



# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**

l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

**Discipline ou spécialité :**

Génie des Procédés et de l'Environnement

---

**Présentée et soutenue par :**

Marie DIETEMANN

Le 13/12/2012

**Titre :**

Étude de la précipitation du silicate de magnésium  
amorphe assistée par ultrasons : synthèse,  
caractérisation et modélisation.

---

**École doctorale :**

Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :**

Centre RAPSODEE, CNRS - UMR 5302, École des Mines d'Albi

**Directrices de thèse :**

Mme Fabienne ESPITALIER, École des Mines d'Albi

Mme Rachel CALVET, École des Mines d'Albi

**Rapporteurs :**

M. Jean-Pierre JOLIVET, Université Paris 6

M. Hervé MUHR, ENSIC, INPL de Nancy

---

**Membres du jury**

M. Fabien BAILLON, École des Mines d'Albi (*Examinateur*)

Mme Jannick DUCHET-RUMEAU, INSA de Lyon (*Examinatrice*)

M. Alain GAUNAND, Mines ParisTech (*Examinateur*)

M. Mike GREENHILL-HOOPER, Imerys Talc (*Examinateur*)



*à ma famille,  
à Renaud*

# Remerciements

---

Ces travaux ont été réalisés au sein du centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement, sur le site de l'École des Mines d'Albi. Je souhaiterais tout d'abord remercier le directeur du centre, Alain de Ryck, puis Ange Nzihou, de m'avoir permis de réaliser cette thèse au sein de son laboratoire.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury, Hervé Muhr, Jean-Pierre Jolivet, Alain Gaunand, Jannick Duchet-Rumeau ainsi que Mike Greenhill-Hooper, qui m'ont fait l'honneur de participer à ma soutenance de thèse et qui ont été à l'origine de discussions très intéressantes et constructives.

Je souhaiterais remercier les partenaires du projet Nanotalc, les personnes des sociétés Imerys Talc, Mapaero et Multibase, et des laboratoires GET et Ingénierie des Matériaux Polymères de l'Insa Lyon pour nos collaborations très enrichissantes. Je remercie plus particulièrement Mike Greenhill-Hooper de la société Imerys Talc d'avoir proposé au centre Rapsodee de prendre part au projet Nanotalc et de m'avoir fait confiance.

Mes plus vifs remerciements vont à mes directrices de thèse, Fabienne Espitalier et Rachel Calvet, ainsi qu'à mon encadrant Fabien Baillon, qui m'ont beaucoup apporté pendant ces trois ans. Je vous remercie pour votre aide, votre disponibilité, votre gentillesse, votre patience et pour tout ce que vous m'avez appris.

Un grand merci à l'ensemble du personnel du centre RAPSODEE qui m'a fait passé trois ans de thèse dans des conditions parfaites et dans une très bonne ambiance de travail. Je ne garderai que des bons souvenirs de vous tous.

Je souhaite remercier plus particulièrement les techniciens et ingénieurs qui m'ont aidée à réussir ma thèse. Je remercie notamment Philippe, Sylvie, Séverine, Laurent, Céline, Véro et Christine. Je remercie également mon stagiaire Hassan qui est venu travailler quelques mois avec Rachel et Sylvie en CGI. Je remercie également Anne-Marie, Chrystel, Valérie et Elisabeth qui nous sont d'une aide précieuse au quotidien.

Je souhaiterais remercier l'ensemble des doctorants, post-doctorants et stagiaires du groupe Poudres pour tous les très bons moments passés au laboratoire mais également à l'extérieur. Tout d'abord, merci aux plus anciennes Claire, Audrey et Suenia. Merci pour votre amitié, votre gentillesse et votre soutien. Je remercie aussi mes deux amies et collègues de bureau, Jacqueline et Nayane, pour leur bonne humeur et l'ambiance agréable de notre bureau. Je remercie toutes les filles Anaïs, Graciela, Tassadit, Ingrid, Zoé, Nibal, Sarah, Analice, Claire, et les quelques garçons, William, Wellington, Akira, Fredj. Je ne sais pas s'il faut

dire qu'ils ont de la chance... ou du mérite de travailler parmi tant de filles ! Je remercie enfin les petits nouveaux Paulo et Andrea pour leur gentillesse et leur aide. Je souhaite à tous les doctorants bon courage pour leur thèse. Je pense que vous êtes ici dans de très bonnes conditions matérielles et humaines, pour faire de très bonnes thèses.

Je remercie également les doctorants ou anciens doctorants du groupe Énergétique, de l'ICA et du centre GI : Christophe, Moussa, Haroun, Michelle, Sébastien, Raffaele, Ludovic, Paul, Jérémie, ...

Je voudrais enfin remercier mes parents, mon frère Fabien, ma famille, la famille Gantois ainsi que tous mes amis, pour votre écoute, votre soutien et vos encouragements qui m'ont permis d'arriver là où en je suis aujourd'hui. Enfin, je terminerai en remerciant Renaud qui me comprend, me soutient et m'encourage chaque jour et qui est toujours là pour moi.

# Table des matières

---

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Préambule</b>	<b>3</b>
Contexte de l'étude . . . . .	4
Projet Nanotalc . . . . .	4
Partenaires du projet . . . . .	4
Problématiques industrielles . . . . .	4
Problématiques scientifiques . . . . .	5
Objectifs du projet . . . . .	6
Organisation du projet . . . . .	6
Objectifs de la thèse . . . . .	7
Organisation du manuscrit . . . . .	8
<b>1 Chapitre 1 : Étude bibliographique du talc et de son procédé de synthèse</b>	<b>11</b>
1.1 Talc naturel et silicate de magnésium synthétique . . . . .	13
1.1.1 Origine du talc naturel . . . . .	13
1.1.2 Structure du talc naturel . . . . .	14
1.1.3 Propriétés du talc naturel . . . . .	15
1.1.4 Utilisations industrielles du talc naturel . . . . .	16
1.1.5 Avantages apportés par un silicate de magnésium nanométrique . . . . .	20
1.1.6 Synthèse et propriétés du silicate de magnésium amorphe . . . . .	20
1.2 Notions générales de précipitation . . . . .	22
1.2.1 Solubilité . . . . .	22
1.2.2 Barrière énergétique . . . . .	24

---

1.2.3	Polymorphisme . . . . .	25
1.2.4	Nucléation . . . . .	25
1.2.5	Croissance . . . . .	29
1.2.6	Agglomération . . . . .	30
1.2.7	Bilan de population . . . . .	31
1.3	Hydrodynamique d'une suspension en réacteur agité . . . . .	33
1.3.1	Nombre de Reynolds d'agitation . . . . .	33
1.3.2	Nombre de Reynolds d'écoulement . . . . .	34
1.3.3	Échelles caractéristiques . . . . .	34
1.4	Macro et micro-mélange dans un cristalliseur . . . . .	35
1.5	Précipitation assistée par ultrasons . . . . .	36
1.5.1	Généralités . . . . .	36
1.5.2	Effets possibles des ultrasons sur la précipitation . . . . .	37
1.6	Conclusions . . . . .	38
<b>2</b>	<b>Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation</b>	<b>41</b>
2.1	Procédé de précipitation du silicate de magnésium . . . . .	42
2.1.1	Précipitation en cuve agitée de 1 litre . . . . .	42
2.1.2	Traitement de la suspension de 1 litre . . . . .	49
2.1.3	Techniques de séchage testées . . . . .	50
2.1.4	Précipitation en réacteur de 25 litres . . . . .	51
2.1.5	Traitement de la suspension de 25 litres . . . . .	52
2.2	Techniques analytiques utilisées pour caractériser le produit synthétisé . . . . .	53
2.2.1	Analyses de la suspension . . . . .	53
2.2.2	Analyses du solide synthétisé . . . . .	55
2.3	Tests de dispersion et de sédimentation du solide dans un solvant . . . . .	57
2.3.1	Test de dispersion dans l'eau . . . . .	57
2.3.2	Test de sédimentation dans un solvant . . . . .	57
<b>3</b>	<b>Chapitre 3 : Étude expérimentale du procédé de précipitation du silicate de magnésium</b>	<b>59</b>
3.1	Étude expérimentale du procédé en cuve agitée de 1 litre . . . . .	60
3.1.1	Résultats préliminaires . . . . .	63

---

3.1.2	Effets du mode d'addition des réactifs . . . . .	69
3.1.3	Étude de la pureté du solide . . . . .	71
3.1.4	Étude des effets des paramètres du procédé sur la distribution de taille des particules . . . . .	80
3.1.5	Étude de la structure du solide et de sa dispersion dans un solvant	87
3.2	Étude expérimentale du procédé en réacteur de 25 litres . . . . .	107
3.2.1	Résultats préliminaires . . . . .	108
3.2.2	Étude des effets des paramètres du procédé sur la distribution de taille des particules . . . . .	112
3.3	Comparaison des deux procédés . . . . .	115
3.4	Traitement du solide et amélioration de sa dispersion dans un solvant . . .	119
3.4.1	Dispersion du solide non traité . . . . .	119
3.4.2	Dispersion du solide traité par ajout d'additif . . . . .	120
3.5	Diminution de l'agglomération secondaire du solide . . . . .	124
3.5.1	Essai de traitement acide de la suspension de silicate de magnésium	124
3.5.2	Effet du traitement acide sur la pureté du solide . . . . .	125
3.5.3	Effet du traitement acide sur la distribution granulométrique du solide . . . . .	125
3.5.4	Effet du traitement acide sur la friabilité du solide . . . . .	126
3.6	Conclusions . . . . .	127
<b>4</b>	<b>Chapitre 4 : Analyse de surface du silicate de magnésium par CGI</b>	<b>129</b>
4.1	Intérêt de la CGI dans le domaine des charges pour polymères . . . . .	130
4.2	Théorie de la CGI . . . . .	134
4.2.1	Principe de la technique . . . . .	134
4.2.2	Grandeurs expérimentales . . . . .	134
4.2.3	Définition de l'énergie de surface . . . . .	135
4.2.4	Grandeurs calculées en CGI . . . . .	137
4.3	Matériels utilisés et paramètres d'analyse . . . . .	141
4.3.1	Appareillage . . . . .	141
4.3.2	Conditions d'analyse . . . . .	141
4.4	Caractérisation du silicate de magnésium . . . . .	142
4.4.1	Mise au point des conditions d'analyse . . . . .	142

---

4.4.2	CGI et talc naturel . . . . .	143
4.4.3	Analyse des silicates de magnésium synthétiques . . . . .	144
4.5	Essais de dispersion des silicates de magnésium dans des matrices polymères	154
4.5.1	Solides étudiés . . . . .	154
4.5.2	Préparation des polymères . . . . .	155
4.5.3	Essais mécaniques . . . . .	155
4.6	Conclusions . . . . .	160
<b>5</b>	<b>Chapitre 5 : Modélisation des équilibres chimiques et identification des vitesses de cristallisation</b>	<b>163</b>
5.1	Résolution des calculs d'équilibres chimiques mis en jeu lors de la réaction de précipitation . . . . .	164
5.1.1	Présentation du logiciel de calculs de spéciation PHREEQC . . . . .	164
5.1.2	Présentation de la stratégie de calcul adoptée . . . . .	164
5.1.3	Équilibres mis en jeu lors de la réaction de précipitation . . . . .	165
5.1.4	Détermination du taux d'hydratation du silicate de magnésium . . . . .	166
5.1.5	Calcul des coefficients d'activité . . . . .	169
5.1.6	Équation d'électroneutralité . . . . .	171
5.1.7	Écriture de la force ionique . . . . .	171
5.1.8	Écriture des bilans massiques et expressions des molalités . . . . .	171
5.1.9	Écriture du bilan sur l'hydrogène . . . . .	173
5.1.10	Écriture du bilan sur l'oxygène . . . . .	173
5.1.11	Écriture du pH de la suspension . . . . .	173
5.1.12	Résultats des calculs de spéciation obtenus avec le logiciel PHREEQC	173
5.2	Détermination des vitesses de nucléation, de croissance et d'agglomération	183
5.2.1	Définition des systèmes . . . . .	183
5.2.2	Bilan de population dans le système 1 . . . . .	184
5.2.3	Bilan de population dans le système 2 . . . . .	195
5.2.4	Bilan de population dans le système 3 . . . . .	210
5.3	Conclusions . . . . .	210
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>213</b>

<b>Annexes</b>	<b>217</b>
<b>A Mesure de la masse volumique par pycnométrie à hélium</b>	<b>219</b>
<b>B Mesure des propriétés de surface par adsorption d'azote</b>	<b>221</b>
<b>C Essai de friabilité du solide</b>	<b>237</b>
<b>D Essais de répétabilité de la mesure de la composante dispersive de l'énergie de surface obtenue par CGI</b>	<b>241</b>
<b>Liste des symboles</b>	<b>243</b>
<b>Table des figures</b>	<b>249</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>257</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>259</b>



# Introduction

---

Les propriétés physico-chimiques et la structure lamellaire du talc naturel intéressent différents secteurs industriels. On le retrouve ainsi dans des applications variées telles que le papier, les cosmétiques, les céramiques, les engrais, etc. Le talc est, notamment, couramment employé dans les industries du caoutchouc, des plastiques et des peintures, en tant que charge minérale des matrices polymères. Son incorporation dans ces matrices va permettre de contrôler et d'améliorer leurs propriétés, telles que le renforcement mécanique et l'effet barrière.

Depuis une vingtaine d'années, une génération de polymères nano-composites s'est développée. L'utilisation de ces matériaux a apporté plusieurs avantages, notamment un recyclage facilité et une réduction de la masse. Cependant, les charges utilisées sont généralement hydrophiles. Un traitement de surface, mettant en jeu des additifs organiques, est donc nécessaire afin de permettre leur dispersion dans le polymère.

L'utilisation de charges naturellement hydrophobes, comme le talc naturel, permettrait d'éviter l'étape de traitement de surface. Idéalement, les charges des matrices polymères pourraient donc être des particules de talc nanométriques, naturellement hydrophobes et présentant un haut aspect de forme. Actuellement, le procédé de broyage est un verrou technologique à la diminution de la taille des particules. En effet, l'obtention de particules de taille inférieure au micromètre demeure difficile par broyage. De plus, cette opération s'avère coûteuse énergétiquement et économiquement. L'objectif de ce projet est donc de développer un procédé de synthèse de particules de silicate de magnésium, de taille nanométrique. Le solide synthétisé constituera une alternative au talc naturel. Ce solide devra être constitué de particules de taille nanométrique, se désagglomérer et se disperser facilement dans une matrice polymère et présenter une affinité pour cette matrice.

La synthèse du silicate de magnésium est réalisée par une opération de précipitation. Dans ce type de cristallisation, la sursaturation est obtenue par réaction chimique. Il a été démontré que, lors d'une précipitation, le mode de mélange des réactifs présente un effet sur la sursaturation dans le volume du réacteur et sur la distribution de taille des particules. Des travaux antérieurs ont montré que réaliser le mélange des réactifs par l'intermédiaire d'un prémélangeur permettait d'améliorer le mélange (GATUMEL, 1997). Ainsi, cette voie sera explorée dans cette étude dans le but de mieux contrôler les effets de mélange et, par conséquent, les propriétés du solide synthétisé.

Pour améliorer la mise en contact des réactifs, une autre solution est de recourir à l'utilisation des ultrasons de puissance pendant la précipitation. En effet, l'utilisation des ultrasons

---

améliore le transfert de matière par le biais d'une intense agitation microscopique. De plus, il a été montré que l'application des ultrasons permet de réduire la taille des particules en intervenant sur les phénomènes de nucléations primaire et secondaire (LYCZKO, 2000), (GATUMEL, 1997). On se propose donc d'étudier la précipitation du silicate de magnésium sous ultrasons, couplée à l'utilisation d'un prémélangeur.

Le phénomène d'agglomération est très fréquent en précipitation, du fait des hautes sursaturations que l'on rencontre dans ce type de cristallisation. Pour assurer, par la suite, une bonne dispersion du solide dans la matrice polymère, il est nécessaire que celui-ci soit peu aggloméré ou, du moins, que sa désagglomération dans la matrice soit relativement aisée. On s'intéressera donc particulièrement à l'agglomération pendant l'opération de précipitation mais également pendant la suite du procédé, à savoir le lavage et le séchage du solide. Dans le cas où une forte agglomération du solide est inévitable quels que soient les paramètres du procédé, des traitements du solide par ajout d'additifs ou de solutions acides seront proposés.

