.05.2023.
- [20] E. M. FURST, T. M. SQUIRES, *Microrheology*, Oxford University Press, **2017**.
- [21] G. L. HUNTER, E. R. WEEKS, *Reports on Progress in Physics* **2012**, 75, 1-30.
- [22] J. N. ISRAELACHVILI, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, **2011**.
- [23] ANTON PAAR, éd., The influence of particles on suspension rheology, <https://wiki.anton-paar.com/en/the-influence-of-particles-on-suspension-rheology/>, consulté le : 24.05.2023.
- [24] A. V. N. LE, A. IZZET, G. OVARLEZ, A. COLIN, *Journal of Colloid and Interface Science* **2023**, 629, 438-450.
- [25] T. HIEMSTRA, J. M. DE WIT, W. VAN RIEMSDIJK, *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, 133, 105-117.
- [26] G. BOLT, *The Journal of Physical Chemistry* **1957**, 61, 1166-1169.
- [27] R. GREENWOOD, *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, 106, 55-81.
- [28] N. ROUSSEL, A. LEMAÎTRE, R. J. FLATT, P. COUSSOT, *Cement and Concrete Research* **2010**, 40, 77-84.
- [29] R. J. FLATT, P. BOWEN, *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, 89, 1244-1256.
- [30] J. S. LASKOWSKI, R. J. PUGH in *Developments in Mineral Processing*, Elsevier, **1992**, p. 115-171.
- [31] G. V. CHILINGAR, *Journal of Sedimentary Research* **1952**, 22, 229-233.
- [32] A. A. ZAMAN, S. MATHUR, *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 271, 124-130.
- [33] R. FLATT, I. SCHÖBER in *Understanding the Rheology of Concrete*, Elsevier, **2012**, p. 144-208.
- [34] L. FERRARI, J. KAUFMANN, F. WINNEFELD, J. PLANK, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 347, 15-24.
- [35] L. FERRARI, J. KAUFMANN, F. WINNEFELD, J. PLANK, *Cement and Concrete Research* **2011**, 41, 1058-1066.
- [36] C. GIRAudeau, J.-B. D'ESPINOSE DE LACAILLERIE, Z. SOUGUIR, A. NONAT, R. J. FLATT, *Journal of the American Ceramic Society* **2009**, 92, 2471-2488.
- [37] A. SHARMA, P. PANDE, *Journal of Polymer Materials* **2019**, 36, 175-194.
- [38] S. B. JOHNSON, G. V. FRANKS, P. J. SCALES, D. V. BOGER, T. W. HEALY, *International Journal of Mineral Processing* **2000**, 58, 267-304.
- [39] H. SIS, M. BIRINCI, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, 341, 60-67.
- [40] F. MIANO, A. BAILEY, P. LUCKHAM, T. F. TADROS, *Colloids and Surfaces* **1992**, 62, 111-118.
- [41] L. VAISMAN, H. D. WAGNER, G. MAROM, *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, 128, 37-46.
- [42] H. WANG, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2009**, 14, 364-371.
- [43] A. R. TEHRANI-BAGHA, K. HOLMBERG, *Materials* **2013**, 6, 580-608.

