



NNT : 2014 EMSE 0770

THÈSE

présentée par

Jules VALENTE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

DETERMINATION DES PROCESSUS A L'ECHELLE NANOMETRIQUE RESPONSABLES DE L'AGREGATION DES PARTICULES PRIMAIRES DE SILICE

soutenue à Saint-Etienne, le 15 décembre 2014

Membres du jury

Président :

Philippe GROSSEAU Directeur de recherche, École des Mines de Saint Etienne

Rapporteurs :

Fabienne ESPITALIER Professeur, École des Mines d'Albi-Carmaux

Eric SCHAER Professeur, ENSIC, Nancy

Examineurs :

Frank BABICK HDR, TU Dresden, Allemagne

Directeur(s) de thèse :

Frédéric GRUY Professeur, École des Mines de Saint Etienne

Encadrants :

Emmanuelle ALLAIN Docteur-ingénieur, Solvay, Aubervilliers

Spécialités doctorales	Responsables :	Spécialités doctorales	Responsables
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	K. Wolski Directeur de recherche	MATHEMATIQUES APPLIQUEES	O. Roustant, Maître-assistant
MECANIQUE ET INGENIERIE	S. Drapier, professeur	INFORMATIQUE	O. Boissier, Professeur
GENIE DES PROCÉDES	F. Gruy, Maître de recherche	IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. Pinoli, Professeur
SCIENCES DE LA TERRE	B. Guy, Directeur de recherche	GENIE INDUSTRIEL	A. Dolgui, Professeur
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	D. Grailliot, Directeur de recherche	MICROELECTRONIQUE	S. Dauzere Peres, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)				
ABSI	Nabil	CR		CMP
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2		FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR		SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BERGER DOUCE	Sandrine	PR2		FAYOL
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSE	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FEVOTTE	Gilles	PR1	Génie des Procédés	SPIN
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean-Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Frank	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NEUBERT	Gilles			FAYOL
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre			CMP
NORTIER	Patrice	PR1		SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	CR	Génie des Procédés	CIS
ROBISSON	Bruno			CMP
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)		CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
ROUX	Christian	PR		CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzystof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP

ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)				
BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FEULVARCH	Eric	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE

Cette thèse s'est déroulée en collaboration avec la société Solvay. Les résultats présentés sont de nature confidentielle et ne doivent en aucun cas être divulgués.

"La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.
La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.
Ici, nous avons réuni théorie et pratique : rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi !"

A. Einstein

Remerciements

Quand on commence sa thèse, qu'il parait lointain le jour de l'impression du manuscrit, et encore plus celui de la soutenance. Pourtant, ils finissent tous deux par arriver et il faut alors apporter un point final à ce travail de trois années. On pourrait se dire que le plus dur a déjà été fait mais trouver les mots justes pour remercier chaque personne ayant apporté sa pierre à l'édifice est peut-être bien la partie la plus difficile.

Tout d'abord, merci à Christophe Pijolat pour m'avoir accueilli au sein du centre SPIN, où j'ai pu me former pour la suite de ma carrière professionnelle au contact des membres du laboratoire. Merci à Philippe Grosseau d'avoir une nouvelle fois cédé à l'appel de la silice et d'avoir accepté le rôle du président de mon jury de thèse. Merci également aux deux rapporteurs, Eric Schaer et Fabienne Espitalier, pour leur relecture critique du manuscrit. Et, bien entendu, un grand merci à Frank Babick, qui a fait le long voyage depuis Dresde et qui a lu le manuscrit malgré la barrière de la langue. Vos remarques pertinentes ont permis d'améliorer significativement ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon directeur de thèse, Frédéric Gruy. Si on dit souvent que l'important n'est pas la destination mais le voyage, je suis heureux d'avoir effectué ce « voyage initiatique » à ses côtés. Ses connaissances théoriques très poussées étaient indispensables au bon déroulement de cette thèse et son caractère plutôt flegmatique compensait particulièrement bien mon côté nerveux. Merci également à Patrice Nortier qui est venu compléter le « trio du Temps de vivre » et apporter (entre autres) sa science du clavier au projet. Là encore, je ne saurais exprimer à quel point son appui a été précieux pour la réalisation de la thèse et mon développement en tant que scientifique.

Côté Solvay, merci à Emmanuelle Allain et Sylvaine Neveu de m'avoir accordé leur confiance pour la réalisation de ce projet de recherche. Vos interrogations lors de nos échanges techniques réguliers m'ont poussé à donner le meilleur de moi-même pour pouvoir y répondre. Merci également pour tout ce que vous avez mis en œuvre pour me permettre d'intégrer l'équipe de façon permanente et de faire le métier auquel j'aspirais depuis des années. Je n'oublie pas Sandrine Eap et Mathilde Mignard, que j'ai sollicitées régulièrement pour diverses choses. Merci pour votre aide et votre énergie. Merci également à Marc Airiau pour son appui sur la partie SAXS et à Timothée Dumas pour les nombreuses analyses réalisées dans son service (au passage, merci Leopold Auneau).

La liste des gens à remercier aux Mines de Saint-Etienne est encore bien plus longue. Merci aux « bricolos » du C0, Albert Boyer, Richard Drogo, Alain Lallemant et Fabien Chauvy. Sans eux, les installations resteraient à tout jamais au stade de schémas sur le papier et ne verraient jamais le jour au labo. Merci également à Henri Besset, un autre roi du pied à coulisse. Au C0, je tiens à remercier aussi Marc Rouvière, mon « disciple » dans la culture Star Wars, pour toutes nos discussions geek et toutes les analyses qu'il a effectuées pour moi. Enfin, merci à ma « cheffe de cœur » Laetitia Vieille. Même si son rôle n'a jamais été officiel, elle a toujours prêté une oreille attentive (voire deux) à mes problèmes divers et variés et a été d'un grand soutien à de nombreuses occasions.

J'ai une pensée particulière pour mes voisins du D1 (Andrée-Aimée Toucas, Jean-Pierre Bigot, Baptiste Bouillot, Ana Cameirao, Philippe Breuil) qui étaient souvent les seules personnes que je croisais de la journée. Parmi ceux-là, une place spéciale pour Jérôme Mancuso, sur qui tout le monde tombe au moindre bug mais qu'on oublie parfois quand tout va bien. Même s'il semble un peu froid au premier abord, il gagne à être connu. Enfin, une place encore plus spéciale pour Jean-Pierre Poyet, qui m'a fait connaître un peu tout le monde aux Mines, qui m'en a appris long sur la culture de boissons à base de raisin fermenté et qui a contribué à faire passer ces trois années trop vite. De plus, il court encore pas trop mal pour son âge. Du coup, merci à tous les membres du club footing qui m'ont aidé à passer un cap au niveau sportif : Pierre Rulliere, Guillaume Desbrosse, Loïc Favergeon, Eric Serris, Alexandre Govin, Frédéric Gallice, ...

Côté C2/C3, merci à Carole Bigouraux pour tous les ordres de mission et autres commandes mais surtout pour avoir apporté son brin de folie à chaque fois. Merci également à sa co-burette, Françoise Bresson, avec qui il était toujours agréable de taquiner Carole ! Un grand merci aussi à Marie-Claude Bartholin et notamment à sa faculté extraordinaire de trouver à la demande n'importe quel objet de laboratoire planqué dans un obscur placard du bout du couloir. Merci à Coralie Laurent, son homologue côté CIS avec une faculté similaire presque aussi développée. Enfin, merci à tous les autres participants des pauses-café C3 : « Maître » Nathalie Douard, Gwendoline Sarry, Fatima Lillouch (la reine des paris perdus), Jérémie Pourchez, David Marchat, Lara Leclerc, ... Entre les concours de gâteaux, les paris à gogo et les piles de vaisselle, le programme était chargé.

Avant de passer aux doctorants, je tiens également à remercier Sergio Sao-Joao, Maryline Mondon, Andréas Borbely et Maud Bimblich côté SMS pour leur appui en MET et SAXS.

En ce qui concerne mes collègues doctorants, là encore, quelques lignes ne suffiront pas à exprimer l'ensemble de ma pensée à leur égard. Je conserve pleins de souvenirs merveilleux avec chacun d'entre eux et j'aurai toujours une affection particulière pour ma « promo » avec qui j'ai traversé les mêmes épreuves aux mêmes périodes, que ce soit Franck, avec qui je me suis entendu dès la première discussion et qui a été à mes côtés du tout début jusqu'à la toute fin, ou le trio fantastique, Estelle, Agathe et Andréa, que j'ai eu l'honneur d'entraîner pour les transformer en poulains de compétition. Une pensée également pour les poulains plus jeunes : Fanette, Klervi, Pierre, Jie. Et comment parler des plus jeunes sans mentionner Olivier et Maxym ? Avec eux, le fun au centre SPIN est entre de bonnes mains ! Coucou aussi aux encore plus jeunes, Jessie et Xavier. On n'oublie pas les anciens pour autant avec notre maître ès paris pourris, Thomas, notre casanova national, Antoine, mon copain de piscine, Akira, et la coquette Jinane. Votre départ a laissé un grand vide qu'il a été difficile à combler. Un grand merci également à Baptiste, Dimitri, Clotilde, Laura, Aurélien, Fiona, Aly, Giacomo, Amélie, Jean-Philippe. Saint-Etienne sans vous, ce n'aurait pas été la même.

Enfin, merci à ma famille d'avoir été là, avec une pensée très spéciale pour Aurélie, qui a dû endurer l'ensemble du spectre émotionnel associé aux différentes phases de la thèse. Je tâcherai de te renvoyer l'ascenseur pendant les mois à venir.

Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures	v
Liste des tableaux	xi
Notations et symboles.....	xii
Introduction	1
Chapitre 1. Études bibliographiques.....	5
1.1. Production de silice amorphe	5
1.1.1. Silices amorphes synthétiques	5
1.1.2. Principaux modes de production.....	6
1.1.2.1. Silices précipitées.....	6
1.1.2.2. Silices pyrogéniques.....	7
1.1.2.3. Silices issues d'alkoxysilanes.....	7
1.1.2.4. Méthodes alternatives.....	8
1.2. Chimie du silicate.....	8
1.2.1. Réactivité de $\text{Si}(\text{OH})_4$	8
1.2.2. Solutions de silicate de sodium.....	10
1.3. Formation de la silice solide et phénomènes de surface.....	13
1.3.1. Mécanisme général de polymérisation.....	13
1.3.2. Nature des groupements de surface	17
1.3.3. Acidité des groupes de surface et charge	19
1.4. Comportement à l'agrégation de la silice colloïdale	24
1.4.1. Aperçu de la théorie DLVO	25
1.4.2. Spécificités du comportement de la silice.....	27
1.4.3. Réversibilité de l'agrégation	30
1.4.4. Discussions sur le rôle des ions	32
1.5. Études cinétiques de la précipitation de silice	35
1.5.1. Nucléation.....	35
1.5.2. Croissance.....	37
1.5.3. Agrégation et gélification	39
1.5.4. Brisure.....	43
1.6. Conclusions du chapitre 1	45
Chapitre 2. Matériel et méthodes	47
2.1. Protocoles de synthèses	47

2.1.1.	Réactifs employés	47
2.1.2.	Montage expérimental	48
2.1.3.	Synthèse standard : addition simultanée à pH constant	49
2.1.4.	Modes de synthèses alternatifs.....	52
2.1.4.1.	Addition simultanée interrompue	52
2.1.4.2.	Nucléation	54
2.2.	Méthodes de caractérisations envisagées	54
2.2.1.	Caractérisations en voie humide	55
2.2.1.1.	Turbidimétrie en ligne	55
2.2.1.2.	Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	58
2.2.1.3.	Diffusion statique de la lumière.....	59
2.2.1.4.	Potentiel Zeta.....	60
2.2.2.	Caractérisations en voie sèche	61
2.2.2.1.	Porosimétrie azote	61
2.2.2.2.	Porosimétrie mercure	64
2.2.2.3.	Analyse de taille par sédimentation centrifuge (BI-XDC).....	65
2.2.2.4.	Microscopie électronique	66
2.2.2.5.	Diffusion de Rayons X aux petits angles (SAXS).....	68
2.3.	Évaluation de la sursaturation par Phreeqc	70
2.4.	Conclusions du chapitre 2	73

Chapitre 3. Impact de la physico-chimie sur le processus d'agrégation au cours de la précipitation 75

3.1.	Vision d'ensemble d'une synthèse classique	75
3.2.	Nucléation et croissance	77
3.2.1.	Synthèses de type « nucléation »	77
3.2.2.	Calculs semi-quantitatifs.....	79
3.2.3.	Croissance.....	81
3.3.	Cinétique d'agrégation	82
3.3.1.	Influence du pH de précipitation.....	83
3.3.2.	Influence de la température de précipitation	86
3.3.3.	Influence de la force ionique.....	87
3.3.4.	Effet lié à l'introduction de silicate.....	91
3.3.5.	Influence de la concentration du pied de cuve	94
3.4.	Impact des conditions d'agrégation sur les propriétés texturales	97
3.4.1.	Surface spécifique et taille d'agrégat	97
3.4.2.	Quantification de la consolidation	100
3.4.2.1.	Evolution de la surface spécifique au cours de la synthèse	100
3.4.2.2.	Mécanisme de formation de l'agrégat ultime	103
3.4.2.3.	Modèle mathématique pour la consolidation	106

3.4.2.4.	Implications sur la croissance post point de gel.....	109
3.5.	Conclusions du chapitre 3	111
Chapitre 4.	Interprétation des spectres de turbidité	113
4.1.	Construction du modèle optique.....	113
4.1.1.	Agrégats fractals	113
4.1.2.	Théorie de la diffusion des agrégats pour la lumière	116
4.2.	Principe du programme d'interprétation des spectres de turbidité	118
4.3.	Résultats	119
4.3.1.	Expérience préliminaire sur l'indice optique de la silice	119
4.3.2.	Extraction des paramètres morphologiques	121
4.3.2.1.	Deux paramètres libres	121
4.3.2.2.	Profil de croissance imposé	123
4.3.2.3.	Universalité du comportement observé	129
4.4.	Conclusions du chapitre 4	133
Chapitre 5.	Modélisation de la précipitation de la silice en procédé semi-continu... 135	
5.1.	Vers un modèle d'interface core-gel-solution	136
5.1.1.	Bilan matière et vitesse de croissance.....	136
5.1.2.	Ecart à la théorie DLVO.....	140
5.2.	Hypothèses du modèle.....	143
5.2.1.	Etat initial de la suspension.....	143
5.2.2.	Structure du gel.....	144
5.2.3.	Potentiels d'interaction	147
5.2.4.	Structure d'agrégat.....	152
5.2.5.	Validation	153
5.3.	Mise en équations.....	154
5.3.1.	Structure du code	154
5.3.2.	« Nucléation » et état initial de la suspension	155
5.3.3.	Croissance.....	156
5.3.4.	Agrégation	157
5.4.	Résultats	161
5.4.1.	Etude paramétrique du système	161
5.4.2.	Confrontation à l'expérience.....	167
5.4.2.1.	Synthèses classiques.....	167
5.4.2.2.	Synthèses avec arrêt de l'addition simultanée	173
5.5.	Conclusion du chapitre 5 et perspectives	178
Conclusion générale et perspectives	181	

Bibliographie.....	184
Annexes	193
Annexe A : Calcul de la densité de probabilité de paires $D_p(r)$	I
Annexe B : Eléments de modélisation de la croissance des particules de silice	IV
Annexe C : Interpénétration des agrégats et prise en compte dans la cinétique d'agrégation.....	XIII

Liste des figures

Figure 1 : Schéma de la structure d'un pneumatique (Extrait de www.infovisual.info).....	1
Figure 2 : Comparaison des propriétés en tant que charges de renfort pneumatiques de la silice précipitée et du noir de carbone [Boudimbou, 2011].....	1
Figure 3 : Représentation schématisée des différents niveaux de structure rencontrés dans une silice précipitée [Schaefer et al., 2012] (les tailles indiquées pour chaque élément correspondent à des ordres de grandeur des dimensions de chaque édifice)	2
Figure 4 : Structures modèles a) d'une silice amorphe et b) d'une silice cristalline	5
Figure 5 : Répartition des domaines d'application des silices précipitées au cours de l'année 2000 en Europe [Brinkmann et al., 2005].....	6
Figure 6 : Schéma de principe d'une réaction de condensation par oxolation.....	9
Figure 7 : Structure du complexe coloré formé par le monomère silicate en présence d'acide molybdique [Iler, 1979] (Les octaèdres grisés représentent des octaèdres MoO_6).....	9
Figure 8 : Exemples de structures polysilicates détectées par RMN du silicium 29.....	11
Figure 9 : Mécanisme de polymérisation de la silice, d'après [Iler, 1979].....	13
Figure 10 : Vieillessement d'un gel de silice maintenu en solution [Wijnen et al., 1991].....	15
Figure 11 : Mûrissement d'Ostwald de particules de silice à pH 8,5 (Courbe et échelle A associées à une température de 90°C ; courbe et échelle B associées à une température de 50°C) [Iler, 1979]	15
Figure 12 : Mécanisme de précipitation de la silice dans le cas d'un procédé semi-continu [Schlomach and Kind, 2004]	16
Figure 13 : Représentation a) d'une particule de silice hydroxylée et b) des différents groupes silanols d'après [Bergna, 2005].....	17
Figure 14 : Configurations possibles pour l'établissement d'une liaison hydrogène entre un groupement silanol et une molécule d'eau [Zhuravlev, 2000]	18
Figure 15 : Comparaison des expressions de pK_a apparents données par Iler et Luo.....	20
Figure 16 : Illustration de différents types de profils charge-pH issus de la littérature.....	22
Figure 17 : Représentation d'un modèle a) à double couche et b) à triple couche électriques de l'interface silice-eau, d'après [Leroy et al., 2013].....	23
Figure 18 : Diagramme d'énergie potentielle d'interaction en fonction de la distance interparticulaire selon la théorie DLVO ($r_{pp} = 3 \text{ nm}$, $I=10^{-3} \text{ M}$, $\psi_0 = 40 \text{ mV}$).....	26
Figure 19 : Durée d'agrégation nécessaire à la formation d'un gel en fonction du pH de la suspension [Bergna, 2005]	27
Figure 20 : Exemples de profils de forces obtenus par AFM lors de l'approche de deux surfaces de silice [Guleryuz et al., 2012] (la répulsion à longue distance aux pH basiques est due à l'électrostatique).....	28
Figure 21 : Structure « chevelue » de l'interface silice-solution [Vigil et al., 1994] – OHP représente le plan externe de Helmholtz et VDWP le plan à partir duquel s'exercent les forces de Van der Waals	30
Figure 22 : a) Schéma de minima primaire et secondaire de potentiel d'interaction [Chinchalikar et al., 2012] et b) Allure du potentiel d'interaction proposée par Johnson et al	31
Figure 23 : Illustration schématisée des propriétés des ions alcalins couramment utilisés lors d'expériences d'agrégation (les valeurs chiffrées correspondent aux rayons ioniques des ions, repris de [Sverjensky, 2001]) ..	32
Figure 24 : Influence de la nature du cation sur la stabilité des édifices de silice en amont et en aval du point de gel (Les cations représentés en rouge sont très polarisables et peu hydratés tandis que les cations représentés en bleu sont peu polarisables et très hydratés.) [Johnsson et al., 2011].....	35
Figure 25 : Illustration du formalisme de Von Smoluchowski pour la cinétique d'agrégation de particules	39
Figure 26 : Illustration du formalisme utilisé pour la cinétique de fragmentation d'un agrégat	43
Figure 27 : Invariance de la taille des agglomérats vis-à-vis de la vitesse d'agitation après le passage du point de gel [Quarch et al., 2010b].....	44

Figure 28 : Photographie du montage de synthèse.....	48
Figure 29 : Schéma coté en cm de a) l'ensemble du réacteur et b) de son couvercle	49
Figure 30 : Profil de pH et de concentration en silice d'une synthèse standard	49
Figure 31 : Mise en évidence par diffraction des rayons X de la présence résiduelle de sels dans l'échantillon (paramètres acquisition : pas de 0.03°, temps par pas de 10 s).....	51
Figure 32 : Profils de concentration en sodium des synthèses Std-pH 8,5 et Stop-pH 8,5 profil Na ⁺	53
Figure 33 : Schéma de principe du dispositif de turbidimétrie en ligne.....	56
Figure 34 : Photographie de la sonde de turbidité, telle qu'installée dans le réacteur	56
Figure 35 : a) Spectre recueilli en absence de lumière (courant de fuite des capteurs CCD) et b) répercussion du bruit sur un spectre de turbidité. L'amplitude des oscillations est inférieure à 5.10 ⁻³ cm ⁻¹	57
Figure 36 : Influence de la taille et de la concentration des particules sur le derived count rate	59
Figure 37 : a) Distributions granulométriques obtenues à différents temps de synthèse après le point de gel b) Evolutions de la distribution granulométrique induites par l'utilisation d'ultrasons	60
Figure 38 : Schéma simplifié du modèle à deux couches pour l'interface oxyde-solution [Jolivet, 1994] (en réalité, le plan externe de Helmholtz ne coïncide pas exactement avec l'extrémité de la couche de Stern)	60
Figure 39 : Zones d'intérêt de l'isotherme d'adsorption d'azote.....	62
Figure 40 : Isotherme expérimentale obtenue avec une silice de précipitation transformée selon la méthode « t »	63
Figure 41 : Exemple de distribution de tailles de pores obtenue sur une silice précipitée.....	64
Figure 42 : Principe de fonctionnement du BI-XDC.....	65
Figure 43 : Exemples de clichés obtenus en microscopie électronique à balayage	66
Figure 44 : Exemples de clichés obtenus en microscopie électronique à transmission	67
Figure 45 : Illustration des différents régimes observables en diffusion aux petits angles sur des silices précipitées [Schaefer et al., 2000].....	69
Figure 46 : Comparaison des diffractogrammes SAXS obtenus sur une silice de référence avec le dispositif de l'Ecole des Mines et le dispositif du LIONS	69
Figure 47 : Principe d'utilisation du logiciel Phreeqc via la routine MATLAB	72
Figure 48 : Profil de a) sursaturation et de b) spéciation pour la synthèse Std-pH 8,5	72
Figure 49 : Évolution temporelle lors d'une synthèse classique de a) la turbidité à 402 nm, b) du diamètre hydrodynamique moyen et du derived count rate issu de la DLS.....	76
Figure 50 : Évolution temporelle des diamètres de particules déduits de la surface BET avec les diamètres de pore déterminés par la méthode BJH.....	77
Figure 51 : Evolution temporelle de la turbidité à 402 nm lors des synthèses de type « Nucléation »	78
Figure 52 : Influence du pH de fin de neutralisation sur le nombre de germes en suspension et leur rayon (les barres d'erreurs ont été calculées en supposant une erreur sur S_{BET} de 4m ² /g ; l'incertitude sur le r_{germe} calculé est de l'ordre de 0,1 nm et celle sur N_{germe} de 0,2.10 ¹⁹).....	79
Figure 53 : Influence de la concentration du pied de cuve sur le nombre de germes en suspension et leur rayon (les barres d'erreurs ont été calculées en supposant une erreur sur S_{BET} de 4m ² /g ; l'incertitude sur le r_{germe} calculé est de l'ordre de 0,1 nm et celle sur N_{germe} de 0,2.10 ¹⁹).....	80
Figure 54 : Influence du pH de précipitation sur l'évolution temporelle de la turbidité à 402 nm	83
Figure 55 : Influence du pH de précipitation sur l'évolution temporelle des diamètres hydrodynamiques a) et des derived count rates b)	83
Figure 56 : Profil potentiel ζ-pH obtenu sur les silices synthétisées.....	84
Figure 57 : Influence d'un changement de pH sur l'évolution temporelle de la turbidité à 402 nm a) pH de départ = 8,5 b) pH de départ = 7,5.....	85
Figure 58 : Influence d'un changement de pH sur l'évolution temporelle des diamètres hydrodynamiques.....	85
Figure 59 : Influence de l'ajout de sulfate de sodium dans le pied cuve sur la cinétique d'agrégation	85
Figure 60 : Influence de la température de synthèse sur l'évolution temporelle de la turbidité à 402 nm	86
Figure 61 : Influence de la température de synthèse sur l'évolution temporelle des diamètres hydrodynamiques a) et des derived count rates b).....	87

Figure 62 : Influence de l'arrêt de l'addition simultanée sur l'évolution temporelle de la turbidité à 402 nm	88
Figure 63 : Influence de l'arrêt de l'addition simultanée sur l'évolution temporelle des diamètres hydrodynamiques a) pH de départ = 8,5 b) pH de départ = 7,5	88
Figure 64 : Influence de la valeur de la force ionique sur l'évolution temporelle de la turbidité à 402 nm lors des synthèses type Stop-pH 8,5	89
Figure 65 : Influence de la valeur de la force ionique sur l'évolution temporelle des diamètres hydrodynamiques lors des synthèses type Stop-pH 8,5	90
Figure 66 : Mise en évidence de l'accélération de l'agrégation par ajout continu de silicate a) par turbidimétrie et b) par DLS.....	92
Figure 67 : Influence de la reprise de l'addition simultanée sur l'évolution temporelle a) de la turbidité à 402 nm et b) des diamètres hydrodynamiques	92
Figure 68 : Influence de la concentration du pied de cuve sur l'évolution temporelle de la turbidité à 402 nm (le rectangle noir met en évidence la différence de profil de force ionique liée à la phase de neutralisation)	94
Figure 69 : Influence de la concentration du pied de cuve sur l'évolution temporelle a) des diamètres hydrodynamiques et b) des derived count rates	95
Figure 70 : Turbidité à 402 nm en fonction du temps d'addition simultanée - Illustration de l'effet de la concentration du pied de cuve sur la cinétique d'agrégation	95
Figure 71 : Diamètres hydrodynamiques en fonction du temps d'addition simultanée - Illustration de l'effet de la concentration du pied de cuve sur la cinétique d'agrégation	96
Figure 72 : Influence du pH de précipitation sur la distribution de tailles de pores déterminée par la méthode BJH	97
Figure 73 : a) Volumes d'intrusion différentiels b) Volumes d'intrusion cumulés pour la porosité de taille inférieure au micromètre	98
Figure 74 : Surfaces spécifiques et tailles d'agrégats développées par les silices obtenues lors de nos synthèses – a) $d_{50} \text{ BI-XDC} = f(S_{\text{BET}})$ et b) $d_{50} \text{ BI-XDC} = f(\text{Mode porosimétrie Hg})$	99
Figure 75 : Influence du pH de précipitation sur l'évolution temporelle de la surface spécifique	100
Figure 76 : Evolution des surfaces spécifiques avec le taux de consolidation post-point de gel (silice totale injectée sur silice injectée jusqu'au point de gel) – Influence du pH de précipitation	101
Figure 77 : Evolution des surfaces spécifiques avec le taux de consolidation post-point de gel - Influence de la concentration du pied de cuve	102
Figure 78 : Comparaison des diamètres de particules déduits de la surface BET avec les diamètres de pore déterminés par la méthode BJH et par porosimétrie mercure	104
Figure 79 : Influence de la concentration du pied de cuve sur l'évolution temporelle du diamètre de pore déterminé par porosimétrie mercure	105
Figure 80 : Schéma récapitulatif du mécanisme de formation de l'agrégat ultime	105
Figure 81 : Représentation 2D de la géométrie de col adoptée	106
Figure 82 : Chute de la surface spécifique avec le rayon de col à différentes valeurs de coordinence Exemple d'une particule primaire de 10 nm de rayon	108
Figure 83 : Influence du pH de précipitation sur la consolidation des agrégats – a) Rapport $r_{\text{col}}/r_{\text{pp}}$ et b) rapport du volume lié aux cols sur le volume de particule primaire déterminés grâce au modèle	108
Figure 84 : Influence de la concentration du pied de cuve sur les résultats déterminés grâce au modèle a) Rapports $r_{\text{col}}/r_{\text{pp}}$ et b) Rayons de cols	109
Figure 85 : Comparaison des profils théoriques de taille (sphères dures) avec les rayons déterminés à partir de la surface BET (r_{BET}) et ceux extraits du modèle avec formation de cols ($r_{\text{modélisé}}$) a) Volumes de cols « faibles » b) Volumes de cols « importants »	110
Figure 86 : a) Exemples de structures fractales simulées [Kaetzel et al., 2008]	114
Figure 87 : Représentation schématique des différents rayons caractéristiques d'un agrégat	115
Figure 88 : Structure du programme d'interprétation des spectres de turbidité	118
Figure 89 : Evolution de l'absorbance d'une suspension de silice synthétisée selon le protocole standard avec la teneur en glycérol dans le solvant.....	120

Figure 90 : Résultats issus du programme d'extraction des paramètres morphologiques sur les spectres de turbidité issus de synthèses selon le protocole standard - Evolution temporelle de a) r_{pp} et b) D_f	122
Figure 91 : Evolution des N_{pp} déterminés par le programme d'extraction des paramètres morphologiques Synthèses a) selon le protocole standard et b) avec arrêt de l'addition simultanée.....	122
Figure 92 : Résultats issus du programme d'extraction des paramètres morphologiques sur les spectres de turbidité issus de synthèses avec arrêt de l'addition simultanée - Evolution temporelle de a) r_{pp} et b) D_f	123
Figure 93 : Profils de r_{pp} calculés selon les données expérimentales.....	124
Figure 94 : Evolution de a) D_f et b) N_{pp} déterminés par le programme d'extraction des paramètres morphologiques sur les spectres de turbidité issus de synthèses selon le protocole standard quand le profil de croissance est imposé.....	124
Figure 95 : Profils expérimentaux de rayons hydrodynamiques des synthèses dont les analyses morphologiques sont présentées en Figure 94	125
Figure 96 : Evolution de a) D_f et b) N_{pp} déterminés par le programme d'extraction des paramètres morphologiques sur les spectres de turbidité issus de synthèses avec arrêt de l'addition simultanée quand le profil de croissance est imposé	125
Figure 97 : Evolution du coefficient de corrélation R^2 au cours de la série de simulations effectuées sur la synthèse Stop-pH 8,5 0,32 M	126
Figure 98 : Comparaison des spectres expérimentaux et simulés a) aux temps courts et b) aux temps longs ...	126
Figure 99 : Influence du pH de synthèse et de la concentration en sel sur l'évolution temporelle des D_f calculées (Seuls les résultats pour lesquels $R^2 > 0,9$ sont montrés)	127
Figure 100 : Dimensions fractales D_f calculées en fonction du nombre de particules primaires N_{pp} de l'agrégat pour l'ensemble des synthèses analysées par le logiciel d'interprétation de la turbidité (Seuls les résultats pour lesquels $R^2 > 0,9$ sont montrés)	128
Figure 101 : Turbidités mesurées à 410 nm en fonction des rayons hydrodynamiques expérimentaux pour l'ensemble des synthèses analysées par le logiciel d'interprétation de la turbidité.....	129
Figure 102 : Turbidités adimensionnées (calculées pour $\lambda = 410$ nm) en fonction des rayons hydrodynamiques adimensionnés pour l'ensemble des synthèses analysées par le logiciel d'interprétation de la turbidité	130
Figure 103 : Comparaison des profils théoriques $\tau_{adim} = f(R_{hyd}/r_{pp})$ aux profils expérimentaux pour différentes valeurs de dimensions fractales	131
Figure 104 : Comparaison des profils théoriques $\tau_{adim} = f(R_{hyd}/r_{pp})$ aux profils expérimentaux pour différentes valeurs de dimensions fractales avec a) $\lambda = 610$ nm et b) $\lambda = 790$ nm	131
Figure 105 : Profils théoriques de rayons d'agrégats adimensionnés en fonction du nombre de particules par agrégat N_{pp}	132
Figure 106 : Profils de sursaturations calculés par Phreeqc pour différents pH de synthèse	136
Figure 107 : Influence du pH de synthèse sur a) la proportion de silice précipitée et b) la fraction molaire de $Si(OH)_4$ dans la phase dissoute.....	137
Figure 108 : Comparaisons des profils de sursaturations générés par Phreeqc avec ceux calculés en employant un modèle classique de croissance (équation (5-I)) a) pH 8,5 $n_{sursat} = 1$ b) pH 9,5 $n_{sursat} = 1$ c) pH 8,5 $n_{sursat} = 2$ d) pH 9,5 $n_{sursat} = 2$	138
Figure 109 : Valeurs de k_{croiss} obtenues pour reproduire les profils de sursaturation générés par Phreeqc (calcul effectué avec l'équation (5-III))	139
Figure 110 : Comparaisons des profils de sursaturations générés par Phreeqc avec ceux calculés en utilisant une constante de vitesse modifiée (k_{croiss}/r_{pp}^3) a) pH 8,5 et b) pH 9,5 (calcul effectué avec l'équation (5-III)).....	139
Figure 111 : Schéma de principe de l'évolution de la structure de surface des particules de silice au cours de la précipitation.....	140
Figure 112 : Evolution temporelle de l'efficacité de collision pour différentes valeurs de potentiels de surface en ne considérant que des potentiels DLVO.....	140
Figure 113 : Evolution temporelle a) du potentiel total d'interaction et b) du potentiel électrostatique pour $\psi_0 = -100$ mV	141

Figure 114 : Evolution temporelle de l'efficacité de collision en rajoutant une force d'hydratation aux potentiels DLVO ($\psi_0 = -40\text{mV}$, $P_{\text{hyd}} = 8.10^6 \text{ N/m}^2$)	142
Figure 115 : Interaction entre deux sphères dures entourées d'une couche de polyélectrolyte chargé, d'après [Ohshima, 2008].....	143
Figure 116 : Structure de la silice présente dans le gel	144
Figure 117 : Illustration du modèle de croissance à deux fronts pour des temps inférieurs et supérieurs à t_{crit} ..	146
Figure 118 : Calcul de la densité de charges volumique et du potentiel électrique au sein de la couche de gel selon notre modèle.....	148
Figure 119 : Représentation schématique des potentiels d'interaction interparticulaires utilisés dans notre modèle.....	150
Figure 120 : Structure du programme de bilan de population développé sous MATLAB	155
Figure 121 : Influence de f_{core} sur l'évolution temporelle de a) l'épaisseur de la couche de gel et b) de l'efficacité de collision.....	162
Figure 122 : Influence de f_{surf} sur l'évolution temporelle a) du terme « pre ln gel » et b) de l'efficacité de collision	163
Figure 123 : Influence de f_{surf} sur l'efficacité de collision après disparition de la couche de gel.....	163
Figure 124 : Influence de $[\text{OH}]_{\text{Si}}$ sur l'évolution temporelle du a) terme « pre ln gel » et b) de l'efficacité de collision	163
Figure 125 : Influence de β_{Na^+} sur l'évolution temporelle du a) terme « pre ln gel » et b) de l'efficacité de collision	164
Figure 126 : Influence de t_{crit} sur l'évolution temporelle de a) l'épaisseur de la couche de gel, b) du terme « pre ln gel » et c) de l'efficacité de collision.....	165
Figure 127 : Influence de Ω_{gonfl} sur l'évolution temporelle de a) l'épaisseur de la couche de gel, b) du terme « pre ln gel » et c) de l'efficacité de collision.....	166
Figure 128 : Calcul de la fraction effective en solide d'une suspension de $3,90.10^{19}$ particules primaires de 6 nm de rayon, à différents stades d'agrégation (N_{pp}) et pour différentes valeurs de dimension fractale.....	168
Figure 129 : Valeurs de la section efficace de diffusion C_{sca} a) calculée sur l'intervalle angulaire $[171-175^\circ]$ et b) moyennée pour ϑ entre 0 et 180° d'un agrégat constitué de N_{pp} particules primaires de 6 nm de rayon c) Conséquences de l'utilisation d'une C_{sca} moyennée en ϑ ou pour un ϑ défini sur l'évolution du rayon hydrodynamique moyen en intensité lors d'une synthèse classique.....	169
Figure 130 : Influence de la présence d'une couche de gel autour de la particule primaire sur a) la turbidité et b) le rayon hydrodynamique moyen en intensité d'une suspension d'agrégats constitués de N_{pp} particules primaires ($r_{\text{core}}=5 \text{ nm}$; $D_f = 2$)	170
Figure 131 : Profils calculés de a) turbidité et b) de rayons hydrodynamiques moyens pour différents couples $t_{\text{crit}}/\Omega_{\text{gonfl}}$	170
Figure 132 : Comparaison des profils de turbidités calculées avec les profils expérimentaux pour les synthèses a) Std-pH 8,5 b) Std-pH 9,5 c) Std-pH 8,5 Na+ et d) Std-pH 7,5.....	171
Figure 133 : Comparaison de l'évolution temporelle des N_{pp} simulés avec les profils issus du Chapitre 4 pour les différentes synthèses décrites en Figure 132	171
Figure 134 : Evolution temporelle a) des grandeurs caractéristiques de l'ensemble core-gel, b) de la densité de charge surfacique du gel et du maximum du potentiel d'interaction particule primaire-particule primaire et c) du N_{pp} moyen et de la dimension fractale des agrégats formés – Données simulées pour un pH fixé à 8,5 avec $t_{\text{crit}} = 1 \text{ min}$ et $\Omega_{\text{gonfl}} 1,30.10^{-3}$	172
Figure 135 : Comparaison des profils calculés de a) turbidité et b) de rayons hydrodynamiques moyens avec les profils expérimentaux des synthèses avec arrêt de l'addition simultanée	173
Figure 136 : Valeurs du potentiel électrique de surface ψ_{core}° et de l'efficacité de collision associée en fonction de la force ionique du milieu après arrêt de l'addition simultanée.....	174
Figure 137 : Comparaison de l'évolution temporelle des N_{pp} simulés avec le profil issu du Chapitre 4 pour la synthèse Stop-pH 8,5 0,46 M	175
Figure 138 : Fractions en a) nombre et b) en masse des différentes classes d'agrégats à $t=100 \text{ min}$	175

<i>Figure 139 : Influence de la valeur de N_{max} sur l'évolution temporelle de la turbidité (les courbes « sans N_{max} » correspondent aux turbidités calculées sans prendre en compte la contribution de la classe N_{max}).....</i>	<i>176</i>
<i>Figure 140 : Profils de N_{pp} moyens extraits des distributions issues du modèle et des distributions modifiées (assimilées à des exponentielles décroissantes entre N_{max} et $N_{limite} = 10\ 000$)</i>	<i>177</i>
<i>Figure 141 : Profils d'efficacités calculées pour reproduire l'évolution du N_{pp} moyen pour les synthèses a) selon le procédé classique et b) avec arrêt de l'addition simultanée</i>	<i>179</i>

Liste des tableaux

Tableau 1 : Récapitulatif des synthèses réalisées selon le protocole standard	52
Tableau 2 : Récapitulatif des synthèses réalisées selon le protocole « Addition simultanée interrompue »	53
Tableau 3 : Récapitulatif des synthèses réalisées selon le protocole « Nucléation »	54
Tableau 4 : Techniques analytiques disponibles au centre SPIN susceptibles de caractériser l'agrégat en cours de formation (colonne « in situ ») et final (colonne « produit final ») (* la mesure de sédimentation centrifuge est effectuée au Centre Recherche et Innovation d'Aubervilliers de Solvay)	55
Tableau 5 : Equilibres de spéciation du silicium pris en compte par Phreeqc et constantes thermodynamiques associées	71
Tableau 6 : Propriétés déterminées par porosimétrie azote des silices issues des.....	78
Tableau 7 : Pertes de masse mesurées par ATD sur différentes silices synthétisées (La perte de masse entre 25 et 250°C est attribuée au départ de l'eau libre et celle entre 250 et 1000°C à la dissociation des silanols.	82
Tableau 8 : Influence du pH de précipitation sur le temps de gel et la surface BET du produit final	86
Tableau 9 : Influence de la température de synthèse sur le temps de gel et la surface BET du produit final	87
Tableau 10 : Influence de la valeur de la force ionique sur la cinétique d'agrégation lors des synthèses type Stop-pH 8,5.....	90
Tableau 11 : Temps de gel et surfaces BET des produits obtenus via synthèse avec interruption de l'addition simultanée.....	91
Tableau 12 : Incidence de l'interruption de l'addition simultanée sur la surface BET.....	93
Tableau 13 : Influence de la concentration du pied de cuve sur le point de gel et la surface BET du produit final.....	96
Tableau 14 : Influence du pH de précipitation sur les propriétés déterminées par porosimétrie azote	98
Tableau 15 : Influence du pH de précipitation sur la taille d'agrégat développé.....	99
Tableau 16 : Evolution des propriétés déterminées par porosimétrie azote avec la durée.....	101
Tableau 17 : Comparaisons des rayons BET et des rayons calculés en fin de synthèse.....	110
Tableau 18 : Valeurs expérimentales du nombre et du rayon de germes selon les conditions de synthèse	144
Tableau 19 : Intervalles de valeurs testées au cours de l'étude paramétrique sur l'influence des paramètres ajustables (les valeurs indiquées en gras sont les valeurs par défaut)	161
Tableau 20 : Récapitulatif des différents effets des paramètres ajustables sur l'épaisseur de la couche de gel, le terme « pre ln gel » et α_{coll}	166

Notations et symboles

Lettres latines

A_{Hamaker}	constante de Hamaker (J)
C	constante de l'équation BET (relation (2-VI))
C^*	solubilité de la silice amorphe selon Fournier (ppm SiO_2)
$C_{\text{sca},i}$	section efficace de diffusion d'un agrégat contenant i particules primaires
D_f	dimension fractale (-)
d_{couche}	épaisseur de la couche de gel entourant une particule de silice (m)
h	distance de séparation interparticulaire (m)
I	force ionique (M)
k_B	constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
k_{onde}	norme du vecteur d'onde (m^{-1})
L_{opt}	longueur du chemin optique lors de la mesure de turbidité (1 cm)
m_{opt}	indice optique relatif (1,083 pour le système silice/eau)
N_{av}	Nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ \# / mol}$)
N_i	concentration en nombre d'agrégats contenant i particules primaires ($\text{\# / m}^3$)
N_{max}	N_{pp} maximal pour les agrégats considérés dans le bilan de population (1000)
N_{pp}	Nombre de particules primaires au sein d'un agrégat (#)
n^a_m	capacité monomoléculaire (mol)
n_{sursat}	ordre de la cinétique de croissance par rapport à la sursaturation (-)
n_{SiO_2}	indice de réfraction de la silice (1,44)
n_{eau}	indice de réfraction de l'eau (1,33)
P_{hyd}	pression d'hydratation (N / m^2)
Q	taux de consolidation de la synthèse (-)
q	charge électrique élémentaire ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
q_{diff}	norme du vecteur de diffusion ($\text{\AA}^{-1}$)
R_{gir}	rayon de giration d'un agrégat (m)
R_{hyd}	rayon hydrodynamique d'un agrégat (m)
R_m	rapport molaire d'une solution de silicate (3,55)
R_{max}	rayon de la sphère circonscrite à l'agrégat (m)
r_{col}	rayon de col entre deux particules primaires (m)
r_{courb}	rayon de la sphère théorique utilisée dans le calcul du rayon de col (m)
r_{pp}	rayon de particule primaire (m)

S	rapport de sursaturation (-)
S_{BET}	surface spécifique déterminée à l'aide de la théorie BET (m^2/g)
S_{ext}	surface externe déterminée par la méthode « t » (m^2/g)
T	température (K par défaut, ou °C si précisé)
t_{crit}	âge du gel associé à $\alpha_{ret,crit}$ (s)
t_{HJ}	épaisseur de couche adsorbée selon l'équation d'Harkins-Jura (relation (2-IX)) (nm)
u	distance de séparation interparticulaire réduite (h/r_{pp})
u_{max}	distance de séparation réduite associée au maximum de potentiel (-)
$V_{electro}$	potentiel d'interaction électrostatique (J)
V_{hyd}	potentiel d'interaction généré par les forces d'hydratation (J)
V_{mol}	volume molaire de la silice ($2,73.10^{-5} m^3/mol$)
$V_{Ohshima}$	potentiel d'interaction développé par Ohshima (core-gel chargé) (J)
V_{vdW}	potentiel d'interaction de Van der Waals (J)
W	facteur de stabilité (-)
z_i	valence d'un ion (-)

Lettres grecques

α_{coll}	efficacité de collision (-)
α_{deprot}	taux de déprotonation des silanols de surface d'une particule de silice (-)
α_{ret}	taux de réticulation du gel entourant une particule solide de silice (-)
$\alpha_{ret,crit}$	taux de réticulation au-delà duquel le gel est transformé en core (-)
$\beta_{i,j}$	noyau d'agrégation (-)
Γ_i	fréquence de brisure (-)
$\Delta_r H$	enthalpie standard de réaction (J/mol)
ϵ_0	permittivité diélectrique du vide ($8,84.10^{-12} F.m^{-1}$)
ϵ_m	permittivité diélectrique relative de l'eau (78)
ζ	potentiel zeta d'une particule colloïdale (mV)
θ	angle incident du rayonnement (radians)
θ_{col}	angle théorique utilisé dans le calcul du rayon de col (voir Figure 81)
κ^{-1}	longueur de Debye-Hückel (m)
λ	longueur d'onde d'une onde lumineuse (nm)
λ_{hyd}	longueur caractéristique d'hydratation (m)
μ	viscosité dynamique (Pa.s)
μ_{eau}	viscosité dynamique de l'eau à 20°C ($1.10^{-3} Pa.s$)

μ_r	viscosité relative d'une suspension (-)
ρ_{charge}	densité volumique de charge (C.m^{-3})
ρ_{SiO_2}	masse volumique de la silice (2200 kg.m^{-3})
$\sigma_{\text{m,N}_2}$	aire occupée par une molécule de diazote ($0,162 \text{ nm}^2$)
σ_0	densité de charge surfacique (C.m^{-2})
$\tau(\lambda)$	turbidité à la longueur d'onde λ (cm^{-1})
Φ_{SiO_2}	fraction volumique en silice (-)
Φ_{gel}	fraction volumique en solide dans le gel d'un ensemble core-gel (-)
ψ	potentiel électrique (V)
ψ_0	potentiel électrique en surface des particules (V)
ω	vitesse angulaire centrifuge (rad.s^{-1})

Abréviations

c.c.c.	concentration critique de coagulation (M)
DLS	Diffusion Dynamique de la Lumière (Dynamic Light Scattering)
ncp	nombre de cols par particule (modèle de consolidation)
SAXS	Diffusion de Rayons X aux petits angles (Small-Angle X-Ray Scattering)

Introduction

Ces dernières années, une prise de conscience collective de l'effet néfaste de l'activité humaine sur l'environnement a provoqué un changement progressif des comportements. L'automobile, responsable d'une grande partie de la pollution générée par l'homme, est particulièrement concernée avec la mise en place de normes imposant des limites d'émissions de gaz à effet de serre et de particules fines toujours plus contraignantes. L'allègement des carrosseries, le perfectionnement des moteurs à combustion et le développement de moteurs électriques sont autant de leviers employés par les constructeurs automobiles pour satisfaire à ces normes. L'impact du pneumatique sur la signature environnementale des véhicules n'est cependant pas à négliger. Pour une vitesse modérée (entre 40 et 80 km/h), près d'un tiers de la consommation de carburant découle de la résistance au roulement du pneu, qui correspond à une perte d'énergie sous forme de chaleur [Dumas, 2012]. L'utilisation de silice, obtenue par un procédé de précipitation en milieu aqueux, au lieu de noir de carbone comme charge de renfort du caoutchouc de la bande de roulement, qui est au contact direct de la route (Figure 1), a permis le développement d'une gamme de pneumatiques bien plus écologiques (Figure 2).

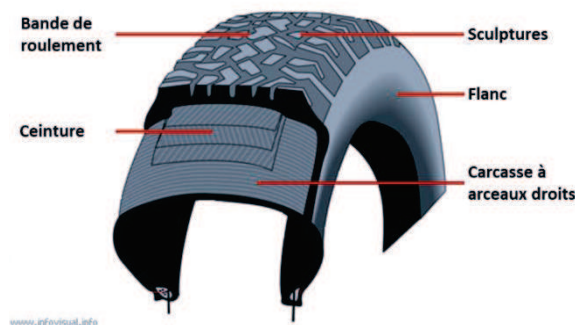


Figure 1 : Schéma de la structure d'un pneumatique (Extrait de www.infovisual.info)

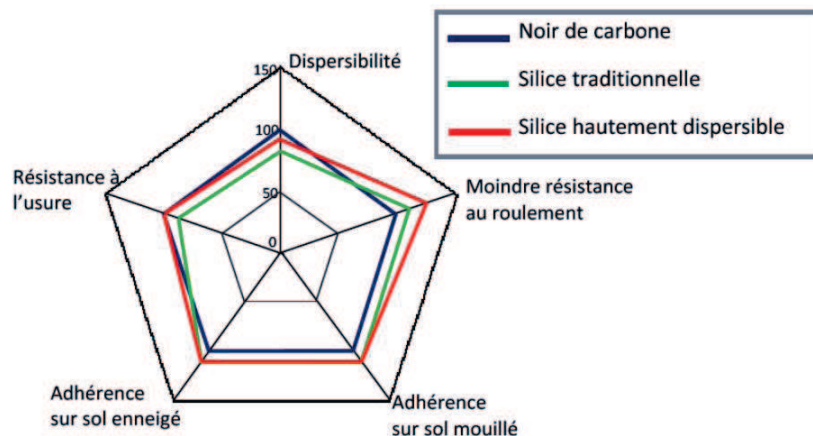


Figure 2 : Comparaison des propriétés en tant que charges de renfort pneumatiques de la silice précipitée et du noir de carbone [Boudimbou, 2011]

Les silices précipitées comportent trois grands niveaux de structure (Figure 3) : les particules primaires, sphériques et de taille nanométrique, sont empilées au sein d'un agrégat très cohésif. Les agrégats ont d'ordinaire une taille avoisinant la centaine de nanomètres et une structure très ouverte. Ils s'empilent eux-mêmes pour former des agglomérats dont la dimension dépasse généralement le micromètre. Enfin, selon la mise en forme de la poudre, de plus gros amas peuvent également exister. Néanmoins, cet empilement n'est pas une caractéristique intrinsèque du produit et dépend d'opérations effectuées en aval de la précipitation comme le séchage.

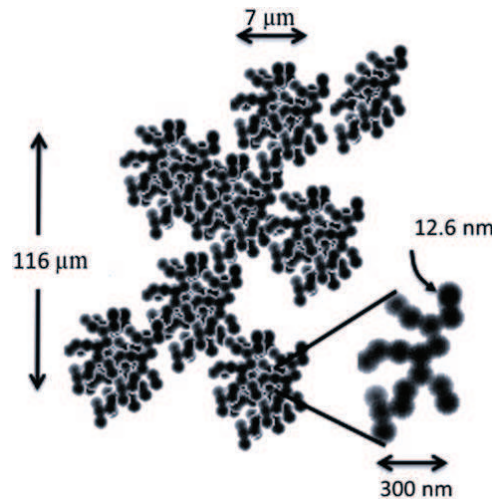


Figure 3 : Représentation schématique des différents niveaux de structure rencontrés dans une silice précipitée [Schaefer et al., 2012] (les tailles indiquées pour chaque élément correspondent à des ordres de grandeur des dimensions de chaque édifice)

Une dispersion optimale de la silice au sein de la matrice élastomère est nécessaire afin de maximiser l'efficacité du renforcement. En exerçant des contraintes suffisamment importantes lors de l'incorporation de la charge, il est possible de disperser complètement la silice et de détruire l'ensemble des niveaux de structure à l'exception de l'agrégat. La morphologie de cet agrégat, que l'on nommera dans la suite de ce travail agrégat ultime, va grandement conditionner les interactions avec le caoutchouc et par conséquent, les performances de renforcement de la silice [Dorigato et al., 2013]. Le développement d'une silice plus performante passe donc par la compréhension des phénomènes d'aggrégation se déroulant au cours de la précipitation et aboutissant à la formation de cette entité.

L'agrégation de la silice a déjà été le sujet de nombreuses études expérimentales et de modélisations. Son comportement échappe à la théorie DLVO, qui s'applique pourtant à de nombreux types de colloïdes. La présence d'une force de répulsion supplémentaire dont la nature et l'expression sont sujettes à discussion serait à même d'expliquer ce comportement atypique. La contribution de cette force de répulsion n'est par conséquent que très peu fréquemment considérée dans les bilans de population dédiés à l'agrégation de la silice. Encore moins nombreux sont les modèles traitant à la fois la croissance des particules et leur agrégation, bien qu'elles se déroulent simultanément lors d'un procédé semi-continu de précipitation. L'objectif de ce travail de thèse, qui se déroule en collaboration avec la société Solvay, est de développer un modèle prédictif de la formation de l'agrégat de silice au cours de la précipitation. Ce modèle s'appuie sur des considérations théoriques issues de la littérature ainsi que sur les résultats issus de synthèses réalisées au sein de notre laboratoire.

Le manuscrit est organisé en cinq chapitres. Le premier chapitre dresse un bilan des connaissances actuelles sur la chimie de la silice, son comportement vis-à-vis de l'agrégation ainsi que des approches de modélisations existantes. Le second chapitre présente les protocoles de synthèse employés. L'apport des techniques analytiques susceptibles d'apporter une information pertinente quant à la morphologie de l'agrégat en cours de construction et tel qu'il est présent au sein du produit final est évalué. Un intérêt particulier est porté à la turbidimétrie en ligne qui permet d'obtenir des informations morphologiques en temps réel sur l'agrégat. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'influence des paramètres de synthèse (pH, force ionique, ...) sur la cinétique d'agrégation et les propriétés du produit final. Le quatrième détaille le modèle optique employé pour extraire les informations morphologiques concernant l'agrégat à partir des spectres de turbidité expérimentaux. Les données ainsi obtenues enrichissent la compréhension du mécanisme d'agrégation issue des résultats du chapitre précédent. Enfin, le cinquième et dernier chapitre présente une tentative de modélisation de la précipitation de la silice en procédé semi-continu et sa validation.

Chapitre 1. Études bibliographiques

Ce chapitre a pour objectif de faire un état de l'art des connaissances disponibles sur la précipitation de la silice. Il aborde en premier lieu les caractéristiques de la silice amorphe ainsi que les grands procédés de production. Vient ensuite une description détaillée des solutions de silicate de sodium qui sont employées comme matières premières pour la précipitation et dont nous expliquerons la chimie complexe. La suite du chapitre se concentre sur le mécanisme de polymérisation à l'origine de la formation de la silice solide ainsi que sur sa spéciation de surface. Cette chimie de surface est ensuite mise en lien avec le comportement à l'aggrégation de la silice colloïdale. Enfin, le chapitre se conclut sur l'emploi de ces connaissances théoriques dans les modèles cinétiques associés à l'ensemble des phénomènes intervenant au cours de la précipitation.

1.1. Production de silice amorphe

1.1.1. Silices amorphes synthétiques

La silice SiO_2 est l'un des composés majoritaires de la croûte terrestre. Elle peut s'y trouver sous une grande variété de formes pures, qu'elles soient cristallines comme le quartz, la tridymite ou la cristobalite, ou bien amorphes. Au sein de ces structures, les atomes de silicium sont au centre de tétraèdres d'atomes d'oxygène [Bergna, 2005]. Le caractère cristallin ou amorphe de la silice dépend de l'existence d'un ordre à grande distance des tétraèdres (Figure 4). La silice peut également se trouver mélangée à d'autres éléments chimiques, comme l'aluminium ou le fer, formant la grande famille des minéraux silicates. La cristallographie de ces matériaux et leur classification est gouvernée par la façon dont s'agencent les tétraèdres SiO_4 au sein de la structure.

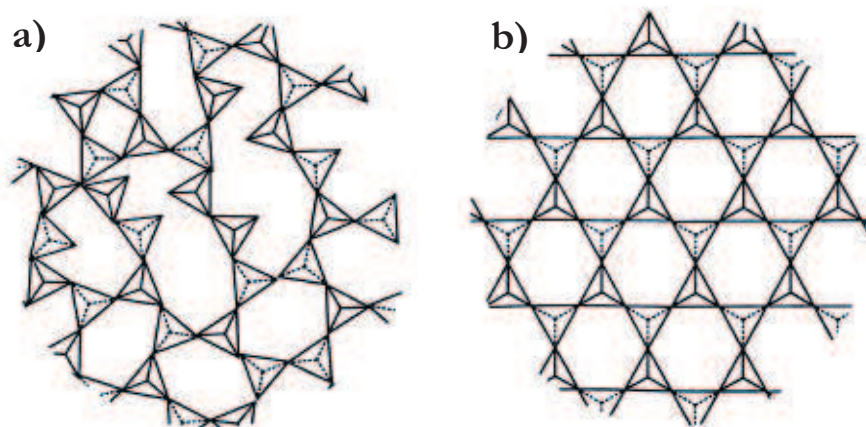


Figure 4 : Structures modèles a) d'une silice amorphe et b) d'une silice cristalline

Néanmoins, malgré l'abondance naturelle de ce matériau, la silice amorphe est produite industriellement depuis plusieurs décennies. L'ensemble de ces silices fabriquées artificiellement sont désignées sous l'appellation de silices amorphes synthétiques (SAS). Pour nombre d'applications, telles que le renforcement de matrices polymères, l'abrasion contrôlée ou encore le blanchissement, il est nécessaire d'employer un matériau colloïdal. Le contrôle de la morphologie de ce type de produits est crucial pour en garantir la performance. De nombreux procédés de fabrication ont été développés afin de pouvoir fabriquer des silices présentant différentes gammes de tailles de particule, de porosité ou encore de chimie de surface.

1.1.2. Principaux modes de production

1.1.2.1. Silices précipitées

L'une des méthodes industrielles de production de silice amorphe est la précipitation à partir de solutions de silicate de sodium. Ce type de réactif, issu de la fusion de sable en présence de carbonate de sodium Na_2CO_3 , présente le grand avantage d'être peu onéreux. L'aspect économique a fortement contribué à l'expansion de ce mode de production, avec plus d'un millions de tonnes fabriquées dans le monde en 1999 contre à peine 400 000 en 1970 [Brinkmann et al., 2005]. Ce type de produits est majoritairement employé dans le renforcement des pneumatiques (Figure 5). L'objet de ce travail concernant les silices précipitées à destination des pneumatiques, de plus amples informations sur la chimie du système seront données dans les paragraphes suivants.

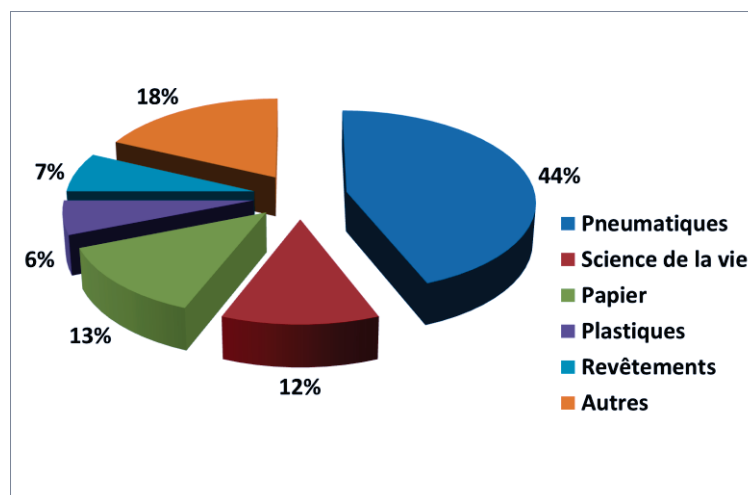


Figure 5 : Répartition des domaines d'application des silices précipitées au cours de l'année 2000 en Europe [Brinkmann et al., 2005]

1.1.2.2. Silices pyrogéniques

Les silices pyrogéniques sont produites par un procédé en phase gaz, où du tetrachlorure de silicium SiCl_4 est hydrolysé et oxydé à haute température (relation (1-I)). Le domaine d'application des silices pyrogéniques présente de forts recouvrements avec celui des silices précipitées du fait de leurs similarités structurales. Les poudres obtenues sont constituées d'agrégats de particules de petite taille, présentant des surfaces spécifiques élevées (typiquement comprises entre 50 et 400 m^2/g [Kaetzel et al., 2008]). Elles se distinguent néanmoins fortement des silices précipitées par leur absence de microporosité (voir partie 2.2.2.1) ainsi que par un caractère moins hydrophile.



1.1.2.3. Silices issues d'alkoxysilanes

Ce procédé est beaucoup plus récent que les deux précédemment évoqués et a été mis au point par Stöber [Stöber et al., 1968]. La silice est obtenue par le biais d'une hydrolyse contrôlée d'un alkoxysilane et des réactions de condensation en milieu eau-alcool-ammoniaque (voir relation (1-II)). L'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) est le réactif le plus employé pour ce type de synthèses, qui permet d'obtenir des particules monodisperses dont la taille peut atteindre l'ordre du micromètre. Les alkoxysilanes demeurent des réactifs chers, ce qui limite l'exploitation industrielle d'un tel procédé. Ces systèmes sont néanmoins très étudiés actuellement. L'étape d'hydrolyse dont la cinétique peut être contrôlée permet une grande maîtrise des phénomènes de nucléation et de croissance [Fouilloux et al., 2012 ; Gabsi-Wolf, 2007].



Les nanoparticules monodisperses obtenues peuvent être aisément fonctionnalisées en exploitant la chimie des silanes [Jung et al., 2012 ; Soto-Cantu et al., 2012]. Elles sont alors fréquemment employées comme support pour accueillir des nanoparticules d'une autre nature qui confèrent à l'ensemble des propriétés particulières [Kim et al., 2006]. Une des applications majeures est la catalyse de réactions en phase liquide en réalisant par exemple un dépôt de particules de palladium.

1.1.2.4. Méthodes alternatives

La silice étant très abondante naturellement mais pas nécessairement sous forme pure, certaines équipes cherchent à employer divers minéraux comme matière première. Lazaro et al sont notamment parvenus à synthétiser un produit aux propriétés voisines des silices précipitées par dissolution d'olivine [Lazaro et al., 2012]. Gorrepatti et al ont réalisé des expériences de précipitation à partir d'analcime dissoute et montré que, dans ses conditions de synthèse, la cinétique de la réaction de précipitation différait peu de celle obtenue à partir de silicate de sodium en poudre [Gorrepatti et al., 2010].

1.2. Chimie du silicate

Dans cette partie, avant de nous focaliser sur les solutions de silicate de sodium qui contiennent de nombreuses espèces dissoutes, un aperçu général de la chimie du monomère $\text{Si}(\text{OH})_4$ est donné.

1.2.1. Réactivité de $\text{Si}(\text{OH})_4$

La chimie de la silice en solution aqueuse est gouvernée par les propriétés du cation Si^{4+} . Le pouvoir polarisant d'un cation est défini comme le rapport de sa charge sur son rayon ionique au carré ($r_{\text{Si}^{4+}} = 0,41 \text{ \AA}$) [Jolivet, 1994]. Il détermine la sphère d'hydratation formée autour du cation. Si^{4+} s'entoure naturellement de quatre ligands hydroxo pour former l'acide monosilicique $\text{Si}(\text{OH})_4$. Cet acide possède un premier pK_a d'environ 9,8 et un second d'environ 13 et peut par conséquent exister sous les formes $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ et $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ aux valeurs de pH basiques (Dans la littérature, les notations simplifiées HSiO_3^- et SiO_3^{2-} sont parfois employées pour désigner les bases conjuguées de $\text{Si}(\text{OH})_4$). Son second pK_a est toutefois trop élevé pour que $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ puisse exister autrement que sous la forme d'un mélange avec $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$.

$\text{Si}(\text{OH})_4$ n'est stable en solution qu'à des concentrations inférieures à $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ à 25°C [Iler, 1979]. Au-delà de cette limite, l'acide monosilicique polymérise au moyen de réactions de condensation pour former des polysilicates. $\text{Si}(\text{OH})_4$ ne disposant que de ligands hydroxo dans sa sphère d'hydratation, la réaction se déroule via un mécanisme d'oxolation (Figure 6). Ce mécanisme implique la formation d'un pont « ol » par le biais d'une addition nucléophile. La liaison évolue alors en pont siloxane Si-O-Si par transfert de proton et élimination d'un ligand aquo. La cinétique de la réaction de condensation est fortement influencée par le pH du milieu : les pH acides favorisent le départ du ligand tandis que les pH basiques rendent l'étape d'addition nucléophile plus rapide.

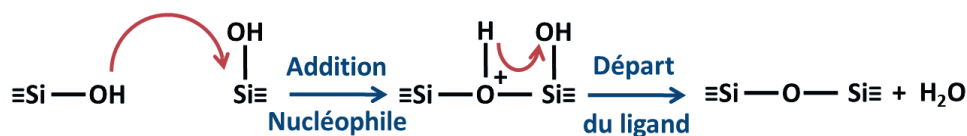


Figure 6 : Schéma de principe d'une réaction de condensation par oxolation

La condensation est naturellement limitée. À mesure que l'oligomère croît, les ligands hydroxo deviennent plus acides et finissent par être déprotonés, formant des polyanions. La réaction peut néanmoins être poussée plus avant par addition d'acide au système. Au-delà d'une certaine taille, les polyanions ne sont plus solubles et une séparation de phases se produit, aboutissant à la formation de particules solides.

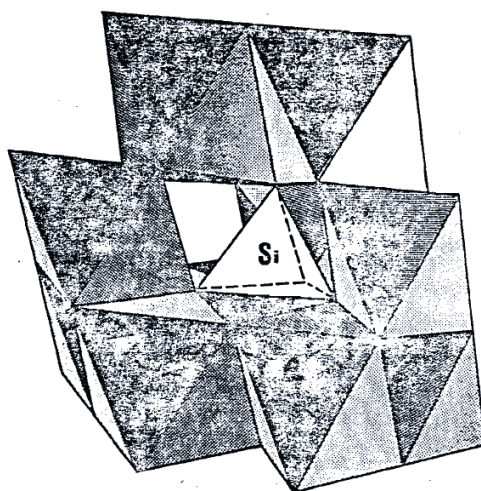


Figure 7 : Structure du complexe coloré formé par le monomère silicate en présence d'acide molybdique [Iler, 1979] (Les octaèdres grisés représentent des octaèdres MoO_6)

L'estimation précise de la solubilité de la silice reste encore aujourd'hui une question complexe. Le dosage de la quantité dissoute se fait par colorimétrie en présence d'acide molybdique avec lequel les espèces monomères forment un complexe coloré. La sélectivité de la complexation est liée au fait que le monomère vient s'insérer au sein d'une cavité d'octaèdres MoO_6 , trop petite pour accueillir des espèces de plus grande taille (Figure 7). Cette technique a été exploitée pour estimer la variation de la solubilité d'une silice amorphe commerciale en fonction de la température [Fournier and Rowe, 1977]. La relation établie dans de l'eau déminéralisée correspond à l'équation (1-III), où C^*_0 est exprimée en $\text{mg SiO}_2/\text{L}$ (ou ppm SiO_2) et T est en K. À 25°C , cela correspond à une solubilité de 116,7 ppm soit 1,9 mM. L'ordre de grandeur indiqué par Iler pour la concentration maximale en Si(OH)_4 est retrouvé.

Un facteur correctif a été proposé pour tenir compte de l'effet des ions sur la solubilité de la silice [Weres et al., 1981]. La solubilité est diminuée par la présence de sels (relation (1-IV)) mais l'effet n'est sensible que pour des concentrations très importantes (supérieures à 1 M). Le pH a une influence beaucoup plus significative. Au-delà de pH 9, dans le domaine d'existence de la base conjuguée $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, les espèces oligomériques sont présentes en concentrations importantes, ce qui déplace l'équilibre de formation de $\text{Si}(\text{OH})_4$. La solubilité de la silice augmente fortement et peut atteindre plusieurs centaines de grammes par litre aux pH très basiques. L'expression proposée par Tavare et Garside (relation (1-V)) démontre bien l'impact significatif du pH [Tavare and Garside, 1993]. Baldyga et al avaient obtenu un résultat similaire en modifiant l'expression (1-IV) pour prendre en compte la formation uniquement des bases conjuguées de $\text{Si}(\text{OH})_4$ et des espèces dimériques [Baldyga et al., 2012].

$$\log(C^*_0) = -\frac{731}{T} + 4,52 \quad (1\text{-III})$$

$$C^*(m) = C^*_0 a_w^2 \exp(0,018(v-n)m) \quad (1\text{-IV})$$

avec a_w l'activité de l'eau, m la molalité du sel dans la solution (en mol/kg de solvant),
 v et n étant des constantes dépendant de la nature du sel utilisé

$$C^*_0(pH) = \exp(1,96 * pH - 12,659), (pH > 9,5 ; T=90^\circ\text{C}) \quad (1\text{-V})$$

1.2.2. Solutions de silicate de sodium

Les solutions de silicate de sodium sont très fréquemment utilisées comme matières premières pour la précipitation de la silice. Elles sont caractérisées par un rapport molaire R_m qui représente le ratio des quantités de silicium et de sodium au sein de la solution. Cette grandeur s'exprime usuellement sous la forme d'un rapport de concentrations molaires en oxydes ($[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$) mais peut également se trouver sous un rapport de concentrations molaires en cations ($[\text{Si}^{4+}]/[\text{Na}^+]$). Les silicates utilisés en précipitation industrielle possèdent généralement des R_m proches de 3,5 [Iler, 1979].

Au sein de ces solutions aux pH très basiques, de nombreux polyanions coexistent. Le développement de la RMN du silicium 29 a permis d'identifier un grand nombre de ces espèces, qui sont usuellement repérées à l'aide du formalisme utilisé par l'équipe d'Engelhardt [Engelhardt et al., 1975]. Selon cette convention, les atomes de silicium sont placés au centre d'un tétraèdre Q^y , où le nombre y représente le nombre de sommets reliés à un autre atome de silicium. Ainsi, l'espèce monomère $Si(OH)_4$ correspond au signal Q^0 tandis que le dimère $Si_2O(OH)_6$ contient deux atomes Q^1 (voir Figure 8). En 2007, 48 espèces comportant entre 1 et 9 atomes de silicium étaient recensées [Knight et al., 2007]. La condensation intramoléculaire étant plus rapide que la condensation intermoléculaire [Kinrade and Swaddle, 1988a], nombre des oligomères répertoriés présentent au moins un cycle. Des calculs de DFT (pour Density Functional Theory) ont montré que la formation d'espèces comportant des cycles à 3 ou 4 atomes de silicium était thermodynamiquement favorable par rapport à la formation d'espèces linéaires plus grandes [Mora-Fonz et al., 2005].



Figure 8 : Exemples de structures polysilicates détectées par RMN du silicium 29 (le numéro en indice correspond au nombre d'atomes de silicium de l'espèce)

Les oligomères de plus grande taille se trouvent dans les solutions de silicate aux plus grandes valeurs de R_m [Svensson et al., 1986][Kinrade and Swaddle, 1988b]. Pour des rapports molaires supérieurs à 2, il y a formation d'entités Q^4 qui sont alors plus proches de colloïdes que d'espèces solubles. Yates postule que dans une solution de polysilicates, la concentration en ions hydroxyde, qui est inversement proportionnelle au R_m , fixe la taille des entités formées [Yates, 2006]. L'explication est d'origine thermodynamique : pour une concentration fixée en silice, la formation d'un faible nombre de particules de grande taille est théoriquement favorisée car cela permet de minimiser l'interface solide-liquide. Néanmoins, l'auteur introduit également un terme de stabilisation provenant de l'association des ions Na^+ avec les groupements de surface de la silice. La formation de particules trop grandes réduit le nombre de ces groupements et donc la stabilisation induite grâce aux ions. Le système évoluerait naturellement vers une taille où ces deux contributions s'équilibrent : une variation de la taille des particules induirait nécessairement une élévation de l'énergie du système. Sur la base de ce raisonnement, Yates propose d'ailleurs un critère de stabilité liant le rapport molaire de la solution R_m , la teneur en silice C et la surface spécifique des particules S , estimée à partir du rapport surface/volume d'une sphère (relation (1-VI)).

$$R_m = \frac{3,38 \cdot 10^6 [12,08 - 2,47 \log[(R_m S - 2430)/2430] - 0,74 \log(2C/R_m)]}{S(896 + 0,56 * S)} \quad (1-VI)$$

Plusieurs tentatives de mesures de tailles des entités présentes dans les silicates de sodium à haut rapport molaire ont été réalisées par SAXS ou par DLS sans qu'un accord véritable soit trouvé entre les auteurs. Roggendorf et al ont observé en DLS deux populations de particules dont l'une est centrée sur des tailles de l'ordre de 30 nm (29 nm pour $R_m = 2,2$ et 34 nm pour $R_m = 3,5$) et l'autre de taille supérieure à 100 nm, qui a été attribuée à des artefacts de préparation des solutions [Roggendorf et al., 1996]. Böschel et al ont étudié par DLS des solutions de silicates de sodium avec des R_m de 2,2, 3,3 et 3,9 et ont observé systématiquement 3 populations de particules : l'une de taille inférieure au nm, une seconde de taille comprise entre 2 et 15 nm et une dernière de taille aux alentours de 80 nm [Boschel et al., 2003]. Par une combinaison de mesures SAXS et de RMN, l'entité $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_4$ de taille théorique 0,73 nm a été mise en évidence. En augmentant la concentration des solutions étudiées, des signaux SAXS correspondant à des rayons de particules supérieurs au nm ont été obtenus et interprété comme des agrégats de l'entité élémentaire $\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_4$ [Tognonvi et al., 2010]. Enfin, Nordström et al rapportent également la coexistence de deux populations de particules solides avec des tailles situées aux alentours de 2-3 nm et de 40 nm. Leur étude met également en lumière l'influence de la concentration de ces solutions : en concentrant la solution de départ par évaporation contrôlée, les auteurs ont observé un changement dans la répartition de la matière avec une croissance des petites particules et une diminution de la taille des grandes particules [Nordström et al., 2011].

D'autres travaux illustrent la prépondérance des espèces à haut degré d'oligomérisation dans les solutions concentrées de silicate de sodium [Bass and Turner, 1997 ; Kinrade and Swaddle, 1988b]. La dilution de ces solutions induit une disparition des plus gros anions. Une haute température favorise le processus de dépolymérisation. Ces entités sont donc en équilibre dynamique avec le monomère $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Dietzel et Usdowski ont étudié la cinétique de dépolymérisation d'une solution de silicate de sodium commerciale ($R_m = 3,15$ et 25,2% SiO_2 massique) en la diluant à des concentrations en silice inférieures à 23 mg/L [Dietzel and Usdowski, 1995]. Par suivi de la réaction avec la méthode de dosage à l'acide molybdique, ils sont parvenus à extraire des constantes cinétiques de dépolymérisation (selon une cinétique de réaction supposée d'ordre 2). La constante augmente fortement avec le pH de la solution finale (variation de 4 ordres de grandeurs de pH 5 à pH 11) et est d'autant plus grande que le milieu est dilué. La présence de sels influe également sur la constante de dépolymérisation avec un effet stabilisant de l'ensemble des cations testés et un effet opposé pour les anions testés. Les cations tetralkylammonium sont d'ailleurs souvent exploités dans le domaine de la synthèse des zéolites pour stabiliser les espèces silicatées à haut degré de polymérisation. L'effet stabilisant est d'autant plus marqué que la chaîne alkyle de l'ion est grande [Goudarzi et al., 2010].

Plusieurs modèles de spéciation des espèces silicatées ont été développés et permettent d'obtenir des résultats en accord avec les faits expérimentaux reportés ci-dessus [Felmy et al., 2001 ; Weber and Hunt, 2003 ; Provis et al., 2005]. Cependant, ces modèles ne font intervenir qu'un nombre restreint d'espèces (contenant jusqu'à 8 atomes de silicium pour les plus élaborés). De plus, ils s'appuient sur des constantes thermodynamiques d'oligomérisation et des constantes d'acidité issues de la littérature, dont les valeurs sont discutées [Svensson et al., 1986 ; Grenthe, 1992 ; Sefcik and McCormick, 1997]. Le mécanisme de ces réactions est toujours étudié à l'échelle moléculaire à l'aide de méthodes de simulations reposant sur la théorie de la fonctionnelle de densité [Mora-Fonz et al., 2007 ; Trinh et al., 2009].

La précipitation de silice industrielle est effectuée à haute température. Au cours du procédé, un silicate concentré est injecté au sein du milieu réactionnel où la silice soluble est présente en quantité négligeable. Il est donc probable que les polyanions présents dans la solution concentrée se dissocient pour reformer le monomère $\text{Si}(\text{OH})_4$ (et dans une certaine proportion, sa base conjuguée) qui sert alors de réactif élémentaire pour la formation de silice solide.

1.3. Formation de la silice solide et phénomènes de surface

1.3.1. Mécanisme général de polymérisation

L'ouvrage d'Iler, bien que publié en 1979, reste à ce jour l'un des ouvrages de référence incontournables de la chimie de la silice en solution. L'auteur y définit la polymérisation de la silice comme la formation d'entités de taille croissante au moyen de réactions de condensation, dont le mécanisme est illustré en Figure 6. Ce processus inclut donc aussi bien la nucléation et croissance de particules solides par condensation de $\text{Si}(\text{OH})_4$ que l'agrégation de particules et la formation de ponts siloxanes entre les entités mises en contact. L'ensemble du mécanisme est présenté en Figure 9.

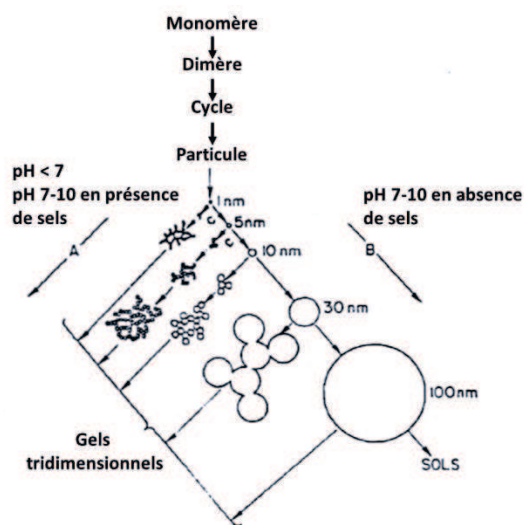


Figure 9 : Mécanisme de polymérisation de la silice, d'après [Iler, 1979]

Les premières étapes du mécanisme sont celles évoquées dans la partie précédente. Le monomère Si(OH)_4 condense pour former des oligomères de taille croissante. La réaction intramoléculaire étant favorisée, des espèces cycliques sont rapidement obtenues. Ces cycles se retrouvent liés les uns aux autres par addition de monomère, ce qui aboutit à des oligomères à la structure tridimensionnelle dont le cœur est anhydre. Au-delà d'une taille d'1 ou 2 nm, les oligomères deviennent des particules solides. La croissance des particules se poursuit jusqu'à épuisement du monomère en solution et peut se poursuivre par un phénomène de mûrissement d'Ostwald, selon les conditions du milieu. En effet, Iler distingue deux grands cas selon la valeur du pH de la solution.

Lorsque le pH est inférieur à 7, la silice est peu chargée. L'aggrégation commence immédiatement et les particules n'ont que peu de temps pour croître avant la formation d'un gel, qui correspond à un agrégat occupant tout le volume du récipient. Lorsque la concentration en silice dans la solution de départ est supérieure à 1% en masse, l'aggrégation se déclenche même avant que des particules solides ne soient formées, aboutissant à des gels dont les éléments constitutifs sont de taille moléculaire. Les structures obtenues sont particulièrement fragiles et par conséquent, les conditions de séchage employées ont un impact majeur sur les propriétés de la poudre finale [Sarawade et al., 2011].

Les produits obtenus de cette manière sont désignés comme des silices de type « gel » qui se caractérisent par des surfaces spécifiques très élevées (300-1000 m^2/g) et un volume important de mésopores, qui sont des pores de tailles comprises entre 2 et 100 nm. Les gels, lorsqu'ils sont maintenus en solution durant une longue période de temps (dans les travaux de Wijnen et al, la période d'observation est d'un an), sont sujets à des phénomènes de vieillissement. Par un mécanisme de dissolution-reprécipitation, le cœur de la structure se densifie au détriment de la périphérie (Figure 10). Le phénomène est grandement accéléré aux températures élevées, avec une évolution significative en 24h à 80°C [Wijnen et al., 1991]. Des structures de type gels peuvent également être obtenues en acidifiant légèrement des silicates très concentrés : Tognonvi et al ont ainsi observé la gélification de silicates à des concentrations comprises entre 240 et 360 g SiO_2/L pour des pH entre 10,5 et 11,5 [Tognonvi et al., 2011].

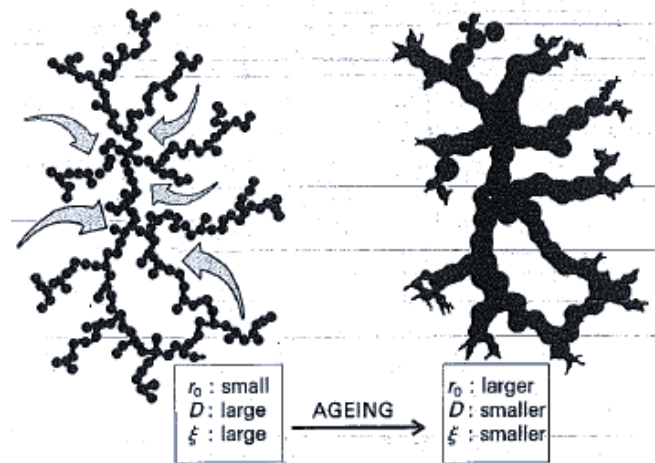


Figure 10 : Vieillissement d'un gel de silice maintenu en solution [Wijnen et al., 1991]

Lorsque le pH est supérieur à 7, les charges présentes en surface des particules de silice induisent une répulsion suffisamment forte pour empêcher l'agrégation des particules. La croissance peut alors se poursuivre par mûrissement d'Ostwald : les plus petites particules formées dans la suspension, qui sont plus solubles du fait de leur petite taille, se dissolvent progressivement. La matière se dépose ensuite sur les particules de plus grande taille, ce qui conduit finalement à une diminution du nombre total de particules et à une augmentation de leur taille moyenne. Le rayon limite que peuvent atteindre les particules est une fonction de la température et du pH. Une température élevée et un pH basique favorisent le mécanisme de dissolution-reprécipitation à l'origine du mûrissement : ainsi, pour des pH de l'ordre de 8-10, le diamètre final à 90°C est de l'ordre de 8 nm. Néanmoins, l'impact du phénomène n'est observé expérimentalement qu'au terme de plusieurs heures et les 8 nm atteints qu'après plus d'une centaine d'heures (Figure 11). Les synthèses industrielles s'étalant sur des durées beaucoup plus courtes, le mûrissement peut donc a priori être négligé.