Différents paramètres opératoires peuvent avoir un effet sur la sursaturation, sur les étapes de nucléation, de croissance et d'agglomération et, par conséquent, sur les propriétés du produit. Une étude de l'effet de certains paramètres est ici envisagée. On s'intéressera plus particulièrement aux effets des molalités initiales des réactifs, aux débits d'injection, à la température de synthèse et à la puissance ultrasonore sur la distribution granulométrique du solide, sa structure (morphologie, agglomération et porosité), sa pureté et sa dispersion dans différents milieux.

Une propriété importante du silicate de magnésium synthétisé est son affinité pour la matrice polymère. De cette affinité dépend la qualité de la dispersion du solide dans le polymère. Une technique de caractérisation, la chromatographie gazeuse inverse, permet de prédire les interactions charge-matrice polymère et donc l'affinité du solide pour la matrice, par l'intermédiaire du calcul de la composante dispersive de l'énergie de surface du solide. Dans le cadre de cette étude, on se propose de réaliser cette analyse de surface des solides synthétisés afin de prédire lesquels constitueront des charges intéressantes pour la matrice polymère considérée, relativement à leur dispersion dans cette matrice.

Afin de mieux comprendre l'effet des paramètres opératoires sur la distribution granulométrique du solide synthétisé, il est intéressant de connaître les cinétiques des différents phénomènes, tels que la nucléation, la croissance et l'agglomération. Ainsi, si l'effet de chaque paramètre sur chaque cinétique est connu, on peut comprendre comment agit ce paramètre sur la distribution granulométrique. Par la suite, il devient possible de calculer les distributions granulométriques au cours du temps par la résolution du bilan de population. Les vitesses des phénomènes de nucléation et de croissance et le noyau d'agglomération seront ici déterminés en fonction des paramètres opératoires. L'effet de ces derniers sur la distribution de taille des particules pourra ainsi être expliqué.

# Préambule

---

## Sommaire

---

<b>Contexte de l'étude</b> . . . . .	<b>4</b>
Projet Nanotalc . . . . .	4
Partenaires du projet . . . . .	4
<b>Problématiques industrielles</b> . . . . .	<b>4</b>
<b>Problématiques scientifiques</b> . . . . .	<b>5</b>
<b>Objectifs du projet</b> . . . . .	<b>6</b>
<b>Organisation du projet</b> . . . . .	<b>6</b>
<b>Objectifs de la thèse</b> . . . . .	<b>7</b>
<b>Organisation du manuscrit</b> . . . . .	<b>8</b>

---

---

## Contexte de l'étude

Cette étude a été réalisée au sein du centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement (RAPSODEE), UMR CNRS 5302. Elle s'inscrit dans le cadre du projet Nanotalc, financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et porté par le groupe industriel Imerys Talc (anciennement Rio Tinto Minerals).

### Projet Nanotalc

Le projet Nanotalc a été retenu par l'ANR suite à un appel à projets lancé en 2009 dans le cadre du programme Matériaux et Procédés pour des Produits Performants. L'objectif de cet appel à projets est de financer des projets de recherche partenariaux entre organismes de recherche et entreprises. Le projet Nanotalc est ainsi financé pendant quatre ans, de 2010 à 2014, par l'ANR. Le groupe industriel Imerys Talc est à l'origine de ce projet et en est le coordonnateur.

Ce projet porte sur le développement et les applications industrielles d'un nanotalc synthétique destiné à améliorer les propriétés des matières plastiques, des élastomères et des peintures aéronautiques dans lesquels il peut être incorporé.

### Partenaires du projet

Trois partenaires académiques et trois partenaires industriels prennent part au projet Nanotalc :

- Le centre RAPSODEE, dont les travaux de recherche portent sur le génie des procédés orienté produits et qui concernent la compréhension et la maîtrise des processus mis en oeuvre dans les procédés industriels de transformation et de traitement de matériaux sous forme de solides divisés ;
- Le laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET), qui travaille en recherche fondamentale et appliquée dans les domaines des géosciences et des sciences de l'environnement ;
- Le laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP CNRS UMR 5223) de l'INSA Lyon, qui se consacre au développement des matériaux polymères en travaillant dans les domaines de la chimie, du génie des procédés et de la caractérisation des propriétés de ces matériaux ;
- L'entreprise Imerys Talc, qui est le leader mondial dans la production de talc naturel ;
- L'entreprise Mapaero, qui est spécialisée dans le développement de peintures pour le secteur aéronautique ;
- L'entreprise Multibase, qui est spécialisée dans la formulation des matériaux.

### Problématiques industrielles

Le talc naturel est couramment utilisé par de nombreuses industries (notamment les industries du caoutchouc, des plastiques et des peintures) comme charge minérale des

matrices polymères. Il permet de contrôler et d'améliorer les propriétés du polymère, principalement le renforcement mécanique et l'effet barrière.

Le talc naturel, cristallin, se présente sous la forme de particules lamellaires, il est hydrophobe et il agit comme un agent de nucléation favorisant la cristallisation et le développement des propriétés mécaniques des polymères. Ainsi, incorporé dans des matériaux, le talc présente une bonne dispersion dans la matrice et permet un renforcement mécanique de qualité et des effets de barrière.

Depuis une vingtaine d'années, une nouvelle génération de polymères nano-composites est apparue. Parmi les avantages apportés par ces matériaux, on peut citer un recyclage plus facile et une diminution de leur masse. Cependant, ce marché ne s'est pas tellement développé principalement à cause des charges qui sont hydrophiles et qui nécessitent un traitement de surface mettant en jeu des additifs organiques afin de permettre la dispersion de la charge dans le polymère.

Idéalement, les charges de polymère pourraient donc être des nano-particules de talc, présentant un haut aspect de forme et étant naturellement hydrophobes. Or, la taille des particules de talc obtenues par broyage ne peut pas être inférieure au micromètre. Le but de ce projet est donc de développer un procédé de synthèse de particules de talc de taille nanométrique, à partir de produits chimiques disponibles et intéressants économiquement. Ce procédé, qui doit être facilement transposable à l'échelle industrielle, serait une alternative au procédé de broyage du talc naturel.

Ce procédé a déjà fait ses preuves en laboratoire et a fait l'objet de trois brevets (MARTIN et al., 2006b), (MARTIN et al., 2006c), (MARTIN et al., 2006a) déposés au cours d'une thèse précédente réalisée entre 2004 et 2007 (LÈBRE, 2007). Il se divise en deux étapes :

- Une réaction de précipitation, réalisée à pression atmosphérique, qui produit du silicate de magnésium amorphe en solution aqueuse ;
- Une étape sous hautes pression et température permettant de transformer le produit amorphe en produit cristallin.

Cependant, le produit ainsi obtenu se trouvait dans un état fortement aggloméré. Par conséquent, les résultats de son incorporation dans des polymères n'ont pas été satisfaisants.

Afin d'atteindre les résultats souhaités en termes de diminution de l'agglomération du solide et d'amélioration de sa dispersion dans une matrice polymère, mais également en terme d'amélioration des propriétés du polymère chargé, les études suivantes ont été entreprises dans le cadre du projet Nanotalc :

- optimisation de la réaction de précipitation,
- optimisation de la synthèse hydrothermale,
- évaluation des méthodes d'incorporation du produit dans les polymères,
- évaluation des propriétés des polymères résultants et comparaison avec des polymères et peintures constitués de différentes charges.

## **Problématiques scientifiques**

À travers l'étude expérimentale du procédé de précipitation du silicate de magnésium, il faudra essayer de répondre à plusieurs problématiques scientifiques. Tout d'abord, il

---

serait intéressant de déterminer la structure du solide et de savoir quels paramètres du procédé sont à l'origine de cette structure. En effet, la dispersion du solide est liée à sa structure, notamment par l'intermédiaire de l'état d'agglomération du solide. Le contrôle de la structure du solide permettrait de contrôler, en partie, la dispersion du solide dans la matrice polymère. De même, la connaissance des liens qui existeraient entre les paramètres du procédé, la structure poreuse du solide et le taux de sel résiduel permettrait de contrôler la quantité de sel piégée dans le solide qui présente, par la suite, un effet néfaste sur les propriétés du polymère chargé avec le solide.

De plus, la connaissance des équilibres chimiques liquides-solides qui interviennent au cours du procédé et la détermination de la constante d'équilibre du silicate de magnésium permettraient d'avoir accès, par le calcul, au rapport de sursaturation de cette espèce. Cette grandeur, associée à la détermination des cinétiques de nucléation, de croissance et d'agglomération, permettrait de comprendre le processus de précipitation du silicate de magnésium et d'expliquer l'effet des paramètres du procédé sur les propriétés du solide, notamment sa granulométrie.

## Objectifs du projet

Le projet Nanotalc présente deux objectifs principaux :

- développer un silicate de magnésium synthétique, cristallin, à haut aspect de forme, de taille nanométrique, améliorant de façon significative le renforcement du polymère et les effets de barrière obtenus actuellement dans les plastiques ;
- développer un silicate de magnésium amorphe, de taille nanométrique, qui pourrait concurrencer les silices précipitées pour le renforcement des élastomères. Ce matériau ne passera pas par l'étape de traitement hydrothermal et sera testé dans les plastiques et les peintures.

Plus précisément, la réussite du projet repose sur la compréhension des phénomènes et la résolution des problèmes suivants :

- déterminer l'influence de chaque variable de la réaction de précipitation et du traitement hydrothermal sur les propriétés des matériaux amorphe et cristallin, et avec quel jeu de paramètres les propriétés spécifiques à une application peuvent être obtenues ;
- résoudre le problème d'agglomération et de faible dispersion des particules ;
- manipuler des poudres fines et ultrafines qui nécessitent une attention particulière en respectant les mesures de précaution.

## Organisation du projet

Afin d'atteindre les objectifs visés, le projet est divisé en cinq tâches, réparties entre les six partenaires, selon leurs domaines de compétences (Fig. 1 page ci-contre). Ainsi, le centre RAPSODEE travaille sur la préparation du matériau amorphe obtenu par précipitation. Le laboratoire GET travaille sur la préparation du matériau cristallin obtenu par synthèse hydrothermale. Les essais de traitement de la surface du matériau et de son incorporation dans les polymères sont réalisés par les laboratoires de l'INSA Lyon et d'Imerys Talc. Les

tests dans les diverses applications industrielles sont effectuées par les trois partenaires industriels : Imerys Talc, Mapaero et Multibase.

Dans le cadre de cette étude, seule la tâche 1 est traitée, c'est-à-dire le procédé de précipitation, la caractérisation du produit amorphe qui en résulte, ainsi que les étapes de lavage et de séchage du produit, nécessaires suite à l'étape de précipitation.

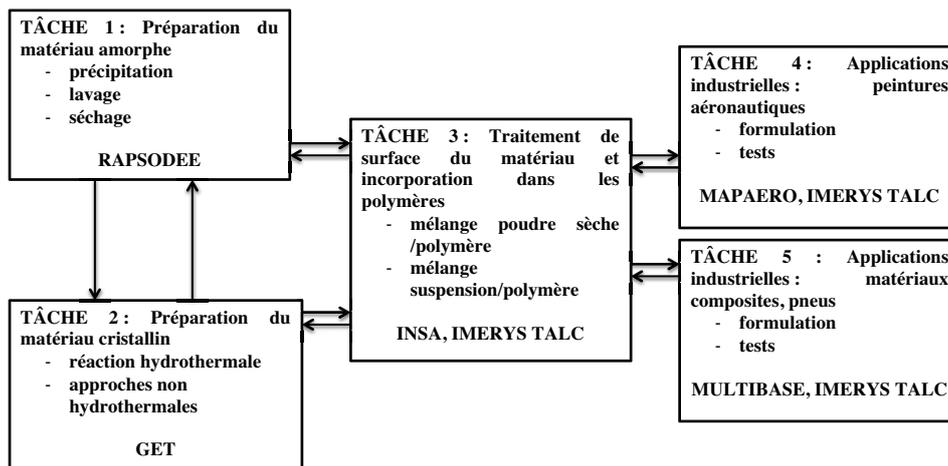


Fig. 1 : Répartition des tâches du projet entre les différents partenaires.

## Objectifs de la thèse

L'objectif principal de cette étude est d'obtenir un silicate de magnésium amorphe dont les particules sont de tailles nanométriques et se dispersent facilement et de façon homogène dans une matrice polymère. L'incorporation de ce matériau dans la matrice polymère doit permettre d'améliorer ses propriétés, notamment en termes de renforcement et d'effet barrière, en comparaison avec l'utilisation de charges "classiques" telles que le talc naturel.

Pour atteindre cet objectif, l'étude de l'effet des différents paramètres du procédé sur les propriétés du solide synthétisé doit être réalisée. Cette étude doit permettre de déterminer dans quelles conditions opératoires le "meilleur" solide, en termes de tailles de particules et de comportement en dispersion, est obtenu. Pour cela, les différents solides synthétisés devront être caractérisés par différentes techniques afin de connaître leurs propriétés chimiques et physiques. Une attention particulière sera portée à la surface et à la structure poreuse des solides afin d'essayer de corrélérer leurs propriétés au comportement du solide en dispersion dans une matrice polymère. La mise en oeuvre de l'analyse de la surface du solide par Chromatographie Gazeuse Inverse (CGI), associée aux analyses d'adsorption d'azote, et corrélée à des essais de dispersion des solides dans des matrices polymères, permettra cette étude.

---

Un objectif de la thèse sera de réduire l'agglomération du solide. Pour cela, le traitement du solide par ajout d'additif pourra être envisagé. Une étude devra être réalisée afin de tester différents additifs et de choisir le plus performant.

Un autre objectif est de parvenir à laver le solide, en sortie de réaction de précipitation, en vue d'éliminer le sel formé lors de la synthèse qui peut avoir un effet néfaste sur la dispersion du solide dans le polymère et sur les propriétés de ce dernier. Sur ce point, l'objectif sera également de comprendre l'origine du taux de sel résiduel du solide malgré l'étape de lavage.

L'un des objectifs finaux de ce projet est de tester le matériau synthétisé dans des applications. Pour réaliser ces tests, des quantités importantes (plusieurs centaines de grammes) de solide sont nécessaires. Pour cela, il a été prévu de réaliser le procédé de précipitation du silicate de magnésium à plus grande échelle. Une installation pilote, permettant la synthèse de plusieurs kilogrammes de solide, a ainsi été conçue. Cette thèse a donc pour objectifs d'étudier le procédé également à l'échelle pilote et de fournir aux autres partenaires du projet des quantités de solide suffisantes, afin qu'il soit testé dans des applications.

Cette étude a également pour objectif de déterminer le processus de précipitation du silicate de magnésium et de comprendre les mécanismes qui interviennent lors de sa précipitation, à savoir la nucléation, la croissance et l'agglomération. La connaissance des équilibres chimiques liquides-solides qui entrent en jeu au cours de la réaction de précipitation et les calculs de spéciation donneront accès à la constante d'équilibre puis au rapport de sursaturation du silicate de magnésium au cours du procédé. La détermination des cinétiques des trois phénomènes (nucléation, croissance et agglomération) permettra de comprendre l'effet des paramètres du procédé sur la granulométrie du solide formé. La connaissance de ces cinétiques permettra, par la suite, de prédire la distribution granulométrique du solide synthétisé.

## Organisation du manuscrit

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres :

**Chapitre 1** Le talc naturel, que l'on cherche à obtenir par voie de synthèse dans cette étude, sera tout d'abord présenté. Ses propriétés, qui justifient son utilisation dans de nombreuses applications et dans différents secteurs industriels, seront exposées. Un état de l'art sur la synthèse du silicate de magnésium amorphe et sur ses propriétés sera ensuite réalisé. Ce chapitre présentera également les notions de cristallisation/précipitation indispensables à cette étude. Des points particuliers du génie des procédés, à savoir l'hydrodynamique en réacteur agité, les phénomènes de macro et micro-mélange et les micro-mélangeurs, seront ensuite abordés. Enfin, un type particulier de cristallisation, la cristallisation assistée par ultrasons, étant traité dans cette étude, l'intérêt de l'utilisation des ultrasons et leurs effets potentiels sur la précipitation seront exposés dans la dernière partie de ce chapitre.

**Chapitre 2** Dans ce chapitre, le procédé sera présenté aux deux échelles, laboratoire (1 litre) et pilote (25 litres), et les protocoles opératoires seront détaillés. Les techniques de caractérisation, utilisées dans cette étude pour déterminer les propriétés de la suspension et du solide synthétisés, seront également présentées. Des tests de dispersion et de sédimentation du solide ont été mis au point et seront exposés dans ce chapitre.