-
- [44] A. GAGLIARDI, S. VOCI, M. C. SALVATICI, M. FRESTA, D. COSCO, *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces* **2021**, 201, 1-11.
- [45] J.-C. KIM, *Korean Journal of Chemical Engineering* **2009**, 26, 1821-1824.
- [46] Y. DE HAZAN, J. HEINECKE, A. WEBER, T. GRAULE, *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, 337, 66-74.
- [47] C. R. EVANKO, D. A. DZOMBAK, J. NOVAK JR, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, 110, 219-233.
- [48] M. SJÖBERG, L. BERGSTRÖM, A. LARSSON, E. SJÖSTRÖM, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 159, 197-208.
- [49] V. ALEXEEV, P. ILEKTI, J. PERSELLO, J. LAMBARD, T. GULIK, B. CABANE, *Langmuir* **1996**, 12, 2392-2401.
- [50] X.-k. MA, N.-H. LEE, H.-J. OH, J.-W. KIM, C.-K. RHEE, K.-S. PARK, S.-J. KIM, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 358, 172-176.
- [51] J. JACOB, S. GRELIER, M. GRAU, B. CHOREIN, *Coatings* **2022**, 12, 1722.
- [52] R. J. FLATT, N. ROUSSEL, C. R. CHEESEMAN, *Journal of the European Ceramic Society* **2012**, 32, 2787-2798.
- [53] K. ANDERSSON, B. ALLARD, M. BENGTSSON, B. MAGNUSSON, *Cement and Concrete Research* **1989**, 19, 327-332.
- [54] M. YANG, C. NEUBAUER, H. JENNINGS, *Advanced Cement Based Materials* **1997**, 5, 1-7.
- [55] R. SHAUGHNESSY III, P. E. CLARK, *Cement and Concrete Research* **1988**, 18, 327-341.
- [56] B. V. DERJAGUIN, *Acta Physicochimica URSS* **1941**, 14, 633.
- [57] VERWEY, E, OVERBEEK, J.T.G, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids : The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*, Amsterdam, **1948**.
- [58] H. C. HAMAKER, *Physica* **1937**, 4, 1058-1072.
- [59] E. LIFSHITZ, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **1956**, 83.
- [60] M. GOUY, *J. Phys. Theor. Appl.* **1910**, 9, 457-468.
- [61] D. L. CHAPMAN, *The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1913**, 25, 475-481.
- [62] R. J. HUNTER in *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, **1981**, p. 11-58.
- [63] S. SWARUP, C. K. SCHOFF, *Progress in Organic Coatings* **1993**, 23, 1-22.
- [64] J. N. ISRAELACHVILI in *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, **2011**, p. 381-413.
- [65] J. ISRAELACHVILI, *Accounts of Chemical Research* **1987**, 20, 415-421.
- [66] R. PASHLEY, *Advances in Colloid and Interface Science* **1982**, 16, 57-62.
- [67] G. VIGIL, Z. XU, S. STEINBERG, J. ISRAELACHVILI, *Journal of Colloid and Interface Science* **1994**, 165, 367-385.
- [68] M. HOCKING, K. KLIMCHUK, S. LOWEN, *Journal of Macromolecular Science* **1999**, 39, 177-203.

-
- [69] E. DICKINSON, L. ERIKSSON, *Advances in Colloid and Interface Science* **1991**, 34, 1-29.
- [70] S. ASAKURA, F. OOSAWA, *The Journal of Chemical Physics* **1954**, 22, 1255-1256.
- [71] S. ASAKURA, F. OOSAWA, *Journal of Polymer Science* **1958**, 33, 183-192.
- [72] M. PACKMAN, T. F. TADROS, *Colloids and Surfaces* **1992**, 67, 265-272.
- [73] K. FURUSAWA, A. SATO, J. SHIRAI, T. NASHIMA, *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 253, 273-278.
- [74] K. A. WHITAKER, E. M. FURST, *Journal of Rheology* **2016**, 60, 517-529.
- [75] W. C. GRIFFIN, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **1949**, 1, 311-325.
- [76] J. DAVIES in *Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface. Proceedings of the International Congress of Surface Activity*, **1957**, p. 426-438.
- [77] X. GUO, Z. RONG, X. YING, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 298, 441-450.
- [78] H.-J. BUTT, K. GRAF, M. KAPPL in *Physics and Chemistry of Interfaces*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2003**, p. 246-257.
- [79] J. ISRAELACHVILI, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **1994**, 91, 1-8.
- [80] C. TANFORD, *The Journal of Physical Chemistry* **1972**, 76, 3020-3024.
- [81] C. MALCOLMSON, M. J. LAWRENCE, *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces* **1995**, 4, 97-109.
- [82] M. RAMANATHAN, L. K. SHRESTHA, T. MORI, Q. JI, J. P. HILL, K. ARIGA, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15, 10580-10611.
- [83] M. J. ROSEN, J. T. KUNJAPPU in *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley et Sons, **2012**, p. 38-42.
- [84] J. J. ADLER, P. K. SINGH, A. PATIST, Y. I. RABINOVICH, D. O. SHAH, B. M. MOUDGIL, *Langmuir* **2000**, 16, 7255-7262.
- [85] S. MANNE, H. E. GAUB, *Science* **1995**, 270, 1480-1482.
- [86] D. McDERMOTT, J. LU, E. LEE, R. THOMAS, A. RENNIE, *Langmuir* **1992**, 8, 1204-1210.
- [87] P. K. SINGH, J. J. ADLER, Y. I. RABINOVICH, B. M. MOUDGIL, *Langmuir* **2001**, 17, 468-473.
- [88] D. LUGO, J. OBERDISSE, M. KARG, R. SCHWEINS, G. H. FINDENEGG, *Soft Matter* **2009**, 5, 2928-2936.
- [89] B. FENEUIL, O. PITOIS, N. ROUSSEL, *Cement and Concrete Research* **2017**, 100, 32-39.
- [90] A. ZAMAN, P. SINGH, B. MOUDGIL, *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 251, 381-387.
- [91] B. D. FLEMING, E. J. WANLESS, *Microscopy and Microanalysis* **2000**, 6, 104-112.
- [92] J. P. PANTINA, E. M. FURST, *Langmuir* **2004**, 20, 3940-3946.
- [93] J. P. PANTINA, E. M. FURST, *Physical Review Letters* **2005**, 94, 1-5.
- [94] J. P. PANTINA, E. M. FURST, *Langmuir* **2006**, 22, 5282-5288.
- [95] K. MASSCHAELE, J. FRANSAER, J. VERMANT, *Journal of Rheology* **2009**, 53, 1437-1460.
- [96] L. ZHURAVLEV, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 173, 1-38.
- [97] W. STÖBER, A. FINK, E. BOHN, *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, 26, 62-69.