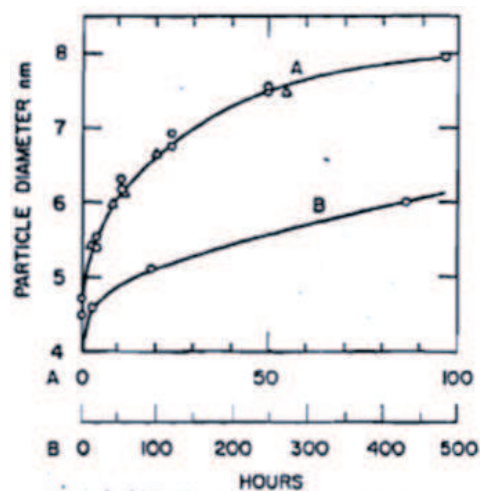


Figure 11 : Mûrissement d'Ostwald de particules de silice à pH 8,5 (Courbe et échelle A associées à une température de 90°C ; courbe et échelle B associées à une température de 50°C) [Iler, 1979]

La synthèse selon le procédé Solvay débute par l'acidification d'une solution diluée de silicate de sodium auquel est ajouté progressivement un silicate plus concentré (On parle dans ce cas de procédé semi-continu). Le pH du milieu réactionnel est maintenu constant par addition d'acide sulfurique (Le protocole complet est détaillé dans le Chapitre 2). Dans ce cas, une fois la nucléation terminée, la croissance des particules se fait par le biais du Si(OH)_4 généré par l'apport de silicate. La précipitation se déroulant en milieu basique, les charges de surface empêchent l'aggrégation des particules en début de synthèse. Comme le souligne Iler, les répulsions électrostatiques peuvent être atténuées et l'aggrégation se déclencher sous réserve que des cations soient présents en quantité suffisante dans la solution (Figure 9). L'auteur propose une expression empirique (relation (1-VII)) de cette concentration seuil pour des cations monovalents, couramment désignée sous le nom de concentration critique de coagulation (c.c.c.). À 85°C, elle varierait donc entre 0,21 M et 0,16 M pour des concentrations de suspension allant de 1 à 100 g SiO_2/L .

$$\text{c.c.c} = 0,26 - 5.10^{-4} [\text{SiO}_2] - 1,2.10^{-3} * (T - 40) \quad (1\text{-VII})$$

Avec c.c.c en M, $[\text{SiO}_2]$ en g/L et T en °C

Lors du processus de précipitation, la concentration en ions augmente du fait de l'ajout en continu d'acide sulfurique et de silicate de sodium et finit par dépasser la c.c.c. L'aggrégation se déclenche et aboutit là aussi à la formation d'un gel. Cette structure est rapidement détruite du fait de l'agitation mécanique maintenue dans le réacteur. La taille des agglomérats obtenus, qui sont constitués d'agrégats primaires, est influencée par les conditions d'agitation au moment de la brisure du gel [Quarch et al., 2010b]. Ils sont néanmoins largement plus grands que le micromètre et susceptibles de sédimenter, formant en fin de synthèse un précipité facilement filtrable. L'ensemble des étapes décrites est repris en Figure 12. La stabilité de la silice vis-à-vis de l'aggrégation est étudiée plus en détail dans la partie suivante.

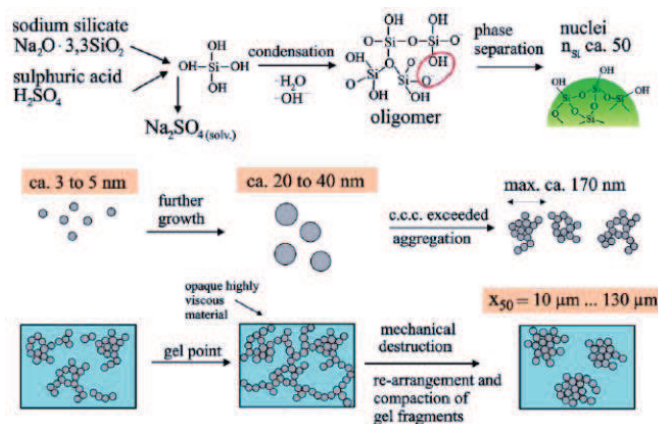


Figure 12 : Mécanisme de précipitation de la silice dans le cas d'un procédé semi-continu [Schlomach and Kind, 2004]

Le mécanisme de polymérisation de la silice présenté par Iler est très général. En particulier, en ce qui concerne l'agrégation, deux cas limites sont évoqués, selon le pH et la concentration en ions du milieu. Cependant, le collage de deux particules est très fortement influencé par la nature des groupements présents à leur surface. Les parties suivantes se concentrent justement sur ces différents groupes ainsi que leur capacité à s'ioniser selon le pH du milieu.

1.3.2. Nature des groupements de surface

La silice solide est en majorité sous forme anhydre (SiO_2). Néanmoins, les atomes de silicium situés en surface portent fréquemment des groupes hydroxyles OH. Ces groupements Si-OH sont désignés par le terme de silanols et peuvent être de nature diverse. Les différents groupes existants ont pu être différenciés par une combinaison d'analyses RMN et de spectroscopie infrarouge [Unger, 2005]. Ils sont représentés en Figure 13.

Un silanol géminé correspond à un atome de silicium lié à 2 groupes hydroxyles. Il est associé à un signal Q^2 en RMN. Lorsque les atomes de silicium ne sont liés qu'à un seul hydroxyle (signal Q^3 en RMN), les silanols sont qualifiés d'isolés ou de vicinaux en fonction de la présence ou de l'absence de liaisons hydrogènes entre les groupes. L'établissement de ce type de liaisons provoque un décalage de la bande d'absorption observée en infrarouge et n'est possible que si les silanols sont distants de moins de 0,33 nm. Lorsque les groupes sont proches, ils sont également susceptibles de réagir ensemble pour former des ponts siloxanes (signal Q^4 en RMN). Des groupes silanols peuvent également être trouvés au cœur de la silice solide. Ils peuvent être issus d'une condensation interne incomplète lors de la nucléation, ce qui est favorisé par une température de synthèse basse, ou piégés entre deux particules lors de leur agrégation.

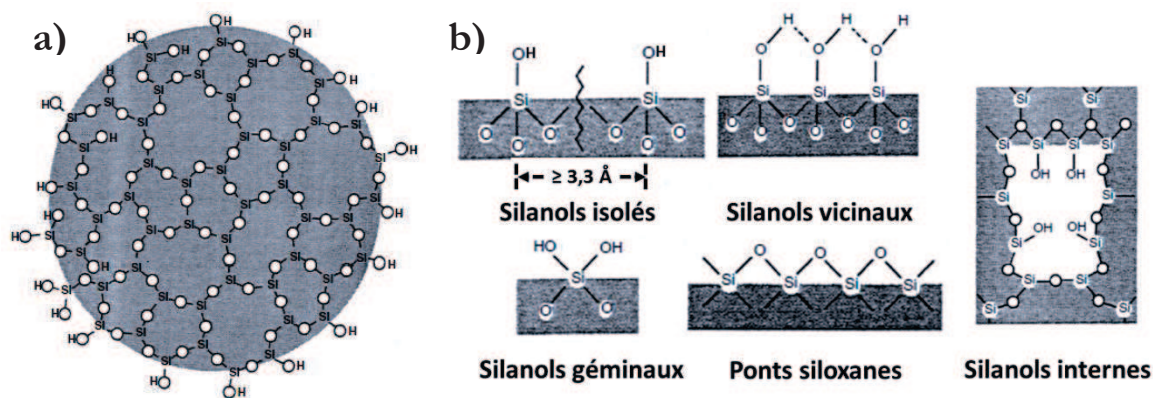


Figure 13 : Représentation a) d'une particule de silice hydroxylée et b) des différents groupes silanols d'après [Bergna, 2005]

Zhuravlev a réalisé une étude très complète sur la densité de surface des silanols et leur stabilité thermique [Zhuravlev, 2000]. Au cours de son travail, il a notamment estimé le nombre de silanols de surface (ce qui exclut donc les silanols internes) d'une centaine de silices d'origines (pyrogénique, procédé alcoxysilane, précipitation en milieu acide et basique, ...) et de surfaces spécifiques (9,5-945 m²/g) différentes. La dispersion des valeurs obtenues étant très faible, l'auteur en a extrait une moyenne de 4,6 OH/nm², qui est désormais connue comme la constante de Zhuravlev. Ces silanols de surface sont susceptibles d'établir des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau environnantes. L'auteur envisage deux configurations possibles, pour lesquelles les énergies d'activation de désorption de la molécule d'eau sont différentes (Figure 14). En solution aqueuse, il n'est pas rare que des liaisons hydrogène s'établissent entre les molécules d'eau liées à la surface et d'autres molécules d'eau du solvant. Il y a ainsi formation d'une multicouche d'eau structurée autour de la surface de la silice.

L'étude de thermodésorption sous vide réalisée par Zhuravlev a permis de mettre en avant plusieurs points importants concernant le comportement en température des silanols. La température de transition entre la déshydratation de la surface, qui correspond au départ des molécules d'eau liées par liaisons hydrogène aux silanols, et la dissociation des groupes silanols (déshydroxylation) est de $190 \pm 10^\circ\text{C}$. Entre 190°C et 400°C , la déshydroxylation concerne uniquement les silanols vicinaux, dont la proximité spatiale rend la condensation facile. Au-delà de cette limite, silanols géminaux et isolés commencent à se dissocier mais le processus devient énergétiquement moins favorable au fur et à mesure de l'avancement de la déshydroxylation. Une montée en température jusqu'à 1200°C est nécessaire selon l'auteur pour éliminer l'intégralité des groupements hydroxyles de surface. À cette température-là, la silice est d'ores et déjà sujette à des phénomènes de frittage. Les silanols internes sont complètement éliminés aux alentours de 900°C .

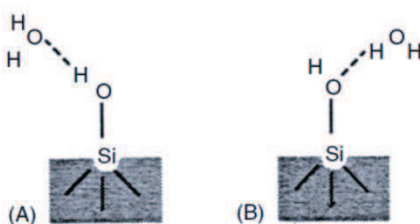


Figure 14 : Configurations possibles pour l'établissement d'une liaison hydrogène entre un groupement silanol et une molécule d'eau [Zhuravlev, 2000]

A : liaison H du silanol – O de l'eau ; B : liaison O du silanol – H de l'eau

Le processus de déshydroxylation est réversible par simple immersion de la silice calcinée dans de l'eau à température ambiante. Les ponts siloxanes sont brisés par le biais d'une réaction dont le mécanisme est l'inverse de celui de la condensation et implique la présence d'une molécule d'eau adsorbée sur un site silanol voisin. La température du traitement thermique joue un rôle majeur dans la cinétique de réhydroxylation. Si elle est inférieure à 400°C, la proportion de ponts siloxanes en surface est faible et chaque pont est systématiquement entouré de sites silanols. La réhydroxylation est rapide. Par contre, pour des températures de traitement supérieures à 400°C, une importante partie de la surface de la silice est couverte de ponts siloxanes, qui créent de larges zones hydrophobes. Dans ces conditions, la réhydroxylation se fait de proche en proche à partir des silanols isolés restants et devient énergétiquement activée. Le processus peut ainsi prendre plusieurs années pour des silices calcinées aux alentours de 1000°C mais peut être accéléré par chauffage de l'eau dans laquelle se déroule la réhydroxylation.

1.3.3. Acidité des groupes de surface et charge

Tout comme $\text{Si}(\text{OH})_4$, les groupes silanols présentent un comportement acido-basique en solution. Leur acidité est nettement supérieure à celle du monomère, avec un pKa intrinsèque reporté de l'ordre de 6-7. Le pKa intrinsèque est une grandeur thermodynamique ne dépendant que de la température et de la pression tandis que la valeur du pKa apparent est influencée par la chimie du système étudié. Le pKa apparent des groupes silanols dépend en particulier de l'état d'ionisation de la surface. Chaque silanol déprotoné génère une charge négative, qui défavorise la déprotonation d'un silanol voisin du fait, entre autres raisons, de la répulsion électrostatique existant entre les deux charges. Cet effet concerne particulièrement les nanoparticules dont la courbure de surface est très importante et a une grande influence sur la charge portée par la particule [Abbas et al., 2008].

Iler propose ainsi une relation empirique liant le taux de déprotonation des silanols de surface α_{deprot} au pH du milieu, pour un pKa intrinsèque fixé à 6,81 (relation (1-VIII)). Luo et Wang considèrent un pKa apparent faisant intervenir explicitement le potentiel électrostatique généré par la déprotonation des silanols [Luo and Wang, 2009]. La relation (1-IX) est obtenue en exprimant ce potentiel en fonction de paramètres liés à la solution et à la particule considérées. La valeur de N_s choisie par l'auteur (7,8 OH/nm²) est issue des travaux de Sonnefeld [Sonnefeld, 1993] et est très éloignée de la constante de Zhuravlev (4,6 OH/nm²). Les valeurs calculées selon les expressions de Luo et d'Iler sont comparées en Figure 15. Les allures obtenues sont très similaires pour les valeurs intermédiaires de pH et de α_{deprot} . Les relations entre charge de surface, taux de déprotonation des silanols et potentiel électrostatique généré seront étudiées plus en détail dans le Chapitre 5.

$$\text{pH} = 6,81 + \log\left(\frac{\alpha_{\text{deprot}}}{1 - \alpha_{\text{deprot}}}\right) + 1,9 \frac{(\alpha_{\text{deprot}} + \alpha_{\text{deprot}}^2)}{0,039 + \alpha_{\text{deprot}}} \quad (1\text{-VIII})$$

$$\text{pH} = 6,81 + \log\left(\frac{\alpha_{\text{deprot}}}{1 - \alpha_{\text{deprot}}}\right) + 2 \log\left(\frac{\kappa}{2c} \alpha_{\text{deprot}} N_s + \frac{4}{\kappa r_{\text{pp}}}\right) \quad (1\text{-IX})$$

Où c est la concentration en sel (mol/L), N_s la densité de silanols de surface ($\#/\text{nm}^2$), κ l'inverse de la longueur de Debye (nm^{-1}) et r_{pp} le rayon de particule

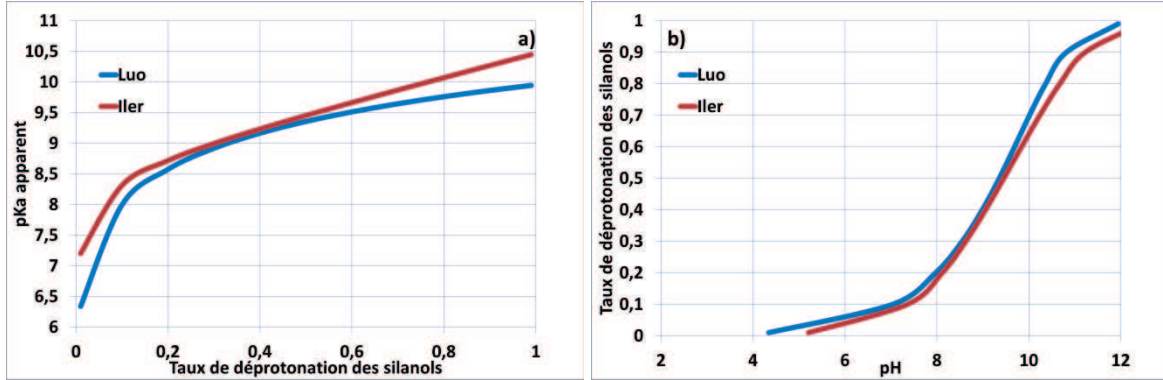


Figure 15 : Comparaison des expressions de pKa apparents données par Iler et Luo
a) $\text{pKa} = f(\alpha_{\text{deprot}})$ b) $\alpha_{\text{deprot}} = f(\text{pH})$

Le point isoélectrique de la silice est situé aux alentours de pH 2, avec des valeurs reportées dans la littérature oscillant entre 1 et 4 [Kosmulski, 2014]. En solution aqueuse, la surface de la silice est donc négativement chargée, sauf en conditions très acides. Cette charge est usuellement quantifiée par le biais de deux méthodes analytiques. La première consiste à réaliser un titrage acido-basique d'une suspension de silice et d'en déduire une densité de charge surfacique σ_0 [Sonnenfeld et al., 1995]. La seconde consiste à mesurer le potentiel ζ des particules, qui est la grandeur la plus proche du potentiel électrique de surface qui soit actuellement accessible par l'expérience. De nombreux dispositifs commerciaux sont capables de réaliser cette mesure. L'appareil permet de déterminer la mobilité électrophorétique U_m des particules et d'en déduire le potentiel par le biais de l'équation de Henry (relation (1-X)). Les valeurs de σ_0 et de potentiel ζ sont toutes deux dépendantes de la force ionique I du milieu. σ_0 est une fonction croissante de I (Figure 16 a)) : la présence de cations en grande quantité au voisinage de la surface permet de d'atténuer les répulsions électrostatiques entre silanols déprotonés et d'atteindre des valeurs de α_{deprot} plus élevées. Le potentiel ζ , à l'inverse, chute quand I augmente (Figure 16 b)). L'augmentation de κ (l'inverse de la longueur de Debye-Hückel) avec la force ionique (relation (1-XI)) provoque une atténuation plus rapide du potentiel électrique avec la distance à la surface et donc une chute du potentiel ζ , qui correspond à la valeur du potentiel électrique à une distance non nulle de la surface.

$$U_m = \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0 \zeta}{\mu} f(\kappa r_{pp}) \quad (1-X)$$

Où $f(\kappa r_{pp})$ varie entre 2/3 (approximation de Hückel - $\kappa r_{pp} \ll 1$) et 1 (approximation de Smoluchowski - $\kappa r_{pp} \gg 1$)

$$\kappa = \sqrt{\frac{2q^2 I}{\varepsilon_0 \varepsilon_m k_B T}} \quad (1-XI)$$

De nombreuses allures différentes de profils de charge en fonction du pH peuvent être trouvées dans la littérature. Certaines de ces différences sont illustrées en Figure 16. Les deux graphiques issus des travaux de Kobayashi (a) et b)) montrent que les comparaisons entre valeurs de potentiel ζ et de σ_0 sont délicates [Kobayashi et al., 2005]. Un accord qualitatif existe entre les deux mesures qui indiquent une augmentation de la charge vers les pH basiques. Cependant, un point d'inflexion est présent sur la courbe de potentiel aux alentours de pH 7 tandis que l'évolution de la densité de charge est monotone. Des divergences dans les domaines de pH acides peuvent également apparaître en comparant des profils de potentiels ζ . Sur les deux exemples montrés (c) et d)), un changement de concavité dans la courbe de potentiel s'opère quand l'on se déplace des pH basiques aux pH acides. Celui-ci intervient beaucoup plus tôt dans le cas de la courbe d), pour des potentiels quasi-nuls entre pH 2 et pH 4. Sur la courbe c), la valeur n'est véritablement nulle qu'à pH 2.

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'expliquer ces divergences. Les particules considérées dans les différentes études sont rarement de la même taille. Dans les trois travaux mentionnés, les rayons sont de 10 nm pour Kobayashi, 25 nm pour Sonnefeld et de 260 nm pour Franks. Il a été suggéré que les effets de taille sur la charge de surface étaient négligeables pour $\kappa r_{pp} > 2,5$ [Barisik et al., 2014]. Dans le cadre des mesures de potentiels zeta où la force ionique est volontairement maintenue basse, cette condition n'est pas toujours respectée. Deux des silices considérées ont été produites par un procédé TEOS (Kobayashi et al, Franks) tandis que la troisième (Sonnefeld et al) est une silice pyrogénique. Selon sa méthode de fabrication, la silice peut ainsi présenter des propriétés de surface différentes. Enfin, un biais peut également provenir du calcul du potentiel ζ à partir de la mobilité électrophorétique expérimentale. Il n'est pas toujours précisé dans la littérature si une expression rigoureuse de la fonction de Henry [Ohshima, 1994] ou l'une de ses approximations classiques est utilisée pour effectuer la conversion. De plus, il a été démontré que dans le cas de nanoparticules de silice, leur importante conductivité de surface pouvait conduire à une estimation erronée du potentiel ζ quand la force ionique du milieu est faible [Leroy et al., 2013]. Malgré des similitudes certaines entre les profils, il convient donc de rester prudent lors de comparaisons quantitatives.

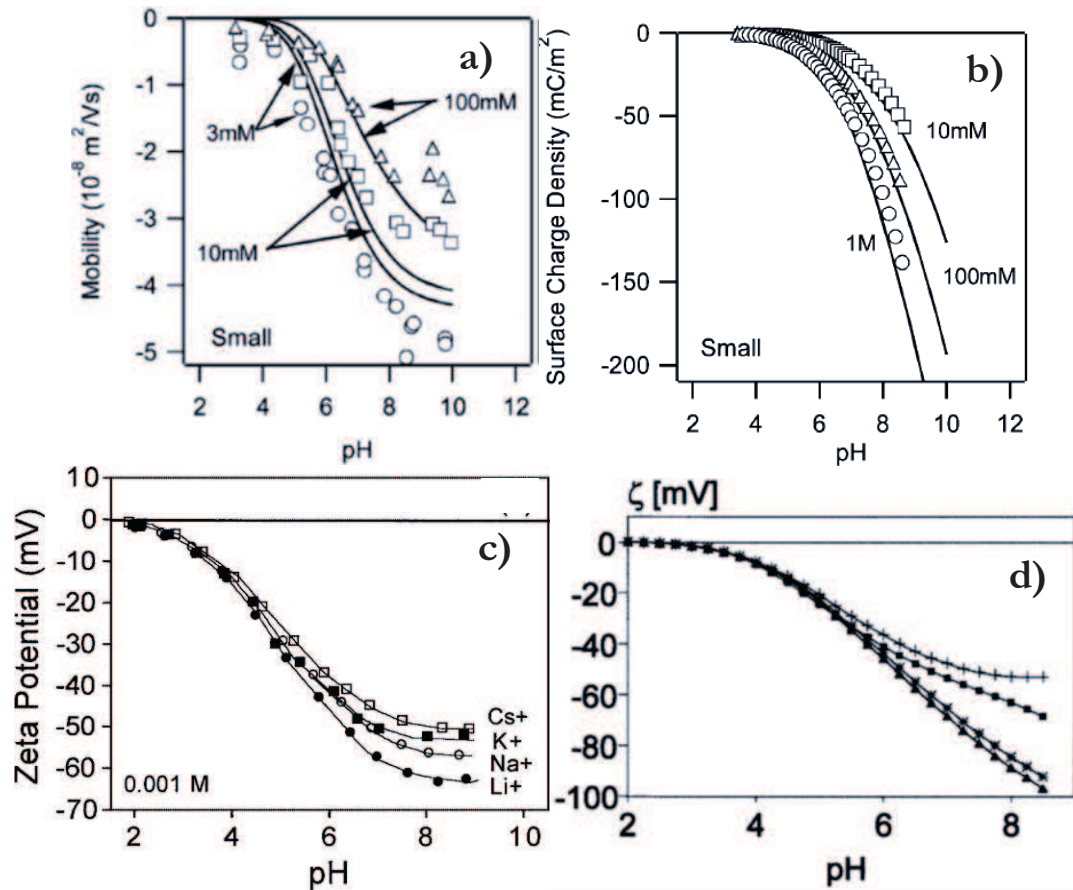


Figure 16 : Illustration de différents types de profils charge-pH issus de la littérature
 Profils de a) mobilités électrophorétiques et b) de densité de charge de surface obtenus sur des silices fabriquées par procédé TEOS [Kobayashi et al., 2005]
 Profils de potentiel ζ déterminés c) sur une silice issue d'un procédé TEOS (Geltech) [Franks, 2002] et d) une silice pyrogénique (Aerosil - les 4 courbes reportées correspondent à des interprétations différentes des mêmes données expérimentales) [Sonnenfeld et al., 2001]

Ces variations sont responsables de l'existence de très nombreux modèles théoriques représentant l'interface silice-solution. Le plus simple d'entre eux, qui est utilisé pour de nombreux oxydes, est un modèle à deux couches (Figure 17 a)). La couche de Stern est une couche compacte de molécules d'eau dont la structure est imposée par un réseau de liaisons hydrogène. Son épaisseur est de l'ordre du dixième de nanomètre. La couche de Stern est considérée comme imperméable aux ions, à l'exception des ions H_3O^+ et OH^- qui peuvent diffuser jusqu'à la particule solide et en affecter la charge par réactions acido-basiques avec les groupes de surface. Dans ce cadre, H_3O^+ et OH^- sont désignés par le terme d'ions déterminant le potentiel (IDP) [Jolivet, 1994]. La charge négative de la silice provoque une accumulation de cations au sein de la couche diffuse tandis que les anions y sont présents en quantité moindre par rapport au reste de la solution. Les ions se distribuent naturellement dans la couche diffuse de manière à neutraliser la charge de surface. Le potentiel électrique à l'interface entre les deux couches est assimilé au potentiel ζ .

Au sein de la couche diffuse, la variation de la valeur du potentiel électrique ψ avec la distance à la surface peut être déterminée grâce à l'équation de Poisson-Boltzmann (relation (1-XII)). Pour les faibles valeurs de potentiel, cette relation peut être simplifiée en ayant recours à un développement limité de l'exponentielle, ce qui permet d'aboutir à une équation linéaire en ψ dont l'intégration est simple (relation (1-XIII)). Cette approximation, connue sous le nom de Debye-Hückel, ne fait intervenir que la force ionique du milieu et néglige donc les effets spécifiques des ions sur les répulsions électrostatiques [Trefalt et al., 2013].

$$\Delta\psi = -\frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon_m} \sum_i z_i c_i \exp\left(-\frac{z_i q \psi}{k_B T}\right) \quad (1-XII)$$

Où z_i et c_i représentent respectivement la valence et la concentration des ions

$$\Delta\psi \approx -\frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon_m} \left[\sum_i z_i c_i - \sum_i \frac{z_i^2 c_i q \psi}{k_B T} \right] = \frac{q^2 \sum_i z_i^2 c_i}{\varepsilon_0\varepsilon_m k_B T} \psi = \kappa^2 \psi \quad (1-XIII)$$

(La nullité du premier terme découle de l'électroneutralité de la solution)

Il existe également des modèles à triple couche, dans lesquels seule une partie de la couche de Stern est imperméable aux ions de la solution (Figure 17 b)). La structure formée par les molécules d'eau de la couche de Stern serait ainsi localement perturbée par la pénétration des ions. Song et al ont ainsi observé une augmentation de la viscosité de suspensions de silices pyrogéniques en présence de chlorure de sodium. L'effet étant d'autant plus marqué que la concentration en sel était importante, les auteurs ont attribué la variation de viscosité à un épaissement de la couche de solvation de la silice à cause de la pénétration des ions Na^+ [Song et al., 2005]. D'autres modèles remplacent la couche de Stern par une couche de gel qui est perméable à la fois aux cations et aux anions et dans laquelle se répartit une partie de la charge de surface [Lobbus et al., 1998].

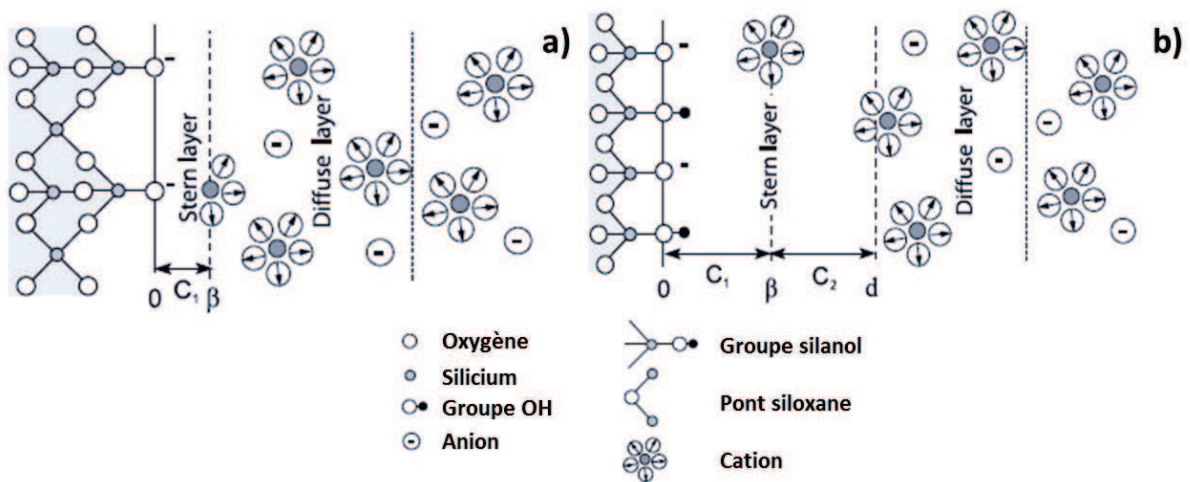


Figure 17 : Représentation d'un modèle a) à double couche et b) à triple couche électrique de l'interface silice-eau, d'après [Leroy et al., 2013]

Les divergences de profils potentiel-pH ont également conduit à des interrogations sur les constantes d'acidité des groupes de surface. Si l'existence de l'équilibre $=\text{SiOH}/=\text{SiO}^-$ est avérée, celle de l'équilibre $=\text{SiOH}_2^+/=\text{SiOH}$ reste controversée. Le pH du point isoélectrique de la silice devant être égal à la demi-somme des pKa des deux couples considérés, le pKa associé à l'équilibre $=\text{SiOH}_2^+/=\text{SiOH}$ est de l'ordre de -1,8 [Sverjensky, 2005; Rodriguez-Santiago et al., 2012; Barisik et al., 2014]. $=\text{SiOH}_2^+$ ne pouvant théoriquement se former qu'en conditions extrêmement acides, peu de faits expérimentaux permettent d'attester de son existence. Shchukarev et al. ont estimé par XPS la quantité d'ions Na^+ et Cl^- au voisinage de particules de silice commerciales (Ludox) en fonction du pH et de la force ionique. Le ratio $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$ ainsi déterminé était supérieur à 1 aux pH basiques tandis qu'il était plus petit que 1 aux pH inférieurs à 2. Ce résultat découle a priori de l'existence d'un groupe de surface chargé positivement à la surface de la silice en conditions acides [Shchukarev et al., 2004].

L'existence de sites avec différentes constantes d'équilibre associées au couple $=\text{SiOH}/=\text{SiO}^-$ est également une piste explorée [Allen et al., 1971]. Les nombreux sites présents en surface de la silice (Figure 13 b)) pourraient effectivement avoir des acidités différentes. Azam et al suggèrent plutôt que les constantes seraient influencées par la solvation des groupes de surface, qui seraient d'autant moins acides que leur solvation est importante. Par spectroscopie à génération de seconde harmonique, ils ont ainsi déterminé un premier pKa de l'ordre de 4 et un second de l'ordre de 9. La proportion des deux sites ainsi que les valeurs des constantes dépendent du cation alcalin présent dans la solution où ont été réalisées les mesures [Azam et al., 2012]. Dans le cas du sodium, 20 % de sites possédaient un pKa de 3,8 et 80% un pKa de 8,3, ce qui est cohérent avec les résultats de Ong et al., issus de la même technique spectroscopique. Ces auteurs aboutissaient à un pKa de 4,5 pour 19% des sites et un pKa de 8,5 pour le reste, ce qui se compare bien aux résultats théoriques d'Allen et al issus de la modélisation du profil de charge d'une suspension commerciale de silice [Ong et al., 1992].

1.4. Comportement à l'agrégation de la silice colloïdale

Dans cette partie dédiée à l'agrégation de la silice colloïdale, nous débuterons par une description de la théorie DLVO, qui est très employée pour expliquer la stabilité de nombreux systèmes. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux spécificités du comportement de la silice, qui échappe à la théorie DLVO. Enfin, nous terminerons en développant sur deux aspects particuliers de ce comportement : la réversibilité de l'agrégation aux temps courts et l'existence d'effets spécifiques liés à la nature des ions en solution.

1.4.1. Aperçu de la théorie DLVO

L'agrégation est le collage physique de particules suite à leur collision. Lorsque les particules sont colloïdales et donc non affectées par la gravité ou les conditions hydrodynamiques du milieu, le phénomène est gouverné par les interactions physiques qui s'établissent entre elles. La théorie DLVO, du nom de leurs inventeurs Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek, permet d'expliquer la physique de nombreux systèmes en prenant en compte uniquement deux interactions : les forces attractives de London-Van der Waals et les forces de répulsion électrostatique (également désignées sous le terme de forces de double couche électrique), qui sont toutes deux fonctions de la distance interparticulaire h .

L'expression (1-XIV) pour l'interaction de Van der Waals est issue des travaux de Hamaker pour des particules sphériques de même rayon r_{pp} [Hamaker, 1937]. Elle fait intervenir la constante de Hamaker, A_{Hamaker} , qui est caractéristique du matériau constituant la particule et du milieu dans lequel la suspension est dispersée. Cette constante est relativement faible dans le cas de la silice en milieu aqueux. L'importance des forces de Van der Waals est encore diminuée lorsque le solvant de la dispersion est concentré en ions sodium [Depasse, 1997]. L'expression du potentiel électrostatique (relation (1-XV)) fait intervenir le potentiel de surface ψ_0 , qui est plus grand en valeur absolue que le potentiel ζ et dépendant du pH, et l'inverse de la longueur de Debye-Hückel κ . A même valeur de potentiel ψ_0 , la répulsion électrostatique est d'autant plus atténuée que la force ionique est grande.

Les expressions ci-dessous sont valables dans le cas particulier où l'on considère des particules sphériques de même rayon.

$$V_{\text{vdw}}(h) = -\frac{A_{\text{Hamaker}}}{6} \left(\frac{2r_{pp}^2}{h(h+4r_{pp})} + \frac{2r_{pp}^2}{(2r_{pp}+h)^2} + \ln \left(\frac{h(h+4r_{pp})}{(2r_{pp}+h)^2} \right) \right) \quad (1\text{-XIV})$$

$$V_{\text{electro}}(h) = 2\pi r_{pp} \epsilon_r \epsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad (1\text{-XV})$$

(approximation de l'expression exacte, valable pour les grandes valeurs de h)

Dans le cadre de cette théorie, la stabilité d'une suspension est évaluée à partir du profil d'énergie potentielle d'interaction lorsque deux particules se rapprochent l'une de l'autre. Selon les conditions (valeurs de r_{pp} , I , ψ_0 , ...), l'interaction répulsive peut être suffisamment forte pour former une barrière de potentiel aux faibles distances de séparation (Figure 18). La hauteur de la barrière V_{max} est comparée à l'énergie cinétique $k_B T$ (où T est la température du milieu) dont disposent les particules en solution qui sont soumises au mouvement brownien. Dans le cadre de la théorie DLVO, si V_{max} est grande devant $k_B T$, les particules sont maintenues à distance l'une de l'autre et ne peuvent entrer en contact. La suspension est considérée comme stable vis-à-vis de l'aggrégation. Le critère de stabilité issu de la théorie DLVO est donc qualitatif et donne une information binaire sur l'existence ou non de l'aggrégation. Fuchs, quant à lui, s'est intéressé à l'impact des interactions sur la cinétique du phénomène. Il a ainsi développé un facteur de stabilité W qui est d'autant plus grand que la barrière de potentiel est élevée [Fuchs, 1934]. L'expression de ce facteur ainsi que les notions cinétiques qui y sont liées seront explicitées en détails dans le Chapitre 5. Dans la littérature, la concentration critique de coagulation est souvent définie comme la concentration critique en ions au-delà de laquelle qu'il n'existe plus de barrière de potentiel.

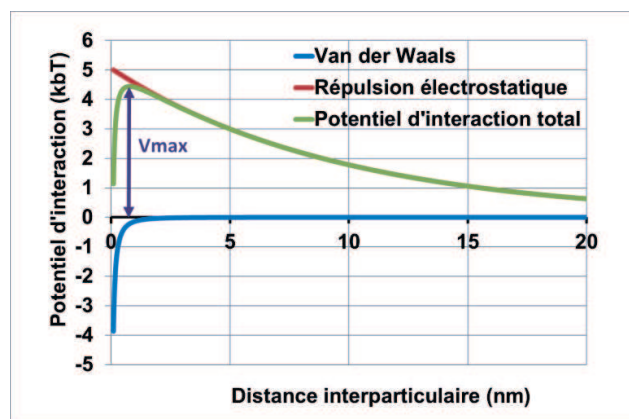


Figure 18 : Diagramme d'énergie potentielle d'interaction en fonction de la distance interparticulaire selon la théorie DLVO ($r_{pp} = 3$ nm, $I=10^{-3}$ M, $\psi_0 = 40$ mV)

1.4.2. Spécificités du comportement de la silice

Le comportement de la silice colloïdale échappe toutefois à la théorie DLVO. Le fait le plus marquant concerne son exceptionnelle stabilité aux alentours de pH 2, où pourtant aucune répulsion électrostatique ne s'exerce entre les particules [Bergna, 2005]. Cette stabilité de la silice est illustrée en Figure 19 par un maximum local du temps d'agrégation nécessaire pour aboutir à la formation d'un gel. Ce phénomène ne peut s'expliquer que par l'existence d'une force de répulsion supplémentaire, qui ne s'exerce qu'à courte distance. De nombreux auteurs l'attribuent à une couche de surface. Il a été observé expérimentalement que l'écart à la théorie DLVO est d'autant plus important que les particules considérées sont petites, ce qui implique un rapport entre l'épaisseur de la couche et le rayon de la particule plus grand [Higashitani et al., 1991 ; Kobayashi et al., 2005]. Comme dans le cas de l'évaluation de la charge de surface, la diversité des systèmes caractérisés et des méthodes analytiques constituent un frein au développement d'une théorie permettant d'expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux issus de la littérature.

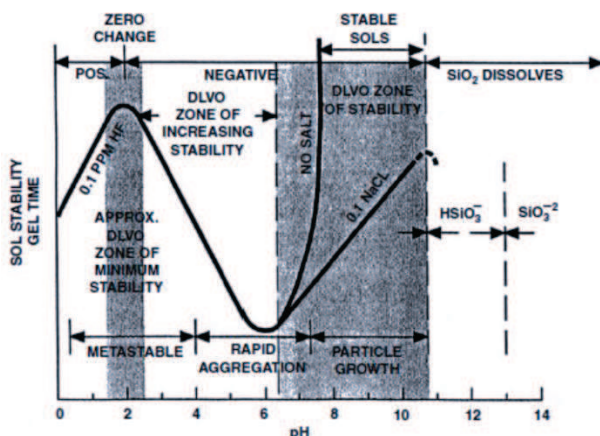


Figure 19 : Durée d'agrégation nécessaire à la formation d'un gel en fonction du pH de la suspension [Bergna, 2005]

Les deux hypothèses les plus fréquemment rencontrées concernant l'origine de la stabilité de la silice sont une couche de molécules d'eau fortement structurée par un réseau de liaisons hydrogène [Allen and Matijević, 1970] et une couche de silice oligomérique adsorbée en surface [Healy, 2006]. La couche d'oligomères gonflerait aux pH basiques du fait de l'ionisation de groupements silanols présents dans son volume et des répulsions engendrées. Ces répulsions pourraient être atténuées par la pénétration d'ions, ce qui provoquerait une contraction à haute force ionique. Les deux théories évoquées ne sont pas nécessairement contradictoires et pourraient en réalité s'avérer complémentaires. En effet, la couche d'eau interviendrait plutôt dans les gammes de pH acides où presque l'intégralité des groupements de surface de la silice sont sous forme $=\text{SiOH}$ tandis que la couche d'oligomères interviendrait à des pH plus basiques [Amiri et al., 2009]. La transition entre deux structurations de surface différentes pourrait expliquer la présence d'un minimum de stabilité aux alentours de pH 6 (Figure 19, [Knoblich and Gerber, 2001]).

Au-delà de pH 7, l'évolution du temps de gel rapportée peut s'expliquer d'un point de vue électrostatique avec l'augmentation en valeur absolue du potentiel de surface. Un tel raisonnement ne peut s'appliquer pour expliquer la perte de stabilité entre pH 2 et 6. Metin et al. ont étudié par spectroscopie infrarouge l'évolution d'une bande d'absorption à 1100 cm^{-1} , qui est attribuée à la liaison Si-O, en fonction du pH de la suspension. L'aire de la bande chute de pH 2 à pH 7 et se stabilise au-delà. Ce résultat est attribué à une perte progressive de la structuration de l'interface silice-solution et est compatible avec l'évolution du temps de gel décrite en Figure 19 [Metin et al., 2011]. La microscopie à force atomique (AFM) est fréquemment employée pour étudier les profils de forces s'exerçant entre deux surfaces de silice. Une force de répulsion à courte distance peut être mise en évidence sur une très large gamme de pH (Figure 20). L'allure qualitative de la force n'étant pas influencée par le pH du milieu dans lequel est effectuée la mesure, elle est souvent attribuée indistinctement à une force d'hydratation, une force liée à une couche oligomérique de surface ou à une combinaison des deux.

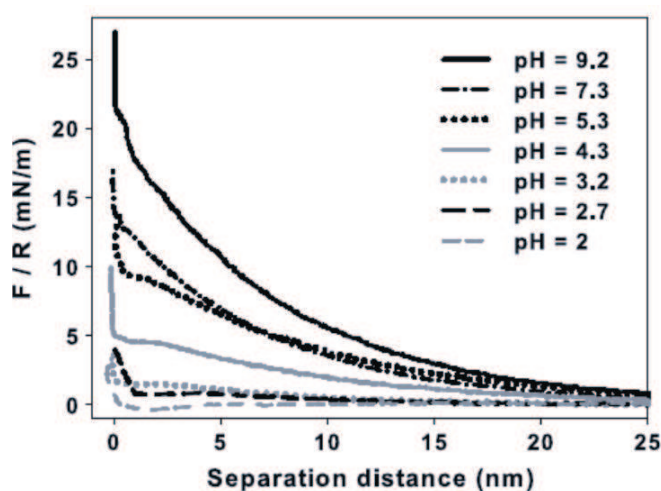


Figure 20 : Exemples de profils de forces obtenus par AFM lors de l'approche de deux surfaces de silice [Guleryuz et al., 2012] (la répulsion à longue distance aux pH basiques est due à l'électrostatique)

Le potentiel d'interaction généré par la force d'hydratation est habituellement représenté par une fonction exponentielle de la distance interparticulaire (relation (1-XVI)) faisant intervenir deux paramètres réglables : la pression d'hydratation P_{hyd} et la longueur caractéristique d'hydratation λ_{hyd} [Israelachvili, 2011]. P_{hyd} varie usuellement entre 10^6 et 5.10^8 N/m^2 tandis que λ_{hyd} est généralement compris entre 0,2 et 1,0 nm. Ce type d'interactions n'est pas spécifique de la silice et a déjà été évoqué pour décrire d'autres types de colloïdes, comme l'alumine [Runkana et al., 2005]. Dans certains cas, le potentiel est modélisé à l'aide de deux fonctions exponentielles avec chacune leur paire de paramètres réglables. Yotsumoto et Yoon ont notamment utilisé un potentiel de ce type pour tenter d'expliquer les résultats de leurs expériences d'agrégation de silice [Yotsumoto and Yoon, 1993].

$$V_{\text{hyd}}(h) = 2\pi r_{\text{pp}} * P_{\text{hyd}} * \lambda_{\text{hyd}}^2 * \exp\left(-\frac{h}{\lambda_{\text{hyd}}}\right) \quad (1\text{-XVI})$$

Valle-Delgado et al ont passé en revue différents modèles théoriques historiques pouvant expliquer cette décroissance exponentielle de V_{hyd} avec la distance de séparation. Les différentes théories ont été confrontées à leurs données expérimentales d'AFM, où une force de répulsion à courte distance était visible en-dessous de 2 nm sur l'ensemble des valeurs de pH entre 2 et 9 testées. Le modèle développé par Attard et Batchelor, qui attribue la force de répulsion à la brisure nécessaire de liaisons hydrogène entre molécules d'eau [Attard and Batchelor, 1988], semblait le plus à même de reproduire leurs résultats [Valle-Delgado et al., 2005].

La présence d'une couche de silice oligomérique de surface peut s'imaginer facilement lorsque l'on considère des particules de silice en cours de croissance, alimentées de façon constante en silicate de sodium. Cela est moins évident dans le cas de suspensions préparées à partir de poudres séchées ou dans le cas de silices pyrogéniques qui sont synthétisées en voie sèche. Ramsay et al ont toutefois mis en évidence la présence d'espèces oligomériques dans plusieurs sols commerciaux [Ramsay et al., 2005]. Les travaux de Vigil et al et ceux de Yaminsky et al., qui ont porté sur des systèmes radicalement différents (des films de silice formés par dépôt physique en phase gazeuse pour la première équipe et des surfaces de quartz fondu pour la deuxième équipe), suggèrent que ce type de couche peut se former naturellement lors de l'immersion prolongée de silice dans l'eau [Vigil et al., 1994 ; Yaminsky et al., 1998]. Dans la première de ces deux études, un gonflement des interfaces de l'ordre du nanomètre a été observé et attribué à la formation de fragments linéaires de silice oligomérique (des « cheveux ») porteurs d'une charge électrique en bout de chaîne (Figure 21). Il se créerait ainsi un décalage entre les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques, qui stabiliseraient les particules vis-à-vis de l'aggrégation. Vigil et al ont estimé la longueur des fragments linéaires à 0,5 nm pour une section de 0,2 nm², ce qui forme une couche peu dense assimilable à un gel. L'étude de Yaminsky et al suggère quant à elle que la cinétique de formation de cette couche serait fortement influencée par l'historique de la particule (température de formation, traitements de surface, ...) et d'autant plus rapide que la brisure de ponts siloxanes est facile.

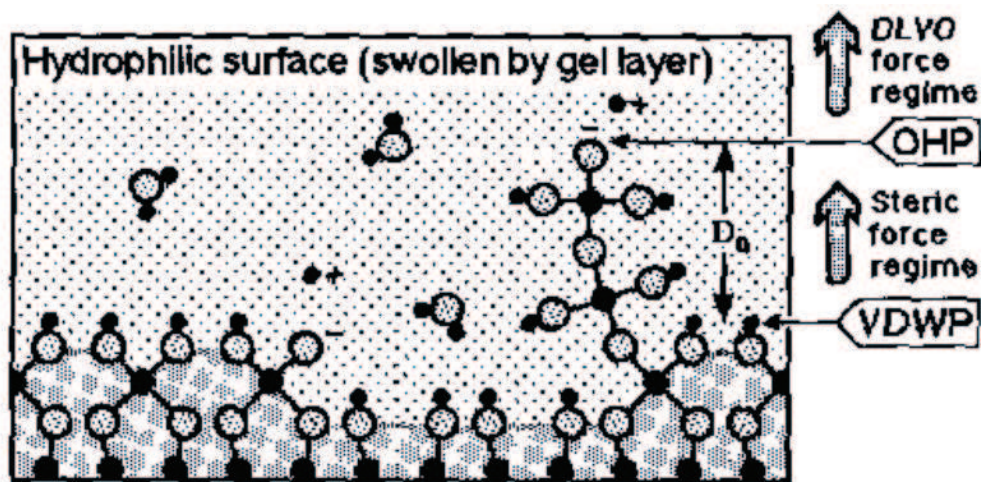


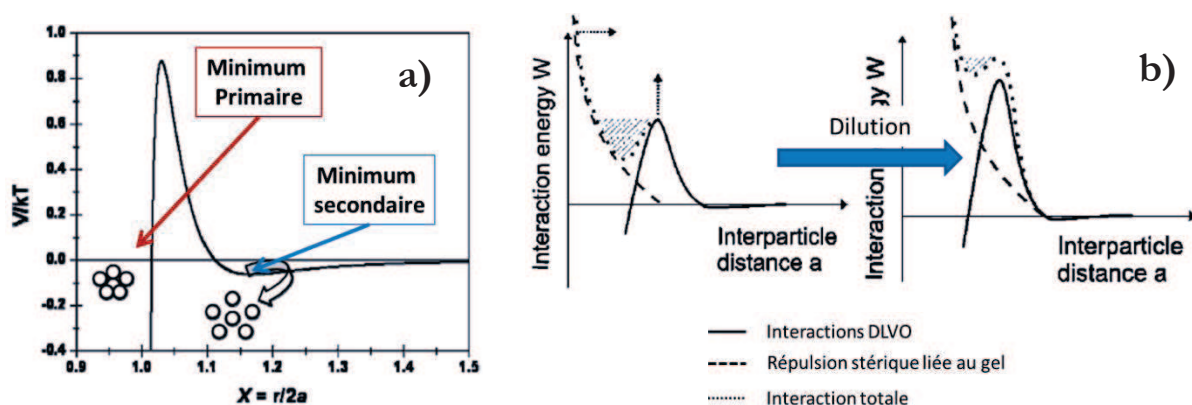
Figure 21 : Structure « chevelue » de l'interface silice-solution [Vigil et al., 1994] – OHP représente le plan externe de Helmholtz et VDWP le plan à partir duquel s'exercent les forces de Van der Waals

1.4.3. Réversibilité de l'agrégation

Yaminsky et al ont observé le développement d'une force d'adhésion entre les deux substrats après un certain temps de mise en contact, tout comme l'avaient remarqué Atkins et al [Atkins et al., 1997]. Depasse et Watillon ont provoqué la redispersion de particules de silice commerciales (Ludox) agrégées en présence de sels à des pH entre 7 et 10 en acidifiant la suspension en-dessous de pH 7. Une telle redispersion ne pouvait plus être obtenue après vieillissement. Les auteurs rejettent un collage de particules de silice dû aux interactions de Van der Waals, du fait de la faible constante de Hamaker du matériau, et proposent une agrégation se déroulant en deux temps [Depasse and Watillon, 1970]. Le collage débiterait par la formation d'un pont hydroxo interparticulaire entre un silanol et un silanol déprotoné. Ces liaisons faibles et relativement flexibles assureraient une certaine mobilité des particules les unes par rapport aux autres et pourraient ainsi permettre une restructuration des agrégats formés [Meakin and Jullien, 1988], comme cela a pu être observé expérimentalement [Aubert and Cannell, 1986]. Le pont hydroxo évoluerait au bout d'un certain temps en un pont siloxane, dont la liaison covalente est bien plus solide. Ce mécanisme expliquerait pourquoi l'agrégation de la silice est réversible aux temps courts, où seuls des ponts hydroxo existent, et irréversible aux temps longs, où les liaisons covalentes dominent. Aux valeurs de pH supérieures à 11, où toute la surface de la silice est déprotonée, l'agrégation est nécessairement réversible puisque les ponts hydroxo ne peuvent se former, faute de groupements silanols [Depasse, 1999].

La redispersion d'agrégats de silice peut également être provoquée par dilution de la suspension. L'abaissement de la force ionique du milieu provoque une augmentation des répulsions électrostatiques entre particules, ce qui peut conduire à leur détachement [Martin et al., 1990 ; Zackrisson et al., 2006]. Dans les deux études citées, les auteurs ont néanmoins constaté une redispersion bien moindre après un temps de vieillissement. Les objets considérés par Martin et al mesuraient plusieurs centaines de nanomètres avant et après dilution, ce qui suggère que le comportement observé concerne plutôt des agglomérats que de véritables agrégats au sens où ils ont été définis dans l'introduction.

La réversibilité de l'agrégation de la silice ainsi que l'existence de forces de répulsion à courte distance ont conduit plusieurs auteurs à postuler que l'agrégation ne se déroule pas dans un minimum primaire de potentiel mais dans un minimum secondaire, qui intervient à des distances de séparation interparticulaires bien plus importantes [Martin et al., 1990 ; Chinchalikar et al., 2012]. Néanmoins, la profondeur de ce minimum n'est pas suffisamment importante pour retenir les particules, qui devraient pouvoir se détacher et se coller avec la même facilité (Figure 22). De plus, cette hypothèse semble peu compatible avec la formation de liaisons covalentes et une agrégation qui devient irréversible aux temps longs. La vision proposée par Johnson et al d'un minimum local situé au-delà de la barrière de potentiel semble plus adaptée [Johnson et al., 2008]. Les particules sont maintenues à une distance bien plus faible par une couche de gel. Le gonflement de la couche de gel lors de l'abaissement de la force ionique provoquerait une redispersion des particules, si le collage n'a pas encore été rendu irréversible par des ponts siloxanes. Cette hypothèse est d'ailleurs compatible avec le modèle développé très récemment par Skvarla pour expliquer le comportement à l'agrégation inhabituel de la silice colloïdale [Skvarla, 2013]. Ce modèle, qui fait appel à une couche de gel chargée et un potentiel d'interaction spécifique, sera étudié plus en détails dans le Chapitre 5.



1.4.4. Discussions sur le rôle des ions

Le rôle joué par les ions présents en solution sur les interactions s'exerçant entre des particules de silice colloïdale est également complexe. Dans la théorie DLVO, seule la force ionique est prise en compte, sans tenir compte de la valence ni de la nature de l'ion (relation (1-XV)). De plus, dans le cadre de ces théories, ils sont assimilés à des charges ponctuelles, négligeant ainsi les effets de taille. La silice étant négativement chargée en solution, les interactions des cations avec sa surface ont été étudiées en détails.

Une attention particulière a été portée à la famille des cations alcalins, qui présentent tous une unique charge positive. D'un point de vue strictement électrostatique, chacun de ces ions devrait interagir de la même manière avec la surface de la silice. Or, dans la pratique, des effets dépendant de la nature du cation utilisé ont pu être mis en évidence. Ces effets spécifiques sont généralement attribués aux variations de rayons ioniques (tel qu'il est déterminé dans une maille cristalline, à l'état solide) et de degrés d'hydratation au sein de la famille des alcalins (Figure 23). Selon leur pouvoir polarisant, les ions sont soit désignés comme structurants ou comme brisants. La première catégorie concerne les ions de petite taille (Li^+ , Na^+) qui ont une très forte affinité avec les molécules d'eau. Ils brisent ainsi le réseau de liaisons hydrogène existant au sein de l'eau liquide et s'entourent d'une couche importante de molécules d'eau fortement structurée. La seconde catégorie concerne les ions de plus grande taille (K^+ , Cs^+ , NH_4^+) qui sont également capables de briser localement le réseau de liaisons hydrogène de l'eau liquide mais ne s'entourent pas d'une couche de molécules d'eau [Jolivet, 1994]. Selon sa nature de brisant ou de structurant, le cation est plus ou moins capable de perturber la couche d'hydratation qui se forme à la surface de la silice [Yang et al., 2009].

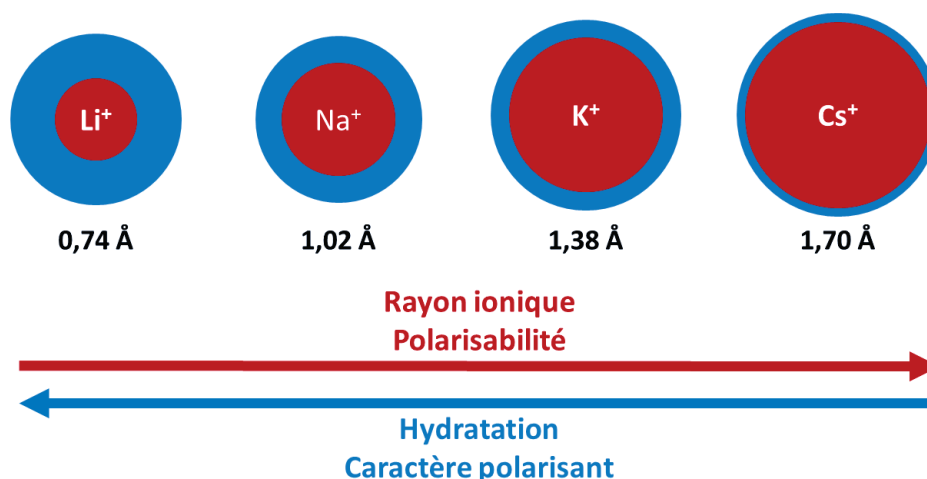


Figure 23 : Illustration schématique des propriétés des ions alcalins couramment utilisés lors d'expériences d'agrégation (les valeurs chiffrées correspondent aux rayons ioniques des ions, repris de [Sverjensky, 2001])

Les tendances observées sont fréquemment comparées à la série de Hofmeister qui, à l'origine, avait classé les ions selon leur capacité à faire précipiter des protéines [Hofmeister, 1888]. Dans le cas des cations monovalents, la série suivante a été établie, les ions sur la gauche induisant la plus grande déstabilisation des protéines : $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ [Flores et al., 2012]. Il arrive néanmoins que les résultats expérimentaux ne puissent être rationalisés en termes de ce classement, comme c'est le cas dans l'étude de Yang et al.

Le caractère répulsif ou attractif des interactions s'établissant entre deux ions ou entre un ion et une surface chargée n'est pas entièrement déterminé par le signe de la charge qu'ils portent. Des forces attractives de dispersion (*dans ce contexte, une force de dispersion désigne une partie des interactions dipôle-dipôle à l'origine des forces de Van der Waals*) ion-surface sont évoquées pour expliquer l'existence du phénomène de renversement de charge, qui correspond à l'inversion du signe de la charge de surface d'un colloïde dans une solution à haute concentration en ions [Parsons and Ninham, 2010]. Ces interactions contrôlèrent à la fois la quantité d'ions adsorbés ainsi que leur distance minimale d'approche. Le même type d'interactions attractives peut également se développer entre cations. Elles sont alors désignées sous le terme de forces de corrélation ion-ion. Ainsi, Franks avait constaté qu'à de fortes concentrations en sels alcalins, la contrainte seuil d'écoulement de suspensions de silice était plus élevée que ne le prévoyait la théorie. L'auteur a attribué cette différence à l'existence d'une force d'attraction supplémentaire entre les particules, liée à la présence importante de cations adsorbés à la surface des particules [Franks, 2002].

Au-delà d'un certain stade, l'adsorption de cations dans les couches d'hydratation de la silice peut avoir l'effet inverse et générer des répulsions supplémentaires entre particules. Les expériences d'AFM réalisées par Wang et al. ont effectivement mis en évidence une contribution répulsive des ions au-delà d'une concentration seuil de 1 M. En conditions plus diluées, le seul effet lié aux ions observé était l'abaissement de la répulsion électrostatique lié à la force ionique [Wang et al., 2013]. Colic et al. ont également constaté un effet répulsif des cations alcalins à des concentrations supérieures à 1 M [Colic et al., 1998]. La répulsion engendrée résulterait de forces entropiques de répulsion, qui sont d'autant plus importantes que leur rayon hydraté est important. Les degrés d'hydratation proposés dans la littérature ne font cependant pas l'unanimité et peuvent conduire à des contradictions entre auteurs. Ruckenstein et Huang proposent ainsi un calcul théorique aboutissant à une séquence inverse en termes de répulsion générée à celle observée expérimentalement par Johnson et al. [Johnson et al., 2008 ; Ruckenstein and Huang, 2014]. Le résultat de Johnson et al. est physiquement cohérent avec une concentration critique de coagulation d'autant plus faible que le cation est polarisable (et donc faiblement hydraté) : c.c.c. (Cs^+) < c.c.c. (K^+) < c.c.c. (Na^+) < c.c.c. (Li^+). Ils justifient également cette séquence par le fait que les ions brisants sont capables de pénétrer plus facilement dans la couche d'hydratation de la silice et neutralisent ainsi plus efficacement la charge.

La contradiction entre Ruckenstein et Huang et Johnson et al est loin d'être un cas isolé car il existe une grande variété de séquences d'adsorption de cations proposée dans la littérature. L'étude de Morag et al semble indiquer que le phénomène soit très dépendant de la structuration de l'interface silice-solution, avec deux séquences inversées observées à pH acides et basiques [Morag et al., 2013]. Les tendances deviennent plus complexes lorsque des cations de valence supérieure sont employés [Dishon et al., 2011]. Les comparaisons entre différentes études doivent donc se faire avec ces considérations en tête.

Les différences d'interaction observées en AFM ou méthodes équivalentes ont un réel impact sur le comportement à l'agrégation de la silice, qui a pu être observé sur des suspensions réelles. Depasse a observé que contrairement à K^+ , Cs^+ et Rb^+ , Li^+ et Na^+ permettaient à la silice de s'agréger à des pH supérieurs à 11. Entre pH 7 et 10, les 5 cations permettaient indifféremment l'agrégation [Depasse and Watillon, 1970]. Confirmant le résultat de Johnson et al obtenu à pH 8, Trompette et Meireles sont parvenus à obtenir une agrégation rapide de la silice à pH 9,8 à des concentrations en sels plus faibles en utilisant le cation brisant NH_4^+ que le cation structurant Na^+ [Trompette and Meireles, 2003].

La nature de l'ion responsable de la déstabilisation de la suspension aurait également un effet sur la résistance des édifices formés. Trompette et Clifton ont montré par rhéologie que l'emploi de NH_4^+ plutôt que de Na^+ aboutissait à un gel à la structure plus robuste [Trompette and Clifton, 2004]. Ce résultat est encore une fois en accord avec les travaux de Johnson et al, qui avaient observé une dispersion d'agrégat de silice par dilution d'autant plus rapide que le cation était peu polarisable [Johnson et al., 2008]. Par contre, leur étude de 2011 portant sur des gels avait conduit à un résultat inverse : les gels formés en présence de Na^+ étaient plus résistants à la dilution que ceux formés en présence de K^+ [Johnsson et al., 2011]. Les auteurs proposent un rôle différent des ions selon que l'on considère la suspension en amont ou en aval du point de gel (Figure 24). Les cations les plus hydratés génèreraient une force de répulsion supérieure et une attraction moindre du fait de leur faible polarisabilité. Les agrégats avant le point de gel seraient ainsi plus robustes en présence de K^+ que de Na^+ . Par contre, une fois le système immobilisé, le fort pouvoir polarisant des cations hydratés rendrait les silanols de surface plus acides et catalyserait ainsi la condensation menant à l'agrégation irréversible.

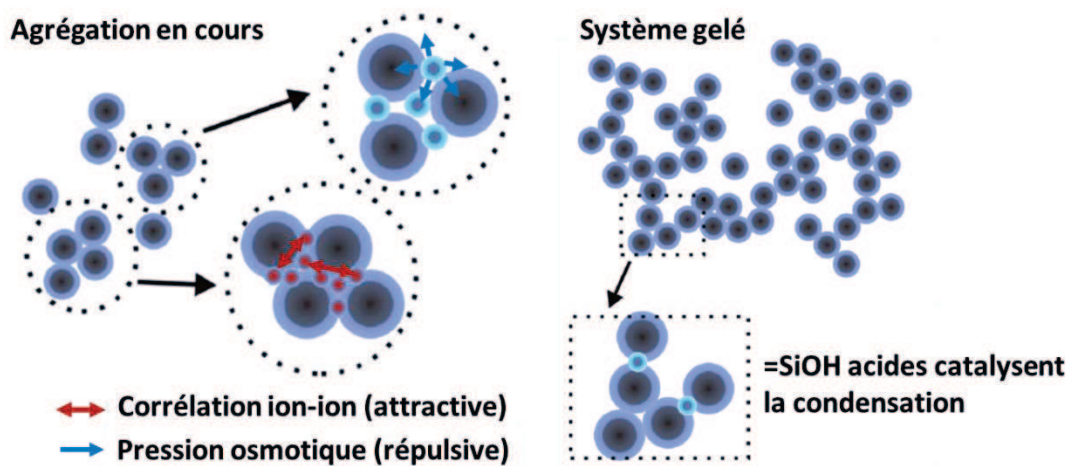


Figure 24 : Influence de la nature du cation sur la stabilité des édifices de silice en amont et en aval du point de gel (Les cations représentés en rouge sont très polarisables et peu hydratés tandis que les cations représentés en bleu sont peu polarisables et très hydratés.) [Johnsson et al., 2011]

1.5. Études cinétiques de la précipitation de silice

Les études sur la surface de la silice et son comportement à l'aggrégation sont très nombreuses dans la littérature. La plupart des travaux sont réalisés sur des suspensions commerciales issues de procédés de fabrication variés. L'objectif de cette partie est de se focaliser sur les études cinétiques concernant la précipitation de la silice dans son ensemble et sur les différentes étapes décrites en Figure 12. En particulier, nous nous intéresserons à la façon dont les modèles proposés intègrent les connaissances théoriques développées précédemment.

1.5.1. Nucléation

La nucléation est un phénomène particulièrement compliqué à étudier, du fait de sa cinétique très brutale et de la taille nanométrique des nucléis formés. L'estimation de la taille du germe critique reste encore aujourd'hui une tâche délicate. Iler évoquait une entité constituée d'une cinquantaine d'atomes de silicium et présentant un diamètre d'1 ou 2 nanomètres [Iler, 1979]. Des tailles bien supérieures sont cependant mesurées dans les solutions de silicate de sodium avant neutralisation (voir partie 1.2.2). Toujours selon Iler, la nucléation de la silice se déroule selon un processus homogène.

La plupart des études disponibles dans la littérature permettent de déterminer la cinétique de disparition du monomère $\text{Si}(\text{OH})_4$, dont la concentration est estimée à l'aide de la méthode analytique utilisant l'acide molybdique, et non une véritable cinétique de nucléation. Les quantités consommées pour former les germes sont en effet tellement faibles que la disparition du monomère est plutôt liée à la croissance qu'à la nucléation. Ces études font généralement intervenir une solution sursaturée de silicate déstabilisée par addition d'acide. Lors de ce type d'expérience, un temps d'induction est observé avant toute décroissance de la concentration en $\text{Si}(\text{OH})_4$ dans le milieu. Ce temps est d'autant plus court que la sursaturation initiale est importante et correspondrait à la durée nécessaire pour former des oligomères suffisamment gros pour devenir insolubles [Makrides et al., 1980 ; Tobler et al., 2009]. L'ordre de grandeur de la taille de germe est là encore estimé au nanomètre.

La solubilité de la silice étant une fraction croissante de la température, le fait de travailler à température plus basse permet d'augmenter la sursaturation. Cependant, l'étude de Makrides et al montre qu'entre 75 et 105°C, la vitesse de disparition de $\text{Si}(\text{OH})_4$ est faiblement affectée par une variation de température, ce qui s'explique par les effets antagonistes de la température sur la valeur de la sursaturation et la cinétique de polymérisation. Néanmoins, Schilde et al, qui travaillaient sur la précipitation de silice par neutralisation de silicate en procédé semi-continu, ont constaté une baisse de la taille des particules formées en faisant varier la température de synthèse de 60 à 90°C [Schildt et al., 2009].

Tavare et Garside ont travaillé sur un procédé similaire [Tavare and Garside, 1993]. Exploitant leurs différentes expériences, les auteurs ont résolu le bilan de population et ont utilisé une méthode de minimisation des moindres carrés pour extraire simultanément la vitesse de nucléation, la vitesse de croissance (supposée indépendante de la taille des particules) et la constante cinétique d'agrégation. La vitesse de nucléation ainsi déterminée est de l'ordre de 10^{11} objets. $\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$, ce qui est faible. Peu de crédit peut être accordé à cette valeur puisque les auteurs considèrent des particules primaires de 150 nm, ce qui est bien trop grand pour des silices précipitées. Schaer a également cherché à estimer la vitesse de nucléation de la silice mais selon un mode opératoire assez différent [Schaer, 1997]. Silicate et acide sulfurique étaient mélangés dans un tube en T conçu pour que le mélange des deux réactifs soit rapide et se fasse dans une zone de petite taille. La suspension obtenue tombait dans un réacteur agité rempli d'eau maintenue à 80°C où les particules mûrissaient jusqu'à atteindre une taille observable au microscope électronique à transmission. De la taille observée et de la quantité de silicate injectée, Schaer a déduit un nombre de particules. La vitesse de nucléation obtenue est de l'ordre de 4.10^{23} germes. $\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$, une valeur plus compatible avec un phénomène quasiment instantané.

1.5.2. Croissance

Tobler et al présentent dans leur article un historique des études sur la cinétique de disparition de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en milieu dilué (la concentration en silice la plus élevée dans l'ensemble de ces études est de 6 g/L), qui font donc intervenir successivement les phénomènes de nucléation et de croissance [Tobler et al., 2009]. La plupart des travaux réalisés dans les années 1950 et 1960 aboutissent à des ordres de réaction dépendants du pH. Dans les études plus récentes, les ordres proposés ne présentent plus cette dépendance au pH mais selon les auteurs, les valeurs varient entre 1 et 8. Tobler, pour sa part, propose une cinétique d'ordre 1. Après acidification d'une solution sursaturée de silicate de sodium, la concentration en $\text{Si}(\text{OH})_4$ chute tout d'abord de façon brutale puis décroît lentement pour atteindre une valeur proche de la limite théorique de solubilité au bout de plusieurs heures d'observation. La chute initiale est d'autant plus rapide que la sursaturation initiale est forte et est accélérée en présence de NaCl. Lors d'une seconde étude, où la précipitation est induite par refroidissement d'une solution de silicate préalablement chauffée à 230°C, l'ordre de réaction obtenu est identique mais la cinétique globale est plus lente [Tobler and Benning, 2013].

Fleming a, quant à lui, isolé le phénomène de croissance en effectuant la précipitation à partir de solutions sursaturées de silicate directement sur des particules de silice commerciales [Fleming, 1986]. Là encore, le suivi de la réaction est assuré grâce à la méthode à l'acide molybdique. Fleming propose deux régimes de croissance distincts, selon que la concentration en monomère est supérieure ou inférieure à C_x , une valeur seuil ne dépendant que de la température. La particularité de la loi pour $[\text{Si}(\text{OH})_4] > C_x$ est qu'elle fait intervenir la concentration de surface en groupements silanols déprotonés $[=\text{SiO}^-]$, qui sont considérés comme les seuls sites où l'adsorption de monomère peut avoir lieu (relation (1-XVII)). Sur la gamme de pH explorée (entre 4 et 8), les concentrations surfaciques calculées par l'auteur varient entre $1,5 \cdot 10^{-3}$ et $0,5$ sites/nm². La constante de vitesse k dépend de la température via une loi d'Arrhénius et de la force ionique, qui influe sur l'activité des ions présents en solution (relation (1-XVIII)). L'ordre 1 proposé par Tobler est retrouvé.

$$-\frac{d[\text{Si}(\text{OH})_4]}{dt} = k A_s [=\text{SiO}^-] ([\text{Si}(\text{OH})_4] - C_x) \quad (1\text{-XVII})$$

Où A_s est l'aire de particule disponible par unité de volume du solvant (cm²/cm³)

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \exp\left(\frac{A_{DH} \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}\right) \quad (1\text{-XVIII})$$

A_{DH} est une constante du modèle de Debye-Hückel, dont la valeur est fixée par la température du milieu

En milieu plus dilué, l'étape limitante de la croissance est l'incorporation du monomère adsorbé à la silice solide. La loi proposée est ainsi beaucoup plus lente et fait intervenir la solubilité de la silice C_e et une constante cinétique k_{rearr} dépendant également de la température selon une loi d'Arrhénius (relation (1-XIX)).

$$-\frac{d[Si(OH)_4]}{dt} = k_{rearr} A_s \frac{([Si(OH)_4] - C_e)^3}{C_e^2} \quad (1-XIX)$$

Schaer a déterminé l'évolution de la taille de particules de silice lors d'une synthèse par addition simultanée, en réalisant des observations de microscopie électronique à transmission sur des échantillons prélevés à intervalles de temps réguliers. Ses résultats l'ont conduit à affirmer que la croissance se déroule à nombre de particules constant et consomme l'intégralité de la matière injectée une fois la nucléation terminée. Les calculs de quantités de silice dissoute effectués à partir de ses données expérimentales sont cohérents avec le modèle de Fleming. Schaer propose une loi de croissance faisant intervenir un ordre proche de 2 par rapport à la sursaturation relative (relation (1-XX)) [Schaer, 1997].

$$G = 6,0 \cdot 10^{-11} * \left(\frac{[SiO_2]_{dissoute}}{C^*} - 1 \right)^{1,93} \quad (1-XX)$$

où G est en m/s et C^* correspond à la solubilité de la silice en ppm SiO_2

Une vision antagoniste avait été proposée par Bolt et al. Dans cette dernière étude, la précipitation est effectuée en semi-continu selon les recommandations du brevet DE 1,467,019 (pH entre 7 et 10, température entre 60 et 90°C) et le suivi de la taille de particule primaire est assuré par SAXS. Les résultats suggèrent une diminution du nombre de particules au cours du temps. La décroissance observée, que les auteurs attribuent à un mûrissement d'Ostwald, concerne néanmoins essentiellement la partie de la synthèse en aval du point de gel et pourrait donc ne pas caractériser un régime standard de croissance des particules [Bolt et al., 1997] De plus, le mûrissement d'Ostwald n'intervenant d'ordinaire qu'à très faible sursaturation, il est peu probable que le phénomène concerne une synthèse par addition simultanée.

Le schéma évoqué par Schaer, où toute la matière apportée est consommée par la croissance des particules, correspond à ce qui a été développé industriellement sous le terme de procédé « buildup » [Iler, 1979 ; Yoshida, 2005]. Le principe est d'ajouter de la silice soluble à une population de particules déjà formées afin d'en provoquer la croissance et ainsi obtenir des sols concentrés de grandes particules. Dans de nombreux cas, la silice soluble est apportée dans le système par injection simultanée de silicate de sodium et d'acide. Néanmoins, le débit d'apport de matière ne doit pas excéder une certaine valeur, sous peine de provoquer la nucléation de nouvelles particules. Cette limite maximale pour des pH entre 8 et 11, des températures comprises entre 80 et 100°C et des concentrations en sels inférieures à 0,1 M, est indiquée par Iler (relation (1-XXI)) [Iler, 1959]. Cette relation a été étendue par Amiche pour des teneurs en sels comprises entre 0,4 et 1,5 M. Dans ces conditions, il est possible de travailler avec des débits bien plus importants puisque la valeur maximale d'Iler est multipliée par un facteur pouvant aller jusqu'à 6 [Amiche, 2001].

$$S = \frac{\text{masse SiO}_2 \text{ soluble / heure}}{\text{masse SiO}_2 \text{ initiale}} = \frac{A}{200} * 2^{\frac{T-90}{10}} \quad (1-XXI)$$

Où A est la surface spécifique des particules initiales et T est la température en °C

1.5.3. Agrégation et gélification

Von Smoluchowski est à l'origine du formalisme employé de nos jours pour modéliser les phénomènes d'agrégation [von Smoluchowski, 1917]. L'équation proposée est très proche de celle d'une réaction chimique : la vitesse de formation d'un agrégat contenant (i+j) particules primaires est égale au produit des concentrations des « réactifs » (les agrégats contenant respectivement i et j particules) multipliée par la constante cinétique $\beta_{i,j}$ (Figure 25). Cette constante est également appelée un noyau d'agrégation.

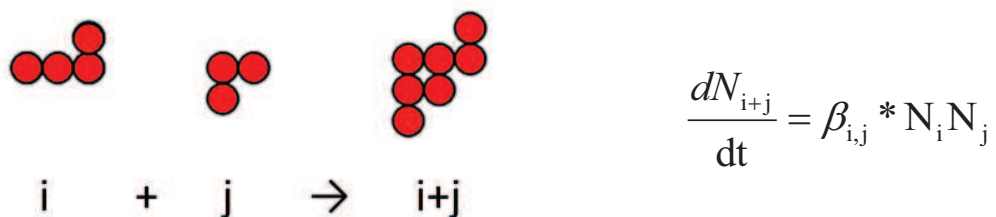


Figure 25 : Illustration du formalisme de Von Smoluchowski pour la cinétique d'agrégation de particules

Un noyau d'agrégation s'exprime généralement sous la forme d'un produit de deux facteurs (relation (1-XXII)). α_{coll} est une efficacité de collision : elle quantifie la proportion de collisions interparticulaires conduisant à un collage. $\beta_0(i,j)$ représente la fréquence de collision des agrégats constitués de i et j particules primaires. Von Smoluchowski propose deux expressions de $\beta_0(i,j)$ correspondant à des cas limites bien précis. Lorsque les particules (ou agrégats) sont très petites devant la microéchelle de Batchelor (qui est de l'ordre de 0,3-0,5 μm [Cugnet, 2003]), leur mouvement dans la suspension est uniquement dû au mouvement brownien. On parle alors d'agrégation péricinétique et β_0 ne dépend que de la température et de la viscosité de la suspension (relation (1-XXIII)). Si le diamètres des particules est compris entre les échelles de Batchelor et de Kolmogorov (de l'ordre de 30 μm dans nos conditions), l'agrégation est qualifiée d'orthocinétique et sa cinétique est gouvernée par le taux de cisaillement local $\dot{\gamma}$ imposé dans le milieu (relation (1-XXIV)).

$$\beta_{i,j} = \beta_0(i,j) * \alpha_{\text{coll}} \quad (1-XXII)$$

Agrégation péricinétique

$$\beta_0(i,j) = \frac{2k_B T}{3\mu} (R_i + R_j) \left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_j} \right) \quad (1-XXIII)$$

Agrégation orthocinétique

$$\beta_0(i,j) = \frac{4}{3} \dot{\gamma} (R_i + R_j)^3 \quad (1-XXIV)$$

La détermination d'un noyau d'agrégation permettant de reproduire fidèlement la physique du modèle étudié est une tâche complexe. Les propositions de noyaux concernant la silice colloïdale sont peu nombreuses dans la littérature.

Dans plusieurs études, seuls les effets des paramètres physico-chimiques de la suspension sont rapportés. Ainsi, une température élevée a été identifiée par plusieurs auteurs comme un facteur permettant d'accélérer l'agrégation. L'effet observé est généralement attribué au terme en $k_B T$ du noyau brownien [Tang et al., 1988 ; Metin et al., 2011 ; Amiri et al., 2011]. Quarch et al proposent quant à eux une expression explicite du temps de gel en fonction du pH, de la force ionique et de la concentration en silice C (relation (1-XXV)). Dans cette étude, silicate de sodium et acide sulfurique étaient mis en contact dans un mélangeur en Y. La gélification de la suspension formée était suivie par rhéométrie oscillatoire [Quarch and Kind, 2010]. Bien que la formule proposée pour le temps de gel ne dépende que de l'écart en valeur absolue entre le pH de la suspension et le point isoélectrique de la silice, les auteurs rapportent des comportements différents pour les gels formés en conditions acides et basiques. La force ionique du milieu n'a ainsi qu'une faible influence sur la cinétique de formation du premier type de gels.

$$t_{\text{gel}} = A.I^{-0.5} . 10^{-|2-pH|} . 10^{-\left(\frac{C-C^*(pH)}{1\text{mol/L}}\right)} \quad \text{avec } A = 6.10^5 \text{ min}(\text{mol/L})^{0.5} \quad (1-XXV)$$

Schaer a modélisé le processus d'agrégation de particules de Ludox à pH 8 et à 80°C. Plutôt que d'essayer de déterminer l'efficacité de collision en fonction des conditions opératoires, l'auteur a choisi de tester des noyaux d'agrégation courants, différents de ceux proposés par Von Smoluchowski. L'auteur a fait le choix de considérer les distributions de tailles issues de la granulométrie laser et de la DLS plutôt que d'en extraire les valeurs moyennes. Son objectif était de pouvoir reproduire l'évolution des moments d'ordre 0 à 6 associés à la distribution en nombre de tailles d'agrégat (la relation (1-XXVI) correspond au moment d'ordre j de la distribution de taille en nombre $f(r)$). Schaer observe la succession d'une phase d'agrégation péricinétique et d'une phase d'agrégation orthocinétique, qui se déclenche lorsque les agrégats atteignent une taille de 250 nm. Lors de la première phase, les différents moments se comportent comme des fonctions exponentielles du temps. Leur évolution dépend fortement des paramètres physico-chimiques de la suspension par le biais de γ_0 (relation (1-XXVII)). En régime orthocinétique, seule l'expression du moment d'ordre 0 de la distribution de taille, qui correspond au nombre d'agrégats dans la suspension, est fournie. La décroissance de m_0 n'est fidèlement reproduite qu'à l'aide d'une expression combinant un terme d'agrégation et un terme de brisure (relation (1-XXVIII)) [Schaer, 1997]. Un noyau du même type avait été employé par Tourbin et Frances pour décrire le comportement à l'agrégation d'une suspension de silice commerciale [Tourbin and Frances, 2008]. Le maintien d'une agitation dans le réacteur empêche la formation des agrégats au-delà d'une certaine taille et un équilibre se crée entre brisure et agrégation.