**Chapitre 3** Ce chapitre concerne les résultats de l'étude expérimentale de l'opération de précipitation du silicate de magnésium amorphe réalisée aux deux échelles. L'étude de l'effet des paramètres du procédé sur les propriétés de la suspension et du solide synthétisés y sera présentée. Les propriétés du solide, sa structure et ses variantes dues aux paramètres du procédé, seront exposées. Enfin, l'étude du traitement du solide par ajout d'additif sera présentée.

**Chapitre 4** Ce chapitre traite l'analyse de surface des solides par CGI. Le principe, l'aspect théorique et l'intérêt de cette technique de caractérisation dans cette étude seront tout d'abord présentés. Les résultats de cette analyse seront corrélés aux résultats obtenus par adsorption d'azote et lors des tests de dispersion des solides dans l'eau. Les résultats des essais de dispersion de certains solides dans des matrices polymères, réalisés par le laboratoire de l'INSA Lyon, seront exposés et permettront de conclure sur l'intérêt de l'analyse par CGI en tant qu'outil prédictif des interactions charge-polymère d'une part, et de l'ajout d'additif en tant que traitement désagglomérant d'autre part.

**Chapitre 5** Pour terminer, ce dernier chapitre tentera d'apporter des réponses concernant le procédé de précipitation du silicate de magnésium, à travers les phénomènes de nucléation, de croissance et d'agglomération qui interviennent. Les équilibres chimiques liquides-solides qui entrent en jeu au cours du procédé seront tout d'abord présentés. Les calculs de spéciation, permettant la détermination de la constante d'équilibre puis du rapport de sursaturation du silicate de magnésium, seront ensuite détaillés. Les cinétiques de nucléation, de croissance et d'agglomération seront calculées pour certains essais. Des hypothèses, concernant le processus de précipitation du solide à travers les étapes de nucléation, de croissance et d'agglomération, seront proposées pour expliquer l'effet des paramètres opératoires sur la granulométrie du produit synthétisé.



# Chapitre 1 : Étude bibliographique du talc et de son procédé de synthèse

---

## Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Talc naturel et silicate de magnésium synthétique . . . . .</b>	<b>13</b>
1.1.1	Origine du talc naturel . . . . .	13
1.1.2	Structure du talc naturel . . . . .	14
1.1.3	Propriétés du talc naturel . . . . .	15
1.1.4	Utilisations industrielles du talc naturel . . . . .	16
1.1.5	Avantages apportés par un silicate de magnésium nanométrique	20
1.1.6	Synthèse et propriétés du silicate de magnésium amorphe . . .	20
<b>1.2</b>	<b>Notions générales de précipitation . . . . .</b>	<b>22</b>
1.2.1	Solubilité . . . . .	22
1.2.2	Barrière énergétique . . . . .	24
1.2.3	Polymorphisme . . . . .	25
1.2.4	Nucléation . . . . .	25
1.2.5	Croissance . . . . .	29
1.2.6	Agglomération . . . . .	30
1.2.7	Bilan de population . . . . .	31
<b>1.3</b>	<b>Hydrodynamique d'une suspension en réacteur agité . . . . .</b>	<b>33</b>
1.3.1	Nombre de Reynolds d'agitation . . . . .	33
1.3.2	Nombre de Reynolds d'écoulement . . . . .	34
1.3.3	Échelles caractéristiques . . . . .	34

---

<b>1.4</b>	<b>Macro et micro-mélange dans un cristalliseur . . . . .</b>	<b>35</b>
<b>1.5</b>	<b>Précipitation assistée par ultrasons . . . . .</b>	<b>36</b>
1.5.1	Généralités . . . . .	36
1.5.2	Effets possibles des ultrasons sur la précipitation . . . . .	37
<b>1.6</b>	<b>Conclusions . . . . .</b>	<b>38</b>

---

Dans ce premier chapitre, les bases théoriques de l'étude de la précipitation du silicate de magnésium vont être posées. Les résultats issus de la littérature qui seront présentés portent sur des aspects généraux de la cristallisation. Les résultats plus appliqués à cette étude seront abordés dans les chapitres suivants. Le silicate de magnésium est le matériau cible de cette étude, autrement dit il s'agit du solide que l'on cherche à synthétiser à partir du procédé de précipitation, et qui constituera un produit de substitution du talc naturel. Par conséquent, afin de mieux connaître le talc naturel, sa structure et ses propriétés seront tout d'abord présentées dans la première section de ce chapitre. Cette présentation sera liée aux diverses applications industrielles pour lesquelles le talc est utilisé, ce qui permettra de comprendre pourquoi il présente un si grand intérêt pour l'industrie, tous secteurs confondus, et pour le projet Nanotalc. Par la suite, un état de l'art sera réalisé concernant la synthèse et les propriétés du silicate de magnésium amorphe, que l'on cherche à obtenir par précipitation. La deuxième section de ce chapitre sera consacrée aux opérations de cristallisation et, plus particulièrement, à la précipitation. Ainsi, les notions fondamentales de la cristallisation, les phénomènes intervenant au cours de ce procédé (nucléation, croissance et agglomération) et les principes de la modélisation d'un cristalliseur (bilan de population) seront rappelés. Les sections suivantes porteront sur des points particuliers du génie des procédés qui seront abordés dans le cadre de cette étude, à savoir l'hydrodynamique en réacteur agité, les phénomènes de mélange et les micro-mélangeurs. Pour terminer ce chapitre, la dernière section portera sur un type particulier de cristallisation, la cristallisation assistée par ultrasons, qu'il est proposé d'étudier dans le cas de la précipitation du silicate de magnésium. Après une présentation des ultrasons, leurs effets potentiels sur la réaction de précipitation seront exposés.

## 1.1 Talc naturel et silicate de magnésium synthétique

L'objectif du projet Nanotalc est d'obtenir un silicate de magnésium synthétique par une réaction de précipitation, suivie ou non, selon les applications visées, d'une étape de synthèse hydrothermale. Le matériau obtenu doit permettre de remplacer le talc naturel dans certaines applications industrielles. Ce matériau doit donc présenter des propriétés plus intéressantes que le talc naturel.

### 1.1.1 Origine du talc naturel

Le talc est un silicate de magnésium dont la formule chimique est  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (GRUNER, 1934) et qui présente une structure de type phyllosilicate.

Le talc ayant été naturellement synthétisé lors des transformations hydrothermales qui se sont déroulées lors de la formation des montagnes, il existe différentes sortes de talc. En effet, la diversité des talcs vient de la nature de la roche qui leur a donné naissance (ROBERT, FRAGNIER et EUROPE, 1996). Le talc est donc souvent associé à d'autres roches.

---

### 1.1.2 Structure du talc naturel

Le talc appartient à la famille des phyllosilicates. Il s'agit de silicates en feuillets formés de réseaux tétraédriques de formule,  $T_2O_5$  avec  $T=Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou, plus rarement,  $Be^{2+}$  et  $Be^{3+}$  (BAILEY et al., 1969-1970). Trois des quatre sommets de chaque tétraèdre, les oxygènes "basaux", sont liés aux autres tétraèdres situés dans un même plan, le plan basal (001) de symétrie hexagonale (Fig. 1.1 page suivante). Le quatrième sommet des tétraèdres, l'oxygène "apical", qui reste libre, pointe dans la direction perpendiculaire au plan (001). Ils constituent ainsi une partie du réseau octaédrique. Le centre du réseau hexagonal est occupé par un groupement  $OH^-$ ,  $F^-$  ou  $Cl^-$ . Au centre du réseau octaédrique, se trouvent des cations, généralement  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ .

D'après BAILEY (1988), on peut distinguer deux groupes de phyllosilicates, selon le nombre et la nature de ces cations :

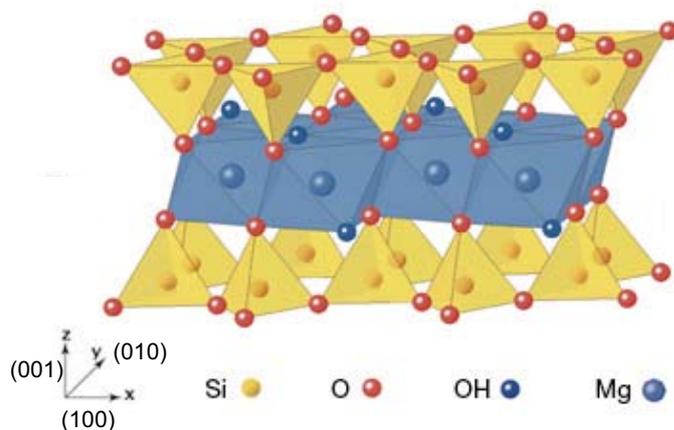
- Si les cations possèdent deux charges positives et occupent trois emplacements octaédriques sur trois, on parle de phyllosilicates trioctaédriques. Le talc et l'antigorite font partie de ce groupe.
- Si les cations possèdent trois charges positives et occupent deux emplacements octaédriques sur trois, on parle de phyllosilicates dioctaédriques. La pyrophyllite et le kaolin appartiennent à ce groupe.

Les feuillets élémentaires sont également classés selon trois types, qui dépendent de l'agencement des plans octaédriques et tétraédriques. On distingue ainsi les feuillets élémentaires notés 1 : 1 ou TO, 2 : 1 ou TOT et 2 : 2 (ou 2 : 1 : 1) ou TOTO. Le premier et le second chiffre représentent, respectivement, le nombre de couches tétraédriques et octaédriques dans un feuillet élémentaire, tandis que les lettres T et O symbolisent, respectivement, les couches tétraédriques et octaédriques, l'ordre de ces lettres caractérisant l'ordre d'empilement des différentes couches dans un même feuillet.

Le talc est un phyllosilicate trioctaédrique de type 2 : 1. Une couche octaédrique  $MgO_4(OH)_2$  est insérée entre deux couches tétraédriques  $SiO_2$  inversées. Un feuillet élémentaire est formé de deux couches de tétraèdres siliciques situées de part et d'autre d'une couche d'octaèdres de brucite ( $Mg(OH)_2$ ) qui renferme le magnésium. L'empilement de ces feuillets confère au talc son aspect lamellaire. L'équidistance d'empilement est de 9,26 Å (MARTIN, 1999). La structure cristalline du talc est illustrée sur la figure 1.1 page ci-contre et les coupes d'un feuillet sont représentées sur la figure 1.2 page 16.

Les tétraèdres présentent une rotation de 3 à 4° dans le plan (001), ce qui rapproche légèrement les atomes d'oxygène tétraédriques des atomes de magnésium octaédriques.

Les figures 1.1 page ci-contre et 1.2 page 16 montrent que deux atomes de silicium se partagent trois atomes d'oxygène de chaque tétraèdre, tandis que le quatrième atome d'oxygène n'appartient qu'à un seul atome de silicium. Le rapport silicium/oxygène est donc de 2/5 par couche de type silice. La charge de cet empilement est neutralisée par le nombre adéquat de cations  $Mg^{2+}$ . Les feuillets élémentaires sont donc électriquement neutres. Les interactions de van der Waals, qui existent entre les atomes d'oxygène qui constituent la surface du feuillet, permettent de relier les feuillets élémentaires entre eux. Cette succession de feuillets électriquement neutres dans un plan vertical confère au talc son onctuosité et sa douceur. Un matériau est qualifié d'onctueux lorsque sa consistance, à la fois légère et douce, donne au toucher l'impression d'un corps gras.



**Fig. 1.1 :** Vue dans l'espace d'un feuillet élémentaire de talc (IMERYSTALC, 2012).

Le système de cristallisation du talc est généralement admis comme monoclinique ou triclinique (MARTIN, 1999).

### 1.1.3 Propriétés du talc naturel

#### 1.1.3.1 Lamellarité du talc

Tous les talcs sont des solides lamellaires. Cependant, la cristallinité diffère d'un talc à l'autre suivant son origine. Un paramètre, la lamellarité, va permettre de distinguer trois catégories de talc. La lamellarité tient compte de la taille des feuillets par rapport à la taille des particules et de la régularité d'empilement de ces feuillets. On distingue ainsi :

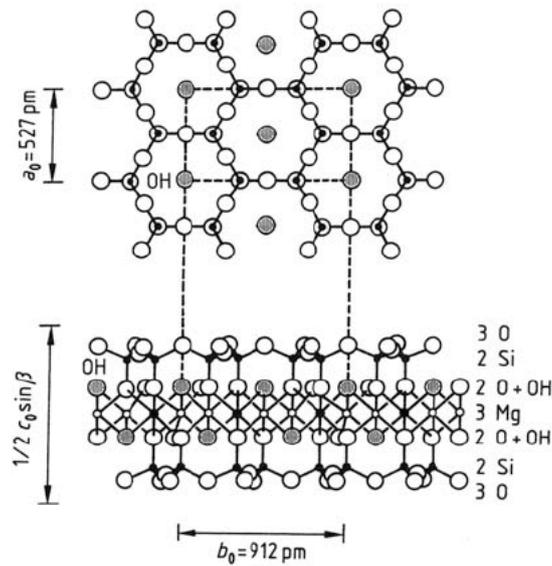
- les talcs très lamellaires (Fig. 1.3 page 17), qui sont parfaitement cristallisés et qui sont formés d'un empilement régulier et très ordonné de grandes lamelles ;
- les talcs lamellaires, qui présentent un empilement moins régulier et une taille moyenne de feuillet plus petite ;
- les talcs microcristallins (Fig. 1.4 page 18), qui sont formés d'un empilement désordonné de petits feuillets dont la taille est très inférieure à la taille de la particule.

Ce dernier type de talc se présente sous la forme de particules rondes qui sont des agglomérats de cristaux élémentaires.

La lamellarité du talc lui confère douceur et onctuosité. En effet, les forces de van der Waals relient les feuillets entre eux, ce qui leur permet de glisser les uns sur les autres et donne au talc un aspect lubrifiant.

#### 1.1.3.2 Propriétés chimiques du talc

Les surfaces basales du talc sont formées de liaisons siloxane Si-O-Si et présentent un faible caractère basique selon Lewis. Ces liaisons siloxane sont nombreuses et très peu réactives. Les surfaces latérales sont constituées de fonctions de types silanol Si-OH et



**Fig. 1.2 :** Schéma structural du talc (schéma du haut : projection du réseau hexagonal sur le plan (001) ; schéma du bas : projection des trois couches sur le plan (110)) (TUFAR, 2000).

Mg-OH et présentent une acidité au sens de Brønsted. Ces fonctions sont plus réactives que les fonctions siloxane. L'atome de magnésium, qui présente une vacance électronique, est également considéré comme un acide au sens de Lewis.

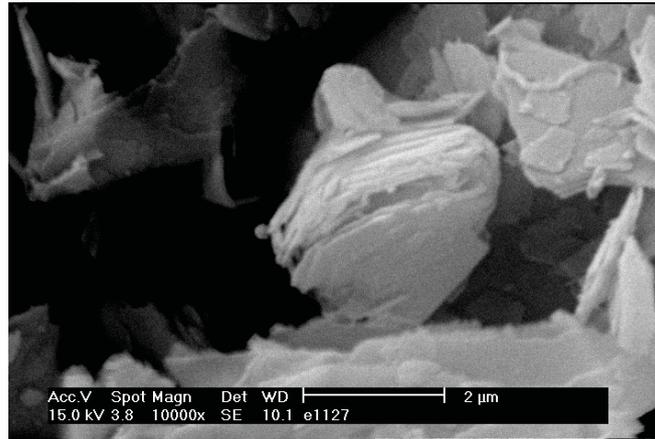
Le talc est macroscopiquement hydrophobe, il flotte sur l'eau. Cependant, l'origine de cette hydrophobicité est controversée et a fait l'objet de nombreuses études et discussions qui ne seront pas exposées ici.

### 1.1.3.3 Propriétés physiques du talc

Sa couleur est blanc-jaunâtre. Sa masse volumique est comprise entre  $2\,700$  et  $2\,800 \text{ kg.m}^{-3}$  et sa dureté est de 1,0 à 1,5 sur l'échelle de dureté de Mohs (TUFAR, 2000). D'un point de vue électrique, le talc est un isolant. Le talc est également un isolant thermique. Il est réfractaire. À  $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$ , le talc se calcine et se modifie chimiquement pour donner un mélange de silice ( $\text{SiO}_2$ ) et d'enstatite ( $\text{MgSiO}_3$ ).