-
- [98] C. H. RODRIGUEZ, L. H. LOWERY, J. F. SCAMEHORN, J. H. HARWELL, *Journal of Surfactants and Detergents* **2001**, 4, 1-14.
- [99] C. W. MACOSKO, *Rheology principles*, VCH Publishes, **1994**.
- [100] S. BHATTACHARJEE, *Journal of Controlled Release* **2016**, 235, 337-351.
- [101] M. MARVIN, Microscopy Apparatus, US Patent 3,013,467, **1961**.
- [102] N. S. CLAXTON, T. J. FELLERS, M. W. DAVIDSON, *Encyclopedia of Medical Devices and Instrumentation* **2006**, 21, 1-37.
- [103] ZEISS, éd., Konfokalmikroskop ZEISS LSM 900 für Materialien, <https://www.zeiss.de/mikroskopie/produkte/confocal-microscopes/lsm-900-for-materials-non-contact-surface-topography-in-3d.html>, consulté le : 07.03.2023.
- [104] J. C. CROCKER, D. G. GRIER, *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, 179, 298-310.
- [105] J. S. SILFIES, E. G. LIESER, S. A. SCHWARTZ, M. W. DAVIDSON, Correcting Focus Drift in Live Cell Microscopy, (éd. : NIKON INSTRUMENTS), <https://www.microscopyu.com/applications/live-cell-imaging/correcting-focus-drift-in-live-cell-microscopy>, consulté le : 17.02.2023.
- [106] L. SONG, E. HENNINK, I. T. YOUNG, H. J. TANKE, *Biophysical Journal* **1995**, 68, 2588-2600.
- [107] A. ASHKIN, J. M. DZIEDZIC, J. E. BJORKHOLM, S. CHU, *Optics Letters* **1986**, 11, 288-290.
- [108] K. WANG, J. G. FORBES, A. J. JIN, *Progress in Biophysics and Molecular Biology* **2001**, 77, 1-44.
- [109] J. T. FINER, R. M. SIMMONS, J. A. SPUDICH, *Nature* **1994**, 368, 113-119.
- [110] S. C. KUO, *Traffic* **2001**, 2, 757-763.
- [111] A. ASHKIN, J. M. DZIEDZIC, *Science* **1987**, 235, 1517-1520.
- [112] E. M. FURST, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2005**, 10, 79-86.
- [113] V. S. CRAIG, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **1997**, 129, 75-93.
- [114] Y. HARADA, T. ASAKURA, *Optics Communications* **1996**, 124, 529-541.
- [115] T. FRANOSCH, M. GRIMM, M. BELUSHKIN, F. M. MOR, G. FOFFI, L. FORRÓ, S. JENEY, *Nature* **2011**, 478, 85-88.
- [116] K. C. NEUMAN, S. M. BLOCK, *Review of Scientific Instruments* **2004**, 75, 2787-2809.
- [117] F. GITTES, C. F. SCHMIDT, *Optics Letters* **1998**, 23, 7-9.
- [118] A. PRALLE, M. PRUMMER, E.-L. FLORIN, E. STELZER, J. HÖRBER, *Microscopy Research and Technique* **1999**, 44, 378-386.
- [119] BRUKER, NanoTracker : Force Sensing Optical Tweezers and 3D Particle Tracking Platform, (éd. : JPK INSTRUMENTS), <https://img1.17img.cn/17img/files/201406/attachment/f2a3d689-0f8d-4c44-9550-c69025249371.pdf>, consulté le : 08.03.2023.
- [120] BRUKER, Quantitative Force Measurements With Optical Tweezers : The JPK NanoTracker, (éd. : JPK INSTRUMENTS), <https://www.jpk.com/app-technotes-img/Optical-Tweezers/pdf/jpk-tech-nanotracker.1.pdf>, consulté le : 08.03.2023.