Schaer a tenté d'employer son modèle pour modéliser les phénomènes d'agrégation intervenant au cours d'une synthèse de silice en procédé semi-continu. Malheureusement, si le régime orthocinétique est toujours bien reproduit, les vitesses calculées pour le régime péricinétique sont très inférieures aux valeurs expérimentales. Néanmoins, la dépendance de γ_0 vis-à-vis des paramètres physico-chimiques de la suspension est réaliste.

$$m_j = \int_0^{\infty} r^j f(r) dr \quad (1-XXVI)$$

$$m_j(t) = m_j^0 \exp\left(\frac{j-3}{3} \gamma_0 m_3 t^{\frac{3}{2}}\right) \quad (1-XXVII)$$

avec $\gamma_0 = 4,852 \cdot 10^9 * (1,91 + [\text{SiO}_2]) * \exp\left[11,96 \cdot 10^{-3} * [\text{Na}^+] - \left(\frac{12700}{T}\right)\right]$, où

$[\text{SiO}_2]$ est en kg/m^3 , $[\text{Na}^+]$ en mol/m^3 et T en Kelvin

$$m_0(t) = \frac{2m_0(t_{\text{ortho}})}{2 + \gamma'_0 m_0(t_{\text{ortho}})} * (t - t_{\text{ortho}}) + \Gamma_0 m_3 * (t - t_{\text{ortho}}) \quad (1\text{-XXVIII})$$

Où t_{ortho} correspond à l'instant où se déclenche l'agrégation orthocinétique, γ'_0 est une constante et Γ_0 est une fonction de la vitesse d'agitation

Schlomach et Kind ont travaillé sur la précipitation de silice selon un procédé semi-continu, dans des conditions opératoires (83°C, pH 9,3) très proches du procédé Solvay [Schlomach and Kind, 2004]. Ils ont tenté de modéliser l'évolution temporelle du rayon moyen d'agrégat déterminé par DLS en amont du point de gel. Le noyau proposé est proche du noyau brownien (relation (1-XXIX)). Sa particularité est de faire intervenir le facteur $(i*j)^{A/2}$, qui rend l'efficacité de collision d'autant plus importante que les agrégats entrant en collision comportent un grand nombre de particules. Selon les auteurs, la possibilité d'établir de multiples points de contact entre agrégats de grande taille les rend plus réactifs vis-à-vis de l'agrégation et justifie l'expression proposée. De plus, les facteurs de type $(i*j)^{A/2}$ où A est proche de 1 sont connus dans la littérature comme caractéristiques de suspensions évoluant vers un état de gel [Gruy, 1993].

$$\beta_{i,j} = B'(t) * (i * j)^{A/2} * (R_i + R_j) \left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_j} \right) \quad (1\text{-XXIX})$$

$B'(t)$ est un terme dépendant faiblement du temps ($\approx 3,0 \cdot 10^{-20}$) et $A = 0.983$

Gorrepati et al, qui se sont intéressés à la précipitation de la silice en milieu extrêmement acide ($[HCl] > 2 \text{ M}$), ont également proposé un noyau pour interpréter les variations temporelles de rayons hydrodynamiques expérimentaux [Gorrepati et al., 2010]. L'expression proposée (relation (1-XXX)) est tirée des travaux de Ball et al et fait intervenir un seul paramètre ajustable, qui peut être assimilé à une efficacité de collision [Ball et al., 1987]. Pour modéliser les résultats obtenus, une valeur constante de C suffisait puisque la partie du noyau dépendant de la taille est divergente selon la classification de Smit et al [Smit et al., 1995] mais ne conduit pas à la gélification.

$$\beta_{i,j} = C * (R_i + R_j)^2 \quad (1\text{-XXX})$$

Enfin, Baldyga et al ont récemment proposé d'intégrer de façon explicite la chimie des groupements de surface de la silice dans la cinétique d'agrégation [Baldyga et al., 2012]. Le mécanisme de collage proposé par Depasse impliquant la formation d'un pont hydroxo entre un silanol et un silanol déprotoné (voir partie 1.4.3), Baldyga et al ont suggéré une première version de noyau faisant intervenir $[=SiOH]$ et $[=SiO^-]$. Une autre alternative envisagée est de faire intervenir la concentration en ions sodium adsorbés en surface (relation (1-XXXI)). Les facteurs de stabilité calculés par les auteurs à partir de ces expressions sont en accord qualitatif avec le comportement de la silice décrit dans la littérature : vitesse maximale d'agrégation aux environs de pH 7, faible influence du sel aux pH acides, ... La démarche est novatrice mais n'a pas encore été exploitée de façon quantitative pour résoudre un bilan de population.

$$\begin{aligned}\beta &\propto [SiOH][SiO^-] \\ \beta &\propto [Na^+]_{surf}[SiO^-]\end{aligned}\quad (1-XXXI)$$

1.5.4. Brisure

Les gels formés suite à l'agrégation catastrophique de silice sont mécaniquement fragiles et sont brisés par simple agitation mécanique. Le formalisme employé pour modéliser ce phénomène est très proche de celui de l'agrégation (Figure 26). Le niveau de connaissance concernant la brisure est néanmoins bien moindre. Les lois proposées sont sous la forme d'un produit d'une fréquence de brisure Γ_i (souvent exprimée comme une fonction de la taille des particules considérées et de la vitesse de cisaillement imposée dans la suspension) par la concentration des agrégats subissant la fragmentation. Ce type d'expressions a d'ores et déjà été employés en combinaison avec des noyaux d'agrégation pour simuler le comportement de suspensions de silice [Tourbin and Frances, 2008].

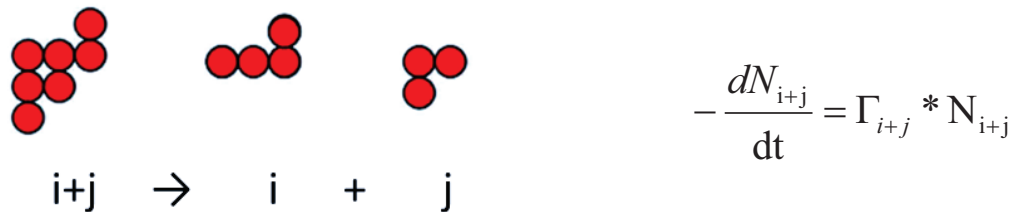


Figure 26 : Illustration du formalisme utilisé pour la cinétique de fragmentation d'un agrégat

La résistance des gels augmente lorsque la synthèse est effectuée à basse température [Schilde et al., 2009]. Les agglomérats obtenus, qui mesurent typiquement plusieurs dizaines de micromètres, sont également moins dispersibles. La taille de ces fragments est une fonction décroissante de la puissance spécifique d'agitation maintenue dans les minutes suivant le point de gel [Quarch et al., 2010a ; Quarch et al., 2010b]. Quarch et al ont en effet montré que la vitesse d'agitation avant la gélification était sans effet sur la granulométrie de la suspension finale. De plus, une fois la fragmentation effectuée, l'augmentation de la vitesse d'agitation ne suffit pas à réduire la taille des agglomérats. A l'inverse, une réduction de la vitesse d'agitation n'entraîne pas la formation d'entités plus grandes par agrégation. Le phénomène est illustré en Figure 27. Schlomach et Kind ont quant à eux observé une diminution progressive de la taille moyenne des agglomérats en suspension en aval du point de gel, qu'ils ont attribué à un phénomène de restructuration. Anne-Archard et al ont montré que la nature de l'écoulement imposé dans le réacteur jouait également sur la structure des agglomérats de silice [Anne-Archard et al., 2013].

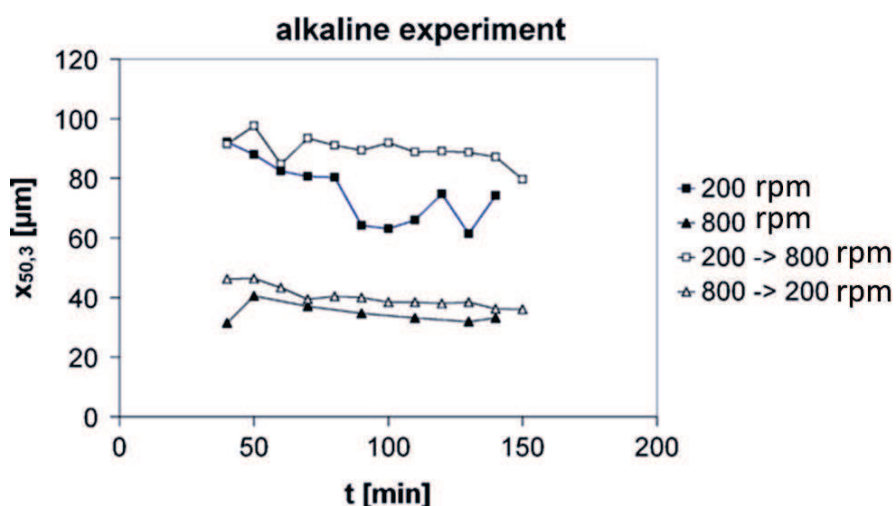


Figure 27 : Invariance de la taille des agglomérats vis-à-vis de la vitesse d'agitation après le passage du point de gel [Quarch et al., 2010b]

En incorporant un dispositif de broyage à billes au sein de leur réacteur de précipitation, Schilde et al sont parvenus à obtenir des agglomérats de l'ordre du micromètre en aval du point de gel. La caractérisation par nano-indentation des produits finaux a mis en évidence des différences structurales induites par le dispositif : les échantillons formés lors de la synthèse avec broyage se distinguent par des énergies de déformation plastique bien plus importantes que les échantillons standards. Cette particularité devrait leur conférer une meilleure redispersibilité selon les auteurs [Schilde et al., 2013].

1.6. Conclusions du chapitre 1

L'objectif général de la thèse est de comprendre les mécanismes d'agrégation intervenant au cours de la précipitation de silice en conditions basiques selon un procédé semi-continu. Un des buts est de proposer un modèle prédictif de la formation de l'agrégat ultime, qui est l'entité conditionnant l'efficacité de la silice en tant que charge de renfort pneumatique.

La silice est formée par mélange d'un acide avec du silicate de sodium. L'analyse de la littérature suggère que la nucléation est extrêmement rapide et n'intervient qu'en début de synthèse si les débits de réactifs n'excèdent pas une certaine valeur. Les quantités dissoutes étant faibles, la croissance des particules consomme alors l'intégralité de la matière injectée. L'agrégation ne se déclenche qu'au bout d'un certain temps, quand les forces de répulsion électrostatiques sont suffisamment atténuées par la force ionique du milieu.

Le comportement de la silice vis-à-vis de l'agrégation échappe à la théorie DLVO et est expliqué par l'existence d'une force de répulsion supplémentaire qui ne s'exerce qu'à courte distance. La répulsion résulterait d'une gêne stérique générée par une couche à la surface de la silice. Les hypothèses les plus réalistes évoquent une couche de molécules d'eau fortement structurée ou une couche de silice oligomérique. La complexité de la surface de la silice et de son comportement en solution aqueuse empêche toujours à ce jour l'affirmation d'une théorie par rapport à une autre. Néanmoins, la couche oligomérique semble d'avantage concerner les silices de précipitation et les milieux basiques. La littérature met également en avant l'existence d'effets spécifiques liés au type de l'ion en solution, dont la nature n'est pas très bien définie.

Les noyaux d'agrégation proposés dans la littérature sont peu nombreux mais comportent des éléments variés : nombre de particules de l'agrégat, concentration en groupes de surface, influence de la force ionique, ... Les différentes approches pourront être combinées pour développer un noyau spécifique pour la silice en cours de précipitation.

Enfin, l'agrégation de la silice aboutit à la formation d'un gel. La fragilité du gel conduit à sa fragmentation par simple agitation mécanique. La taille des agglomérats formés est très dépendante de la puissance d'agitation spécifique maintenue dans le réacteur dans les minutes suivant le passage du point de gel.

La construction du modèle d'agrégation s'appuiera en grande partie sur les éléments fournis par la littérature et les résultats expérimentaux obtenus au cours de la thèse.

Chapitre 2. Matériel et méthodes

Ce chapitre détaille l'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés au cours de ce travail. Dans un premier temps, les protocoles de préparation des échantillons sont expliqués. La réalisation d'un certain nombre de synthèses était nécessaire pour comprendre de façon au moins qualitative les phénomènes d'agrégation intervenant dans le procédé industriel. Sont ensuite énumérées les techniques analytiques disponibles à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne susceptibles de fournir des informations d'intérêt sur les produits obtenus. Elles sont réparties en deux catégories selon qu'elles s'appliquent à une suspension n'ayant jamais subi d'étape de séchage (« voie humide ») ou à une poudre (« voie sèche »). Les principes physiques des mesures sont rappelés rapidement. L'apport de chacune à la compréhension de notre système est ensuite évalué. Seules les techniques les plus pertinentes ont été exploitées au cours de la thèse. Enfin, le chapitre se conclut sur l'utilisation du logiciel Phreeqc pour la détermination des profils de sursaturations.

2.1. Protocoles de synthèses

2.1.1. Réactifs employés

Le silicate de sodium ayant servi à l'ensemble des synthèses a été fourni par Solvay. Il présente un rapport molaire R_m de 3,55 pour une concentration en silice de 233 g/L. La concentration du silicate est ajustée aux besoins de la synthèse par dilution avec de l'eau ultra pure Milli-Q. Cette opération est systématiquement réalisée la veille des expériences, conformément aux recommandations de Schaer [Schaer, 1997]. La densité d des solutions obtenues peut être calculée à l'aide de la relation (2-I).

$$C_{SiO_2} (g / L) = \frac{(d - 1) * 1000 * R_m}{1,35 + 0,596 * R_m} \quad (2-I)$$

L'acide sulfurique de titre massique 72% a été acheté chez Chimie Plus. Il est également dilué à l'eau ultra pure selon les besoins.

2.1.2. Montage expérimental

Les synthèses sont effectuées au sein d'un réacteur en verre à double enveloppe d'une capacité de trois litres. L'homogénéité du milieu réactionnel est assurée par un mobile d'agitation en PTFE à quatre pales inclinées ainsi que par quatre contre-pales en acier inoxydable accolées aux parois. Les deux réactifs sont introduits dans le milieu à l'aide de deux pompes péristaltiques Masterflex à débit réglable. Les masses injectées sont suivies en temps réel à l'aide de deux balances Mettler. L'ensemble du montage est représenté en Figure 28. Un schéma coté du réacteur et de son couvercle est donné en Figure 29.



Figure 28 : Photographie du montage de synthèse

L'acide est injecté au cœur du milieu réactionnel, au niveau du mobile d'agitation afin d'assurer un bon contrôle du pH. Le silicate est quant à lui projeté en pluie au-dessus de la surface de liquide pour éviter tout phénomène de bouchage. Les extrémités des tuyaux sont placées de façon diamétralement opposées par rapport au mobile d'agitation afin que le silicate introduit ne rencontre pas de sursaturation locale trop importante.

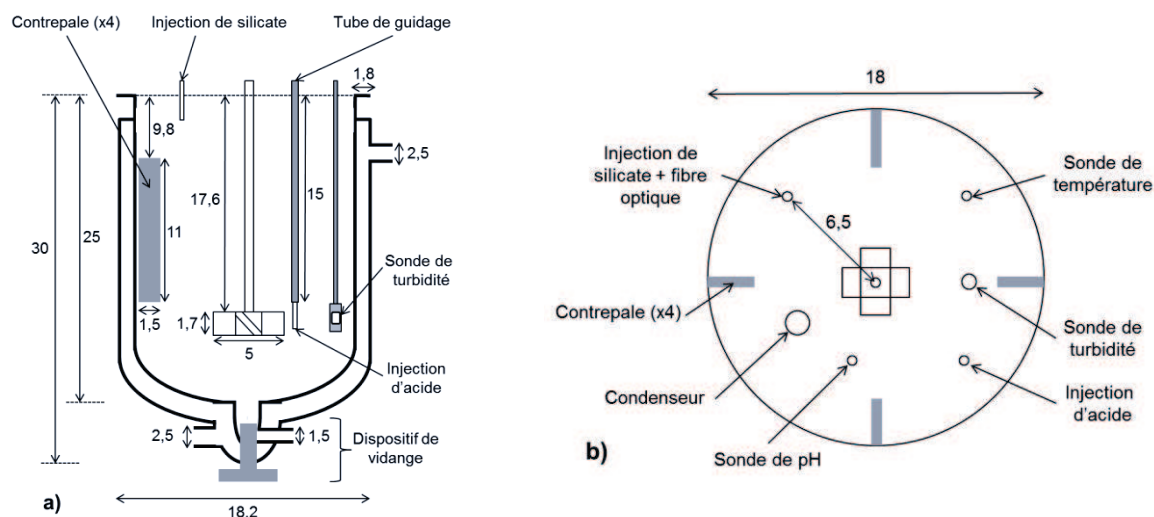


Figure 29 : Schéma coté en cm de a) l'ensemble du réacteur et b) de son couvercle

En complément de l'électrode pH et de la sonde de température Pt100, le réacteur est équipé d'une sonde de turbidité fabriquée au centre SPIN dont la description figure dans la partie 2.2.1.1. Il est également muni d'un système de vidange par le bas facilitant à la fois les prélèvements et les opérations de nettoyage. Le silicate de sodium présentant une grande affinité pour le verre, il est nécessaire d'effectuer un traitement avec de la soude à 1 M à 50°C pendant une heure à chaque fin de synthèse.

2.1.3. Synthèse standard : addition simultanée à pH constant

Le mode opératoire de synthèse est basé sur le brevet européen EP 0 670 813 B1 [Chevallier and Prat, 2002] et comporte trois grandes étapes. Les débits d'injection ont été volontairement réduits par rapport aux recommandations afin de ralentir la cinétique du processus de précipitation et d'en faciliter l'observation. La température du milieu réactionnel est maintenue à 85°C pendant la totalité de la synthèse.

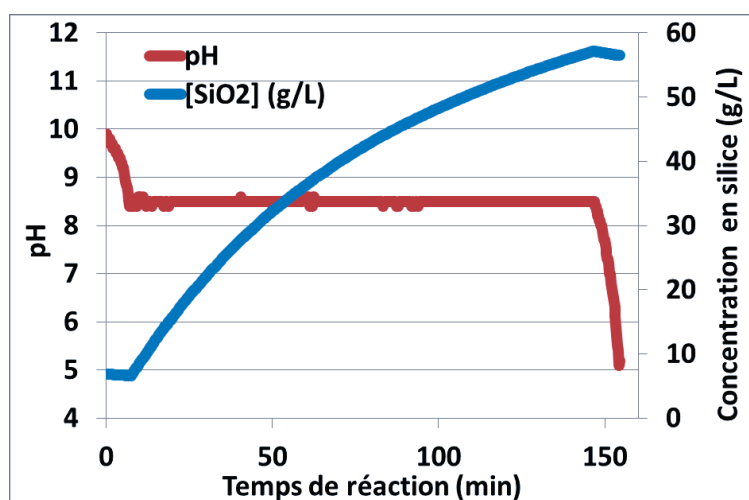


Figure 30 : Profil de pH et de concentration en silice d'une synthèse standard

La première étape dite de *neutralisation* consiste à abaisser le pH du pied de cuve (1,2 litres de solution de silicate de sodium à 6,84 g SiO₂/L) par addition d'acide sulfurique (8% en masse). Le pH atteint au bout de cette étape est celui qui sera maintenu tout au long de l'addition simultanée. La vitesse d'injection d'acide est maintenue constante d'une synthèse à l'autre : la durée de cette étape varie donc en fonction de la concentration initiale du silicate et de la valeur du pH finale mais n'excède jamais une dizaine de minutes.

La seconde étape dite d'*addition simultanée* consiste à injecter une quantité donnée de silicate de sodium (180 g SiO₂/L) à débit constant. Le débit d'acide sulfurique est quant à lui ajusté afin de maintenir le pH à la valeur de consigne. Le taux de consolidation Q est défini comme le ratio de la quantité de silice totale ajoutée lors de cette étape sur la quantité de silice présente à l'issue de la neutralisation. Lors de la thèse, la durée d'addition simultanée a été fixée à 140 minutes et le débit d'injection de silicate à 7,57 g/min, pour un Q final de 20.

L'étape finale dite d'*acidification* consiste à ramener le pH de la suspension à 5,2 par addition d'acide sulfurique. Le débit d'injection est le même que celui utilisé lors de l'addition simultanée. Une fois la valeur cible atteinte, le produit est mûri pendant 5 minutes avant d'être vidangé. Le profil de pH de l'ensemble de la synthèse est représenté en Figure 30.

La suspension, qui contient à ce stade de la synthèse de grands agglomérats, est ensuite filtrée à l'aide d'un filtre Büchner équipé d'un filtre papier avec un seuil de coupure de 3 µm. Le gâteau ainsi obtenu est rincé quatre fois avec de l'eau déminéralisée avant d'être séché. Environ 40 grammes sont séchés à la balance halogène (séchage « flash ») : la température de l'échantillon est portée et maintenue à 160°C jusqu'à que la perte de masse relevée soit inférieure au milligramme sur un intervalle de 120 secondes. La quantité de poudre ainsi collectée est suffisante pour les différentes analyses. Le reste du gâteau est placé à l'étuve à 100°C pour la nuit.

Dans certaines circonstances, typiquement dans le cas où l'on cherche à récolter le produit avant la fin de l'addition simultanée, la filtration peut s'avérer impossible. L'échantillon, qui n'a alors pas subi l'étape d'acidification, est récupéré par centrifugation. Il est soumis à quatre cycles de 30 minutes à 5000 tours par minute. Entre chaque cycle, le surnageant liquide est récupéré et remplacé par de l'eau ultra pure et le résidu solide est redispersé dans ce nouveau milieu. Le solide récupéré est enfin séché de la même manière qu'un produit issu de filtration (séchage « flash »). La silice obtenue étant amorphe, un mauvais lavage du produit peut être mis en évidence par la présence en diffraction des rayons X de raies liées à des phases à base de sulfate de sodium, comme illustré en Figure 31.

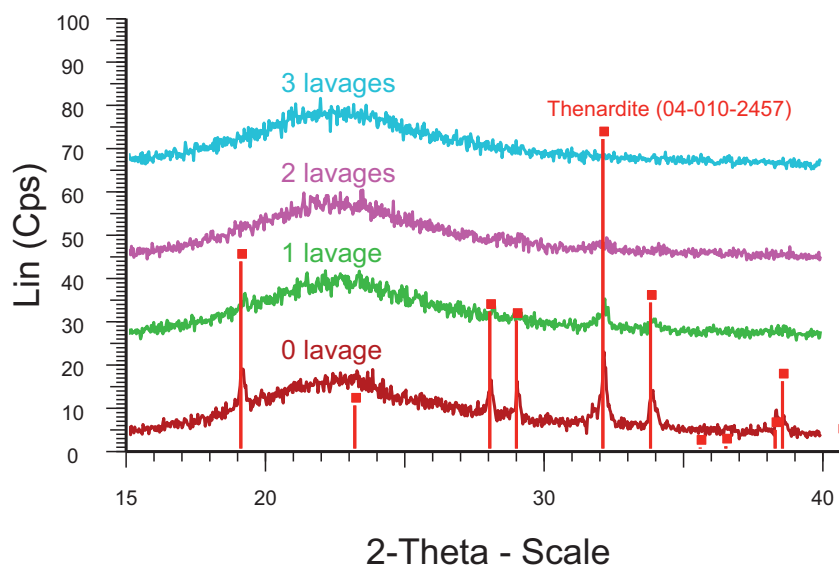


Figure 31 : Mise en évidence par diffraction des rayons X de la présence résiduelle de sels dans l'échantillon (paramètres acquisition : pas de 0.03°, temps par pas de 10 s)

L'ensemble des synthèses réalisées selon ce mode opératoire est rapporté dans le Tableau 1. Chaque échantillon est nommé en fonction du paramètre particulier indiqué en gras dans la ligne correspondante. Les paramètres étudiés incluent le pH de synthèse, la température du milieu ainsi que les concentrations initiales en silice et en ions. En ce qui concerne les échantillons pour lesquels deux valeurs de pH sont indiquées, le débit d'acide est modifié au bout d'un certain temps pour atteindre la seconde valeur cible (transition effectuée en moins de deux minutes). La suite de l'addition simultanée est effectuée en maintenant le pH à cette valeur.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

Tableau 1 : Récapitulatif des synthèses réalisées selon le protocole standard

Référence de l'échantillon	pH de synthèse	[SiO ₂] dans le pied de cuve (g/L)	Température (°C)	[Na ⁺] dans le pied de cuve (M)
Std-pH 8,5	8,5	6,84	85	0,064
Std-pH 7,5	7,5	6,84	85	0,064
Std-pH 9,5	9,5	6,84	85	0,064
Std-pH 8,5 60°C	8,5	6,84	60	0,064
Std-pH 8,5 Na ⁺	8,5	6,84	85	0,200
Std-pH 8,5 0 g/L	8,5	0	85	10 ⁻⁴
Std-pH 8,5 1,71 g/L	8,5	1,71	85	0,016
Std-pH 8,5 3,42 g/L	8,5	3,42	85	0,032
Std-pH 8,5 13,68 g/L	8,5	13,68	85	0,128
Std-pH 8,5-7,5	8,5 (30 min)	6,84	85	0,064
	7,5 (110 min)			
Std-pH 8,5-9,5	8,5 (30 min)	6,84	85	0,064
	9,5 (110 min)			
Std-pH 7,5-8,5	7,5 (15 min)	6,84	85	0,064
	8,5 (125 min)			

2.1.4. Modes de synthèses alternatifs

2.1.4.1. Addition simultanée interrompue

La précipitation de silice par addition simultanée induit plusieurs difficultés. Croissance et agrégation des particules se déroulent en parallèle. Fraction volumique de silice et teneur en ions sont corrélées, ces deux grandeurs augmentant par le biais de l'ajout de silicate de sodium. Afin de pouvoir étudier uniquement l'agrégation en s'affranchissant des phénomènes de croissance, l'addition simultanée est interrompue après un temps donné. Le système est ensuite maintenu à température sous agitation. L'agrégation se poursuit à fraction volumique et force ionique constantes jusqu'au passage du point de gel. Le produit final est récupéré par centrifugation comme décrit dans la partie 2.1.3.

La valeur de la force ionique est fixée par l'instant auquel l'addition simultanée est interrompue. Elle peut néanmoins être changée par ajout d'une solution de sulfate de sodium Na₂SO₄ ou d'eau ultra pure. La valeur finale de force ionique est atteinte en moins de 5 minutes et la variation de volume liée à l'opération est négligeable devant le volume du milieu réactionnel. L'agrégation se poursuit alors jusqu'au point de gel.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

Tableau 2 : Récapitulatif des synthèses réalisées selon le protocole « Addition simultanée interrompue »

Référence de l'échantillon	pH de synthèse	Temps d'arrêt		Φ_{SiO_2}
		de l'addition simultanée (min)	Force ionique finale (M)	
Stop-pH 8,5 0,32 M	8,5	30	0,32	$1,22 \cdot 10^{-2}$
Stop-pH 8,5 0,36 M	8,5	30	0,36	$1,09 \cdot 10^{-2}$
Stop-pH 8,5 0,42 M	8,5	30	0,42	$1,14 \cdot 10^{-2}$
Stop-pH 8,5 0,46 M	8,5	30	0,46	$1,16 \cdot 10^{-2}$
Stop-pH 7,5	7,5	13	0,23	$7,5 \cdot 10^{-3}$
Stop-pH 8,5 profil Na ⁺	8,5	30	Variable	Variable
Stop-pH 8,5 reprise AS	8,5	30	0,36 (120 min)	$1,22 \cdot 10^{-2}$ (120 min)

L'ensemble des synthèses réalisées selon ce mode opératoire est rapporté dans le Tableau 2. Les concentrations en silice et en sodium dans le pied de cuve ainsi que la température sont les mêmes que pour la synthèse Std-pH 8,5. Les deux dernières synthèses présentent des particularités : lors de la synthèse Stop-pH 8,5 profil Na⁺, après l'interruption de l'addition simultanée, une solution de Na₂SO₄ à 89 g/L est progressivement injectée dans le milieu réactionnel afin de reproduire le profil de concentration en sodium d'une synthèse standard, comme illustré sur la Figure 32. L'expérience est arrêtée après le passage du point de gel. Enfin, en ce qui concerne la synthèse Stop-pH 8,5 reprise AS, après 120 minutes d'agrégation à force ionique constante, l'addition simultanée est poursuivie pendant 110 minutes. La quantité totale de silice injectée est donc la même que lors d'une synthèse standard.

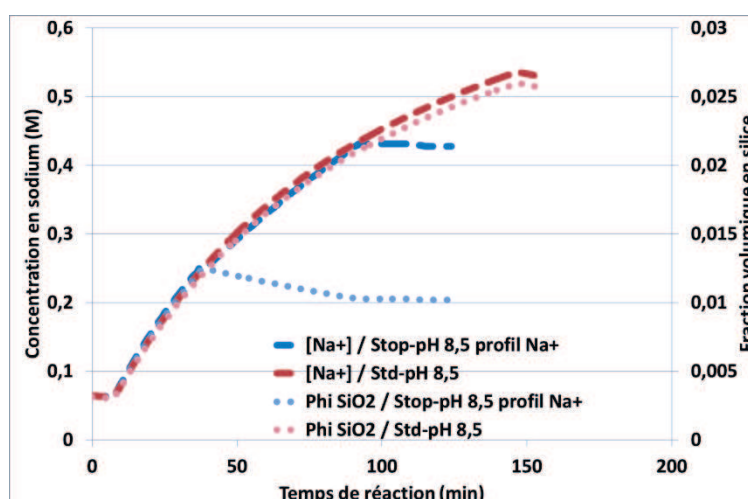


Figure 32 : Profils de concentration en sodium des synthèses Std-pH 8,5 et Stop-pH 8,5 profil Na⁺

2.1.4.2. Nucléation

Lors de ce type de synthèse, seule l'étape de neutralisation est effectuée. Une fois que le pH cible est atteint, une solution de Na_2SO_4 à 200 g/L est injectée très rapidement afin d'atteindre une force ionique de 1 M. Le but est de provoquer l'agrégation rapide des particules primaires et de faciliter ainsi leur récupération. Après quelques minutes, des particules macroscopiques sont observables à l'œil nu. Le produit est alors collecté par centrifugation comme décrit dans la partie 2.1.3. L'ensemble des synthèses réalisées selon ce mode opératoire est rapporté dans le Tableau 3. Dans le cas de la synthèse Nucl-silicate pur, l'ajout de la solution de Na_2SO_4 a été effectué dès que la solution a atteint la température de 85°C, sans addition d'acide.

Tableau 3 : Récapitulatif des synthèses réalisées selon le protocole « Nucléation »

Référence de l'échantillon	pH de synthèse	[SiO ₂] dans le pied de cuve (g/L)	Température (°C)
Nucl-pH 8,5	8,5	6,84	85
Nucl-pH 7,5	7,5	6,84	85
Nucl-pH 8,5 60°C	8,5	6,84	60
Nucl-pH 8,5 13,68 g/L	8,5	13,68	85
Nucl-silicate pur	9,5	6,84	85

2.2. Méthodes de caractérisations envisagées

Afin de comprendre la formation de l'agrégat et, à terme, de pouvoir contrôler sa morphologie, il est nécessaire de pouvoir caractériser l'édifice tout au long de sa construction. Un agrégat est défini par sa taille, le nombre de particules primaires qui le constitue N_{pp} , la taille des particules primaire r_{pp} , sa porosité et sa surface spécifique. L'arrangement spatial des particules primaires au sein de l'agrégat, qui détermine en partie la porosité de l'édifice, est souvent caractérisé par le biais d'une dimension fractale D_f (voir Chapitre 4). Les techniques analytiques disponibles à l'Ecole des Mines susceptibles de déterminer ces différentes grandeurs sont listées dans la colonne « in situ » du Tableau 4. De nombreuses caractérisations sont également effectuées sur le produit final séché afin de faire le lien entre les propriétés de l'agrégat présent dans la poudre et celles de l'agrégat en construction. Les techniques potentiellement utilisables sont listées dans la colonne « produit final ».

Tableau 4 : Techniques analytiques disponibles au centre SPIN susceptibles de caractériser l'agrégat en cours de formation (colonne « in situ ») et final (colonne « produit final ») (* la mesure de sédimentation centrifuge est effectuée au Centre Recherche et Innovation d'Aubervilliers de Solvay)

Paramètre	Mesure « in situ »	Mesure « produit final »
Taille d'agrégat	DLS, turbidimétrie	Microscopie électronique, SAXS, sédimentation centrifuge*
Taille de particule primaire r_{pp}	SAXS, turbidimétrie	Microscopie électronique, SAXS
Nombre de particules primaires N_{pp}	Turbidimétrie	X
Porosité d'agrégat	X	Porosimétrie mercure
Dimension fractale D_f	SAXS, turbidimétrie	SAXS
Surface spécifique	X	Porosimétrie azote

Les mesures de potentiel ζ ne permettant pas de caractériser la morphologie de l'agrégat, elles n'ont pas été reportées dans le Tableau 4. Des analyses ont néanmoins été effectuées dans le cadre de la compréhension de la cinétique d'agrégation. Elles permettent en effet d'obtenir un ordre d'idée des répulsions électrostatiques s'exerçant entre les particules de la suspension.

2.2.1. Caractérisations en voie humide

2.2.1.1. Turbidimétrie en ligne

L'élément central du dispositif de turbidimétrie en ligne est la sonde de turbidité qui a été fabriquée à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. La sonde actuelle, dont la photographie est présentée en Figure 34, reste très proche de la description qu'en donnent Tontrup et Cugnet dans leurs thèses respectives [Cugnet, 2003; Tontrup, 1999] : la sonde est constituée d'un cylindre d'acier inoxydable dans lequel viennent se fixer deux fibres optiques (cœur silice de 600 μm de diamètre, référence T58-457 de chez Edmund Optics). L'extrémité de chaque fibre est située au point focal d'une lentille plan-convexe en verre de silice de 5 mm de diamètre (référence LPX-5.0-5.2-C de chez Melles-Griot). Le parallélisme du faisceau lumineux traversant la cavité de la sonde, à travers laquelle les particules de la suspension sont libres de circuler, est ainsi assuré. L'ensemble du dispositif est schématisé en Figure 33.

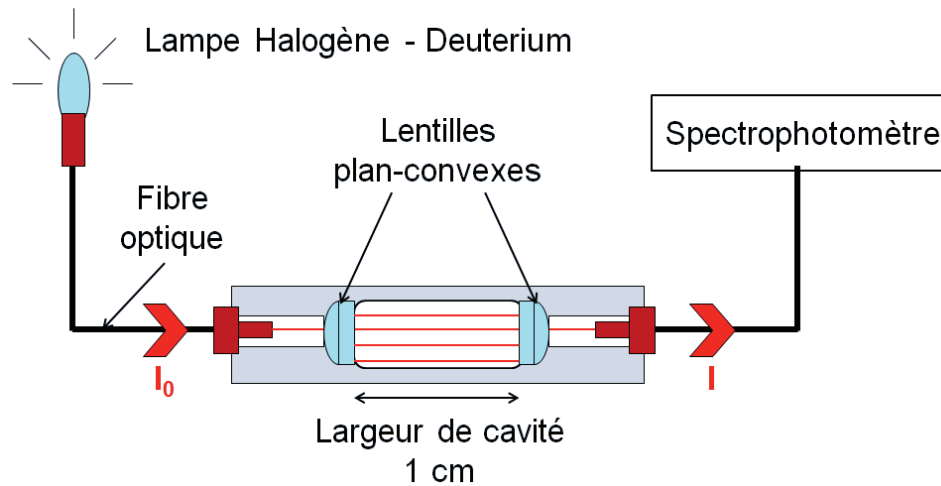


Figure 33 : Schéma de principe du dispositif de turbidimétrie en ligne

La source lumineuse est une lampe spectrale deuterium-halogène (référence L7893 de chez Hamamatsu). Un spectrophotomètre Red Tide USB650 de chez Ocean Optics recueille le signal en sortie de sonde. Son intervalle de longueurs d'onde de détection s'étend de 200 à 1100 nm, avec une résolution de deux nanomètres. On obtient donc, contrairement à de nombreux dispositifs commerciaux, une turbidité résolue en longueur d'onde. Il est possible d'extraire des paramètres morphologiques à partir des spectres ainsi acquis. Cette interprétation fait l'objet du Chapitre 4. Les capteurs CCD constituant le dispositif de détection du spectrophotomètre sont chacun caractérisés par un courant de fuite qui provoque un bruit en λ sur les spectres obtenus lorsque la turbidité est faible. Le phénomène est illustré en Figure 35.



Figure 34 : Photographie de la sonde de turbidité, telle qu'installée dans le réacteur

La turbidité est obtenue expérimentalement selon le principe d'absorbance de Beer-Lambert. L'intensité du signal lumineux incident I_0 est acquise en début de synthèse lorsqu'aucune particule solide n'est présente en suspension. Une fois la synthèse débutée, les particules diffusent la lumière incidente, ce qui diminue l'intensité du signal transmis en sortie de sonde I . La turbidité se déduit du rapport entre ces deux intensités comme l'indique le second terme de la relation (2-II). La longueur du chemin optique L_{opt} est égale à la largeur de la cavité de la sonde, soit 1 cm. La grandeur ainsi obtenue s'exprime donc en cm^{-1} .

$$\tau(\lambda) = \frac{1}{L_{opt}} \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \sum_i (C_{sca,i}(\lambda) * N_i) \quad (2-II)$$

La contribution d'une classe d'agrégats donnée à la turbidité s'écrit comme le produit de la section efficace de diffusion $C_{sca,i}$ de l'agrégat par sa concentration N_i . La turbidité totale s'obtient en sommant les contributions de tous les agrégats présents dans la suspension. La section efficace de diffusion $C_{sca,i}$ est une grandeur complexe qui dépend d'un nombre important de paramètres. Son expression est explicitée dans le Chapitre 4. Elle est une fonction croissante de la taille de particule primaire et du nombre de particules par agrégat : à mesure que se déroule l'aggrégation et la croissance, la turbidité augmente.

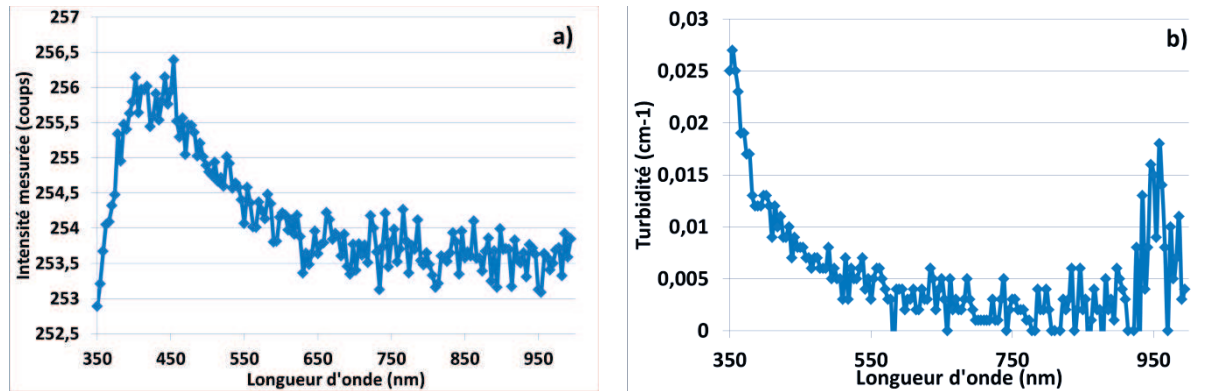


Figure 35 : a) Spectre recueilli en absence de lumière (courant de fuite des capteurs CCD) et b) répercussion du bruit sur un spectre de turbidité. L'amplitude des oscillations est inférieure à $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

Enfin, le dispositif s'usant avec le temps (endommagement des lentilles, torsion des fibres optiques, ...) son bon fonctionnement est contrôlé régulièrement à l'aide d'une suspension à 100 mg/L de silice monodisperse $0,5 \mu\text{m}$ de chez Geltech.

2.2.1.2. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

L'évolution des populations de particules de la suspension est également suivie par DLS, à l'aide d'un Zetasizer Nano ZS de chez Malvern. Cette technique de diffusion est réservée aux particules de taille inférieure au micromètre et ne peut donc être utilisée qu'en amont du point de gel. Le principe de la mesure consiste en l'analyse de la lumière reçue par le détecteur et plus particulièrement, des fluctuations d'intensité induites par le mouvement brownien auquel sont soumis les objets caractérisés. A partir des fluctuations, il est possible d'extraire un coefficient de diffusion. Un rayon *hydrodynamique* en est enfin déduit à partir de la loi de Stokes-Einstein (relation (2-III)).

$$D_{\text{diffusion}} = \frac{k_B T}{6\pi\mu R_{\text{hyd}}} \quad (2\text{-III})$$

Le « z-average » est le résultat le plus direct issu d'une analyse de DLS et celui que nous utilisons pour nos calculs et comparaisons. Il s'agit d'une taille moyenne issue d'une distribution en intensité lumineuse (qui, contrairement aux distributions en nombre et volume, ne subit pas de transformation intermédiaire) dont la valeur est fiable tant que l'indice de polydispersité renvoyé par le logiciel ne dépasse pas 0,5. Bien que nos échantillons soient loin d'être monodisperses (on caractérise une population d'agrégats), cette valeur n'est jamais atteinte en pratique.

Une autre grandeur d'intérêt pour notre étude est le « derived count rate », qui correspond au nombre de photons reçus par le détecteur lors de l'analyse. Il est fonction à la fois de la taille et de la concentration des particules caractérisées. Cette dépendance a pu être illustrée avec des suspensions de silice commerciales Klebosol 30R25 et 30R50, qui présentent des diamètres hydrodynamiques respectifs de 35 et 90 nm. Les résultats sont donnés en Figure 36. Selon le constructeur, le résultat d'une analyse DLS ne peut être fiable pour des count rates inférieurs à 10 kcps pour une suspension aqueuse. En pratique, pour les échantillons utilisés, les valeurs renvoyées ne sont pas exploitables pour des valeurs inférieures à 1000 kcps. De même, bien que le constructeur indique un seuil de détection à 0,3 nm, il a été impossible expérimentalement d'obtenir des valeurs fiables de rayons inférieures à 5 nm. Ce décalage est lié au fait que la silice, dont l'indice de réfraction est proche de celui de l'eau, est un matériau qui diffuse peu par rapport à d'autres oxydes, comme le dioxyde de titane.

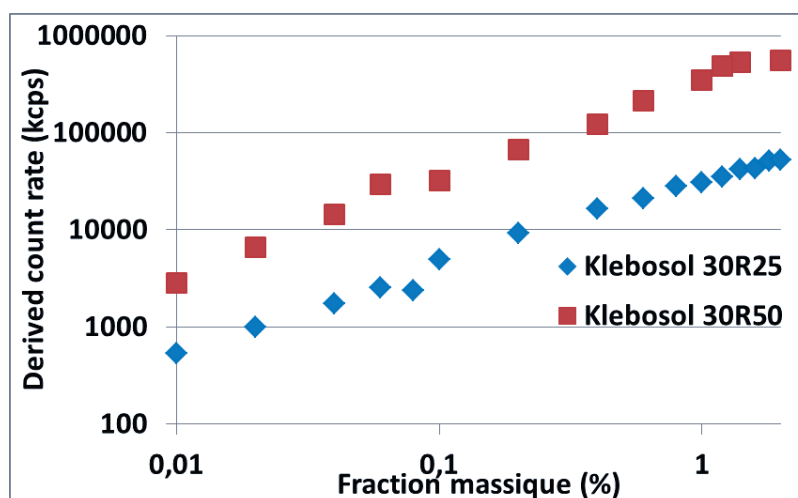


Figure 36 : Influence de la taille et de la concentration des particules sur le derived count rate

Contrairement à la turbidité, l'analyse DLS nécessite un échantillonnage. Des prélèvements sont donc réalisés à différents instants de la synthèse. Afin d'empêcher l'échantillon d'évoluer avant l'analyse, les 5 mL prélevés sont immédiatement injectés dans 20 mL d'acide sulfurique dilué. Le retour à température ambiante, l'abaissement de la concentration et l'ajustement du pH à 2 sont autant de facteurs ralentissant l'aggrégation de la suspension jusqu'au moment de l'analyse. Ce traitement introduit, bien entendu, un certain biais dans les résultats obtenus mais moindre que si l'échantillon était libre d'évoluer à chaud et à un pH plus basique.

2.2.1.3. Diffusion statique de la lumière

Les analyses de taille par diffraction laser sont effectuées à l'aide d'un Mastersizer 2000 de chez Malvern. La gamme de tailles caractérisées par l'appareil est comprise entre 0,02 et 2000 μm . Le fondement de l'analyse repose sur les théories de Mie et de Fraunhofer. Elle est plus adaptée aux particules micrométriques et donc à la caractérisation des instants en aval du point de gel. Cependant, les résultats obtenus expérimentalement ne sont guère exploitables avec des distributions très larges et qui se différencient peu les unes des autres avec le temps, comme montré sur la Figure 37 a). Ces courbes sont similaires à celles rapportées par Quarch et al [Quarch et al., 2010b]. La seule évolution notable se situe au niveau de l'importance relative des deux populations observées : le signal lié aux grandes particules gagne progressivement en intensité et se décale vers la droite tandis que le signal lié aux petites particules subit une évolution opposée.

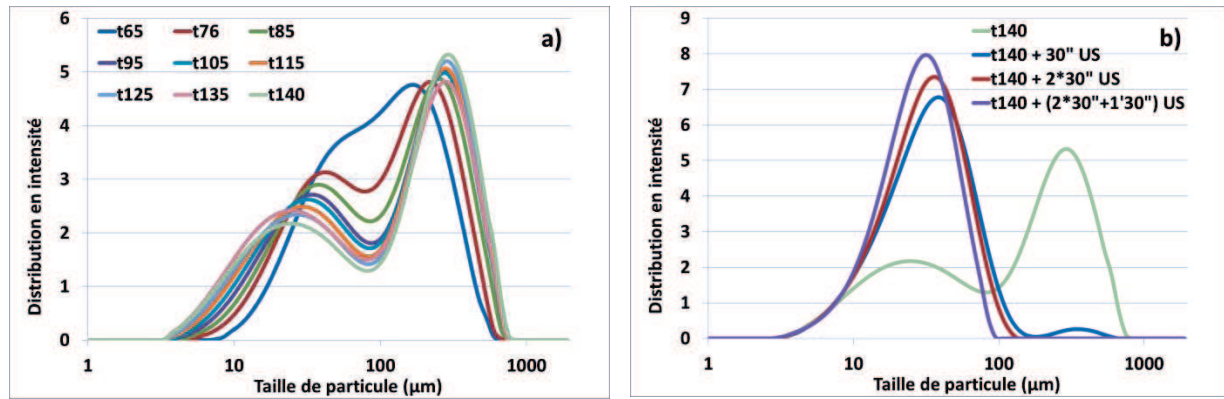


Figure 37 : a) Distributions granulométriques obtenues à différents temps de synthèse après le point de gel
b) Evolutions de la distribution granulométrique induites par l'utilisation d'ultrasons

Cependant, comme le montre la Figure 37 b), la population centrée sur les plus hautes tailles peut être détruite par l'utilisation du dispositif à ultrasons intégré au granulomètre. Malgré la faible puissance employée (40 W, 40 kHz), une exposition d'une minute est suffisante pour faire complètement disparaître le signal lié à cette population. Ces gros amas étant constitués d'agglomérats d'agrégats, leur étude ne fournit pas d'information utile dans le cadre de la thèse.

2.2.1.4. Potentiel Zeta

Les surfaces des particules colloïdales d'oxyde deviennent naturellement chargées lors de leur immersion dans l'eau. De ces charges résultent la formation de doubles couches électriques qui conditionnent les interactions interparticulaires. Il est à l'heure actuelle malheureusement impossible de mesurer directement le potentiel à la surface d'une particule nanométrique. La valeur la plus approchée que l'on puisse obtenir est le potentiel ζ , situé au niveau du plan externe de Helmholtz et plus faible (en valeur absolue) que le potentiel de surface (Figure 38).

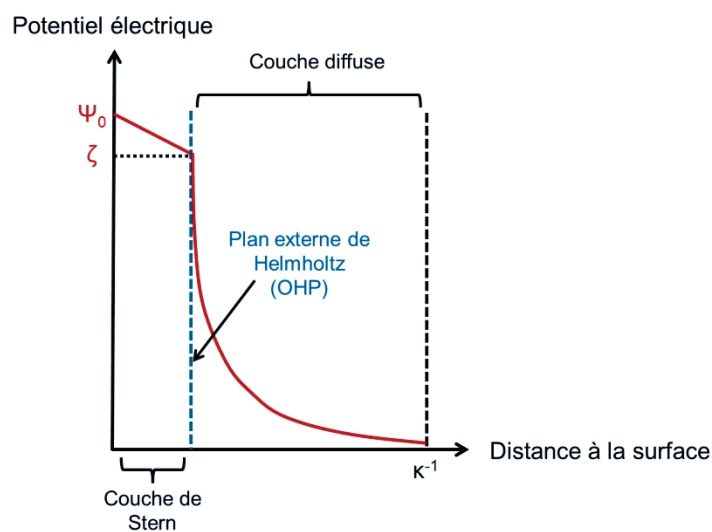


Figure 38 : Schéma simplifié du modèle à deux couches pour l'interface oxyde-solution [Jolivet, 1994]
(en réalité, le plan externe de Helmholtz ne coïncide pas exactement avec l'extrémité de la couche de Stern)

Sa mesure est réalisée à l'aide du Zetasizer Nano ZS de chez Malvern couplé à un titrateur MPT2, qui permet d'ajuster de façon automatisée le pH de la suspension à caractériser. Le potentiel est estimé par électrophorèse capillaire, un champ électrique appliqué entre les deux électrodes situées sur la cuve de mesure provoquant la migration des particules chargées. La mobilité électrophorétique U_m déterminée permet d'aboutir au potentiel zeta, par le biais de l'équation de Henry (relation (2-IV)).

$$U_m = \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0 \zeta}{\mu} \quad (2-IV)$$

Expression valable dans le cadre de l'approximation de Smoluchowski

La valeur du potentiel est très fortement influencée par la valeur de la force ionique. En effet, la longueur de Debye-Hückel κ^{-1} qui caractérise l'épaisseur de la double couche électrique, diminue avec la force ionique I , comme l'illustre la relation (2-V). Le potentiel mesuré en est d'autant plus faible. Lorsque l'on s'intéresse à la variation du potentiel avec le pH de la suspension, il convient donc que la force ionique soit suffisamment importante pour ne pas varier significativement lors de l'ajout de la solution titrante. Elle ne doit cependant pas être trop élevée pour ne pas induire l'agrégation des particules caractérisées ou rendre la solution conductrice, ce qui risquerait de provoquer un court-circuit de l'appareil.

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m k_B T}{2q^2 I}} \quad (2-V)$$

Il a donc été choisi de travailler avec des suspensions à 2 g/L en solide et une concentration en NaCl de 10^{-2} M. Le pH est abaissé aux environs de 9 par ajout d'une faible quantité de soude NaOH à 10^{-2} M. La solution titrante utilisée est de l'acide chlorhydrique HCl à 0,1 M, pour un pH en fin d'expérience égal à 2.

2.2.2. Caractérisations en voie sèche

2.2.2.1. Porosimétrie azote

La porosimétrie azote est utilisée pour obtenir des informations morphologiques sur les poudres de silice précipitées. L'ensemble des analyses est effectué grâce à l'ASAP 2020 de chez Micromeritics, les échantillons ayant auparavant été dégazés à 160°C pendant une nuit.

La théorie BET (du nom de ses inventeurs Brunauer, Emmett et Teller) permet de déterminer la surface spécifique du produit. Dans le domaine des pressions relatives (P/P_0) comprises entre 0,05 et 0,35, la relation (2-VI) est vérifiée. L'extraction de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $(1/V) \cdot (x/1-x) = f(x)$ avec $x = P/P_0$ permet de déterminer les paramètres C et n_m^a et de calculer la surface BET S_{BET} à l'aide de la relation (2-VII). Une indication sur le rayon de particule primaire, que l'on suppose sphérique, peut être obtenue via la relation (2-VIII).

$$\frac{1}{V} \frac{P}{P_0 - P} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[\frac{C-1}{n_m^a C} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2-VI)$$

$$S_{BET} (m^2 / g) = N_A * \sigma_{m,N_2} * \left(\frac{n_m^a}{m} \right) = 0,097 \left(\frac{n_m^a}{m} (\mu mol / g) \right) \quad (2-VII)$$

où σ_{m,N_2} est l'aire occupée par une molécule de diazote

$$r_{pp} = \frac{3}{\rho_{SiO_2} * S_{BET}} \quad (2-VIII)$$

Des informations liées aux agrégats peuvent également être extraites de l'isotherme d'adsorption. Le domaine des pressions relatives supérieures à 0,4 concerne la mésoporosité (tailles de pores comprises entre 2 et 100 nm) de l'échantillon. Cette échelle de tailles est grande devant celle de la particule primaire. Le développement de cette porosité est par conséquent lié à la présence d'agrégats au sein de la poudre. L'existence de mésopores est mise en évidence expérimentalement par la présence d'une hystérésis entre les isothermes d'adsorption et de désorption, semblable à celle visible sur la Figure 39. La théorie BJH (du nom de ses inventeurs Barrett, Joyner et Halenda) permet de calculer la distribution de tailles de pores. D'ordinaire, les silices dites « précipitées » ne présentent pas de véritable mésoporosité tandis que les silices de type « gel » en présentent [Rouquerol et al., 1999].

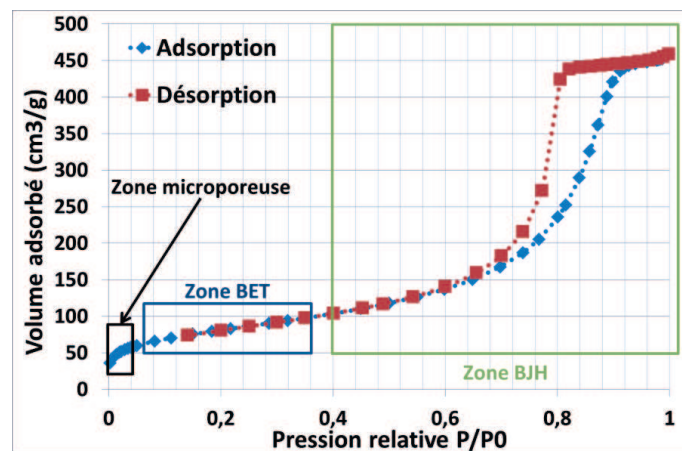


Figure 39 : Zones d'intérêt de l'isotherme d'adsorption d'azote

Enfin, les très faibles valeurs de pression relative (typiquement inférieures à 0,05) sont associées au domaine de la microporosité (tailles de pores inférieures à 2 nm). Les silices de précipitation, au contraire des silices pyrogéniques, sont connues pour présenter de la microporosité. Le développement de cette microstructure particulière serait lié à la capture de molécules d'eau au cours de l'aggrégation et à une surface interne plus hydroxylée [Rouquerol et al., 1999]. La présence de ces pores augmente la valeur de la surface spécifique mesurée par la méthode BET. L'utilisation de la méthode « t » de De Boer permet d'évaluer la surface spécifique externe de l'échantillon et de s'affranchir de la contribution des micropores. La pression relative (P/P_0) est convertie en épaisseur de couche adsorbée (« t » pour thickness) grâce à l'équation d'Harkins-Jura (relation (2-IX)) et l'isotherme retracée en fonction de ce paramètre.

$$t_{HJ}(\text{nm}) = \left(\frac{0,1399}{0,034 - \log(P/P_0)} \right)^{0,5} \quad (2-IX)$$

$$S_{\text{ext}}(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2} * V_{\text{mol,gaz}}} * \text{pente} = 1,544 * \text{pente}(\text{cm}^3.\text{g}^{-1}.\text{nm}^{-1}) \quad (2-X)$$

Avec M_{N_2} masse molaire de l'azote (28,01 g/mol), ρ_{N_2} sa masse volumique (0,809 g.cm⁻³) et $V_{\text{mol,gaz}}$ le volume molaire de gaz (22,414 dm³/mol)

L'extraction de la pente du volume adsorbé en fonction de l'épaisseur de couche (pour des épaisseurs supérieures à 0,35 nm) permet d'accéder à la surface spécifique externe via une simple conversion (relation (2-X)). L'ordonnée à l'origine de la droite correspond au volume total de micropores. La Figure 40 présente un exemple de ce qui peut être obtenu en caractérisant un échantillon microporeux.

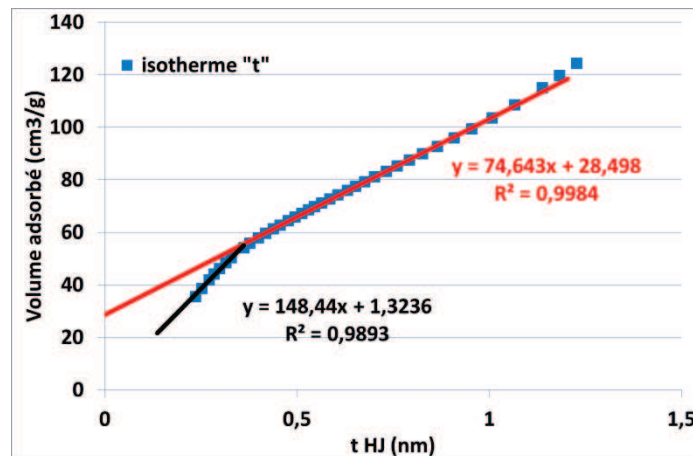


Figure 40 : Isotherme expérimentale obtenue avec une silice de précipitation transformée selon la méthode « t »

2.2.2.2. Porosimétrie mercure

La porosimétrie mercure permet de caractériser une très large gamme de pores, avec des tailles comprises entre 1000 μm et quelques nanomètres. Il existe donc un domaine de recouvrement avec les populations analysables par la méthode BJH, ce qui peut permettre de valider les résultats obtenus sur cette gamme à l'aide des deux techniques. Il convient de rester prudent dans la comparaison car, à même volume cumulé total, des différences dans les distributions peuvent apparaître, particulièrement quand les pores sont petits [Minihan et al., 2005]. L'ensemble des mesures est effectué avec l'analyseur Autopore IV de chez Micromeritics.

$$P_{\text{exercée}} * r_{\text{pore}} = -2\gamma_{\text{Hg}} \cos(\theta_{\text{contact,Hg}}) \quad (2\text{-XI})$$

Avec γ_{Hg} tension superficielle du mercure ($485.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$) et $\theta_{\text{contact,Hg}}$, angle de mouillage du mercure (140°)

Le principe de la mesure consiste à faire pénétrer une quantité croissante de mercure à l'intérieur du domaine poreux de l'échantillon, en augmentant progressivement la pression exercée sur le liquide. La taille du pore étant liée à la pression exercée par l'intermédiaire de la loi de Laplace (relation (2-XI)), il est alors possible de déterminer la quantité de chaque classe de pores. Sur la Figure 41, on observe deux populations bien distinctes : l'une supérieure au micromètre, qui concerne les agglomérats et est fortement influencée par la mise en forme de la poudre (séchage, broyage, ...) et la seconde, plus petite, qui concerne les agrégats. Taille de pore et taille d'agrégat étant étroitement liées, l'analyse de cette population nous permet donc d'obtenir des informations sur le niveau de structure qui nous intéresse. Enfin, lorsque l'on considère le volume poreux total, il est nécessaire d'éliminer la contribution des pores les plus gros.

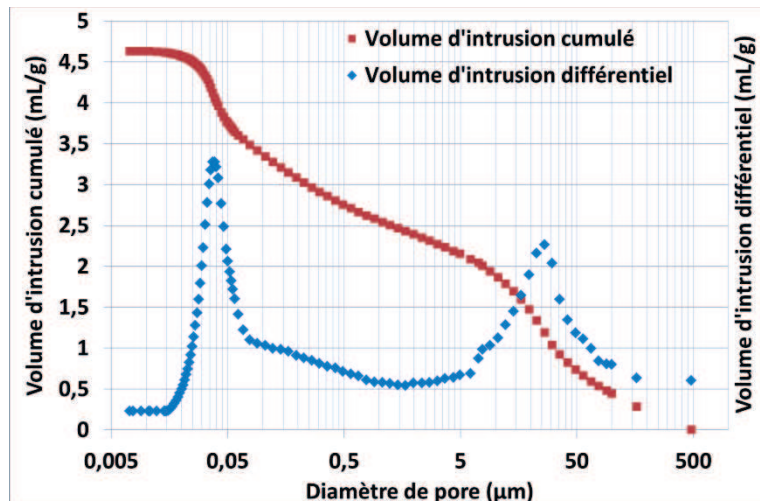


Figure 41 : Exemple de distribution de tailles de pores obtenue sur une silice précipitée

2.2.2.3. Analyse de taille par sédimentation centrifuge (BI-XDC)

Ce dispositif analytique, disponible au Centre Recherche et Innovation d'Aubervilliers de Solvay, permet d'effectuer des mesures de taille de particules, sur la gamme 10 nm-100 μm , par absorption de rayons X. L'appareil, un BI-XDC de chez Brookhaven, est équipé d'un disque rotatif qui permet de séparer les différentes tailles de particule par sédimentation centrifuge et autorise donc l'analyse de populations polydisperses. La donnée expérimentale brute est un profil d'intensité au cours du temps.

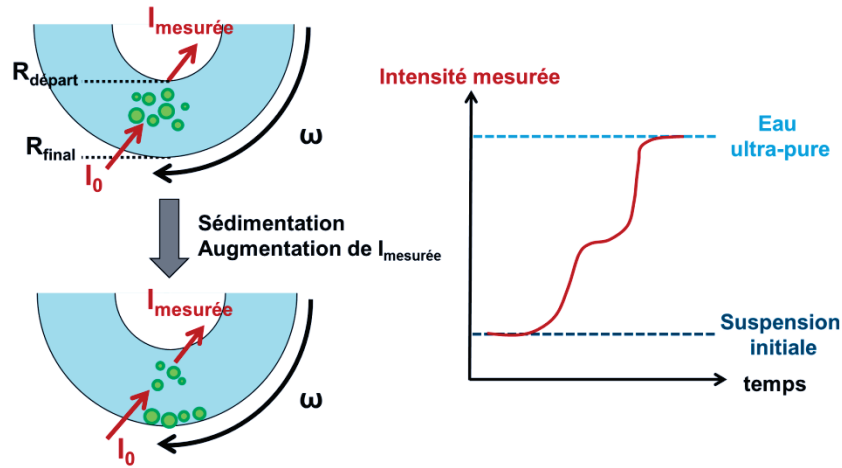


Figure 42 : Principe de fonctionnement du BI-XDC

Le principe de la mesure est illustré en Figure 42. Deux intensités de référence sont acquises avant le début de l'analyse : l'une en présence d'eau ultra-pure uniquement (intensité maximale) et la seconde avec la suspension dans son état initial (intensité minimale). Une fois la centrifugation commencée, l'intensité mesurée augmente au fur et à mesure que les particules sédimentent et quittent la zone du faisceau. Une loi de Stokes modifiée pour tenir compte de la force centrifuge (relation (2-XII)) permet d'associer temps caractéristique de sédimentation et diamètre de particule. L'usage de rayonnement X ne nécessite pas de calculs intermédiaires : l'atténuation est simplement proportionnelle à la concentration de particules, selon une loi de Beer-Lambert. La distribution de tailles est ainsi extraite du profil temporel d'intensité.

$$t_{\text{sédimentation}} = \frac{9\mu \ln\left(\frac{R_{\text{fin}}}{R_{\text{départ}}}\right)}{2\omega^2 r_{pp}^2 (\rho_{\text{SiO}_2} - \rho_{\text{eau}})} \quad (2\text{-XII})$$

Cette analyse est habituellement réalisée sur des poudres pour obtenir des informations sur les agrégats ultimes. Pour pouvoir observer ce niveau de structure, il est nécessaire de détruire les agglomérats. L'échantillon est donc préalablement mis en suspension dans de l'eau ultra-pure et soumis à 8 minutes d'ultrasons à 1500 W. L'ensemble est maintenu dans la glace pour éviter un échauffement trop important. Les résultats peuvent être validés par comparaison avec les informations issues de la porosimétrie mercure.

2.2.2.4. Microscopie électronique

La microscopie électronique pourrait s'avérer utile pour observer directement la morphologie des agrégats. Cependant, la petite taille des particules primaires associée à la faible densité électronique de la silice rendent les observations sur les équipements disponibles à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne très complexes.

En microscopie électronique à balayage, malgré l'utilisation d'un modèle récent et performant, le JSM-6500F de chez JEOL, la résolution reste insuffisante pour observer les plus petits niveaux de structure des échantillons. La silice étant peu conductrice, une métallisation est nécessaire et bien que l'épaisseur de la couche d'or soit maintenue au minimum (4 nm), la perte d'information est conséquente. La Figure 43 permet de se rendre compte de la faible quantité d'informations qu'il est possible d'extraire des clichés de microscopie en balayage.

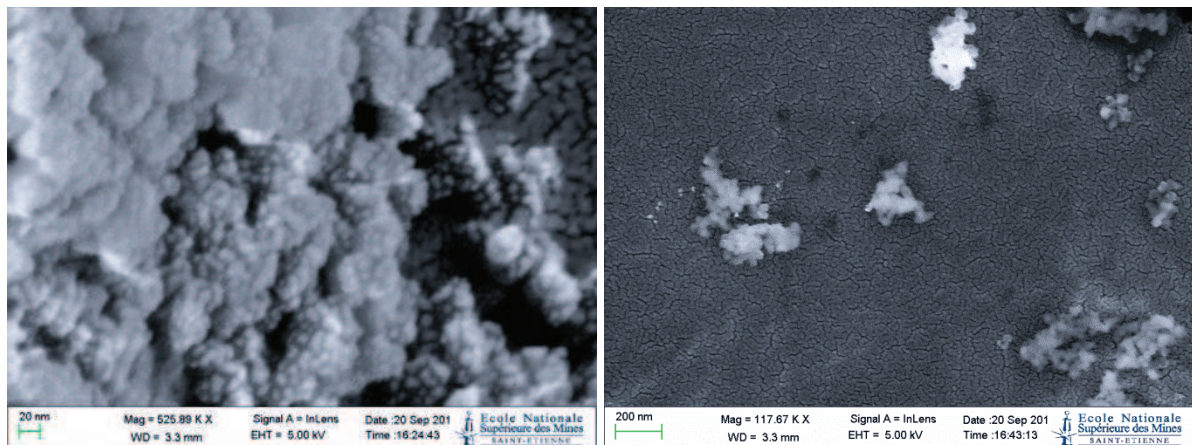


Figure 43 : Exemples de clichés obtenus en microscopie électronique à balayage

Les observations de microscopie électronique à transmission sont effectuées avec un CEM 200 de chez Philips/FEI. Les échantillons sont déposés sur des grilles de cuivre recouvertes d'un film de carbone (référence AGS160 de chez Agar Scientific). Le constat est un peu moins sévère car il est possible d'obtenir des images des particules primaires, sous réserve qu'elles dépassent une certaine taille. Cependant, le problème de la faible densité électronique de la silice reste présent. Le contraste avec le fond est faible ce qui rend l'interface particule/film floue. La détermination de la taille est alors très imprécise. Les agrégats que l'on tente de caractériser étant par nature des objets tridimensionnels, des phénomènes de superposition interviennent et rendent encore plus complexe l'obtention d'une information quantitative (voir Figure 44 b)). Des méthodes ont été développées pour extraire des paramètres morphologiques de telles images [Wozniak et al., 2012] mais elles nécessitent d'observer les agrégats de façon individuelle. Or, en ce qui nous concerne, les échantillons observés sont soit issus de suspensions des poudres finales redispersées par usage d'ultrasons, auquel cas il est extrêmement difficile d'affirmer que ce que l'on regarde correspond véritablement à l'agrégat ultime, soit de prélèvements effectués dans le réacteur avant le point de gel. Dans ce dernier cas, les particules sont souvent trop petites pour être observées et sont extrêmement fragiles, fondant sous le faisceau d'électrons pendant l'acquisition de l'image (voir Figure 44 a)).

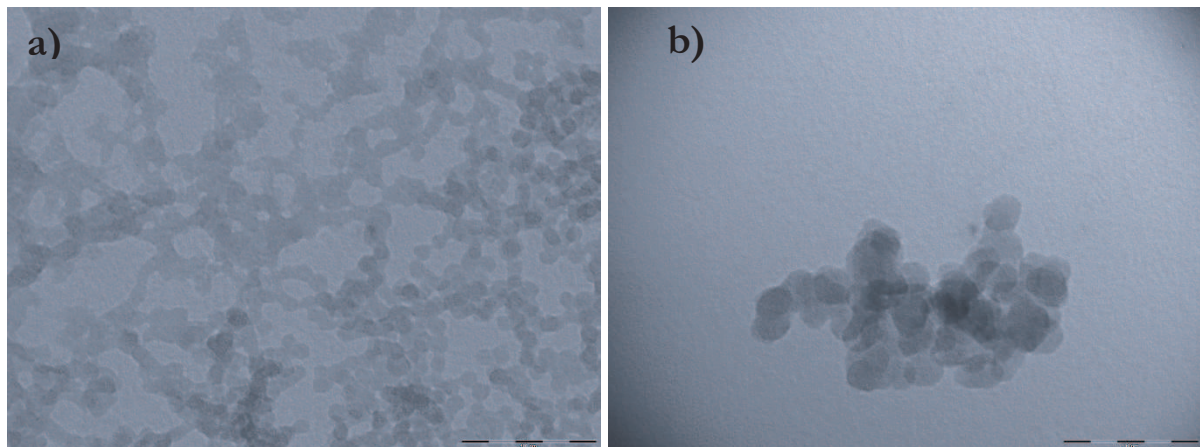


Figure 44 : Exemples de clichés obtenus en microscopie électronique à transmission
a) Prélèvement avant le point de gel, présence de zones fondues (barre d'échelle = 100 nm)
b) Poudre redispersée, phénomènes de superposition (barre d'échelle = 100 nm)

Il ne semble par conséquent pas raisonnable d'attendre plus de la microscopie électronique à transmission qu'un ordre de grandeur de taille de particules, du moins sur notre appareil. La situation pourrait être différente avec un microscope doté d'un autre faisceau. Les photos montrent néanmoins des particules dont la taille correspond au moins grossièrement à ce qu'indiquent les mesures de surface spécifique.

2.2.2.5. Diffusion de Rayons X aux petits angles (SAXS)

Le SAXS (de l'anglais, Small Angle X-Ray Scattering) est une technique de diffusion faisant appel à des rayonnements X. Des informations morphologiques peuvent être obtenues à partir de la mesure de l'intensité diffusée par l'échantillon irradié. Celle-ci est une fonction de l'angle et donc du vecteur de diffusion q_{diff} défini par la relation (2-XIII). Une mesure réalisée à un q_{diff} donné correspond à une investigation du matériau sur une échelle de $2\pi/q_{\text{diff}}$. En SAXS, la gamme de q atteignables est typiquement comprise entre 10^{-2} et $5 \text{ \AA}^{-1}$, soit une analyse sur des tailles entre 1 et 50 nm.

$$q_{\text{diff}} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2\text{-XIII})$$

Aux différentes gammes de valeurs de q_{diff} , sont associés des modèles de diffusion spécifiques. Dans le cas d'agrégats fractals, on observe les régimes suivants (voir Figure 45) :

- Aux q les plus grands ($1/q_{\text{diff}} \ll r_{\text{pp}}$), c'est l'interface entre l'échantillon et le solvant (eau, air, ...) qui est caractérisée. Quand cette interface est nette (par opposition à rugueuse), un régime de Porod est observé : l'intensité diffusée $I(q_{\text{diff}})$ est proportionnelle à q_{diff}^{-4} .
- Aux q intermédiaires ($r_{\text{giration}} > 1/q_{\text{diff}} > r_{\text{pp}}$), l'arrangement des particules primaires les unes par rapport aux autres détermine le signal diffusé. Dans le cas d'un objet fractal, cela se traduit par un régime où l'intensité diffusée $I(q_{\text{diff}})$ est proportionnelle à $q_{\text{diff}}^{-D_f}$ où D_f est la dimension fractale de l'agrégat.
- Enfin, aux q les plus petits ($1/q_{\text{diff}} \gg r_{\text{giration}}$) est associé le régime de Guinier. L'intensité diffusée $I(q_{\text{diff}})$ est alors proportionnelle à $\exp(-(r_{\text{giration}} * q_{\text{diff}})^2/3)$.

L'appareil utilisé à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne est un appareil de diffraction de rayons X classique, le X'Pert Pro MPD de chez Panalytical, équipé d'un dispositif spécifique (une fente de géométrie particulière) pour réaliser des mesures aux petits angles. La gamme de q_{diff} ainsi accessibles est comprise entre $0,005$ et $0,2 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui est a priori insuffisant pour obtenir des informations sur l'agencement des agrégats. La justesse de la mesure des θ a été évaluée en réalisant une analyse sur de l'octadécanol $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$. L'écart de position par rapport aux pics de référence disponibles dans la littérature [Zemb et al., 2003] est inférieur à 1%, ce qui est satisfaisant.

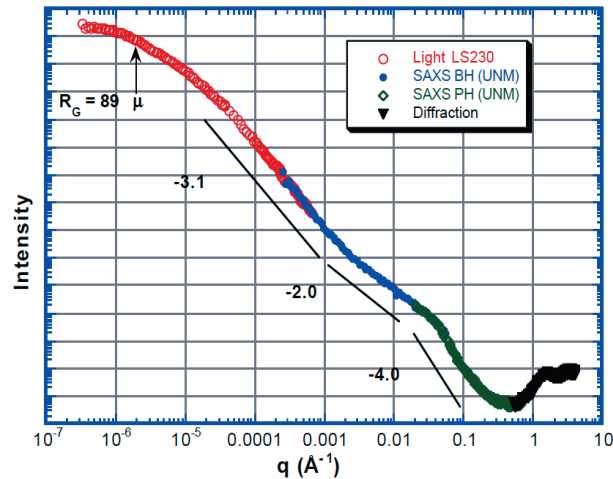


Figure 45 : Illustration des différents régimes observables en diffusion aux petits angles sur des silices précipitées [Schaefer et al., 2000]

Les échantillons sont placés dans des capillaires de quartz de diamètre externe 0,5 mm et d'épaisseur de paroi 0,01 mm. Ces grandeurs sont garanties à plus ou moins 10% par le fabricant, ce qui peut induire des variations relativement importantes de transmission des rayons X. La durée totale d'analyse sur le dispositif étant de 7 heures, il semble déraisonnable de réaliser une analyse à vide sur l'ensemble des capillaires pour tenir compte de ces différences. Cette importante durée semble également destiner l'analyse plutôt aux poudres qu'aux suspensions qui sont susceptibles d'évoluer durant cette période. Le remplissage des capillaires étant extrêmement délicat du fait de leur fragilité, il est parfois nécessaire de travailler avec des échantillons en phase liquide, mais préférentiellement sur des poudres redispersées par ultrasons plutôt que sur des prélèvements du milieu réactionnel. Pour chaque analyse réalisée, le signal obtenu sur un capillaire de référence (vide ou rempli d'eau selon la nature de l'échantillon) est systématiquement soustrait au diffractogramme expérimental.

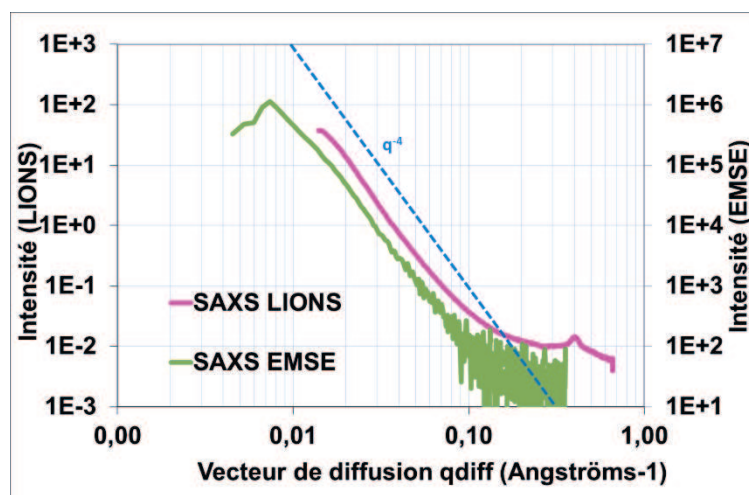


Figure 46 : Comparaison des diffractogrammes SAXS obtenus sur une silice de référence avec le dispositif de l'Ecole des Mines et le dispositif du LIONS

La validation des intensités mesurées a été réalisée sur une silice de référence fournie par Solvay. Le diffractogramme obtenu à l'école des Mines a été comparé à celui obtenu dans les installations du LIONS (laboratoire rattaché à l'UMR 3299), qui dispose d'un montage SAXS classique. Un régime de Porod est observé dans les deux cas, comme illustré par la droite bleue de la Figure 46. Aucun autre régime particulier ne peut être mis en évidence. Les données obtenues aux grandes valeurs de q_{diff} sont par contre beaucoup trop bruitées pour être exploitables.

Le SAXS ne permettant pas d'obtenir d'informations sur l'agencement de l'agrégat et sa mise en œuvre étant coûteuse en temps, peu de mesures ont été effectuées dans le courant de la thèse. Néanmoins, l'utilisation d'un dispositif plus perfectionné comme celui du LIONS pourrait permettre l'obtention de résultats plus pertinents vis-à-vis de notre problématique.

2.3. Évaluation de la sursaturation par Phreeqc

Phreeqc est un logiciel libre développé par l'U.S. Geological Survey (disponible à l'adresse wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/) qui permet d'effectuer des calculs de spéciation en solution. Il permet non seulement de gérer des équilibres acido-basiques, de complexation ou d'oligomérisation mais également de déterminer des indices de saturation par rapport à des phases solides définies. Dans le cadre de notre étude, on s'intéresse à la spéciation du sodium, du soufre (au degré d'oxydation 6) et du silicium ainsi qu'à son indice de saturation par rapport à la phase silice amorphe. Les données thermodynamiques (constantes et enthalpies standards de réaction) sont issues des banques de données minteqv4.dat et llnl.dat.

Les informations disponibles ne permettent pas de rendre état de toute la complexité de la chimie du silicium (voir partie 1.2). Elles fournissent néanmoins un aperçu relativement réaliste des équilibres existants dans ce type de solutions. L'ensemble est rapporté dans le Tableau 5. La sursaturation par rapport à la silice amorphe est définie comme le rapport de la concentration en Si(OH)_4 sur le produit de solubilité, constante de réaction de l'équilibre (2-XIX).

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

Tableau 5 : Equilibres de spéciation du silicium pris en compte par Phreeqc et constantes thermodynamiques associées

Equilibre	Constante d'équilibre K		
	à 25°C (exprimée en logarithme décimal)	$\Delta_r H$ (kJ)	Référence
$Si(OH)_4 \leftrightarrow Si(OH)_3O^- + H^+$	$K_1 : -9,84$	20	(2-XIV)
$Si(OH)_4 \leftrightarrow Si(OH)_2O_2^{2-} + 2H^+$	$K_2 : -23,04$	61	(2-XV)
$Si(OH)_4 + Na^+ \leftrightarrow NaSi(OH)_3O + H^+$	$K_3 : -8,304$	11,65	(2-XVI)
$4Si(OH)_4 \leftrightarrow H_6(H_2SiO_4)_4^{2-} + 2H^+$	$K_4 : -13,64$	0 (non disponible)	(2-XVII)
$4Si(OH)_4 \leftrightarrow H_4(H_2SiO_4)_4^{4-} + 4H^+$	$K_5 : -35,94$	0 (non disponible)	(2-XVIII)
$SiO_2 + 2H_2O \leftrightarrow Si(OH)_4$	$K_6 : -2,74$	15,15	(2-XIX)

Une routine MATLAB a été développée pour que l'ensemble des données expérimentales, à savoir le pH, la température et les quantités de réactifs injectées, soient envoyées à Phreeqc et traitées successivement. Le principe du calcul est explicité en Figure 47. Les équilibres en solution sont supposés instantanés car les temps caractéristiques des réactions de complexation en phase liquide sont beaucoup plus courts que ceux d'échange de matière à l'interface solide/liquide. La solution se doit donc d'être électriquement neutre (un calcul d'ordre de grandeur montre que la charge portée par les particules est inférieure à 5% de celles liées aux ions et peut par conséquent être négligée). Au cours de la synthèse, le sodium apporté par le biais du silicate est en excès par rapport au sulfate apporté par l'acide sulfurique. Pour chaque instant, Phreeqc détermine la quantité de silice dissoute nécessaire pour compenser le différentiel de charges lié à cet excès de cations. La quantité de silice injectée étant connue, on obtient par différence la quantité de silice précipitée.

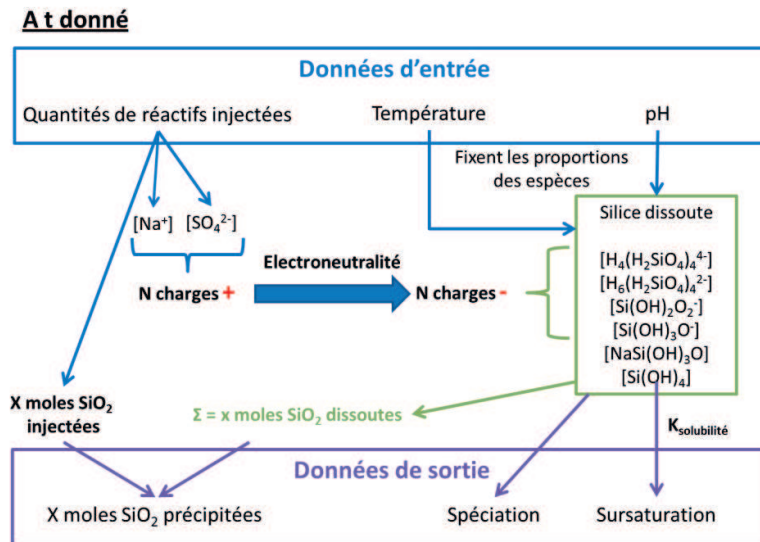


Figure 47 : Principe d'utilisation du logiciel Phreeqc via la routine MATLAB

L'exploitation des résultats obtenus via Phreeqc se fera plus en détails dans le Chapitre 5. Un exemple de courbes de sursaturation et de spéciation est présenté en Figure 48. L'incertitude expérimentale sur la valeur du pH et les petites fluctuations des débits d'injection sont responsables « d'accidents » et d'oscillations sur les courbes calculées, le logiciel étant particulièrement sensible à de telles fluctuations.

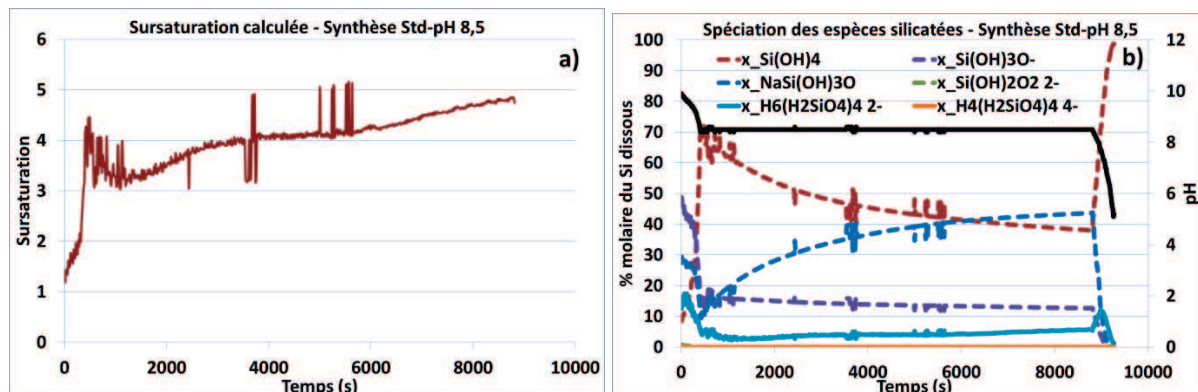


Figure 48 : Profil de a) sursaturation et de b) spéciation pour la synthèse Std-pH 8,5

2.4. Conclusions du chapitre 2

Le processus de précipitation standard développé par Solvay repose sur l'addition simultanée de silicate de sodium et d'acide sulfurique. Cette étape est précédée par une phase de neutralisation d'une solution de silicate très diluée et suivie par une acidification. La variation de plusieurs paramètres de synthèse a été prévue afin de pouvoir observer des cinétiques d'agrégation différentes et obtenir des produits aux propriétés variées.

En complément du procédé standard, deux modes de synthèses supplémentaires ont été mis en place. Le premier repose sur l'arrêt de l'addition simultanée afin de pouvoir étudier le phénomène d'agrégation à force ionique et fraction volumique en solide constantes et sans que la croissance des particules n'intervienne. Le second, qui ne comprend que la phase de neutralisation initiale, a été imaginé pour obtenir des informations sur la nucléation des particules primaires.