### 1.1.4 Utilisations industrielles du talc naturel

Grâce à ses propriétés, le talc est utilisé dans de nombreux domaines d'applications (MARTIN, 1999). La ou les propriétés du talc auxquelles on s'intéresse dépendent de l'utilisation visée. La figure 1.5 page 19 représente, en pourcentage, les différents secteurs industriels qui se partagent la commercialisation du talc.



**Fig. 1.3** : Photographie d'un talc très lamellaire.

#### 1.1.4.1 Applications dans l'industrie papetière

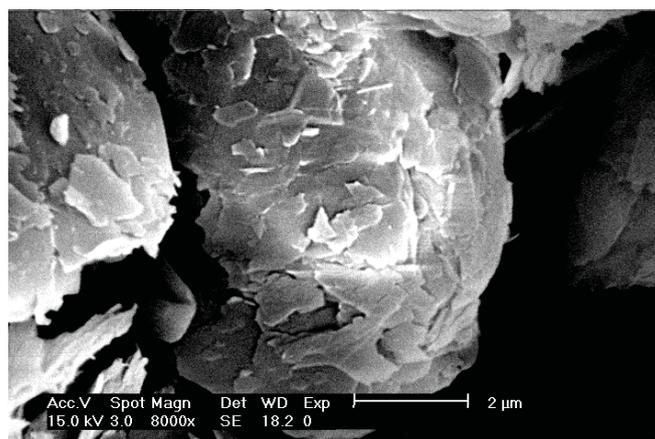
Le talc est très utilisé dans l'industrie papetière pour sa lamellarité, son affinité pour la cellulose et sa lipophilie. Il donne également au papier sa couleur blanchâtre. Le talc est ajouté dans la composition du papier jusqu'à une proportion de 20 % en masse. Il améliore ainsi la qualité d'impression et abaisse le prix de revient de la feuille de papier. Enfin, le talc est utilisé en tant qu'agent anti-poix. L'agglomération des résines naturelles de bois, qui est responsable de l'obturation des canalisations et de défauts dans le papier, peut ainsi être évitée.

#### 1.1.4.2 Applications dans l'industrie plastique

Le talc est couramment utilisé en tant que charge de la matrice polymère, en particulier du polypropylène. Sa structure lamellaire va lui permettre d'améliorer les propriétés mécaniques du polymère (KRYSZTAFKIEWICZ, 1988), notamment sa rigidité et sa résistance (ROTHON, 1999). L'utilisation du talc est intéressante car il améliore la rigidité des emballages tout en diminuant leur masse. L'incorporation du talc dans la matrice lui confère également une stabilité thermique, nécessaire, par exemple, lors de l'usinage de différentes pièces soumises à des températures élevées au cours de leur fabrication, comme les pare-chocs et les tableaux de bord des voitures, ou les emballages alimentaires thermoformables. Utilisé à forte teneur, le talc améliore également les propriétés du PVC. Lors de la cristallisation des polymères, le talc agit comme agent nucléant hétérogène, mais son mode d'action demeure peu connu (BALAMURUGAN et MAITI, 2010).

#### 1.1.4.3 Applications dans les peintures

Le talc est incorporé dans les peintures à un taux compris entre 1 et 5 % en masse. Il est utilisé pour son inertie chimique, sa lamellarité et sa lipophilie qui vont lui permettre de



**Fig. 1.4** : Photographie d'un talc microcristallin.

modifier les propriétés d'écoulement de la peinture et de faciliter son application. Les talcs microcristallins améliorent de plus la résistance aux intempéries et à la corrosion de la peinture (PENNE, 1998). Le talc participe à la dispersion des pigments et permet ainsi de renforcer le pouvoir couvrant des peintures.

#### **1.1.4.4 Applications dans l'agroalimentaire : alimentation humaine et animale**

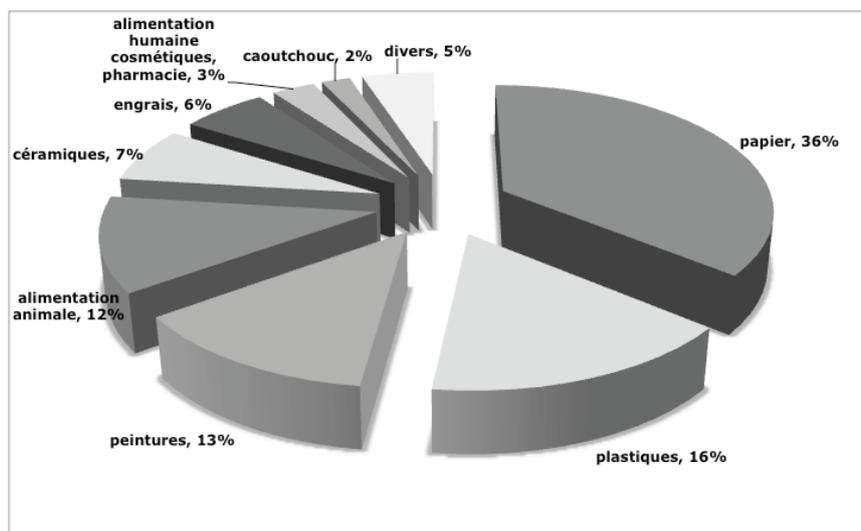
Lubrifiant, lipophile et onctueux, le talc est employé en tant qu'anti-collant dans l'alimentation humaine (confiserie, riz,...) et animale (tourteaux de soja,...).

#### **1.1.4.5 Applications dans les céramiques**

Dans ces applications, le talc est utilisé pour apporter une forte dilatation thermique au matériau dans lequel il est incorporé. En revanche, il est détruit au cours de la cuisson du matériau et se transforme en proto-enstatite (polymorphe de l'enstatite formé à haute température et basse pression). Ainsi, dans les faïences, il permet une forte dilatation thermique évitant la rupture de l'émail. Incorporé dans des argiles à haute température, il forme la cordiérite ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$ ), qui compose des réfractaires qui résistent aux brusques variations de température. Ces matériaux seront utilisés comme supports de cuisson, résistances électriques ou dans des pots catalytiques et possèdent, grâce au talc, de meilleures propriétés isolantes.

#### **1.1.4.6 Applications dans les engrais**

Le talc est utilisé pour son hydrophobicité, son onctuosité, sa forme lamellaire et son inertie chimique pour permettre l'enrobage des engrais après la pulvérisation d'essence et d'amine. Grâce à cet enrobage, la prise en masse est évitée et la manutention et l'épendange



**Fig. 1.5 :** Répartition de la commercialisation du talc par secteur industriel (LÈBRE, 2007).

sont facilités. En diluant les ammonitrates, le talc abaisse aussi la concentration d'azote, ce qui écarte les dangers d'explosion.

#### 1.1.4.7 Applications dans les cosmétiques et produits pharmaceutiques

La douceur et l'inertie chimique du talc sont exploitées dans les poudres pour bébés. Il est également utilisé dans un grand nombre de produits cosmétiques (rouge à lèvres, vernis à ongles, fards à paupières et fonds de teint) pour son pouvoir couvrant, sa douceur et son aspect lubrifiant. Le talc retient également bien les odeurs, c'est pourquoi il est utilisé pour augmenter la fragrance d'un produit. Dans l'industrie pharmaceutique, il est employé comme excipient car, étant chimiquement inerte, il n'altère pas les principes actifs et ne perturbe pas les fonctions biologiques. Il permet également de limiter l'usure des moules de fabrication lors du pressage des comprimés.

En raison de ses nombreuses propriétés, le talc intéresse différentes industries, pour des applications variées. Les applications industrielles visées par le projet Nanotalc sont plus restreintes. Ainsi, avec la synthèse du silicate de magnésium, on s'intéressera plus particulièrement aux applications dans les plastiques, les caoutchoucs et les peintures. Le matériau va devoir être performant pour concurrencer les charges actuellement utilisées industriellement. La suite de cette section va tout d'abord porter sur les avantages que pourrait apporter le silicate de magnésium synthétique, puis un état de l'art sera réalisé concernant la synthèse et les propriétés de ce solide.

---

### 1.1.5 Avantages apportés par un silicate de magnésium nanométrique

En comparaison avec des charges classiques, l'incorporation d'un silicate de magnésium synthétique nanométrique dans une matrice polymère devrait permettre, grâce à la taille de ses particules et à son bon comportement en dispersion, d'obtenir une meilleure performance du polymère chargé, avec une amélioration de ses propriétés. De plus, l'utilisation de cette nano-charge devrait faire diminuer la teneur en charge (5-10 % au lieu de 20-30 %). Cette diminution du taux de charge permettrait une réduction de la masse du matériau et donc de la masse de matériau à recycler qui suivra son utilisation. Cette diminution du taux de charge fera également diminuer les coûts de production des matériaux chargés.

### 1.1.6 Synthèse et propriétés du silicate de magnésium amorphe

La synthèse du silicate de magnésium a fait l'objet d'une thèse, réalisée par LÈBRE (2007), dans le cadre d'un projet commun aux sociétés Rio Tinto Minerals (aujourd'hui Imerys Talc) et Mécaprotec, au Laboratoire des Mécanismes et des Transferts en Géologie (à présent le laboratoire GET) et au Cirimat-Institut Carnot de Toulouse. Les travaux menés au cours de cette thèse ont majoritairement été consacrés à la deuxième étape du procédé, la synthèse hydrothermale, qui constitue la deuxième tâche du projet Nanotalc. L'étude paramétrique du procédé de précipitation du silicate de magnésium amorphe n'a pas été effectuée.

La précipitation du silicate de magnésium et ses propriétés ont été étudiées par Ciesielczyk et coll. Au cours de leurs travaux, ils se sont davantage intéressés aux applications du silicate de magnésium comme adsorbant de composés organiques (CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI, 2007[b]) que comme charge des polymères. Néanmoins, ils ont réalisé l'étude de l'effet de quelques paramètres du procédé et du traitement du solide sur certaines de ses propriétés. Ils ont ainsi observé la cristallinité, la distribution granulométrique, la morphologie, les propriétés d'adsorption d'azote, la structure poreuse et la capacité du solide à absorber différents solvants (eau, dibutyl phtalate, huile de paraffine), en fonction des paramètres opératoires et du traitement éventuel du solide. L'hydrophobicité du solide est déterminée à partir de la capacité du solide à absorber de l'eau. Expérimentalement, de l'eau est ajoutée goutte à goutte dans une masse connue de poudre. La capacité du solide à absorber de l'eau est obtenue lorsqu'une goutte d'eau supplémentaire ajoutée au solide conduit à la liquéfaction de la pâte formée. De même, du dibutyl phthalate ou de l'huile de paraffine est ajoutée goutte à goutte dans une masse connue de solide. La capacité du solide à absorber le solvant est obtenue lorsqu'une goutte supplémentaire de solvant ajoutée au solide altère brusquement la consistance de la pâte qui adhérerait à un support en verre (JESIONOWSKI et KRYSZTAFKIEWICZ, 2002).

L'étude du mode d'addition des réactifs a montré que l'addition simultanée des deux réactifs, dans une cuve préalablement remplie d'eau, permet d'obtenir un solide plus hydrophobe que celui synthétisé avec l'addition d'un réactif dans l'autre (CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI, 2004). Cette hydrophobicité est d'autant plus importante si la solution de silicium est ajoutée dans celle de magnésium (CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI, 2007).

D'après les travaux publiés en 2005, quelle que soit la température de la synthèse (étudiée de 20 à 80 °C), le solide synthétisé est amorphe (CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI, 2005). L'état amorphe du solide a également été montré quel que soit le mode d'addition des réactifs utilisé (CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI, 2007).

Les solides non traités et traités par additifs non ioniques (CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI, 2004) ou par des additifs à base de silane (CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI, 2005) sont méso-poreux. Le traitement du solide par des additifs non ioniques permet d'augmenter le volume d'azote adsorbé par la surface, ce qui montre une augmentation de l'activité de la surface du solide en présence d'additifs (CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI, 2004). Le traitement du solide par un silane n'a, quant à lui, aucun effet sur le volume d'azote adsorbé par la surface, quels que soient le type et la concentration de l'additif utilisé (CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI, 2007[b]). La porosité du solide (volume poreux et diamètre des pores) n'est affectée ni par un traitement par un additif non ionique ni par un traitement par un silane (CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI, 2007[a]).

La capacité du solide à absorber des solvants organiques (dibutyl phthalate et huile de paraffine) augmente lorsqu'il est traité par un additif non ionique ou par un silane (CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI, 2004), (CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI, 2007). Cette augmentation de la capacité d'absorption du solide montre que sa lipophilité augmente. L'augmentation de cette lipophilité permet d'améliorer la dispersion du solide dans une matrice polymère.

Cependant, le traitement du solide par un silane provoquerait son agglomération durant la synthèse (CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI, 2005), quelle que soit la concentration en additif (CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI, 2007). L'effet du traitement du solide par un additif non ionique sur sa distribution granulométrique est moins marqué : ce n'est qu'à forte teneur (à partir de 5 % en masse) que l'additif provoque l'agglomération du solide. En-dessous de 5 %, l'effet du traitement sur la distribution de tailles des particules n'est pas significatif (CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI, 2007).

Au cours de ses travaux publiés en 2010, CIESIELCZYK et al. (2010) a montré l'intérêt apporté par l'incorporation, dans une matrice de SBR (styrene butadiene rubber Ker 1500), de silicates de magnésium, non traités et traités par ajout de silane, sur les propriétés mécaniques du polymère chargé. Le module de Young et l'allongement à la rupture du polymère sont ainsi augmentés avec l'incorporation du silicate de magnésium dans la matrice. Ces propriétés sont encore améliorées si le silicate de magnésium est traité par un silane.

Les résultats obtenus par Ciesielczyk et coll. constituent une première base de données pour l'étude paramétrique du procédé de précipitation du silicate de magnésium. Cette étude va être poursuivie dans le cadre de ce projet, en testant notamment l'effet d'autres paramètres, tels que les concentrations initiales des réactifs ou l'utilisation d'ultrasons pendant la synthèse, par exemple. Les résultats qui en ressortiront devront être comparés à ceux obtenus par Ciesielczyk et coll.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons davantage nous intéresser au procédé de cristalli-

---

sation, en rappelant tout d'abord les notions fondamentales.

## 1.2 Notions générales de précipitation

La précipitation est un processus de cristallisation qui est un phénomène au cours duquel un solide est généré à partir d'une ou de plusieurs phases liquides ou gazeuses. La cristallisation intervient uniquement dans des phases sursaturées, c'est-à-dire hors équilibre. La sursaturation de la solution, ou écart à l'équilibre, peut être obtenue de différentes façons :

- par évaporation de solvant ;
- par refroidissement de la solution ;
- par réchauffement de la solution, dans le cas où la courbe de solubilité est inversée, autrement dit lorsque la solubilité de la substance diminue lorsque la température augmente ;
- par relargage : l'addition d'un sel ou d'un anti-solvant, qui est miscible avec le solvant mais dans lequel la substance que l'on cherche à cristalliser ne se dissout pas, provoque la cristallisation de la substance en solution ;
- par variation du pH de la solution, dans le cas où la solubilité de la substance est sensible à ce paramètre ;
- par réaction chimique : deux solutions qui contiennent des espèces très solubles sont mélangées, ce qui conduit à l'apparition d'une espèce beaucoup moins soluble qui précipite ; ce type de cristallisation est appelé précipitation.

Une fois sursaturé, le système va essayer d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Pour cela, deux phénomènes entrent en jeu : la nucléation, qui est à l'origine de l'apparition de très petites entités, appelées nuclei, et la croissance de ces nuclei. Dans le cas de la précipitation, la sursaturation nécessaire à la cristallisation ne résulte pas d'une action sur les propriétés physiques de la solution, contrairement aux processus classiques de cristallisation. Lors de la précipitation, les sursaturations mises en jeu sont beaucoup plus élevées que pour les autres formes de cristallisation en solution. La nucléation, favorisée par la forte sursaturation, est très rapide ; le solide peut apparaître en quelques millisecondes, tandis qu'il peut mettre entre quelques minutes et quelques jours à apparaître avec les méthodes classiques de cristallisation. La nucléation générant une grande densité de particules, le phénomène d'agglomération intervient. En revanche, la croissance des nuclei est réduite.