-
- [121] E. J. PETERMAN, F. GITTES, C. F. SCHMIDT, *Biophysical Journal* **2003**, 84, 1308-1316.
- [122] H. GULERYUZ, A. K. RØYSET, I. KAUS, C. FILIATRE, M.-A. EINARSRUD, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2012**, 62, 460-469.
- [123] L. MEAGHER, *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, 152, 293-295.
- [124] S. H. BEHRENS, D. G. GRIER, *The Journal of Chemical Physics* **2001**, 115, 6716-6721.
- [125] G. M. CHANNELL, C. F. ZUKOSKI, *AIChE Journal* **1997**, 43, 1700-1708.
- [126] A. POTANIN, R. DE ROOIJ, D. VAN DEN ENDE, J. MELLEMA, *The Journal of Chemical Physics* **1995**, 102, 5845-5853.
- [127] S. CHEN, G. ØYE, J. SJÖBLUM, *Journal of Dispersion Science and Technology* **2007**, 28, 845-853.
- [128] J. PAUL, S. ROMEIS, J. TOMAS, W. PEUKERT, *Advanced Powder Technology* **2014**, 25, 136-153.
- [129] J. VASILJEVIČ, B. SIMONČIČ, M. KERT, *Tekstilec* **2015**, 58.
- [130] S. K. HAIT, S. P. MOULIK, *Journal of Surfactants and Detergents* **2001**, 4, 303-309.
- [131] M. VUORTE, J. MÄÄTTÄ, M. SAMMALKORPI, *The Journal of Physical Chemistry B* **2018**, 122, 4851-4860.
- [132] S. OBRADOVIĆ, M. POŠA, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2017**, 110, 41-50.
- [133] T. ZINN, L. WILLNER, R. LUND, V. PIPICH, M.-S. APPAVOU, D. RICHTER, *Soft Matter* **2014**, 10, 5212-5220.
- [134] B. PLAZZOTTA, J. DAI, M. A. BEHRENS, I. FURO, J. S. PEDERSEN, *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, 119, 10798-10806.
- [135] M. SIDOROVA, T. GOLUB, K. MUSABEKOV, *Advances in Colloid and Interface Science* **1993**, 43, 1-15.
- [136] D. NEVSKAIA, A. GUERRERO-RUIZ, J. d. D. LÓPEZ-GONZÁLEZ, *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, 205, 97-105.
- [137] E. R. WEEKS, J. C. CROCKER, What Is The Pair Correlation Function, (éd. : EMORY UNIVERSITY), <https://physics.emory.edu/faculty/weeks/idl/gofr.html>, consulté le : 13.04.2023.
- [138] V. BECKER, H. BRIESEN, *Physical Review E* **2008**, 78, 061404.
- [139] J. P. PANTINA, E. M. FURST, *Langmuir* **2008**, 24, 1141-1146.
- [140] V. GILCHRIST, J. LU, J. KEDDIE, E. STAPLES, P. GARRETT, *Langmuir* **2000**, 16, 740-748.
- [141] K. STEINBY, R. SILVESTON, B. KRONBERG, *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, 155, 70-78.
- [142] B. KRONBERG, P. STENIUS, G. ICEBORN, *Journal of Colloid and Interface Science* **1984**, 102, 418-423.
- [143] V. GILCHRIST, J. LU, E. STAPLES, P. GARRETT, J. PENFOLD, *Langmuir* **1999**, 15, 250-258.
- [144] C. MCKELVEY, E. KALER, *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 245, 68-74.
- [145] M. R. FARROW, P. J. CAMP, P. J. DOWDING, K. LEWTAS, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15, 11653-11660.
- [146] Q. LI, T. E. TULLIS, D. GOLDSBY, R. W. CARPICK, *Nature* **2011**, 480, 233-236.
- [147] Y. LIU, I. SZLUFARSKA, *Physical Review Letters* **2012**, 109, 186102.