Turbidimétrie et DLS seront utilisées pour obtenir des informations morphologiques sur les agrégats au cours de leur formation : taille et nombre de particules primaires, dimension fractale, rayon hydrodynamique d'agrégat. Les dispositifs disponibles à l'Ecole des Mines ne permettant pas d'obtenir des résultats satisfaisants, les analyses par SAXS et microscopie électronique ont été écartées. Les techniques de porosimétrie azote et mercure ainsi que l'analyse de taille par sédimentation centrifuge seront exploitées pour estimer les tailles de particules et d'agrégats présents dans les poudres finales.

Chapitre 3. Impact de la physico-chimie sur le processus d'agrégation au cours de la précipitation

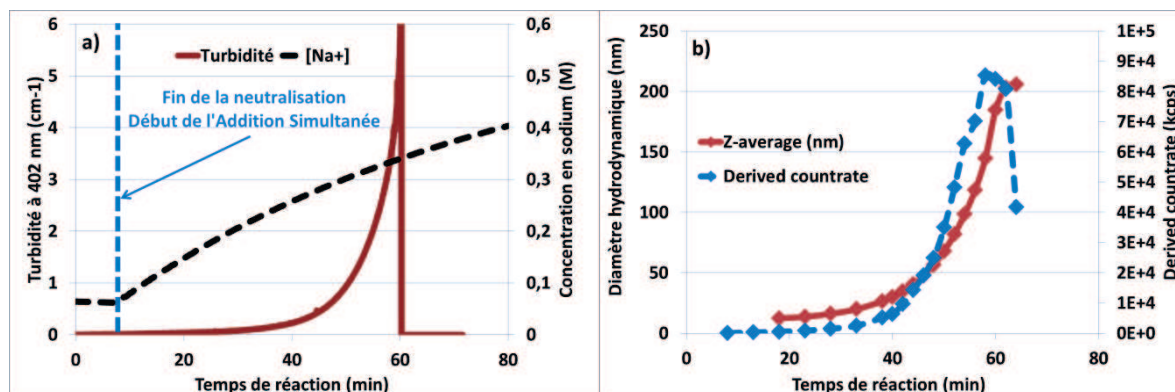
Ce chapitre regroupe l'intégralité des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail. Notre objectif étant de développer un modèle prédictif de la formation de l'agrégat, il était impératif de réaliser un certain nombre de synthèses afin de dégager une connaissance qualitative du système. Cette connaissance acquise permettra de développer des hypothèses réalistes pour la construction du modèle. De plus, l'analyse des propriétés des produits obtenus devrait permettre de dégager des leviers pour produire des agrégats de morphologies différentes.

En premier lieu, un aperçu du déroulement d'une synthèse selon le procédé standard sera donné. Les différents phénomènes mis en jeu au cours de la précipitation (nucléation, croissance, agrégation, consolidation) seront ensuite abordés de façon quantitative. Nous nous attacherons à décrire en particulier, l'influence des paramètres de synthèse sur chacun de ces phénomènes. L'analyse des propriétés texturales des poudres finales nous permettra enfin de proposer un mécanisme pour l'ensemble de la précipitation ainsi qu'un modèle mathématique pour la consolidation des agrégats.

3.1. Vision d'ensemble d'une synthèse classique

Comme expliqué lors du Chapitre 2, le suivi de la synthèse est effectué grâce à la mesure en ligne de la turbidité de la suspension et à l'analyse par DLS de prélèvements du milieu réactionnel. Des profils typiques de résultats issus de ces mesures sont reportés en Figure 49. Trois grandes périodes de temps peuvent être identifiées. Au terme de la neutralisation et en début d'addition simultanée, la turbidité reste nulle. Des particules solides sont déjà néanmoins présentes en début d'addition simultanée comme l'indiquent les mesures de DLS. La nucléation a par conséquent eu lieu lors de la phase de neutralisation. Les débits d'introduction des réactifs étant faibles, l'éventualité d'une seconde phase de nucléation peut être écartée (voir partie 1.5.2). La silice injectée alimente donc la croissance des particules de la suspension. Les répulsions électrostatiques entre particules sont trop importantes pour permettre leur agrégation et leur croissance seule ne suffit pas à faire augmenter la turbidité.

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation



Dans un second temps, la turbidité ainsi que le diamètre hydrodynamique mesuré en DLS augmentent de façon notable. Cette phase débute alors que la concentration en sodium dans le milieu avoisine les 0,2 M, ordre de grandeur de la c.c.c. rapportée par Iler (équation (1-VII)). La teneur en sel est alors suffisante pour permettre l'agrégation des particules. Les évolutions de la turbidité et du rayon hydrodynamique ne sont pas linéaires : ces deux grandeurs augmentent de plus en plus rapidement à mesure que le temps passe, traduisant une accélération de l'agrégation. Le phénomène devient catastrophique et conduit à la formation d'un agrégat occupant l'ensemble du volume du réacteur. Le système est alors gelé. Le passage du point de gel est mis en évidence de deux manières : la turbidité sature et les résultats des mesures DLS n'ont plus de sens. Le dernier diamètre fiable obtenu avoisine les 200 nm. Le derived count rate issu de la DLS chute car les objets caractérisés ne sont plus dans la gamme de tailles mesurables par l'appareil.

Au-delà du point de gel, les caractérisations optiques ne fournissent plus aucune information. La seule manière de pouvoir caractériser l'évolution de l'agrégat est de réaliser des prélèvements réguliers et d'effectuer des analyses sur poudre. Lors de ces prélèvements, la silice solide est collectée par centrifugation sans que la suspension ne soit ramenée à pH 5,2, comme c'est le cas pour le produit obtenu en fin de synthèse. La Figure 50 regroupe les résultats issus des analyses de porosimétrie azote réalisées sur les échantillons prélevés au cours de l'expérience. Les diamètres de particule présentés sont déduits de la surface spécifique sous l'hypothèse que les particules sont sphériques (relation (2-VIII)). Les diamètres de pore indiqués correspondent aux modes des distributions déterminées par la méthode BJH.

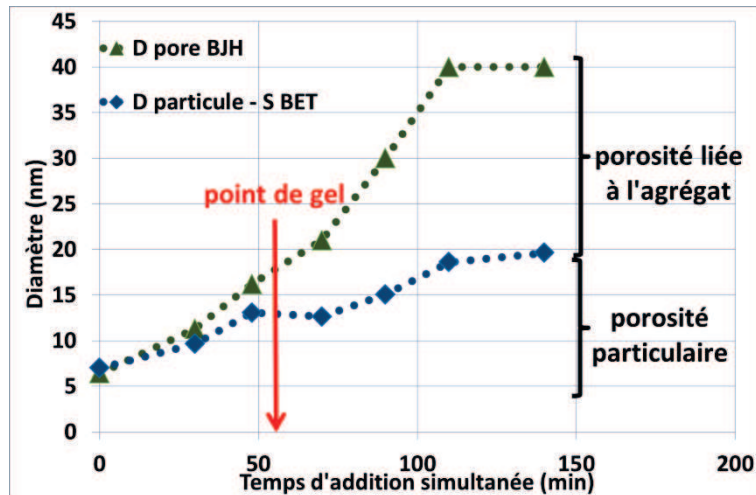


Figure 50 : Évolution temporelle des diamètres de particules déduits de la surface BET avec les diamètres de pore déterminés par la méthode BJH

L'analyse de la courbe révèle un changement de mécanisme entre l'amont et l'aval du point de gel. Avant le point de gel, diamètres de pores et de particules sont du même ordre de grandeur tandis qu'après, les tailles de pores deviennent très grandes devant la taille estimée des particules primaires : l'empilement des particules primaires n'est plus seul responsable de la porosité générée. Ceci suggère la formation progressive d'une structure rigide de taille supérieure à la particule primaire : les agrégats sont en train de se consolider. La silice injectée en aval du point ne sert donc plus simplement à alimenter la croissance des particules primaires mais contribue également à ce phénomène de consolidation.

3.2. Nucléation et croissance

La caractérisation d'un agrégat passe par la caractérisation des particules primaires qui le constituent. L'étude des phénomènes de nucléation et de croissance intervenant au cours de la synthèse nous permet d'avoir une idée de la taille des entités présentes au sein des agrégats du produit final.

3.2.1. Synthèses de type « nucléation »

Un protocole de synthèse particulier a été mis en place pour connaître les propriétés de la silice au commencement de l'addition simultanée (voir partie 2.1.4.2). L'ensemble des courbes de turbidité obtenues est représenté en Figure 51. Les concentrations en silice étant extrêmement faibles, aucun gel n'est formé. Cependant, des amas macroscopiques sont formés au bout d'un certain temps. La turbidité devient alors extrêmement bruitée, le passage de ces objets dans la cavité de la sonde provoquant des fluctuations importantes du signal transmis. Lors de la synthèse Nucl-silicate pur, malgré l'absence d'acidification, des objets macroscopiques ont également été formés. Il est possible que la force ionique très élevée ait provoqué la précipitation de particules primaires.

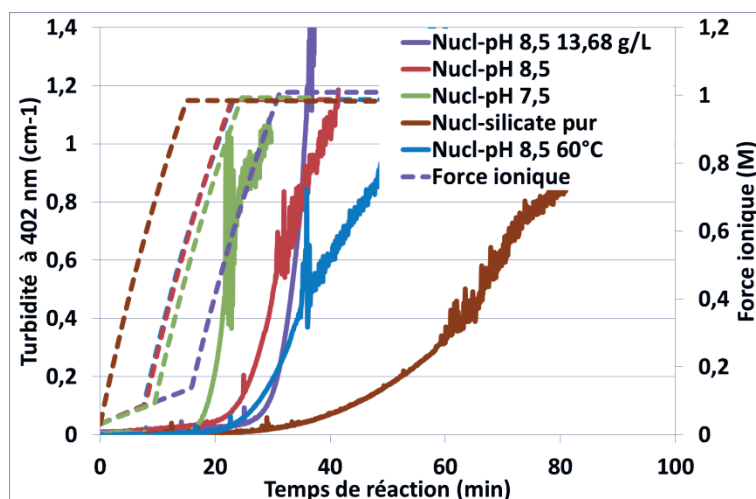


Figure 51 : Evolution temporelle de la turbidité à 402 nm lors des synthèses de type « Nucléation »

Les poudres obtenues présentent toutes des surfaces spécifiques de l'ordre de 400 m²/g, pour un diamètre de particule compris entre 6 et 7 nm, sauf une (voir Tableau 6). Ces tailles semblent trop importantes pour qu'il s'agisse de nucléis au sens classique de la précipitation. Les entités considérées ont donc vraisemblablement déjà commencé leur croissance.

La surface de la silice synthétisée à partir d'un pied de cuve plus concentré avoisine les 300 m²/g, ce qui représente dans ce cas un diamètre de particule primaire de l'ordre de 10 nm. Le diamètre de pore déterminé par BJH semble suggérer que cette valeur est surestimée : pour les autres poudres, l'écart n'est pas aussi élevé entre la taille du pore et celle de la particule. La taille de particule est par contre légèrement plus petite pour la synthèse à 60°C, ce qui est cohérent avec les tendances observées par Schilde et al [Schildt et al., 2009]. Le pH ne semble pas jouer un rôle très important sur la nucléation.

Tableau 6 : Propriétés déterminées par porosimétrie azote des silices issues des synthèses de type « Nucléation »

Référence de l'échantillon	Surface BET (m ² /g)	Diamètre de particule déduit (nm)	Mode BJH (diamètre /nm)
Nucl-pH 8,5	390	7	6
Nucl-pH 7,5	393	7	6
Nucl-pH 8,5 60°C	429	6	6
Nucl-pH 8,5 13,68 g/L	293	9	7
Nucl-silicate pur	408	7	7

3.2.2. Calculs semi-quantitatifs

Les résultats de la Figure 50 suggèrent que la consolidation des agrégats débute tout juste au passage du point de gel. L'hypothèse selon laquelle la surface spécifique mesurée à ce moment-là est liée uniquement à la particule primaire et permet d'utiliser la relation (2-VIII) paraît raisonnable. La quantité de silice injectée étant connue, il est possible de déduire de la surface BET expérimentale le nombre de particules primaires qui composent la suspension (relation (3-I)). En supposant que notre système n'est pas sujet au vieillissement d'Ostwald, ce nombre est aussi celui des germes présents en fin de nucléation. La taille de ces germes peut alors être déterminée à partir de la concentration du pied de cuve selon la relation (3-II). L'influence du pH de fin de neutralisation sur le couple (nombre, rayon) est illustrée en Figure 52, celle de la concentration du pied de cuve en Figure 53.

$$N_{\text{particules}} = \frac{m_{\text{injectée}} / \rho_{\text{SiO}_2}}{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{3}{\rho_{\text{SiO}_2} * S_{\text{BET}}} \right)^3} \quad (3-I)$$

$$r_{\text{germe}} = \left(\frac{3 * [\text{SiO}_2]_{\text{pdc}} * V_{\text{pdc}}}{4 \pi \rho_{\text{SiO}_2} * N_{\text{particules}}} \right)^{1/3} \quad (3-II)$$

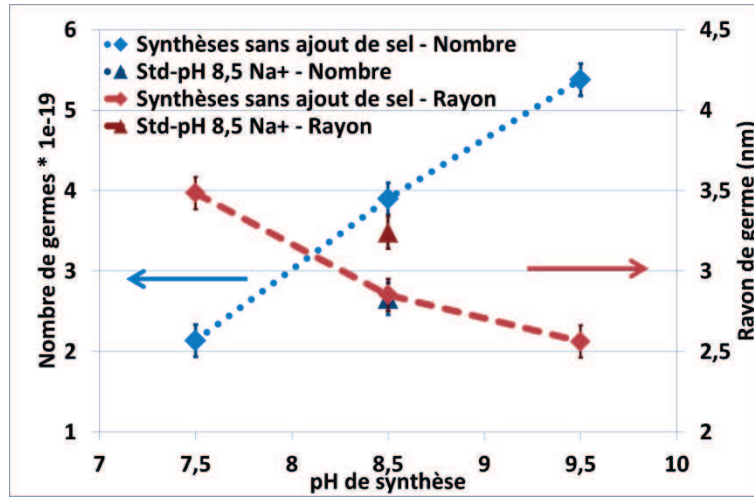


Figure 52 : Influence du pH de fin de neutralisation sur le nombre de germes en suspension et leur rayon (les barres d'erreurs ont été calculées en supposant une erreur sur S_{BET} de $4\text{m}^2/\text{g}$; l'incertitude sur le r_{germe} calculé est de l'ordre de $0,1\text{ nm}$ et celle sur N_{germe} de $0,2 \cdot 10^{19}$)

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

Les rayons obtenus sont de l'ordre de 3 nm, ce qui est proche des valeurs issues des synthèses de type « Nucléation ». La concordance entre ces informations déterminées selon des méthodes indépendantes permet de considérer ces données comme fiables, au moins sur une base semi-quantitative. La variation du nombre de germes avec le pH est faible mais le sens de variation est clair : à pH acide, les germes sont moins nombreux et plus gros. Dans notre procédé, le pied de cuve est progressivement neutralisé par ajout d'acide sulfurique. Le système passe donc nécessairement par un pH à 9,5 avant d'atteindre, par exemple, un pH à 7,5. Cet abaissement du pH, qui influence fortement les charges de surface même à ce stade de la synthèse, pourrait provoquer une agrégation limitée des germes, formant ainsi moins d'édifices mais de plus grande taille. La précipitation de silice sur ces entités au cours de l'addition simultanée masquerait ce niveau de structure pour aboutir à des particules sphériques. Ce même phénomène pourrait être invoqué pour expliquer le nombre de germes légèrement inférieur obtenu à pH 8,5 en présence de sodium.

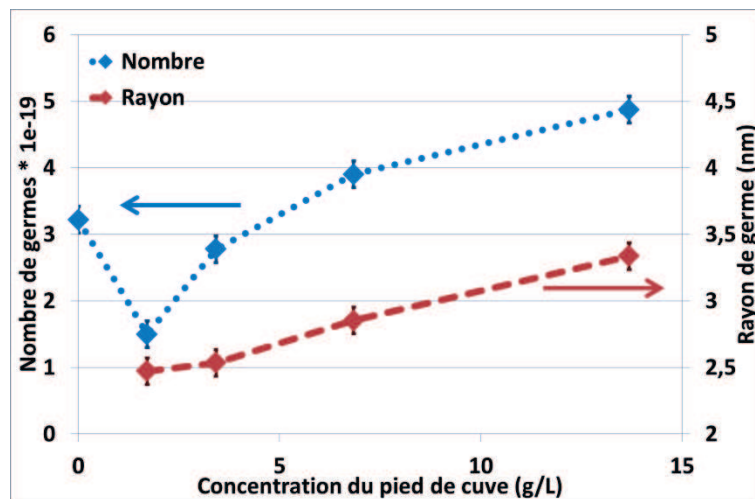


Figure 53 : Influence de la concentration du pied de cuve sur le nombre de germes en suspension et leur rayon (les barres d'erreurs ont été calculées en supposant une erreur sur S_{BET} de $4\text{m}^2/\text{g}$; l'incertitude sur le r_{germe} calculé est de l'ordre de 0,1 nm et celle sur N_{germe} de $0,2 \cdot 10^{19}$)

L'augmentation de la concentration du pied de cuve conduit à la production d'un nombre croissant de germes. La nature des solutions de silicates de sodium est toujours à l'étude. Certains auteurs supposent que les solutions contiennent déjà des germes solides (voir partie 1.2.2). Dans ce cas, la neutralisation effectuée en début de synthèse ne serait pas responsable de la nucléation et on devrait observer une dépendance linéaire du nombre de germes à la concentration initiale en silicate. Nos résultats sont par conséquent en désaccord avec cette hypothèse.

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

La taille des germes est également une fonction croissante de la concentration initiale. Ces résultats semblent en accord avec les observations de Schaer [Schaer, 1997] selon laquelle la nucléation se produit jusqu'à ce que la surface totale des particules soit suffisante pour accueillir la matière précipitée à chaque instant. Dans notre cas, le nombre de germes s'adapte à la cinétique de production de Si(OH)_4 lors de la neutralisation. En ce qui concerne la synthèse à 0 g/L, le nombre de germes doit probablement être fixé par les débits d'injection des réactifs. Malgré une valeur du même ordre de grandeur que celle obtenue pour les autres synthèses, le mécanisme de nucléation est différent et reste en dehors du cadre de cette étude.

En conclusion, la dépendance de l'état initial de la suspension au pH de fin de neutralisation et à la concentration du pied de cuve est faible. Dans l'ensemble des cas étudiés, le rayon de germe est de l'ordre de 3 nm et le nombre de particules formées compris entre 2 et 4.10^{19} .

3.2.3. Croissance

Comme indiqué précédemment, la valeur du débit d'injection de silicate au cours de l'addition simultanée est suffisamment faible pour écarter l'hypothèse d'une seconde phase de nucléation. Jusqu'à ce que la consolidation des agrégats débute, la silice injectée n'est consommée que par la croissance des particules. L'étude de Schaer (voir partie 1.5.2) suggère que lors des synthèses par addition simultanée, les quantités de silice dissoute sont très faibles, même à des pH supérieurs à 9 (Schaer a réalisé ses expériences de précipitation à un pH de 9,2). Nous pouvons donc supposer que dans l'ensemble de nos synthèses, il n'y aura pas d'accumulation de silice dissoute. Selon cette hypothèse, à débit de silicate identique, la cinétique de croissance des particules devrait être identique d'une synthèse à l'autre. Les tailles de particules devraient par conséquent être également identiques sous réserve que la densité de la silice déposée soit la même dans toutes les conditions de synthèse. A quantité de matière égale, une particule constituée d'une silice moins dense présenterait en effet un rayon plus grand.

Des analyses ATD-ATG ont été réalisées au Centre d'Aubervilliers sur une thermobalance LIF1100 de Mettler, avec une montée en température de 25 à 1000°C à 10°C/min et sous balayage à l'air (30 mL/min) pour détecter d'éventuelles variations de densité selon les conditions de synthèse. Des différences de densité peuvent être mises en évidence par des variations dans les profils de perte de masse, liée au départ d'eau libre et à la dissociation des silanols (voir Tableau 7). Cependant, lors de nos analyses, les pertes entre 25 et 250°C s'expliquent aisément avec la surface spécifique des échantillons et celles entre 250 et 1000°C ne varient que peu d'un échantillon à l'autre, sans tendance nette dans les variations observées. Le pH et la température ne semblent par conséquent pas avoir d'impact sur la texture des particules synthétisées.

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

Tableau 7 : Pertes de masse mesurées par ATD sur différentes silices synthétisées (La perte de masse entre 25 et 250°C est attribuée au départ de l'eau libre et celle entre 250 et 1000°C à la dissociation des silanols.)

Référence de l'échantillon	S_{BET} (m ² /g)	Perte de masse 25-250°C (%)	Perte de masse 250-1000°C (%)
Std-pH 7,5	94,2	3,1	1,8
Std-pH 8,5	139,0	3,7	1,9
Std-pH 9,5	196,5	5,5	2,3
Std-pH 8,5-9,5	171,2	5,8	1,5
Std-pH 8,5 60°C	214,7	5,6	2,3

Les différences dans les profils de taille au cours du temps seront donc uniquement liées à la nucléation. Notre étude préliminaire sur la nucléation suggère que les écarts attendus seront faibles.

3.3. Cinétique d'agrégation

Une constante cinétique (ou noyau) d'agrégation s'exprime comme le produit d'une fréquence de collision par une efficacité, qui quantifie la proportion de collision entre particules qui aboutissent effectivement à un collage (relation (1-XXII)). Les conditions opératoires de nos différentes synthèses ont été choisies pour influencer au moins l'un des deux termes de ce produit.

La concentration d'une suspension est un des facteurs susceptibles d'affecter sa dynamique d'agrégation. Un milieu plus chargé en particules est en effet synonyme de collisions plus fréquentes. La réalisation de synthèses à différentes teneurs initiales en silice a permis d'observer l'impact du nombre de particules en suspension sur la cinétique d'agrégation. La température est également un facteur susceptible d'affecter la fréquence de collision des particules. Néanmoins, le noyau brownien étant proportionnel à $k_b T$ (relation (1-XXIII)), seule une importante variation de température serait susceptible d'affecter de façon notable la cinétique d'agrégation par le biais de la fréquence de collision. Par contre, l'influence de la température sur l'efficacité de collision est plus complexe à prévoir.

L'efficacité de collision est déterminée par les interactions existant entre les particules primaires. Le pH de la suspension, qui détermine la charge de surface de la silice, est un bon levier pour observer l'influence des forces de répulsion électrostatiques sur l'agrégation. La force ionique du milieu, quant à elle, permet d'atténuer ces répulsions. Enfin, le silicate de sodium injecté en continu lors de la phase d'addition simultanée, qui est riche en oligomères, pourrait également avoir un impact sur la cinétique d'agrégation.

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

L'étude portera donc sur l'influence des cinq paramètres suivants : pH, température, force ionique, introduction de silicate et concentration du pied de cuve. Les surfaces spécifiques des produits finaux sont également indiquées mais ne seront commentés que dans la partie suivante.

3.3.1. Influence du pH de précipitation

L'impact du pH sur l'ensemble du procédé a été évalué par le biais de trois synthèses réalisées respectivement à pH 7,5, 8,5 et 9,5. L'évolution temporelle de la turbidité à 402 nm ainsi que celle de la concentration en sodium dans le milieu sont représentées en Figure 54 pour chacune des synthèses. La période d'induction avant que la turbidité augmente est d'autant plus longue que le pH est basique.

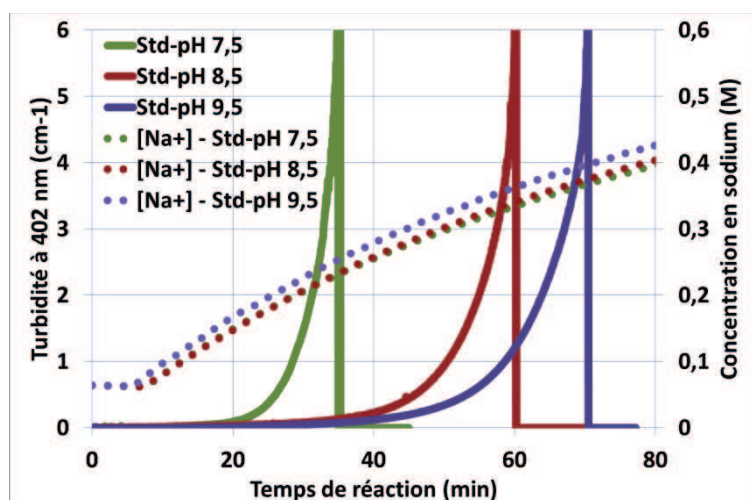


Figure 54 : Influence du pH de précipitation sur l'évolution temporelle de la turbidité à 402 nm

Le constat est le même en ce qui concerne les résultats issus de la DLS (Figure 55). La superposition des profils de diamètre hydrodynamique et de derived count rate permet d'assurer le caractère reproductible des tendances observées. Par la suite, un seul profil par type de synthèse sera montré pour plus de clarté.

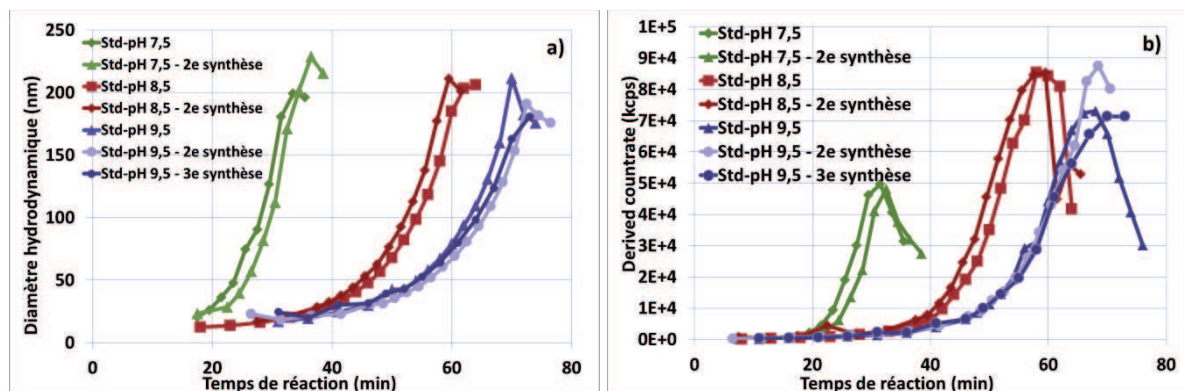


Figure 55 : Influence du pH de précipitation sur l'évolution temporelle des diamètres hydrodynamiques a) et des derived count rates b)

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

Sur la gamme de pH explorée, le constat est donc le suivant : l'agrégation se déclenche d'autant plus tard et se déroule d'autant plus lentement que le pH est basique. Le temps de gel en est par conséquent fortement impacté (voir Tableau 8). La tendance observée pourrait s'expliquer par des charges de surface d'autant plus importantes que le pH est basique. Le pH de fin de neutralisation a également un impact sur le nombre et la taille des particules en suspension, ce qui pourrait potentiellement être à l'origine des variations constatées.

Les mesures de potentiel zeta reportées en Figure 56 concordent avec l'hypothèse d'une agrégation ralentie par la présence de charges de surface : le potentiel des particules est d'autant plus élevé (en valeur absolue) que le pH est basique. Les analyses réalisées sur un échantillon non séché collecté par centrifugation juste après le point de gel ainsi que sur un produit final redispersé par usage d'ultrasons ont conduit à des résultats très proches. L'évolution du profil de potentiels au cours de la synthèse peut donc être supposée mineure.

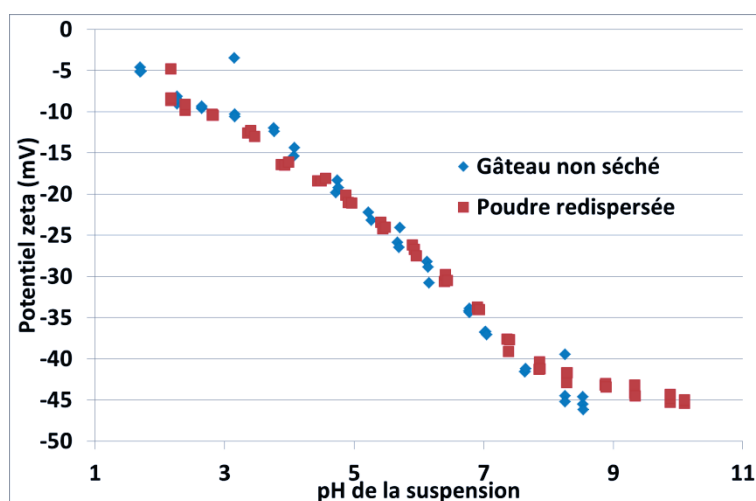


Figure 56 : Profil potentiel ζ -pH obtenu sur les silices synthétisées

L'hypothèse selon laquelle les variations de cinétique d'agrégation avec le pH découlait de différences dans les nombres et tailles de particules primaires a pu être réfutée avec la réalisation de synthèses où le pH du milieu réactionnel a été changé en cours d'addition simultanée. Les courbes de turbidité et de DLS associées à ces expériences sont présentées en Figure 57 et Figure 58. Peu importe la valeur de départ, une transition de pH (repérée par la ligne en pointillés noirs sur les figures concernées) est systématiquement suivie d'un changement de la cinétique d'agrégation. Le profil obtenu est alors très proche de celui observé pour des synthèses effectuées à pH constant. Les différences de cinétiques observées aux différents pH sont donc bien liées aux charges de surface. Cet effet est prépondérant, quel que soit l'historique de la suspension.

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

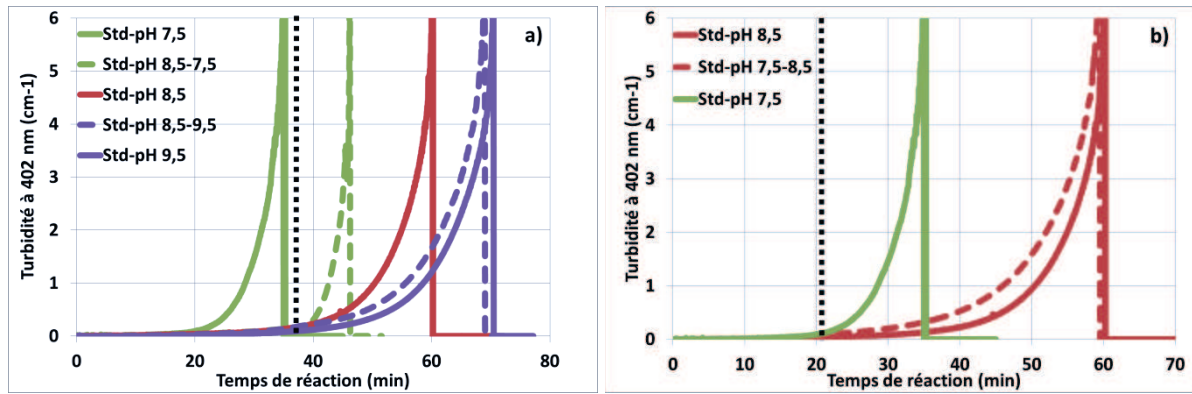


Figure 57 : Influence d'un changement de pH sur l'évolution temporelle de la turbidité à 402 nm

a) pH de départ = 8,5 b) pH de départ = 7,5
(le trait en pointillés noirs repère le moment où le pH a été modifié)

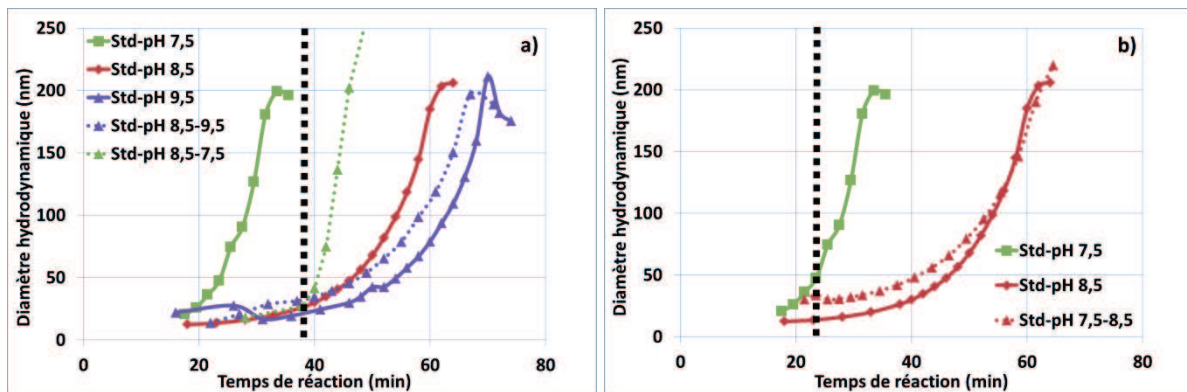


Figure 58 : Influence d'un changement de pH sur l'évolution temporelle des diamètres hydrodynamiques

a) pH de départ = 8,5 b) pH de départ = 7,5
(le trait en pointillés noirs repère le moment où le pH a été modifié)

Lors de la synthèse Std-pH 8,5 Na^+ , du sulfate de sodium Na_2SO_4 solide avait été ajouté dans le pied de cuve pour obtenir une teneur initiale en cation de 0,2 M. Comme le montre la Figure 59, l'agrégation débute alors plus tôt que lors de la synthèse effectuée au même pH sans présence de sel. Elle se déroule toutefois moins rapidement qu'à pH 7,5 : malgré le franchissement de la c.c.c., l'effet du pH demeure présent. Les charges de surface gouvernent toujours l'agrégation des particules.

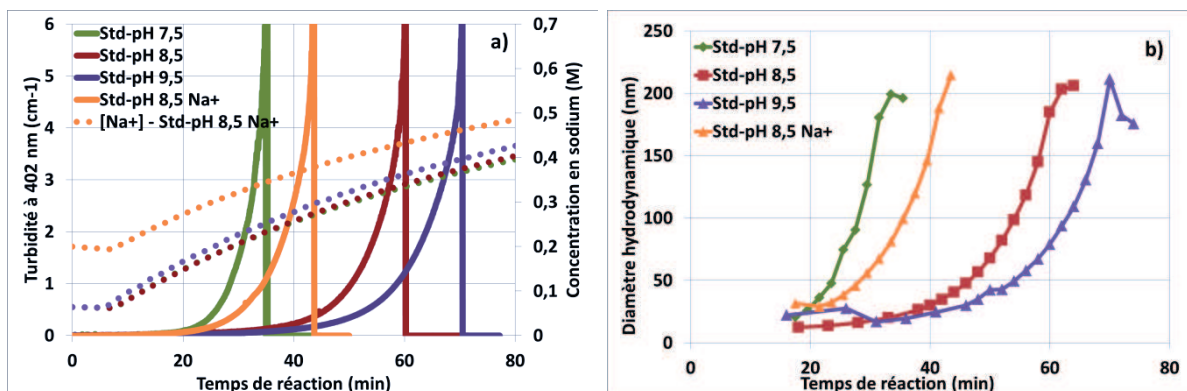


Figure 59 : Influence de l'ajout de sulfate de sodium dans le pied cuve sur la cinétique d'agrégation

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

Enfin, le pH a également une forte influence sur la surface spécifique du produit final : celle-ci varie d'un facteur 2 quand le pH change de 7,5 à 9,5 (voir Tableau 8). Les synthèses où le pH a été changé en cours d'addition simultanée conduisent à des produits avec des surfaces intermédiaires.

Tableau 8 : Influence du pH de précipitation sur le temps de gel et la surface BET du produit final

Référence	Temps de gel (min)	Surface BET (m ² /g)
Std-pH 7,5	36	103,1
Std-pH 8,5	60	148,9
Std-pH 9,5	70	204,9
Std-pH 8,5 Na ⁺	45	106,7
Std-pH 8,5-7,5	45	128,0
Std-pH 8,5-9,5	70	183,9
Std-pH 7,5-8,5	58	128,0

3.3.2. Influence de la température de précipitation

L'effet de la température sur notre système a été étudié en réalisant une synthèse à 60°C, indiquée par Schilde et al [Schildt et al., 2009] comme limite basse pour la précipitation de la silice. L'évolution temporelle de la turbidité à 402 nm est reportée en Figure 60 et comparée à celle obtenue au même pH (8,5) à 85°C. Les deux profils sont très similaires avec une période d'induction de durée comparable et une différence de temps de gel de l'ordre de 3 minutes. Le décalage est de faible amplitude et dans le sens que le laissait prévoir le facteur $k_b T$ du noyau brownien.

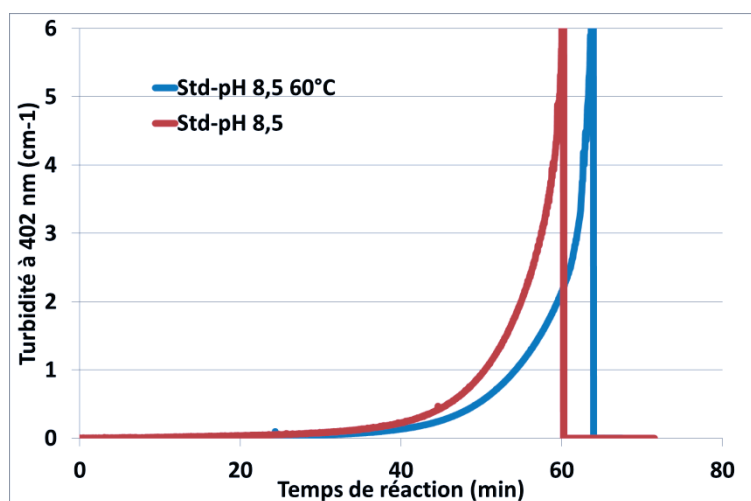


Figure 60 : Influence de la température de synthèse sur l'évolution temporelle de la turbidité à 402 nm

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

Le constat est similaire en DLS. Les profils de diamètres hydrodynamiques reportés en Figure 61 se superposent. La seule différence observable se situe au niveau des derived count rates qui sont plus faibles dans le cas de la température la plus basse. Cet écart pourrait s'expliquer par des particules primaires de plus petite taille ou par une plus faible concentration de la suspension. La surface spécifique finale étant plus importante (voir Tableau 9), il semblerait que l'hypothèse d'une taille de particule primaire plus faible soit la plus vraisemblable.

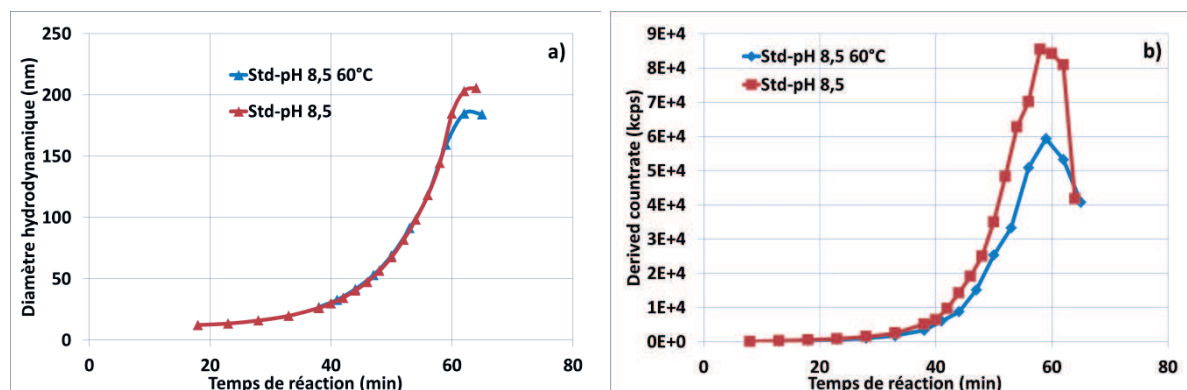


Figure 61 : Influence de la température de synthèse sur l'évolution temporelle des diamètres hydrodynamiques a) et des derived count rates b)

Tableau 9 : Influence de la température de synthèse sur le temps de gel et la surface BET du produit final

Référence	Temps de gel (min)	Surface BET (m ² /g)
Std-pH 8,5	60	148,9
Std-pH 8,5 60°C	63	214,7

3.3.3. Influence de la force ionique

Dans la partie 3.1, il a été constaté expérimentalement qu'il était nécessaire d'atteindre une concentration seuil en sodium dans le milieu pour que puisse débuter l'agrégation des particules. Il a également été démontré qu'une fois ce stade dépassé, les charges de surface imposées par le pH de la suspension continuaient à gouverner l'agrégation. Un changement de force ionique, qui détermine κ^{-1} et l'ampleur des forces de répulsions électrostatiques entre particules, est par conséquent susceptible de modifier la cinétique d'agrégation. Cependant, le profil de force ionique étant fixé par les débits d'injection des réactifs, il a été nécessaire de modifier le protocole de synthèse pour pouvoir étudier l'influence de ce paramètre sur notre système (voir partie 2.1.4.1). Ce type de synthèse permet également d'étudier uniquement l'agrégation en s'affranchissant de la croissance.

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

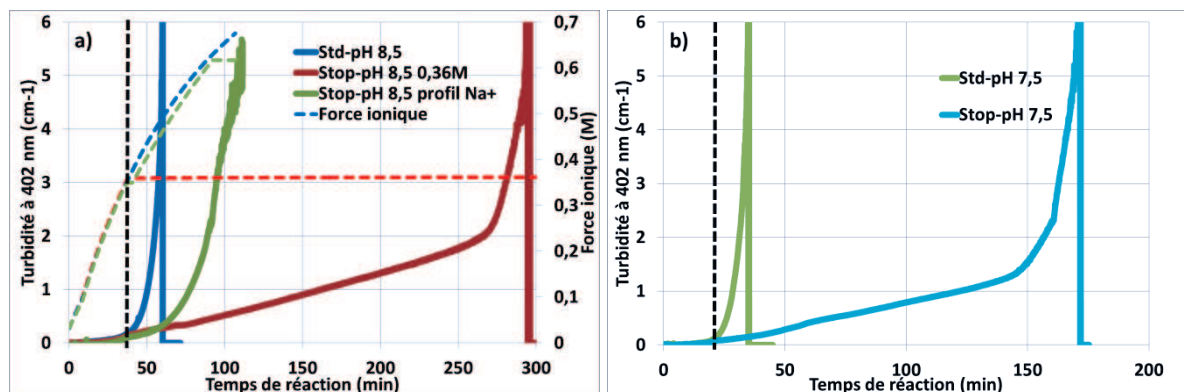


Figure 62 : Influence de l'arrêt de l'addition simultanée sur l'évolution temporelle de la turbidité à 402 nm
 a) pH de départ = 8,5 b) pH de départ = 7,5
 (le trait en pointillés noirs repère le moment où l'addition simultanée a été interrompue)

L'interruption de l'addition simultanée (repérée par la ligne en pointillés noirs sur les figures concernées) est immédiatement suivie d'un profond changement de la cinétique d'agrégation. Que ce soit en turbidité (Figure 62) ou en DLS (Figure 63), un régime pseudo-linéaire est observé au lieu de l'habituel régime quasi-exponentiel. Au moment où l'addition est interrompue, le système est d'ores et déjà suffisamment déstabilisé pour atteindre le point de gel. Quelques minutes avant le point de gel, la turbidité augmente très fortement sans que l'évolution des rayons hydrodynamiques ne soit affectée. Cela suggère un potentiel changement de mécanisme dans l'agrégation. La taille des agrégats est alors suffisamment grande pour qu'il soit possible d'envisager une transition vers un régime orthocinétique (voir partie 1.5.3). Lors des synthèses classiques, la turbidité augmente trop vite pour pouvoir observer une transition de ce type. Malgré ces différences, le dernier diamètre hydrodynamique fiable mesuré en DLS est également aux alentours de 200 nm.

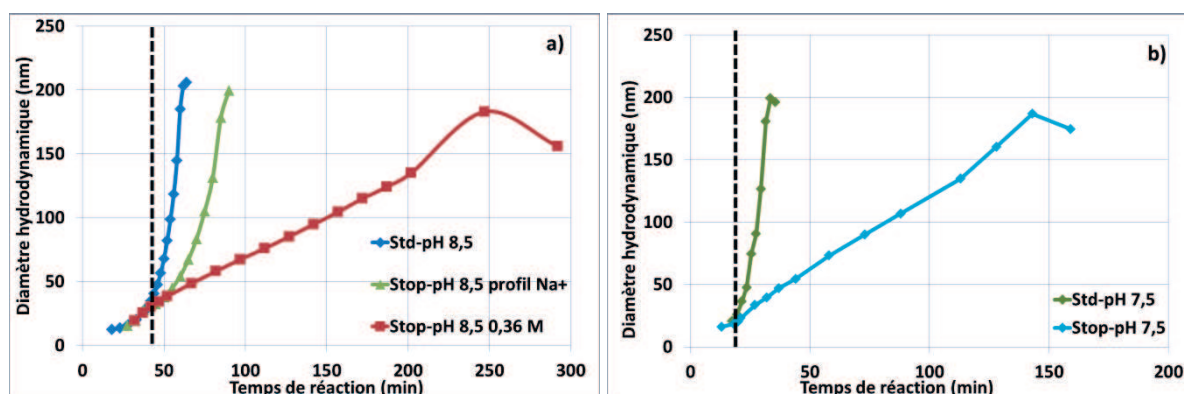


Figure 63: Influence de l'arrêt de l'addition simultanée sur l'évolution temporelle des diamètres hydrodynamiques a) pH de départ = 8,5 b) pH de départ = 7,5
 (le trait en pointillés noirs repère le moment où l'addition simultanée a été interrompue)

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

Conformément à ce qui a pu être observé dans la partie 3.3.1, le point de gel survient plus tôt à pH 7,5 qu'à pH 8,5 malgré une force ionique plus faible (0,23 M contre 0,36 M). Même lorsque le système est suffisamment déstabilisé pour pouvoir geler, l'effet des charges de surface liées au pH est toujours présent. La synthèse Stop-pH 8,5 profil Na^+ , durant laquelle du sulfate de sodium a été injecté en continu après l'arrêt de l'addition simultanée, permet d'évaluer la contribution de la force ionique à la cinétique d'agrégation lors d'une synthèse classique. Un régime quasi-exponentiel de turbidité et de DLS est observé. Cependant, le point de gel est retardé par rapport à la synthèse Std-pH 8,5. L'augmentation importante de la force ionique au cours de la synthèse joue un rôle important mais n'est pas le seul facteur permettant d'expliquer la cinétique d'agrégation observée.

L'ampleur de la déstabilisation induite par l'augmentation de la force ionique a été évaluée de façon plus quantitative en modifiant la valeur de la force ionique après interruption de l'addition simultanée. L'agrégation a été observée pour des valeurs de 0,32, 0,42 et 0,46 M. Les courbes de turbidité et de DLS obtenues sont données en Figure 64 et Figure 65. Dans tous les cas, le régime pseudo-linéaire est observé. Sa durée est d'autant plus courte que la force ionique est élevée, traduisant une instabilité croissante de la suspension. Le temps de gel en est très fortement impacté : sur la gamme de forces ioniques étudiées, il varie d'un facteur 5 (voir Tableau 10).

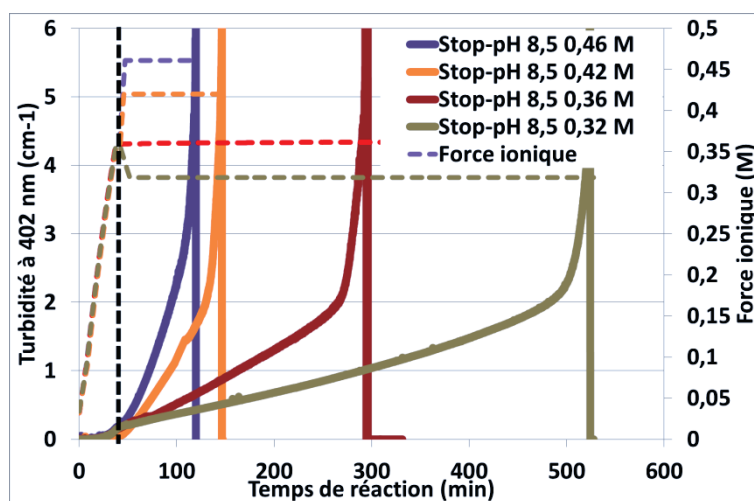


Figure 64 : Influence de la valeur de la force ionique sur l'évolution temporelle de la turbidité à 402 nm lors des synthèses type Stop-pH 8,5 (le trait en pointillés noirs repère le moment où l'addition simultanée a été interrompue)

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

Pourtant, dans ces conditions, les forces de répulsions électrostatiques sont très faibles, comme en attestent les valeurs de κ^{-1} calculées. Les efficacités de collision déterminées selon la théorie DLVO (pour un potentiel électrique de surface fixé à -42 mV, conformément aux résultats expérimentaux présentés en Figure 56, et un potentiel d'interaction électrostatique calculé selon l'expression (1-XV)) sont bien trop élevées par rapport aux cinétiques d'agrégation observées. De plus, leur évolution avec la variation de force ionique n'est pas suffisante pour expliquer la différence de temps de gel. Les résultats obtenus suggèrent donc l'existence d'une force de répulsion supplémentaire à l'électrostatique, probablement liée à l'existence d'une couche peu dense à la surface des particules (voir partie 1.4.2). Selon ces données, le rôle de la force ionique serait plus important qu'un simple écrantage des forces de double couche électrique. Il pourrait s'agir d'un effet de corrélation ion-ion [Franks, 2002], lié à la présence importante de sodium dans ces couches (voir partie 1.4.4). Des forces de dispersion s'établiraient entre les cations situés dans les couches de deux particules voisines et créeraient ainsi une composante attractive supplémentaire.

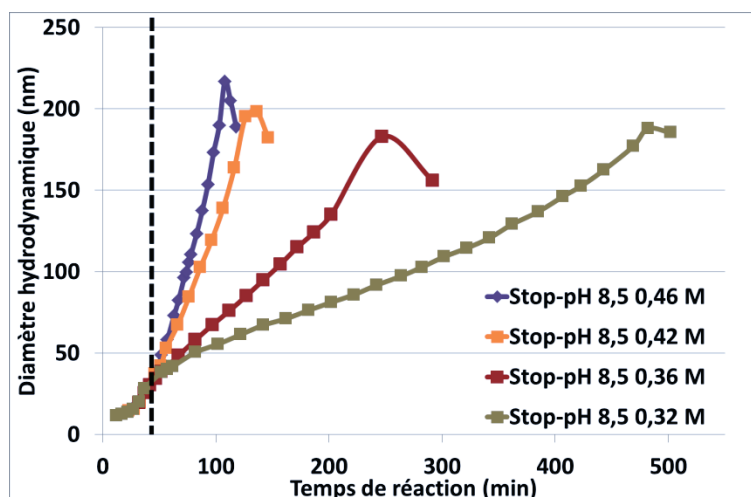


Figure 65 : Influence de la valeur de la force ionique sur l'évolution temporelle des diamètres hydrodynamiques lors des synthèses type Stop-pH 8,5 (le trait en pointillés noirs repère le moment où l'addition simultanée a été interrompue)

Tableau 10 : Influence de la valeur de la force ionique sur la cinétique d'agrégation lors des synthèses type Stop-pH 8,5

Force ionique (M)	0,46	0,42	0,36	0,32
κ^{-1} (nm)	0,48	0,51	0,55	0,58
Efficacité de collision DLVO	0,615	0,584	0,451	0,389
$\frac{dD_{hyd}}{dt}$ (nm.min ⁻¹)	2,64	1,89	0,65	0,31
Temps de gel (min)	110	135	280	510

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

Les surfaces des produits obtenus sont reportées dans le Tableau 11. Une seule valeur a été reportée pour les échantillons synthétisés à pH 8,5 car malgré les différences dans les cinétiques d'agrégation, leurs surfaces sont égales à 5 m²/g près. Les valeurs sont bien plus élevées que pour les produits obtenus via le mode opératoire classique car le taux de consolidation Q , qui est le rapport entre la quantité de silice injectée et la quantité de silice initiale, est ici bien plus faible.

Tableau 11 : Temps de gel et surfaces BET des produits obtenus via synthèse avec interruption de l'addition simultanée

Référence	Temps de gel (min)	Surface BET (m ² /g)
Stop-pH 8,5	variable	289
Stop-pH 7,5	160	329,4

3.3.4. Effet lié à l'introduction de silicate

La partie 3.3.3 a permis de montrer que l'augmentation de la force ionique au cours de l'addition simultanée n'était que l'un des facteurs responsables de la cinétique d'agrégation. Lors de la synthèse Stop-pH 8,5 profil Na⁺, l'arrêt de l'addition simultanée et l'injection progressive d'une solution de sulfate de sodium pour reproduire le profil standard de force ionique avait conduit à un point de gel retardé de 30 minutes. Les courbes de turbidité et de DLS sont rappelées en Figure 66. L'interruption de l'injection de silicate de sodium a mis un terme à la croissance des particules primaires, qui ne sont plus alimentées en réactif. La turbidité étant sensible à la taille des particules primaires constituant les agrégats, la différence dans les profils de turbidité pourrait être liée à l'arrêt de la croissance. Cependant, la vingtaine de minutes d'apport de réactif supplémentaire avant le point de gel ne fait que faiblement augmenter le rayon de particule primaire. Le pourcentage massique en silice dans la suspension variant de 2,6 à 3,4 %, le rayon de particule primaire ne peut augmenter que d'un facteur 1,3, soit de moins de 2 nm. Enfin, même en supposant que cette faible différence de taille de particules primaires puisse être à l'origine des écarts dans les profils de turbidité, elle échouerait à expliquer les évolutions des diamètres hydrodynamiques déterminés par DLS. L'ajout continu de silicate favorise donc l'agrégation des particules dans notre système.

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

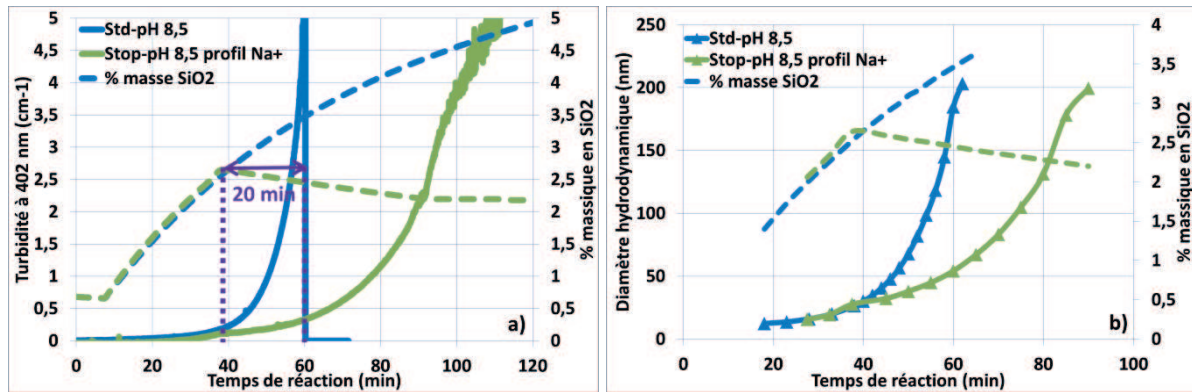


Figure 66 : Mise en évidence de l'accélération de l'agrégation par ajout continu de silicate a) par turbidimétrie et b) par DLS

Ce phénomène a pu également être mis en évidence grâce à la synthèse Stop-pH 8,5 reprise AS. Après une pause de 120 minutes au cours de laquelle on observe le régime pseudo-linéaire attendu pour de l'agrégation à force ionique constante, la reprise de l'addition simultanée a permis une gélification très rapide. Là encore, la croissance n'est pas en mesure d'expliquer les très fortes variations de turbidité et de diamètres hydrodynamiques (voir Figure 67) dans l'intervalle d'une dizaine de minutes séparant la reprise de l'addition simultanée et le point de gel. L'introduction de silicate est donc responsable du phénomène.

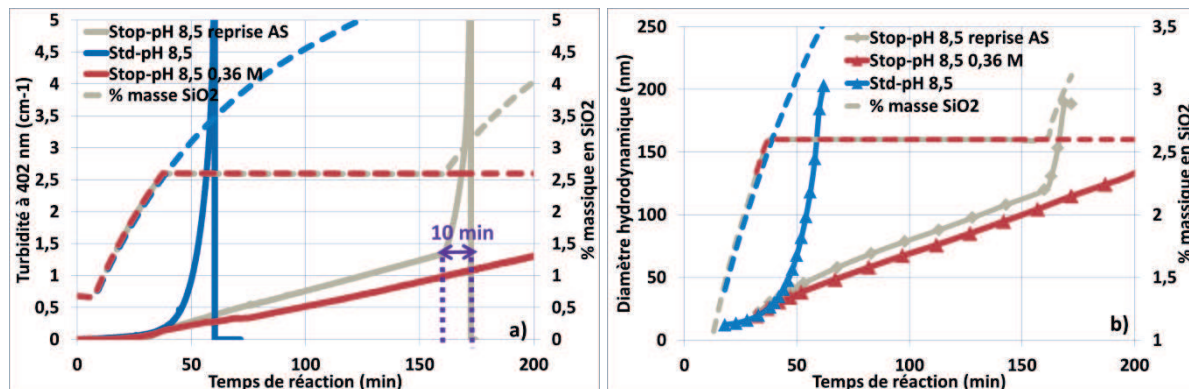


Figure 67 : Influence de la reprise de l'addition simultanée sur l'évolution temporelle a) de la turbidité à 402 nm et b) des diamètres hydrodynamiques

Lorsqu'il n'est pas continuellement introduit, l'effet lié au silicate disparaît très rapidement : la transition entre les régimes quasi-exponentiel et pseudo-linéaire est pratiquement immédiate. Cet effet est régénéré tout aussi rapidement. Il n'est cependant pas clair si c'est la présence d'oligomères silicatés au sein de la solution ou bien leur intégration à la surface suite à leur dissociation rapide qui est à l'origine du phénomène.

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

Dans le premier cas, l'attraction supplémentaire liée à la présence des oligomères pourrait s'expliquer par des forces de déplétion [Israelachvili, 2011]. Ces forces d'origine entropique s'exercent d'ordinaire dans des suspensions de particules auxquelles ont été ajoutées des polymères. La proximité des particules empêchent les polymères d'accéder à certaines zones de la suspension du fait de leur relativement grande taille. La force de déplétion engendrée provoque le rapprochement des particules les unes des autres et la diminution des zones d'exclusion, ce qui réduit l'entropie du système. La dissociation rapide des oligomères silicatés mettrait fin à cette contribution attractive. Néanmoins, leur petite taille et leur faible concentration en solution semblent peu compatibles avec la génération d'un tel effet. Dans le second cas, il est possible d'imaginer que la couche peu dense à la surface des particules évoquée dans la littérature soit constituée de fragments de silice oligomérique apportés par le réactif. Les « cheveux » ainsi formés pourraient s'enchevêtrer et créer des points de connexion supplémentaires entre particules, augmentant ainsi l'efficacité de collision. La condensation de cette couche et la formation de silice solide serait responsable de la disparition de l'effet lié à l'introduction du silicate. Cependant, cette théorie peut sembler en contradiction avec l'idée que cette couche de surface est responsable de la répulsion supplémentaire à l'origine de l'inhabituelle stabilité colloïdale de la silice.

Enfin, l'interruption de 120 minutes de l'addition simultanée a permis de décaler artificiellement le point de gel d'une silice synthétisée à pH 8,5. Si on ne comptabilise que la durée effective durant lequel du silicate a été injecté, le temps de gel est de 46 minutes pour la synthèse Stop-pH 8,5 reprise AS. La surface spécifique du produit final est moindre que celle du produit classique (voir Tableau 12).

Tableau 12 : Incidence de l'interruption de l'addition simultanée sur la surface BET du produit final

Référence	Temps de gel (min)	Surface BET (m ² /g)
Std-pH 8,5	60	148,9
Stop-pH 8,5 reprise AS	170 (temps réel)	134,4
	46 (temps d'addition cumulé)	

3.3.5. Influence de la concentration du pied de cuve

La concentration en silice du pied de cuve standard (6,84 g/L) a été modifiée pour cette série d'expériences. Les valeurs de 0 ; 1,71 ; 3,42 et 13,68 g/L ont ainsi été testées. Dans le cas de la concentration à 0 g/L en silice, le pied de cuve était constitué d'eau déminéralisée dont le pH avait été ajusté à 8,5 par addition d'une quantité très faible de soude NaOH. Le débit d'injection d'acide sulfurique lors de la neutralisation du pied de cuve, première étape du procédé de précipitation (voir partie 2.1.3), a été maintenue constante d'une synthèse à l'autre. Le pH de 8,5, auquel est effectuée l'addition simultanée, a donc été atteint au bout d'un délai d'autant plus long que la concentration initiale était importante.

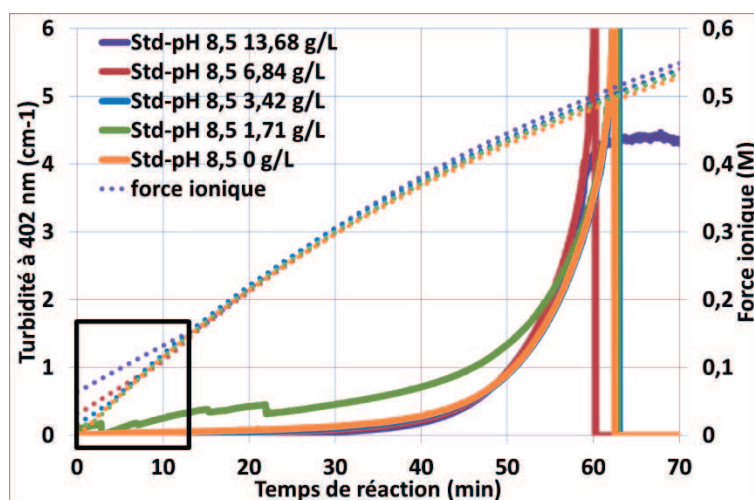


Figure 68 : Influence de la concentration du pied de cuve sur l'évolution temporelle de la turbidité à 402 nm (le rectangle noir met en évidence la différence de profil de force ionique liée à la phase de neutralisation)

Les courbes de turbidité à 402 nm obtenues sont présentées en Figure 68. Aucun effet significatif de la concentration du pied de cuve sur la cinétique d'agrégation ne peut être mis en avant. Le point de gel intervient au même moment pour l'ensemble des synthèses et les courbes de turbidité se superposent, à l'exception de la courbe verte, correspondant à la synthèse dont le pied de cuve présentait une concentration 1,71 g/L. Son allure inhabituelle n'est pas liée au comportement de la suspension mais à des fluctuations de l'intensité du signal émis par la source lumineuse du dispositif de turbidité. Les valeurs de turbidité calculées sont donc faussées car déterminées à partir du signal de référence acquis avant de débiter la synthèse (voir partie 2.2.1.1). La saturation de la turbidité liée à la gélification intervient néanmoins au même instant que pour les autres synthèses. En DLS (Figure 69), le constat est à peu près similaire avec une bonne superposition des courbes des diamètres hydrodynamiques et des derived count rates. La synthèse Std-pH 8,5 1,71 g/L se démarque une nouvelle fois avec un décalage temporel des diamètres hydrodynamiques plutôt prononcé.

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

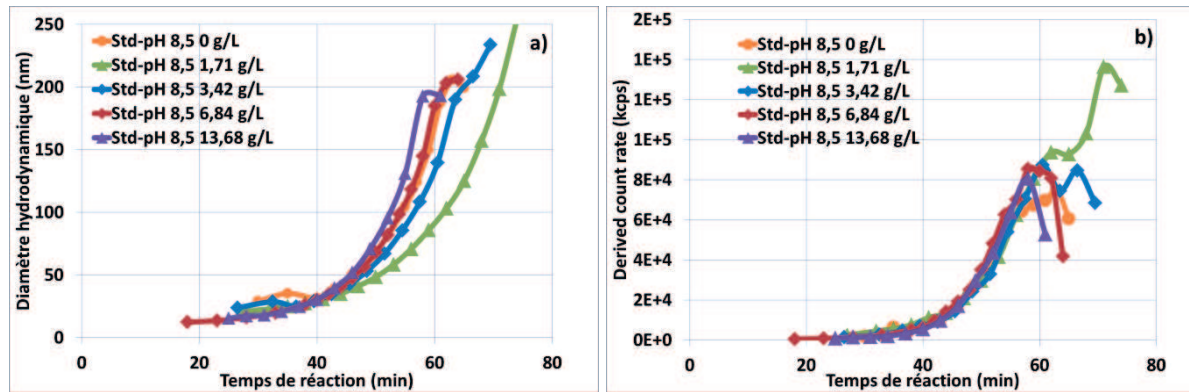


Figure 69 : Influence de la concentration du pied de cuve sur l'évolution temporelle a) des diamètres hydrodynamiques et b) des derived count rates

L'invariance du point de gel malgré le changement de concentration du pied de cuve pourrait être liée à la similarité des profils de force ionique. En effet, les différences introduites par la durée variable de la phase de neutralisation (repérée par le rectangle noir sur la Figure 68) sont tout de suite gommées par l'addition simultanée. L'impact de la concentration en ions sur la cinétique d'agrégation est donc prépondérant devant celui du nombre de particules en suspension.

Si l'on considère désormais les turbidités et les résultats de DLS en fonction du temps d'addition simultanée au lieu du temps total de réaction (voir Figure 70 et Figure 71), une tendance nette se dégage : le point de gel intervient d'autant plus tôt au cours de l'addition simultanée que le pied de cuve est concentré. L'évolution des diamètres hydrodynamiques déterminés au cours de la synthèse Std-pH 8,5 1,71 g/L demeure néanmoins la seule exception à cette tendance générale. Plus la concentration du pied de cuve est importante, plus la quantité de silice injectée en aval du point de gel, qui contribue à la consolidation de l'agrégat, est importante.

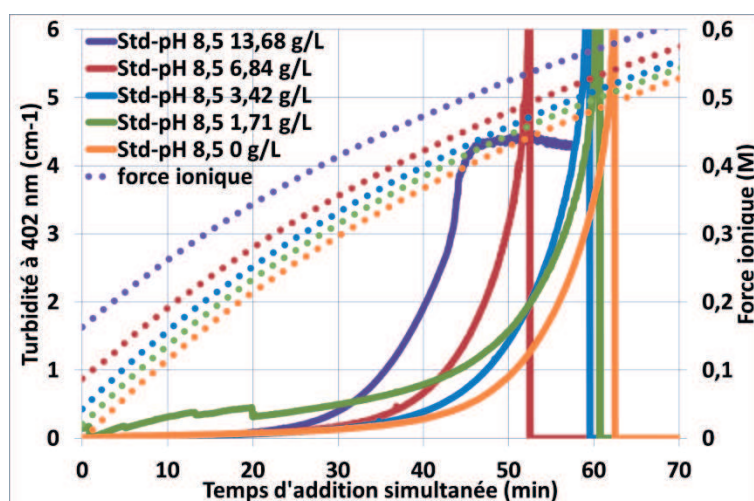


Figure 70 : Turbidité à 402 nm en fonction du temps d'addition simultanée - Illustration de l'effet de la concentration du pied de cuve sur la cinétique d'agrégation

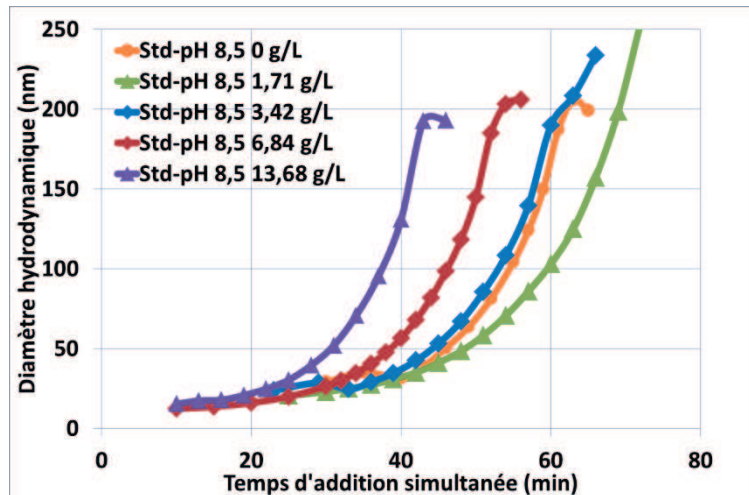


Figure 71 : Diamètres hydrodynamiques en fonction du temps d'addition simultanée - Illustration de l'effet de la concentration du pied de cuve sur la cinétique d'agrégation

Sur la gamme de concentrations de pied de cuve testées, l'amplitude de variation de la surface BET du produit final est faible (voir Tableau 13). Seule la silice issue la synthèse Std-pH 8,5 1,71 g/L, qui s'était déjà démarquée des autres au niveau de l'évolution des diamètres hydrodynamiques, présente une surface spécifique significativement plus basse. Si l'on excepte la synthèse Std-pH 8,5 0 g/L, où la nucléation doit être radicalement différente de celle qui intervient dans les autres expériences, on constate néanmoins que la surface finale chute quand la concentration du pied de cuve diminue.

Tableau 13 : Influence de la concentration du pied de cuve sur le point de gel et la surface BET du produit final

Référence	Durée d'addition simultanée avant le point de gel (min)	Surface BET (m ² /g)
Std-pH 8,5 0 g/L	63	145,8
Std-pH 8,5 1,71 g/L	61	114,6
Std-pH 8,5 3,42 g/L	60	141,6
Std-pH 8,5 6,84 g/L	52	139,0
Std-pH 8,5 13,68 g/L	45	152,6

3.4. Impact des conditions d'agrégation sur les propriétés texturales

3.4.1. Surface spécifique et taille d'agrégat

Dans la partie précédente, il a été montré que la surface BET des produits synthétisés pouvait varier de façon significative avec les conditions de synthèse. Les distributions de tailles de pores déterminées par la méthode BJH et par porosimétrie mercure sont également fortement impactées. Les résultats issus des expériences sur l'effet du pH de précipitation sont présentés en premier lieu car ces silices présentent les plus grandes disparités de propriétés.

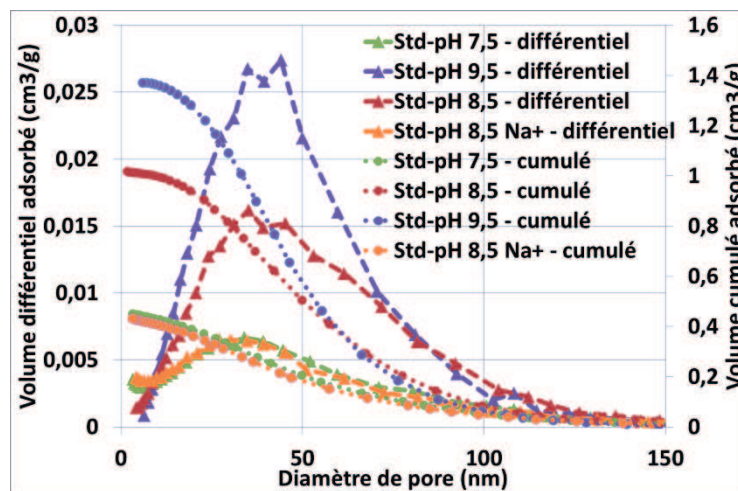


Figure 72 : Influence du pH de précipitation sur la distribution de tailles de pores déterminée par la méthode BJH

La méthode BJH n'est pas adaptée pour extraire les distributions de taille de pores des silices en fin de synthèse (Figure 72). Les quatre échantillons caractérisés présentent une population centrée sur 40 nm. L'essentiel de la porosité de ces poudres se situe en réalité dans une gamme de taille supérieure, plus adaptée à l'analyse par porosimétrie mercure. Le volume cumulé total permet d'estimer la quantité de pores de taille inférieure à cette limite de caractérisation. Les résultats reportés dans le Tableau 14 indiquent clairement que les silices à faible surface sont également celles qui présentent le plus faible volume mésoporeux total. Enfin, l'ensemble des produits possède une microporosité non négligeable, avec une contribution à la surface spécifique de l'ordre de 20%. Cette valeur est proche des résultats obtenus par Lazaro et al. sur des silices de précipitation de surfaces voisines aux nôtres [Lazaro et al., 2012].

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

Tableau 14 : Influence du pH de précipitation sur les propriétés déterminées par porosimétrie azote

Référence	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	$\frac{(S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}})}{S_{\text{ext}}}$ (%)	Mode BJH (nm)	Volume mésoporeux cumulé BJH (cm^3/g)
Std-pH 7,5	103,1	76,6	18,7	40	0,45
Std-pH 8,5	148,9	121,3	18,5	40	1,02
Std-pH 9,5	204,9	151,0	23,1	40	1,36
Std-pH 8,5 Na^+	106,7	83,3	20,5	40	0,43
Std-pH 8,5-7,5	128,0	106,6	16,8	40	0,73
Std-pH 8,5-9,5	183,9	140,5	23,6	40	1,22
Std-pH 7,5-8,5	128,0	105,0	18,0	40	0,71

La porosimétrie mercure permet de mettre en évidence les populations de pores formés par l'empilement des agrégats. Comme il est possible de le constater sur la Figure 73, les silices Std-pH 7,5 et Std-pH 8,5 Na^+ dont les surfaces spécifiques sont les plus faibles présentent les porosités de plus grande taille. Les distributions se caractérisent également par une polydispersité bien plus importante que pour les autres échantillons. En éliminant la contribution des pores de taille supérieure au micromètre et en ne tenant ainsi compte que de la porosité liée aux agrégats, leurs volumes poreux totaux sont également les plus élevés. Les résultats issus des analyses de BI-XDC sont en accord avec les informations issues de la porosimétrie mercure (voir Tableau 15) : les agrégats formés dans les silices sont d'autant plus grands que la surface spécifique de la poudre est faible.

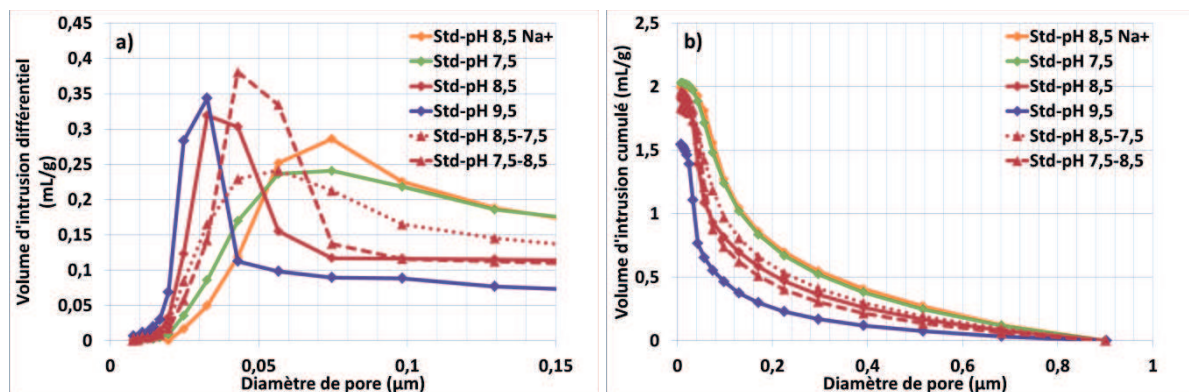


Figure 73 : a) Volumes d'intrusion différentiels b) Volumes d'intrusion cumulés pour la porosité de taille inférieure au micromètre

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

Tableau 15 : Influence du pH de précipitation sur la taille d'agrégat développé

Référence	Mode porosimétrie Hg (nm)	Volume poreux cumulé (cm ³ /g)	d ₁₆ XDC (nm)	d ₅₀ XDC (nm)	d ₈₄ XDC (nm)
Std-pH 7,5	68	2,2	48	74	183
Std-pH 8,5	38	2,07	22	38	67
Std-pH 9,5	28	1,65	27	34	54
Std-pH 8,5 Na ⁺	75	1,99	50	74	156
Std-pH 8,5-7,5	57	1,96	46	84	217
Std-pH 8,5-9,5	32	1,71	33	54	193
Std-pH 7,5-8,5	48	1,84	37	49	86

L'ensemble des tailles d'agrégats déterminées par porosimétrie mercure et BI-XDC et des surfaces spécifiques mesurées sur les produits finaux ont été rassemblées en Figure 74. Malgré des conditions de synthèses variées, taille d'agrégat et surface spécifique semblent totalement corrélés : l'ensemble des points de la Figure 74 a) se retrouve sur une même courbe, matérialisée en tirets noirs sur le graphique. Trois silices, repérées en rouge, se distinguent des autres avec des tailles d'agrégats plus importantes que ne le laisserait prévoir la corrélation. Cependant, pour ces trois mêmes produits, la concordance entre porosimétrie mercure et BI-XDC est moins bonne que pour l'ensemble des autres échantillons analysés (Figure 74 b)). La taille d'agrégat mesurée par BI-XDC est donc potentiellement surestimée pour ces trois silices. Dans ce cas, l'obtention de produits dont la taille d'agrégat et la surface spécifique échapperaient à la corrélation observée nécessiterait un bouleversement du procédé de précipitation plus important que ceux entrepris lors de nos expériences.

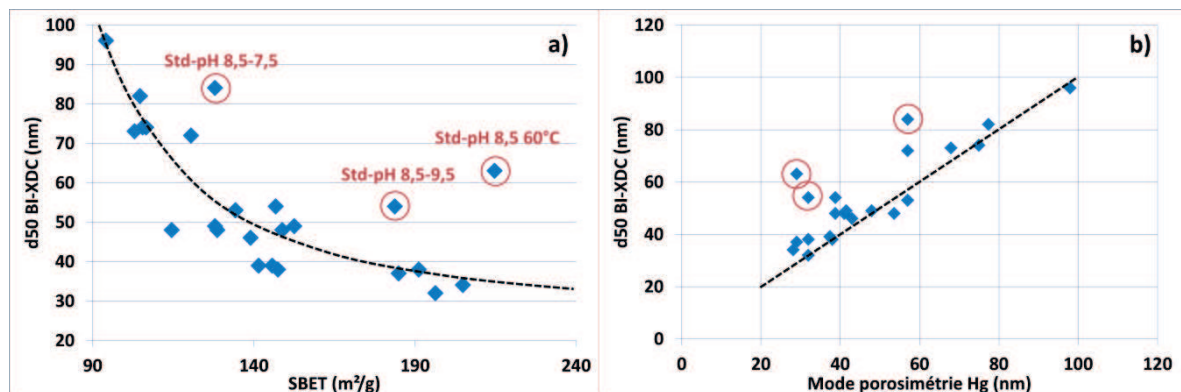


Figure 74 : Surfaces spécifiques et tailles d'agrégats développées par les silices obtenues lors de nos synthèses – a) d₅₀ BI-XDC = f(SBET) et b) d₅₀ BI-XDC = f(Mode porosimétrie Hg)

3.4.2. Quantification de la consolidation

3.4.2.1. Evolution de la surface spécifique au cours de la synthèse

Un lien existe entre la surface spécifique des produits finaux et la taille des agrégats qui la composent. Le suivi de la surface spécifique au cours de la synthèse peut permettre de mieux appréhender le phénomène de consolidation de l'agrégat. L'évolution des surfaces spécifiques mesurées sur des produits intermédiaires, collectés par centrifugation sans que leur pH soit ramené à 5,2, est représentée en Figure 75. Juste après le point de gel, les surfaces des différentes silices sont proches avec des valeurs comprises entre 202 et 231 m²/g. Les valeurs finales sont par contre bien plus éloignées les unes des autres. Cet écart semble lié à la durée séparant le point de gel et la fin de la synthèse car la vitesse à laquelle chute la surface spécifique varie peu avec le pH. Les évolutions apparaissent d'autant plus similaires quand on considère les valeurs de surface en fonction du taux de consolidation post-point de gel, soit le ratio de la quantité totale de silice injectée sur la quantité injectée jusqu'au point de gel (voir Figure 76). Les prélèvements effectués conduisent à des surfaces finales plus faibles que lors des synthèses classiques (les valeurs obtenues sans prélèvements post-point de gel sont représentées par les triangles entourés de noir sur la Figure 75). Cette chute de surface est logique car, du fait du prélèvement, chaque particule primaire a reçu plus de matière.

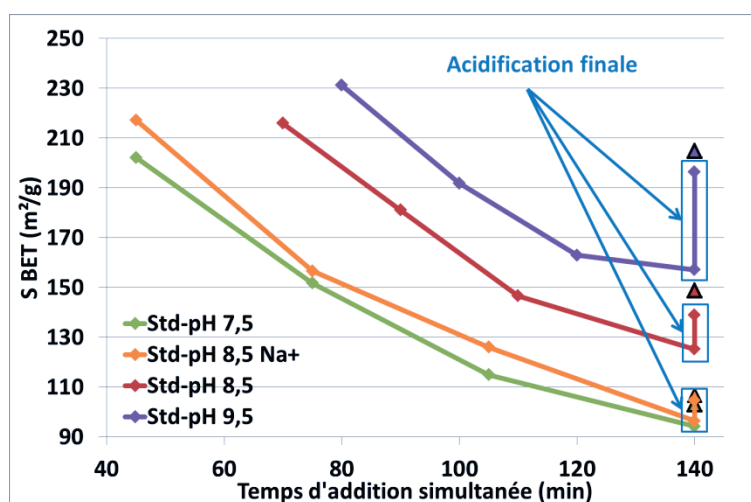


Figure 75 : Influence du pH de précipitation sur l'évolution temporelle de la surface spécifique (Les triangles entourés de noir représentent les valeurs obtenues pour les synthèses sans prélèvements post-point de gel. Les rectangles bleus mettent en évidence la remontée de surface spécifique liée à l'acidification finale à pH 5,2.)

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

Un autre phénomène mis en évidence par la Figure 75 concerne la dernière étape du protocole standard de synthèse. Le fait de ramener le pH de la suspension à 5,2 avant de récupérer le solide provoque une remontée de la surface spécifique. Le phénomène, repéré sur la figure par les rectangles bleus, est d'autant plus important que le pH de synthèse est basique. L'acidification provoque la précipitation de la silice encore dissoute dans le milieu réactionnel et cette quantité est d'autant plus grande que le pH de l'addition simultanée est éloigné de la valeur de 5,2. Cependant, la nucléation de nouvelles particules primaires, dont la surface spécifique serait très élevée et ferait augmenter la surface spécifique moyenne de la suspension, semble exclue. Le dépôt de la silice sur les particules déjà existantes devrait théoriquement faire augmenter leur taille et donc diminuer la surface. La contribution des micropores à la surface spécifique augmentant fortement suite à l'acidification (voir Tableau 16), il se pourrait que cette silice déposée en fin de synthèse crée des aspérités de surface ou soit elle-même microporeuse.