Dans le cas de la précipitation du silicate de magnésium, les phénomènes qui interviennent sont la nucléation et l'agglomération des particules, et, de façon moins marquée, la croissance des particules. Ces trois étapes seront détaillées dans la suite du chapitre, après une présentation des notions fondamentales de cristallisation et des grandeurs qui interviennent dans notre étude.

### 1.2.1 Solubilité

Une solution est un mélange homogène de deux produits ou plus à l'état gazeux, liquide ou solide. La solution est composée du solvant, qui est le constituant en large excès en nombre de moles, et des solutés, qui sont les espèces dissoutes dans le solvant.

La solubilité ou saturation d'un soluté  $i$  dans un solvant, notée  $C_i^*$ , est la concentration maximale de soluté  $i$  dans le solvant qu'il est possible d'obtenir dans la solution par dissolution de  $i$  dans un certain volume du solvant considéré, à température et pression fixées. La solution correspondante est dite saturée ou à saturation. La solubilité est fonction de la température (MERSMANN, 1994). Le cas le plus fréquent est celui où la solubilité augmente avec la température. Cependant, il existe des systèmes où la concentration de saturation reste approximativement constante ou diminue lorsque la température augmente.

### 1.2.1.1 Coefficient d'activité

L'activité  $a_i$  d'un soluté  $i$  est liée à sa molalité par la relation suivante :

$$a_i = \gamma_i [i] \quad (1.2.1)$$

avec  $\gamma_i$ , le coefficient d'activité, et  $[i]$ , la molalité d'un soluté  $i$  en solution.

L'activité d'un solide pur est supposée égale à 1.

Différents modèles sont utilisés pour calculer les coefficients d'activité  $\gamma_i$ . Dans le cas de mélanges ioniques binaires, comme les sels entièrement dissociés, les coefficients d'activité peuvent être calculés à partir de la loi de Debye et Hückel (GARRELS et CHRIST, 1965) :

$$\log_{10}(\gamma_i) = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1 + Ba^0\sqrt{I}} \quad (1.2.2)$$

avec  $a^0$ , un paramètre spécifique de l'espèce ionique considérée (distance minimale d'approche de deux ions de charges opposées),  $A$  et  $B$ , des constantes dépendant de la température et données par  $A = 9,37 * 10^{-4} * T + 4,86 * 10^{-1}$  et  $B = 2 * 10^{-3} * T + 3,34$  (calculées d'après BARD, PARSONS et JORDAN (1985)),  $z_i$ , la charge de l'espèce ionique considérée, et  $I$ , la force ionique de la solution calculée à partir de la relation suivante :

$$I = 0,5 \sum_i^k z_i^2 [i] \quad (1.2.3)$$

avec  $k$ , le nombre d'espèces ioniques présentes dans la solution.

L'équation 1.2.2 est valable lorsque la force ionique de la solution est inférieure à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour des valeurs de force ionique supérieures à cette valeur et inférieures à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , l'équation étendue de Debye-Hückel est appliquée :

$$\log_{10}(\gamma_i) = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1 + Ba^0\sqrt{I}} + bI \quad (1.2.4)$$

avec  $b$ , un deuxième paramètre spécifique de l'espèce ionique considérée.

Lorsque certains paramètres sont inconnus, tels que les paramètres  $a^0$  et  $b$ , et que la valeur de la force ionique est inférieure à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , il est possible d'appliquer la relation de Davies (ROBINSON et STOCKES, 1959) :

$$\log_{10}(\gamma_i) = -Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad (1.2.5)$$

Enfin, dans le cas d'espèces non chargées et de solutions très diluées ( $I < 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ ), l'équation de Setchenow est applicable :

$$\log_{10}(\gamma_i) = 0,1I \quad (1.2.6)$$

### 1.2.1.2 Sursaturation

La sursaturation est la force motrice de la cristallisation. La différence de potentiel chimique du solide en solution et sous forme cristalline définit la sursaturation. Lorsque le potentiel chimique du soluté en solution est supérieur à celui du solide cristallisé, il y a cristallisation du solide. Le potentiel chimique  $\mu_{c,i}$  d'une espèce en solution est défini par l'équation suivante (MULLIN, 2001) :

$$\mu_{c,i} = \mu_c^0 + k_b T \ln(a_i) \quad (1.2.7)$$

avec  $\mu_c^0$ , le potentiel chimique standard, et  $k_b$ , la constante de Boltzmann.

La différence de potentiel chimique  $\Delta\mu_{c,i}$  est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta\mu_{c,i} = \mu_{c,i} - \mu_{c,i}^* = k_b T \ln\left(\frac{a_i}{a_i^*}\right) = k_b T \ln(S) \quad (1.2.8)$$

avec  $a_i^*$ , l'activité du soluté dans la solution saturée et  $S$ , le rapport de sursaturation.

Tant que le rapport de sursaturation  $S$  est inférieur à 1, le soluté reste dissous. Dès que le rapport de sursaturation  $S$  devient supérieur à 1, le soluté passe en phase solide. L'équilibre est atteint lorsque le rapport de sursaturation  $S$  vaut 1.

### 1.2.2 Barrière énergétique

Dans une solution sursaturée, les molécules de soluté diffusent dans la solution et peuvent éventuellement se rencontrer. Cette rencontre est favorisée par une concentration élevée en soluté. Des agrégats moléculaires sont formés à partir des molécules. Ils sont appelés germes cristallins. La formation de ces germes implique la formation d'un volume et d'une surface. Deux phénomènes antagonistes se produisent. D'une part, la sursaturation apporte au germe l'énergie de volume et, d'autre part, le germe oppose une certaine résistance car il tend à diminuer son énergie de surface. La résultante de ces deux phénomènes est l'énergie libre d'activation  $\Delta G$ . Du fait de cette compétition, le germe se trouve en équilibre instable. Ainsi, si l'énergie nécessaire pour augmenter son volume d'une molécule lui est fournie par la solution, le germe peut croître et donner naissance à un cristal. Cependant, si sa tendance à diminuer son énergie de surface prédomine et qu'il perd une molécule, il va se dissoudre. Cet état instable du germe est caractérisé par une taille critique  $r_{crit}$  qui est la taille minimale d'un nucleus stable ou germe cristallin. L'énergie libre de nucléation s'écrit :

$$\Delta G = -nk_b T \ln S + A\gamma^s \quad (1.2.9)$$

avec  $n$ , le nombre de molécules contenues dans le germe,  $A$ , l'aire du germe et  $\gamma^s$ , l'énergie interfaciale entre le cristal et la solution.

### 1.2.3 Polymorphisme

Les cristaux présentent un arrangement périodique tri-dimensionnel d'éléments (atomes, ions, molécules) dans un réseau spatial. Contrairement aux solides amorphes, les cristaux ont une structure très organisée qui résultent de forces de liaison variées.

Selon les conditions de croissance, on distingue :

- Les polymorphes qui sont des substances de même formule chimique mais qui présentent des structures cristallines différentes ;
- Les solvates qui sont des phases cristallisées et qui piègent des molécules de solvant à l'intérieur de leur réseau cristallin ;
- Les amorphes qui sont des phases de degré de cristallinité nul et dont les atomes et les molécules sont arrangés au hasard, sans aucune périodicité.

Lorsque l'on est en présence de deux phases susceptibles de se former, d'après la règle des phases d'Ostwald, la forme la plus soluble et donc la plus instable précipite en premier. En effet, les facteurs cinétiques à l'origine de la nucléation sont prépondérants par rapport aux facteurs thermodynamiques qui imposent l'équilibre final. Par conséquent, la précipitation d'un composé amorphe a généralement lieu lorsque la sursaturation est très élevée tandis que la forme stable du composé précipite à sursaturation plus faible (NORTIER, 2012).

Dans le cas des solvates, généralement, la phase qui présente la plus grande fréquence de nucléation est celle qui contient le plus grand nombre de molécules de solvant. En effet, si aucune énergie de désolvatation n'est mise en jeu, le complexe formé de l'ion naturellement solvate en solution peut entrer plus facilement dans le réseau cristallin. En revanche, si pour entrer dans le réseau, le complexe doit perdre des molécules de solvant, une énergie de désolvatation est nécessaire, ce qui entraîne un retard à l'intégration du complexe désolvaté dans le cristal.

### 1.2.4 Nucléation

La nucléation est le phénomène qui caractérise l'apparition du premier cristal. En effet, si la solution est sursaturée par rapport à une phase, celle-ci peut cristalliser. La nucléation aboutit à la création d'une nouvelle phase, dispersée dans le volume de la phase-mère et constituée de germes cristallins ou nuclei. On peut distinguer plusieurs types de nucléation : la nucléation primaire homogène, la nucléation primaire hétérogène et la nucléation secondaire.

La nucléation primaire provoque l'apparition de cristaux dans la solution. Ce phénomène peut se produire s'il existe en solution des germes formés spontanément à partir de la solution sursaturée, sans contact particulier avec les parois du cristalliseur ou d'autres particules solides. On parle, dans ce cas, de nucléation homogène. Dans le cas où les cristaux se forment sur un support (paroi du cristalliseur, poussière, impureté solide ou cristal d'une autre phase), on parle alors de nucléation primaire hétérogène.

La nucléation secondaire peut se dérouler dans une solution sursaturée qui contient déjà en suspension des cristaux de même nature que le soluté ou semences (MULLIN, 2001).

La nucléation est caractérisée par sa vitesse, appelée vitesse de nucléation et notée  $r_N$ . Cette vitesse de nucléation peut être exprimée en terme de fréquence de nucléation,  $J$ , qui

s'écrit pour la nucléation primaire (TAVARE, 1995) :

$$J = K \exp\left(\frac{-\Delta G_{crit}}{k_b T}\right) \quad (1.2.10)$$

avec  $K$ , un coefficient cinétique.

Une fois que la sursaturation est créée, la nucléation présente un temps d'induction ou temps d'apparition des cristaux dans la solution  $t_{ind}$ .

Le temps d'induction peut être raccourci par différents mécanismes : agitation, friction, pression, chocs mécaniques, application de champs électriques ou magnétiques, lumière UV, rayons X ou  $\gamma$ , irradiation sonore ou ultrasonique, etc. (MULLIN, 2001).

#### 1.2.4.1 Nucléation primaire homogène

La nucléation primaire homogène intervient seule dans le cas de solutions très pures ou prédomine pour des sursaturations très élevées.

Dans le cas d'un germe sphérique, composé de molécules de volume  $v_i$ , l'équation 1.2.9 page 24 devient :

$$\Delta G = -\left(\frac{4\pi r_{crit}^3}{3v_i}\right) k_b T \ln S + 4\pi r_{crit}^2 \gamma^{sl} \quad (1.2.11)$$

À l'équilibre (dérivée de l'énergie libre de nucléation nulle), la taille critique du germe  $r_{crit}$  s'écrit (BOISTELLE, KLEIN et DUGUA, 1989) :

$$r_{crit} = \frac{2\gamma_{sl} v_i}{k_b T \ln S} \quad (1.2.12)$$

et l'énergie libre de nucléation  $\Delta G_{crit}$  s'écrit (MULLIN, 2001) :

$$\Delta G_{crit} = \frac{4\pi r_{crit}^2 \gamma_{sl}}{3} \quad (1.2.13)$$

D'après les équations 1.2.12 et 1.2.13, à température, énergie de surface et volume molaire donnés, plus la sursaturation  $S$  est élevée, plus le rayon critique  $r_{crit}$  est faible et donc plus l'énergie d'activation critique  $\Delta G_{crit}$  est faible. La nucléation va être facilitée.

La vitesse de nucléation primaire homogène,  $J_{hom}$ , peut s'écrire, d'après l'équation 1.2.10 (MULLIN, 2001) :

$$J_{hom} = J_{hom}^{max} \exp\left(\frac{-\Delta G_{crit}^{hom}}{k_b T}\right) \quad (1.2.14)$$

avec  $J_{hom}^{max}$ , la vitesse maximale de nucléation. Si l'on fait l'hypothèse que tous les germes de tailles différentes sont en équilibre, ce terme peut s'écrire (NIELSEN, 1961) :

$$J_{hom}^{max} = \frac{2D_m}{d^5} \quad (1.2.15)$$

avec  $D_m$ , le coefficient de diffusion du soluté dans la solution et  $d$ , la distance moléculaire.

### 1.2.4.2 Nucléation primaire hétérogène

La nucléation primaire hétérogène se produit si des surfaces (appartenant à un substrat) permettent la création d'un germe (Fig. 1.6). La taille critique d'un germe est identique en nucléation homogène et hétérogène. En revanche, l'énergie de nucléation critique est plus faible en nucléation hétérogène qu'en nucléation homogène (MULLIN, 2001). En effet, moins de molécules sont nécessaires pour former la calotte sphérique en nucléation hétérogène.

La création par nucléation hétérogène d'un germe cristallin à l'interface d'un substrat est schématisée sur la figure 1.6 (MULLIN, 2001). Plusieurs termes d'énergie entrent en jeu : le terme d'énergie de surface entre le germe et la solution  $\gamma^{c,l}$ , le terme d'énergie de surface entre le germe et le substrat  $\gamma^{s,c}$  et le terme d'énergie de surface entre le substrat et la solution  $\gamma^{s,l}$ . En posant  $\alpha$  l'angle de contact entre le germe et le substrat, la relation de Young relie ces trois énergies interfaciales :

$$\gamma^{s,l} = \gamma^{s,c} + \gamma^{c,l} \cos \alpha \quad (1.2.16)$$

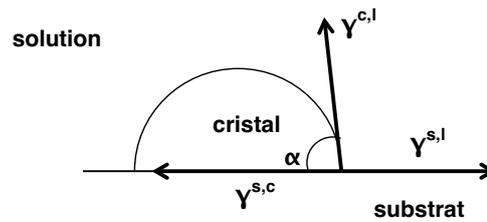


Fig. 1.6 : Nucléation hétérogène d'un germe sur un substrat.

L'énergie libre de nucléation de la nucléation hétérogène  $\Delta G'_{crit}$  s'écrit :

$$\Delta G'_{crit} = (\mu^s - \mu^l) \Delta n + S_l \gamma^{c,l} + S_a (\gamma^{s,c} - \gamma^{c,l}) \quad (1.2.17)$$

avec  $S_l$ , l'aire du germe et  $S_a$ , l'aire de l'interface germe-substrat.

L'équation 1.2.17 peut s'écrire :

$$\Delta G'_{crit} = \Delta G_{crit} \left( \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \theta + \frac{1}{4} \cos^3 \theta \right) \quad (1.2.18)$$

L'énergie libre de la nucléation hétérogène est inférieure à celle de la nucléation homogène.

En terme de cinétique, comme pour la nucléation primaire homogène, l'équation 1.2.10 page précédente peut s'écrire pour la vitesse de nucléation hétérogène  $J_{het}$  (TAVARE, 1995) :

$$J_{het} = J_{het}^{max} \exp \left( \frac{-\Delta G'_{crit}}{k_b T} \right) \quad (1.2.19)$$

avec  $J_{het}^{max}$ , la vitesse maximale de la nucléation hétérogène.

---

### 1.2.4.3 Nucléation secondaire

Plusieurs types de nucléation secondaire existent mais tous ont un point commun : la nucléation secondaire d'un cristal a lieu en présence de cristaux de la même espèce dans la solution. Plus la suspension est dense en cristaux, plus la nucléation secondaire est favorisée. La nucléation secondaire a lieu à des sursaturations qui ne seraient pas suffisantes pour la nucléation spontanée (MULLIN, 2001).

La nucléation secondaire peut intervenir à partir de l'ensemencement du réacteur, de l'existence d'interactions cristal-solution ou d'interactions cristal-appareillage (STRICKLAND-CONSTABLE, 1968).

La nucléation secondaire qui apparaît suite à des interactions cristal-solution est appelée nucléation secondaire vraie. Dans des milieux fortement sursaturés, des germes peuvent naître à la surface des cristaux déjà existants, formant des dendrites. Ce type de nucléation est proche du phénomène de croissance. Les dendrites ainsi produites sont très fragiles et se détachent facilement de la surface du cristal. De nouveaux cristaux sont ainsi formés en solution.

Dans le cas où la vitesse locale de la solution, due à l'agitation, est très supérieure à celle des cristaux, les forces de cisaillement peuvent arracher des unités de croissance sur la couche d'adsorption des cristaux. Des agglomérats moléculaires sont ainsi formés en solution. Si leur taille est suffisante, ils constituent des germes qui vont grossir. Dans le cas contraire, ces agglomérats peuvent se dissoudre.