-
- [148] K. TIAN, N. N. GOSVAMI, D. L. GOLDSBY, Y. LIU, I. SZLUFARSKA, R. W. CARPICK, *Physical Review Letters* **2017**, 118, 076103.
- [149] Z. LI, L. PASTEWKA, I. SZLUFARSKA, *Physical Review E* **2018**, 98, 023001.
- [150] B. LOTHENBACH, K. SCRIVENER, R. HOOTON, *Cement and Concrete Research* **2011**, 41, 1244-1256.
- [151] M. I. CARRETERO, M. POZO, *Applied Clay Science* **2010**, 47, 171-181.
- [152] W. M. CARTY, U. SENAPATI, *Journal of the American Ceramic Society* **1998**, 81, 3-20.
- [153] M. C. JUENGER, R. SIDDIQUE, *Cement and concrete research* **2015**, 78, 71-80.
- [154] H. MOOSBERG-BUSTNES, B. LAGERBLAD, E. FORSSBERG, *Materials and Structures* **2004**, 37, 74-81.
- [155] M. ROMERO, J. PÉREZ, *Materiales de Construcción* **2015**, 65, 1-16.
- [156] G. STATHIS, A. EKONOMAKOU, C. STOURNARAS, C. FTIKOS, *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, 24, 2357-2366.
- [157] SIBELCO, éd., Quartz : Product Description, <https://polymers.sibelcotools.com/mineral/quartz/>, consulté le : 03.05.2023.
- [158] S. LI, Q. WAN, Z. QIN, Y. FU, Y. GU, *Langmuir* **2015**, 31, 824-832.
- [159] L. ZHANG, M. D'ACUNZI, M. KAPPL, A. IMHOF, A. van BLAADEREN, H.-J. BUTT, R. GRAF, D. VOLLMER, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, 15392-15398.
- [160] J. SWAN, M. SHINDEL, E. FURST, *Physical Review Letters* **2012**, 109, 198302.
- [161] T. FISCHER, W. MULLINS, *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, 5690-5701.
- [162] D. BONN, M. M. DENN, L. BERTHIER, T. DIVOUX, S. MANNEVILLE, *Reviews of Modern Physics* **2017**, 89, 035005.

Adjuvantation de suspensions modèles : caractérisation multi-échelles

Résumé : Cette thèse expérimentale étudie l'effet d'un adjuvant tensioactif dans des suspensions colloïdales de particules de silice. La rhéologie de ces matériaux (seuil d'écoulement, élasticité, thixotropie) est basée sur l'existence de contacts adhésifs entre les particules. Ces contacts sont formés grâce à la présence d'un électrolyte de chlorure de calcium dans les suspensions. Leur comportement est caractérisé à différentes échelles (macro et micro) via des expériences de rhéométrie, de zétamétrie, de Total Organic Carbon, de microscopie confocale et de pinces optiques. Les résultats obtenus mettent évidence que l'adjuvantation provoque une variation non-monotone de la rhéologie des suspensions qui s'explique par des évolutions de la microstructure et des propriétés des contacts quand le tensioactif s'adsorbe sur les particules. Ces résultats fondamentaux sur les suspensions de particules de silice, qui sont des matériaux modèles, ont été confrontés au comportement de suspensions de quartz broyé pour évaluer la pertinence/la limite des scénarios proposés vis-à-vis des applications.

Mots clés : suspensions, interactions colloïdales, rhéologie, adjuvantation, contact, microstructure.

Chemical admixture in model suspensions: a multi-scale study

Abstract : In this experimental PhD thesis, we investigated the effects of a surfactant admixture in colloidal suspensions made of silica beads. The rheology of these materials (yield stress, shear elastic modulus, aging) arises from adhesive contacts between the silica beads. These contacts are formed by adding a calcium chloride salt into the suspensions. We probed the suspensions from macro to micro scale using rheometry, zetametry, Total Organic Carbon, confocal microscopy and optical tweezers experiments. Results highlighted that the surfactant leads to non-monotonic variations in the suspension bulk rheology. These variations arises from microstructure and contact changes when the surfactant adsorbs onto the silica particle surfaces. We compared these fundamental results on silica bead suspensions, which are model materials, to the behaviour of crushed quartz suspensions in order to assess the scenarios we proposed from the standpoint of industrial applications.

Keywords : suspensions, colloidal interactions, rheology, chemical admixtures, contact, microstructure.