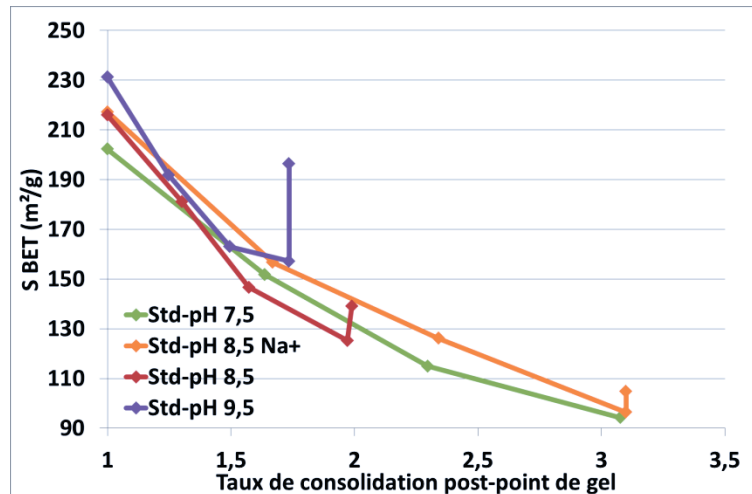


Figure 76 : Evolution des surfaces spécifiques avec le taux de consolidation post-point de gel (silice totale injectée sur silice injectée jusqu'au point de gel) – Influence du pH de précipitation

Tableau 16 : Evolution des propriétés déterminées par porosimétrie azote avec la durée d'addition simultanée à pH 9,5

Temps d'addition simultanée (min)	Surface BET (m²/g)	Surface externe (m²/g)	$\frac{(S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}})}{S_{\text{ext}}}$ (%)
80	231,2	197,6	14,5
100	191,9	166,0	13,5
120	163,0	135,8	16,7
140	157,2	134,1	14,7
140 (+ pH 5,2)	196,4	151,0	23,1

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

La Figure 77 illustre l'influence de la concentration du pied de cuve sur l'évolution temporelle de la surface spécifique en aval du point de gel. La surface spécifique au début de la phase de consolidation varie beaucoup d'une synthèse à l'autre avec des valeurs comprises entre 150 et 240 m²/g. Plus la concentration initiale du pied de cuve est élevée, plus le nombre de particules en suspension est important et plus le point de gel intervient tôt au cours de l'addition simultanée. Les particules reçoivent moins de matière avant le passage du point de gel et présentent donc une surface spécifique initiale plus élevée. Les évolutions temporelles au cours de la phase de consolidation sont là encore très similaires, avec des pentes voisines d'une synthèse à l'autre.

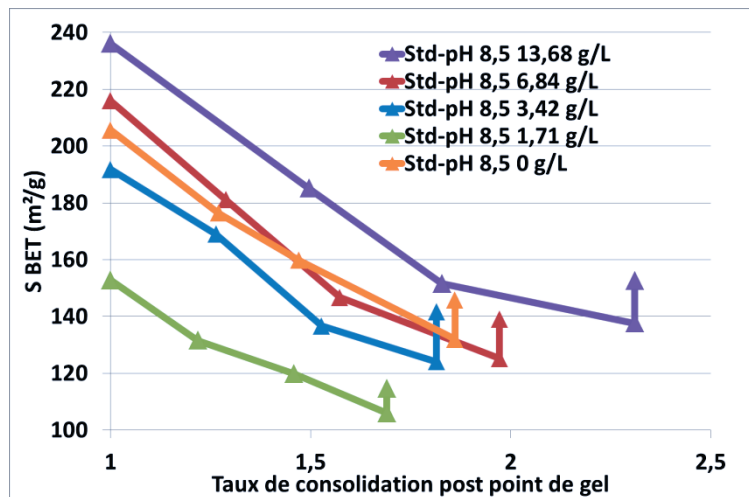


Figure 77 : Evolution des surfaces spécifiques avec le taux de consolidation post-point de gel - Influence de la concentration du pied de cuve

La surface spécifique du produit final est essentiellement déterminée par le nombre de particules primaires présentes dans la suspension et par la quantité de silice injectée en aval du point de gel. Les conditions de synthèse n'ont pas une influence directe mais permettent de déterminer à quel stade de l'addition simultanée survient le point de gel.

3.4.2.2. Mécanisme de formation de l'agrégat ultime

Dès la partie 3.1, la Figure 50, qui représentait l'évolution temporelle du rayon de particule primaire déduit de la surface BET et du mode de la distribution poreuse obtenue par la méthode BJH, avait permis de mettre en évidence le phénomène de consolidation progressive de l'agrégat. La Figure 78 présente le même type de données, auxquelles ont été ajoutées les modes de la distribution de pores déterminés par porosimétrie mercure, pour les 3 pH de synthèse. La complémentarité et la concordance des deux techniques de porosimétrie est mise en évidence. Les silices de plus haute surface n'ont pas pu être caractérisées par porosimétrie mercure car leur porosité se situait en dessous de la gamme analysable par l'appareil. Par contre, quand les analyses BJH et de porosimétrie mercure ont pu être réalisées sur un même produit, les résultats concordent, avec un facteur 1,2 constant entre les données issues des deux techniques. Cela permet de valider les résultats obtenus sur la gamme de porosité où les analyses se recoupent. Aux temps longs, seule la porosimétrie mercure demeure capable de procurer des résultats pertinents car la taille de pore augmente très fortement.

Le même type de courbes pourrait être tracé à partir des données issues des synthèses réalisées dans le cadre de l'étude de l'influence de la concentration du pied de cuve sur la cinétique d'agrégation (Figure 79). L'universalité des tendances observées nous a conduits à proposer le mécanisme illustré en Figure 80 pour expliquer ces résultats. Avant le point de gel, les particules croissent de façon isolée du fait de fortes interactions répulsives. Une fois la teneur en sel seuil atteinte, l'agrégation peut commencer. Les particules forment des amas de taille croissante mais sans entrer en contact les unes avec les autres. Le phénomène est nommé « particle crowding » par Chinchalikar et al. [Chinchalikar et al., 2012]. L'auteur attribue cet état transitoire à l'existence d'un minimum secondaire dans le potentiel d'interaction interparticulaire (voir partie 1.4.3). Chaque particule primaire est alors libre de croître indépendamment des autres et reste très mobile dans la structure formée. Ainsi, lorsque la suspension est séchée, les particules s'empilent comme le feraient des éléments isolés, générant ainsi des pores de taille similaire à la leur. A un certain stade de l'agrégation, une transition s'opère et la gélification se produit. L'élément déclencheur de cette transition n'est pas clairement identifié. Les résultats issus de la DLS suggèreraient une taille critique d'agrégat étant donné que le diamètre final est toujours de l'ordre de 200 nm. Une autre explication pourrait être la disparition de la couche de surface évoquée lors de la partie 3.3.3. Après le passage du point de gel, les particules sont en contact et la silice ajoutée au milieu réactionnel contribue alors à leur croissance mais également à la formation de cols. Ces cols rigidifient progressivement l'agrégat, qui devient ainsi de plus en plus grand. Les particules sont figées dans cette structure du fait de la présence des cols et des pores liés aux dimensions de l'agrégat sont générés lorsque la suspension est séchée.

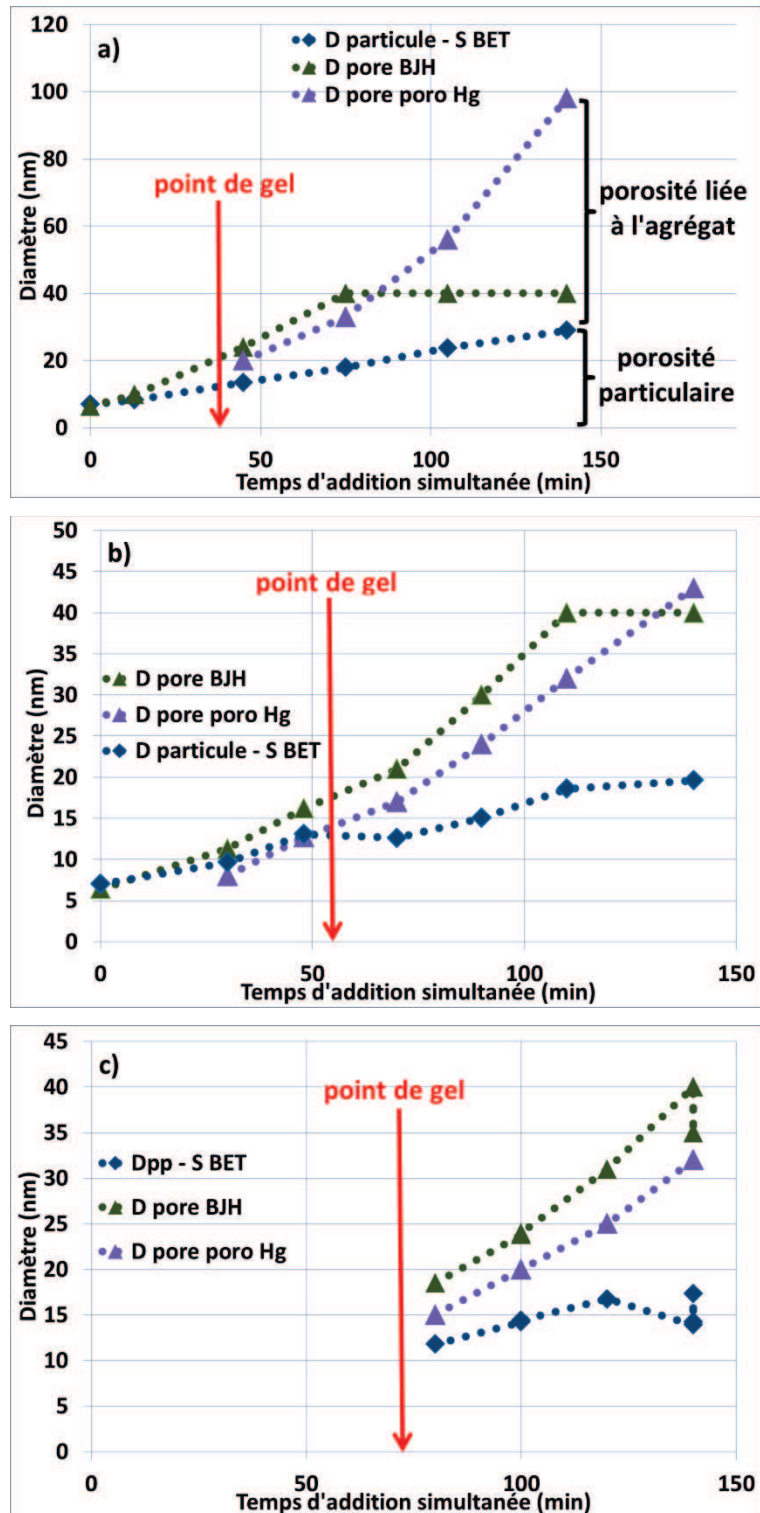


Figure 78 : Comparaison des diamètres de particules déduits de la surface BET avec les diamètres de pore déterminés par la méthode BJH et par porosimétrie mercure
a) pH 7,5 b) pH 8,5 c) pH 9,5

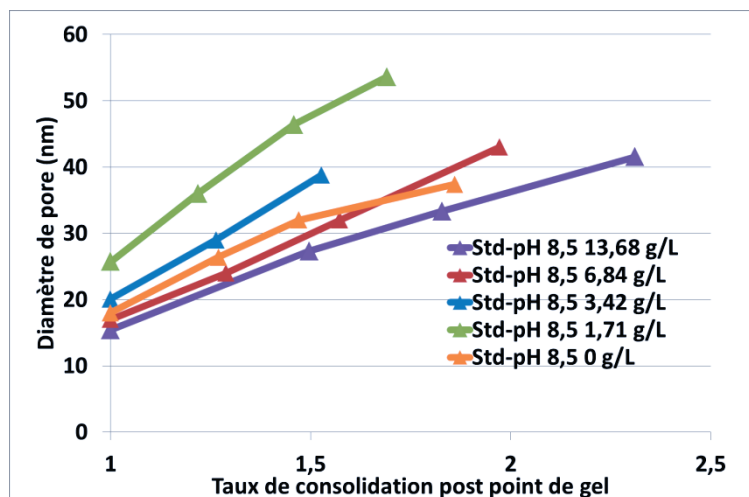


Figure 79 : Influence de la concentration du pied de cuve sur l'évolution temporelle du diamètre de pore déterminé par porosimétrie mercure

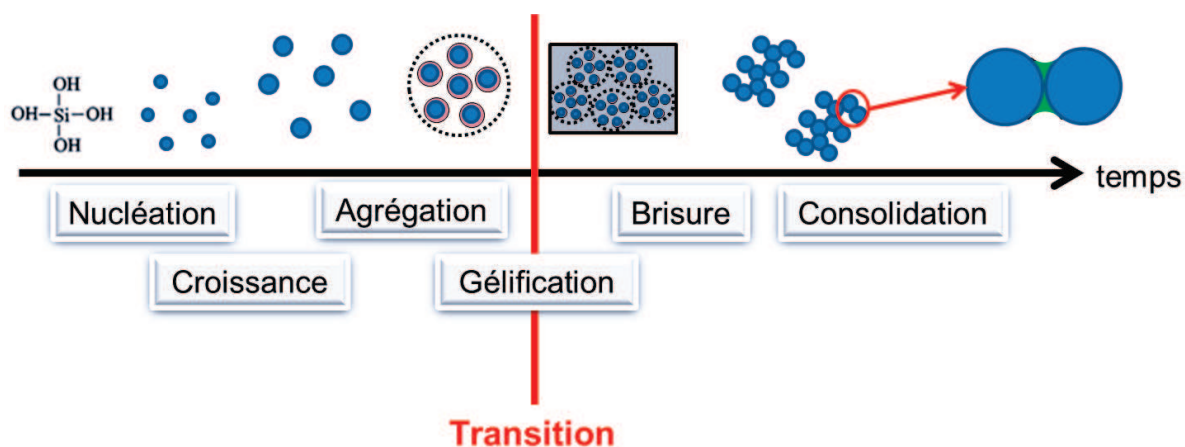


Figure 80 : Schéma récapitulatif du mécanisme de formation de l'agrégat ultime

3.4.2.3. Modèle mathématique pour la consolidation

Le mécanisme suggéré précédemment implique la formation de cols entre les particules. Ces cols provoquent une chute significative de la surface spécifique de la silice. La valeur déterminée selon la méthode BET ne peut donc pas être utilisée de façon directe (en supposant un modèle de particule sphérique) pour estimer la taille de particule primaire. Une géométrie particulière des cols, qui sont supposés concaves, a été imposée afin de pouvoir déterminer les surfaces spécifiques théoriques. Celle-ci est illustrée en Figure 81. Dans cette géométrie, le rayon de col r_{col} est lié au rayon de particule r_{pp} par le biais de la relation (3-III). Par rapport à des particules isolées, il y a perte de la surface externe des calottes sphériques représentées en bleu et gain de la surface externe du col. La surface externe totale chute et le volume augmente de la quantité précipitée au col : la surface spécifique résultante est donc plus faible. Le calcul détaillé en effectuant le bilan sur une seule particule est explicité par les relations (3-IV) à (3-IX). L'aire externe et le volume du demi-col (un col est partagé entre deux particules) sont obtenus par intégration.

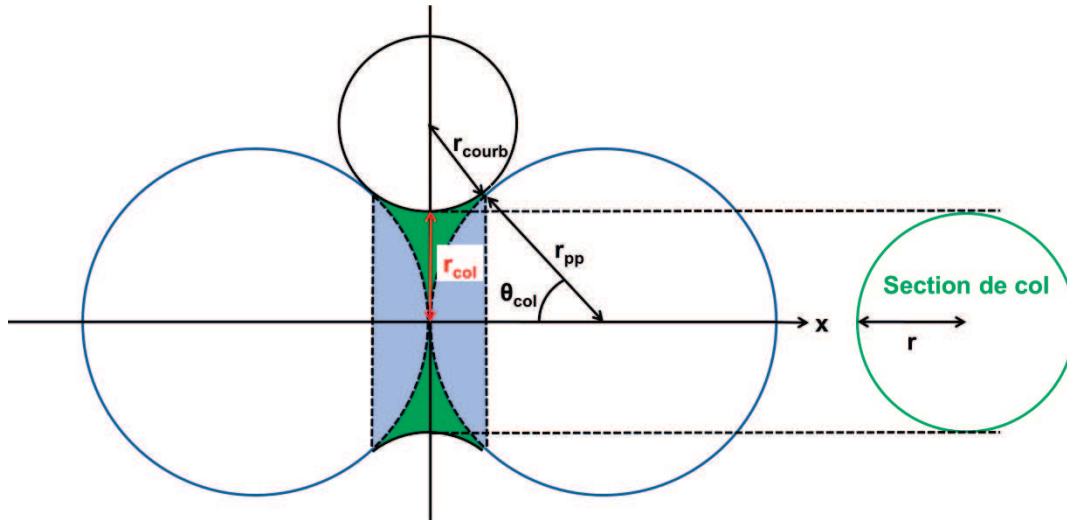


Figure 81 : Représentation 2D de la géométrie de col adoptée
(le volume en vert représente le volume du col et les calottes sphériques bleues, les parties de la particule primaire dont la surface n'est plus accessible)

$$r_{col} + r_{courb} = (r_{pp} + r_{courb}) * \sin \theta_{col} \quad (3-III)$$

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

$$S_{\text{totale}} = 4\pi r_{\text{pp}}^2 - S_{\text{calotte}} + S_{\text{demi-col}} \quad (3\text{-IV})$$

$$S_{\text{calotte}} = 2\pi r_{\text{pp}}^2 (1 - \cos \theta_{\text{col}}) \quad (3\text{-V})$$

$$S_{\text{demi-col}} = \int_0^{s_{\text{fin}}} 2\pi r ds = 2\pi r_{\text{pp}}^2 \left(\frac{1 - \cos \theta_{\text{col}}}{\cos \theta_{\text{col}}} \right)^2 \left[\frac{\sin \theta_{\text{col}}}{1 - \cos \theta_{\text{col}}} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_{\text{col}} \right) - \cos \theta_{\text{col}} \right] \quad (3\text{-VI})$$

Où s représente l'abscisse curviligne le long de la courbure externe du col

$$V_{\text{total}} = \frac{4}{3}\pi r_{\text{pp}}^3 + V_{\text{demi-col}} \quad (3\text{-VII})$$

$$V_{\text{calotte}} = \frac{\pi}{3} r_{\text{pp}}^3 (2 - 3 \cos \theta_{\text{col}} + (\cos \theta_{\text{col}})^3) \quad (3\text{-VIII})$$

$$V_{\text{demi-col}} = \int_0^{r_{\text{pp}}(1 - \cos \theta_{\text{col}})} \pi x^2 dx - V_{\text{calotte}} = \pi r_{\text{pp}}^3 (1 - \cos \theta_{\text{col}})^2 \left[\frac{1 - \tan \theta_{\text{col}} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_{\text{col}} \right)}{(\cos \theta_{\text{col}})^2} + \frac{2 + \cos \theta_{\text{col}}}{3} \right] - V_{\text{calotte}} \quad (3\text{-IX})$$

La coordinence de la particule primaire au sein de l'agrégat, ou bien le nombre de cols par particule n_{cp} , n'est pas fixée et reste un paramètre ajustable du modèle. Comme l'illustre la Figure 82, plus la valeur choisie est élevée, plus la chute de surface est importante à même rayon de col. Ce modèle a été mis en application afin d'expliquer les évolutions de surface rapportées en Figure 75. Le principe du programme MATLAB qui a été développé est de déterminer les couples $(r_{\text{col}}, r_{\text{pp}})$ pour les différents instants où la valeur de la surface BET est connue. A l'instant initial situé juste après le point de gel, selon notre mécanisme, r_{col} est nul et r_{pp} est donc directement déduit de S_{BET} . Entre cet instant et le suivant, une quantité connue de silice a été déposée sur chaque particule : le volume de l'entité (col(s)+particule) est donc fixé. La surface spécifique de l'ensemble, déterminée expérimentalement, fixe une deuxième condition sur le couple $(r_{\text{col}}, r_{\text{pp}})$. Pour une valeur de n_{cp} donnée, ces deux conditions à respecter détermine entièrement le couple recherché.

Il n'existe pas de méthode simple pour évaluer la coordinence d'une particule primaire au sein d'un agrégat. La dimension fractale quantifie certes la compacité de l'empilement des particules au sein de la structure (voir partie 4.1.1) mais ne fournit pas une valeur bien définie de coordinence. Selon les travaux de Brasil [Brasil et al., 2001] sur les propriétés d'agrégats simulés, il existe généralement une distribution de valeurs de coordinence au sein d'un même édifice. Il indique une valeur moyenne de 3 pour des agrégats dont les particules s'interpénètrent légèrement, ce qui est proche de particules reliées par des cols consolidés. Dadkhah et al suggèrent quant à eux une valeur moyenne de l'ordre de 4 [Dadkhah et al., 2012]. La valeur de 3 ayant posé des problèmes numériques, l'ensemble des calculs a donc été réalisé avec une coordinence de 4. Les résultats obtenus sur les silices synthétisées à différents pH sont présentés en Figure 83.

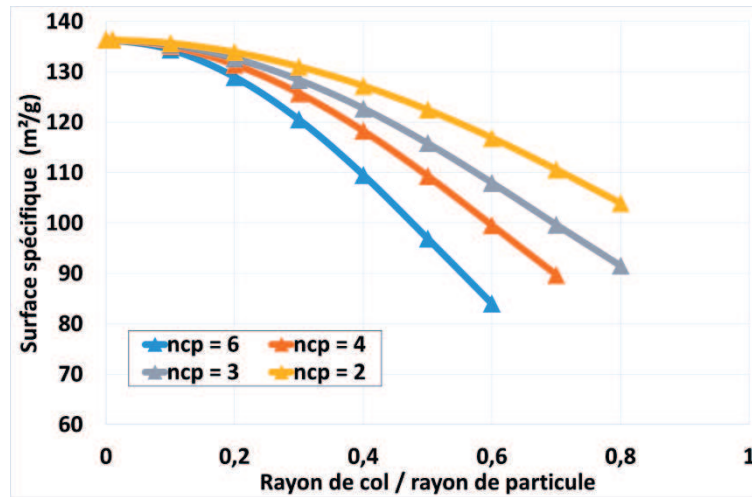


Figure 82 : Chute de la surface spécifique avec le rayon de col à différentes valeurs de coordination
Exemple d'une particule primaire de 10 nm de rayon

Une des conséquences de la géométrie choisie pour représenter les cols est que peu de matière est nécessaire pour obtenir des cols de taille importante. Ainsi, à la fin de la synthèse Std-pH 7,5, le ratio r_{col}/r_{pp} est de l'ordre de 80% quand le rapport des volumes n'est que de 25%. Pour la synthèse Std-pH 9,5, le ratio r_{col}/r_{pp} est proche de 50% pour un rapport des volumes inférieur à 5%. Ces résultats ne permettent pas de mettre en évidence un effet spécifique du pH sur la consolidation : la durée de consolidation, qui sépare le point de gel de la fin de l'addition simultanée, semble être le facteur déterminant. Les silices les plus consolidées selon notre calcul sont bien celles qui possèdent la plus grande taille d'agrégat. Ceci valide, de façon au moins semi-quantitative, le modèle proposé.

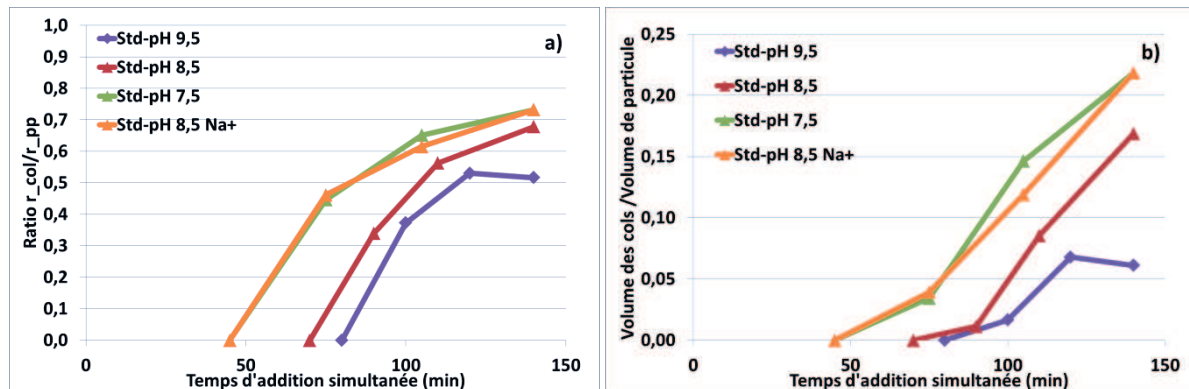


Figure 83 : Influence du pH de précipitation sur la consolidation des agrégats – a) Rapport r_{col}/r_{pp} et b) rapport du volume lié aux cols sur le volume de particule primaire déterminés grâce au modèle

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

Le modèle a également été utilisé pour interpréter les variations de surface spécifique avec des concentrations du pied de cuve différentes. Les résultats issus de la simulation apparaissent en Figure 84. Là encore, ce sont les échantillons dont le point de gel est survenu le plus tôt qui ont le plus grand rapport r_{col}/r_{pp} . Ce sont pourtant les échantillons présentant les plus petites tailles d'agrégat. Cependant, le rayon de col final n'est que peu influencé par la concentration du pied de cuve : l'ensemble des valeurs est compris entre 4,5 et 5,5 nm. Les différences observées dans les ratios r_{col}/r_{pp} semblent plutôt liées à la taille des particules primaires et aux différences de nucléation.

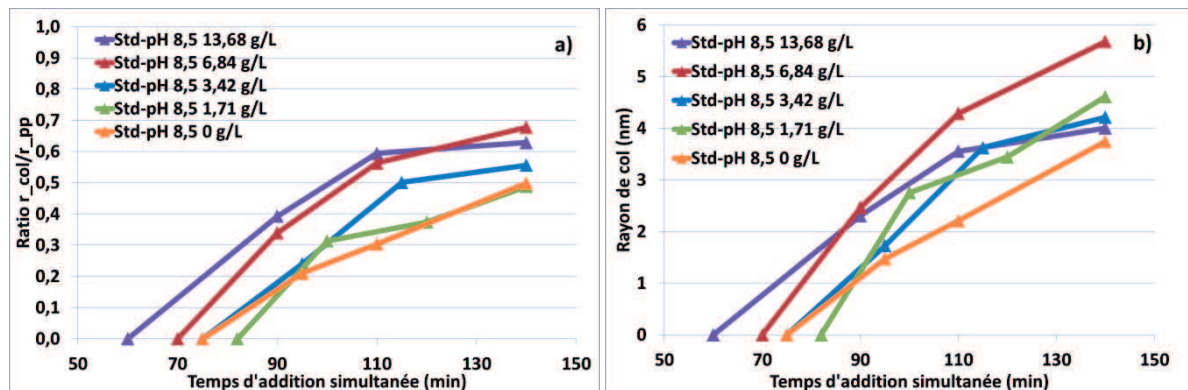


Figure 84 : Influence de la concentration du pied de cuve sur les résultats déterminés grâce au modèle
a) Rapports r_{col}/r_{pp} et b) Rayons de cols

3.4.2.4. Implications sur la croissance post point de gel

L'état de la suspension en début d'addition simultanée étant connu, il est possible de calculer le profil théorique de taille de la particule primaire au cours du temps. En supposant que les particules croissent comme des sphères dures isolées, ce que suggère le mécanisme que nous avons proposé, et que l'intégralité de la quantité de silice injectée précipite, les courbes présentées en Figure 85 sont obtenues. Les profils théoriques y sont comparés aux rayons déterminés à partir de la surface BET (r_{BET}) et aux valeurs de r_{pp} calculées par le biais du modèle prenant en compte la formation de cols (r modélisé). Il apparaît clairement que les tailles de particule primaire sont surestimées quand elles sont directement déduites de la surface spécifique.

Chapitre 3 : Impact de la physico-chimie sur la cinétique d'agrégation au cours de la précipitation

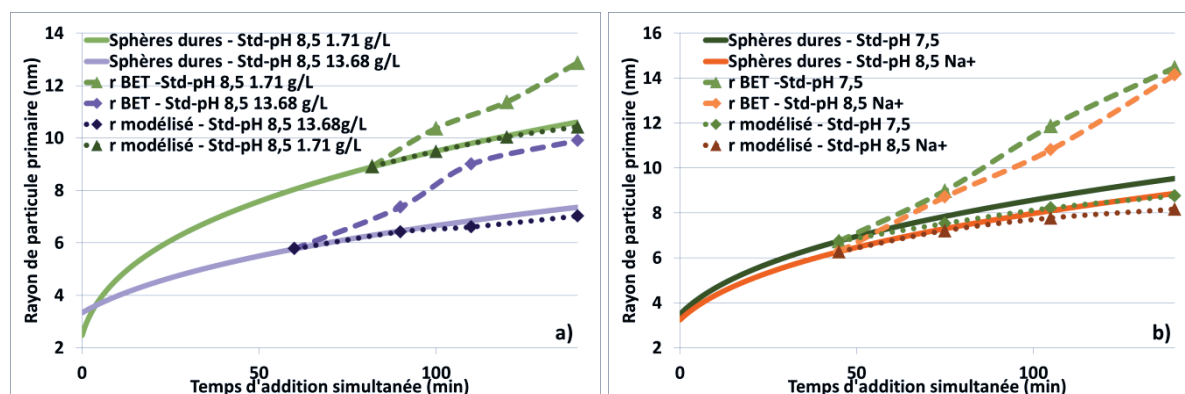


Figure 85 : Comparaison des profils théoriques de taille (sphères dures) avec les rayons déterminés à partir de la surface BET (r BET) et ceux extraits du modèle avec formation de cols (r modélisé)
a) Volumes de cols « faibles » b) Volumes de cols « importants »

Les r_{pp} calculés sont par contre beaucoup plus réalistes avec des valeurs proches du profil théorique. La quantité de matière précipitée aux cols, responsable de la chute de la surface spécifique, est faible comparée à celle qui continue à se déposer sur les particules. Toutefois, quand la consolidation commence très tôt (voir Figure 85 b)), la quantité aux cols ne peut plus être négligée et les r_{pp} calculés sont, en fin de synthèse, plus petits que ce que prévoit le profil théorique. Une observation directe des silices synthétisées par microscopie électronique à transmission aurait pu apporter des éléments de validation pour les tailles issues de la simulation. Malheureusement, les écarts entre les valeurs déduites de la surface BET et les valeurs calculées (voir Tableau 17) sont a priori trop faibles pour être discernables par cette technique, dans les conditions qui sont les nôtres : faible contraste optique, particules agrégées, (légère) polydispersité des particules.

Tableau 17 : Comparaisons des rayons BET et des rayons calculés en fin de synthèse

Référence de l'échantillon	r BET (nm)	r_{pp} simulé(nm)	r_{col} simulé (nm)
Std-pH 8,5 Na ⁺	14	8	6
Std-pH 7,5	15	9	6
Std-pH 8,5	10	7	5
Std-pH 9,5	9	7	4

3.5. Conclusions du chapitre 3

Cette étude a permis de mettre en évidence l'impact de paramètres physico-chimiques tels que le pH, la température ou la force ionique sur l'ensemble des phénomènes intervenant au cours de la précipitation de la silice en procédé semi-continu. La nucléation est peu sensible au pH et à la concentration initiale du pied de cuve. Aucune considération théorique ne nous permettait de présumer d'un effet particulier des conditions opératoires sur la croissance des particules. Ni l'expérience, ni nos calculs n'en ont mis en évidence. La phase d'agrégation, quant à elle, est très sensible au pH et à la force ionique du milieu. Nos résultats expérimentaux ont également montré un impact de l'introduction en continu de silicate de sodium. Cet effet pourrait être lié à l'existence d'une couche d'oligomères entourant les particules solides de silice. Les comportements observés au cours de nos expériences sont compatibles avec l'existence d'une telle couche.

L'analyse des propriétés texturales (surface spécifique, taille de pore) nous a permis de proposer un mécanisme où le point de gel est vu comme une transition entre un régime où les particules s'agrègent sans se toucher et un régime où des cols se développent entre des particules primaires toujours en croissance. En accord, un modèle mathématique pour la consolidation des cols a été proposé et a permis d'expliquer l'évolution des surfaces spécifiques mesurées au cours de la synthèse. Le temps de gel, qui délimite le début de la phase de consolidation, apparaît comme un paramètre d'importance critique pour la surface spécifique finale du produit et la taille d'agrégat développée. Par exemple, le fait d'avoir arrêté l'addition simultanée pendant 120 minutes et d'avoir ainsi artificiellement accéléré le passage du point de gel a permis de modifier les propriétés d'une silice synthétisée à pH 8,5.

Chapitre 4. Interprétation des spectres de turbidité

Dans le chapitre précédent, la turbidimétrie avait été utilisée pour effectuer un suivi de l'agrégation des particules et mettre en évidence le passage du point de gel. L'utilisation d'une seule longueur d'onde était suffisante pour cette application. Dans cette partie, les spectres de turbidité sont analysés dans leur ensemble. Un modèle optique de diffusion de la lumière pour agrégats fractals a été développé. Ce modèle est utilisé dans un programme MATLAB afin de déterminer les paramètres r_{pp} et D_f des agrégats formés en cours de synthèse. La connaissance de ces paramètres constitue une étape supplémentaire dans notre démarche de compréhension des phénomènes d'agrégation.

4.1. Construction du modèle optique

4.1.1. Agrégats fractals

L'agrégation de particules conduit naturellement à des édifices à la structure très aérée. Ces structures, qui présentent des propriétés d'autosimilarité, ont été modélisées à l'aide de la théorie fractale. La définition historique de l'agrégat fractal [Meakin, 1987] relie masse et rayon d'agrégat par le biais d'une dimension fractale D_f (relation (4-I)). D_f est un paramètre réglable dont la valeur est d'autant plus élevée que l'empilement des particules primaires au sein de l'agrégat est compact. Elle est comprise entre les valeurs de 1 (structure linéaire) et de 3 (objet plein). Des exemples de structures simulées à différentes valeurs de D_f sont présentés en Figure 86.

$$m(R) \propto R^{D_f} \quad (4-I)$$

La dimension fractale est une fonction du mécanisme d'agrégation des particules primaires et ne dépend pas de la nature des particules [Lin et al., 1989]. L'agrégation est dite limitée par la réaction (reaction-limited aggregation ou RLA) lorsque les particules diffusent rapidement les unes vers les autres mais que la fraction de collisions conduisant effectivement à un collage est faible. Les particules peuvent ainsi diffuser au cœur de l'agrégat avant d'être irréversiblement collées. La dimension fractale associée à ce type de mécanisme est de l'ordre de 2,1. Dans le cas où la diffusion des particules est lente devant le collage des particules, l'agrégation est dite limitée par la diffusion (diffusion-limited aggregation ou DLA). Chaque collision entraînant un collage effectif des particules, les structures formées sont plus aérées qu'en RLA, pour une dimension fractale typique de l'ordre de 1,8.

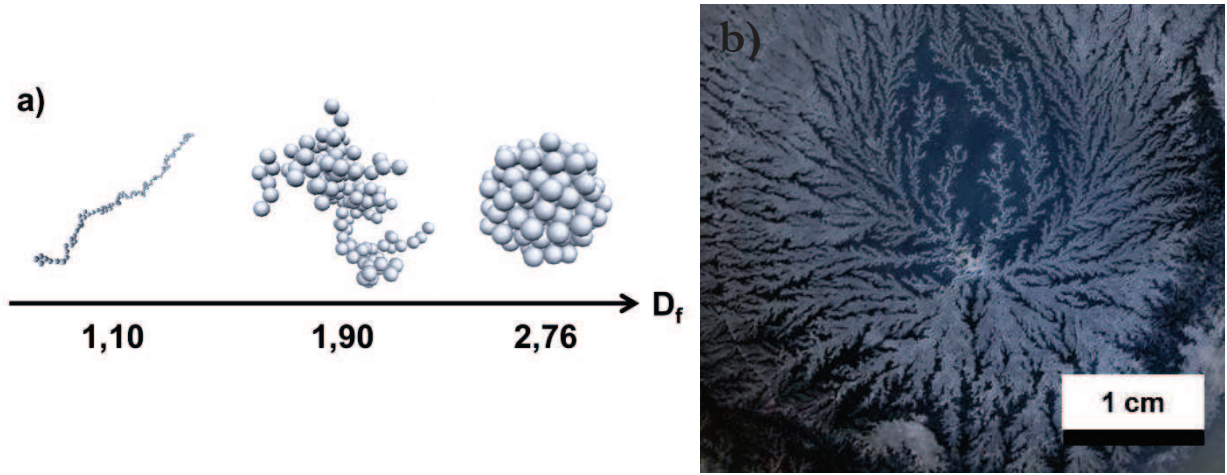


Figure 86 : a) Exemples de structures fractales simulées [Kaetzel et al., 2008]
b) Silice fractale obtenue en laboratoire, au cours de ce travail après évaporation d'une suspension

Lors de leur agrégation, les suspensions de particules ne sont généralement pas homogènes, avec la coexistence de particules isolées et d'agrégats. La dimension fractale de ces édifices est influencée par la nature des collisions responsables de leur formation. Ainsi, lorsque les agrégats grossissent préférentiellement par le biais de collisions particule-agrégat (particle-cluster aggregation ou PCA), les structures finales sont beaucoup plus denses ($D_f \geq 2,5$) que dans le cas de collisions agrégat-agrégat (cluster-cluster aggregation ou CCA) [Meakin, 1999].

$$N_{pp} = k_f \left(\frac{R}{r_{pp}} \right)^{D_f} \quad (4-II)$$

Dans un agrégat fractal, le nombre de particules primaires N_{pp} et le rayon d'agrégat R sont liés par le biais de l'équation (4-II). k_f est appelé le facteur pré-fractal. Ce paramètre est toujours le sujet de nombreuses investigations. Si sa valeur est de l'ordre de l'unité, sa dépendance vis-à-vis de la dimension fractale ou d'autres paramètres caractéristiques de l'agrégat n'est pas clairement établie. Selon les auteurs, k_f peut être une fonction croissante [Gmachowski, 2000] ou décroissante [Ehrl et al., 2009] de la dimension fractale. Ce facteur pourrait également dépendre de l'interpénétration des particules [Brasil et al., 2001], qui peut être la conséquence d'un frittage [Eggersdorfer et al., 2012] ou de la précipitation d'un col entre les particules. Récemment, il a été suggéré que la connaissance du couple k_f/D_f n'était pas suffisante pour décrire de façon univoque un agrégat et qu'un autre paramètre morphologique était nécessaire [Heinson et al., 2012]. Néanmoins, la nature de ce paramètre n'est pas encore clairement identifiée à ce jour. Un degré de difficulté supplémentaire provient du fait qu'un agrégat peut être décrit à l'aide de différents types de rayons, ce qui a une incidence sur la relation (4-II).

Le rayon géométrique $R_{\max}$ correspond au rayon de la sphère englobant l'intégralité des particules primaires de l'agrégat (voir Figure 87). Le calcul de la section efficace de diffusion lumineuse d'un agrégat est usuellement effectué avec $R_{\max}$. Le rayon de giration R_{gir} est un autre rayon basé sur des considérations géométriques. Il est habituellement utilisé pour caractériser des polymères et se définit comme la distance moyenne entre une extrémité de chaîne et le centre de masse de la structure. La correspondance entre R_{gir} et $R_{\max}$ est bien établie et le passage d'une grandeur à l'autre est simple (équation (4-III)). Enfin, le rayon hydrodynamique R_{hyd} correspond au rayon théorique d'une sphère solide ayant le même coefficient de diffusion brownienne que l'agrégat. Cette grandeur peut être évaluée par des mesures de DLS. La taille de l'agrégat est estimée à partir de son coefficient de diffusion brownienne. Lorsque l'agrégat est petit ($q_{\text{diff}} R_{\text{gir}} < 1$), il ne diffuse que par translation. Dans le cas où $q_{\text{diff}} R_{\text{gir}} > 1$, des phénomènes de diffusion rotationnelle peuvent perturber l'analyse et conduire à des erreurs sur la valeur du rayon hydrodynamique mesuré [Lattuada et al., 2004]. La limite correspondante pour notre système est de l'ordre de 100 nm, ce qui correspond à la taille des agrégats juste avant le passage du point de gel. La diffusion rotationnelle peut donc être négligée dans le cadre de ce travail. La relation entre R_{hyd} avec les autres types de rayons est complexe et reste encore un sujet d'étude [Sorensen, 2011 ; Melas et al., 2014].

$$R_{\text{gir}} = \sqrt{\frac{1}{N_{pp}} \sum_1^{N_{pp}} |\vec{r}_i - \vec{r}_{cg}|^2} = R_{\max} \left(\frac{D_f}{D_f + 2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4\text{-III})$$

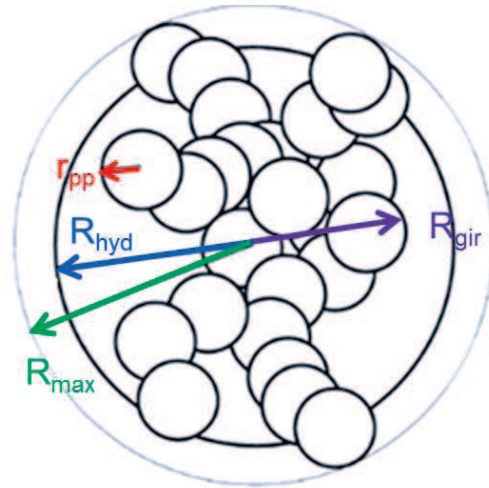


Figure 87 : Représentation schématique des différents rayons caractéristiques d'un agrégat

4.1.2. Théorie de la diffusion des agrégats pour la lumière

La turbidité d'une suspension constituée d'agrégats est donnée par la relation (4-IV). Elle contient la contribution des classes i d'agrégats de concentration N_i et de section efficace de diffusion $C_{sca,i}$. La silice possède un faible indice de réfraction ($n_{SiO_2} = 1,44$). L'indice de réfraction relatif de la suspension m_{opt} , défini comme le rapport des indices optiques de la silice et de l'eau ($n_{eau}=1,33$), est par conséquent très proche de 1. De plus, les particules primaires sont petites devant les longueurs d'onde issues de la lampe spectrale. Ces deux conditions permettent de recourir à l'approximation de Rayleigh-Debye-Gans (RDG), dérivée de la théorie exacte de Mie [Hulst, 1981].

$$\tau(\lambda) = \sum (C_{sca,i}(\lambda) * N_i) \quad (4-IV)$$

Dans le cadre de cette approximation, chaque particule primaire au sein d'un même agrégat diffuse la lumière de façon indépendante. Dans une direction donnée de l'espace, les ondes émises par chacune des particules se superposent et génèrent des interférences sans qu'il y ait diffusion multiple. Ces interférences déterminent la section efficace de diffusion de l'agrégat C_{sca} , dont la valeur moyenne sur toutes les directions de l'espace est donnée par la relation (4-V). Elle fait intervenir un facteur de forme $F(\theta)$ qui est lié à la morphologie de la particule primaire (relation (4-VI)). La sphéricité et la taille finie des particules primaires est prise en compte via la fonction $f_{sphère}$. Le facteur de structure $S(\theta)$ dépend de l'agencement des particules primaires au sein de l'agrégat (relation (4-VII)). Son expression exacte est discrète mais peut être réécrite de façon continue en faisant intervenir une densité de probabilité de paires ou de distance $D_p(r)$ [Gruy, 2009].

$$C_{sca} = N_{pp}^2 \int_0^\pi S(\theta) * F(\theta) d\theta \quad (4-V)$$

$$F(\theta) = \pi r_{pp}^2 * \frac{4}{9} (m_{opt} - 1)^2 x^4 * \left(f_{sphère} \left(q_{diff} r_{pp} \right) \right)^2 * (1 + \cos^2 \theta) * \sin \theta \quad (4-VI)$$

$$\text{avec } x = r_{pp} * k_{onde} = r_{pp} (2\pi * n_{eau}) / \lambda$$

$$f_{sphère}(y) = \frac{3}{y^3} (\sin(y) - y \cos(y))$$

$$S(\theta) = \frac{N_{pp} + \sum_{i=j=1; i \neq j}^{N_{pp}} R_{ij}(\theta)}{N_{pp}^2} \approx \frac{1}{N_{pp}} \left(1 + (N_{pp} - 1) * \int_0^2 \frac{\sin\left(2k * r * R_{max} * \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)}{2k * r * R_{max} * \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} D_p(r) dr \right) \quad (4-VII)$$

$$R_{ij}(\theta) = \frac{\sin\left(2k_{onde} * d_{ij} * \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)}{2k_{onde} * d_{ij} * \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (4-VIII)$$

où d_{ij} est la distance entre les centres des particules i et j au sein de l'agrégat

$D_p(r)$ représente la probabilité de trouver deux particules primaires séparées d'une distance r au sein d'un agrégat. r est adimensionnée par le rayon géométrique R_{max} et peut donc varier entre 0 et 2. $D_p(r)$ est une distribution normée : son intégrale sur l'intervalle [0-2] est par conséquent égale à 1. Pour des agrégats fractals qui présentent des propriétés d'autosimilarité, la densité de probabilité de paires est usuellement prise comme proportionnelle à r^{D_f-3} . Cependant, le modèle de l'agrégat fractal a été développé pour des objets constitués de milliers de particules primaires. Dans le cas où l'édifice n'en comporte qu'un nombre limité, la propriété d'autosimilarité à la base de cette expression n'est pas vérifiée. Seule la distribution radiale de densité $\rho(r)$ est proportionnelle à r^{D_f-3} . $D_p(r)$ est alors définie par morceaux, selon la valeur de r . (relation (4-IX)). La démonstration mathématique de l'expression proposée est effectuée en annexe (Annexe A).

$$D_p(r) = \frac{D_p'(r)}{\int_0^2 D_p'(r) dr}$$

$$\begin{array}{cc} \underline{0 < r < 1} & \underline{1 \leq r \leq 2} \\ D_p'(r) = \int_{1-r}^1 f_1(x) dx + \int_0^{1-r} f_2(x) dx & D_p'(r) = \int_{r-1}^1 f_1(x) dx \end{array} \quad (4-IX)$$

$$\text{Avec } f_1(x) = r * x^{b+1} * \left[1 - (r^2 + x^2 - 2 * xr)^{1+\frac{b}{2}} \right], \text{ où } b = D_f - 3$$

$$f_2(x) = r * x^{b+1} * \left[(r^2 + x^2 + 2 * xr)^{1+\frac{b}{2}} - (r^2 + x^2 - 2 * xr)^{1+\frac{b}{2}} \right]$$

4.2. Principe du programme d'interprétation des spectres de turbidité

Les paramètres morphologiques d'intérêt dans le cadre de notre étude sont le rayon de particule primaire r_{pp} et la dimension fractale D_f . Afin de simplifier le problème, il est supposé qu'à chaque instant, tous les agrégats de la suspension sont identiques. Ceci est une des hypothèses fortes du modèle proposé. La concentration d'un agrégat contenant N_{pp} particules primaires devient ainsi une fonction explicite de N_{pp} et r_{pp} (relation (4-X)). C_{sca} étant une fonction particulièrement complexe de ces deux grandeurs, il est mathématiquement très difficile de déduire par inversion r_{pp} et D_f des valeurs de turbidité expérimentales [Crawley et al., 1997]. Le programme d'interprétation a donc été conçu en langage MATLAB selon une autre stratégie, illustrée en Figure 88.

$$N_{N_{pp}} = \frac{\phi_{SiO_2} * 3}{4\pi N_{pp} r_{pp}^3} \quad (4-X)$$

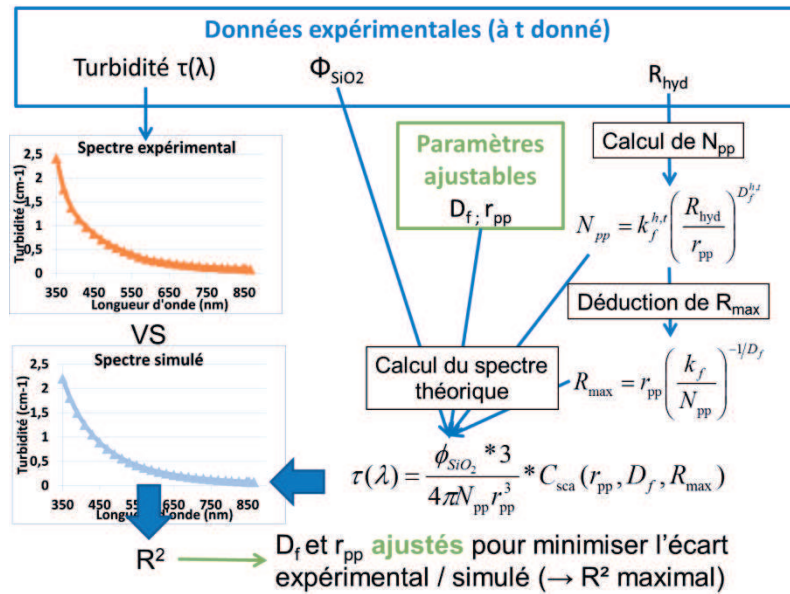


Figure 88 : Structure du programme d'interprétation des spectres de turbidité

A chaque instant où R_{hyd} est connu, le choix d'un couple (D_f/r_{pp}) permet de calculer N_{pp} . Kaetzel et al. ont constaté au cours de leurs travaux qu'à N_{pp} donné, les grandeurs k_f et D_f étaient systématiquement différentes lorsque le rayon hydrodynamique était utilisé plutôt qu'un rayon géométrique dans la relation (4-II). Suite à leurs simulations, ils proposèrent une dimension hydrodynamique de translation $D_f^{h,t}$ et un facteur pré-fractal de translation $k_f^{h,t}$, qui dépendent tous deux de la dimension fractale D_f [Kaetzel et al., 2008]. Les expressions proposées (relations (4-XI) et (4-XII)) sont utilisées pour déduire N_{pp} de la valeur expérimentale de R_{hyd} . À partir du N_{pp} calculé, il est possible de déterminer le rayon géométrique R_{max} via la relation (4-II). Dans ce cas-ci, l'expression de k_f utilisée est celle de Ehrl et al [Ehrl et al., 2009] (relation (4-XIII)). La fraction volumique en silice Φ_{SiO_2} étant connue, C_{sca} et τ peuvent être facilement calculées à différentes longueurs d'onde, générant ainsi un spectre théorique. Le programme, en plus de réaliser le calcul du spectre théorique, permet d'ajuster r_{pp} et D_f pour obtenir la meilleure correspondance possible entre données expérimentales et simulées. La qualité de la modélisation est évaluée à l'aide d'un coefficient de corrélation R^2 , calculé selon l'équation (4-XIV). La comparaison à différentes longueurs d'onde assure théoriquement l'unicité de la solution trouvée.

$$D_f^{h,t} = -4.01 + 2.10D_f + 11.51D_f \exp(-1.22D_f) \quad (4-XI)$$

$$k_f^{h,t} = 5.60 - 1.41D_f - 8.56D_f \exp(-1.15D_f) \quad (4-XII)$$

$$k_f = 4.46 * D_f^{-2.08} * \left(\frac{D_f}{2 + D_f} \right)^{\frac{D_f}{2}} \quad (4-XIII)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{\lambda} (y_{XP}(\lambda) - y_{simulé}(\lambda))^2}{\sum_{\lambda} (y_{XP}(\lambda) - y_{moyen})^2} \quad (4-XIV)$$

4.3. Résultats

4.3.1. Expérience préliminaire sur l'indice optique de la silice

Le modèle de diffusion décrit précédemment repose sur le fait que la silice en cours de synthèse possède un indice optique comparable à celui du matériau brut (1,44). Or, les particules caractérisées par turbidimétrie sont issues de réactions de polycondensation, ont eu peu de temps pour évoluer et sont constamment alimentées en silicate. Il ne serait par conséquent pas surprenant que ces entités contiennent une fraction non négligeable d'eau et possèdent un indice de réfraction moindre que celui du solide de référence, ce qui serait encore plus dans le domaine de l'approximation RDG.

La méthode des coïncidences d'indice a donc été utilisée pour évaluer l'indice de réfraction de la silice en cours de synthèse. Le principe de la méthode consiste à faire varier l'indice de réfraction du solvant dans lequel les particules sont mises en suspension et de mesurer l'absorbance de l'ensemble. Le minimum d'absorbance est atteint lorsque le solvant et la particule possèdent le même indice optique. Des mélanges binaires eau-glycérol à teneur massique croissante en glycérol ont ainsi été préparés pour obtenir des solvants d'indice de réfraction compris entre 1,33 et 1,47, qui est l'indice du glycérol pur [Washburn, 1927].

Une première série de mesures a été réalisée avec un échantillon issu d'une synthèse à pH 8,5 selon le protocole standard. L'addition simultanée a été interrompue quelques minutes avant le passage du point de gel afin que la suspension soit toujours colloïdale. Le produit a été utilisé tel quel, sans phase de séchage, afin que la nature des particules caractérisées soit la plus proche possible de celles présentes dans le réacteur. La fraction massique de silice en suspension était alors de 3,20%. L'ajout de glycérol au système induit une dilution de la suspension. La concentration en silice devant être maintenue constante d'un échantillon à l'autre, la valeur de concentration particulière commune à toute la série est fixée par celle de l'échantillon à plus grande teneur en glycérol. Afin de ne pas travailler avec des suspensions trop diluées, un maximum de 88% en masse de glycérol a été choisi, pour une fraction massique en silice de 0,38%. Les résultats sont représentés par la courbe rouge de la Figure 89. Sur l'ensemble de la série, l'absorbance de la suspension décroît quand la teneur en glycérol de l'échantillon augmente. La valeur mesurée est quasiment nulle à 80%, ce qui suggérerait un indice de réfraction des particules de silice voisin de 1,44 si cette teneur en glycérol correspondait au minimum d'absorbance.

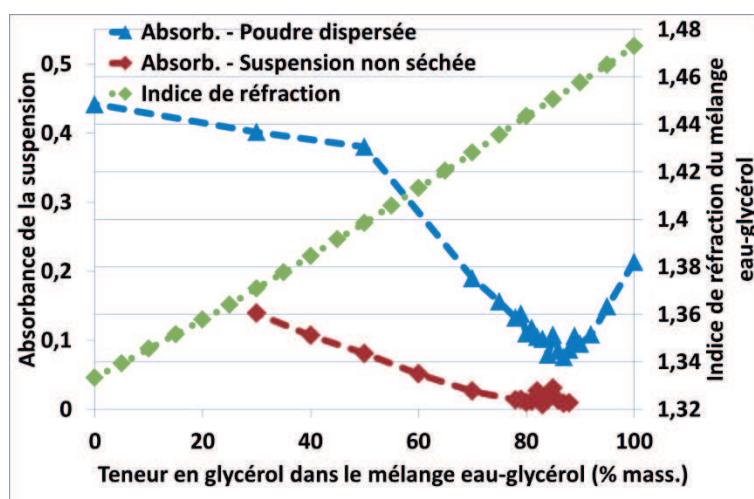


Figure 89 : Evolution de l'absorbance d'une suspension de silice synthétisée selon le protocole standard avec la teneur en glycérol dans le solvant (expérience réalisée avec un prélèvement de synthèse n'ayant pas subi de séchage et avec la poudre associée)

Cependant, cette série de mesures ne permet pas de mettre en évidence un véritable minimum d'absorbance. La suspension a été placée à l'étuve pendant une nuit et la poudre récoltée a été utilisée pour préparer une nouvelle gamme d'échantillons. L'usage d'une poudre plutôt que d'une suspension permet à la fois de disperser les particules dans du glycérol pur et de travailler à la concentration en silice souhaitée. La fraction massique en silice a été fixée à 1% pour l'ensemble des échantillons. Les résultats de cette série de mesures sont représentés par la courbe bleue de la Figure 89. L'absorbance est minimale pour le mélange à 88% en masse de glycérol, ce qui représente un indice optique des particules de silice de 1,44-1,45. La valeur utilisée dans le modèle optique est donc juste.

4.3.2. Extraction des paramètres morphologiques

Comme expliqué en Figure 88, le programme développé calcule des spectres théoriques de turbidité en fixant arbitrairement les valeurs de r_{pp} et D_f . Ces deux paramètres sont ajustés numériquement pour atteindre la meilleure correspondance possible avec le spectre expérimental.

4.3.2.1. Deux paramètres libres

Afin de limiter les temps de calcul, notre programme d'extraction des paramètres morphologiques est utilisé sur des spectres comportant une trentaine de valeurs expérimentales de turbidité. Les longueurs d'onde correspondantes sont équitablement réparties sur la gamme 350-900 nm. Des bornes ont été définies pour l'ensemble des deux paramètres ajustables : r_{pp} est autorisé à varier entre 3 et 10 nm, ce qui encadre largement l'intervalle des tailles de particules déterminées expérimentalement. Aucune restriction véritable n'est appliquée concernant D_f : les valeurs tolérées sont comprises entre 1 et 3.

Une série de résultats obtenus en analysant les spectres de turbidité obtenus lors de synthèses effectuées selon le protocole standard est présentée en Figure 90. Les valeurs calculées ne sont guère satisfaisantes. Malgré les différences de conditions opératoires (pH, température, concentration du pied de cuve) entre les synthèses sélectionnées, les paramètres renvoyés suivent la même tendance globale irréaliste. Aux temps courts, r_{pp} est très petit, voire dans la plupart des cas, égal à la borne inférieure imposée au programme. Passé un certain temps, qui est d'autant plus court que l'agrégation est rapide (synthèses Std-pH 7,5, Std-pH 8,5 Na^+), r_{pp} augmente très rapidement. Cette augmentation est bien trop brusque pour s'expliquer par une simple croissance de la particule primaire, d'autant plus que pour certaines synthèses, r_{pp} atteint la borne supérieure imposée au programme. D_f suit une évolution relativement opposée, avec des valeurs élevées aux temps courts et des valeurs faibles (la borne inférieure dans la plupart des cas) aux temps courts. Les D_f finales sont largement inférieures à ce qu'annonce la littérature et semblent donc peu réalistes.

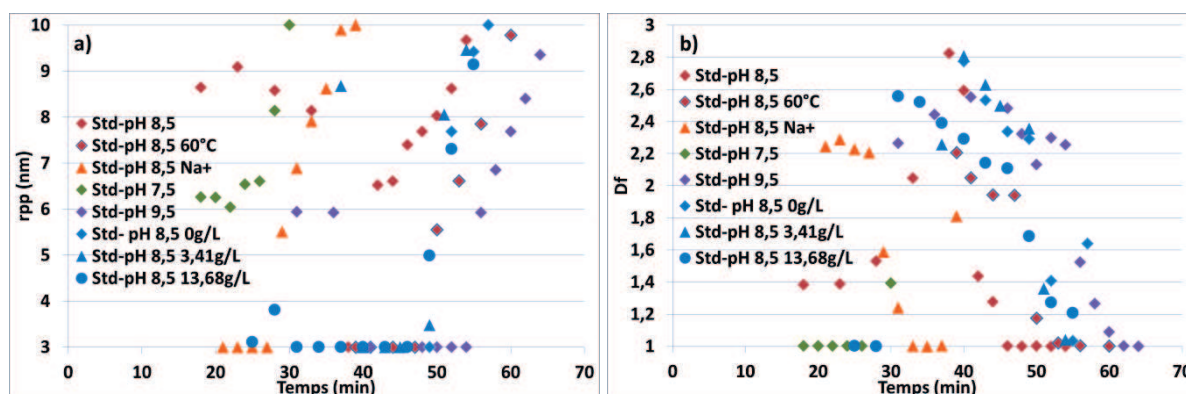


Figure 90 : Résultats issus du programme d'extraction des paramètres morphologiques sur les spectres de turbidité issus de synthèses selon le protocole standard - Evolution temporelle de a) r_{pp} et b) D_f

Le constat est d'autant plus flagrant avec les synthèses dont l'addition simultanée a été interrompue (Figure 92). Suite à l'interruption de l'injection de silicate de sodium, la taille des particules primaires ne devrait plus évoluer au cours du temps. Or, les valeurs calculées de r_{pp} tendent systématiquement vers 10 nm aux temps longs, pour des dimensions fractales presque toutes égales à 1. Les N_{pp} renvoyés varient très peu (voir Figure 91) malgré l'aggrégation de la suspension. L'évolution est toutefois monotone, contrairement aux résultats obtenus avec les synthèses selon le protocole standard où N_{pp} augmente fortement avant de rechuter à des valeurs aux alentours de 40. La chute intervient au moment où les r_{pp} calculés augmentent.

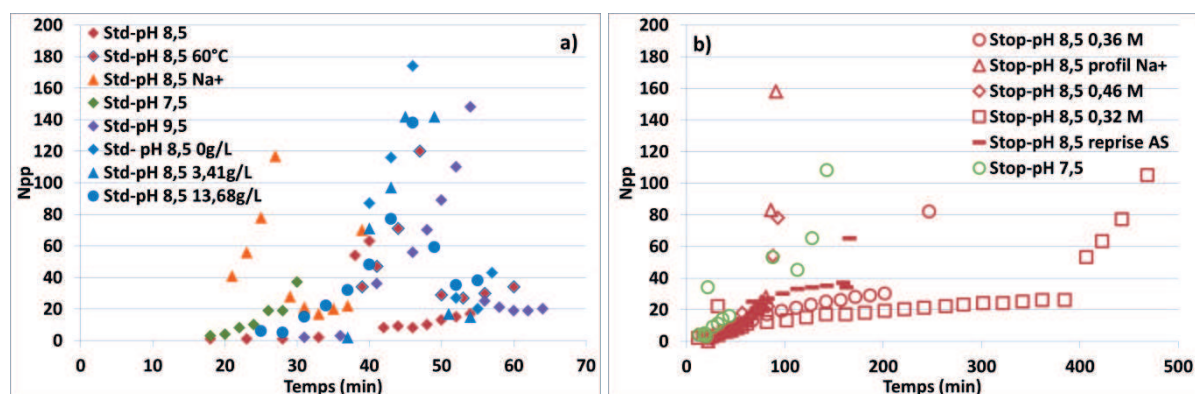


Figure 91 : Evolution des N_{pp} déterminés par le programme d'extraction des paramètres morphologiques Synthèses a) selon le protocole standard et b) avec arrêt de l'addition simultanée

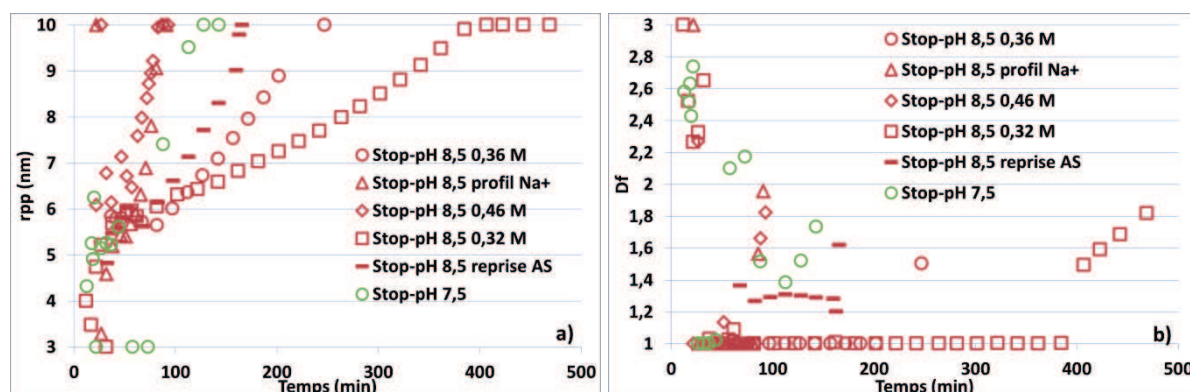


Figure 92 : Résultats issus du programme d'extraction des paramètres morphologiques sur les spectres de turbidité issus de synthèses avec arrêt de l'addition simultanée - Evolution temporelle de a) r_{pp} et b) D_f

Tout se passe donc comme si le logiciel, pour reproduire la turbidité expérimentale, ajuste selon les cas préférentiellement r_{pp} ou D_f et néglige l'influence de l'autre paramètre. Les valeurs des paramètres morphologiques renvoyées sont par conséquent physiquement irréalistes. L'évolution de N_{pp} n'est pas conforme au comportement attendu avec une augmentation monotone mais très faible ou une augmentation rapide suivie d'une brusque chute selon le type de synthèse analysé. Déterminer à la fois r_{pp} et D_f semble donc une tâche trop exigeante pour le modèle optique développé et le programme d'interprétation associé.

4.3.2.2. Profil de croissance imposé

Lors du chapitre précédent, il a été montré qu'en amont du point de gel, les particules primaires de silice s'agrègent sans être véritablement en contact les unes avec les autres et peuvent ainsi croître indépendamment de leur état d'aggrégation. Des profils de croissance avaient ainsi pu être déterminés pour l'ensemble des synthèses présentées à partir de surfaces BET expérimentales. Ceux-ci sont reportés en Figure 93. Les plus grandes tailles sont atteintes pour la synthèse Std-pH 7,5-8,5 : la nucléation étant effectuée à pH 7,5, le nombre de germes est minimal et la transition à un pH de 8,5 en cours d'addition simultanée a permis de retarder le point de gel et de poursuivre la croissance plus longtemps. Même dans ce cas précis, r_{pp} ne dépasse pas 7 nm, ce qui prouve bien que les valeurs obtenues par interprétation des spectres de turbidité ne sont pas pertinentes. Le constat est le même pour les synthèses avec arrêt d'addition simultanée, où r_{pp} devrait être de l'ordre de 5 nm. Les spectres de turbidité ont donc été de nouveau analysés en ne laissant comme paramètre libre que la dimension fractale D_f , r_{pp} étant fixé selon les profils de la Figure 93.

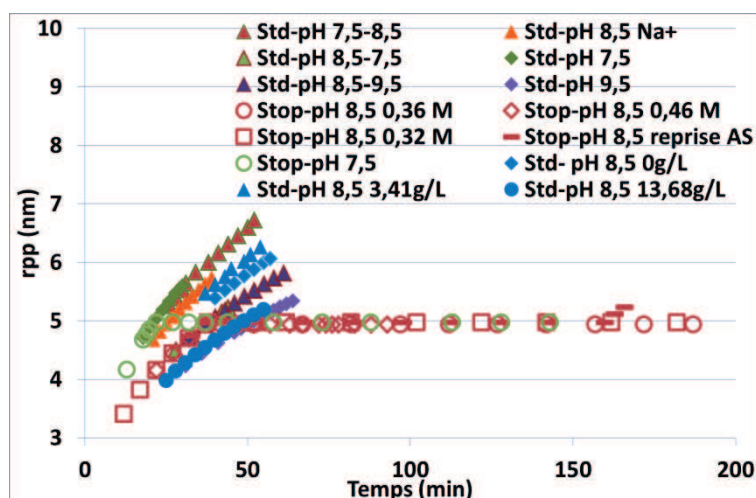


Figure 93 : Profils de r_{pp} calculés selon les données expérimentales

Les paramètres morphologiques déterminés de cette façon sont bien plus pertinents. L'essentiel des dimensions fractales obtenues par analyse des synthèses selon le protocole standard sont comprises entre 1,6 et 2,2 (Figure 94). La valeur finale de 2,2 est compatible avec un mécanisme d'agrégation limitée par la réaction, qui serait induit par les importantes forces de répulsion existant entre les particules primaires de silice. L'évolution temporelle des N_{pp} calculés est également physiquement réaliste. Aucune chute de valeur n'est observée au cours du temps comme ce fut le cas quand r_{pp} était un paramètre ajustable (Figure 91 a)). Les profils obtenus obéissent à des lois quasi-exponentielles, compatibles avec les profils expérimentaux de rayons hydrodynamiques. Ceux-ci sont rappelés en Figure 95.

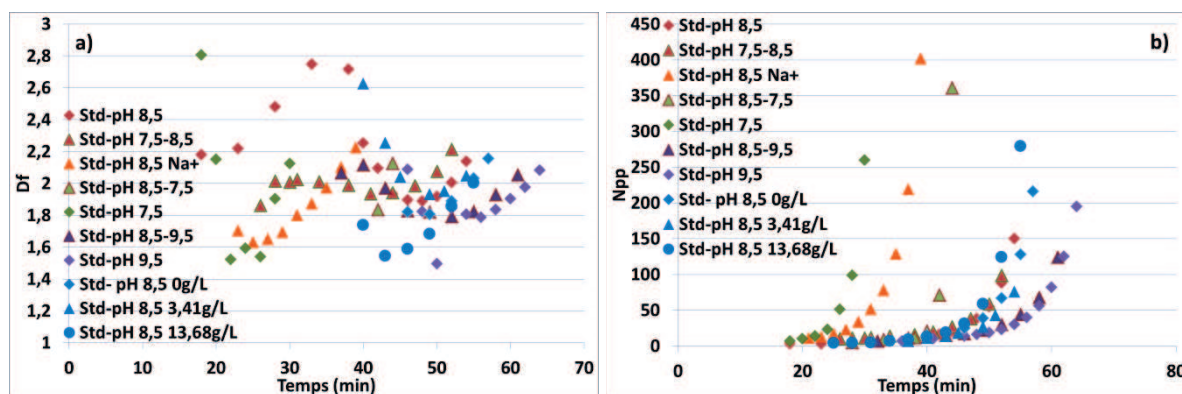


Figure 94 : Evolution de a) D_f et b) N_{pp} déterminés par le programme d'extraction des paramètres morphologiques sur les spectres de turbidité issus de synthèses selon le protocole standard quand le profil de croissance est imposé

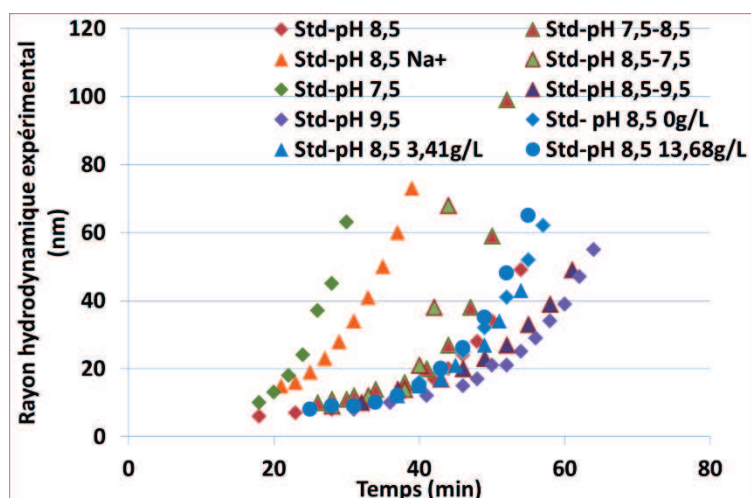


Figure 95 : Profils expérimentaux de rayons hydrodynamiques des synthèses dont les analyses morphologiques sont présentées en Figure 94

Les résultats obtenus sur les synthèses avec interruption de l'addition simultanée sont également bien plus satisfaisants (Figure 96). La plupart des D_f calculées sont là aussi dans l'intervalle 1,6-2,2.

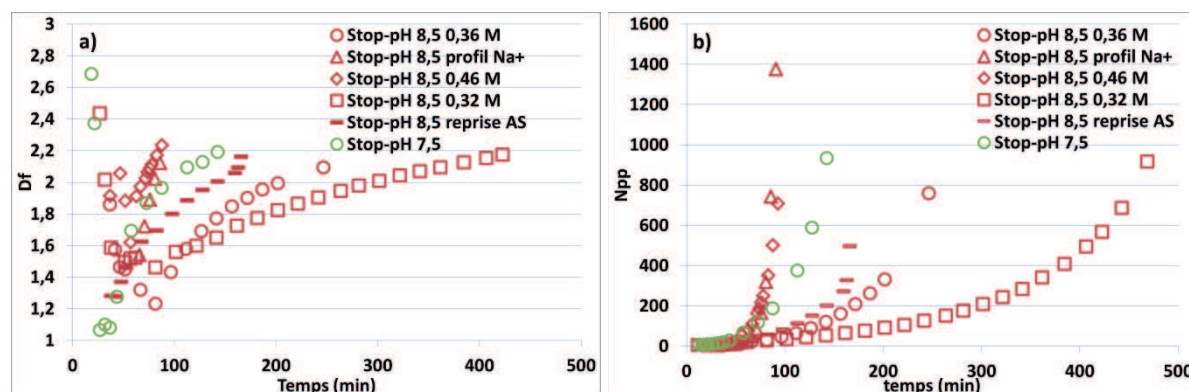


Figure 96 : Evolution de a) D_f et b) N_{pp} déterminés par le programme d'extraction des paramètres morphologiques sur les spectres de turbidité issus de synthèses avec arrêt de l'addition simultanée quand le profil de croissance est imposé

La fiabilité des valeurs extrêmes obtenues pour chaque série peut néanmoins être remise en question. Aux temps longs, la qualité de la modélisation du spectre de turbidité expérimental se dégrade (Figure 97). A l'approche du point de gel, la turbidité aux petites longueurs d'onde augmente très fortement et n'est plus décrite de façon exacte par notre modèle optique (Figure 98). Les paramètres issus de cette modélisation sont donc moins fiables. Aux temps courts, le coefficient de corrélation R^2 n'est pas très bon non plus. Lorsque la turbidité est faible, les phénomènes de bruits en λ évoqués en partie 2.2.1.1 interviennent et des valeurs de turbidité faiblement négatives peuvent être obtenues. Ces valeurs ne peuvent être reproduites par le modèle optique, ce qui conduit à des R^2 plus faibles. Le problème est d'autant plus marqué aux grandes longueurs d'onde, où la turbidité est la plus faible et l'incertitude de mesure élevée. Par la suite, seuls les résultats pour lesquels le coefficient de corrélation est supérieur ou égal à 0,9 seront montrés.

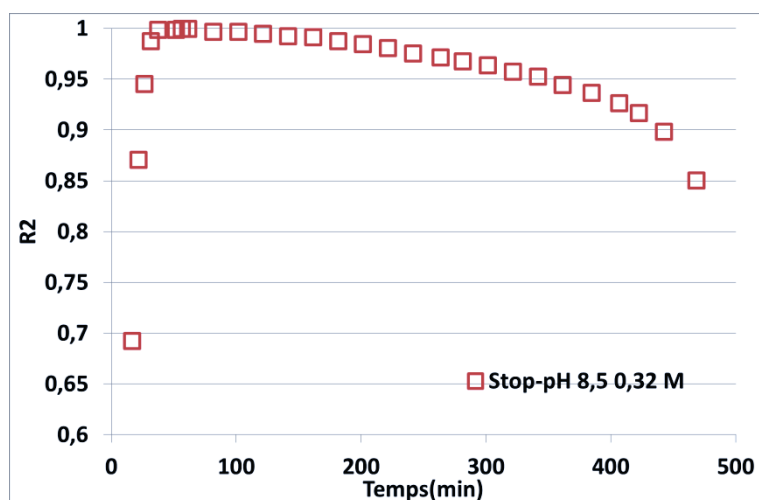


Figure 97 : Evolution du coefficient de corrélation R^2 au cours de la série de simulations effectuées sur la synthèse Stop-pH 8,5 0,32 M

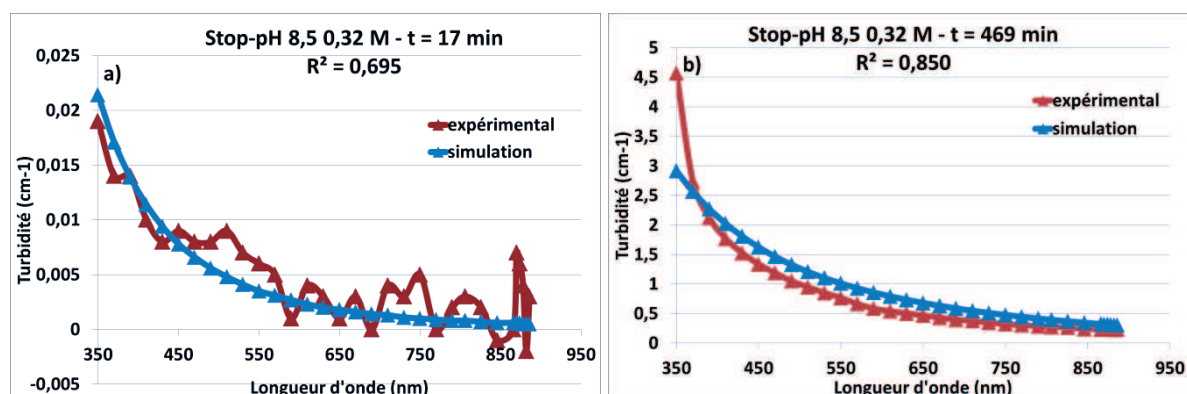


Figure 98 : Comparaison des spectres expérimentaux et simulés a) aux temps courts et b) aux temps longs

En utilisant des valeurs de r_{pp} provenant de profils de croissance établis pour chaque condition de synthèse, le programme d'analyse des spectres de turbidité met à jour une tendance universelle pour toutes les conditions de synthèse. A l'exception des temps très courts où les valeurs peuvent fluctuer, la dimension fractale augmente au cours du temps entre des valeurs comprises entre 1,6 et 2,2. Cette variation de la dimension fractale peut être interprétée comme une restructuration de l'agrégat qui évoluerait vers une structure plus dense. Dans ce cas-là, les conditions favorisant une agrégation rapide des particules primaires (pH acide, force ionique élevée) seraient également propices à leur réarrangement. Cette conclusion est en accord avec le temps caractéristique de restructuration proposé par Aubert et Cannell, qui est une fonction croissante du pH [Aubert and Cannell, 1986]. Les conditions de synthèse semblent également influencer l'intervalle de valeurs décrit par D_f au cours de l'agrégation. Ainsi, lorsque les répulsions électrostatiques sont modérées (Std-pH 7,5 ; Std-pH 8,5 Na^+), D_f augmente de façon monotone en partant de valeurs faibles (Figure 99). Aux pH plus basiques, les dimensions fractales initiales sont plus élevées. Une décroissance est d'abord observée avant que les valeurs augmentent à nouveau. Le minimum atteint est plus faible à pH 9,5. Cette évolution est à l'heure actuellement difficilement explicable d'un point de vue théorique. Néanmoins, le nombre de points à partir desquels ces tendances sont observées étant faible, il convient de rester prudent quant aux conclusions tirées.

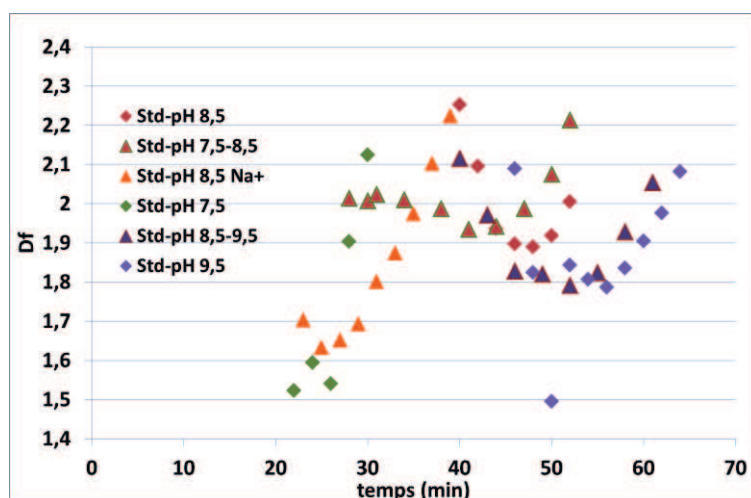


Figure 99 : Influence du pH de synthèse et de la concentration en sel sur l'évolution temporelle des D_f calculées (Seuls les résultats pour lesquels $R^2 > 0,9$ sont montrés)

La densification se produit que l'addition simultanée soit interrompue ou non mais est plus lente dans le premier cas. Les valeurs de N_{pp} calculées sont également plus importantes, ce qui est logique (Figure 96 b)). Quand l'addition simultanée est interrompue, l'agrégation des particules se déroule à plus basse fraction volumique en silice. Les agrégats peuvent donc croître d'avantage avant d'atteindre le seuil critique où un gel est obtenu [Wu et al., 2013]. L'observation de la densification conforte notre modèle selon lequel, en amont du point de gel, l'agrégat n'est pas consolidé et les particules primaires restent très mobiles au sein de la structure en expansion.

Tout comme D_f , l'évolution de N_{pp} dépend très fortement des conditions de synthèse. Une corrélation entre ces deux paramètres peut être mise en évidence en regroupant l'intégralité des résultats issus de nos simulations (Figure 100). La dimension fractale serait donc une fonction croissante du nombre de particules primaires que contient l'agrégat. La fonction $D_f = 1,7 + 0,5 \cdot \tanh(0,003 \cdot N_{pp})$ permet d'approximer cette dépendance de façon satisfaisante. Le fait que D_f change avec la valeur de N_{pp} peut être interprété de différentes façons.

- L'arrivée de particules supplémentaires au sein de l'agrégat provoquerait le réarrangement de celles déjà intégrées à la structure. Au fur et à mesure de la croissance de l'agrégat, la probabilité que les particules primaires s'en détachent augmente. Ce phénomène doit être d'autant plus probable que l'on considère des particules faiblement liées. La densification de l'agrégat entraîne une augmentation de la coordinence moyenne des particules, ce qui confère de la stabilité à l'édifice [Tatek and Pfefferkorn, 2004].

- Le mécanisme d'agrégation serait une fonction de N_{pp} . Cependant, dans nos expériences, la cinétique d'agrégation est une fonction croissante du temps, ce qui est compatible avec une transition d'un régime limité par la réaction à un régime limité par la diffusion. Un changement du type de collision préférentielle (agrégat-agrégat au lieu de particule-agrégat) serait également envisageable. Ces deux types de transition entraîneraient la formation de structures plus aérées et une chute de la dimension fractale, ce qui est à l'opposé de nos résultats de simulation. Cette hypothèse semble donc peu réaliste.
- La théorie de l'agrégat fractal a été développée pour des objets comportant des milliers de particules primaires. Or, les objets caractérisés n'en comportent que quelques centaines, voire dizaines. Le modèle optique développé serait donc plus adapté aux temps longs, où N_{pp} est relativement grand. Les dimensions calculées aux temps courts ne seraient donc pas de véritables dimensions fractales, ce qui pourrait expliquer leurs valeurs parfois erratiques. Aux temps longs, la D_f mesurée qui vaut environ 2,2 et correspond à la valeur théorique d'un régime d'agrégation limité par la réaction serait fiable. Néanmoins, si le modèle de l'agrégat fractal peut être remis en cause, la relation $\rho(r) \propto r^{D_f-3}$ sur laquelle se base notre calcul de $D_p(r)$ est toujours valide, quelle que soit la valeur de N_{pp} .