Le phénomène de brisure est dû aux chocs entre les cristaux et les pales de l'agitateur ou avec les parois et provoque des fractures de cristaux. Les cristaux qui en résultent peuvent être à l'origine de la nucléation secondaire. Le phénomène de brisure peut intervenir dans des suspensions très concentrées et fortement agitées. Les cristaux qui résultent de ces chocs ont une apparence arrondie et présentent de nombreux défauts cristallins.

Toujours dans des suspensions très concentrées et fortement agitées, on peut citer le phénomène de nucléation par attrition. Dans ce cas, on note une fracture moins importante du cristal parent qui peut être due aux chocs entre l'appareillage et le cristal ou bien entre plusieurs cristaux. Les cristaux ainsi produits peuvent présenter des défauts.

La plus importante source de nuclei secondaires est la nucléation secondaire de contact. Elle est due aux deux types de chocs : entre plusieurs cristaux et entre les cristaux et l'appareillage. Si un choc se produit sur un cristal en cours de croissance, un déplacement de la couche de soluté adsorbé peut avoir lieu avant que celle-ci ne devienne cristalline. Ce phénomène est le processus principal de la nucléation secondaire. La production de nuclei secondaires par nucléation de contact nécessite beaucoup moins d'énergie que la brisure ou l'attrition. Ce type de mécanisme est appelé nucléation secondaire de contact vrai. Le nombre de nuclei formés est lié, d'une part, à l'énergie mise en jeu lors du contact et, d'autre part, à la sursaturation. L'épaisseur de la couche adsorbée augmente avec la sursaturation et permet une augmentation du nombre de cristaux formés. De plus, lorsque la sursaturation augmente, la taille critique des germes diminue donc davantage de germes peuvent croître. Par conséquent, la nucléation secondaire de contact peut se produire à faible sursaturation, mais le nombre de cristaux formés dépend de la sursaturation.

La nucléation secondaire est assez rare en précipitation en raison de la faible taille des cristaux formés. Cependant, elle peut tout de même avoir lieu en réacteur continu si la suspension est très concentrée.

La vitesse de nucléation secondaire  $J_{sec}$  est généralement calculée à partir de la relation suivante (TAVARE, 1995) :

$$J_{sec} = km_j^j S^b \quad (1.2.20)$$

avec  $k$ ,  $j$  et  $b$ , des constantes,  $m_j$ , le moment d'ordre  $j$  de la distribution granulométrique, et  $S$ , le rapport de sursaturation.

L'expression de la vitesse de nucléation secondaire peut également faire intervenir la concentration massique de solide dans la suspension  $M_T$  (TAVARE, 1995) :

$$J_{sec} = KM_T^j S^b \quad (1.2.21)$$

### 1.2.5 Croissance

Après la formation des nuclei stables, en milieu sursaturé, les particules de taille supérieure ou égale à la taille critique commencent à croître.

La vitesse de croissance est généralement présentée en tant que vitesse linéaire de croissance cristalline  $G$ . Il s'agit de la dérivée de la taille  $L$  du cristal par rapport au temps (TAVARE, 1995) :

$$G(L) = \frac{dL}{dt} \quad (1.2.22)$$

Les surfaces planes du cristal limitent la vitesse de croissance. On peut citer deux mécanismes de croissance des surfaces planes : la germination bi-dimensionnelle et la croissance en spirale (MULLIN, 2001).

La germination bi-dimensionnelle intervient sur des surfaces parfaitement planes et ne présentant aucun défaut. Sur ces surfaces, les molécules de soluté adsorbées ne trouvent aucun site préférentiel sur lequel elles peuvent se fixer. Elles migrent alors sur la face par diffusion superficielle. Si une coalescence de plusieurs molécules se produit, un germe bi-dimensionnel se crée et croît sur la surface du cristal. Ce mécanisme de croissance, proposé par Volmer-Kossel-Stranski, est très rare en précipitation car l'obtention d'un cristal parfait est peu fréquent.

Le second mécanisme de croissance a pour origine les défauts du cristal, appelés dislocations vis. Ce mécanisme de croissance, nommé croissance en spirale, a été proposé par BURTON, CABRERA et FRANCK (1951). Les dislocations vis sont générées par un cisaillement dans une partie du cristal. La dislocation émerge sur la face du cristal et le gradin d'émergence, ou "marche", va constituer un site préférentiel d'adsorption des molécules de soluté. La croissance du cristal va ensuite se développer en spirale à partir de cette marche.

Quel que soit le mécanisme de croissance, deux étapes interviennent successivement (MULLIN, 2001). Le soluté est tout d'abord transporté du volume de la suspension sursaturée

---

jusqu'à la surface du cristal. Le soluté est ensuite incorporé dans le réseau cristallin. Cette seconde étape est appelée intégration de surface.

La croissance dépend de plusieurs facteurs : la sursaturation du milieu mais également les conditions hydrodynamiques, la présence d'impuretés ou d'additifs, etc. L'agitation de la suspension influe également sur la vitesse de croissance. Celle-ci est favorisée par l'agitation mais elle tend vers une valeur limite imposée par la diffusion superficielle, ou plus généralement l'intégration de surface. Selon l'hypothèse de Mc Cabe, tous les cristaux présentent la même vitesse de croissance, quelle que soit leur taille. Cette hypothèse est valable pour les calculs prédictifs mais, au vu des facteurs influant sur la vitesse de croissance, elle n'est pas souvent vérifiée (MULLIN, 2001). En effet, deux tendances ont été observées. La première montre que des cristaux de même taille présentent des vitesses de croissance différentes. On parle alors de dispersion des vitesses de croissance. La seconde montre que la vitesse de croissance dépend de la taille des cristaux.

La première tendance, qui décrit la dispersion des vitesses de croissance, peut être liée à la présence d'impuretés ou à des effets de non-uniformité des surfaces, suite à de la brisure ou à de l'érosion de la surface par exemple (MULLIN, 2001).

La seconde tendance, qui exprime la dépendance de la vitesse de croissance par rapport à la taille des cristaux, peut être due à plusieurs phénomènes tels que la présence d'impuretés, le contrôle diffusionnel de la croissance ou régime intermédiaire, etc. (MULLIN, 2001).

### **1.2.6 Agglomération**

Il faut tout d'abord commencer par préciser ce que sont les agglomérats et les agrégats. Les agglomérats sont des ensembles d'au moins deux particules qui sont fortement liées, par des liaisons cristallines par exemple. Les agrégats, ou floculats, sont également des ensembles d'au moins deux particules mais celles-ci sont, dans ce cas, faiblement liées, par des forces de van der Waals par exemple. Par la suite, des agrégats peuvent s'agglomérer par consolidation, voire coalescer. La coalescence des particules est une fusion de ces particules qui perdent leur individualité. Des particules coalescées ne peuvent pas se redisperser par désagglomération.

En raison des fortes sursaturations que l'on rencontre en précipitation, l'agglomération est un phénomène fréquent. Ce processus est favorisé par des suspensions très concentrées et bien agitées et lorsque la cinétique de cristallisation est rapide. L'agglomération est également d'autant plus importante que les particules sont de faibles tailles et insolubles (MERSMANN, 1994). Deux types d'agglomération peuvent être distingués. On peut citer, d'une part, l'agglomération primaire qui affecte les particules de taille inférieure au micron et, d'autre part, l'agglomération secondaire qui concerne les cristaux plus gros mais dont la taille est inférieure à 10 microns (BOISTELLE, KLEIN et DUGUA, 1989).

Plusieurs types de forces sont à l'origine de l'agglomération primaire : les forces d'attraction de London-van der Waals, les forces coulombiennes de répulsion (dans le cas des particules à double couche électronique) et les forces d'interactions, dont l'origine est due à l'existence de couches adsorbées à la surface des particules.

Plusieurs mécanismes peuvent conduire à l'agglomération primaire :

- les cristaux qui peuvent se coller suite au rapprochement des couches d'adsorption autour des cristaux en croissance ;
- la nucléation spontanée qui a lieu à la surface des cristaux en croissance ;
- la nucléation primaire qui se déroule simultanément pour plusieurs germes au même endroit et qui conduit au grossissement parallèle de ces germes (appelés conglomerats) ;
- la croissance anormale de cristaux qui conduit à des dendrites, des agrégats, des cristaux jumeaux (appelés macles) ou la superposition de germes (appelée croissance parallèle).

L'agglomération secondaire trouve son origine soit dans le mouvement brownien des particules lorsque celles-ci présentent de très faibles tailles (on parle d'agrégation péricinétique ou brownienne), soit dans les forces de cisaillement de la suspension qui sont dues aux conditions d'agitation lorsque les particules sont plus grosses (on parle alors d'agrégation orthocinétique ou laminaire).

Les agrégats sont formés suite à la rencontre et à la collision des particules qui doivent rester suffisamment en contact pour permettre leur adhésion.

Après la collision, l'agrégat formé peut soit se briser, soit se consolider pour créer un agglomérat. La consolidation dépend de la taille des particules, de la force de la cohésion et de la force hydrodynamique exercée sur l'agrégat. Le temps de consolidation correspond à un temps de cristallisation car la consolidation est le processus de construction du pont cristallin entre les deux particules agrégées (DAVID et al., 1991).

De nombreux paramètres influent sur l'agglomération : l'hydrodynamique du système (mélange, turbulence locale), la nature du solvant (viscosité, masse volumique), la température, la taille et la forme des particules, leur densité dans la suspension, la sursaturation, la vitesse de croissance et les forces de cohésion. Un terme rassemble certains de ces paramètres (hydrodynamique, taille des particules et paramètres de la cristallisation) : le noyau d'agglomération  $\beta$ . Ce terme représente la fréquence de collisions entre une particule de volume  $u$  et une particule de volume  $v - u$  qui donnent naissance à une particule de volume  $v$ . Un certain nombre d'expressions théoriques ont été proposées pour exprimer  $\beta$  (HARTEL et RANDOLPH, 1986), (HOUNSLOW, RYALL et MARSHALL, 1988). Cependant, l'expression du noyau d'agglomération  $\beta$  fréquemment utilisée, notamment dans cette étude, suppose que  $\beta$  soit indépendant des tailles ou volumes. On parle de noyau d'agglomération constant.

### 1.2.7 Bilan de population

Le contrôle de la qualité des cristaux obtenus en fin de procédé, en fonction des paramètres opératoires, est généralement basé sur le contrôle de la taille, de la distribution granulométrique et de la forme des cristaux. Le bilan de population permet de prédire la distribution de taille des cristaux en cours de précipitation. Ce bilan tient compte des lois de nucléation et de croissance. Peuvent également intervenir d'autres processus élémentaires tels que l'agglomération, la brisure et la dissolution, s'ils interviennent au cours de l'opération.

On considère un ensemble de cristaux contenus dans un volume donné, dont la taille est comprise entre  $L$  et  $L+dL$ . On appelle cet ensemble une classe de taille de cristaux. Le

bilan de population, écrit dans la classe de taille, repose sur le principe suivant :

$$\left( \begin{array}{c} \text{Flux de cristaux} \\ \text{entrant} \\ \text{dans la classe} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Flux de cristaux} \\ \text{sortant} \\ \text{de la classe} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{Débit} \\ \text{d'accumulation} \\ \text{des cristaux} \\ \text{dans la classe} \end{array} \right) \quad (1.2.23)$$

Un flux de cristaux est défini comme un nombre de cristaux par unité de temps.

Sur ce principe, le bilan de population par rapport à la taille  $L$  s'écrit, pour un réacteur parfaitement agité ouvert, selon MERSMANN (1994) :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} - r_N \delta(L - L_c) + D(L) - A(L) + \sum_j \frac{Q_{sj} n_{sj}}{V} - \sum_i \frac{Q_{ei} n_{ei}}{V} = 0 \quad (1.2.24)$$

avec  $n$ , la densité de population en nombre,  $V$ , le volume de suspension,  $A(L)$ , la vitesse d'apparition de cristaux dans une classe,  $D(L)$ , la vitesse de disparition de cristaux d'une classe,  $Q_{ei}$  et  $Q_{si}$ , les débits volumiques respectivement en entrée et en sortie du cristalliseur,  $n_{ei}$  et  $n_{si}$ , les densité de population respectivement dans le courant d'entrée et dans le courant de sortie,  $r_N$ , la vitesse de nucléation,  $G$ , la vitesse linéaire de croissance cristalline,  $L$ , la taille et  $t$ , le temps.

Le flux de cristaux entrant dans la classe par le courant d'alimentation est représenté par le terme  $\sum_i \frac{Q_{ei} n_{ei}}{V}$ .

Le flux de cristaux sortant de la classe par le courant de soutirage est représenté par le terme  $\sum_j \frac{Q_{sj} n_{sj}}{V}$ .

Le processus de nucléation apparaît à travers le terme  $r_N \delta(L - L_c)$ , tandis que le processus de croissance est représenté par le terme  $\frac{\partial(Gn)}{\partial L}$ .

Le terme  $\frac{\partial n}{\partial t}$  exprime le débit d'accumulation des cristaux dans la classe. Si le cristalliseur fonctionne en régime permanent, ce terme s'annule.

Les vitesses d'apparition et de disparition de cristaux  $A(L)$  et  $D(L)$  comprennent les processus d'agglomération, de brisure et de fragmentation.

Lorsque les cinétiques des différents phénomènes sont connues, il est possible de calculer au cours du temps les distributions granulométriques des cristaux par la résolution du bilan de population.

Dans le cadre de cette étude, le bilan de population sera réalisé dans différents systèmes. Ce travail sera présenté dans le chapitre 5 page 163. Le bilan de population y sera écrit dans chaque système étudié, selon les hypothèses qui auront été fixées. Ces bilans seront résolus par la méthode des moments qui est décrite dans le chapitre 5 page 163 également. La résolution des bilans de population permettra de calculer les différentes cinétiques mises en jeu dans le procédé de précipitation du silicate de magnésium, de faire un lien avec l'étude paramétrique et donc d'expliquer les résultats présentés dans le chapitre 3 page 59, à savoir l'effet des paramètres opératoires sur la distribution granulométrique du solide synthétisé.

Il a été expliqué précédemment que le paramètre fondamental de la cristallisation est la sursaturation. Idéalement, celle-ci doit être homogène dans la totalité du volume du réacteur afin que la cristallisation se déroule de façon homogène en tout point du réacteur. Or, l'agitation et le mélange vont avoir un effet sur cette sursaturation. Les notions d'écoulement, d'agitation et de mélange de la suspension vont donc à présent être abordées.

## 1.3 Hydrodynamique d'une suspension en réacteur agité

### 1.3.1 Nombre de Reynolds d'agitation

Le nombre de Reynolds  $Re$  est le rapport entre la force d'inertie et la force visqueuse.

Dans un réacteur agité, le nombre de Reynolds d'agitation est calculé à partir de l'équation suivante (BALDYGA et BOURNE, 1999) :

$$Re = \frac{\rho_{susp} N d^2}{\mu_{susp}} \quad (1.3.1)$$

avec  $\rho_{susp}$  et  $\mu_{susp}$ , la masse volumique et la viscosité dynamique de la suspension,  $N$ , la vitesse de rotation du mobile d'agitation et  $d$ , le diamètre du mobile d'agitation.

Le nombre de Reynolds détermine le régime du fluide. Ainsi, pour de faibles valeurs du nombre de Reynolds d'agitation (comprises entre 1 et 10), le fluide est en régime laminaire, stable et stationnaire. Les filets de fluide glissent les uns sur les autres sans création de structures tourbillonnaires. Le mélange transversal n'est possible que par diffusion des espèces chimiques à partir de filets que l'étirement rend de plus en plus minces. En revanche, lorsque la valeur du nombre de Reynolds d'agitation est plus élevée (supérieure à  $10^4$ ), le fluide est en régime turbulent, instable et chaotique. Le champ de vitesse turbulent, engendré par l'agitation, entraîne le déplacement de tourbillons de fluide traversant la cuve, dont la taille va progressivement se réduire (BEEK et MILLER, 1959).

Le mobile d'agitation dissipe une certaine puissance  $P_{diss}$  dans la suspension qui est calculée, dans la cas d'une cuve agitée, selon l'équation suivante :

$$P_{diss} = N_p N^3 d^5 \rho_{susp} \quad (1.3.2)$$

avec  $N_p$ , le nombre de puissance du mobile d'agitation.