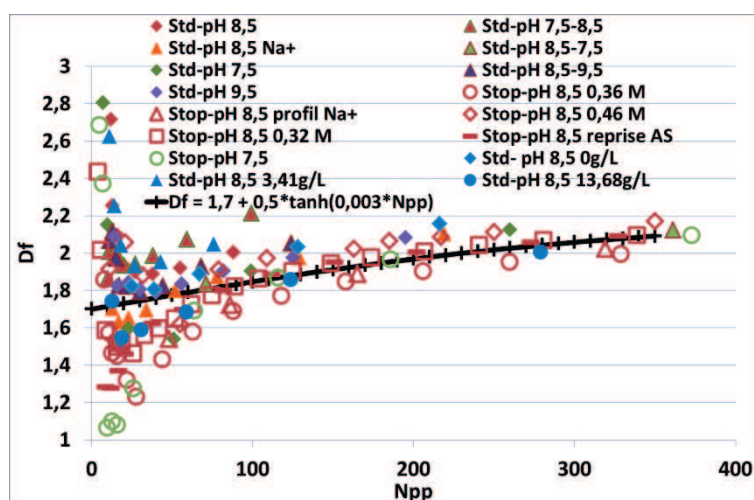


Figure 100 : Dimensions fractales D_f calculées en fonction du nombre de particules primaires N_{pp} de l'agrégat pour l'ensemble des synthèses analysées par le logiciel d'interprétation de la turbidité (Seuls les résultats pour lesquels $R^2 > 0,9$ sont montrés)

En conclusion, si la raison n'est pas clairement identifiée, l'analyse des spectres de turbidité révèle une certaine universalité du phénomène d'agrégation. Les conditions opératoires de synthèse auraient une influence sur la cinétique de formation de l'agrégat mais pas sur sa morphologie finale, du moins en termes de dimension fractale. La réalisation de mesures de SAXS in situ permettrait éventuellement de confirmer ou d'infirmer les résultats issus de notre modélisation.

4.3.2.3. Universalité du comportement observé

L'interprétation des spectres de turbidité expérimentaux a montré que malgré les différences de conditions opératoires, les agrégats formés en cours de synthèse présentent tous des similarités de structure avec notamment, une dimension fractale dépendante du nombre de particules primaires. Lors des synthèses, les évolutions temporelles du rayon hydrodynamique et de la turbidité présentent également de fortes similarités : des régimes quasi-exponentiels étaient observés pour les deux grandeurs lors des synthèses standards. La Figure 101 illustre bien le fait que turbidité et rayon hydrodynamique d'agrégat sont corrélés. Néanmoins, la relation n'est pas universelle et dépend sensiblement des conditions de synthèse.

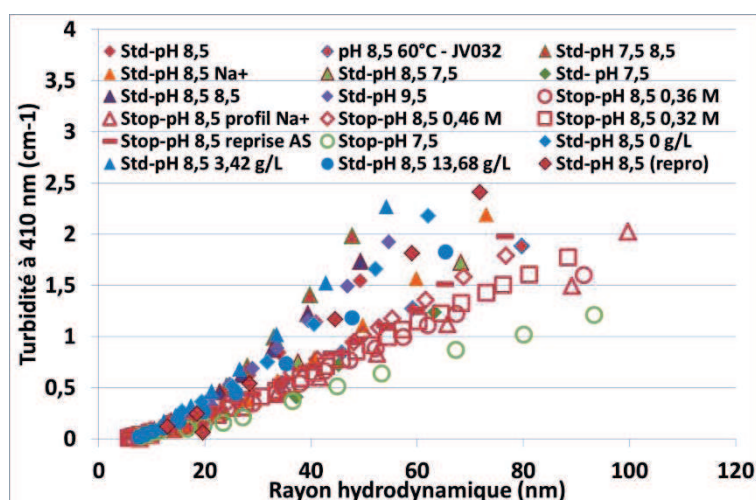


Figure 101 : Turbidités mesurées à 410 nm en fonction des rayons hydrodynamiques expérimentaux pour l'ensemble des synthèses analysées par le logiciel d'interprétation de la turbidité

Les profils de croissance étant différents d'une expérience à l'autre, à une même valeur de rayon hydrodynamique ne correspondent pas nécessairement le même nombre de particules primaires N_{pp} ni la même dimension fractale D_f . Afin de pouvoir comparer les résultats des synthèses en s'affranchissant des variations de tailles de particules primaires, des grandeurs adimensionnées ont été calculées. Le rayon hydrodynamique expérimental a été divisé par le rayon de particule primaire r_{pp} issu des profils de croissance utilisés pour l'analyse des spectres de turbidité. Selon l'équation (4-II), la grandeur obtenue ne dépend que de D_f et de N_{pp} et donc de l'arrangement des particules au sein de l'agrégat. La turbidité a été adimensionnée en divisant la valeur expérimentale par la turbidité théorique qu'aurait la suspension si l'ensemble de ses particules étaient isolées (relation (4-XV)). Là encore, le résultat ne dépend que de l'arrangement structural des particules primaires au sein de l'agrégat.

$$\tau_{\text{adim}} = \frac{\tau_{\text{XP}}}{\frac{\phi_{\text{SiO}_2} * 3}{4\pi r_{\text{pp}}^3} * C_{\text{sca}}(N_{\text{pp}} = 1)} = \frac{C_{\text{sca}}(N_{\text{pp}})}{N_{\text{pp}} * C_{\text{sca}}(N_{\text{pp}} = 1)} \quad (4\text{-XV})$$

Les résultats reportés en Figure 102 mettent une fois de plus en évidence l'universalité du phénomène d'agrégation intervenant au cours de nos synthèses de silice. L'information apportée par ce graphique n'est pas dépendante de la validité du modèle fractal puisque pour $N_{\text{pp}}=1$, le terme de structure $S(0)$ est égal à 1. Seules les valeurs de r_{pp} pourraient éventuellement apporter un biais dans les résultats. La similarité de structure des agrégats formés en cours de synthèse est donc démontrée à partir des mêmes données expérimentales mais selon une méthodologie différente. Ce résultat démontre également de façon indirecte la validité du modèle optique proposé.

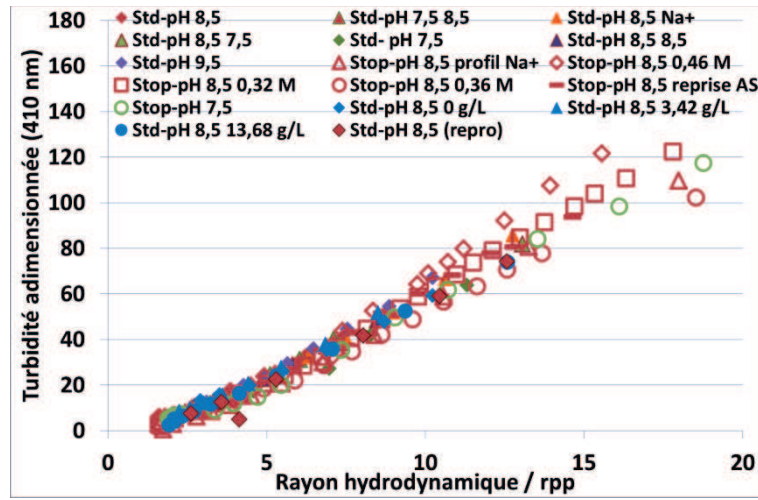


Figure 102 : Turbidités adimensionnées (calculées pour $\lambda = 410 \text{ nm}$) en fonction des rayons hydrodynamiques adimensionnés pour l'ensemble des synthèses analysées par le logiciel d'interprétation de la turbidité

Afin d'interpréter la corrélation observée, des profils de turbidité adimensionnées τ_{adim} et de rayons hydrodynamiques réduits ont été calculés pour des N_{pp} compris entre 1 et 1000. Pour l'ensemble des calculs, r_{pp} a été fixé à 5 nm, ce qui correspond approximativement à la moyenne des valeurs expérimentales représentées en Figure 93. Le calcul a d'abord été effectué avec des dimensions fractales constantes. Les résultats sont représentés en pointillés sur la Figure 103. L'allure de ce type de profils diffère fortement de nos résultats expérimentaux, avec l'apparition d'un palier dont la valeur baisse avec la dimension fractale fixée. Pour les rayons hydrodynamiques réduits compris entre 0 et 5, les courbes théoriques sont relativement indifférenciées. Aux temps courts, la détermination de D_f à partir des spectres de turbidité expérimentaux est par conséquent plus délicate puisqu'une large gamme de valeurs conduit à des résultats similaires.

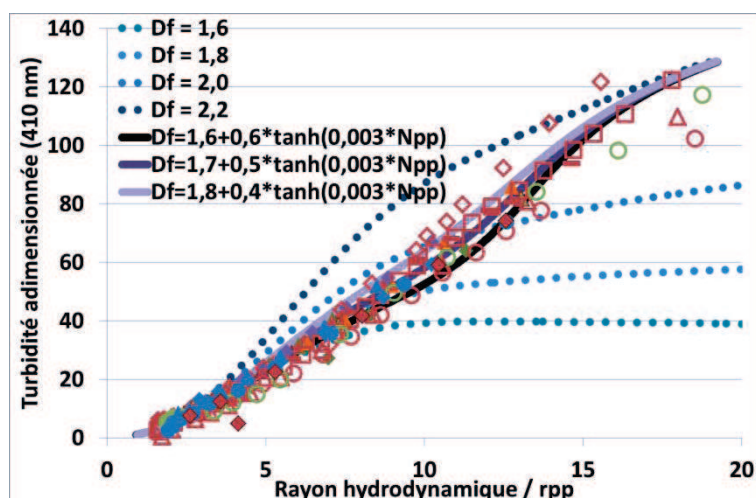


Figure 103 : Comparaison des profils théoriques $\tau_{adim} = f(R_{hyd}/r_{pp})$ aux profils expérimentaux pour différentes valeurs de dimensions fractales

Lorsqu'une dimension fractale qui dépend de N_{pp} est employée, les profils calculés (représentés en traits pleins sur la Figure 103) sont bien plus proches des résultats expérimentaux. En particulier, l'utilisation de la relation $D_f = 1,7 + 0,5 \cdot \tanh(0,003 \cdot N_{pp})$, déterminée à partir du nuage de points de la Figure 100, permet une reproduction satisfaisante des données. Deux autres relations faisant intervenir une fonction tangente hyperbolique ont été testées et conduisent à des résultats globalement aussi satisfaisants. La solution proposée n'est donc pas unique mais donne une idée raisonnable de la variation de D_f à mesure que l'agrégation se produit. Les corrélations sont moins bonnes pour des valeurs de longueur d'onde plus élevée (voir Figure 104), du fait de la plus grande incertitude de mesure de la turbidité expérimentale. Néanmoins, la tendance observée est identique. Ces résultats constituent donc une nouvelle preuve de la restructuration des agrégats de silice au cours de la synthèse.

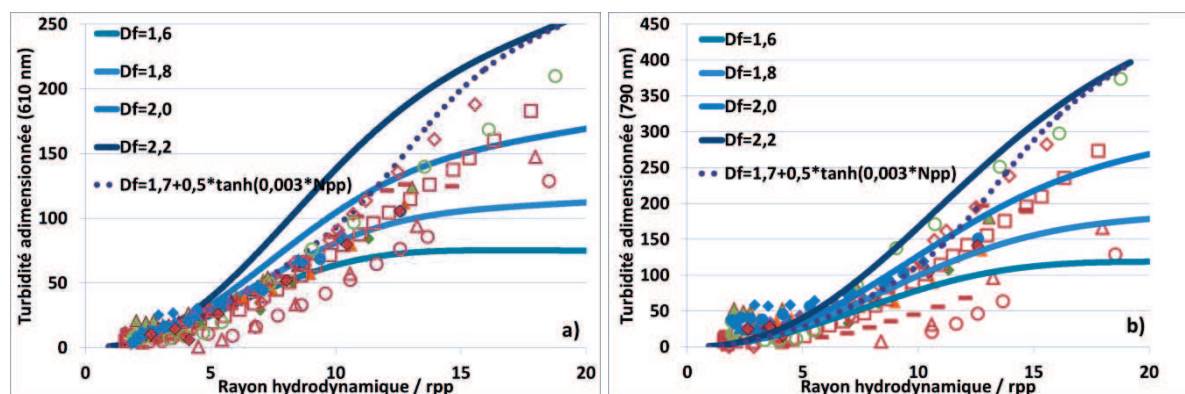


Figure 104 : Comparaison des profils théoriques $\tau_{adim} = f(R_{hyd}/r_{pp})$ aux profils expérimentaux pour différentes valeurs de dimensions fractales avec a) $\lambda = 610$ nm et b) $\lambda = 790$ nm

Avec cette nouvelle relation liant N_{pp} et D_f , le rapport (R/r_{pp}) devient une fonction unique de N_{pp} . Dans l'équation (4-XVI), l'expression de k_f n'a pas été explicitée car sa dépendance vis-à-vis de la dimension fractale est relativement complexe. Néanmoins, que le R considéré soit R_{hyd} ou R_{max} , k_f ne dépend que de la valeur de D_f et par conséquent de la valeur de N_{pp} . Des profils théoriques de rayons d'agrégats adimensionnés ont ainsi pu être calculés pour des valeurs de N_{pp} comprises entre 1 et 1000 (Figure 105).

$$\log\left(\frac{R}{r_{pp}}\right) = \frac{\log(N_{pp}) - \log(k_f)}{1,7 + 0,5 * \tanh(0,003 * N_{pp})} \quad (4-XVI)$$

Les rapports (R_{max}/r_{pp}) obtenus sont systématiquement supérieurs aux ratios (R_{hyd}/r_{pp}) , ce qui est logique. Les agrégats fractals présentant une porosité importante, leur rayon géométrique est par définition plus grand que leur rayon hydrodynamique. L'évolution des deux grandeurs est très similaire, avec une augmentation brutale entre $N_{pp}=1$ et $N_{pp}=200$. Cette valeur constitue la limite haute atteinte par les agrégats lors des synthèses standards (Figure 94 b)). Pour les N_{pp} supérieurs à 200, l'évolution des rayons adimensionnés est beaucoup plus lente. A ce stade, l'ajout d'un grand nombre de particules primaires est nécessaire pour observer une variation significative de la taille des agrégats. Les profils proposés étant indépendants du rayon de particule primaire r_{pp} , ils devraient théoriquement rester valables quelques que soient les conditions de synthèse et donc s'appliquer à d'autres expériences que les nôtres.

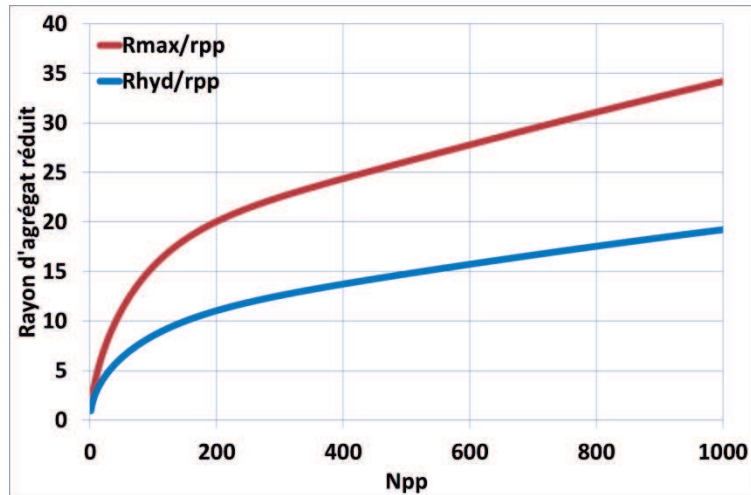


Figure 105 : Profils théoriques de rayons d'agrégats adimensionnés en fonction du nombre de particules par agrégat N_{pp}

4.4. Conclusions du chapitre 4

Le développement d'un modèle optique pour la diffusion de lumière par des agrégats fractals a permis d'extraire des informations morphologiques des spectres de turbidité expérimentaux. Le programme d'interprétation des spectres s'est montré incapable de déterminer à la fois le rayon de particule primaire r_{pp} et la dimension fractale D_f . Néanmoins, en fixant les valeurs de r_{pp} selon des profils de croissance issus de résultats expérimentaux, il a été montré que D_f était une fonction croissante du nombre de particules primaires contenues dans l'agrégat N_{pp} . Indépendamment des conditions de synthèse, les agrégats formés se densifient progressivement pour atteindre une D_f finale d'environ 2,2. La cinétique de restructuration est soumise aux mêmes variations que la cinétique d'agrégation. L'universalité du comportement observé a pu être confirmée en considérant des profils de turbidités adimensionnées en fonction de rayons hydrodynamiques d'agrégat réduits. Elle suggère que, pour obtenir des dimensions fractales différentes en fin de synthèse, il faudrait être capable d'interrompre l'agrégation avant le passage du point de gel. Enfin, la relation trouvée entre D_f et N_{pp} a également permis de proposer des profils de rayons d'agrégat réduits qui devraient être transposables à d'autres conditions de synthèse.

Chapitre 5. Modélisation de la précipitation de la silice en procédé semi-continu

Dans ce dernier chapitre, nous proposons une modélisation de la précipitation de la silice en procédé semi-continu. Elle se limite à la partie de l'addition simultanée allant jusqu'au point de gel. L'étape de neutralisation où se produit la nucléation n'est donc pas incluse. Une des particularités de notre système est que croissance et agrégation sont simultanées. La plupart des bilans de populations disponibles dans la littérature dédiés à l'agrégation au cours de la précipitation ne considèrent que cette dernière. Notre modélisation se propose de prendre également en compte la croissance. Les résultats expérimentaux du Chapitre 3 suggèrent qu'en amont du point de gel, la croissance des particules n'est pas perturbée par leur collage. Les calculs concernant la croissance peuvent donc être effectués en amont de ceux concernant l'agrégation. La partie dédiée à l'agrégation repose sur la construction d'un noyau à partir des éléments de la littérature et de nos constatations expérimentales. Les distributions de tailles d'agrégats obtenues sont utilisées pour déterminer le rayon hydrodynamique moyen en intensité (au sens de la DLS) et la turbidité de la suspension à partir du modèle optique développé dans le Chapitre 4. Ces valeurs théoriques sont ensuite comparées aux données expérimentales pour validation.

Dans un premier temps, nous justifions l'emploi d'un modèle de type core-gel pour caractériser les particules de silice en croissance. Dans le cadre de cette modélisation, elles sont constituées d'un cœur anhydre (core) entouré d'une couche de silice oligomérique diffuse à faible fraction volumique en solide (gel). L'ensemble des hypothèses formulées pour la construction de notre modèle sont ensuite détaillées avant leur transcription en équations. Enfin, un regard critique est porté sur les résultats issus de la simulation.

5.1. Vers un modèle d'interface core-gel-solution

5.1.1. Bilan matière et vitesse de croissance

Comme expliqué en partie 2.3, le logiciel Phreeqc a été utilisé pour calculer la sursaturation en solution au cours des synthèses. La sursaturation est très fortement impactée par le pH auquel se déroule la précipitation (Figure 106). Si l'on considère les synthèses réalisées à pH 8,5 et 9,5, la sursaturation évolue rapidement durant les premières minutes de la synthèse, qui correspondent à la phase de neutralisation. Elle se stabilise ensuite à une valeur constante qui est de l'ordre de 5 pour la synthèse à pH 8,5 et de l'ordre de 2 pour la synthèse à pH 9,5. Ces valeurs sont retrouvées même lorsque le début de l'addition simultanée est effectué à un pH différent, comme lors des synthèses Std-pH 8,5-9,5 ou Std-pH 7,5-8,5. Le cas du pH 7,5 est plus complexe. La sursaturation calculée pour la synthèse Std-pH 7,5 décroît linéairement avec le temps de 30 à 10. Par contre, lors des synthèses où le pH n'a été maintenu à 7,5 que pendant une partie de l'addition simultanée (Std-pH 7,5-8,5 et Std-pH 8,5-7,5), une valeur constante de l'ordre 15 est obtenue. Les données de sursaturation issues des expériences à pH 7,5 apparaissent donc comme moins fiables.

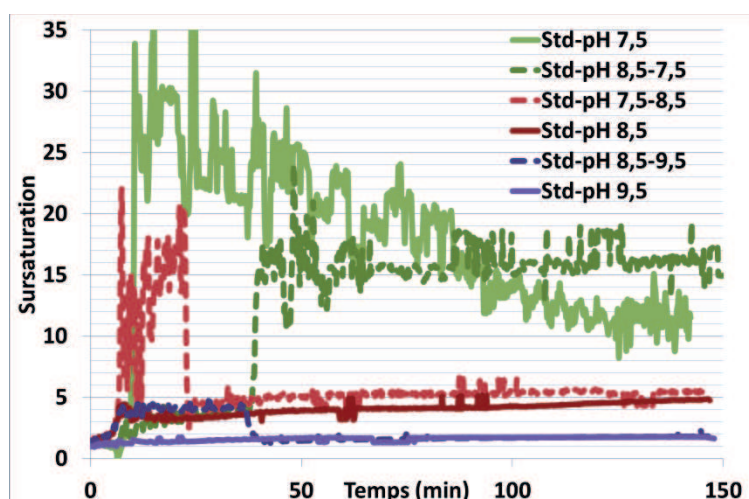


Figure 106 : Profils de sursaturations calculés par Phreeqc pour différents pH de synthèse

Dans l'ensemble des cas décrits dans la Figure 106, la quantité de silice dissoute totale est faible devant la quantité précipitée (Figure 107 a)). Les différences dans les valeurs de sursaturation obtenues sont en fait liées à la spéciation du silicium dissous. Aux pH acides, le monomère $\text{Si}(\text{OH})_4$ est très largement favorisé par rapport aux autres espèces en solution. La sursaturation étant définie comme le rapport de la concentration en $\text{Si}(\text{OH})_4$ sur le produit de solubilité de silice (défini ici comme la constante de réaction de l'équilibre (2-XIX)), elle est donc logiquement plus importante aux pH acides. La décroissance de la fraction molaire en $\text{Si}(\text{OH})_4$ observée en Figure 107 b) à pH 8,5 et 9,5 découle de l'augmentation progressive de la teneur en sodium dans le milieu et de la formation de $\text{NaSi}(\text{OH})_3\text{O}$ selon l'équilibre (2-XVI).

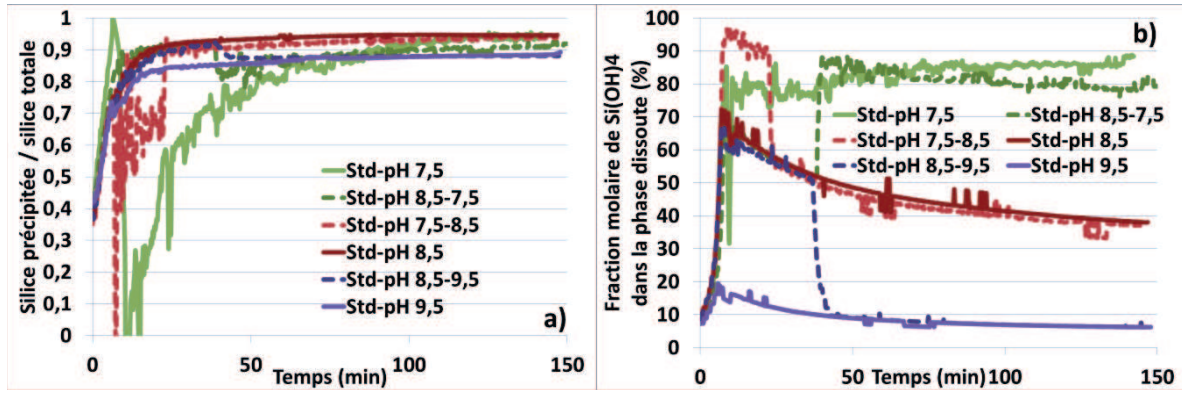


Figure 107 : Influence du pH de synthèse sur a) la proportion de silice précipitée et b) la fraction molaire de Si(OH)_4 dans la phase dissoute

Nous avons tenté de reproduire les profils de sursaturation calculés par Phreeqc à l'aide d'un programme MATLAB combinant un bilan matière et un modèle classique de croissance, selon lequel l'évolution du rayon des particules en suspension est une fonction de la sursaturation S et du paramètre ajustable k_{croiss} (relation (5-I)). Une partie de la silice injectée au cours du temps est précipitée tandis que l'autre reste sous forme dissoute. Cette fraction dissoute est répartie entre les différentes espèces répertoriées par Phreeqc, à l'exception de $\text{Si(OH)}_2\text{O}_2^{2-}$ et $\text{H}_4(\text{H}_2\text{SiO}_4)_4^{4-}$ qui sont présentes en quantités négligeables dans l'ensemble de nos expériences (relation (5-II)). La sursaturation est également calculée à partir de la concentration en Si(OH)_4 .

$$\frac{dr_{\text{pp}}}{dt} = k_{\text{croiss}} * (S - 1)^{n_{\text{sursat}}} \quad (5-I)$$

$$[\text{Si}]_{\text{dissous}} = [\text{Si(OH)}_4] * \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + [\text{Na}^+] \frac{K_3}{[\text{H}^+]} + 4[\text{Si(OH)}_4]^3 \frac{K_4}{[\text{H}^+]^2} \right) \quad (5-II)$$

Le rayon de particule n'étant pas une fonction linéaire du temps, le cas $n_{\text{sursat}} = 0$ n'a pas été considéré. Les profils de sursaturations obtenus avec $n_{\text{sursat}} = 1$ ou 2 diffèrent fortement de ceux calculés par Phreeqc (Figure 108). Au lieu de rester constante, la sursaturation passe tout d'abord par un maximum avant de diminuer progressivement. L'utilisation d'une constante k_{croiss} faisant intervenir la concentration de surface en groupements silanols déprotonés $[\text{=SiO}^-]$ comme le suggérait Fleming (voir partie 1.5.2) ne conduit à aucune amélioration notable. La loi de croissance s'exprime alors sous la forme de l'équation (5-III), où k_{croiss} est en m^3/min .

$$\frac{dr_{\text{pp}}}{dt} = k_{\text{croiss}} \exp\left(\frac{A_{\text{DH}} * \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}\right) * \frac{M_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}} * [\text{SiO}^-] * ([\text{Si}]_{\text{dissous}} - C_x) \quad (5-III)$$

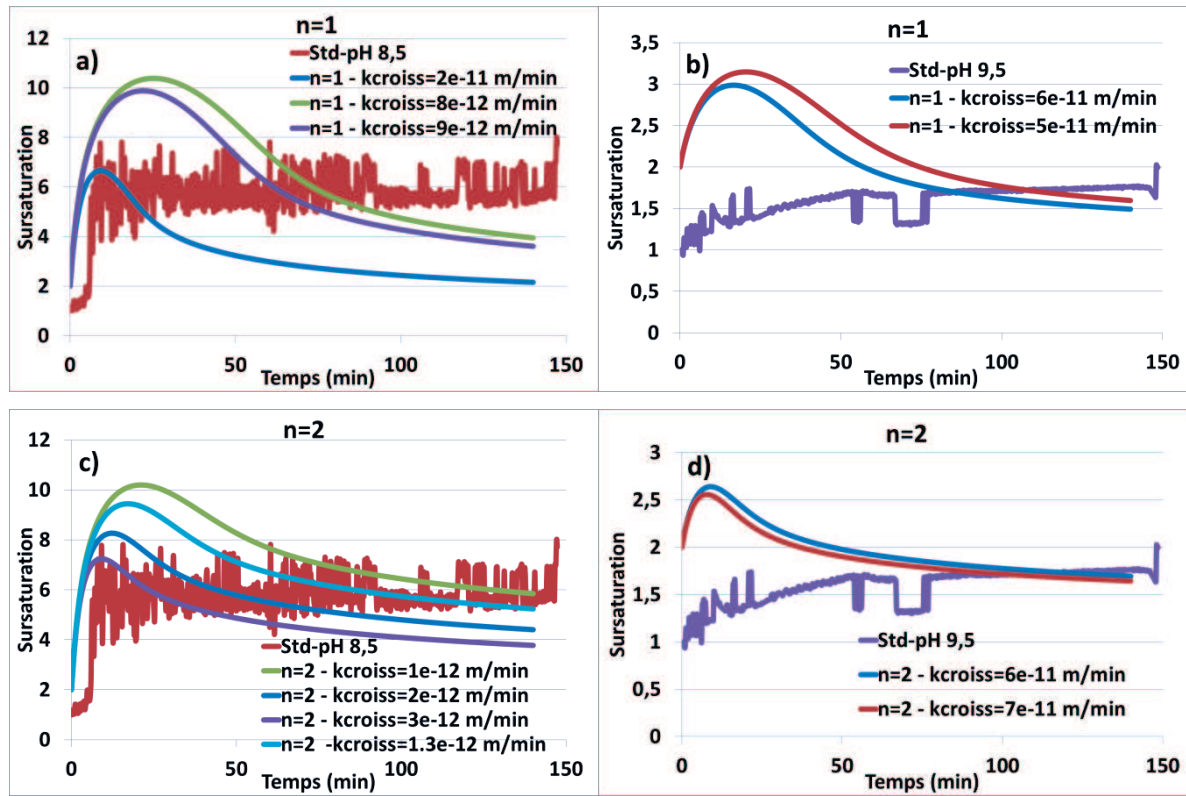


Figure 108 : Comparaisons des profils de sursaturations générés par Phreeqc avec ceux calculés en employant un modèle classique de croissance (équation (5-I)) a) pH 8,5 $n_{\text{sursat}} = 1$ b) pH 9,5 $n_{\text{sursat}} = 1$ c) pH 8,5 $n_{\text{sursat}} = 2$ d) pH 9,5 $n_{\text{sursat}} = 2$

Cette incompatibilité des profils de sursaturation découle du fait que k_{croiss} est constante dans le modèle utilisé. Une version altérée du programme permettait d'ajuster la constante de vitesse pour que la sursaturation soit égale à une valeur cible. Les k_{croiss} issues de la reproduction des profils de sursaturation calculés par Phreeqc sont des fonctions fortement décroissantes du temps (Figure 109). Cette évolution temporelle suggère une dépendance de la constante de vitesse vis-à-vis de r_{pp} , lui-même variable avec le temps. Ce comportement n'est pas complètement inattendu dans la mesure où lorsque la croissance de particules est limitée par le transfert diffusionnel des espèces dissoutes à l'interface solide/liquide, la constante k_{croiss} est proportionnelle à r_{pp}^{-1} .

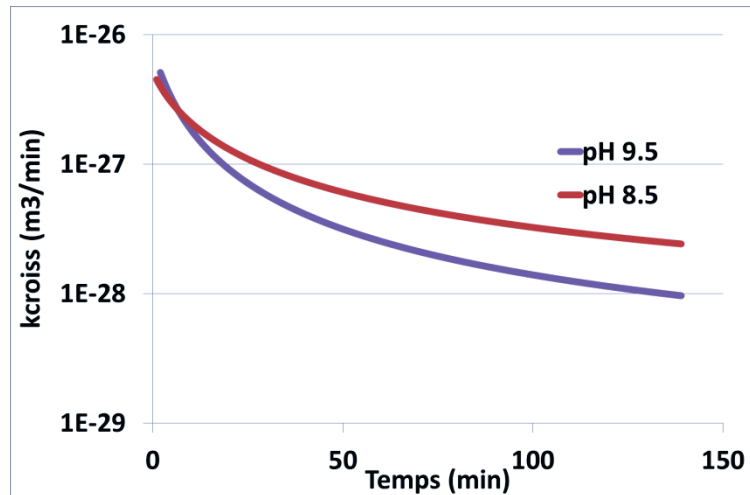


Figure 109 : Valeurs de k_{croiss} obtenues pour reproduire les profils de sursaturation générés par Phreeqc (calcul effectué avec l'équation (5-III))

La multiplication du terme de droite de l'équation (5-III) par un facteur r_{pp}^{-3} dans le programme initial permet en effet d'obtenir une évolution de la sursaturation bien plus proche de celle obtenue avec Phreeqc (Figure 110). La chute de k_{croiss} avec r_{pp} semble traduire une perte de la particule de sa capacité à capter la matière injectée. Une explication possible serait la disparition progressive d'une couche de gel entourant la particule solide. La texture « chevelue » de la couche, très présente en début de précipitation, fournirait d'avantage de sites d'accrochage du monomère et par conséquent, une capacité d'absorption supérieure. La zone de captation des entités $\text{Si}(\text{OH})_4$ serait ainsi tridimensionnelle au lieu d'être bidimensionnelle, comme elle est considérée habituellement. Une illustration très schématique du processus est donnée en Figure 111.

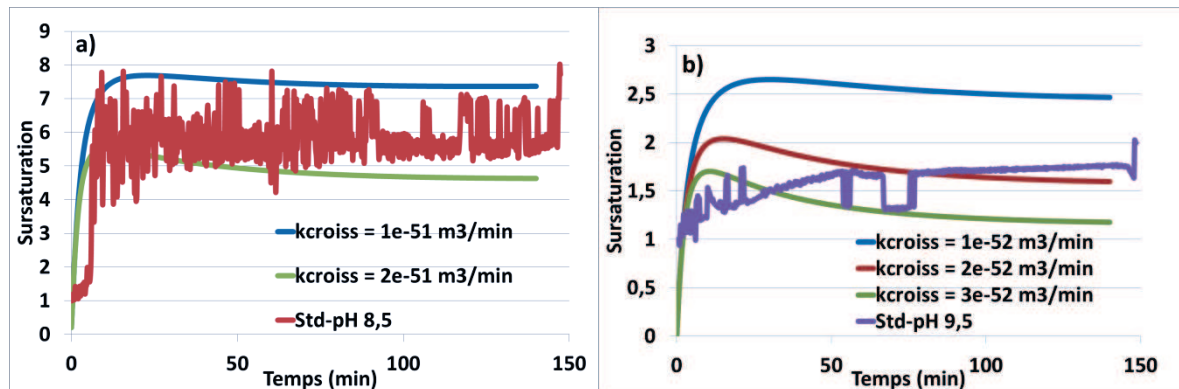


Figure 110 : Comparaisons des profils de sursaturations générés par Phreeqc avec ceux calculés en utilisant une constante de vitesse modifiée ($k_{\text{croiss}}/r_{\text{pp}}^3$) a) pH 8,5 et b) pH 9,5 (calcul effectué avec l'équation (5-III))

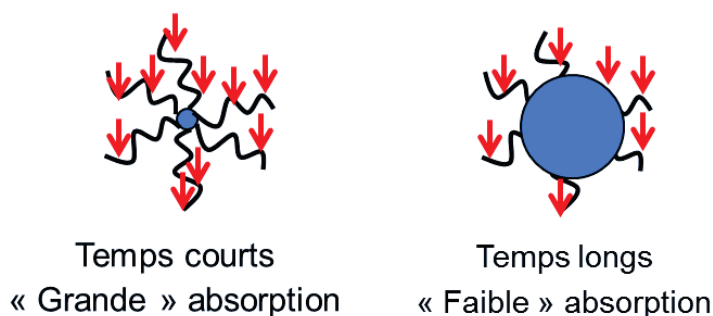


Figure 111 : Schéma de principe de l'évolution de la structure de surface des particules de silice au cours de la précipitation

5.1.2. Ecart à la théorie DLVO

Selon la théorie DLVO, la stabilité d'une suspension de colloïdes est gouvernée uniquement par la combinaison de forces de Van der Waals et de répulsions électrostatiques (voir partie 1.4.1). Nous avons calculé l'efficacité de collision théorique pour notre système, à différents instants de l'addition simultanée qui correspondent à des valeurs particulières de force ionique et de rayon de particule. Le calcul a été effectué pour plusieurs valeurs de potentiels électriques de surface ψ_0 (Figure 112). Les efficacités obtenues pour les deux potentiels les plus faibles sont très élevées et conduisent à la gélification du système en quelques secondes. Pour $\psi_0 = -100\text{mV}$, l'ordre de grandeur des valeurs obtenues est bien plus raisonnable mais leur sens de variation est contraire à ce qui est observé expérimentalement, à savoir une agrégation qui accélère au cours de la synthèse. Il convient de garder à l'esprit que le potentiel électrique de surface ψ_0 est, par définition, plus grand en valeur absolue que le potentiel ζ . Des valeurs de l'ordre de -100 mV ne sont donc pas incompatibles avec un potentiel ζ expérimental de l'ordre de -50 mV .

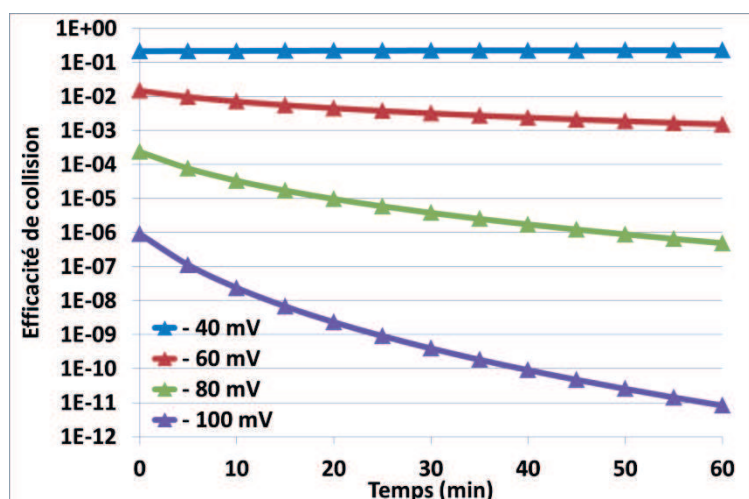


Figure 112 : Evolution temporelle de l'efficacité de collision pour différentes valeurs de potentiels de surface en ne considérant que des potentiels DLVO

La chute de l'efficacité est liée à l'augmentation de la barrière de potentiel au cours du temps (Figure 113 a)). Le potentiel de Van der Waals est très peu affecté par la croissance des particules et l'augmentation de la force ionique. Le potentiel électrostatique, en revanche, est soumis à deux effets antagonistes (Figure 113 b)). La croissance des particules entraîne une augmentation de la valeur maximale du potentiel via le facteur en $2\pi r_{pp}$ de l'équation (1-XV). L'augmentation de force ionique provoque une décroissance du potentiel électrique plus rapide avec la distance de séparation interparticulaire. L'effet de la croissance étant prépondérant devant celui de la force ionique, l'efficacité chute avec le temps. La théorie DLVO ne peut par conséquent pas expliquer nos résultats expérimentaux.

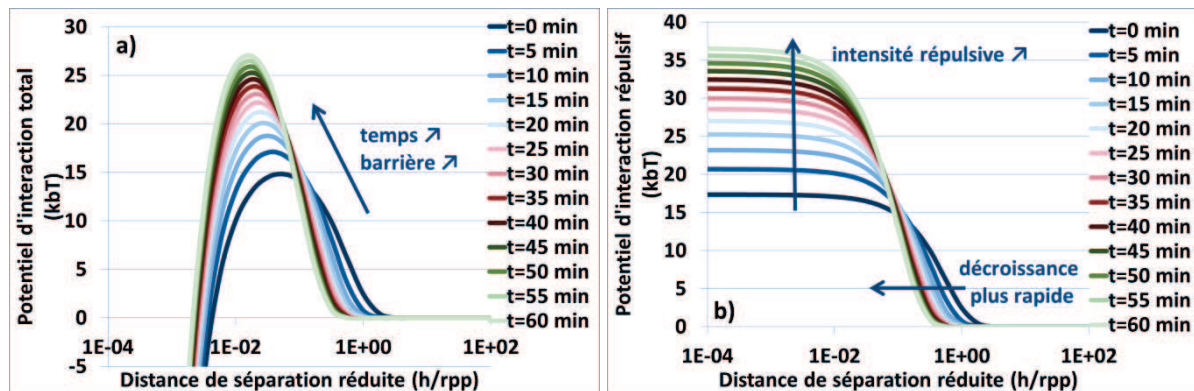


Figure 113 : Evolution temporelle a) du potentiel total d'interaction et b) du potentiel électrostatique pour $\psi_0 = -100\text{mV}$

L'ajout d'une force d'hydratation dans le potentiel d'interaction (selon l'équation (1-XVI)) n'améliore pas la situation. En prenant des valeurs de P_{hyd} et λ_{hyd} élevées, la répulsion générée par cette force additionnelle devient très importante et permet de réduire ψ_0 sans aboutir à des efficacités de collision énormes, ce qui est attendu en début de précipitation. Cependant, là encore l'efficacité chute avec le temps du fait de la présence du facteur $2\pi r_{pp}$ dans l'expression de V_{hyd} . L'emploi d'une longueur caractéristique d'hydratation évoluant comme la longueur de Debye κ^{-1} et donc chutant avec l'augmentation de la force ionique permet d'obtenir le sens de variation souhaité (Figure 114). Ce résultat, tout comme l'interprétation des sursaturations calculées par Phreeqc, suggère donc la présence d'une couche de surface dont l'épaisseur serait de l'ordre du nanomètre et qui disparaîtrait progressivement au cours de la synthèse.

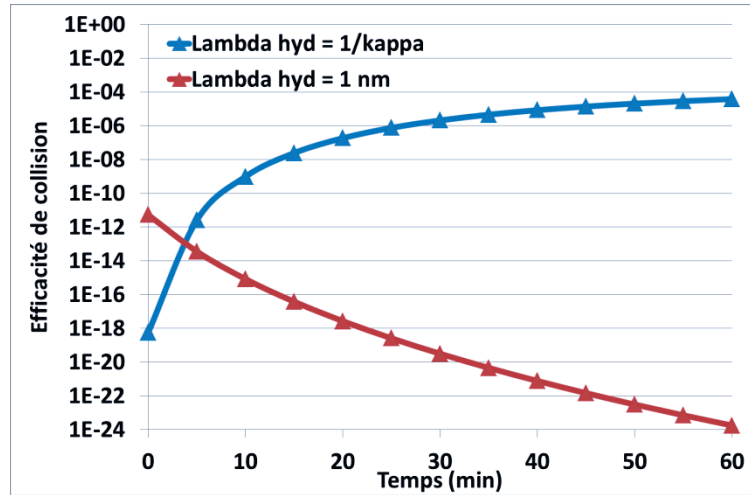


Figure 114 : Evolution temporelle de l'efficacité de collision en rajoutant une force d'hydratation aux potentiels DLVO ($\psi_0 = -40\text{mV}$, $P_{\text{hyd}} = 8.10^6 \text{ N/m}^2$)

Skvarla s'est récemment intéressé au comportement à l'agrégation de suspensions commerciales de silices issues d'un procédé TEOS [Skvarla, 2013]. Les résultats expérimentaux de l'auteur l'ont conduit à invoquer un potentiel développé par Ohshima pour des particules solides entourées d'une couche de polyélectrolyte chargé [Ohshima, 2008]. L'expression proposée (relation (5-IV)) fait intervenir à la fois le rayon de la particule solide r_{core} et l'épaisseur de la couche de gel d_{couche} selon les conventions représentées en Figure 115. La charge de la couche volumique est prise en compte par le biais d'une densité volumique ρ_{charge} . Dans son article, Skvarla reprend des densités de charges surfaciques déterminées par Sonnefeld et al sur une silice pyrogénique [Sonnefeld et al., 1995]. Ces grandeurs sont converties par l'auteur en densités volumiques en les divisant par l'épaisseur de la couche.

En employant un modèle comprenant uniquement des forces de Van der Waals et le potentiel d'Ohshima, Skvarla est parvenu à reproduire ses facteurs de stabilité expérimentaux par ajustement de la valeur de d_{couche} . A pH 6 et pH 8, d_{couche} a été déterminée comme une fonction décroissante de la force ionique. Les valeurs obtenues au pH le plus basique sont systématiquement plus importantes et varient entre 1 et 60 nm (pour $r_{\text{core}} = 75 \text{ nm}$) selon la teneur en sels du milieu. Sur le principe, le potentiel proposé par Ohshima et l'utilisation qu'en fait Skvarla semblent en mesure d'expliquer nos constatations expérimentales. Le modèle développé par la suite fera donc intervenir des particules entourées d'une couche de gel chargée dont l'épaisseur variera selon les conditions du milieu.

$$V_{\text{Ohshima}}(h) = -\frac{2\pi r_{\text{core}} \rho_{\text{charge}}^2 * \sinh^2(\kappa d_{\text{couche}})}{\epsilon_0 \epsilon_r \kappa^4} * \ln[1 - \exp(-\kappa(h + 2d_{\text{couche}}))] \quad (5-IV)$$

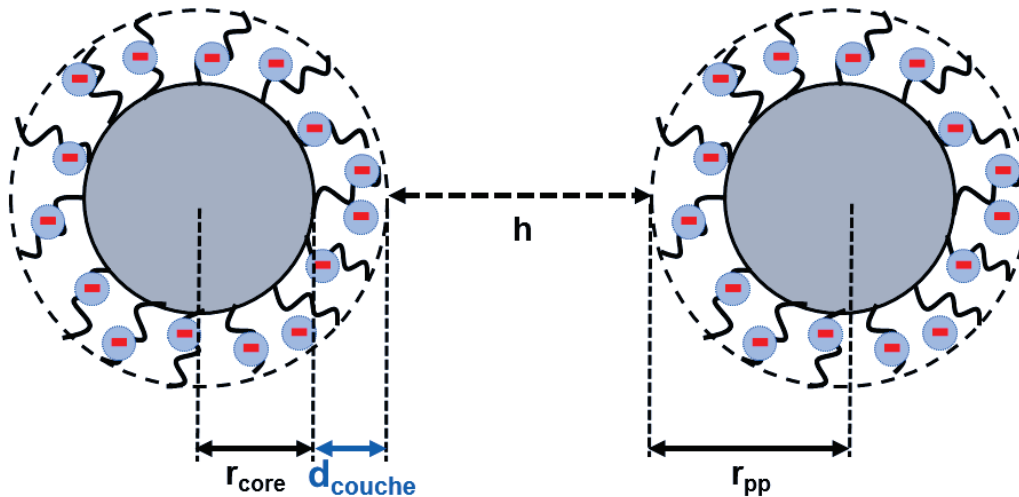


Figure 115 : Interaction entre deux sphères dures entourées d'une couche de polyélectrolyte chargé, d'après [Ohshima, 2008]

5.2. Hypothèses du modèle

5.2.1. Etat initial de la suspension

Notre modèle débute à la fin de la phase de neutralisation. La nucléation est supposée terminée à ce stade et les débits d'injection des réactifs sont suffisamment faibles pour éviter une seconde phase de nucléation.

Aucune loi théorique n'a été implantée dans notre simulation pour calculer le nombre initial de germes N_{germes} . Les valeurs expérimentales issues de notre étude sur la nucléation (partie 3.2.2) sont utilisées. Le modèle s'applique donc à un nombre restreint de conditions de synthèses, qui comprennent notamment plusieurs valeurs de pH et de concentrations de pied de cuve.

L'étude sur la nucléation avait également permis de calculer des rayons de germes r_{germe} . Lors de ce calcul, les particules ont été assimilées à des sphères dures solides. Or, nous supposons ici qu'elles sont en réalité entourées d'une couche de silice oligomérique. Le couple $(r_{\text{core}}, d_{\text{couche}})$ est déterminé de manière à ce que la quantité de silice contenue dans l'ensemble core-gel soit égale à la quantité contenue dans un germe solide de rayon r_{germe} . La solution n'est donc pas unique et dépend grandement de la fraction volumique en solide dans la phase gel. Les couples $N_{\text{germes}}/r_{\text{germe}}$ issus de l'étude sur la nucléation sont reportés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Valeurs expérimentales du nombre et du rayon de germes selon les conditions de synthèse (X = donnée non disponible pour ces conditions)

$N_{\text{germes}} (10^{19}) / r_{\text{germe}} (\text{nm})$		Concentration du pied de cuve (g SiO_2/L)			
		1,71	3,42	6,84	13,68
Conditions de synthèse	pH 7,5	X	X	2,14 / 3,59	X
	pH 8,5	1,50 / 2,47	2,78 / 2,53	3,90 / 2,85	4,87 / 3,34
	pH 9,5	X	X	5,38 / 2,56	X
	pH 8,5 avec Na_2SO_4	X	X	2,66 / 3,24	X

5.2.2. Structure du gel

Le gel entourant la particule solide est constitué d'eau et de silice oligomérique. La couche est caractérisée par une fraction volumique en silice Φ_{gel} inférieure à 1. La silice présente dans le gel est supposée se trouver sous la forme d'oligomères linéaires, de « cheveux » : en moyenne, chaque atome de silicium présent dans la couche porte un maximum de deux groupements OH et est connecté à au moins deux autres atomes de silicium par le biais de liaisons siloxanes (Figure 116). Les oligomères sont liés à une fraction des groupements silanols présents à l'interface core/gel. La densité totale de ces sites de surface est prise égale à la constante de Zhuravlev, soit 4,6 sites/nm².

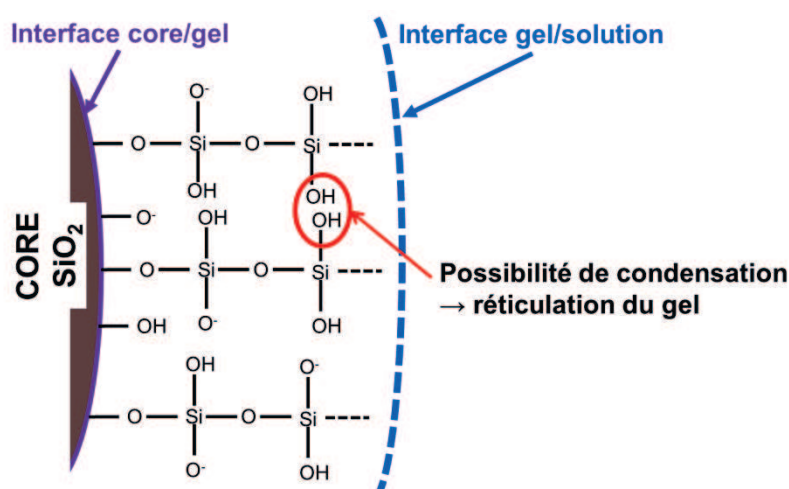


Figure 116 : Structure de la silice présente dans le gel

La couche de gel est alimentée en continu en silice oligomérique au cours de l'addition simultanée. Il est supposé que toute la matière injectée dans le milieu est incorporée au gel en croissance, à l'interface avec la solution. Les quantités de silice dissoute dans le milieu réactionnel sont par conséquent nulles. La proximité spatiale des cheveux permet l'existence de réactions de condensation conduisant à la réticulation du gel. La réticulation atteint progressivement un stade tellement avancé que le gel ne peut plus être distingué de la silice solide et est considéré comme du core. L'épaisseur de gel augmente donc par dépôt de soluté et diminue du fait de sa transformation progressive en core.

Il serait théoriquement possible de tenir compte de façon explicite des cinétiques d'incorporation du soluté au gel, de réticulation du gel et d'incorporation du gel au solide. L'ensemble des phénomènes est gouverné par des réactions de condensation qui obéissent à la même chimie de base. Néanmoins, la mise en équations est complexe et la résolution d'un tel système est coûteuse en temps de calcul. Une proposition de modélisation selon cette optique est présentée en annexe (Annexe B).

Le modèle de croissance effectivement employé dans notre simulation a été considérablement simplifié. Notre système est caractérisé par deux interfaces, l'interface core/gel et l'interface gel/solution, dont il faut déterminer les vitesses de progression. Au cours de l'addition simultanée, le débit d'injection de silicate au sein du réacteur est constant. La progression de l'interface gel/solution se fait par dépôt de monomère en périphérie de la couche de gel. Il est donc possible de définir plusieurs strates au sein de la couche, qui ont été formées à différents instants. L'âge d'une strate est défini comme la durée entre l'instant de sa formation et un instant t donné de la synthèse. Plus la strate est proche de l'interface core/gel, plus son âge est élevé et plus le taux de réticulation α_{ret} au sein de la strate est important (Figure 117). Lorsqu'une strate atteint un âge critique t_{crit} qui correspond à un taux de réticulation limite $\alpha_{\text{ret,crit}}$, celle-ci est transformée en core.

La progression de l'interface core/gel reste par conséquent nulle jusqu'à $t=t_{\text{crit}}$ puisqu'aucune strate n'a encore atteint le taux de réticulation $\alpha_{\text{ret,crit}}$ durant ce laps de temps. En revanche, aux instants t ultérieurs, l'interface progresse en continu. Sa vitesse de déplacement (que l'on peut noter dr_{core}/dt) est alors égale à celle de l'interface gel/solution (notée dr_{pp}/dt) à $t-t_{\text{crit}}$, l'instant où a été déposée la strate qui se transforme en core à t . Lorsque le débit d'injection de silicate est maintenu constant tout au long de la synthèse, la quantité de silice totale au sein du gel est également constante pour $t>t_{\text{crit}}$. L'épaisseur de la couche de gel diminue néanmoins légèrement avec le temps car dr_{pp}/dt est une fonction décroissante de r_{pp} (pour une même variation de volume, le rayon d'une sphère de rayon r_1 augmente plus que celui d'une sphère de rayon r_2 , si $r_1 < r_2$). Lorsque l'injection de silicate est interrompue, le gel cesse de croître et est progressivement transformé en core.

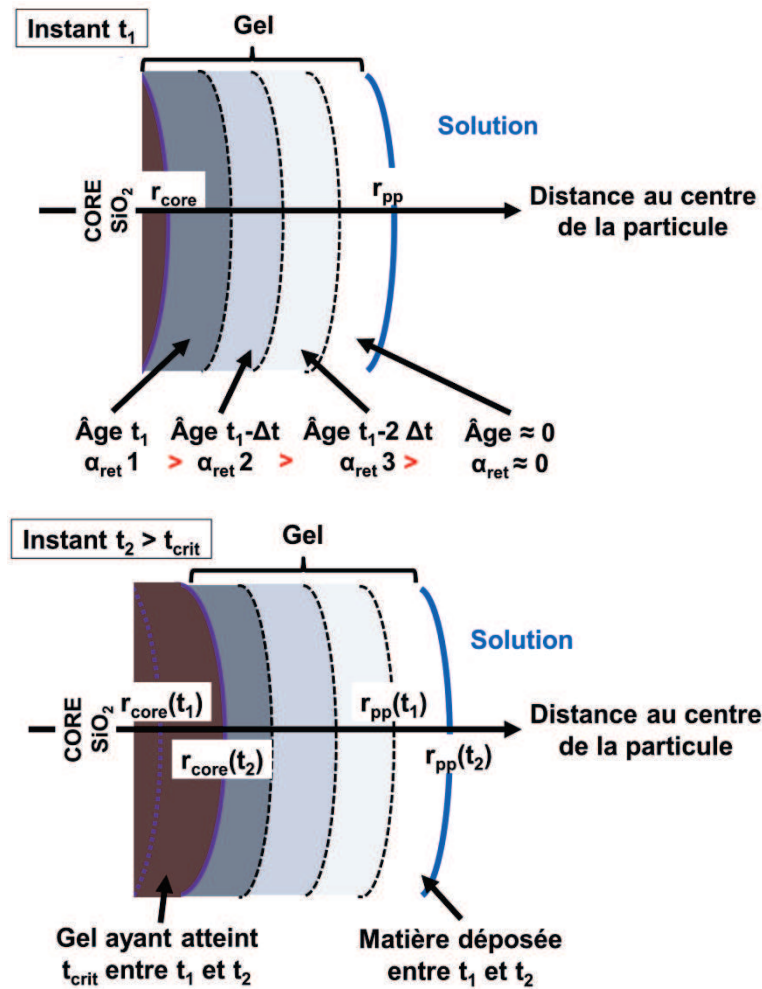


Figure 117 : Illustration du modèle de croissance à deux fronts pour des temps inférieurs et supérieurs à t_{crit}

Dans notre modèle, la réticulation de la couche de gel ne provoque pas de changement dans sa fraction volumique en silice Φ_{gel} . Elle est par conséquent uniforme dans toute l'épaisseur du gel. Par contre, le gel est sujet à des phénomènes de gonflement ou de contraction selon la force ionique du milieu. Fernandez-Nieves et al ont étudié le comportement de particules de gel cationique à différentes concentrations en sels. Les auteurs ont observé une contraction de leurs particules avec la force ionique au-delà d'une valeur seuil de l'ordre de 10^{-2} M. Dans ces conditions, le diamètre de particule était proportionnel à $\Gamma^{(1/5)}$. La tendance observée s'expliquerait à l'aide de la théorie de Flory [Flory, 1953] selon laquelle un gel polymère est à l'équilibre lorsque la pression osmotique totale s'exerçant en son sein est nulle. Fernandez-Nieves et al ont considéré que la pression osmotique totale était la somme de deux contributions. La première est liée à l'élasticité du réseau polymère π_e (relation (5-V)) et la seconde est liée au différentiel de concentration en ions entre l'intérieur et l'extérieur du gel π_i (relation (5-VI)). Le différentiel découle de la facilité (ou inversement, la difficulté) pour des ions de charge opposée (ou inversement, de charge de même signe) à celle du réseau polymère à pénétrer à l'intérieur du gel. L'annulation des deux contributions impose une condition sur la valeur de Φ [Fernández-Nieves et al., 2001].

$$\pi_e = \frac{N_c k_B T}{V_0} \left[\frac{\phi}{2\phi_0} - \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/3} \right] \quad (5-V)$$

Où N_c est un nombre de chaînes effectif, V_0 et Φ_0 sont le volume et la fraction volumique en solide du gel non gonflé

$$\pi_i = N_A k_B T \sum_i (n_i - n_i^*) \quad (5-VI)$$

Où n_i et n_i^* sont les concentrations en ions à l'intérieur et à l'extérieur du gel

L'application de l'approche de Fernandez-Nieves et al à notre système impose l'évaluation du paramètre N_c , qui est lié à l'état de réticulation de la couche de gel. Notre modèle simplifié dédié à la croissance des particules ne permet pas le calcul de N_c (le modèle présenté en annexe en permet par contre une évaluation explicite) et donc la détermination de Φ_{gel} par l'intermédiaire des pressions osmotiques. Nous garderons donc simplement la loi de gonflement selon laquelle Φ_{gel} est proportionnelle à $I^{(3/5)}$, ce qui est équivalent à une épaisseur de couche de gel proportionnelle à $I^{-(1/5)}$. Cette hypothèse semble d'autant plus raisonnable que les épaisseurs de couche calculées par Skvarla obéissaient également à cette tendance [Skvarla, 2013].

5.2.3. Potentiels d'interaction

La présence de la couche de gel peut être prise en compte dans le potentiel d'interaction de Van der Waals. Vold s'est intéressé aux forces de Van der Waals s'exerçant entre particules solides entourées d'une couche de molécules adsorbées [Vold, 1961]. Le potentiel proposé par l'auteur se décompose en trois contributions qui sont respectivement liées aux interactions core-gel, gel-gel et core-core s'établissant lors de l'approche de deux particules. A chacun de ces termes, est associée une distance de séparation spécifique. Ce modèle nécessite de connaître la constante de Hamaker de la couche adsorbée, qui est dans notre cas constituée d'eau et de silice oligomérique. Nous l'avons estimée à l'aide d'une loi de mélange proposée par Gambinossi et al [Gambinossi et al., 2014].

Dans son étude, Skvarla n'avait pas estimé la densité de charge volumique ρ_{charge} à l'intérieur du gel et s'était appuyé sur des données expérimentales issues d'une autre publication [Skvarla, 2013]. Dans notre modèle, cette densité de charges est calculée de manière auto-consistante (Figure 118). La charge existant à l'intérieur de la couche de gel résulte de la déprotonation de groupements OH, portés par les atomes de silicium des oligomères. De la même manière que Skvarla, nous considérons que la densité volumique de charges peut être convertie en densité surfacique σ_{gel} en la divisant par l'épaisseur de la couche, d_{couche} . Un potentiel électrique ψ_{gel} s'établit au sein du gel du fait de la présence de ces charges. Comme dans le cas classique de la double couche entourant une particule d'oxyde, le potentiel électrique est une fonction de la distance à la surface. Ohshima et Ohki proposent un calcul rigoureux de la variation de ψ entre l'interface gel/solution et l'interface core/gel, où il prend une valeur spécifique qui est le potentiel de Donnan ψ_{Donnan} [Ohshima and Ohki, 1985]. La variation du potentiel entre les deux interfaces est faible. Dans notre modèle, il est donc supposé constant sur l'ensemble de la couche et pris égal à la moyenne arithmétique des deux valeurs extrêmes. Enfin, ψ influence l'état de déprotonation des groupements OH présents dans le gel puisque leur pKa apparent est une fonction décroissante de ψ (voir partie 1.3.3). Le principe de notre calcul consiste à déterminer l'unique valeur du potentiel électrique (et la densité de charges volumique associée) qui soit invariante par le processus de calcul décrit en Figure 118.

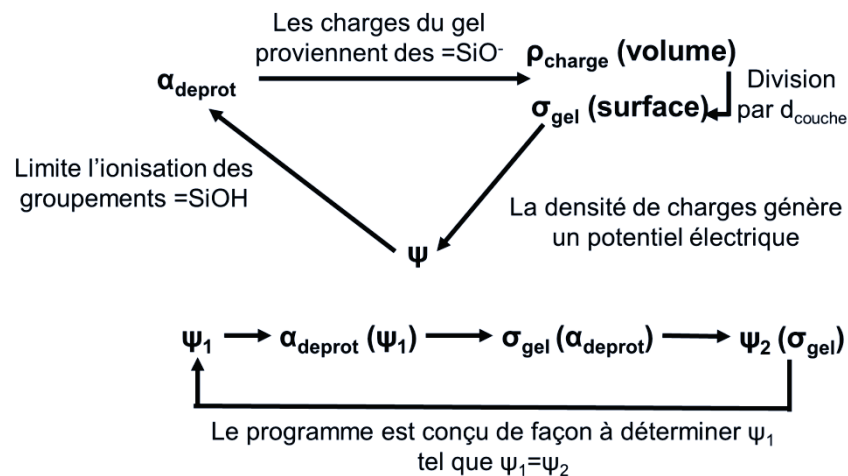


Figure 118 : Calcul de la densité de charges volumique et du potentiel électrique au sein de la couche de gel selon notre modèle

La couche de gel est supposée perméable aux ions Na^+ et SO_4^{2-} . Na^+ peut s'associer à des sites ionisés SiO^- dont il neutralise la charge. Bien que déprotonés, ces groupes ne sont donc pas comptabilisés dans le calcul de ρ_{charge} . La constante d'association, dont la valeur intrinsèque est définie par nos soins, dépend de la valeur du potentiel électrique au sein de la couche de gel de la même manière que le pKa.

Dans le modèle de Skvarla et les calculs d'Ohshima, il est supposé que le potentiel électrique au sein de la couche de gel n'est dû qu'à l'ionisation des groupements OH portés par les oligomères. Or, comme nous l'avons expliqué plus haut, la fraction volumique en silice dans le gel est faible et seule une fraction des groupements silanols de l'interface core/gel sont liés à des oligomères (Figure 116). Le reste des silanols est donc susceptible de s'ioniser. Leur constante d'acidité est vraisemblablement bien supérieure à celle des OH portés par les oligomères puisqu'ils sont situés à la surface d'une particule solide. Leur déprotonation est par conséquent traitée de façon indépendante de celle des sites dans l'épaisseur du gel. Dans le modèle développé, la fraction de sites ionisés à l'interface core/gel est un paramètre ajustable.

L'ionisation des sites à l'interface core/gel génère également un potentiel électrique ψ_{core} dans le gel. La couche de gel ayant été supposée perméable aux ions, il a été supposé que l'évolution de ψ_{core} avec la distance à la surface est régie par l'approximation de Debye-Hückel ($\psi_{\text{core}}(h) = \psi_{\text{core}}^{\circ} \exp(-\kappa h)$). Ce potentiel électrique s'étend donc à travers toute l'épaisseur du gel et se superpose à ψ_{gel} qui est généré par les charges portées par les oligomères. La présence de ce potentiel additionnel est prise en compte dans la détermination de α_{deprot} décrite en Figure 118. Néanmoins, pour ce calcul, la variation de ψ_{core} avec la distance à la surface est négligée. Une valeur moyenne sur l'ensemble de la couche $\langle \psi_{\text{core}} \rangle$ est utilisée à la place.

Notre modèle comporte donc au total deux potentiels répulsifs liés à l'électrostatique. Le premier, dont l'expression est proposée par Ohshima (équation (5-IV)), provient des sites chargés portés par les oligomères de la couche de gel. Le second est généré par les groupements déprotonés situés à l'interface core/gel. Nous avons choisi de le représenter par un potentiel d'interaction de double couche électrique. Lorsque deux particules chargées s'approchent l'une de l'autre, deux approximations existent pour le potentiel d'interaction interparticulaire : celle à potentiel électrique constant ou celle à charge constante [Trefalt et al., 2013]. Par cohérence avec l'expression d'Ohshima, nous avons choisi de retenir la forme associée au cas limite de la charge constante (équation (5-VII)).

$$V_{\text{core}}(h) = -2\pi\epsilon_{\text{core}}\epsilon_r\epsilon_0(\psi_{\text{core}}^{\circ})^2 \ln[1 - \exp(-\kappa(h + 2d_{\text{couche}}))] \quad (5-VII)$$

Les calculs effectués par Ohshima ne sont théoriquement valables que pour une valeur de d_{couche} non négligeable. Le respect de cette condition a des conséquences à la fois sur le potentiel d'interaction interparticulaire et sur la détermination de ψ_{gel} à partir de σ_0 . Or, dans notre modèle, l'épaisseur du gel diminue du fait de l'augmentation de la force ionique et de sa consommation par le core pour $t > t_{\text{crit}}$. En particulier, dans le cas des synthèses où l'addition simultanée est interrompue, le gel atteint des épaisseurs bien inférieures au dixième de nanomètre, qui est l'ordre de grandeur d'une liaison covalente. Ces valeurs ne sont pas compatibles avec la formulation d'Ohshima et peuvent conduire à des divergences numériques. Nous avons donc prévu qu'en dessous d'une certaine épaisseur de gel (la valeur limite est un paramètre réglable), le potentiel d'interaction lié aux charges du gel soit calculé selon une expression de double couche électrique similaire à l'équation (5-VII). La Figure 119 récapitule l'ensemble des potentiels d'interaction gouvernant la cinétique d'agrégation dans notre modèle.

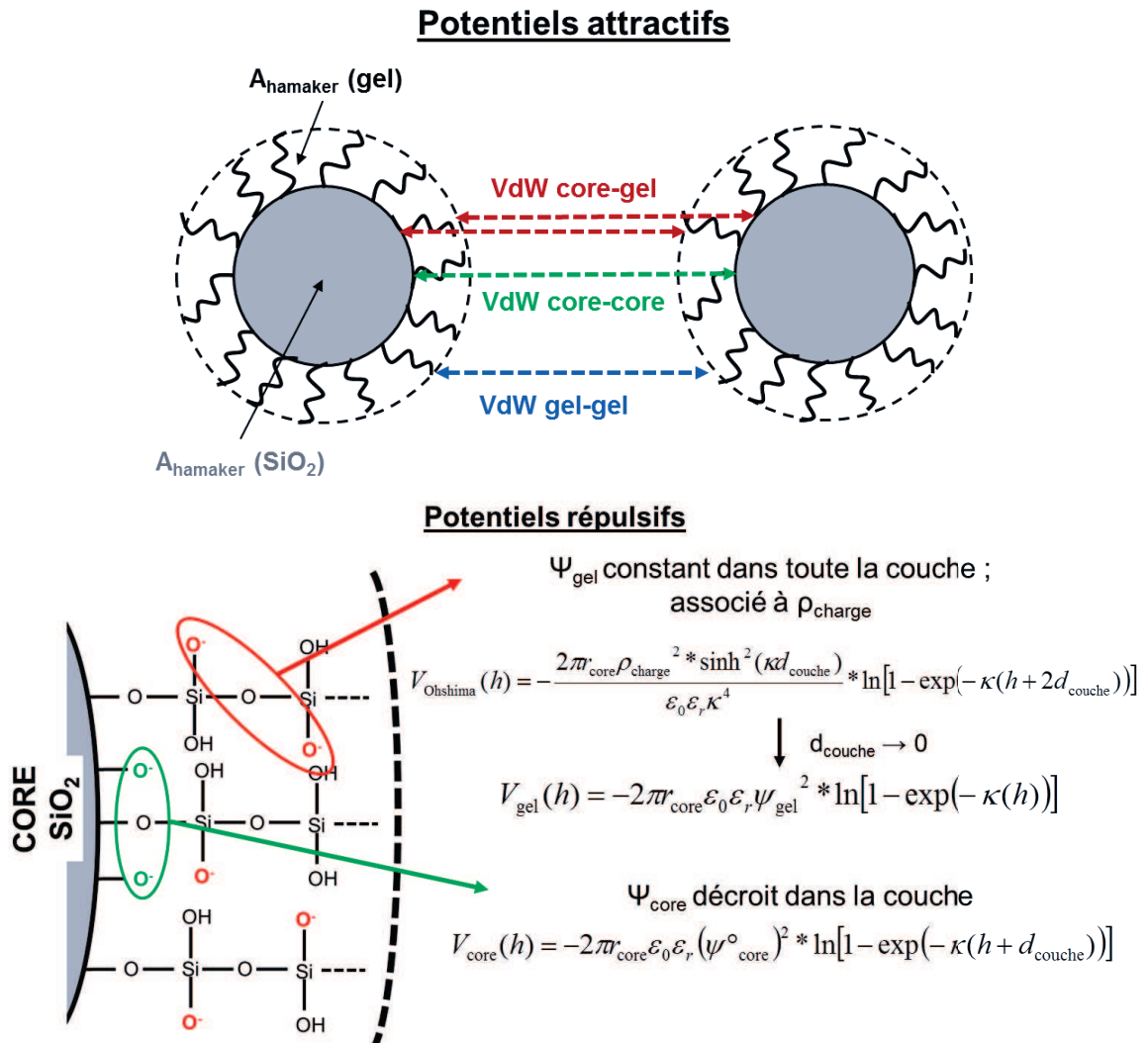


Figure 119 : Représentation schématique des potentiels d'interaction interparticulaires utilisés dans notre modèle

L'ensemble des potentiels décrits ont été développés pour des particules isolées et non pour des agrégats. La très forte proximité spatiale des particules primaires au sein de la structure génèrent nécessairement des perturbations dans les potentiels classiques. Schiebl et al ont réalisé un travail théorique visant à estimer les forces de double couche électrique s'exerçant entre agrégats fractals. Le résultat est très dépendant de l'orientation spatiale des deux agrégats en approche et peut donc difficilement être utilisé pour l'étude d'une suspension réelle [Schiebl et al., 2012]. Faute de meilleurs outils, l'approximation la plus courante consiste à considérer que le collage de deux agrégats est conditionné par les interactions s'établissant entre deux particules primaires appartenant à chacun des édifices. Les potentiels utilisés sont alors ceux développés pour des particules isolés. Nous avons également recours à cette hypothèse, qui est particulièrement vraie pour des agrégats à faible dimension fractale.

Néanmoins, nous avons apporté une amélioration à ce schéma simple en prenant en compte le fait que nos agrégats sont très poreux et peuvent donc s'interpénétrer. Dans ce cas, la possibilité qu'un collage entre agrégats ait lieu n'est pas déterminée par une collision unique entre deux particules primaires mais par l'ensemble des collisions possibles entre toutes les particules primaires de la zone d'interpénétration. En amont du point de gel, les particules primaires sont très mobiles. Chaque particule primaire d'un agrégat est par conséquent libre de rentrer en collision avec l'ensemble des particules primaires de l'autre agrégat. Un calcul dont le détail est présenté en annexe (Annexe C) permet de déterminer le nombre de paires N_{paire} de particules susceptibles d'être formés lorsque deux agrégats de rayon R_i et R_j entrent en collision (équation (5-VIII)). Une particularité de l'expression trouvée est que la valeur de N_{paire} ne dépend que de la dimension fractale des agrégats.

$$N_{\text{paire}} = \frac{1}{36} \left(\frac{R_j}{R_i + R_j} \right)^2 * \left(\frac{R_j}{r_{\text{pp}}} \right)^{D_f - 3} * \left(\frac{R_i}{r_{\text{pp}}} \right)^{5 - D_f} \quad (5\text{-VIII})$$

L'efficacité de collision entre deux agrégats se calcule donc de la manière suivante. Si α_{coll} est la probabilité que deux particules primaires se collent suite à une collision, $1 - \alpha_{\text{coll}}$ correspond à la probabilité que cette collision n'aboutisse pas à un collage. Quand les agrégats se rencontrent et s'interpénètrent, N_{paire} collisions se produisent. Les deux édifices restent collés si au moins une seule de ces collisions réussit. La probabilité qu'aucune de ces collisions n'aboutisse à un collage est $(1 - \alpha_{\text{coll}})^{N_{\text{paire}}}$. L'événement contraire, qui correspond à au moins un collage entre particules primaires, a une probabilité $1 - (1 - \alpha_{\text{coll}})^{N_{\text{paire}}}$. L'efficacité de collision entre deux agrégats est par conséquent égale à $1 - (1 - \alpha_{\text{coll}})^{N_{\text{paire}}}$, qui s'approxime en $N_{\text{paire}} \alpha_{\text{coll}}$ pour $N_{\text{paire}} \alpha_{\text{coll}}$ petit devant 1. N_{paire} est équivalent au terme en $(ij)^{A/2}$ avec A proche de 1 apparaissant dans le noyau de Schlomach (relation (1-XXIX)) et conduisant à la gélification.

5.2.4. Structure d'agrégat

La partie du programme dédiée à l'agrégation vise à déterminer l'évolution de la distribution de tailles d'agrégats au cours du temps. Chaque agrégat est caractérisé par un nombre entier de particules primaires N_{pp} auquel a été associée une classe granulométrique. Ce choix présente de multiples avantages. La classe granulométrique à laquelle appartient un agrégat est indépendante de la taille des particules primaires. Seule une collision peut faire passer un agrégat d'une classe à une autre. Cela permet donc de prendre en compte les phénomènes de croissance et d'agrégation en parallèle. Notre modèle ne s'étendant que jusqu'au point de gel, la brisure des agrégats n'est pas prise en compte. Les rayons géométriques et hydrodynamiques d'agrégats associés à chaque classe granulométrique sont estimés à l'aide des profils de croissance calculés.

Le fait de travailler avec les N_{pp} permet d'écrire le bilan de population avec une formulation discrète. La résolution de systèmes en formulation continue impose toujours des approximations. Le calcul est ici effectué de façon exacte mais nécessite de travailler avec un nombre important d'équations. Afin de limiter les temps de calculs, nous avons choisi de travailler avec tous les N_{pp} compris entre 1 et 1000 (noté N_{max} par la suite). Cette limitation a été choisie en accord avec les résultats du Chapitre 4 qui suggèrent que les agrégats formés durant les synthèses ne comportent que quelques centaines de particules primaires.

Par le biais de collisions, certains édifices peuvent atteindre des N_{pp} supérieurs à N_{max} et sortent alors du cadre de la simulation. Afin d'assurer la conservation de la matière dans notre système, les agrégats concernés sont artificiellement convertis en agrégats de taille N_{max} . Le nombre de ces édifices est fixé par le N_{pp} théorique qu'aurait eu l'agrégat s'il avait été autorisé à sortir du cadre de la simulation. Par exemple, la collision d'un agrégat à 300 particules primaires avec un agrégat à 900 particules primaires aboutira à la formation d'1,2 agrégat à 1000 particules primaires. Le résultat de la résolution du bilan de population est une matrice contenant les concentrations N_i (en $\#/m^3$) associées à chaque classe granulométrique pour plusieurs temps de synthèse.

Les agrégats formés dans notre simulation sont supposés fractals. L'ensemble des agrégats de la suspension présentent la même dimension fractale. D_f peut être prise constante pour l'ensemble de la simulation ou être définie comme une fonction du temps ou du N_{pp} moyen selon la relation déterminée au Chapitre 4.

L'expression du noyau brownien fait intervenir la viscosité de la suspension (équation (1-XXIII)). La viscosité de la suspension est définie comme le produit de la viscosité de l'eau μ_{eau} et de la viscosité relative μ_r , qui dépend des caractéristiques de la phase solide en suspension. μ_r a été calculée à chaque instant à l'aide du modèle de Mills Camargo (équation (5-IX)) [Fidel-Dufour, 2004]. La particularité de ce modèle, qui a été développé pour des suspensions d'agrégats fractals de particules sphériques d'hydrates de méthane, est qu'il fait appel à la fraction volumique effective en solide de la suspension Φ_{eff} . Cette fraction volumique effective est supérieure à la fraction volumique en solide réelle Φ_{SiO_2} (équation (5-X)) et traduit le fait qu'une partie importante de l'eau de la suspension est piégée au sein de la porosité des agrégats. Lorsque Φ_{eff} tend vers Φ_{max} , la viscosité diverge, ce qui est interprété comme le passage du point de gel. Cependant, la brutale augmentation de viscosité en amont de la divergence ralentit très fortement la cinétique d'aggrégation avant le point de gel alors qu'expérimentalement, la cinétique est maximale à ce moment-là.

$$\mu_r(\phi_{\text{eff}}) = \frac{1 - \phi_{\text{eff}}}{\left(1 - \frac{\phi_{\text{eff}}}{\phi_{\text{max}}}\right)^2} \quad (5\text{-IX})$$

Où Φ_{eff} est la fraction volumique effective en solide et Φ_{max} est la fraction volumique d'entassement maximale (fixée à 4/7 par l'auteur du modèle)

$$\phi_{\text{eff}} = \phi_{\text{SiO}_2} * \frac{1}{k_f} \left(\frac{R_{\text{max}}}{r_{\text{pp}}} \right)^{3-D_f} \quad (5\text{-X})$$

5.2.5. Validation

Le modèle optique décrit dans le Chapitre 4 est utilisé pour calculer la turbidité théorique de la suspension à partir des concentrations d'agrégat obtenues. Une correction a dû être apportée puisque le programme original de calcul des propriétés optiques n'a pas été conçu pour des particules solides entourées d'une couche de gel. La correction se fait par l'introduction d'un indice optique relatif équivalent m_{eq} , déterminé selon une loi de mélange (équation (5-XI)). L'utilisation d'une telle correction est d'autant plus physiquement valable que les indices optiques de l'eau et de la silice sont proches.

$$m_{eq} = 1 + (m_{opt} - 1) * \left[\frac{V_{core} + \phi_{gel} V_{gel}}{V_{core} + V_{gel}} \right] \quad (5-XI)$$

Où V_{core} et V_{gel} sont les volumes respectifs des zones de core et de gel d'une particule primaire

Les distributions de rayons hydrodynamiques en intensité, en nombre et en masse sont également calculées à partir des concentrations en agrégats. Les calculs en nombre et en masse des distributions normalisées ne présentent pas de difficultés particulières et se font de façon classique (équations (5-XII) et (5-XIII)). Celui en intensité, qui est le plus proche de la donnée expérimentale issue de la DLS, est plus complexe à mener (équation (5-XIV)). Il nécessite notamment de déterminer les sections efficaces de diffusion de nos différents agrégats à $\theta = 173^\circ$, l'angle de mesure expérimental. Les valeurs moyennes associées à chacune des distributions sont également calculées.

$$x_{nombre,i} = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^{N_{max}} N_i} \quad (5-XII)$$

$$x_{masse,i} = \frac{i * N_i}{\sum_{i=1}^{N_{max}} (i * N_i)} \quad (5-XIII)$$

$$x_{intensité,i} = \frac{C_{sca,i}(\theta = 173^\circ) * N_i}{\sum_{i=1}^{N_{max}} (C_{sca,i}(\theta = 173^\circ) * N_i)} \quad (5-XIV)$$

5.3. Mise en équations

5.3.1. Structure du code

Le programme a été développé en langage MATLAB selon une structure modulaire (Figure 120). Les parties du code dédiées aux phénomènes de nucléation, de croissance et d'agrégation sont indépendantes les unes des autres et peuvent par conséquent être modifiées sans interférer avec l'ensemble du programme. L'ensemble des paramètres de la modélisation est fixé par le biais d'un input avant le démarrage de la simulation. Chaque module génère ses propres résultats, qui sont employés par les modules suivants. Les paramètres ainsi que les résultats issus de chaque module sont stockés progressivement dans un fichier excel.