La puissance moyenne dissipée est la puissance moyenne par unité de masse de fluide  $\varepsilon$  qui est liée à  $P_{diss}$  selon l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{P_{diss}}{\rho_{susp} V} \quad (1.3.3)$$

avec  $V$ , le volume de la suspension.

L'énergie mécanique dissipée dans la suspension permet d'homogénéiser, par des déplacements de portions de fluide, les champs de concentrations.

---

### 1.3.2 Nombre de Reynolds d'écoulement

Dans le cas d'un tube de diamètre  $D$ , parcouru par un fluide en écoulement à la vitesse  $u$ , le nombre de Reynolds d'écoulement se calcule de la façon suivante :

$$Re = \frac{\rho_{susp} u D}{\mu_{susp}} \quad (1.3.4)$$

L'énergie dissipée est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{f u^3}{2 D} \quad (1.3.5)$$

avec  $f$ , le facteur de frottement, qui est corrélé au nombre de Reynolds de l'écoulement dans le tube :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{en régime laminaire } (Re < 100), \quad f = \frac{64}{Re} \end{array} \right. \quad (1.3.6)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{en régime turbulent } (Re > 2\,000), \quad f = 0,32 Re^{-\frac{1}{4}} \end{array} \right. \quad (1.3.7)$$

### 1.3.3 Échelles caractéristiques

Le calcul d'échelles caractéristiques va permettre de déterminer quel est le régime hydrodynamique prépondérant pour mélanger le solide. Ces échelles constituent des limites entre les différentes tailles des structures du fluide qui sont à comparer à la taille du solide en suspension.

L'échelle de Kolmogoroff  $\lambda_K$  caractérise la limite entre les tourbillons turbulents et le mélange laminaire et elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\lambda_K = \left( \frac{v_{susp}^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.3.8)$$

avec  $v_{susp}$ , la viscosité cinématique de la suspension.

Lorsque les structures du fluide présentent des tailles inférieures à cette échelle, les distances sont suffisamment faibles entre les points extrêmes de la structure pour que les vitesses ne fluctuent plus l'une par rapport à l'autre.

Lorsque les temps caractéristiques de la diffusion d'un soluté et d'une particule solide, qui sont distants de  $l$ , sont du même ordre de grandeur, cette distance  $l$  correspond à l'échelle de Batchelor  $\lambda_B$  qui vaut :

$$\lambda_B = \left( \frac{v_{susp} D_m^2}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.3.9)$$

avec  $D_m$ , le coefficient de diffusion des particules calculé par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_m = \frac{k_b T}{6\pi\mu\lambda_B} \quad (1.3.10)$$

avec  $k_b$ , la constante de Boltzmann, et  $\mu$ , la viscosité dynamique de la suspension.

En-dessous de la distance  $\lambda_B$ , la diffusion est le phénomène prépondérant pour le rapprochement entre deux particules, tandis qu'au-dessus de la distance  $\lambda_B$ , c'est l'étirement laminaire.

De plus, les particules dont la taille est inférieure à l'échelle de Batchelor suivent un mouvement Brownien. Leur collision est dite péricinétique. Celles dont la taille est comprise entre les échelles de Batchelor et de Kolmogoroff ont un mouvement de type laminaire, leur collision est dite orthocinétique. Elles entrent en collision à cause du cisaillement du liquide en régime laminaire, à l'intérieur d'un même tourbillon de fluide turbulent. Enfin celles dont la taille est supérieure à l'échelle de Kolmogoroff subissent le mouvement turbulent du fluide. L'agglomérat se forme alors après collision entre les cristaux convectés par des tourbillons turbulents différents.

## 1.4 Macro et micro-mélange dans un cristalliseur

La précipitation repose sur le mélange d'au moins deux réactifs qui permet la création de la sursaturation dans le mélange réactionnel. Pour chaque espèce, la concentration se décompose en une valeur moyenne et une composante fluctuante. La sursaturation locale dépend de la dilution du macro-mélange et du micro-mélange (MERSMANN, 1999). Si l'on considère une zone de mélange de l'espace, le macro-mélange tend à uniformiser la valeur locale moyenne de la concentration des espèces chimiques. Quant au micro-mélange, il réduit les micro-fluctuations locales de concentration autour de leur valeur moyenne locale (DAVID, 2004).

Le mélange turbulent est obtenu par la succession de quatre étapes qui sont caractérisées par une échelle de taille et une échelle de temps (taille ; temps). Ainsi, la première étape est le macro-mélange qui conduit à la dispersion des champs de vitesse (cm ; 1-10 s). Vient ensuite le méso-mélange qui correspond à la réduction des tailles de paquets de fluide (mm ; 0,1-1 s). La troisième étape est le micro-mélange qui est caractérisé par des étirements et enroulements des tourbillons (10-100  $\mu\text{m}$  ;  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  s). Enfin, le micro-mélange par diffusion moléculaire intervient (0,5-5  $\mu\text{m}$  ;  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  s). Les étapes de micro-mélange sont responsables du contact moléculaire entre les réactifs et sont à l'origine de la sursaturation (DAVID, 2004).

La réaction chimique peut être limitée par le micro-mélange qui dépend de la viscosité et de la turbulence du milieu. Si la diffusion moléculaire est lente, elle constitue l'étape limitante de la réaction, dans le cas où le milieu est très visqueux. Si la viscosité du milieu est faible, la réaction est limitée par les étirements et enroulements des tourbillons (DAVID, 2004).

Dans le procédé de cristallisation, la nucléation primaire présente une échelle de temps qui varie entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  s. L'échelle de temps de la croissance cristalline est comprise entre 0,1 et plusieurs secondes. Le micro-mélange influe donc davantage sur la nucléation, qui est très rapide, que sur la croissance (DAVID, 2004).

Le temps d'induction de la nucléation  $t_{ind}$ , qui correspond à l'intervalle de temps entre l'addition des réactifs et l'apparition des premiers nuclei de taille critique, peut être estimé

---

à partir de l'équation suivante (MERSMANN, 1994) :

$$t_{ind} \approx \frac{80d_m^2}{D_m \ln S} \quad (1.4.1)$$

avec  $d_m$ , le diamètre moléculaire ou ionique du soluté.

Le temps nécessaire pour homogénéiser le cristalliseur, ou temps de macro-mélange  $t_{macro}$ , se calcule à partir de l'équation suivante (TRAMBOUZE, VAN LANDEGHEM et WAUQUIER, 2002) :

$$t_{macro} \approx \frac{V}{Q_a} = \frac{V}{N_Q N d^3} \quad (1.4.2)$$

avec  $V$ , le volume du cristalliseur,  $Q_a$ , le débit de pompage produit par l'agitateur,  $d$ , le diamètre du mobile d'agitation, et  $N_Q$ , le coefficient de pompage.

Cette expression du temps de mélange s'applique à des cristalliseurs fonctionnant en système fermé et à des cristalliseurs discontinus.

Pour calculer ce temps de macro-mélange, certaines approximations peuvent être faites. Ainsi, le coefficient de pompage  $N_Q$  vaut 0,5 pour une hélice (TRAMBOUZE, VAN LANDEGHEM et WAUQUIER, 2002). De plus, la valeur obtenue pour  $\frac{t_{macro} N d^3}{V}$  est proportionnelle au nombre de recirculations du fluide dans le volume total  $V$  et serait comprise entre 2 et 3 (TRAMBOUZE, VAN LANDEGHEM et WAUQUIER, 2002).

Concernant le temps de micro-mélange  $t_{micro}$ , l'équation suivante permet de le calculer dans un cristalliseur fermé ou discontinu (RASKOPF, 1990) :

$$t_{micro} = 2 \left( \frac{d^2}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.4.3)$$

avec  $d$ , le diamètre du mobile d'agitation, et  $\varepsilon$ , l'énergie dissipée dans la solution.

## 1.5 Précipitation assistée par ultrasons

Nous nous sommes proposés d'utiliser les ultrasons comme outil pendant la précipitation du silicate de magnésium. En effet, des travaux ont déjà permis d'étudier la cristallisation assistée par ultrasons et ont montré certains effets sur l'opération et les propriétés du solide cristallisé. Après une présentation rapide des ultrasons, leurs effets démontrés sur la cristallisation seront exposés.

### 1.5.1 Généralités

Les ultrasons sont des ondes acoustiques dont la fréquence est comprise entre 16 kHz et 10 MHz, c'est-à-dire supérieure à celle des sons audibles. À haute fréquence et basse puissance, les ultrasons sont utilisés comme technique de mesure car ils se propagent dans la matière sans la modifier (HALLEZ, 2009). En revanche, à faible fréquence et haute

puissance, les ultrasons provoquent un effet sur la matière dû au phénomène de cavitation acoustique. La cavitation est l'apparition de bulles microscopiques au sein d'un liquide, provoquée par une dépression brusque de ce dernier. Ces bulles sont un mélange de gaz dissous et de vapeur de solvant. L'énergie de l'onde est ensuite transmise au milieu et produit de la cavitation en milieu liquide. L'onde chauffe et fatigue les solides et elle provoque des instabilités de surface des interfaces liquide-liquide et gaz-liquide (BAILLON, 2002).

L'utilisation des ultrasons repose donc sur l'émission d'ondes de pression. Le principe de cette émission est la transformation de l'énergie électrique en énergie mécanique de vibration. Cette transformation est généralement réalisée grâce à un convertisseur qui utilise la piézo-électricité. Les appareils d'émission d'ultrasons sont composés de deux parties. Le générateur transforme l'énergie électrique de basse fréquence en énergie de haute fréquence utilisable par l'élément piézo-électrique. Le convertisseur crée les vibrations et les transmet au milieu.

Il existe trois modes de sonication d'un milieu : la sonication in-situ, la sonication directe, par l'intermédiaire d'une sonde par exemple, et la sonication indirecte en présence d'un liquide de couplage, utilisée par exemple dans les bacs à ultrasons. La sonication indirecte nécessite l'utilisation d'un liquide de couplage, ce qui la rend moins efficace, même si elle assure l'irradiation de la totalité du réacteur. Des effets plus intenses sont produits dans le milieu avec la sonication directe, mais ces effets sont très localisés (GATUMEL, 1997).

### 1.5.2 Effets possibles des ultrasons sur la précipitation

De nombreuses études ont porté sur la cristallisation sous ultrasons. LE BRAS (1967) a résumé les résultats de quelques études. Les résultats sont parfois contradictoires. L'utilisation des ultrasons durant la précipitation permettrait d'obtenir plus de cristaux que les procédés classiques et accélérerait la vitesse de cristallisation. La cavitation acoustique fragmenterait les cristaux produits. Suite à certains travaux, il a été montré que, durant la croissance sous ultrasons, les cristaux seraient broyés, donnant naissance à de plus petits cristaux qui s'agglomèreraient par la suite. D'autres auteurs pensent que, selon la position du cristal dans l'onde ultrasonore, les ultrasons pourraient influencer sur la diffusion et ainsi augmenter le phénomène de croissance ou de dissolution du cristal.

Plus récemment, des travaux ont montré que l'utilisation des ultrasons pendant la cristallisation permettait de produire des particules plus petites et moins dispersées en taille. RATSIMBA, WILHEM et DELMAS (1997) et GATUMEL (1997) ont montré un effet des ultrasons sur la nucléation. Les ultrasons permettent de diminuer le temps d'induction et d'augmenter la masse totale de cristaux produits. Les ultrasons influeraient donc sur la nucléation primaire mais également sur la nucléation secondaire (RATSIMBA et al., 1999), (GATUMEL, 1997). La nucléation pourrait être induite par la présence de l'énergie ultrasonore dans des solutions sans germe et à une sursaturation inférieure à celle à laquelle elle devrait normalement apparaître dans un temps donné.

GUO et al. (2005), qui a étudié l'effet des ultrasons sur la cristallisation par anti-solvant de la roxithromycine, a observé que l'utilisation des ultrasons permettait d'augmenter la vitesse de nucléation. Les ultrasons permettraient d'augmenter le coefficient de diffusion

---

des particules qui intervient dans le coefficient cinétique  $K$  (Eq. 1.2.10 page 26) de la vitesse de nucléation  $J$ . Il a également montré que l'utilisation des ultrasons permet de réduire le temps d'induction de la nucléation. De plus, le phénomène d'agglomération serait réduit avec les ultrasons et les particules synthétisées seraient plus fines. Des résultats similaires ont été obtenus par DALVI et DAVE (2010), qui a également montré que l'utilisation des ultrasons pendant une réaction de cristallisation (cristallisation par anti-solvant de molécules pharmaceutiques) permet d'augmenter la vitesse de nucléation et de réduire la taille des particules.

DODDS et al. (2007) a également montré l'effet des ultrasons sur la production de différents types de particules par cristallisation et précipitation. Les effets majeurs des ultrasons porteraient sur les étapes de nucléation primaire et secondaire. Ainsi, en présence d'ultrasons, le nombre de particules formées augmenteraient (GATUMEL, 1997), (HASSOUN, 2003). Il est également montré que le temps d'induction de la cristallisation est réduit sous l'effet des ultrasons, à faible sursaturation (LYCZKO, 2000), (HARZALI et al., 2011).

Concernant la croissance des cristaux, d'après RATSIMBA et al. (1999), l'effet des ultrasons sur ce phénomène est essentiellement dû à la génération locale de hautes pressions au sein du liquide.

Plusieurs études ont aussi été réalisées concernant l'effet des ultrasons sur l'agglomération. Cependant, les résultats obtenus sont contradictoires. Dans certaines travaux (ASHLEY, 1974), les ultrasons permettraient d'éviter l'agglomération tandis que, dans d'autres travaux (KUNZ, BINDER et HOFFMANN, 1995), l'agglomération serait amplifiée à fortes puissances et diminuée à faibles puissances.

Enfin, les ultrasons ont été employés comme source d'énergie extérieure dans le cas de l'utilisation de micro-mélangeurs actifs (HESSEL, LÖWE et SCHÖNFELD, 2005). En effet, par le biais de la cavitation, les ultrasons provoquent une intense agitation microscopique, augmentent ainsi le transfert de matière et améliorent donc la mise en contact des réactifs (GATUMEL, 1997). YANG et al. (2001) a étudié le mélange d'eau et d'une solution colorée d'uranine. Le mélange est réalisé grâce à un micro-mélangeur sous ultrasons. Sans ultrasons, il a observé deux zones stables, l'une contenant de l'eau et l'autre contenant l'uranine. Sous l'effet des ultrasons, une zone de turbulence se crée et les fluides se déplacent dans la totalité du volume du micro-mélangeur.

## 1.6 Conclusions

Pour conclure sur ce chapitre, au vu des nombreuses propriétés du talc qui sont exploitées dans des applications diverses et variées de différents secteurs industriels, il s'avère intéressant de développer un procédé de synthèse de silicate de magnésium, dont les propriétés permettraient de remplacer les charges utilisées classiquement, notamment dans les plastiques, caoutchoucs et peintures.

Le procédé de précipitation de ce solide a été peu étudié jusqu'à présent. L'effet de plusieurs paramètres opératoires sur les propriétés du solide sont encore à étudier, notamment le mode d'addition, les concentrations initiales et les débits d'injection des réactifs mais également la température de la synthèse. De plus, la cristallisation assistée par ultrasons

ayant déjà montré plusieurs intérêts, en particulier la réduction de la taille des particules, la diminution du phénomène d'agglomération (qui constituent les objectifs principaux de cette étude) et l'amélioration du mélange, l'utilisation des ultrasons pendant la synthèse sera testée et son effet sur le solide synthétisé sera étudié. Les effets de la sonication directe étant très localisés, la sonde ultrasonore sera couplée à un prémélangeur, sur lequel celle-ci peut être fixée. Le recours à un prémélangeur permettrait également d'améliorer le mélange des réactifs. Les effets du prémélangeur sur les propriétés du solide synthétisé pourront également être étudiés sans ultrasons.

La sursaturation du milieu constituera un paramètre clé du procédé étudié. Son contrôle permettra de mieux maîtriser le phénomène de nucléation, puis celui d'agglomération. Ce contrôle de la sursaturation nécessitera de maîtriser les problèmes d'hydrodynamique de la suspension et, surtout, de mélange. Sur ce dernier point, comme il l'a été dit précédemment, il est envisagé de recourir à l'utilisation d'un prémélangeur et aux ultrasons, afin d'améliorer le mélange des réactifs.

Enfin, la résolution du bilan de population permettra de déterminer les cinétiques des différents processus de la précipitation, à savoir la nucléation, l'agglomération et la croissance. La connaissance de ces cinétiques permettra de comprendre le lien entre paramètres opératoires et propriétés du solide.