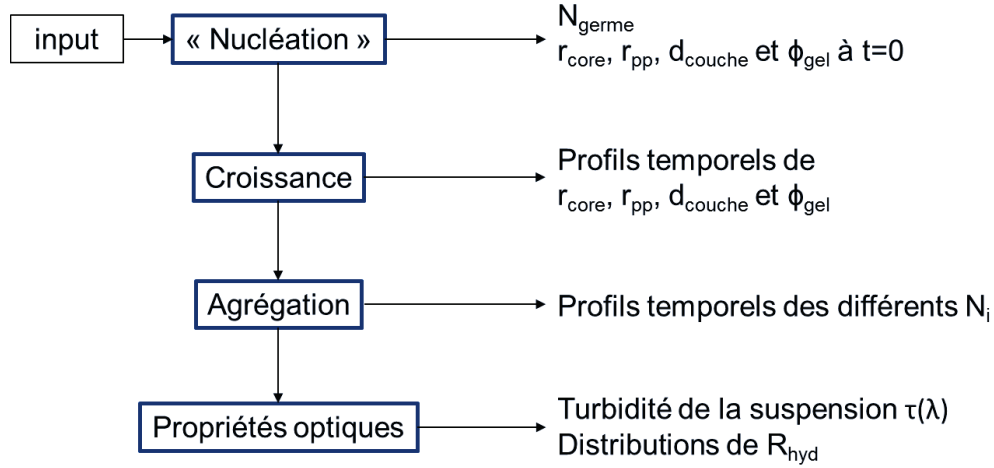


Figure 120 : Structure du programme de bilan de population développé sous MATLAB

5.3.2. « Nucléation » et état initial de la suspension

Nous décrivons dans ce paragraphe l'état initial de la suspension après nucléation des particules de silice lors de la neutralisation du pied de cuve. La fraction volumique de la couche de gel obéit à la loi de gonflement représentée par l'équation (5-XV). Elle fait intervenir deux grandeurs ajustables $\Phi_{\text{réf}}$ et $I_{\text{réf}}$. Ils peuvent être rassemblés en un seul paramètre Ω_{gonfl} , qui est homogène à une concentration à la puissance $-(3/5)$.

$$\phi_{\text{gel}} = \phi_{\text{réf}} \left(\frac{I}{I_{\text{réf}}} \right)^{3/5} = \left(\frac{\phi_{\text{réf}}}{I_{\text{réf}}^{3/5}} \right) I^{3/5} = \Omega_{\text{gonfl}} I^{3/5} \quad (5\text{-XV})$$

Un autre paramètre ajustable intervenant dans le module dédié à la nucléation est le rayon de core initial, qui est une fraction f_{core} du rayon de germe théorique r_{germe} . Le choix de cette fraction f_{core} détermine l'ensemble des propriétés des particules à l'état initial (équation (5-XVI)).

$$d_{\text{couche}} = r_{\text{germe}} \left[\left(\frac{1 - f_{\text{core}}^3 + f_{\text{core}}^3 \phi_{\text{gel}}}{\phi_{\text{gel}}} \right)^{1/3} - f_{\text{core}} \right] \quad (5\text{-XVI})$$

5.3.3. Croissance

L'avancement de la réticulation du gel est quantifié à l'aide du paramètre α_{ret} . α_{ret} est exprimé comme le rapport de la concentration en atomes de silicium engagés dans des liaisons siloxanes sur l'ensemble des atomes de silicium présents à l'intérieur du gel (relation (5-XVII)). La cinétique de réticulation du gel a été supposée d'ordre 2 par rapport à la concentration en groupements OH portés par les oligomères (relation (5-XVIII)). k_{ret} a été supposée constante sur l'ensemble de la synthèse mais devrait en toute rigueur varier avec le temps. En supposant que α_{ret} est nul à $t=0$, on obtient par intégration de l'équation (5-XVIII) une relation liant t_{crit} , $\alpha_{\text{ret,crit}}$ et k_{ret} (relation (5-XIX)). t_{crit} devient ainsi le seul paramètre ajustable du modèle de réticulation.

$$\alpha_{\text{ret}} = \frac{[\text{SiOSi}]}{[\text{SiOH}] + [\text{SiO}^-] + [\text{SiONa}] + [\text{SiOSi}]} \quad (5\text{-XVII})$$

$$\frac{d\alpha_{\text{ret}}}{dt} = k_{\text{ret}} (1 - \alpha_{\text{ret}})^2 \quad (5\text{-XVIII})$$

Où k_{ret} est la constante cinétique de réticulation

$$t_{\text{crit}} = \frac{1}{k_{\text{ret}}} \frac{\alpha_{\text{ret,crit}}}{1 - \alpha_{\text{ret,crit}}} \quad (5\text{-XIX})$$

Les régimes de croissance des phases gel et core sont différents aux temps inférieurs et supérieurs à t_{crit} . En amont de t_{crit} , l'intégralité de la matière injectée par le biais du silicate est incorporée dans la phase gel. La quantité de silice présente dans le core reste donc égale à $n_{\text{core}}(t=0)$, qui est fixée par la valeur de f_{core} . A t_{crit} , le gel initialement présent est intégralement transformé en core. La quantité de silice présente dans le core à t_{crit} est donc égale à la quantité de silice totale présente dans le réacteur à l'issue de la neutralisation du pied de cuve, $n_{\text{SiO}_2 \text{ tot}}(t=0)$. Enfin, en aval de t_{crit} , le gel est toujours alimenté en matière mais est également consommé par la croissance du core. Selon les hypothèses de notre modèle, les deux phénomènes se déroulent à la même vitesse. La quantité de silice dans le gel est donc constante et correspond à la quantité injectée entre $t=0$ et t_{crit} .

$$\begin{array}{ll} \underline{t \leq t_{\text{crit}}} & \underline{t \geq t_{\text{crit}}} \\ n_{\text{core}}(t) = n_{\text{core}}(t=0) & n_{\text{core}}(t) = n_{\text{SiO}_2 \text{ tot}}(t=0) + \frac{\dot{V}_{\text{mol,silicate}}}{N_{\text{geme}}} (t - t_{\text{crit}}) \\ n_{\text{gel}}(t) = [n_{\text{SiO}_2 \text{ tot}}(t=0) - n_{\text{core}}(t=0)] + \frac{\dot{V}_{\text{mol,silicate}}}{N_{\text{geme}}} t & n_{\text{gel}}(t) = \frac{\dot{V}_{\text{mol,silicate}}}{N_{\text{geme}}} t_{\text{crit}} \\ \text{avec } \dot{V}_{\text{mol,silicate}} \text{ est le débit molaire de silice injectée} & \end{array}$$

Le rayon de la particule solide r_{core} et l'épaisseur de la couche de gel d_{couche} sont déduits des quantités de matière calculées par le biais des relations (5-XX) et (5-XXI).

$$r_{\text{core}}(t) = \left(\frac{3n_{\text{core}}(t) * V_{\text{mol}}}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5-XX)$$

$$r_{\text{pp}}(t) = r_{\text{core}}(t) + d_{\text{couche}}(t) = \left(\frac{3n_{\text{gel}}(t) * V_{\text{mol}}}{4\pi\phi_{\text{gel}}} + r_{\text{core}}^3(t) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5-XXI)$$

5.3.4. Agrégation

A l'exception de la classe N_{max} , la variation de la concentration en agrégats d'une classe donnée obéit à la relation (5-XXII). Le premier terme, appelé terme de source ou de naissance, dénombre l'ensemble des collisions pouvant aboutir à la formation d'un agrégat de classe i . Un agrégat de classe i passe dans une classe supérieure à la suite d'une collision avec un agrégat de n'importe quelle autre classe. Ce fait est traduit par le second terme de l'équation, appelé terme de sortie ou de mort. Le terme de source associé à la classe N_{max} est différent puisque l'on travaille avec l'hypothèse que les agrégats qui devraient sortir du cadre de la simulation sont artificiellement ajoutés à la classe N_{max} (relation (5-XXIII)). Enfin, le dernier terme provient du fait que le volume de la suspension V n'est pas constant au cours de nos expériences qui sont réalisées en régime semi-continu.

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{i-1} \beta_{l,i-l} N_l N_{i-l} - N_i \sum_{l=1}^{N_{\text{max}}} \beta_{l,i} N_l - \frac{dV}{V} N_i \quad (5-XXII)$$

$$src_{N_{\text{max}}} = \frac{1}{2} \left(\sum_{l=1}^{N_{\text{max}}-1} \beta_{l,N_{\text{max}}-l} N_l N_{N_{\text{max}}-l} + \sum_{l=1}^{N_{\text{max}}} \sum_{j=1}^l \left(\frac{N_{\text{max}} + 1 + l - j}{N_{\text{max}}} \right) \beta_{N_{\text{max}}+1-j,l} N_{N_{\text{max}}+1-j} N_l \right) \quad (5-XXIII)$$

La fréquence de collision des agrégats étant gouvernée par le mouvement brownien, le noyau d'agrégation obéit à la relation (5-XXIV). Le calcul de la viscosité de la suspension est effectué à l'aide du modèle de Mills-Camargo détaillé plus haut (équation (5-IX)).

$$\beta(i, j) = \frac{2k_B T}{3\mu} (R_i + R_j) \left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_j} \right) * \left[1 - (1 - \alpha_{\text{coll}})^{N_{\text{paire}}} \right] \quad (5-XXIV)$$

L'efficacité de collision entre particules primaires α_{coll} est calculée selon la méthode introduite par Fuchs [Fuchs, 1934]. La formulation originale de l'auteur fait intervenir une intégrale exacte du potentiel d'interaction interparticulaire (relation (5-XXV)). Reerink et Overbeek en ont dérivé une expression approchée, ne faisant intervenir que la valeur maximale du potentiel d'interaction total, associée à la distance réduite u_{max} [Reerink and Overbeek, 1954]. Leur formulation est usuellement complétée avec une fonction de résistance hydrodynamique G , qui traduit la difficulté à évacuer les molécules d'eau lors de l'approche de deux particules (relation (5-XXVI)). L'expression de G proposée provient des travaux de Derjaguin et Muller [Derjaguin and Muller, 1967]. D'autres formules, qui sont généralement exprimées comme des quotients de polynômes en u_{max} , peuvent être trouvées dans la littérature.

$$W = \frac{1}{\alpha_{\text{coll}}} = 2 \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{V_{\text{tot}}(u)}{k_B T}\right) \frac{du}{(u+2)^2} \quad (5-XXV)$$

u est la distance de séparation interparticulaire h adimensionnée par le rayon de
particule r_{pp}

$$\alpha_{\text{coll}} = \left[\frac{2\sqrt{\pi}}{(u_{\text{max}} + 2)^2 \rho} * \frac{1}{G(u_{\text{max}})} \right]^{-1} e^{-V_{\text{tot}}(u_{\text{max}})/k_B T} \quad (5-XXVI)$$

$$\text{Avec } \rho = \sqrt{-\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial^2 V_{\text{tot}}}{\partial u^2} \right)_{u_{\text{max}}}} \quad \text{et } G(u_{\text{max}}) = \frac{2u_{\text{max}}}{1 + 2u_{\text{max}}}$$

Dans notre modèle, V_{tot} est la somme de trois potentiels d'interaction. Le terme attractif est lié aux forces de Van der Waals. Comme expliqué précédemment, les forces de Van der Waals pour des particules recouvertes d'une couche proviennent d'un ensemble de trois contributions qui sont liées aux interactions core-core, core-gel et gel-gel. A chaque contribution sont associées une distance de séparation réduite ainsi qu'une constante de Hamaker caractéristiques (relation (5-XXVII)) [Vold, 1961]. Les valeurs de A_{eau} et A_{core} sont issues de la littérature tandis que A_{gel} est calculée selon une loi de mélange (relation (5-XXVIII)) [Gambinossi et al., 2014].

$$V_{VDW}(h) = \left(\sqrt{A_{core}} - \sqrt{A_{gel}} \right)^2 H \left(\frac{h + 2d_{couche}}{r_{pp} - d_{couche}}; \frac{h + 2d_{couche}}{r_{pp} - d_{couche}} \right) + \left(\sqrt{A_{eau}} - \sqrt{A_{gel}} \right)^2 H \left(\frac{h}{r_{pp}}; \frac{h}{r_{pp}} \right) \quad (5-XXVII)$$

$$+ 2 \left(\sqrt{A_{core}} - \sqrt{A_{gel}} \right) \left(\sqrt{A_{eau}} - \sqrt{A_{gel}} \right) H \left(\frac{h + d_{couche}}{r_{pp} - d_{couche}}; \frac{h + d_{couche}}{r_{pp}} \right)$$

avec $A_{eau} = 4,35.10^{-20}$ J [Israelachvili, 2011] et $\left(\sqrt{A_{core}} - \sqrt{A_{eau}} \right)^2 = 4,6.10^{-21}$ J [Bergström, 1997]

$$A_{gel} = \left(\phi_{gel} \sqrt{A_{eau}} + (1 - \phi_{gel}) \sqrt{A_{core}} \right)^2 \quad (5-XXVIII)$$

$$H(u_1, u_2) = -\frac{1}{6} \left[\frac{2}{(u_1 + 2) * (u_2 + 2) - 4} + \frac{2}{(u_1 + 2) * (u_2 + 2)} + \ln \left(\frac{(u_1 + 2) * (u_2 + 2) - 4}{(u_1 + 2) * (u_2 + 2)} \right) \right] \quad (5-XXIX)$$

Les potentiels répulsifs sont tous les deux d'origine électrostatique. Le premier est lié à la déprotonation des silanols à l'interface core/gel. Dans le modèle, le nombre de sites déprotonés par unité de surface est fixé à une fraction f_{surf} de la constante de Zhuravlev (4,6 OH/nm²). La densité de charge surfacique σ_{surf} associée à cette déprotonation est donnée par la relation (5-XXX). Le potentiel électrique ψ_{core}° est déterminé à partir de σ_{surf} par le biais de la relation de Grahame (équation (5-XXXI)).

$$\sigma_{surf} = -q * f_{surf} * 4,6.10^{-18} \quad (5-XXX)$$

$$\psi_{core}^{\circ} = \frac{2k_B T}{q} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{\sigma_{surf}}{\sqrt{8\epsilon_0 \epsilon_r N_{Av} k_B T I}} \right) \quad (5-XXXI)$$

La densité de charge surfacique équivalente du gel σ_{gel} est obtenue de façon relativement similaire (relation (5-XXXII)), à la différence que α_{deprot} est déterminé par le calcul. Le potentiel électrique ψ_{gel} généré par la déprotonation des groupements OH présents dans le gel est obtenu à partir des expressions d'Ohshima et Ohki (relation (5-XXXIII)). ψ_{gel} est pris comme la moyenne arithmétique de ψ_{Donnan} et ψ_{Donnan}' , qui sont les valeurs du potentiel électrique à l'interface core/gel et à l'interface gel/solution [Ohshima and Ohki, 1985].

$$\sigma_{gel} = d_{couche} \rho_{charge} = -d_{couche} \left(\frac{q * \alpha_{deprot} * [OH]_{Si} * \phi_{gel} * N_{Av}}{V_{mol}} \right) \quad (5-XXXII)$$

Où $[OH]_{Si}$ est un paramètre ajustable correspondant au nombre de groupements OH par atome de silicium au sein de la couche de gel

$$\psi_{gel} = \frac{1}{2}(\psi_{Donnan} + \psi_{Donnan}') \quad (5-XXXIII)$$

$$\text{Avec } \psi_{Donnan} = \frac{k_B T}{q} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{\sigma_{gel}}{2d_{couche} * q * N_{Av}} \right) \text{ et}$$

$$\psi_{Donnan}' = -\frac{k_B T}{q} \tanh \left(\frac{q * \psi_{Donnan}}{2k_B T} \right)$$

La détermination de α_{deprot} repose sur les équilibres suivants dont les constantes sont influencées par la valeur du potentiel électrique au sein de la couche de gel. Dans notre cas, ψ résulte de la superposition de ψ_{gel} et de ψ_{core} , dont une valeur moyenne $\langle \psi_{core} \rangle$ sur l'ensemble de la couche est utilisée pour le calcul (relation (5-XXXIV)). ψ_{core} étant fixé à un instant donné, la détermination d'un ψ permettant de satisfaire à l'ensemble des équations décrites en Figure 118 se fait donc par régulation de ψ_{gel} .

$$\rangle SiOH \leftrightarrow \rangle SiO^- + H^+ \quad K_{a,app} = K_a \exp \left(\frac{-q\psi}{k_B T} \right) \quad (pKa = 6,5)$$

$$\rangle SiO^- + Na^+ \leftrightarrow \rangle SiONa \quad \beta_{Na^+,app} = \beta_{Na^+} \exp \left(\frac{-q\psi}{k_B T} \right) \quad (\beta_{Na^+} \text{ est ajustable})$$

$$\psi = \psi_{gel} + \langle \psi_{core} \rangle = \psi_{gel} + \psi_{core}^o \left(\frac{1 - \kappa d_{couche}}{\kappa d_{couche}} \right) \quad (5-XXXIV)$$

$$\alpha_{deprot} = \frac{[SiO^-]}{[SiO^-] + [SiOH] + [SiONa]} = \frac{1}{1 + 10^{(pKa,app - pH)} + \beta_{Na^+,app} [Na^+]} \quad (5-XXXV)$$

Quand d_{couche} devient petite, le calcul du potentiel d'interaction lié à la déprotonation des groupements OH au sein de la couche de gel est modifié. Ohshima et Ohki ont montré que, quand d_{couche} tend vers 0, ψ_{gel} se déduit de σ_{gel} par le biais de la relation de Grahame (équation (5-XXXI)). De plus, par développement limité de la fonction sinus hyperbolique en 0, l'expression du potentiel d'interaction d'Ohshima se ramène à celui d'une double couche électrique classique (relation (5-XXXVI)).

$$\frac{2\pi r_{core} \rho_{charge}^2 * \sinh^2(\kappa d_{couche})}{\epsilon_0 \epsilon_r K^4} \xrightarrow{d_{couche} \rightarrow 0} \frac{2\pi r_{core} (\rho_{charge} d_{couche})^2}{\epsilon_0 \epsilon_r K^2} = 2\pi r_{core} \epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{\sigma_{gel}}{\epsilon_0 \epsilon_r K} \right)^2 \approx 2\pi r_{core} \epsilon_0 \epsilon_r \psi_{gel}^2$$

$$V_{Ohshima}(h) \xrightarrow{d_{couche} \rightarrow 0} V_{gel}(h) = 2\pi r_{core} \epsilon_0 \epsilon_r \psi_{gel}^2 \ln[1 - \exp(-\kappa h)] \quad (5-XXXVI)$$

5.4. Résultats

5.4.1. Etude paramétrique du système

Le modèle proposé ici fait intervenir un nombre important de paramètres physiques ajustables. La plupart d'entre eux interviennent dans plusieurs équations du système décrit dans la partie précédente. Leur impact sur le résultat final de la simulation est donc difficile à anticiper. Avant de confronter données simulées et résultats expérimentaux, nous présentons donc une étude paramétrique pour quantifier l'influence des paramètres ajustables sur les efficacités de collision calculées. Les six paramètres concernés par l'étude sont reportés dans le Tableau 19.

Dans chacune des simulations suivantes, la durée de synthèse a été fixée à 60 minutes, avec interruption de l'addition simultanée au bout de 50 minutes. Le pH a été maintenu à 8,5 dans tous les cas. Pour chaque simulation, un seul paramètre réglable était modifié tandis que les cinq autres étaient maintenus à leurs valeurs par défaut, indiquées en gras dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Intervalles de valeurs testées au cours de l'étude paramétrique sur l'influence des paramètres ajustables (les valeurs indiquées en gras sont les valeurs par défaut)

Paramètre ajustable	Valeurs testées
$f_{\text{core}} (-)$	0,80 ; 0,90 ; 0,95
$f_{\text{surf}} (-)$	0,05 ; 0,10 ; 0,20 ; 0,50 ; 0,90
$[\text{OH}]_{\text{Si}} (-)$	1 ; 1,5 ; 2
$\beta_{\text{Na}^+} (\text{m}^3/\text{mol})$	10^{-7} ; 10^{-6} ; 10^{-5} ; 10^{-4} ; 10^{-3}
$t_{\text{crit}} (\text{min})$	1 ; 2 ; 5 ; 10
$\Omega_{\text{gonfl}} (\text{mol}/\text{m}^3)^{-(3/5)}$	$3,14 \cdot 10^{-4}$; $4,76 \cdot 10^{-4}$; $7,21 \cdot 10^{-4}$; $1,09 \cdot 10^{-3}$; $1,66 \cdot 10^{-3}$; $2,51 \cdot 10^{-3}$; $3,81 \cdot 10^{-3}$

L'influence de f_{core} sur le comportement global du système est faible. Seuls les instants antérieurs à t_{crit} , ce qui représente une petite fraction de la durée totale de la synthèse, sont affectés par la valeur choisie de f_{core} . Une valeur proche de 1 semble préférable pour éviter des discontinuités trop importantes dans l'efficacité de collision à t_{crit} (Figure 121).

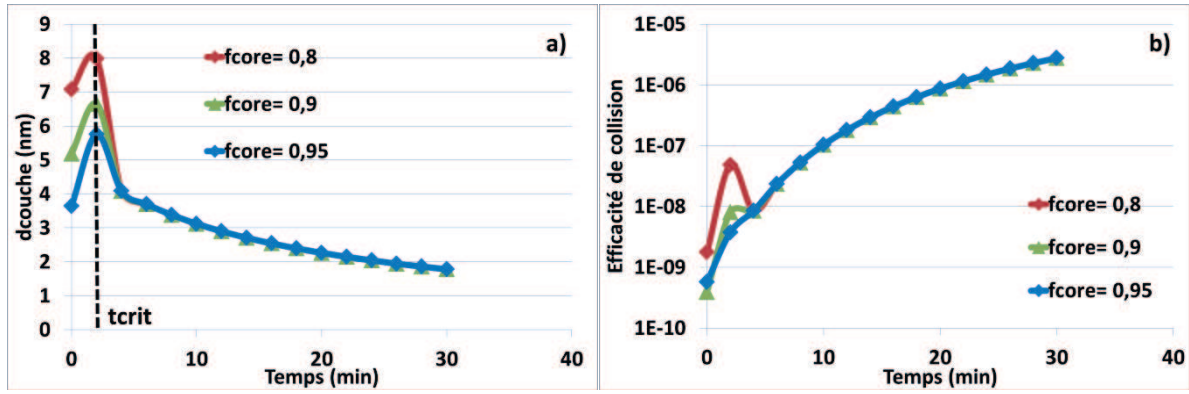


Figure 121 : Influence de f_{core} sur l'évolution temporelle de a) l'épaisseur de la couche de gel et b) de l'efficacité de collision

Dans notre modèle, les deux termes de la partie répulsive du potentiel d'interaction interparticulaire s'expriment sous la forme d'une fonction logarithme multipliée par un facteur constant. Les deux parties constantes, qui sont homogènes à des énergies, ont été désignées sous le nom de terme « pre ln gel » et de terme « pre ln core ».

$$V_{répulsif}(h) = - \left[\underbrace{\frac{2\pi r_{core} \rho_{charge}^2 * \sinh^2(\kappa d_{couche})}{\epsilon_0 \epsilon_r \kappa^4}}_{\text{Terme « pre ln gel »}} + \underbrace{2\pi r_{core} \epsilon_0 \epsilon_r (\psi_{core}^\circ)^2}_{\text{Terme « pre ln core »}} * \ln[1 - \exp(-\kappa(h + 2d_{couche}))] \right]$$

ψ_{core}° est une fonction croissante de f_{surf} (équation (5-XXXI)). A une haute valeur de f_{surf} correspond donc un terme « pre ln core » important. Néanmoins, même pour $f_{surf} = 0,9$, le terme « pre ln gel » reste supérieur de plusieurs ordres de grandeur (Figure 122 a)). L'efficacité de collision entre particules primaires est donc déterminée par la valeur du terme « pre ln gel ». Or, un potentiel électrique ψ_{core}° important limite l'ionisation des groupements de la couche de gel et par conséquent, ρ_{charge} . L'efficacité de collision durant l'addition simultanée est une fonction croissante de f_{surf} malgré l'augmentation du terme « pre ln core » (Figure 122 b)). Par contre, lorsque l'addition simultanée est stoppée et que la couche de gel a été transformée en core, l'impact de f_{surf} sur l'efficacité de collision est extrêmement important (Figure 123).

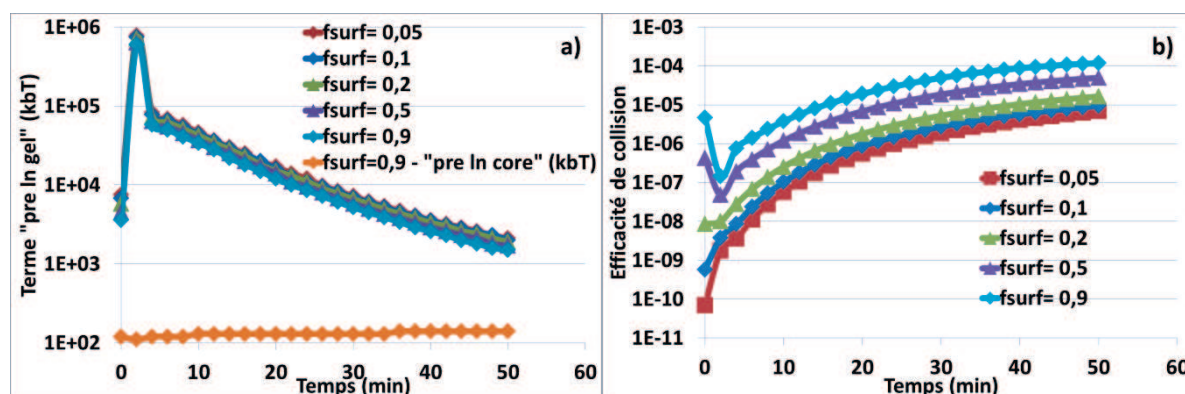


Figure 122 : Influence de f_{surf} sur l'évolution temporelle a) du terme « pre ln gel » et b) de l'efficacité de collision

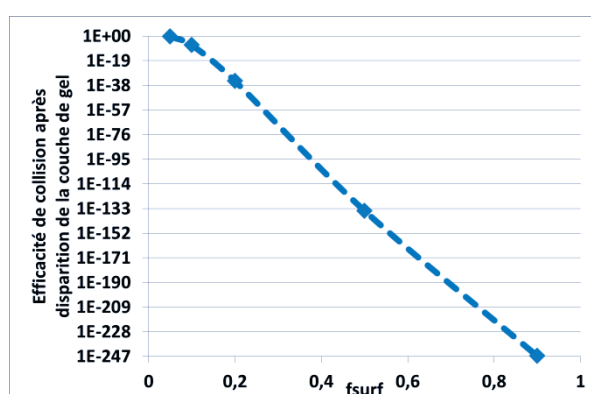


Figure 123 : Influence de f_{surf} sur l'efficacité de collision après disparition de la couche de gel

Notre hypothèse selon laquelle les oligomères présents dans la couche de gel sont linéaires impose une valeur maximale de 2 pour $[OH]_{Si}$. Néanmoins, le gel se réticulant au cours du temps, $[OH]_{Si}$ peut potentiellement atteindre des valeurs plus faibles. Le terme répulsif « pre ln gel » s'en trouve diminué et l'efficacité de collision augmentée (Figure 124).

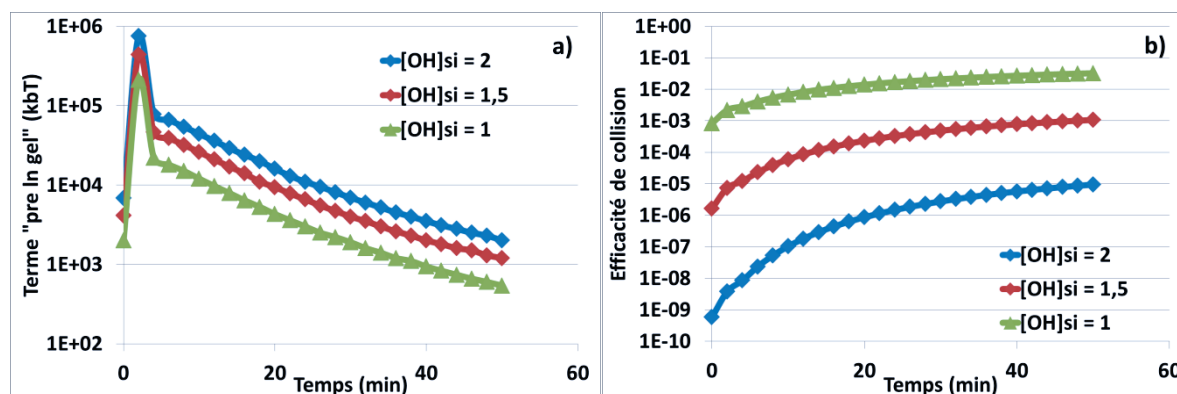


Figure 124 : Influence de $[OH]_{Si}$ sur l'évolution temporelle du a) terme « pre ln gel » et b) de l'efficacité de collision

Le sodium est supposé pouvoir pénétrer à l'intérieur de la couche de gel et s'associer avec les groupements OH déprotonés portés par les oligomères. Cette association contribue à diminuer la valeur de α_{deprot} (équation (5-XXXV)) et par conséquent, ρ_{charge} et le terme « pre ln gel ». Durant la période de la synthèse précédant le point de gel, la concentration en sodium évolue entre 60 et 350 mol/m³. Le produit $\beta_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+]$ est donc petit devant 1 et impacte peu la valeur de α_{deprot} pour les valeurs de β_{Na^+} inférieures à 10⁻⁴ m³/mol (Figure 125). Au-delà de cette valeur seuil, l'influence de β_{Na^+} sur l'efficacité de collision est énorme.

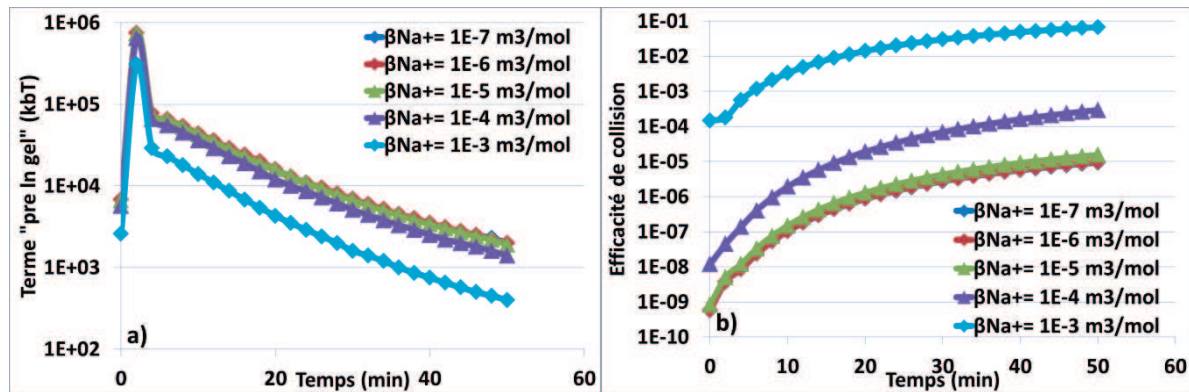


Figure 125 : Influence de β_{Na^+} sur l'évolution temporelle du a) terme « pre ln gel » et b) de l'efficacité de collision

t_{crit} correspond à la durée pendant laquelle de la matière s'accumule dans la couche de gel entourant la partie solide de la particule primaire. Une valeur élevée de t_{crit} est donc synonyme d'une couche plus épaisse susceptible de générer d'avantage de répulsion (Figure 126 a)). Cependant, si le terme « pre ln gel » augmente bel et bien (Figure 126 b)) avec t_{crit} , l'efficacité ne chute pas en conséquence (Figure 126 c)). L'explication vient du logarithme apparaissant dans la formule du potentiel d'interaction. Pour une même distance de séparation interparticulaire h , le facteur $\ln[1-\exp(-\kappa(h+2d_{\text{couche}}))]$ est d'autant plus petit que d_{couche} est grande. Le potentiel d'interaction répulsif est donc plus faible et l'efficacité de collision plus importante. La variation de d_{couche} liée à la valeur de t_{crit} a par conséquent deux effets antagonistes sur la stabilité des particules vis-à-vis de l'aggrégation.

Ainsi, quand t_{crit} est très grand ($t_{\text{crit}} = 10$ min), l'effet lié au logarithme est prépondérant devant celui du terme « pre ln gel » et les efficacités de collisions calculées sont très importantes. Par contre, l'efficacité n'évolue que peu au cours du temps, malgré la contraction de la couche de gel. Quand t_{crit} est petit ($t_{\text{crit}} = 1$ min), cette contraction a un effet beaucoup plus important et conduit aux temps longs à des efficacités de collisions plus grandes malgré des valeurs initiales plus faibles. Aux valeurs intermédiaires de t_{crit} ($t_{\text{crit}} = 2$ min et 5 min), l'effet du logarithme n'est pas suffisant pour compenser l'augmentation du terme « pre ln gel ». L'efficacité de collision est minimale sur toute la gamme de temps.

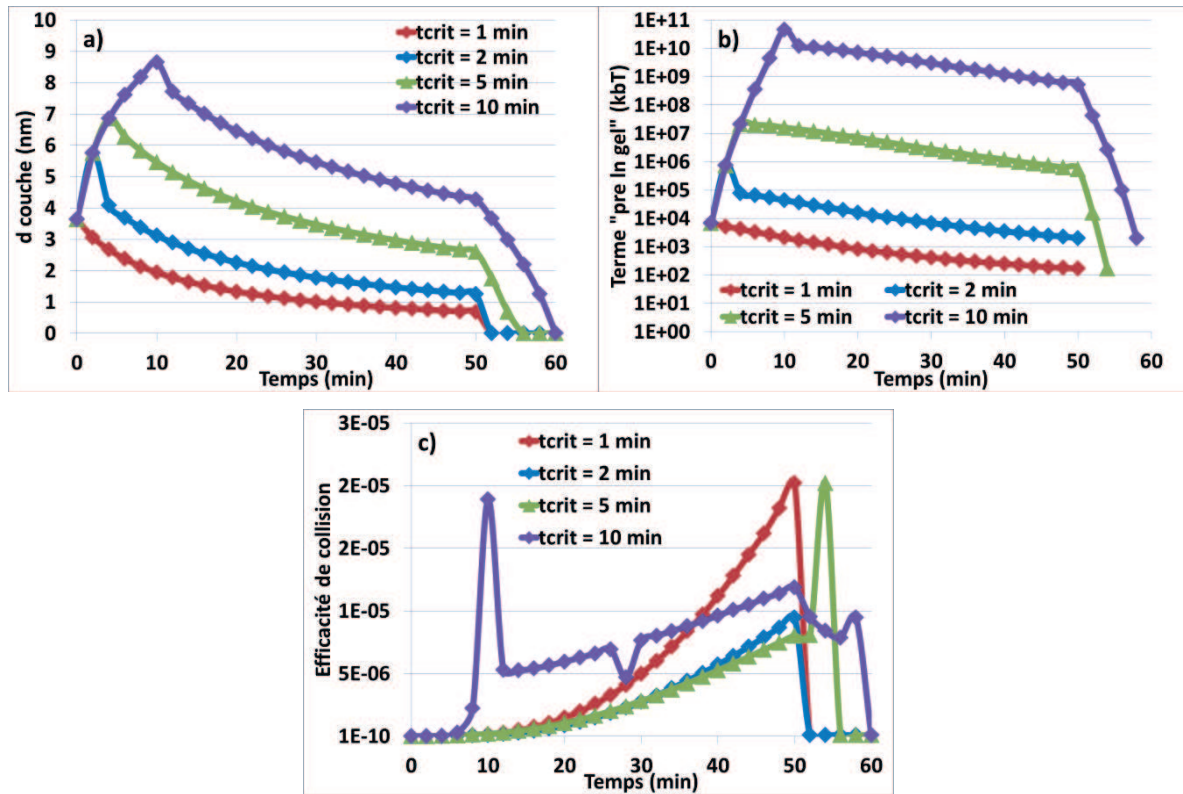


Figure 126 : Influence de t_{crit} sur l'évolution temporelle de a) l'épaisseur de la couche de gel, b) du terme « pre ln gel » et c) de l'efficacité de collision

L'épaisseur de la couche de gel est également contrôlée par le paramètre Ω_{gonfl} . Néanmoins, à la différence de t_{crit} , la quantité de matière au sein de la couche reste la même quelle que soit la valeur du paramètre. Seule sa répartition dans l'espace change. Les couches les plus épaisses sont associées aux termes « pre ln gel » les plus importants (Figure 127 b)) mais l'effet du logarithme est prépondérant : l'efficacité de collision est d'autant plus grande que Ω_{gonfl} est petit (Figure 127 c)). La valeur extrême ($3,14 \cdot 10^{-4}$) est du même ordre de grandeur que celle déterminée par Skvarla [Skvarla, 2013]. Elle conduit à des efficacités extrêmement grandes, ce qui pourrait expliquer que l'auteur ait suggéré que l'agrégation ait lieu dans un minimum primaire, sans barrière de potentiel.

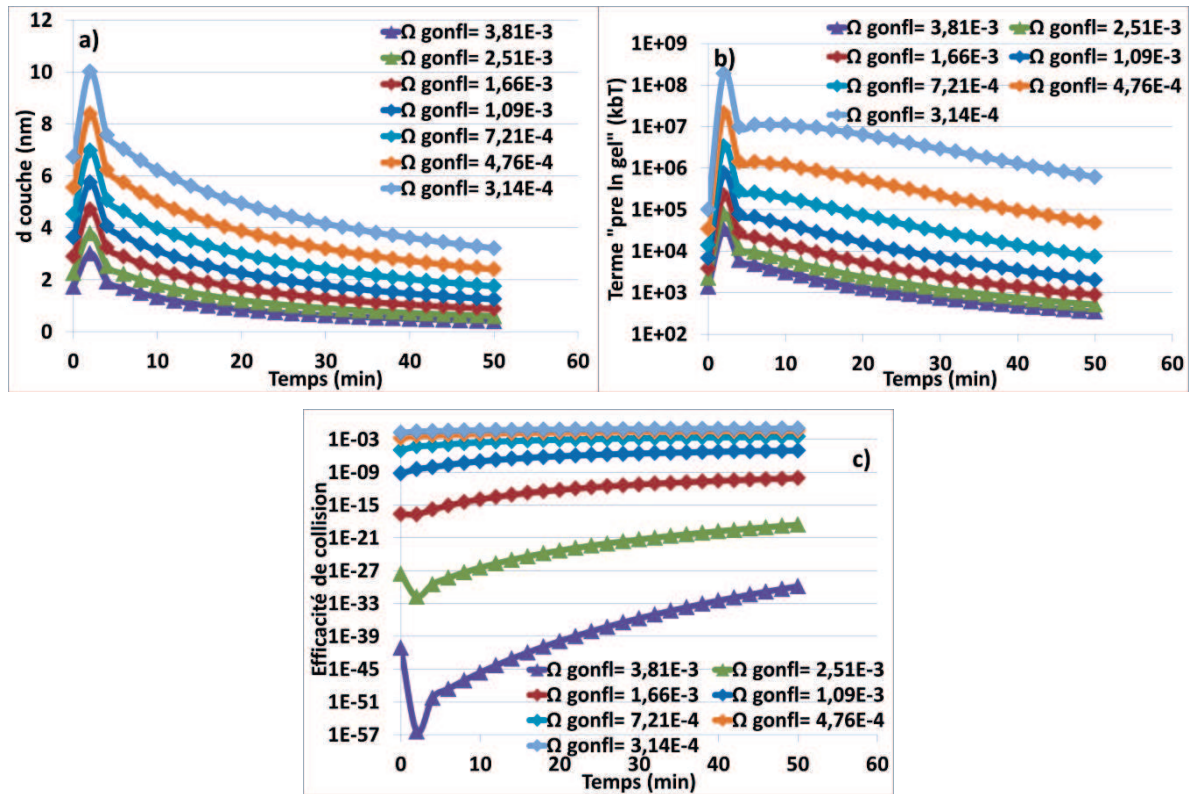


Figure 127 : Influence de Ω_{gonfl} sur l'évolution temporelle de a) l'épaisseur de la couche de gel, b) du terme « pre ln gel » et c) de l'efficacité de collision

L'impact des différents paramètres ajustables sur la stabilité des particules vis-à-vis de l'aggrégation est résumé dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Récapitulatif des différents effets des paramètres ajustables sur l'épaisseur de la couche de gel, le terme « pre ln gel » et α_{coll}

Paramètre ajustable	d_{couche}	Terme « pre ln gel »	α_{coll}
$f_{\text{core}} (-)$	$\searrow$ quand $f_{\text{core}} \nearrow$ ($t < t_{\text{crit}}$)	$\searrow$ quand $f_{\text{core}} \nearrow$ ($t < t_{\text{crit}}$)	$\searrow$ quand $f_{\text{core}} \nearrow$ ($t < t_{\text{crit}}$)
$f_{\text{surf}} (-)$	=	$\searrow$ quand $f_{\text{surf}} \nearrow$	$\nearrow$ quand $f_{\text{surf}} \nearrow$ (en présence de gel)
$[\text{OH}]_{\text{Si}} (-)$	=	$\nearrow$ quand $[\text{OH}]_{\text{Si}} \nearrow$	$\searrow$ quand $[\text{OH}]_{\text{Si}} \nearrow$
$\beta_{\text{Na}^+} (\text{m}^3/\text{mol})$	=	$\searrow$ quand $\beta_{\text{Na}^+} \nearrow$	$\nearrow$ quand $\beta_{\text{Na}^+} \nearrow$
$t_{\text{crit}} (\text{min})$	$\nearrow$ quand $t_{\text{crit}} \nearrow$	$\nearrow$ quand $t_{\text{crit}} \nearrow$	Effet mitigé
$\Omega_{\text{gonfl}} (\text{mol}/\text{m}^3)^{-(3/5)}$	$\searrow$ quand $\Omega_{\text{gonfl}} \nearrow$	$\searrow$ quand $\Omega_{\text{gonfl}} \nearrow$	$\searrow$ quand $\Omega_{\text{gonfl}} \nearrow$

5.4.2. Confrontation à l'expérience

Dans cette partie consacrée à la validation du modèle, nous séparons les synthèses classiques de celles où l'addition simultanée a été interrompue. Les cinétiques d'agrégation obtenues lors de l'emploi des deux modes opératoires sont foncièrement différentes et n'obéissent par conséquent pas aux mêmes lois physiques. Dans la partie consacrée aux synthèses classiques, nous vérifierons si le modèle développé permet de reproduire fidèlement l'évolution de la turbidité aux différents pH de précipitation, lorsque celui-ci est maintenu constant tout au long de l'addition simultanée. L'influence de la concentration du pied de cuve ou d'un changement de pH en cours d'addition n'a pas été étudiée. Les profils de turbidité ne sont reproduits que jusqu'à une valeur maximale de 2 cm^{-1} , limite au-delà de laquelle le modèle optique devrait prendre en compte la diffusion multiple. Pour l'ensemble des calculs, il a été supposé que la dimension fractale des agrégats suivait la loi $D_f = 1,7 + 0,5 \cdot \tanh(0,003 \cdot N_{pp})$ déterminée au Chapitre 4. En ce qui concerne les synthèses avec interruption de l'addition simultanée, nous tenterons de reproduire l'influence de la force ionique du milieu en aval de l'interruption. Enfin, des perspectives d'amélioration du modèle seront données.

5.4.2.1. Synthèses classiques

Un des premiers constats effectués sur ce type de simulations est que la formule de Mills-Camargo (équation (5-IX)) est inadaptée au calcul de la viscosité de notre système. La viscosité relative augmente de façon très importante dès lors que la fraction effective en solide Φ_{eff} qui tient compte du volume poreux des agrégats, atteint des valeurs supérieures à 0,4. Le noyau brownien étant inversement proportionnel à la viscosité du milieu, la cinétique d'agrégation devient alors très lente tandis que dans l'expérience, l'agrégation accélère de plus en plus au niveau du point de gel. Or, aux premiers instants de la synthèse, la dimension fractale des agrégats de la suspension est faible, et des valeurs de Φ_{eff} de l'ordre de 0,4 sont atteintes pour des N_{pp} moyens de l'ordre de la dizaine. La viscosité diverge en quelques minutes.

Les courbes reportées en Figure 128 illustrent bien le problème. Les calculs ont été effectués pour un r_{pp} de 6 nm, ce qui est cohérent avec des particules entourées d'une couche de gel d'épaisseur nanométrique. Avec un r_{pp} plus grand, l'évolution de Φ_{eff} avec N_{pp} serait encore plus importante. Par conséquent, la viscosité de la suspension a été considérée comme constante tout au long de la simulation.

L'expression de Mills-Camargo n'est pas en cause mais plutôt la définition de Φ_{eff} . Φ_{eff} est trop élevée car on ne tient pas compte de l'interpénétration des agrégats et de leur plasticité dans notre contexte. En fait, Φ_{eff} est simplement proche de Φ_{SiO_2} , la fraction volumique en solide vraie. La gélification est repérée par le moment où Φ_{eff} atteint la valeur de 1, ce qui correspond à la situation où les agrégats occupent l'ensemble du volume du réacteur.

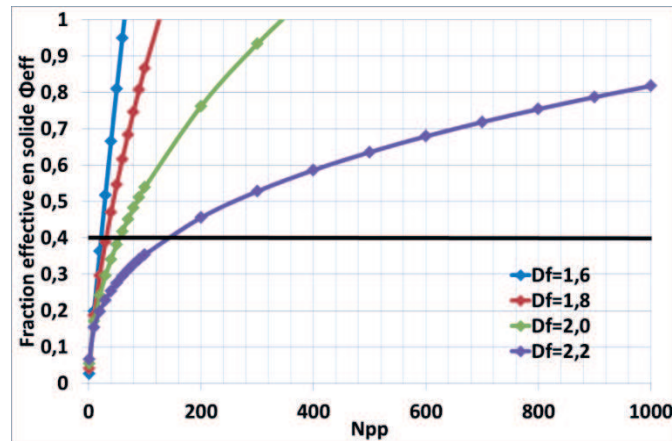


Figure 128 : Calcul de la fraction effective en solide d'une suspension de $3,90 \cdot 10^{19}$ particules primaires de 6 nm de rayon, à différents stades d'agrégation (N_{pp}) et pour différentes valeurs de dimension fractale

Le calcul du rayon hydrodynamique moyen en intensité pose également des difficultés. Le résultat expérimental issu de la DLS découlant de la mesure d'une fluctuation d'intensité lumineuse à 173° , l'utilisation de la section efficace de diffusion C_{sca} calculée selon cet angle précis semblait naturel. Cependant, contrairement à la section efficace moyennée selon toutes les directions de l'espace (calculée selon la relation (4-V)), $C_{sca}(\theta=173^\circ)$ n'est pas une fonction monotone de N_{pp} . Un stade d'agrégation plus avancé, qui correspond à un N_{pp} moyen plus important, ne conduit donc pas nécessairement à un rayon hydrodynamique moyen en intensité plus grand (Figure 129). Or, un tel plafonnement n'est jamais observé expérimentalement : le rayon hydrodynamique est déduit du coefficient de diffusion brownienne des particules caractérisées, qui est une fonction décroissante de leur taille. L'utilisation du C_{sca} moyen, qui intervient déjà dans le calcul de la turbidité et dont l'évolution avec N_{pp} est monotone, apparaît donc comme plus adaptée.

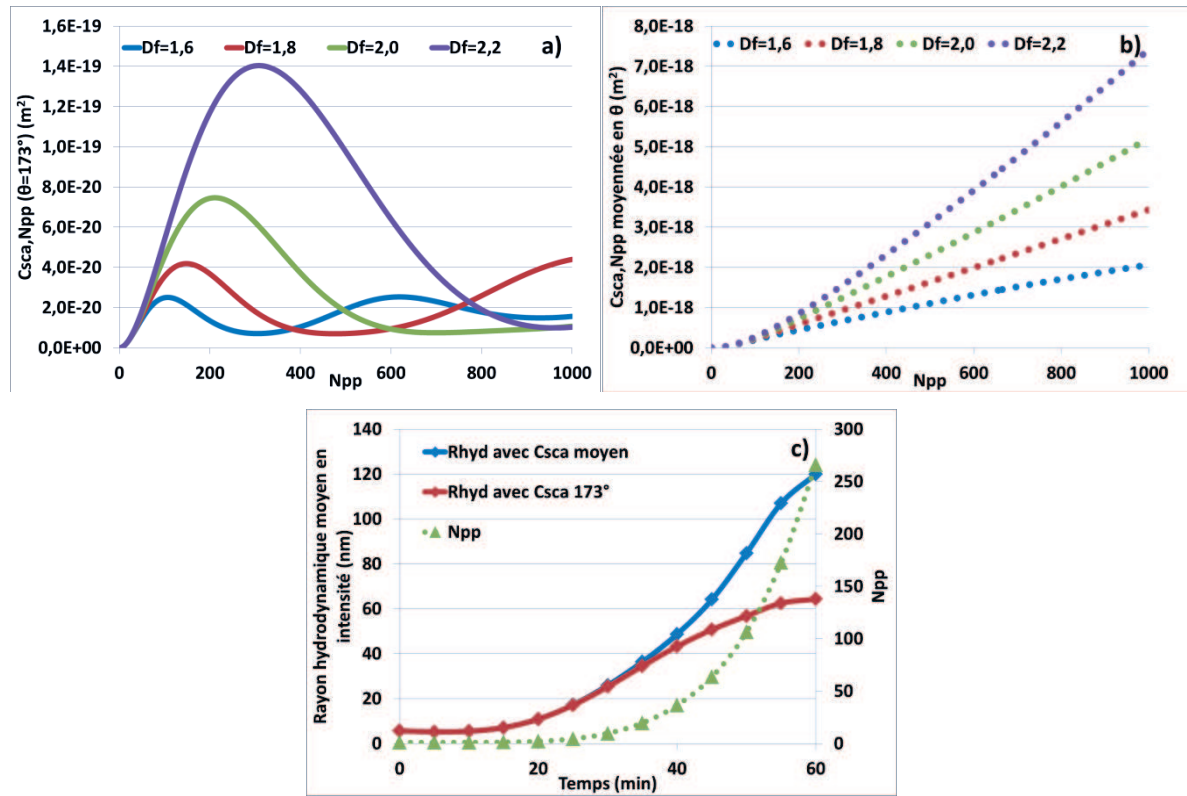


Figure 129 : Valeurs de la section efficace de diffusion C_{sca} a) calculée sur l'intervalle angulaire $[171-175^\circ]$ et b) moyennée pour θ entre 0 et 180° d'un agrégat constitué de N_{pp} particules primaires de 6 nm de rayon c) Conséquences de l'utilisation d'une C_{sca} moyennée en θ ou pour un θ défini sur l'évolution du rayon hydrodynamique moyen en intensité lors d'une synthèse classique

Le modèle ainsi rectifié a tout d'abord été utilisé pour reproduire les résultats de la synthèse Std-pH 8,5. f_{core} , f_{surf} , $[OH]_{Si}$ et β_{Na+} ont été fixés aux valeurs de référence indiqués dans le Tableau 19. L'ajustement des courbes de turbidité et de rayons hydrodynamiques simulées a été effectué par le biais des paramètres t_{crit} et Ω_{gonfl} , qui contrôlent l'épaisseur de la couche de gel entourant la particule solide sur laquelle repose en grande partie notre modèle. L'effet de d_{couche} sur l'efficacité de collision a été discuté dans la partie précédente. Son impact sur les propriétés optiques des agrégats est également à prendre en considération.

Pour une même valeur de r_{core} , une particule primaire est d'autant plus grande que l'épaisseur d_{couche} est importante. Le rayon hydrodynamique d'agrégat est par conséquent également plus grand car il résulte de l'empilement de particules primaires plus grosses. Par contre, plus la fraction de gel entourant une particule primaire est importante, plus l'indice optique relatif m_{eq} est faible. La taille plus importante des particules primaires modifie la section efficace de diffusion de l'édifice, ce qui peut contribuer à un abaissement de la turbidité. Ces effets sont d'autant plus marqués que le nombre de particules primaires au sein de l'agrégat est important (Figure 130).

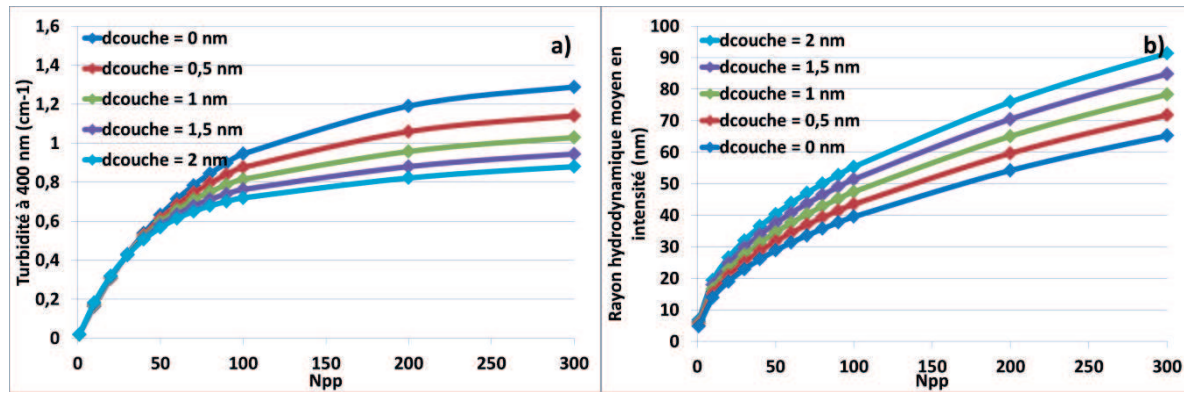


Figure 130 : Influence de la présence d'une couche de gel autour de la particule primaire sur a) la turbidité et b) le rayon hydrodynamique moyen en intensité d'une suspension d'agrégats constitués de N_{pp} particules primaires ($r_{core}=5$ nm ; $D_f = 2$)

Pour un même degré de satisfaction au niveau de la turbidité calculée aux temps courts, les résultats liés au rayon hydrodynamique sont moins bons quand on considère un t_{crit} plus important (Figure 131). Aux temps longs, l'efficacité de collision variant de façon moins importante pour les grandes valeurs de t_{crit} , la turbidité calculée est plus éloignée du profil expérimental. Des valeurs de t_{crit} inférieures à la minute n'ont pas été considérées afin de maintenir une épaisseur de gel de taille raisonnable tout au long de la synthèse. Le reste de l'étude est par conséquent effectué avec t_{crit} fixé à 1 minute.

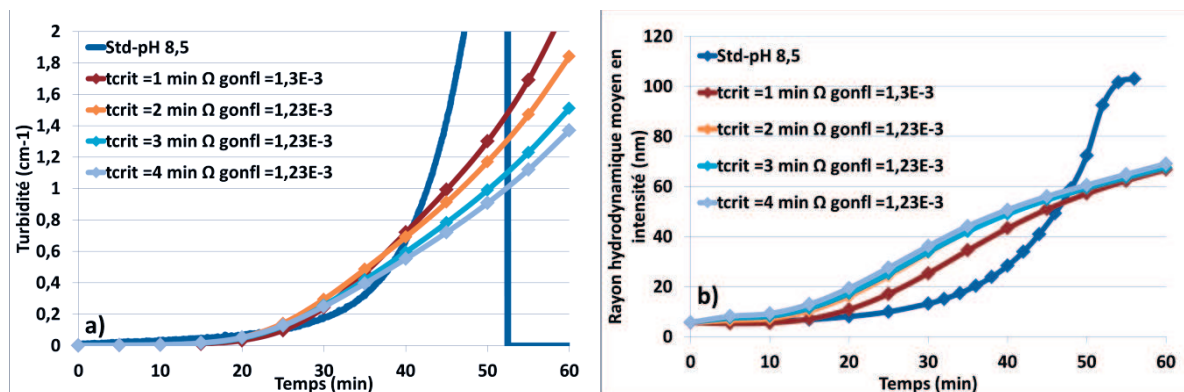


Figure 131 : Profils calculés de a) turbidité et b) de rayons hydrodynamiques moyens pour différents couples t_{crit}/Ω_{gonfl}

A t_{crit} constant, en faisant varier Ω_{gonfl} , il est possible de reproduire les profils de turbidité expérimentales aux temps courts ou aux temps longs mais pas dans leur totalité. Ce constat reste vrai pour les quatre synthèses présentées en Figure 132. Le résultat est tout de même bien meilleur pour les deux synthèses dont les cinétiques d'agrégation sont relativement lentes (Std-pH 8,5 et Std-pH 9,5). Les valeurs de Ω_{gonfl} conduisant aux meilleures allures à pH 7,5 sont plus fortes que pour les autres synthèses. Ce résultat est en accord avec les observations de Skvarla qui a trouvé des épaisseurs de couche plus faibles à pH 6 qu'à pH 8.

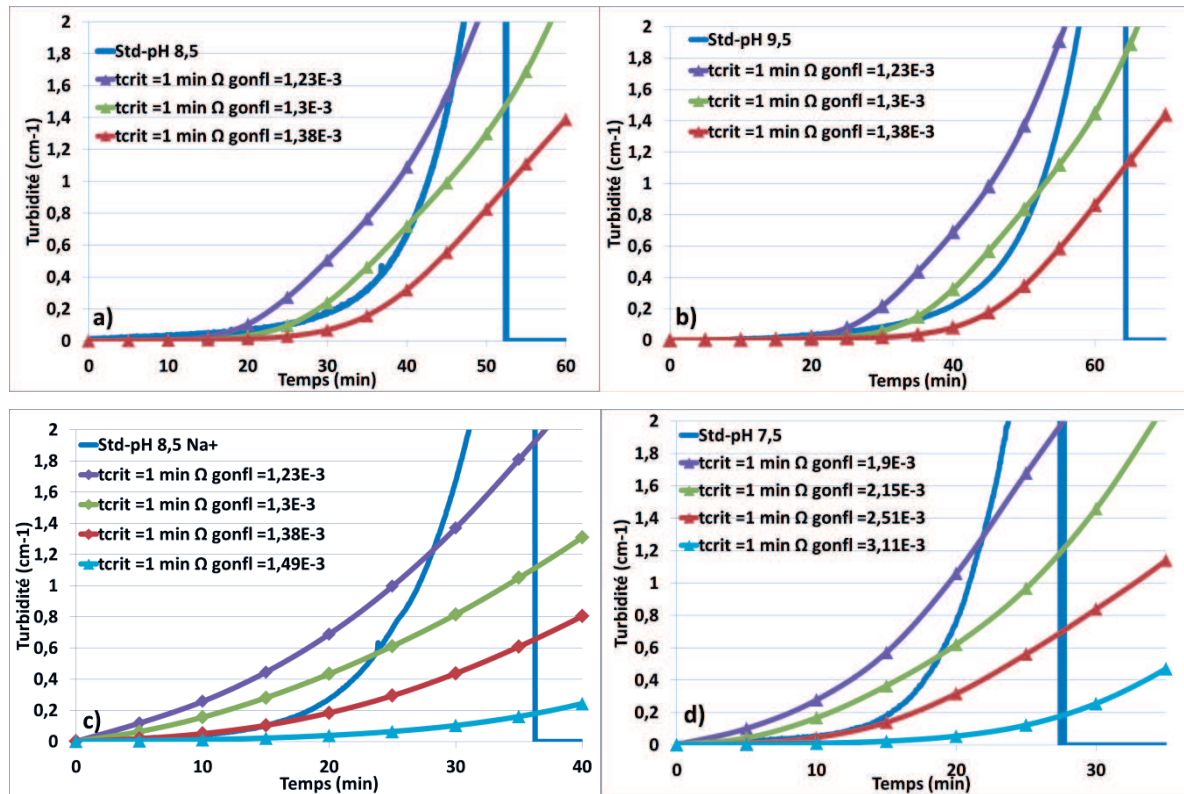


Figure 132 : Comparaison des profils de turbidités calculées avec les profils expérimentaux pour les synthèses a) Std-pH 8,5 b) Std-pH 9,5 c) Std-pH 8,5 Na+ et d) Std-pH 7,5

Cette divergence entre les turbidités calculées et expérimentales provient de l'incapacité du modèle à reproduire les profils de N_{pp} extraits lors du Chapitre 4 (Figure 133). A un certain stade de la synthèse, la cinétique d'agrégation déterminée par notre simulation est trop lente par rapport à ce qui est observé expérimentalement, ce qui conduit à des N_{pp} plus faibles qu'attendu. Les écarts restent modérés à pH 8,5 et 9,5 mais sont assez importants pour les deux autres conditions. Le fait que cette divergence n'intervienne qu'au bout d'un certain temps suggère que les efficacités de collision aux temps courts sont bonnes mais que les valeurs finales ne sont pas assez élevées.

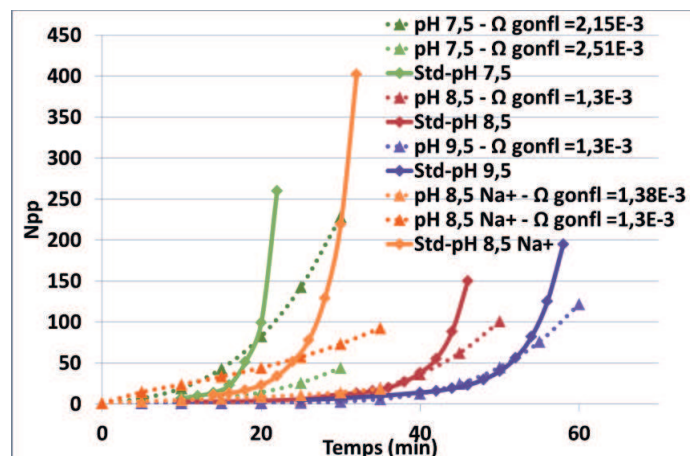


Figure 133 : Comparaison de l'évolution temporelle des N_{pp} simulés avec les profils issus du Chapitre 4 pour les différentes synthèses décrites en Figure 132

Or, dans notre modèle, l'évolution de l'efficacité de collision est essentiellement gouvernée par la force ionique, qui diminue la répulsion électrostatique et provoque la contraction de la couche de gel. Pour illustration, les profils d'épaisseur de couche, de taille de particule ainsi que de maximum du potentiel d'interaction et de N_{pp} moyen obtenus sur l'ensemble d'une simulation sont représentés en Figure 134. La force ionique augmentant de moins en moins rapidement au cours de la synthèse (l'acide sulfurique et le silicate de sodium sont ajoutés à débit constant), un autre facteur doit intervenir pour faire augmenter suffisamment l'efficacité de collision. Il serait possible d'envisager un potentiel d'interaction attractif supplémentaire comme un terme de corrélation ion-ion, ou une diminution plus importante des termes répulsifs au cours du temps avec, par exemple, une diminution de $[OH]_{Si}$ liée à une réticulation plus importante de la couche de gel ou une loi de contraction différente de celle suggérée par Skvarla. Une autre alternative, qui sera discutée plus en détail dans la partie suivante, serait de modifier la partie non physico-chimique du noyau d'agrégation mettant en jeu la taille des agrégats et non l'efficacité de collision particule primaire-particule primaire α_{coll} .

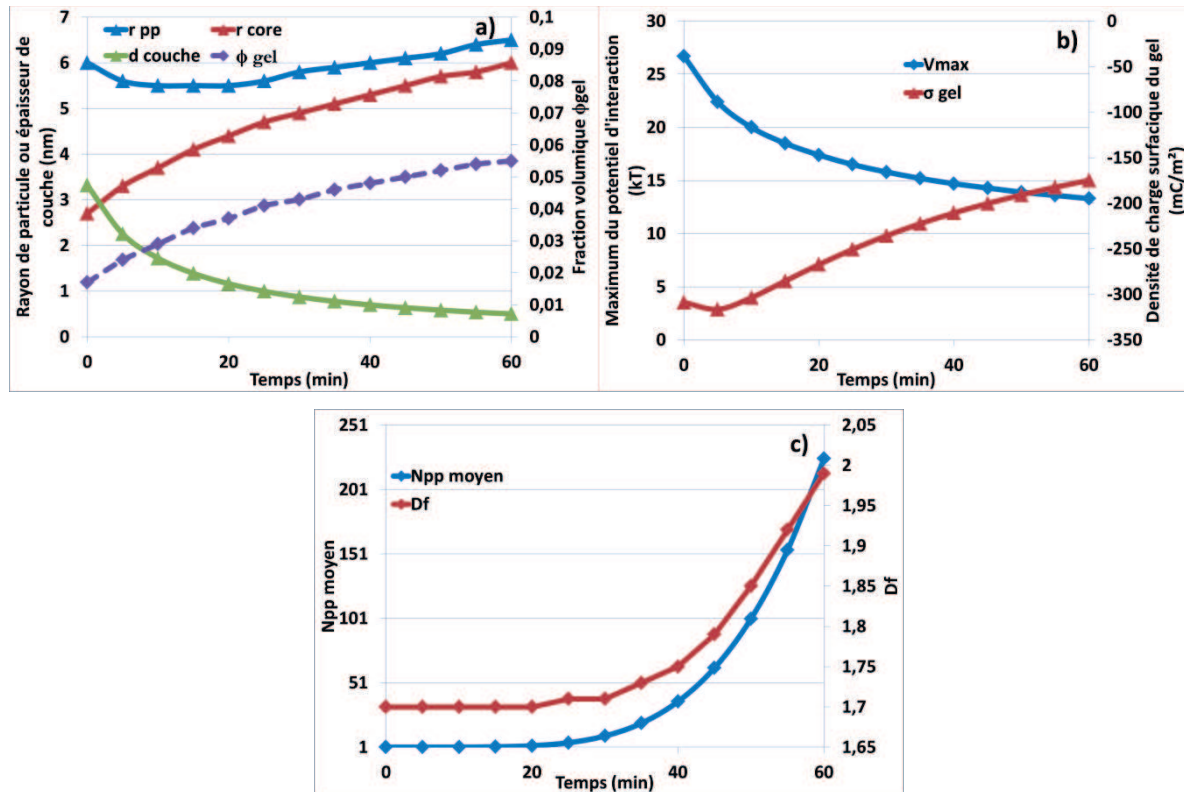


Figure 134 : Evolution temporelle a) des grandeurs caractéristiques de l'ensemble core-gel, b) de la densité de charge surfacique du gel et du maximum du potentiel d'interaction particule primaire-particule primaire et c) du N_{pp} moyen et de la dimension fractale des agrégats formés – Données simulées pour un pH fixé à 8,5 avec $t_{crit} = 1 \text{ min}$ et $\Omega_{gonfl} 1,30.10^{-3}$

5.4.2.2. Synthèses avec arrêt de l'addition simultanée

Ces synthèses réalisées à pH 8,5 se distinguent des précédentes par une interruption de l'addition au bout de 30 minutes. La force ionique est alors ajustée à une valeur cible en moins de cinq minutes. Ces conditions opératoires ont été reproduites dans notre modèle. Les simulations ont été réalisées avec les mêmes valeurs de paramètres ajustables que pour la synthèse Std-pH 8,5. Les résultats sont présentés en Figure 135.

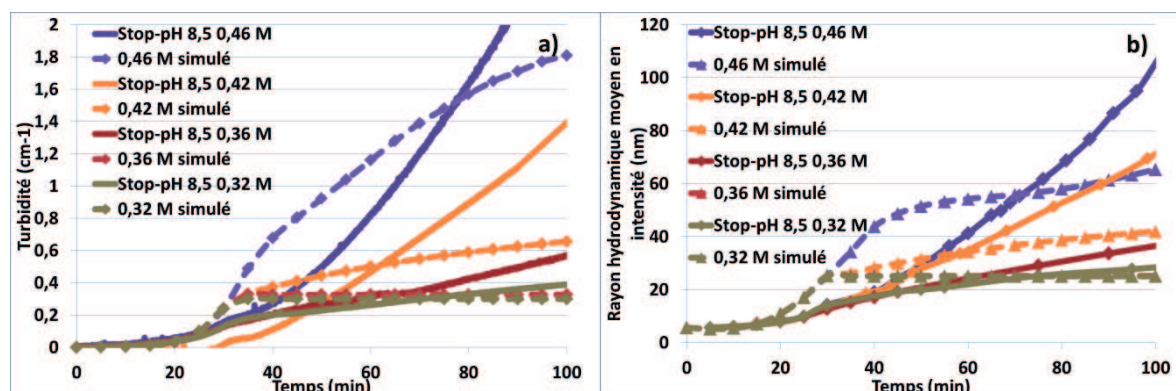


Figure 135 : Comparaison des profils calculés de a) turbidité et b) de rayons hydrodynamiques moyens avec les profils expérimentaux des synthèses avec arrêt de l'addition simultanée

L'évolution temporelle des turbidités et des rayons hydrodynamiques calculés est très fortement affectée par la valeur de la force ionique, ce qui était également le cas expérimentalement avec un temps de gel variant d'un facteur 5 sur l'intervalle de valeurs considéré. Par contre, les profils simulés sont éloignés des profils expérimentaux. On peut remarquer que dans nos simulations, une fois l'addition simultanée interrompue, l'agrégation s'arrête complètement pour les forces ioniques de 0,36 et de 0,32 M. Comme l'illustre la Figure 136, selon la force ionique, le potentiel à la surface de la particule solide $\psi_{\text{core}}^{\circ}$ est compris entre -47 et -55 mV. Cette plage relativement restreinte de $\psi_{\text{core}}^{\circ}$ suffit, dans le cas d'un potentiel d'interaction électrostatique à charge constante (relation (5-VII)), à provoquer une variation de l'efficacité de collision de 5 ordres de grandeur. Aux plus faibles valeurs de force ionique, elle est simplement trop faible pour que l'agrégation puisse se produire.

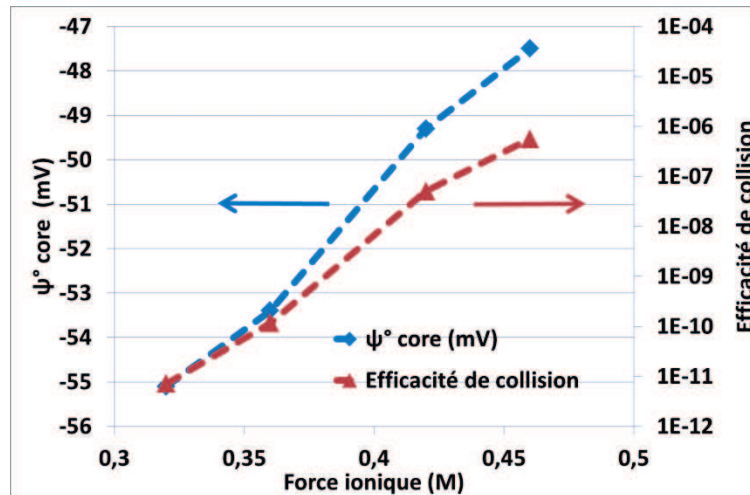


Figure 136 : Valeurs du potentiel électrique de surface $\psi^\circ \text{ core}$ et de l'efficacité de collision associée en fonction de la force ionique du milieu après arrêt de l'addition simultanée

Une des hypothèses de notre modèle est que la couche de gel est complètement consommée par le core une fois l'addition simultanée interrompue. La transformation se fait sur un intervalle de temps égal à t_{crit} , soit une minute dans le cas présent. Cependant, dans la littérature, la force de répulsion à l'origine de la stabilité particulière de la silice ne concerne pas uniquement des particules en croissance. Le maintien d'une couche de gel résiduelle après arrêt de l'addition simultanée permettrait d'être plus proche de cette vision et également d'avoir des variations moins importantes de l'efficacité de collision selon la force ionique du milieu. L'épaisseur et la teneur en silice d'une telle couche restent à déterminer.

Un autre défaut du modèle provient de la partie du noyau d'agrégation liée à la taille des objets entrant en collision. Lorsque l'efficacité de collision particule primaire-particule primaire est constante, le N_{pp} moyen de la suspension est une fonction linéaire du temps [von Smoluchowski, 1917]. Le noyau brownien dépend légèrement de la taille des agrégats (voir équation (1-XXIII)) mais l'effet est trop faible : le N_{pp} calculé moyen évolue linéairement avec le temps, ce qui n'est pas le cas expérimentalement (Figure 137). Le profil issu du Chapitre 4 suggère que les collisions sont d'autant plus rapides que les agrégats comportent un nombre important de particules primaires. La fonction N_{paire} , que nous avons développée et qui est proche des termes $(ij)^{1/2}$ ou $(i+j)$ introduits par d'autres auteurs [Family and Landau, 1984 ; Schlomach and Kind, 2004], était supposée avoir cet effet-là : le coefficient $N_{\text{paire}}(i,j)$ est d'autant plus grand que les nombres de particules primaires i et j sont élevés et proches l'un de l'autre. Les collisions entre agrégats de grande taille sont donc favorisées. Or, malgré l'utilisation de cette fonction, N_{pp} demeure une fonction linéaire du temps.

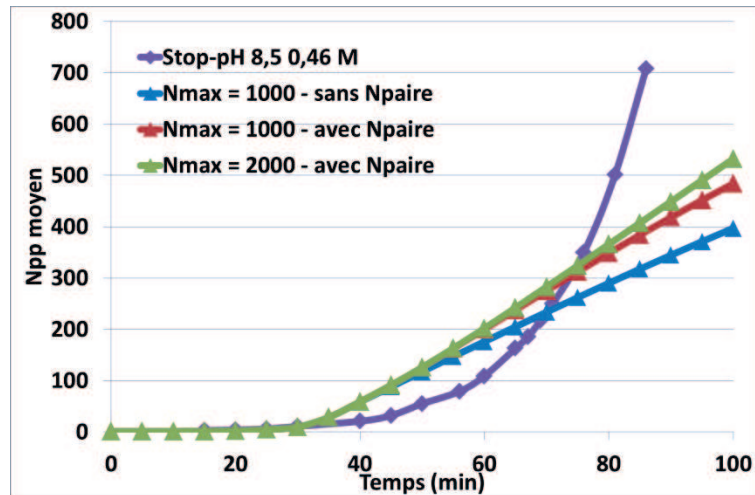


Figure 137 : Comparaison de l'évolution temporelle des N_{pp} simulés avec le profil issu du Chapitre 4 pour la synthèse Stop-pH 8,5 0,46 M

En réalité, la valeur moyenne de N_{pp} n'a pas beaucoup de sens quand N_{paire} est employée. L'effet de la fonction est tellement fort que la collision de particules primaires génère presque immédiatement des agrégats de taille maximale N_{max} , laissant les classes granulométriques intermédiaires presque vides en comparaison (Figure 138). La turbidité de la suspension est alors presque exclusivement générée par les agrégats de la classe N_{max} (Figure 139). Le fait d'augmenter N_{max} de 1000 à 2000, en plus de ralentir considérablement les calculs, n'empêche pas le phénomène : la classe granulométrique finale se remplit au détriment des autres. La turbidité calculée est également relativement inchangée. Pour des N_{pp} de cet ordre de grandeur, il y a une égalité presque parfaite entre $2 \cdot C_{sca, N_{pp}}$ et $C_{sca, 2 \cdot N_{pp}}$. Avec $N_{max}=1000$ au lieu de 2000, le nombre d'agrégats pouvant s'accumuler dans la classe granulométrique finale est deux fois plus important, ce qui compense la différence de section efficace de diffusion.

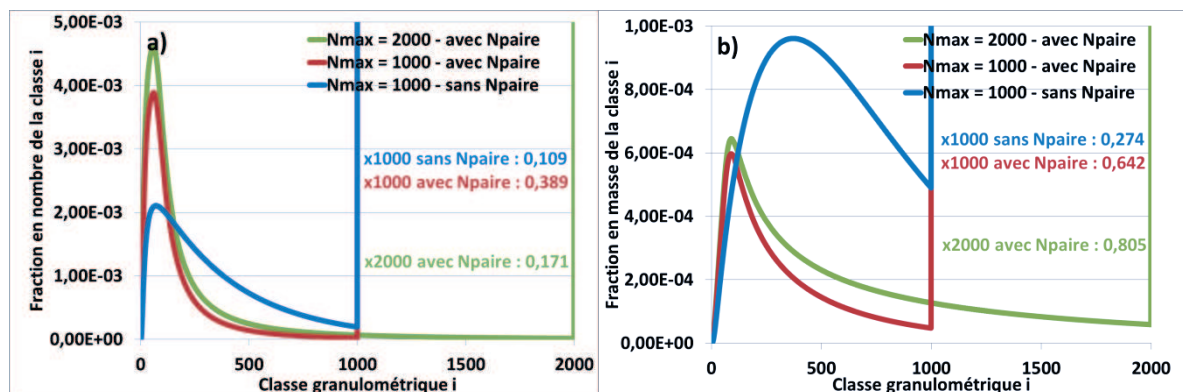


Figure 138 : Fractions en a) nombre et b) en masse des différentes classes d'agrégats à $t=100$ min

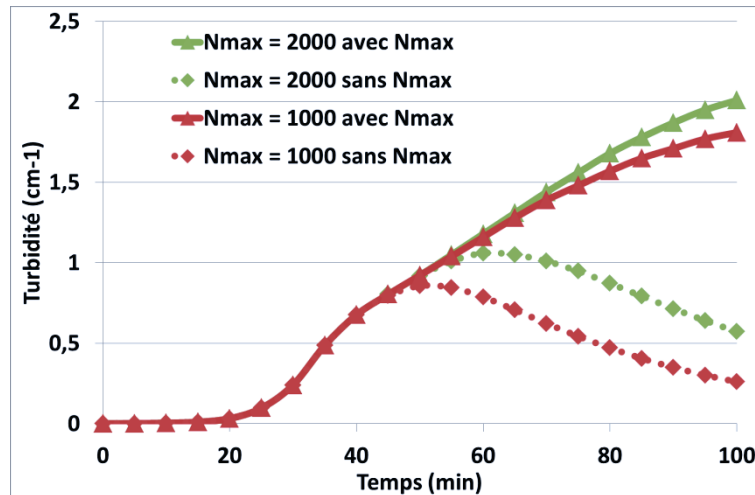


Figure 139 : Influence de la valeur de $N_{\max}$ sur l'évolution temporelle de la turbidité (les courbes « sans $N_{\max}$ » correspondent aux turbidités calculées sans prendre en compte la contribution de la classe $N_{\max}$)

L'accumulation de particules dans la classe $N_{\max}$ et le plafonnement du N_{pp} moyen sont des conséquences directes de notre choix de réaliser un bilan de population avec une formulation discrète et simple (classe i = agrégat constitué de i particules primaires). Etant limité par nos moyens de calculs, la distribution de tailles d'agrégats est par conséquent nécessairement tronquée, comme on peut l'observer sur la Figure 138. En partant de la fraction en nombre de la classe $N_{\max}$, il est possible de calculer un N_{pp} moyen plus réaliste en attribuant une forme prédéterminée à la queue de la distribution de tailles entre $N_{\max}$ et une valeur limite, qui correspondrait à un N_{pp} infini. Ce processus a été appliqué aux trois simulations décrites en Figure 137. Les résultats de cette opération sont présentés en Figure 140. Le changement est négligeable en ce qui concerne la simulation où la fonction N_{paire} n'a pas été utilisée. Pour les deux autres cas, N_{pp} n'est plus une fonction linéaire du temps, ce qui était l'effet attendu de l'introduction de la fonction N_{paire} . Néanmoins, il convient de garder à l'esprit que les N_{pp} moyens calculés de cette manière sont probablement surestimés. Dès que les agrégats commencent à s'accumuler dans la classe $N_{\max}$, les collisions avec ce type d'objets sont fortement favorisées (voir équation (5-XXIII)) et provoquent donc une accumulation de plus en plus rapide dans la classe $N_{\max}$. La correction appliquée ne permet pas de s'affranchir de ce biais numérique.

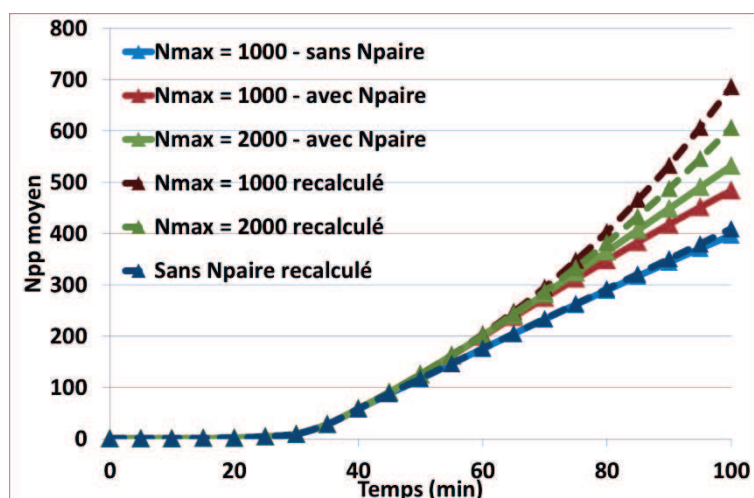


Figure 140 : Profils de N_{pp} moyens extraits des distributions issues du modèle et des distributions modifiées (assimilées à des exponentielles décroissantes entre N_{max} et $N_{limite} = 10\ 000$)

En résumé, le maintien d'une couche de gel résiduelle autour de la particule solide pourrait potentiellement permettre de diminuer les écarts d'efficacité de collision aux différentes forces ioniques considérées. L'introduction de la fonction N_{paire} permet effectivement de favoriser les collisions entre édifices de grande taille par rapport aux collisions entre particules primaires et édifices plus petits. Cela permet d'aboutir à une évolution non linéaire du N_{pp} moyen de la suspension, malgré une efficacité de collision interparticulaire constante. L'effet de la fonction proposée semble néanmoins trop important et provoque l'accumulation de particules au sein de la classe granulométrique N_{max} . L'ajustement de N_{paire} devrait permettre à terme de reproduire les profils de turbidité expérimentaux.

5.5. Conclusion du chapitre 5 et perspectives

La modélisation de la précipitation de la silice en mode semi-continu proposée dans ce chapitre repose sur l'existence d'une couche de gel chargée entourant la particule solide. La croissance des particules est prise en compte à l'aide d'un modèle faisant intervenir une interface core/gel et une interface gel/solution. L'efficacité de collision, qui détermine la cinétique d'agrégation est calculée à partir du potentiel d'interaction total s'exerçant entre les particules en suspension. La charge de la couche de gel génère un potentiel d'interaction répulsif qui s'ajoute aux potentiels issus de la théorie DLVO.

Les simulations effectuées ont illustré l'influence critique de l'épaisseur de la couche de gel sur l'efficacité de collision. La contraction de la couche avec l'augmentation de la force ionique ne permet pas de reproduire parfaitement l'évolution de la turbidité expérimentale lors des synthèses classiques. L'efficacité de collision aux temps longs est sous-estimée, particulièrement dans les conditions où la gélification est très rapide (pH proche de 7, forte concentration en sodium, ...). Ceci suggère la nécessité de perfectionner le modèle en faisant intervenir un potentiel attractif supplémentaire ou une diminution de la répulsion plus importante que celle provoquée par la contraction du gel. Une autre piste à considérer est liée à la partie du noyau d'agrégation faisant intervenir la taille des entités entrant en collision. Comme l'illustrent les simulations réalisées sur les synthèses avec interruption d'addition simultanée, la fonction N_{paire} actuellement proposée n'est pas tout à fait adaptée bien qu'elle produise l'effet recherché : obtenir une cinétique d'agrégation croissante quand l'efficacité de collision est constante.

En conclusion, la physique mise en place dans le modèle est cohérente avec le comportement observé expérimentalement mais nécessite encore quelques ajustements.

Une stratégie possible pour déterminer les ajustements nécessaires serait de déterminer numériquement l'évolution temporelle de l'efficacité de collision particule primaire-particule primaire permettant de reproduire les profils de N_{pp} déterminés au Chapitre 4. À partir de ces efficacités calculées, il serait possible de remonter par le biais de l'équation (5-XXVI) aux valeurs du maximum du potentiel d'interaction interparticulaire. Resterait alors à trouver la physique correspondante. À titre prospectif, des premiers calculs ont été menés en utilisant un noyau d'agrégation simplifié. Le terme $[1-(1-\alpha_{\text{coll}})^{N_{\text{paire}}}]$ de l'équation (5-XXIV) a tout simplement été remplacé par la fonction $\alpha_{\text{coll}}(t)$, qui a été écrite sous la forme d'une exponentielle simple. Les résultats obtenus apparaissent en Figure 141. Les synthèses selon le procédé standard sont caractérisées par une augmentation très brutale de l'efficacité de collision, que nous n'avons pas pu reproduire avec notre modèle actuel. On peut remarquer également que l'efficacité de collision n'est pas constante pour les synthèses avec arrêt de l'addition simultanée. Ceci confirme bien la nécessité d'un terme lié à la taille des agrégats entrant en collision. Le $\alpha_{\text{coll}}(t)$ calculé contient en effet la contribution liée à la fonction N_{paire} .

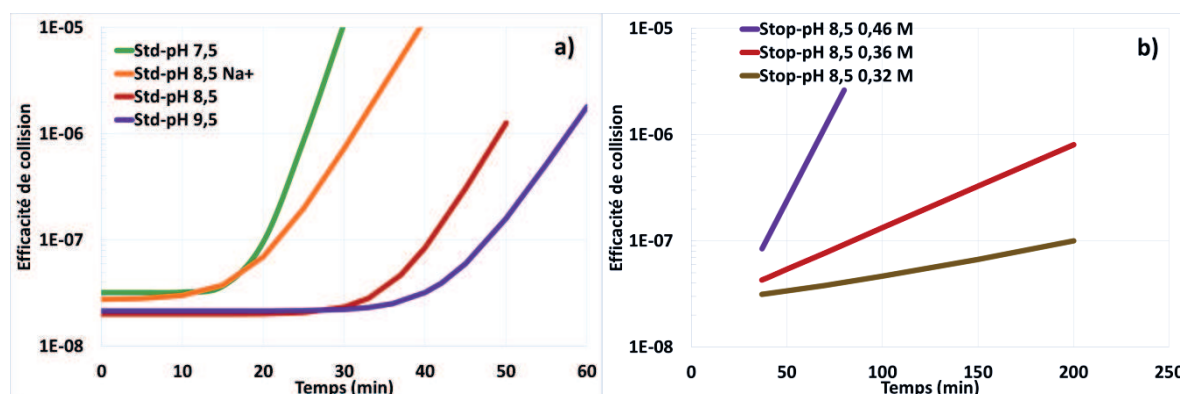


Figure 141 : Profils d'efficacités calculées pour reproduire l'évolution du N_{pp} moyen pour les synthèses a) selon le procédé classique et b) avec arrêt de l'addition simultanée

Enfin, la mise au point d'une technique d'analyse permettant de caractériser la couche de gel entourant la particule primaire permettrait de mieux en appréhender la physique. Les récentes avancées dans le domaine de la microscopie électronique à transmission, qui ont notamment permis d'observer la nucléation en temps réel de carbonate de calcium [Nielsen et al., 2014], pourraient éventuellement permettre d'atteindre cet objectif.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif fixé en début de thèse était le développement d'un modèle prédictif de la formation de l'agrégat de la silice au cours d'un processus de précipitation semi-continu. Une compréhension fine des phénomènes d'agrégation intervenant au cours du procédé pourrait permettre à terme une meilleure maîtrise de la morphologie des silices précipitées. Leurs performances en tant que charges de renfort dans les pneumatiques s'en trouveraient améliorées.

Peu d'ouvrages de la littérature traitent directement de la précipitation de la silice à partir de silicate de sodium. Ces solutions sont connues pour contenir un grand nombre d'espèces silicatées différentes, dont la spéciation est toujours à l'étude aujourd'hui. Le livre d'Iler constitue néanmoins une bonne introduction à la chimie de la silice en solution en abordant l'ensemble des phénomènes liés à la précipitation : nucléation, croissance, agrégation... En ce qui concerne cette dernière, l'analyse de la littérature existante met en avant que le comportement de la silice échappe à la théorie DLVO. La stabilité particulière de la silice serait liée à l'existence d'une couche de surface provoquant une gêne stérique. Plusieurs modèles concernant l'agrégation de la silice ont été proposés mais très peu d'entre eux font intervenir une efficacité de collision calculée à partir du potentiel d'interaction interparticulaire, qui est déterminé par les paramètres physico-chimiques de la suspension.

Un certain nombre de synthèses a été réalisé afin de dégager une connaissance pratique du système. Deux protocoles de précipitation alternatifs à la procédure standard de Solvay ont été proposés et exploités afin de pouvoir étudier d'une part, la nucléation, et d'autre part, l'effet particulier de la force ionique sur la cinétique d'agrégation en s'affranchissant des phénomènes de croissance. Les résultats obtenus suggèrent l'existence d'une couche de surface entourant les particules et jouant un rôle sur leur agrégation. La caractérisation des poudres issues de prélèvements à différents instants de la synthèse a en outre permis de suggérer un mécanisme pour la formation de l'agrégat, où le passage du point de gel constitue un point charnière. Avant la gélification, les particules de la suspension s'agrègent sans se toucher et leur croissance se poursuit normalement. L'idée que les particules se collent sans être véritablement au contact les unes des autres est compatible avec l'idée d'une couche de surface. Une fois le gel formé, il y a en revanche développement de cols entre les particules primaires qui poursuivent malgré tout leur croissance. Un modèle mathématique a été mis en place pour quantifier la formation des cols, qui assurent la consolidation d'un agrégat rigide. Provoquer la gélification de la suspension à un stade plus ou moins avancé de la précipitation en jouant par exemple sur la force ionique du milieu ou en modifiant le pH en cours de synthèse apparaît donc comme un moyen d'obtenir des produits de nature différente.

Le modèle développé pour prendre en compte la consolidation des agrégats via la formation de cols n'a été utilisé jusqu'ici que pour interpréter les chutes de surface spécifique observées au cours d'une synthèse. En poussant plus loin la modélisation de ces cols, avec notamment l'usage d'une géométrie moins simple et l'établissement d'une loi de croissance, elle pourrait potentiellement permettre de prédire la surface spécifique des produits finaux en fonction du taux de consolidation.

La turbidimétrie, qui a été utilisée pour assurer le suivi en temps réel de l'agrégation lors de nos synthèses, a été exploitée de manière quantitative. Un modèle optique de diffusion de la lumière pour des objets fractals a ainsi permis d'obtenir des informations morphologiques sur l'agrégat en construction à partir des spectres expérimentaux. Les résultats obtenus suggèrent une densification progressive de l'agrégat, dont la dimension fractale D_f augmente au fur et à mesure que l'agrégation se produit. Cette tendance a été observée pour l'ensemble des synthèses réalisées. Le fait que l'agrégat soit capable de subir une telle transformation en amont du point de gel concorde avec notre mécanisme selon lequel les particules primaires ne se touchent pas et conservent ainsi une certaine mobilité.

Une loi de restructuration, basée sur le nombre de particules primaires que contient l'agrégat, a pu être proposée et utilisée pour calculer des profils de rayons d'agrégat réduits qui devraient théoriquement être transposables à d'autres conditions de synthèse. Le dispositif de SAXS disponible à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne n'était pas adapté pour mesurer la dimension fractale de nos agrégats en cours de synthèse. La réalisation de ce type d'analyses avec un montage adéquat apporterait une véritable valeur ajoutée à notre étude et permettrait de valider nos résultats qui sont issus de simulations.

A l'heure actuelle, la turbidité ne peut pas être modélisée pour des valeurs excédant 2 cm^{-1} , où la diffusion multiple des agrégats ne peut plus être négligée. La modification du modèle optique pour pouvoir prendre en compte le phénomène et analyser les derniers instants de la synthèse en amont du point de gel constituerait une amélioration notable. Le calcul des propriétés optiques de particules solides entourées d'une couche de gel peu dense pourrait également être traité de façon plus rigoureuse que par le biais d'un indice optique relatif équivalent.

Enfin, un bilan de population faisant intervenir une couche de gel, constituée d'oligomères silicatés, entourant les particules solides a été développé. Le modèle permet de traiter à la fois la croissance et l'agrégation des particules primaires ainsi que de calculer les propriétés optiques de la suspension. Une étude paramétrique a mis en évidence le rôle prépondérant de l'épaisseur de la couche de gel sur l'efficacité de collision entre particules. La contraction de la couche avec l'augmentation de la force ionique conduit à une accélération de l'agrégation au cours du temps, comme cela a pu être observé expérimentalement. Néanmoins, dans nos simulations, la dynamique de la suspension est moins rapide qu'en réalité. Le modèle nécessite donc encore quelques améliorations, notamment au niveau de la prise en compte de la taille des agrégats sur leur cinétique de collage, mais les résultats obtenus sont d'ores et déjà cohérents.

La conception du modèle a nécessité de formuler un certain nombre d'hypothèses et de recourir à plusieurs simplifications. Le traitement plus rigoureux de certains phénomènes, comme l'évolution et la réticulation de la couche de gel, serait numériquement bien plus lourd mais conduirait probablement à une amélioration des résultats. Néanmoins, une des raisons qui ont conduit aux simplifications concernant le gel est le manque à l'heure actuelle d'une technique d'analyse permettant de le caractériser et d'apporter des éléments de validation directe. L'identification ou la mise au point d'une telle technique constituerait une avancée forte et améliorerait significativement notre compréhension de l'interface silice/solution.

Une autre piste de travail consisterait à déterminer numériquement l'évolution temporelle de l'efficacité de collision entre particules permettant de reproduire les courbes de turbidité expérimentales. Le retour à la physique et aux potentiels d'interaction se ferait dans un second temps. Des calculs préliminaires ont été réalisés dans ce sens et présentés à la fin de ce manuscrit.

Bibliographie

- Abbas, Z., Labbez, C., Nordholm, S., Ahlberg, E., 2008. Size-Dependent Surface Charging of Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 112, 5715–5723.
- Allen, L.H., Matijević, E., Meites, L., 1971. Exchange of Na⁺ for the silanolic protons of silica. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33, 1293–1299.
- Allen, L., Matijević, E., 1970. Stability of Colloidal Silica .2. Ion Exchange. *J. Colloid Interface Sci.* 33, 420–&.
- Amiche, F., 2001. Method for preparing hollow silica particles. US6221326 (B1).
- Amiri, A., Oye, G., Sjöblom, J., 2009. Influence of pH, high salinity and particle concentration on stability and rheological properties of aqueous suspensions of fumed silica. *Colloids Surf. - Physicochem. Eng. Asp.* 349, 43–54.
- Amiri, A., Øye, G., Sjöblom, J., 2011. Temperature and pressure effects on stability and gelation properties of silica suspensions. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 378, 14–21.
- Anne-Archard, D., d' Olce, M., Tourbin, M., Frances, C., 2013. Aggregation of silica nanoparticles in concentrated suspensions under turbulent, shear and extensional flows. *Chem. Eng. Sci.* 95, 184–193.
- Atkins, D., Kekicheff, P., Spalla, O., 1997. Adhesion between colloidal silica as seen with direct force measurement. *J. Colloid Interface Sci.* 188, 234–237.
- Attard, P., Batchelor, M.T., 1988. A mechanism for the hydration force demonstrated in a model system. *Chem. Phys. Lett.* 149, 206–211.
- Aubert, C., Cannell, D., 1986. Restructuring of Colloidal Silica Aggregates. *Phys. Rev. Lett.* 56, 738–741.
- Azam, M.S., Weeraman, C.N., Gibbs-Davis, J.M., 2012. Specific Cation Effects on the Bimodal Acid–Base Behavior of the Silica/Water Interface. *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 1269–1274.
- Baldyga, J., Jasińska, M., Jodko, K., Petelski, P., 2012. Precipitation of amorphous colloidal silica from aqueous solutions—Aggregation problem. *Chem. Eng. Sci.*, 18th International Symposium on Industrial Crystallization 77, 207–216.
- Ball, R., Weitz, D., Witten, T., Leyvraz, F., 1987. Universal Kinetics in Reaction-Limited Aggregation. *Phys. Rev. Lett.* 58, 274–277.
- Barisik, M., Atalay, S., Beskok, A., Qian, S., 2014. Size Dependent Surface Charge Properties of Silica Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 118, 1836–1842.
- Bass, J., Turner, G., 1997. Anion distributions in sodium silicate solutions. Characterization by Si-29 NMR and infrared spectroscopies, and vapor phase osmometry. *J. Phys. Chem. B* 101, 10638–10644.
- Bergna, H.E., 2005. Colloid Chemistry of Silica, in: *Colloidal Silica, Surfactant Science*. CRC Press, pp. 9–35.
- Bergström, L., 1997. Hamaker constants of inorganic materials. *Adv. Colloid Interface Sci.* 70, 125–169.
- Bolt, P., Beelen, T., vanSanten, R., 1997. A small angle X-ray scattering study on high pH silica precipitations. *Colloids Surf. -Physicochem. Eng. Asp.* 122, 183–187.
- Boschel, D., Janich, M., Roggendorf, H., 2003. Size distribution of colloidal silica in sodium silicate solutions investigated by dynamic light scattering and viscosity measurements. *J. Colloid Interface Sci.* 267, 360–368.
- Boudimbou, I.J., 2011. Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère (Thèse de doctorat). École nationale supérieure des mines, Paris, France.
- Brasil, A., Farias, T., Carvalho, M., Koylu, U., 2001. Numerical characterization of the morphology of aggregated particles. *J. Aerosol Sci.* 32, 489–508.
- Brinkmann, U., Ettlinger, M., Kerner, D., Schmoll, R., 2005. Synthetic Amorphous Silicas, in: *Colloidal Silica, Surfactant Science*. CRC Press, pp. 575–588.

- Chevallier, Y., Prat, E., 2002. Precipitated silica. US6335396 (B1).
- Chinchalikar, A.J., Aswal, V.K., Kohlbrecher, J., Wagh, A.G., 2012. Evolution of structure and interaction during aggregation of silica nanoparticles in aqueous electrolyte solution. *Chem. Phys. Lett.* 542, 74–80.
- Colic, M., Fisher, M.L., Franks, G.V., 1998. Influence of Ion Size on Short-Range Repulsive Forces between Silica Surfaces. *Langmuir* 14, 6107–6112.
- Crawley, G., Cournil, M., Di Benedetto, D., 1997. Size analysis of fine particle suspensions by spectral turbidimetry: potential and limits. *Powder Technol.* 91, 197–208.
- Cugniet, P., 2003. Etude de l'agrégation de particules solides en milieu non mouillant. Interprétation et modélisation (Thèse de doctorat). École nationale supérieure des mines, Saint-Etienne, France.
- Dadkhah, M., Peglow, M., Tsotsas, E., 2012. Characterization of the internal morphology of agglomerates produced in a spray fluidized bed by X-ray tomography. *Powder Technol.* 228, 349–358.
- Depasse, J., 1997. Silica hydrosols Influence of the refractive index of the electrolyte solution on the turbidity and on the interparticle interactions. *J. Colloid Interface Sci.* 188, 229–231.
- Depasse, J., 1999. Simple experiments to emphasize the main characteristics of the coagulation of silica hydrosols by alkaline cations Application to the analysis of the model of Colic et al. *J. Colloid Interface Sci.* 220, 174–176.
- Depasse, J., Watillon, A., 1970. Stability of Amorphous Colloidal Silica. *J. Colloid Interface Sci.* 33, 430–&.
- Derjaguin, B., Muller, V., 1967. Slow coagulation of hydrophobic colloids. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 176, 738–741.
- Dietzel, M., Usdowski, E., 1995. Depolymerization of Soluble Silicate in Dilute Aqueous-Solutions. *Colloid Polym. Sci.* 273, 590–597.
- Dishon, M., Zohar, O., Sivan, U., 2011. Effect of Cation Size and Charge on the Interaction between Silica Surfaces in 1:1, 2:1, and 3:1 Aqueous Electrolytes. *Langmuir* 27, 12977–12984.
- Dorigato, A., Dzenis, Y., Pegoretti, A., 2013. Filler aggregation as a reinforcement mechanism in polymer nanocomposites. *Mech. Mater.* 61, 79–90.
- Dumas, T., 2012. Renforcement des pneumatiques par la silice. Caractérisation physio-chimique et dispersion des granules de silice. (Thèse de doctorat). École nationale supérieure des mines, Saint-Etienne, France.
- Eggersdorfer, M.L., Kadau, D., Herrmann, H.J., Pratsinis, S.E., 2012. Aggregate morphology evolution by sintering: Number and diameter of primary particles. *J. Aerosol Sci.* 46, 7–19.
- Ehrl, L., Soos, M., Lattuada, M., 2009. Generation and Geometrical Analysis of Dense Clusters with Variable Fractal Dimension. *J. Phys. Chem. B* 113, 10587–10599.
- Engelhardt, G., Zeigan, D., Jancke, H., Hoebbel, D., Wieker, W., 1975. Si-29 Nmr-Spectroscopy of Silicate Solutions .2. Dependence of Structure. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 418, 17–28.
- Family, F., Landau, D.P., 1984. Kinetics of aggregation and gelation. North-Holland ; Sole distributors for the U.S.A. and Canada, Elsevier Science Pub. Co, Amsterdam ; New York : New York.
- Felmy, A.R., Cho, H., Rustad, J.R., Mason, M.J., 2001. An Aqueous Thermodynamic Model for Polymerized Silica Species to High Ionic Strength. *J. Solut. Chem.* 30, 509–525.
- Fernández-Nieves, A., Fernández-Barbero, A., Nieves, F.J. de las, 2001. Salt effects over the swelling of ionized mesoscopic gels. *J. Chem. Phys.* 115, 7644–7649.
- Fidel-Dufour, A., 2004. Influence d'additifs anti-agglomérants sur l'agrégation et les propriétés de transport des hydrates de méthane dans des émulsions eau/dodécane (Thèse de Doctorat). École nationale supérieure des mines, Saint-Etienne, France.
- Fleming, B., 1986. Kinetics of Reaction between Silicic-Acid and Amorphous Silica Surfaces in NaCl Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 110, 40–64.
- Flores, S.C., Kherb, J., Konelick, N., Chen, X., Cremer, P.S., 2012. The Effects of Hofmeister Cations at Negatively Charged Hydrophilic Surfaces. *J. Phys. Chem. C* 116, 5730–5734.
- Flory, P.J., 1953. Principles of polymer chemistry. Ithaca, Etats-Unis, Royaume-Uni.

- Fouilloux, S., Daillant, J., Thill, A., 2012. Single step synthesis of 5–30 nm monodisperse silica nanoparticles: Important experimental parameters and modeling. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 393, 122–127.
- Fournier, R., Rowe, J., 1977. The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures. *Am. Mineral.* 62, 1052–1056.
- Franks, G., 2002. Zeta potentials and yield stresses of silica suspensions in concentrated monovalent electrolytes Isoelectric point shift and additional attraction. *J. Colloid Interface Sci.* 249, 44–51.
- Fuchs, N., 1934. Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole. *Z. Für Phys.* 89, 736–743.
- Gabsi-Wolf, N., 2007. Etude et modélisation de la précipitation de la silice selon le procédé Stöber en phase homogène et en émulsion (Thèse de doctorat). RP2E - Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement, France.
- Gambinossi, F., Mylon, S.E., Ferri, J.K., 2014. Aggregation kinetics and colloidal stability of functionalized nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.*
- Gmachowski, L., 2000. Estimation of the dynamic size of fractal aggregates. *Colloids Surf. - Physicochem. Eng. Asp.* 170, 209–216.
- Gorrepati, E.A., Wongthahan, P., Raha, S., Fogler, H.S., 2010. Silica Precipitation in Acidic Solutions: Mechanism, pH Effect, and Salt Effect. *Langmuir* 26, 10467–10474.
- Goudarzi, N., Chamjangali, M.A., Bagherian, G., 2010. Application of Si-29 NMR spectroscopy to study of alkaline aqueous and alcoholic tetraoctylammonium (TOA) silicate solutions. *J. Mol. Struct.* 982, 127–132.
- Grenthe, I., 1992. Chemical thermodynamics of uranium. Amsterdam, Pays-Bas.
- Gruy, F., 1993. Kinetic Laws Governing the Particle-Size Distribution Changes of Metallic Oxide Powders Annealed with a Reacting Gas. *Ann. Chim.-Sci. Mater.* 18, 69–82.
- Gruy, F., 2009. Light-scattering cross section as a function of pair distribution density. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 110, 240–246.
- Guleryuz, H., Røyset, A., Kaus, I., Filiàtre, C., Einarsrud, M.-A., 2012. AFM measurements of forces between silica surfaces. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 62, 460–469.
- Hamaker, H.C., 1937. The London—van der Waals attraction between spherical particles. *Physica* 4, 1058–1072.
- Healy, T.W., 2006. Stability of Aqueous Silica Sols, in: *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, Surfactant Science Series. Taylor and Francis, pp. 247–252.
- Heinson, W.R., Sorensen, C.M., Chakrabarti, A., 2012. A three parameter description of the structure of diffusion limited cluster fractal aggregates. *J. Colloid Interface Sci.* 375, 65–69.
- Higashitani, K., Kondo, M., Hatade, S., 1991. Effect of particle size on coagulation rate of ultrafine colloidal particles. *J. Colloid Interface Sci.* 142, 204–213.
- Hofmeister, F., 1888. Zur Lehre von der Wirkung der Salze: Zweite Mittheilung. *Arch. Für Exp. Pathol. Pharmacol.* 24, 247–260.
- Hulst, H.C. van de, 1981. Light scattering by small particles. Dover Publications, New York.
- Iler, R.K., 1959. Product comprising a skin of dense, hydrated amorphous silica bound upon a core of another solid material and process of making same. US2885366 (A).
- Iler, R.-K., 1979. The Chemistry of silica solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. J. Wiley & Sons, New York.
- Israelachvili, J.N., 2011. Intermolecular and surface forces. Amsterdam, Pays-Bas, Etats-Unis, France.
- Johnson, A.-C.J.H., Greenwood, P., Hagström, M., Abbas, Z., Wall, S., 2008. Aggregation of Nanosized Colloidal Silica in the Presence of Various Alkali Cations Investigated by the Electrospray Technique. *Langmuir* 24, 12798–12806.
- Johnsson, A.-C.J.H., Camerani, M.C., Abbas, Z., 2011. Combined Electrospray-Scanning Mobility Particle Sizer (ES-SMPS) and Time-Resolved Synchrotron Radiation-Small-Angle X-ray Scattering (SR-SAXS) Investigation of Colloidal Silica Aggregation. Part II. Influence of Aggregation Initiator on Gel Stability. *J. Phys. Chem. B* 115, 9547–9555.

- Jolivet, J.-P., 1994. De la solution à l'oxyde Condensation des cations en solution aqueuse chimie de surface des oxydes. Interéditions, Paris.
- Jung, H.-S., Moon, D.-S., Lee, J.-K., 2012. Quantitative Analysis and Efficient Surface Modification of Silica Nanoparticles. *J. Nanomater.* 2012, 1–8.
- Kaetzel, U., Bedrich, R., Stintz, M., Ketzmerick, R., Gottschalk-Gaudig, T., Barthel, H., 2008. Dynamic light scattering for the characterization of polydisperse fractal systems: I. Simulation of the diffusional Behavior. Part. Part. Syst. Charact. 25, 9–18.
- Kim, J., Lee, J.E., Lee, J., Jang, Y., Kim, S.-W., An, K., Yu, J.H., Hyeon, T., 2006. Generalized Fabrication of Multifunctional Nanoparticle Assemblies on Silica Spheres. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 4789–4793.
- Kinrade, S.D., Swaddle, T.W., 1988a. Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. 2. Transverse silicon-29 relaxation and the kinetics and mechanism of silicate polymerization. *Inorg Chem* 27, 4259–4264.
- Kinrade, S.D., Swaddle, T.W., 1988b. Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. 1. Chemical shifts and equilibria. *Inorg Chem* 27, 4253–4259.
- Knight, C.T.G., Balec, R.J., Kinrade, S.D., 2007. The structure of silicate anions in aqueous alkaline solutions. *Angew. Chem.-Int. Ed.* 46, 8148–8152.
- Knoblich, B., Gerber, T., 2001. Aggregation in SiO₂ sols from sodium silicate solutions. *J. Non-Cryst. Solids* 283, 109–113.
- Kobayashi, M., Juillerat, F., Galletto, P., Bowen, P., Borkovec, M., 2005. Aggregation and charging of colloidal silica particles Effect of particle size. *Langmuir* 21, 5761–5769.
- Kosmulski, M., 2014. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VI. Update. *J. Colloid Interface Sci.* 426, 209–212.
- Kusters, K.A., 1991. The influence of turbulence on aggregation of small particles in agitated vessel (Thèse de Doctorat). Eindhoven University of Technology, The Netherlands.
- Lattuada, M., Wu, H., Morbidelli, M., 2004. Rotational Diffusivity of Fractal Clusters. *Langmuir* 20, 5630–5636.
- Lazaro, A., Brouwers, H.J.H., Quercia, G., Geus, J.W., 2012. The properties of amorphous nano-silica synthesized by the dissolution of olivine. *Chem. Eng. J.* 211–212, 112–121.
- Leroy, P., Devau, N., Revil, A., Bizi, M., 2013. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of amorphous silica nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 410, 81–93.
- Lin, M.Y., Lindsay, H.M., Weitz, D.A., Ball, R.C., Klein, R., Meakin, P., 1989. Universality in colloid aggregation. *Nature* 339, 360–362.
- Lobbus, M., Vogelsberger, W., Sonnefeld, J., Seidel, A., 1998. Current considerations for the dissolution kinetics of solid oxides with silica. *Langmuir* 14, 4386–4396.
- Luo, G., Wang, H., 2009. An Analytic Expression for the Dependence of the Apparent Acid Constant on the Degree of Dissociation of Surface Silanol Groups of Silica with Different Sizes. *J. Dispers. Sci. Technol.* 30, 1195–1197.
- Makrides, A., Turner, M., Slaughter, J., 1980. Condensation of Silica from Supersaturated Silicic-Acid Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 73, 345–367.
- Martin, J., Wilcoxon, J., Schaefer, D., Odinek, J., 1990. Fast Aggregation of Colloidal Silica. *Phys. Rev. A* 41, 4379–4391.
- Meakin, P., 1987. Fractal aggregates. *Adv. Colloid Interface Sci.* 28, 249–331.
- Meakin, P., 1999. A Historical Introduction to Computer Models for Fractal Aggregates. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 15, 97–117.
- Meakin, P., Jullien, R., 1988. The effects of restructuring on the geometry of clusters formed by diffusion-limited, ballistic, and reaction-limited cluster–cluster aggregation. *J. Chem. Phys.* 89, 246–250.
- Melas, A.D., Isella, L., Konstandopoulos, A.G., Drossinos, Y., 2014. Morphology and mobility of synthetic colloidal aggregates. *J. Colloid Interface Sci.* 417, 27–36.
- Metin, C.O., Lake, L.W., Miranda, C.R., Nguyen, Q.P., 2011. Stability of aqueous silica nanoparticle dispersions. *J. Nanoparticle Res.* 13, 839–850.

- Minihan, AR, Ward, DR, Whitby W, 2005. Interpretation of the Differences between the Pore Size Distributions of Silica Measured by Mercury Intrusion and Nitrogen Adsorption, in: *Colloidal Silica, Surfactant Science*. CRC Press, pp. 605–612.
- Mora-Fonz, M.J., Catlow, C.R.A., Lewis, D.W., 2005. Oligomerization and cyclization processes in the nucleation of microporous silicas. *Angew. Chem.-Int. Ed.* 44, 3082–3086.
- Mora-Fonz, M.J., Catlow, C.R.A., Lewis, D.W., 2007. Modeling aqueous silica chemistry in alkali media. *J. Phys. Chem. C* 111, 18155–18158.
- Morag, J., Dishon, M., Sivan, U., 2013. The Governing Role of Surface Hydration in Ion Specific Adsorption to Silica: An AFM-Based Account of the Hofmeister Universality and Its Reversal. *Langmuir* 29, 6317–6322.
- Nielsen, M.H., Aloni, S., Yoreo, J.J.D., 2014. In situ TEM imaging of CaCO₃ nucleation reveals coexistence of direct and indirect pathways. *Science* 345, 1158–1162.
- Nordström, J., Nilsson, E., Jarvol, P., Nayeri, M., Palmqvist, A., Bergenholtz, J., Matic, A., 2011. Concentration- and pH-dependence of highly alkaline sodium silicate solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 356, 37–45.
- Ohshima, H., 1994. A Simple Expression for Henry's Function for the Retardation Effect in Electrophoresis of Spherical Colloidal Particles. *J. Colloid Interface Sci.* 168, 269–271.
- Ohshima, H., 2008. Electrostatic interaction between soft particles. *J. Colloid Interface Sci.* 328, 3–9.
- Ohshima, H., Ohki, S., 1985. Donnan potential and surface potential of a charged membrane. *Biophys. J.* 47, 673–678.
- Ong, S., Zhao, X., Eiseenthal, K., 1992. Polarization of Water-Molecules at a Charged Interface - 2nd Harmonic Studies of the Silica Water Interface. *Chem. Phys. Lett.* 191, 327–335.
- Parsons, D.F., Ninham, B.W., 2010. Charge Reversal of Surfaces in Divalent Electrolytes: The Role of Ionic Dispersion Interactions. *Langmuir* 26, 6430–6436.
- Provis, J.L., Duxson, P., Lukey, G.C., Separovic, F., Kriven, W.M., van Deventer, J.S.J., 2005. Modeling speciation in highly concentrated alkaline silicate solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 8899–8908.
- Quarch, K., Durand, E., Kind, M., 2010a. Inorganic Precipitated Silica Gel. Part 2 Fragmentation by Mechanical Energy. *Chem. Eng. Technol.* 33, 1208–1212.
- Quarch, K., Durand, E., Schilde, C., Kwade, A., Kind, M., 2010b. Mechanical fragmentation of precipitated silica aggregates. *Chem. Eng. Res. Des.* 88, 1639–1647.
- Quarch, K., Kind, M., 2010. Inorganic Precipitated Silica Gel. Part 1 Gelation Kinetics and Gel Properties. *Chem. Eng. Technol.* 33, 1034–1039.
- Ramsay, J., Swanton, S., Matsumoto, A., Goberdhan, D., 2005. The Formation and Interfacial Structure of Silica Sols, in: *Colloidal Silica, Surfactant Science*. CRC Press, pp. 57–64.
- Reerink, H., Overbeek, J.T.G., 1954. The rate of coagulation as a measure of the stability of silver iodide sols. *Discuss. Faraday Soc.* 18, 74–84.
- Rodriguez-Santiago, V., Fedkin, M.V., Lvov, S.N., 2012. Protonation enthalpies of metal oxides from high temperature electrophoresis. *J. Colloid Interface Sci.* 371, 136–143.
- Roggendorf, H., Grond, W., Hurbanic, M., 1996. Structural characterization of concentrated alkaline silicate solutions by Si-29-NMR spectroscopy, FT-IR spectroscopy, light scattering, and electron microscopy - Molecules, colloids, and dissolution artefacts. *Glastech. Berichte-Glass Sci. Technol.* 69, 216–231.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S., 1999. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. San Diego, pays multiples.
- Ruckenstein, E., Huang, H., 2014. Specific ion effects on double layer forces through ion hydration. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 459, 151–156.
- Runkana, V., Somasundaran, P., Kapur, P.C., 2005. Reaction-limited aggregation in presence of short-range structural forces. *Aiche J.* 51, 1233–1245.
- Sarawade, P.B., Kim, J.-K., Hilonga, A., Dang Viet Quang, Kim, H.T., 2011. Effect of drying technique on the physicochemical properties of sodium silicate-based mesoporous precipitated silica. *Appl. Surf. Sci.* 258, 955–961.

- Schaefer, D., Kohls, D., Feinblum, E., 2012. Morphology of Highly Dispersing Precipitated Silica: Impact of Drying and Sonication. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 22, 617–623.
- Schaefer, D., Rieker, T., Agamalian, M., Lin, J., Fischer, D., Sukumaran, S., Chen, C., Beaucage, G., Herd, C., Ivie, J., 2000. Multilevel structure of reinforcing silica and carbon. *J. Appl. Crystallogr.* 33, 587–591.
- Schaer, E., 1997. Conception d'un procédé pour la production de microparticules filtrables et redispersables (Thèse de doctorat). Institut national polytechnique de Lorraine, [S.I.].
- Schießl, K., Babick, F., Stintz, M., 2012. Calculation of double layer interaction between colloidal aggregates. *Adv. Powder Technol.* 23, 139–147.
- Schilde, C., Gothsch, T., Quarch, K., Kind, M., Kwade, A., 2009. Effect of Important Precipitation Process Parameters on the Redispersion Process and the Micromechanical Properties of Precipitated Silica. *Chem. Eng. Technol.* 32, 1078–1087.
- Schilde, C., Hanisch, C., Naumann, D., Beierle, T., Kwade, A., 2013. A novel way to vary the structure of precipitated silica and calcium carbonate aggregates in a wide range by using grinding media during the precipitation process. *Chem. Eng. Sci.* 94, 127–137.
- Schlomach, J., Kind, M., 2004. Investigations on the semi-batch precipitation of silica. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 316–326.
- Sefcik, J., McCormick, A., 1997. Thermochemistry of aqueous silicate solution precursors to ceramics. *AIChE J.* 43, 2773–2784.
- Shchukarev, A., Rosenqvist, J., Sjöberg, S., 2004. XPS study of the silica–water interface. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 137–140, 171–176.
- Skvarla, J., 2013. Quantitative Interpretation of Anomalous Coagulation Behavior of Colloidal Silica Using a Swellable Polyelectrolyte Gel Model of Electrical Double Layer. *Langmuir* 29, 8809–8824.
- Smit, D.J., Hounslow, M.J., Paterson, W.R., 1995. Aggregation and gelation: III. Numerical classification of kernels and case studies of aggregation and growth. *Chem. Eng. Sci.* 50, 849–862.
- Song, S., Peng, C., Gonzalez-Olivares, M.A., Lopez-Valdivieso, A., Fort, T., 2005. Study on hydration layers near nanoscale silica dispersed in aqueous solutions through viscosity measurement. *J. Colloid Interface Sci.* 287, 114–120.
- Sonnefeld, J., 1993. An Analytic Expression for the Particle Size Dependence of the Surface Acidity of Colloidal Silica. *J. Colloid Interface Sci.* 155, 191–199.
- Sonnefeld, J., Göbel, A., Vogelsberger, W., 1995. Surface charge density on spherical silica particles in aqueous alkali chloride solutions. *Colloid Polym. Sci.* 273, 926–931.
- Sonnefeld, J., Löbbus, M., Vogelsberger, W., 2001. Determination of electric double layer parameters for spherical silica particles under application of the triple layer model using surface charge density data and results of electrokinetic sonic amplitude measurements. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 195, 215–225.
- Sorensen, C.M., 2011. The Mobility of Fractal Aggregates: A Review. *Aerosol Sci. Technol.* 45, 765–779.
- Soto-Cantu, E., Cueto, R., Koch, J., Russo, P.S., 2012. Synthesis and Rapid Characterization of Amine-Functionalized Silica. *Langmuir* 28, 5562–5569.
- Stöber, W., Fink, A., Bohn, E., 1968. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* 26, 62–8.
- Svensson, I., Sjöberg, S., Ohman, L., 1986. Polysilicate Equilibria in Concentrated Sodium-Silicate Solutions. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans. I* 82, 3635–3646.
- Sverjensky, D.A., 2001. Interpretation and prediction of triple-layer model capacitances and the structure of the oxide-electrolyte-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3643–3655.
- Sverjensky, D.A., 2005. Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M+L-) electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 225–257.

- Tang, P., Colflesh, D.E., Chu, B., 1988. Temperature effect on fractal structure of silica aggregates. *J. Colloid Interface Sci.* 126, 304–313.
- Tatek, Y., Pefferkorn, E., 2004. Cluster-cluster aggregation controlled by the number of intercluster connections kinetics of aggregation and cluster mass frequency. *J. Colloid Interface Sci.* 278, 361–371.
- Tavare, N., Garside, J., 1993. Silica Precipitation in a Semibatch Crystallizer. *Chem. Eng. Sci.* 48, 475–488.
- Tobler, D.J., Benning, L.G., 2013. In situ and time resolved nucleation and growth of silica nanoparticles forming under simulated geothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 114, 156–168.
- Tobler, D.J., Shaw, S., Benning, L.G., 2009. Quantification of initial steps of nucleation and growth of silica nanoparticles An in-situ SAXS and DLS study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 5377–5393.
- Tognonvi, M., Rossignol, S., Bonnet, J.-P., 2011. Physical-chemistry of sodium silicate gelation in an alkaline medium. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 58, 625–635.
- Tognonvi, M.T., Massiot, D., Lecomte, A., Rossignol, S., Bonnet, J.-P., 2010. Identification of solvated species present in concentrated and dilute sodium silicate solutions by combined (^{29}Si) NMR and SAXS studies RID C-1287-2008. *J. Colloid Interface Sci.* 352, 309–315.
- Tontrup, C., 1999. Granulométrie de particules fines en suspension chargée par mesures de rétrodiffusion de la lumière. Application à l'étude de l'agglomération d'une suspension de dioxyde de titane en cuve agitée (Thèse de Doctorat). Institut national polytechnique, Grenoble, France.
- Tourbin, M., Frances, C., 2008. Experimental characterization and population balance modelling of the dense silica suspensions aggregation process. *Chem. Eng. Sci.* 63, 5239–5251.
- Trefalt, G., Szilagyi, I., Borkovec, M., 2013. Poisson–Boltzmann description of interaction forces and aggregation rates involving charged colloidal particles in asymmetric electrolytes. *J. Colloid Interface Sci.* 406, 111–120.
- Trinh, T.T., Jansen, A.P.J., van Santen, R.A., Meijer, E.J., 2009. Role of Water in Silica Oligomerization. *J. Phys. Chem. C* 113, 2647–2652.
- Trompette, J., Clifton, M., 2004. Influence of ionic specificity on the microstructure and the strength of gelled colloidal silica suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* 276, 475–482.
- Trompette, J., Meireles, M., 2003. Ion-specific effect on the gelation kinetics of concentrated colloidal silica suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* 263, 522–527.
- Unger, K., 2005. Surface Structure of Amorphous and Crystalline Porous Silicas, in: *Colloidal Silica, Surfactant Science*. CRC Press, pp. 267–275.
- Valle-Delgado, J., Molina-Bolivar, J., Galisteo-Gonzalez, F., Galvez-Ruiz, M., Feiler, A., Rutland, M., 2005. Hydration forces between silica surfaces Experimental data and predictions from different theories. *J. Chem. Phys.* 123, 034708.
- Vigil, G., Xu, Z., Steinberg, S., Israelachvili, J., 1994. Interactions of Silica Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 165, 367–385.
- Vold, M.J., 1961. The effect of adsorption on the van der waals interaction of spherical colloidal particles. *J. Colloid Sci.* 16, 1–12.
- Von Smoluchowski, M., 1917. Experiments on a mathematical theory of kinetic coagulation of coloid solutions. *Z. Phys. Chem.--Stoichiometrie Verwandtschaftslehre* 92, 129–168.
- Wang, Y., Wang, L., Hampton, M.A., Nguyen, A.V., 2013. Atomic Force Microscopy Study of Forces between a Silica Sphere and an Oxidized Silicon Wafer in Aqueous Solutions of NaCl, KCl, and CsCl at Concentrations up to Saturation. *J. Phys. Chem. C* 117, 2113–2120.
- Washburn, E.W. (Ed.), 1927. *International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology*. McGraw-Hill, New York, Etats-Unis.
- Weber, C.F., Hunt, R.D., 2003. Modeling alkaline silicate solutions at 25 degrees C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 6970–6976.

- Weres, O., Yee, A., Tsao, L., 1981. Kinetics of Silica Polymerization. *J. Colloid Interface Sci.* 84, 379–402.
- Wijnen, P., Beelen, T., Rummens, K., Saeijs, H., Van Santen, R., 1991. Silica-Gel from Water Glass - a Sx Study of the Formation and Aging of Fractal Aggregates. *J. Appl. Crystallogr.* 24, 759–764.
- Wozniak, M., Onofri, F.R.A., Barbosa, S., Yon, J., Mroczka, J., 2012. Comparison of methods to derive morphological parameters of multi-fractal samples of particle aggregates from TEM images. *J. Aerosol Sci.* 47, 12–26.
- Wu, H., Xie, J., Morbidelli, M., 2013. Kinetics of colloidal gelation and scaling of the gelation point. *Soft Matter* 9, 4437.
- Yaminsky, V.V., Ninham, B.W., Pashley, R.M., 1998. Interaction between surfaces of fused silica in water. Evidence of cold fusion and effects of cold plasma treatment. *Langmuir* 14, 3223–3235.
- Yang, Z., Li, Q., Chou, K.C., 2009. Structures of Water Molecules at the Interfaces of Aqueous Salt Solutions and Silica: Cation Effects. *J. Phys. Chem. C* 113, 8201–8205.
- Yates, P.C., 2006. Stabilization against Particle Growth, in: *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, Surfactant Science Series. Taylor and Francis, pp. 253–256.
- Yoshida, A., 2005. Silica Nucleation, Polymerization, and Growth Preparation of Monodispersed Sols, in: *Colloidal Silica*, Surfactant Science. CRC Press, pp. 47–56.
- Yotsumoto, H., Yoon, R., 1993. Application of Extended Dlv Theory .2. Stability of Silica Suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* 157, 434–441.
- Zackrisson, A.S., Martinelli, A., Matic, A., Bergenholtz, J., 2006. Concentration effects on irreversible colloid cluster aggregation and gelation of silica dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* 301, 137–144.
- Zemb, T., Tache, O., Ne, F., Spalla, O., 2003. Improving sensitivity of a small angle x-ray scattering camera with pinhole collimation using separated optical elements. *Rev. Sci. Instrum.* 74, 2456–2462.
- Zhuravlev, L., 2000. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids Surf. - Physicochem. Eng. Asp.* 173, 1–38.

Annexes

Annexe A : Calcul de la densité de probabilité de paires $D_p(r)$

La densité de probabilité de paires $D_p(r)$ est la fraction du nombre de particules au sein d'un agrégat séparées les unes des autres de la distance r . La densité radiale en nombre de l'agrégat, qui est modélisé par la sphère de rayon R , est telle que :

$$\rho(r) = a * r^b \text{ avec } b = D_f - 3 \quad \text{Équation I}$$

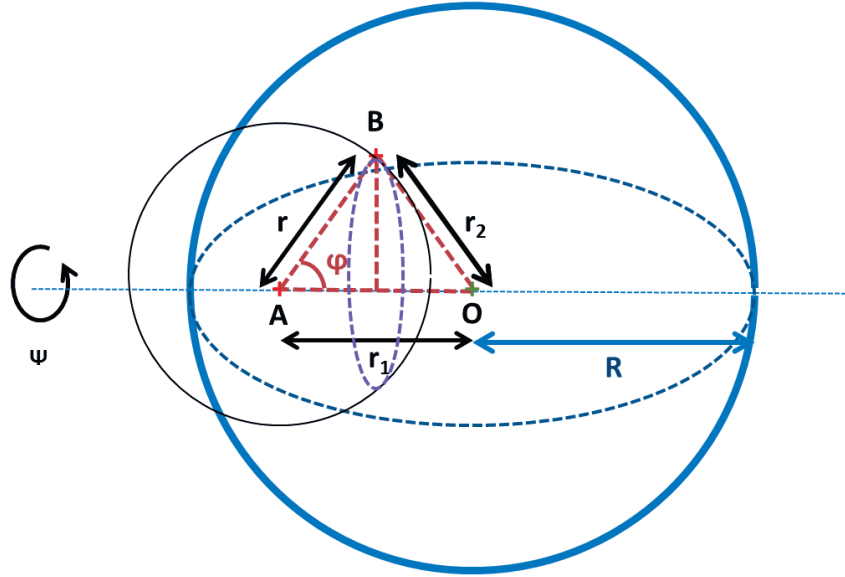


Figure 1

Le point A est à une distance r_1 du centre de la sphère O : la probabilité qu'il y ait une particule à cet endroit est liée à $\rho(r_1)$. Le point B est à une distance r de A et à une distance r_2 du centre de la sphère O. La probabilité qu'il y ait une particule à cet endroit est donc liée à $\rho(r_2)$. Selon le théorème d'Al-Kashi appliqué au triangle ABO, les distances r_1 , r_2 et r sont liées par le biais de l'angle φ (Équation II). L'égalité reste valide quelle que soit la valeur de l'angle Ψ , qui définit l'inclinaison du plan ABO par rapport à l'axe vertical.

$$r_2^2 = r^2 + r_1^2 - 2r_1r \cos \varphi \quad \text{Équation II}$$

On cherche donc la probabilité qu'une particule soit située à la fois à une distance r_2 du centre de la sphère O et à une distance r du point A. L'ensemble des points du cercle en tirets violets remplissent cette condition. La surface infinitésimale qu'ils occupent est $dS=2\pi*r^2*\sin\varphi*d\varphi$. Pour une valeur de r_1 fixée, cette relation est normalement valable pour toute valeur de φ . La probabilité recherchée $P_{r_2}(r,r_1)$ s'obtient donc par intégration sur φ . Les bornes de l'intégrale sont une fonction de r_1 et de r (voir Figure 2). Dans le cas où r_1 est inférieur à $R-r$, l'ensemble des points de la sphère de rayon r sont contenus dans l'agrégat de rayon R : φ varie entre 0 et π . Dans le cas contraire (r_1 supérieur à $R-r$), il existe une valeur maximale de φ , $\varphi_{\max}$, au-delà de laquelle les points de la sphère de rayon r sont en-dehors de l'agrégat de rayon R . Cette valeur limite est liée aux valeurs de r , r_1 et R par le théorème d'Al-Kashi (Équation III).

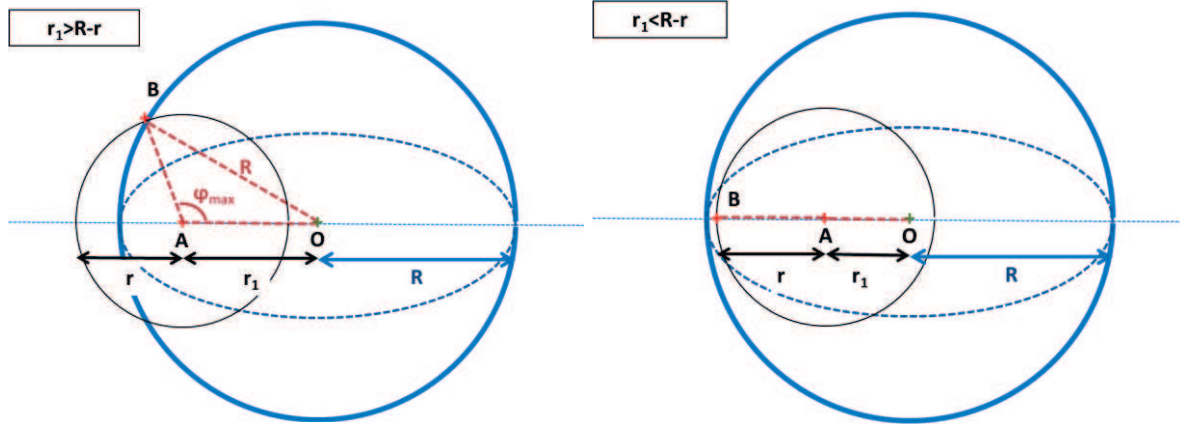


Figure 2

$$R^2 = r^2 + r_1^2 - 2r_1r \cos \varphi_{\max} \quad \text{Équation III}$$

Le terme $\rho(r_2)$ dans l'expression de $P_{r_2}(r,r_1)$ peut être réécrit à l'aide des équations I et II (voir Équation IV). Le changement de variable $v=r^2+r_1^2-2r_1*r*\cos\varphi$ permet d'aboutir à une expression facilement calculable.

$$\begin{aligned} P_{r_2}(r,r_1) &= r^2 \int \rho(r_2) * 2\pi * \sin \varphi * d\varphi = ar^2 \int (r^2 + r_1^2 - 2r_1r \cos \varphi)^{\frac{b}{2}} * 2\pi * \sin \varphi * d\varphi \\ &= a\pi \frac{r}{r_1} \int v^{\frac{b}{2}} dv \end{aligned} \quad \text{Équation IV}$$

Selon les 2 cas limites, on aboutit à

- $r_1 > R-r$: $P_{r_2}(r, r_1) = a\pi \frac{r}{r_1} \frac{1}{1 + \frac{b}{2}} \left[(R^2)^{1+\frac{b}{2}} - (r^2 + r_1^2 - 2r_1r)^{1+\frac{b}{2}} \right]$
- $r_1 < R-r$: $P_{r_2}(r, r_1) = a\pi \frac{r}{r_1} \frac{1}{1 + \frac{b}{2}} \left[(r^2 + r_1^2 + 2r_1r)^{1+\frac{b}{2}} - (r^2 + r_1^2 - 2r_1r)^{1+\frac{b}{2}} \right]$

Pour obtenir la probabilité $P_r(r)$ que deux particules soient distantes de r dans l'agrégat, il faut donc multiplier $P_{r_2}(r, r_1)$ par la probabilité de trouver une particule en r_1 et intégrer sur l'ensemble des valeurs de r_1 accessibles (Équation V). Selon les 2 cas limites évoqués précédemment, r_1 évolue soit entre $R-r$ et R soit entre 0 et $R-r$.

$$P_r(r) = \int \rho(r_1) 4\pi r_1^2 P_{r_2}(r, r_1) dr_1 \quad \text{Équation V}$$

- $r_1 > R-r$: $P_r(r) = B'(r) = 4\pi a^2 \frac{1}{1 + \frac{b}{2}} \int_{R-r}^R r_1^b r_1 r \left[(R^2)^{1+\frac{b}{2}} - (r^2 + r_1^2 - 2r_1r)^{1+\frac{b}{2}} \right] dr_1$
- $r_1 < R-r$: $P_r(r) = B''(r) = 4\pi a^2 \frac{1}{1 + \frac{b}{2}} \int_0^{R-r} r_1^b r_1 r \left[(r^2 + r_1^2 + 2r_1r)^{1+\frac{b}{2}} - (r^2 + r_1^2 - 2r_1r)^{1+\frac{b}{2}} \right] dr_1$

La densité de probabilité de paires $D_p(r)$ est définie par parties selon la valeur de r (elle est également normée : il convient de diviser l'ensemble des termes ci-dessus par la valeur de l'intégrale de $D_p(r)$ sur l'intervalle $(0-2R)$).

- $0 < r < R$: $D_p(r) = B'(r) + B''(r)$ (dans ce cas-là, on peut avoir indifféremment $r_1 < R-r$ ou $r_1 > R-r$),
- $R < r < 2R$: $D_p(r) = B'(r)$ (dans ce cas-là, on a systématiquement $r_1 > R-r$),
- $r > 2R$: $D_p(r) = 0$ (par définition, si deux particules sont distantes de plus de $2R$, elles ne peuvent être toutes les deux dans l'agrégat de rayon R).

Annexe B : Eléments de modélisation de la croissance des particules de silice

La modélisation de la croissance des particules de silice peut se traiter avec les éléments suivants :

À un instant donné, les particules primaires sont constituées d'un cœur et d'une couronne gélifiée. Le gel, qui est chargé, est en contact avec une solution ionique. Ce gel chargé et contenant des ions mobiles (sodium, H^+ , OH^- , sulfate, silicate) est en équilibre avec la solution ionique extérieure. C'est un équilibre de Donnan, caractérisé par des concentrations ioniques différentes dans le gel et la solution extérieure. La pression osmotique due aux ions mobiles dans le gel (la charge des oligomères fixes participe à l'électroneutralité, selon [Skvarla, 2013]) compense la tension élastique des oligomères dans le gel ; des transferts d'ions et surtout de molécules d'eau conduisent cette compensation. Cette approche est celle de [Fernández-Nieves et al., 2001]. On remplace donc une chimie de surface par une chimie de volume (le gel). Les densités de charge surfaciques sont remplacées par des densités volumiques.

On peut se poser la question de la nature du gel. Son épaisseur pouvant dépasser largement 10 nm (selon Skvarla sur des particules de 150 nm de diamètre), on ne peut pas exclure que, dans notre cas, le gel soit constitué d'association d'oligomères et donc de polymères. Le gel ne serait pas qu'une monocouche d'oligomères, laquelle aurait une taille inférieure à 1-2 nm. Il s'agit plutôt d'une multicouche d'oligomères liés plus ou moins fortement.

La particule de silice comporte deux interfaces : solide-gel (1) et gel-solution (2). A l'interface solide-gel, les oligomères sont liés fortement (comme des cheveux sur la tête) au solide et proches les uns des autres. Lors du processus de croissance, l'interface 2 incorpore les monomères ou oligomères frais tandis que le gel est converti en solide à l'interface 1 en expulsant de l'eau. C'est un processus dynamique, qui peut conduire à deux situations extrêmes :

- Vitesse de conversion 1 $\gg$ vitesse d'incorporation 2 $\rightarrow$ pas de gel ; on a une particule solide (grosse tête chauve)
- Vitesse de conversion 1 $\ll$ vitesse d'incorporation 2 $\rightarrow$ que du gel ; on a une grande tignasse sur une petite tête

Première quantification

Calcul de la contribution Π_e de l'élasticité des chaînes à la pression osmotique :

$$\Pi_e = \frac{N_c kT}{V_0} \left[\frac{\phi}{2\phi_0} - \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/3} \right] \quad (1)$$

N_c, V_0, ϕ, ϕ_0 sont le nombre de chaînes, le volume du gel sec (solide), la fraction volumique de silice dans le gel humide et sec.

Calcul de la contribution Π_i des ions mobiles à la pression osmotique :

$$\Pi_i = N_A kT \sum_i (n_{i,g} - n_{i,s}) \quad (2)$$

$$\text{Avec } n_{i,g} / n_{i,s} = e^{(-z_i e U / kT)} = \lambda^{z_i} \quad (3)$$

$N_A, n_{i,g}, n_{i,s}, U$ sont le nombre d'Avogadro, les concentrations ioniques dans le gel et la solution, le potentiel de Donnan. λ ne sera pour nous qu'un intermédiaire de calcul.

Les concentrations ioniques en solution (H^+ , OH^- , Na^+ , SO_4^{2-}) sont connues (mais, elles varient avec le temps). Pour les silicates (concentration beaucoup plus faible), l'utilisation du logiciel Phreeqc peut s'avérer utile.

La condition d'électroneutralité dans le gel fait appel aux ions mobiles et au polymère chargé :

$$n + \sum_i (z_i n_{i,g}) = 0 \quad (4)$$

n est la charge du polymère chargé par unité de volume de gel. C'est l'un des deux paramètres utilisés dans le potentiel d'Ohshima [Ohshima, 2008]

L'utilisation de l'équation 3 conduit à :

$$n + \sum_i (z_i n_{i,s} \lambda^{z_i}) = 0 \quad (5)$$

L'équation polynomiale (5) nous permet de calculer λ et donc de remonter aux concentrations en ion mobile dans le gel si la densité volumique n de charge du polymère chargé est, par ailleurs connue.

A l'équilibre thermo-mécanique, la somme des pressions osmotiques est nulle (en référence à la solution) :

$$\Pi_e + \Pi_i = 0 \quad (6)$$

Cette équation nous permet de calculer ϕ , qui est le résultat des transferts des ions et de l'eau entre le gel et la solution. ϕ est une fonction de n .

La quantité de matière (silice) dans la particule à l'instant t se répartit entre le cœur solide et le gel :

$$m_{pp} = m_c + m_g \quad (7)$$

$$\text{Avec } m_g = \rho V_g \phi \quad (8)$$

ρ, V_g sont la masse volumique de la silice et le volume du gel.

Tout cela se ramène à la résolution d'un système d'équations algébriques.

De (7) et (8), on déduit :

$$m_{pp} = \rho (V_c + V_g \phi) \quad (9)$$

m_{pp} est une fonction connue du temps. V_c, V_g ne sont pas connus. L'équation 9 est une relation entre les deux. Il convient donc de déterminer V_c pour fermer le système.

Réactivité de l'ensemble particule solide/gel

Il est possible de définir 3 zones réactionnelles :

- L'interface cœur-gel, notée 1
- Le gel
- L'interface gel-solution notée 2

Le transfert de matière de la solution vers l'interface 2 est supposé très rapide. Les différentes zones réactionnelles sont le lieu de la **même réaction**, qui est celle entre des groupements SiOH et SiO⁻. Le gel est supposé homogène (concentrations identiques en tout point du gel).

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- Réaction (1) entre les monomères et oligomères de la solution avec les groupements de surface de l'interface 2 conduisant à une avancée de l'interface 2
- Réaction (2) entre SiOH et SiO⁻ dans le gel, conduisant à une réticulation du gel
- Réaction (3) entre les groupements OH de surface de l'interface 1 et les SiO⁻ du gel, conduisant à une avancée de l'interface 1
- Réaction (3bis) entre SiOH et SiO⁻ dans le gel, mais à l'interface 1, conduisant à une réticulation transversale du gel ; la conséquence en est aussi une avancée de l'interface 1.

Les réactions 2, 3 et 3 bis sont de même nature, car elles mettent en jeu des groupements très peu mobiles. La modélisation qui suit tente de traiter avec le même formalisme la formation des liaisons SiOSi dans les 3 zones réactionnelles.

La vitesse de réaction est définie ici comme la vitesse de formation de groupe SiOSi par unité de volume (2D ou 3D) de zone réactionnelle. Elle peut être exprimée comme le produit d'une fréquence de « collision » binaire et d'une efficacité réactionnelle. La fréquence de collision est supposée dépendre de la zone réactionnelle et des conditions de la collision, contrairement à l'efficacité. Dans la suite du texte, on aura à l'esprit à la fois la théorie du complexe activé d'Eyring et la théorie collisionnelle de Smoluchowski pour l'agrégation. Classiquement, toutes les collisions (aléatoires) sont possibles, la vitesse de réaction est proportionnelle au produit de la concentration de groupement SiOH par la concentration de groupement SiO⁻. La constante de proportionnalité est la constante de vitesse.

Prenons la réticulation du gel (réaction 2) : la vitesse de réaction dans le gel est proportionnelle au produit du nombre de groupement SiOH par le nombre de groupement SiO⁻ au voisinage d'un SiOH donné (les groupements SiOH et SiO⁻ étant très peu mobiles dans le gel, c'est la proximité qui joue). L'accroissement de liaison SiOSi est tel que :

$$dN_c / dt = N_p / \tau$$

Où N_p est le nombre de paires (SiOH et SiO⁻ voisins) dans un certain volume de gel ; τ est le temps caractéristique de réaction (collision locale + réaction) dans ce volume de gel. Si on suppose que le gel est constitué de cheveux (chaîne de Si ; chaque Si est relié à ses deux voisins par des O et porte lui-même deux groupes hydroxyle plus ou moins dissociés), la collision ne peut avoir lieu qu'entre 2 groupes localisés dans deux cheveux différents et au même niveau. On montre facilement que :

$$N_p = (N_{SiOH} + N_{SiO^-}) \frac{N_{SiOH}}{(N_{SiOH} + N_{SiO^-})} \frac{N_{SiO^-}}{(N_{SiOH} + N_{SiO^-})}$$

N_X représente le nombre de X dans le gel.

On en déduit :

$$dN_c / V_g dt = \frac{N_{SiOH} N_{SiO^-}}{(N_{SiOH} + N_{SiO^-})} / V_g \tau = \frac{V_g}{\tau} (N_{SiOH} / V_g) (N_{SiO^-} / V_g) / (N_{SiOH} + N_{SiO^-})$$

Soit (avec $\tau = k^{-1} V_g$)

Attention : l'unité de k est $m^3 \#^{-1}$ et non $m^3 \text{ mole}^{-1}$. les concentrations sont en $\# m^{-3}$ et non en $\text{mole } m^{-3}$.

$$dN_c / V_g dt = k [SiOH]_g [SiO^-]_g / (N_{SiOH} + N_{SiO^-}) \quad (10)$$

N_c a la même signification que dans l'équation (1) : c'est le nombre total de liens croisés (SiOSi) dans le gel. $[SiOH]_g, [SiO^-]_g$ sont les concentrations volumiques SiOH et SiO⁻ dans le gel.

L'interface 1 obéit au même type de loi :

Soit (réaction 3)

$$dN_1 / S_1 dt = k [SiOH]_1 [SiO^-]_{g,1} \quad (11)$$

Soit (réaction 3bis)

$$dN_1 / 2h_1 S_1 dt = k [SiOH]_{g,1} [SiO^-]_{g,1} / (N_{SiOH} + N_{SiO^-}) = dN_c / V_g dt \quad (12)$$

b_1 serait de l'ordre de grandeur de quelques distances Si-Si dans Si-O-Si. N_1 est le nombre de liaisons Si-O-Si créées. $[SiOH]_1$ est la concentration surfacique en OH (surface du cœur de la particule). $[SiOH]_{g,1}, [SiO^-]_{g,1}$ sont les concentrations volumiques des espèces correspondantes dans le gel, proche de l'interface 1. L'homogénéité du gel se traduit par $[X]_{g,1} = [X]_g$.

On en déduit le rayon R_c du cœur de la particule :

$$N_1 = (\rho N_A / M) \frac{4}{3} \pi R_c^3 = (\rho N_A / M) V_c \quad (13)$$

ρ, M, N_A sont, respectivement, la masse volumique de la silice, sa masse molaire et le nombre d'Avogadro.

Prenons maintenant la réaction entre l'interface 2 et la solution. Comportant des espèces très mobiles en solution, la vitesse de formation de liaisons Si-O-Si obéit à la loi classique de la cinétique chimique :

$$dN_2 / S_2 dt = k' [SiOH]_2 [SiO^-]_s + k' [SiOH]_s [SiO^-]_2 \quad (14)$$

$[SiOH]_2, [SiO^-]_2$ sont les concentrations surfaciques à l'interface 2. $[SiOH]_s, [SiO^-]_s$ sont les concentrations volumiques des espèces correspondantes en solution. La constante cinétique k' est différente de k : la mobilité des espèces en solution se traduit par un terme supplémentaire dans leur fonction de partition (contribution de l'énergie cinétique), laquelle apparaît dans l'expression de la constante cinétique (théorie du complexe activé d'Eyring). Toutefois, les espèces silicées au voisinage de l'interface 2 évoluent dans une solution concentrée ; on est loin de la théorie du complexe activé, qui repose sur la théorie cinétique des gaz dilués. Par conséquent, par analogie et symétrie avec l'équation (11), nous supposons $k' \approx k$.

Les concentrations $[SiOH], [SiO^-]$ d'une même zone réactionnelle sont liées par la loi d'action de masse.

Tous les atomes de silicium dans le gel ne sont pas liés à des OH ou O⁻. Les concentrations $[SiOH]_g, [SiO^-]_g$ dépendent donc du taux X de condensation dans le gel (défini ici comme la fraction moyenne de liaisons autour d'un Si donné conduisant à un O-Si) et donc à N_c :

$$([SiOH]_g + [SiO^-]_g) V_g = 2(1-X)(N_2 - N_1) = 2(N_2 - N_1 - 2N_c) \quad (15)$$

$[SiOH]_i, [SiO^-]_i$ ($i=1,2$) sont des concentrations surfaciques liées aux concentrations volumiques dans le gel. En effet, on peut les écrire sous la forme :

$$[X]_i = h_i [X]_g \quad (16)$$

Où h_i est l'épaisseur de l'interface qu'on peut estimer comme la distance moyenne entre 2 groupements X dans le gel, soit

$$h_i = (N_A \rho / M \phi)^{-1/3} \quad (17)$$

Les équations 15 et 17 conduisent à une équation qui peut aussi être obtenue à partir de $dN_c / dt = N_p / \tau$.

Rappelons le bilan matière :

$$\begin{aligned} m_{pp} &= N_2 M = \rho (V_c + V_g \phi) \\ V_c &= 4/3 \pi R_c^3 \\ V_g &= 4/3 \pi (S_2 / 4\pi)^{3/2} - V_c \end{aligned} \quad (9)$$

En conclusion :

- le seul paramètre libre du modèle est la constante cinétique k
- supposons qu'à un instant donné les concentrations en solution soient connues, les inconnues sont les 6 concentrations (2 par zones réactionnelles), les quantités de Si dans le cœur et le gel, le nombre total de liens croisés (SiOSi) dans le gel, les volumes du cœur et du gel, la fraction volumique dans le gel. En tout, il y a 12 inconnues. Nous disposons de 3 équations cinétiques (10, 12 et 14), 4 équations liant les concentrations surfaciques aux volumiques (16), 1 équation pour l'équilibre acido-basique, 3 pour les bilans matière (13, 15 et 9). En tout, il y a 11 équations. 11 inconnues sont donc déterminées à partir d'une seule (la fraction volumique ϕ).
- Une première quantification nous avait montré que ϕ est une fonction de n , la densité volumique de charge du polymère chargé, elle-même liée aux concentrations calculées ci-dessus. **La boucle est bouclée.**

Application

Nous avons donc un système algèbro-différentiel à résoudre. On utilisera les notations suivantes :

$$\begin{aligned}
x_1 &= N_1 \\
x_2 &= N_2 \\
x_3 &= N_c \\
x_4 &= [SiOH]_g \\
x_5 &= [H_3O^+]_s \\
x_6 &= [SiOH]_s
\end{aligned}$$

$$\beta = K_{a,g} / x_5$$

$$dx_1 / dt = (4\pi)^{1/3} 3^{2/3} 2k\phi^{2/3} (x_2 - x_1)^{-1} x_1^{2/3} \beta \lambda^{-1} x_4^2 (x_4 + x_4\beta / \lambda)^{-1} \quad (18a)$$

$$(18b) \quad dx_2 / dt = (4\pi)^{1/3} 3^{2/3} k (M / (\rho N_A)) \phi^{-1/3} (x_1 + (x_2 - x_1) / \phi)^{2/3} (\beta \lambda^{-1} + \beta K_{a,s} / K_{a,g}) x_4 x_6$$

$$dx_3 / dt = k \beta \lambda^{-1} x_4^2 (x_4 + x_4\beta / \lambda)^{-1} \quad (18c)$$

$$x_4 (1 + \beta \lambda^{-1}) = 2 \frac{\rho N_A}{M} \phi (1 - 2x_3 / (x_2 - x_1)) \quad (18d)$$

$$-x_4 \beta \lambda^{-1} + \sum_i (z_i n_{i,s} \lambda^{z_i}) = 0 \quad (18e)$$

$$\frac{\rho N_A}{M} \frac{x_3}{x_2 - x_1} (\phi - \phi^{1/3}) + \sum_i (n_{i,s} (\lambda^{z_i} - 1)) = 0 \quad (18f)$$

Nous ferons l'hypothèse que l'ion sulfate (ion le plus chargé) ne pénètre pas dans le gel. On a alors :

$$\lambda = \left(\beta x_4 / [Na^+]_s \right)^{1/2} \quad (18e)$$

On procède ensuite à l'adimensionnement du système 19a-f en utilisant les variables adimensionnées :

$$x_i' = x_i / x_1^c$$

x_1^c est le nombre de Si dans la particule à l'issue de la neutralisation du pied de cuve.

$$t' = t / t_c \quad \text{avec} \quad t_c = M / (\rho k N_A)$$

Les concentrations sont adimensionnées par $\rho N_A / M$.

Le système adimensionné est donc (les ' ont été omis) :

$$dx_1 / dt = 2\alpha x_c^{-4/3} \phi^{2/3} (x_2 - x_1)^{-1} x_1^{2/3} \beta \lambda^{-1} x_4^2 (x_4 + x_4 \beta / \lambda)^{-1} \quad (19a)$$

$$dx_2 / dt = \alpha x_c^{-1/3} \phi^{-1/3} (x_1 + (x_2 - x_1) / \phi)^{2/3} (\beta \lambda^{-1} + \beta K_{a,s} / K_{a,g}) x_4 x_6 \quad (19b)$$

$$dx_3 / dt = x_c^{-1} \beta \lambda^{-1} x_4^2 (x_4 + x_4 \beta / \lambda)^{-1} \quad (19c)$$

$$x_4 (1 + \beta \lambda^{-1}) = 2\phi (1 - 2x_3 / (x_2 - x_1)) \quad (19d)$$

$$-x_4 \beta \lambda^{-1} + \sum_i (z_i n_{i,s} \lambda^{z_i}) = 0 \Rightarrow \lambda = \left(\frac{\beta x_4 \rho N_A}{\left[Na^+ \right]_s M} \right)^{1/2} \quad (19e)$$

$$\frac{x_3}{x_2 - x_1} (\phi - \phi^{1/3}) + \sum_i (n_{i,s} (\lambda^{z_i} - 1)) = 0 \quad (19f)$$

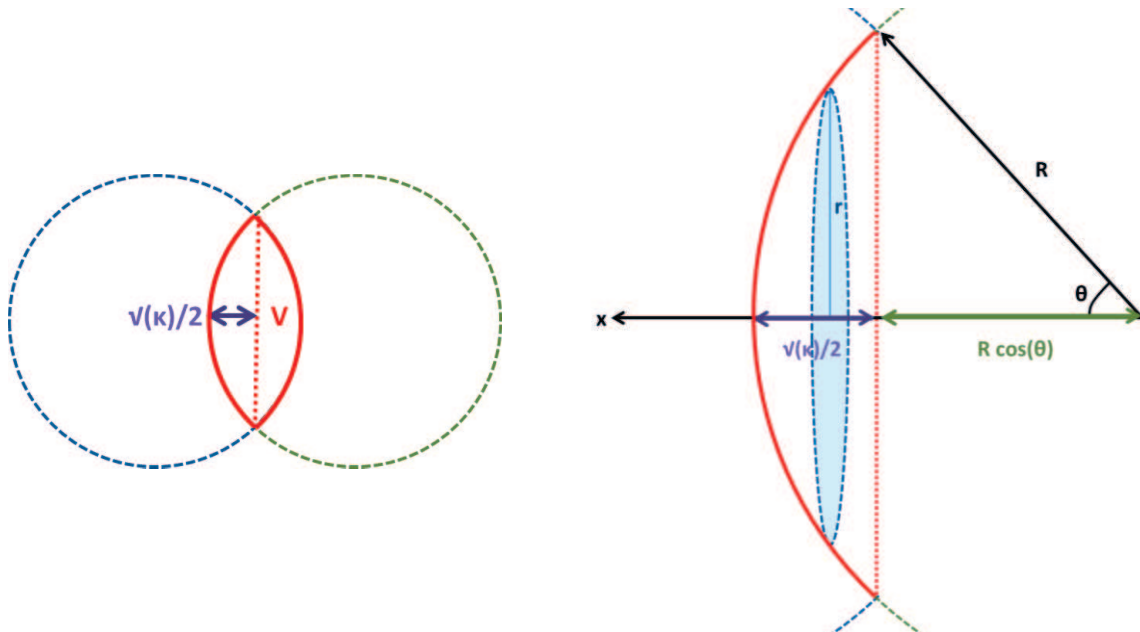
$$\text{Avec } \alpha = (4\pi)^{1/3} 3^{2/3}$$

Annexe C : Interpénétration des agrégats et prise en compte dans la cinétique d'agrégation

Jusqu'ici, on considérait que la probabilité de collage de 2 agrégats qui se rencontrent était entièrement déterminée par le potentiel d'interaction entre particules primaires, sans tenir compte de critères géométriques (plus précis que la prise en compte de l'enveloppe globale de l'agrégat). Cependant, il est logique de penser que lorsque deux édifices se rencontrent, ils ont d'autant plus de facilité à se coller que leur nombre de points de contacts potentiels est élevé. Autrement dit, plus la densité de particules primaires au point de rencontre des agrégats est élevée, plus le collage est probable.

Remarque : la dynamique de collision entre particules et agrégats se gère au travers de la fréquence de collision (binaire), qui est proportionnelle au produit des concentrations. Ceci suppose que toutes les collisions sont possibles. A l'échelle (plus petite) de l'interpénétration, il y a collision entre les particules primaires de chaque agrégat. Compte-tenu du caractère très mobile des particules primaires en surface (fraction volumique locale petite), il n'y a pas ou peu de frustration quant à la possibilité de collision de ces particules primaires. La fréquence de collision relative à l'interpénétration, qui ici est un élément constitutif de l'efficacité de collision, se traite donc de la même façon. C'est un problème multi-échelle, dont les deux échelles sont découplées.

Désormais, on suppose que les agrégats sont susceptibles de s'interpénétrer. La grandeur caractéristique de cette pénétration est prise comme égale à la racine carrée de la perméabilité des agrégats, $\sqrt{\kappa}$. Il faut donc calculer dans le volume commun, représenté en rouge, le nombre de paires de particules primaires susceptibles d'être formées. Dans le cas d'agrégats de même rayon R , ce volume est symétrique : on peut donc effectuer le calcul uniquement sur sa moitié, V .



Le volume de cette portion de sphère est obtenu par intégration.

$$V = \int_{R \cos \theta}^R \pi r^2 dx = \int_{R \cos \theta}^R \pi (R^2 - x^2) dx = \pi \left[R^2 x - \frac{x^3}{3} \right]_{R \cos \theta}^R = \pi \frac{R^3}{3} (\cos \theta - 1)^2 (\cos \theta + 2)$$

Sachant que, par définition, $\frac{\kappa^{1/2}}{2} = R(1 - \cos \theta)$, il est possible de réexprimer V en fonction de κ .

$$V = \frac{\pi}{3} \frac{\kappa}{4} \left(3R - \frac{\kappa^{1/2}}{2} \right) \approx \pi \frac{\kappa}{4} R$$

Une simulation matlab montre que $R/\sqrt{\kappa}$, qui est une fonction du nombre de particules et de la dimension fractale, est toujours supérieur à 3. On prendra donc pour hypothèse que la fraction volumique en particule des agrégats dans leur zone d'interpénétration est égale à leur fraction volumique en particule en surface, $\phi(R)$. Le nombre de particules dans la zone d'interpénétration s'obtient en divisant le produit $2V\phi(R)$, qui représente le volume de particules primaires dans cette zone (pour chaque agrégat), par le volume d'une particule primaire de rayon r_{pp} , V_1 . Le nombre de paires de l'intersection, N_{paire} , est alors « simplement » le carré de cette grandeur.

$$N_{\text{paire}} = \left(\frac{2V\phi(R)}{V_1} \right)^2 \quad V_1 = \frac{4}{3} \pi r_{pp}^3$$

Les agrégats considérés dans notre modèle étant fractals, il est possible d'utiliser la relation de Happel [Kusters, 1991], liant la perméabilité d'un agrégat à sa fraction volumique en particule. $\hat{C}$ est un coefficient d'écrantage, dont la valeur est proche de 1.

$$\kappa = \frac{3 - \frac{9}{2} \phi^{1/3} + \frac{9}{2} \phi^{5/3} - 3\phi^2}{9\phi(3 + 2\phi^{5/3})\hat{C}} * 2r_{pp}^2 \approx \frac{2r_{pp}^2}{9\phi}$$

Par substitution dans l'équation précédente, on parvient au résultat suivant.

$$N_{\text{paire}} = \left(\frac{1}{12} \frac{R}{r_{pp}} \right)^2$$

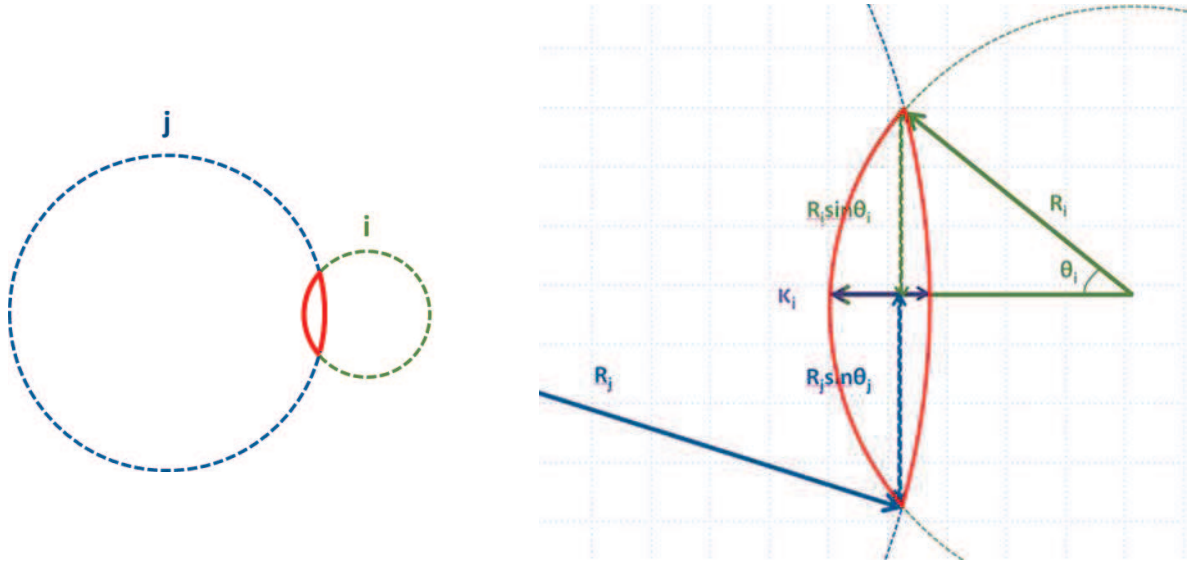
L'agrégat possédant une dimension fractale D_f , on dispose d'une relation liant son nombre de particules primaires total i au rapport R/r_{pp} .

$$i = k \left(\frac{R}{r_{pp}} \right)^{D_f}$$

$$N_{paire} = \frac{1}{144} \left(\frac{i}{k} \right)^{2/D_f}$$

Agrégats dissemblables

Cette expression n'est toutefois valable que pour des agrégats identiques. Les agrégats constituant notre système présentant une dimension fractale unique mais des nombres de particules variés, il est par conséquent nécessaire d'établir une relation plus générale. Considérons deux agrégats de rayons R_i et R_j ($R_i < R_j$) comprenant respectivement i et j particules primaires.



L'agrégat de plus petite taille est le plus limitant vis-à-vis de l'interpénétration (il est le moins pénétrable). C'est donc sa grandeur caractéristique $\sqrt{\kappa_i}$ qui va fixer la profondeur maximale de la pénétration.

$$\kappa_i^{1/2} = R_i(1 - \cos \theta_i) + R_j(1 - \cos \theta_j)$$

Le calcul du volume commun aux deux agrégats passe désormais par le calcul de celui des deux portions de sphère, pour lesquels l'égalité ci-dessous reste valable.

$$V_i = \pi \frac{R_i^3}{3} (\cos \theta_i - 1)^2 (\cos \theta_i + 2)$$

Après manipulations trigonométriques, on parvient à exprimer les fonctions cosinus selon les grandeurs connues du système.

$$(\cos \theta_i - 1) = -\frac{\kappa_i^{1/2}}{R_i} \frac{R_j}{R_i} \frac{1}{1 + \left(\frac{R_j}{R_i}\right)} \quad (\cos \theta_j - 1) = -\frac{\kappa_i^{1/2}/R_i}{\left(1 + \frac{R_j}{R_i}\right)\left(\frac{R_j}{R_i}\right)}$$

On posera désormais les grandeurs adimensionnées u et v telles que

$$u = \frac{\kappa_i^{1/2}}{R_i} \quad v = \frac{R_j}{R_i}$$

Le volume commun est alors :

$$V = V_i + V_j = \frac{\pi}{3} u^2 R_i^3 \left[\frac{3v}{1+v} - u \frac{1+v^3}{(1+v)^3} \right] \approx \pi u^2 R_i^3 \frac{v}{1+v} = \pi \kappa_i R_i \frac{R_j}{R_i + R_j}$$

Le nombre de paires de l'intersection est par conséquent

$$N_{\text{paire}} = \left(\frac{V \phi_i(R_i)}{V_1} \right) * \left(\frac{V \phi_j(R_j)}{V_1} \right) = \left(\frac{1}{6} \frac{R_i}{r_{pp}} \frac{R_j}{R_i + R_j} \right)^2 * \frac{\phi_j(R_j)}{\phi_i(R_i)}$$

Sachant que $\phi_i(R_i) = k \frac{D_f}{3} \left(\frac{R_i}{r_{pp}} \right)^{D_f-3}$

$$\boxed{N_{\text{paire}} = \frac{1}{36} \left(\frac{R_j}{R_i + R_j} \right)^2 * \left(\frac{R_j}{a} \right)^{D_f-3} * \left(\frac{R_i}{a} \right)^{5-D_f}}$$

On vérifie bien que pour $R_i = R_j$, on retombe sur l'expression développée pour des agrégats identiques.

NNT : 2014 EMSE 0770

Jules VALENTE

DETERMINATION OF NANOSCALE PROCESSES RESPONSIBLE FOR AGGREGATION OF SILICA PRIMARY PARTICLES

Speciality : Process Engineering

Keywords : precipitation, fractal silica, aggregation, gelation, turbidimetry, population balance

Abstract :

Tires manufactured with precipitated silica instead of carbon black present a significantly lower rolling resistance and are therefore more environmentally friendly. Existence of nanometric aggregates inside the precipitated silica is responsible for its efficiency as a reinforcing filler. This level of structure deeply affects the quality of the interactions between silica and the rubber of the tire tread. Gaining control over the morphology of the aggregates could thus be a way to produce silica even more suited to this application.

The aim of the present study is to develop a theoretical model able to predict the formation of silica aggregates during the precipitation process. Critical influence of the synthesis parameters on the aggregation kinetics were evidenced by DLS and online turbidimetry measurements. Morphological parameters of the expanding aggregates could be extracted from the experimental turbidity spectra thanks to a fractal scattering optical model. The observed trend suggested a densification of the aggregates over time. Nitrogen and mercury porosimetry analyses were carried out on the dried powders obtained at the end of the precipitation. Differences between the characterized samples could be related to the variations in their aggregation kinetics. Finally, a population balance model was developed. A specific feature of our model is that it is able to take into account both growth and aggregation of silica particles as well as to simulate their optical properties.

NNT : 2014 EMSE 0770

Jules VALENTE

DETERMINATION DES PROCESSUS A L'ECHELLE NANOMETRIQUE RESPONSABLES DE L'AGREGATION DES PARTICULES PRIMAIRES DE SILICE

Spécialité: Génie des Procédés

Mots clefs : précipitation, silice fractale, agrégation, gélification, turbidimétrie, bilan de population

Résumé :

L'incorporation de silice, obtenue par un procédé de précipitation en milieu aqueux, à la bande de roulement des pneumatiques a permis d'en réduire significativement la résistance au roulement et par conséquent, l'impact environnemental. L'efficacité de la silice précipitée en tant que charge de renfort est liée à la présence d'agrégats nanométriques au sein de ce matériau et à son interaction avec l'élastomère du pneumatique. La maîtrise de la morphologie des agrégats est donc un levier pour le développement de silices plus performantes.

Dans ce contexte, la présente étude porte sur le développement d'un modèle prédictif de la formation de l'agrégat de silice au cours de la précipitation. Un suivi par turbidimétrie en ligne et par DLS a permis d'illustrer l'influence critique des paramètres de synthèse sur la cinétique d'agrégation. Un modèle optique basé sur les propriétés diffusantes des objets fractals a été développé pour extraire des informations morphologiques sur l'agrégat au cours de sa construction à partir des spectres de turbidité expérimentaux. Les résultats semblent indiquer une densification de la structure au fur et à mesure que se déroule l'agrégation. Les analyses de porosimétrie azote et mercure menées sur les produits finaux, obtenus après séchage, ont quant à elles mis en évidence des différences texturales qui ont pu être mises en lien avec la cinétique d'agrégation. L'ensemble de ces informations a été repris dans un bilan de population permettant de traiter à la fois la croissance et l'agrégation des particules de silice ainsi que de simuler les propriétés optiques de la suspension.