---

# Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation

---

## Sommaire

---

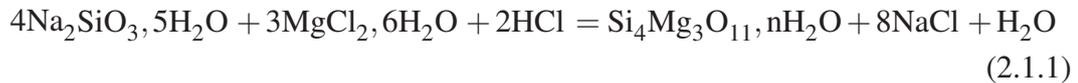
<b>2.1</b>	<b>Procédé de précipitation du silicate de magnésium . . . . .</b>	<b>42</b>
2.1.1	Précipitation en cuve agitée de 1 litre . . . . .	42
2.1.2	Traitement de la suspension de 1 litre . . . . .	49
2.1.3	Techniques de séchage testées . . . . .	50
2.1.4	Précipitation en réacteur de 25 litres . . . . .	51
2.1.5	Traitement de la suspension de 25 litres . . . . .	52
<b>2.2</b>	<b>Techniques analytiques utilisées pour caractériser le produit synthétisé . . . . .</b>	<b>53</b>
2.2.1	Analyses de la suspension . . . . .	53
2.2.2	Analyses du solide synthétisé . . . . .	55
<b>2.3</b>	<b>Tests de dispersion et de sédimentation du solide dans un solvant .</b>	<b>57</b>
2.3.1	Test de dispersion dans l'eau . . . . .	57
2.3.2	Test de sédimentation dans un solvant . . . . .	57

---

L'étude expérimentale de la précipitation du silicate de magnésium a été menée à deux échelles : en cuves agitées de 1 litre et de 25 litres. La première section de ce chapitre est une présentation détaillée des montages expérimentaux mis en place pour réaliser cette étude. La section suivante est une présentation des différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser, d'une part, la suspension en cours de précipitation et, d'autre part, le solide synthétisé, dans des conditions proches d'utilisations industrielles. La dernière section de ce chapitre décrit les tests utilisés pour étudier la dispersion du solide dans un solvant.

## 2.1 Procédé de précipitation du silicate de magnésium

Le silicate de magnésium est formé à partir de métasilicate de sodium  $\text{Na}_2\text{SiO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$  et de chlorure de magnésium  $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ , selon la réaction suivante (MARTIN et al., 2006c) :



Les réactifs sont une solution aqueuse de métasilicate de sodium, appelée réactif 1, et une solution acide de chlorure de magnésium, appelée réactif 2 (Table 2.1).

Le rapport molaire initial Mg/Si est constant et égal à 0,75, ce qui correspond au rapport molaire du talc naturel  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

Réactif	Fournisseur	Pureté* (%)	Masse molaire* (g.mol <sup>-1</sup> )	Masse volumique à 25°C* (kg.m <sup>-3</sup> )
$\text{Na}_2\text{SiO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	95	212,14	2 610
$\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99	203,30	1 570
HCl	Prolabo	38	36,50	1 180

**Tab. 2.1** : Propriétés des réactifs (\* données fournisseurs).

### 2.1.1 Précipitation en cuve agitée de 1 litre

La précipitation est réalisée dans une cuve agitée, équipée de quatre chicane et mesurant 11,4 cm de diamètre et 11,1 cm de hauteur. Le mobile d'agitation utilisé est une hélice à quatre pales carrées inclinées en PTFE. Le diamètre du mobile est de 4,5 cm.

Dans la cuve, le nombre de Reynolds d'agitation  $Re_{cuve}$  est calculé à partir de l'équation suivante :

$$Re_{cuve} = \frac{\rho_{susp} N_{cuve} d_{cuve}^2}{\mu_{susp}} = 21\,876 \quad (2.1.2)$$

avec :  $N_{cuve}$ , la vitesse de rotation du mobile d'agitation (10,0 tr.s<sup>-1</sup>),  $d_{cuve}$ , le diamètre du mobile d'agitation (4,5 cm),  $\mu_{susp}$ , la viscosité dynamique de la suspension

( $10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) et  $\rho_{susp}$ , la masse volumique de la suspension calculée à partir de l'équation suivante :

$$\rho_{susp} = \frac{1}{\frac{1-w_{solide}}{\rho_{eau}} + \frac{w_{solide}}{\rho_{solide}}} \quad (2.1.3)$$

avec  $w_{solide}$ , la fraction massique de solide dans la suspension,  $\rho_{eau}$  et  $\rho_{solide}$ , les masses volumiques respectivement de l'eau et du solide.

Cette valeur du nombre de Reynolds ( $> 10^4$ ) indique que le régime d'écoulement est turbulent. Il est caractérisé par des mouvements dans toutes les directions et donc par un bon mélange des filets fluides. Dans ces conditions d'écoulement, le nombre de puissance  $N_{p,cuve}$  du mobile d'agitation est constant. Le nombre de puissance du mobile d'agitation est lié à la puissance dissipée dans la suspension  $P_{diss}$  par la relation suivante :

$$N_{p,cuve} = \frac{P_{diss}}{\rho d_{cuve}^5 N_{cuve}^3} \quad (2.1.4)$$

avec  $\rho$ , la masse volumique du milieu agité.

La valeur du nombre de puissance est déterminée expérimentalement.

### Nombre de puissance du mobile d'agitation

La cuve, calorifugée, est remplie d'eau ( $m_{eau}=1,1 \text{ kg}$ ). L'eau est agitée grâce au système d'agitation. Deux vitesses d'agitation sont testées : 300 et 600  $\text{tr.min}^{-1}$ .

En considérant les pertes avec le système extérieur, le bilan d'énergie en système fermé donne :

$$m_{eau} C_{p,eau} \frac{dT_{eau}}{dt} = P_{diss,eau} - h_{ext} \Sigma (T_{eau} - T_{amb}) \quad (2.1.5)$$

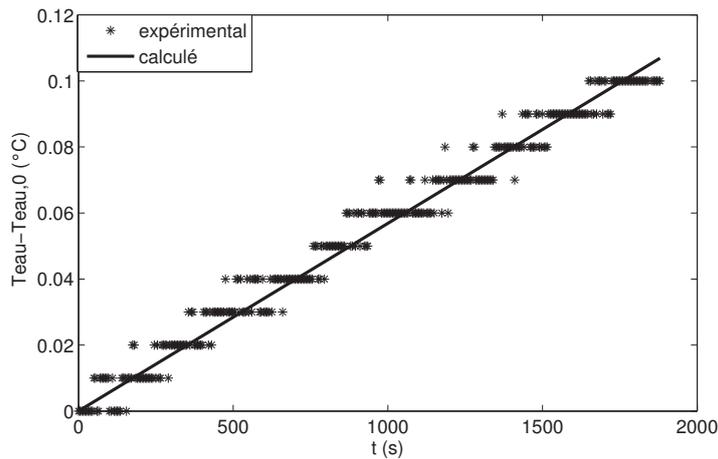
avec :  $m_{eau}$ , la masse d'eau,  $C_{p,eau}$ , la capacité thermique massique de l'eau ( $4186 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $T_{eau}$  et  $T_{amb}$ , respectivement les températures de l'eau et de l'air ambiant,  $P_{diss,eau}$ , la puissance dissipée dans l'eau,  $h_{ext}$ , le coefficient d'échange thermique et  $\Sigma$ , la surface d'échange.

La cuve étant calorifugée, les pertes thermiques sont donc considérées comme négligeables, et l'équation 2.1.5 devient :

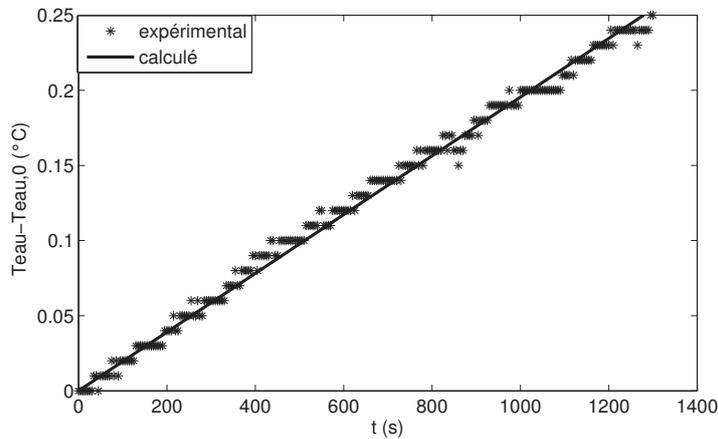
$$m_{eau} C_{p,eau} \frac{dT_{eau}}{dt} = P_{diss,eau} \quad (2.1.6)$$

Le tracé de  $(T_{eau} - T_{eau,0})$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente  $\frac{P_{diss,eau}}{m_{eau} C_{p,eau}}$ . La valeur de la pente permet de calculer  $P_{diss,eau}$  puis  $N_{p,cuve}$ .

Les figures 2.1 page suivante et 2.2 page suivante montrent l'évolution de la température de l'eau au cours du temps à respectivement 300 et 600  $\text{tr.min}^{-1}$ . Les valeurs de la puissance dissipée  $P_{diss,eau}$  et du nombre de puissance  $N_{p,cuve}$  sont données dans le tableau 2.2 page 45 pour les deux vitesses d'agitation étudiées.



**Fig. 2.1 :** Évolution de  $(T_{eau} - T_{eau,0})$  en fonction du temps à  $300 \text{ tr.min}^{-1}$ .



**Fig. 2.2 :** Évolution de  $(T_{eau} - T_{eau,0})$  en fonction du temps à  $600 \text{ tr.min}^{-1}$ .

On peut observer, sur les figures 2.1 et 2.2, la présence de paliers qui sont dus au pas d'acquisition (5 secondes) et au nombre de chiffres significatifs de la température (4). La température de l'eau évolue trop lentement par rapport au temps d'acquisition.

Par ailleurs, le couple  $C$  du moteur d'agitation est mesuré pendant l'agitation, à vide ( $C_0$ ) et dans l'eau ( $C$ ), pour les deux vitesses d'agitation ( $300$  et  $600 \text{ tr.min}^{-1}$ ). La puissance dissipée  $P_{diss,eau}^{couple}$  est calculée à partir de la relation suivante et comparée à la valeur déterminée par la méthode calorimétrique  $P_{diss,eau}$  :

$$P_{diss,eau}^{couple} = (C - C_0)N_{cuve} \quad (2.1.7)$$

Les résultats sont présentés dans le tableau 2.2 page ci-contre.

On peut remarquer dans le tableau 2.2 page suivante que les deux méthodes de calcul donnent des valeurs de puissance dissipée très proches à  $300 \text{ tr.min}^{-1}$ . En revanche, à

Vitesse de rotation (tr.min <sup>-1</sup> )	Nombre de Reynolds Re <sub>cuve</sub>	Différence de couple (C-C <sub>0</sub> ) (N.cm)	Puissance dissipée P <sup>couple</sup> <sub>diss,eau</sub> (W)	Puissance dissipée P <sub>diss,eau</sub> (W)	Nombre de puissance N <sub>p, cuve</sub>
300	10 125	0,8	0,2513	0,2615	10,9
600	20 250	1,1	0,6912	0,8986	3,8

**Tab. 2.2 :** Puissances dissipées dans la suspension en écoulement dans la cuve et nombres de puissance du mobile d'agitation en fonction de la vitesse de rotation.

600 tr.min<sup>-1</sup>, les valeurs sont plus éloignées (écart relatif de 23 %). Cet écart peut être dû à l'arbre d'agitation qui oscille autour de son axe à 600 tr.min<sup>-1</sup>. Les nombres de puissance sont calculés à partir de la puissance dissipée mesurée par la méthode calorimétrique.

En régime turbulent (> 10<sup>4</sup>), le nombre de puissance du mobile d'agitation est donc supposé constant et égal à 3,8.

### Énergie dissipée dans la suspension en écoulement dans la cuve

À 600 tr.min<sup>-1</sup>, l'énergie dissipée dans la suspension par unité de masse  $\epsilon_{cuve}$  est calculée à partir de la puissance dissipée  $P_{diss,eau}$  ou du nombre de puissance  $N_{p,cuve}$  :

$$\epsilon_{cuve} = \frac{P_{diss,eau}}{m_{eau}} = \frac{N_{p,cuve} N_{cuve}^3 d_{cuve}^5}{V_{cuve}} = 0,628 \text{ W.kg}^{-1} \quad (2.1.8)$$

avec :  $V_{cuve}$ , le volume de la cuve (1 L).

Dans le procédé en cuve agitée de 1 litre, quatre modes d'addition des réactifs sont testés :

- l'addition lente du réactif 2 dans le réactif 1 ;
- l'addition rapide du réactif 2 dans le réactif 1 ;
- l'addition rapide du réactif 1 dans le réactif 2 ;
- l'addition parallèle des réactifs par l'intermédiaire d'un prémélangeur muni d'une sonde ultrasonore.

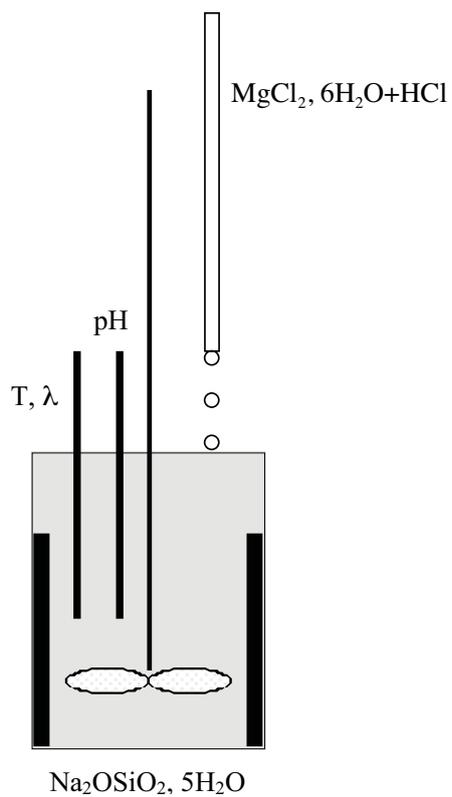
Dans les quatre configurations, la cuve agitée est un système semi-fermé pendant la coulée.

#### 2.1.1.1 Addition lente d'un réactif dans l'autre

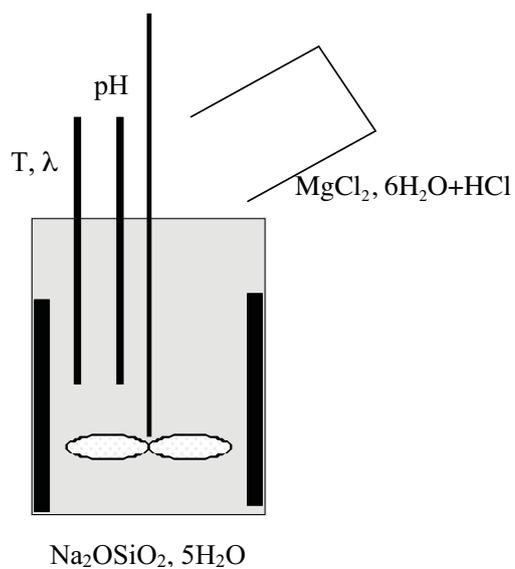
La solution de chlorure de magnésium est ajoutée goutte à goutte dans la cuve contenant la solution de métasilicate de sodium à l'aide d'une burette (Fig. 2.3 page suivante). Le débit d'addition est de  $5,01 \pm 0,45 \text{ g.min}^{-1}$ .

#### 2.1.1.2 Addition rapide d'un réactif dans l'autre

La solution de chlorure de magnésium est, dans ce cas, versée instantanément dans la cuve contenant la solution de métasilicate de sodium (Fig. 2.4 page suivante).



**Fig. 2.3 :** Montage en cuve agitée de 1 litre avec addition lente d'un réactif.



**Fig. 2.4 :** Montage en cuve agitée de 1 litre avec addition rapide d'un réactif.

### 2.1.1.3 Addition parallèle des réactifs à l'aide d'un prémélangeur

Dans cette troisième configuration, les réactifs sont ajoutés simultanément par l'intermédiaire d'un prémélangeur (Fig. 2.5). Ce prémélangeur mesure 6 cm de hauteur et 4 cm de diamètre. Une sonde ultrasonore (ou sonotrode), de fréquence 20 kHz, est fixée à ce prémélangeur. Le volume réel du prémélangeur est de 42 mL. Le prémélangeur est alimenté en solutions de réactifs grâce à deux pompes péristaltiques. Les débits et vitesses des fluides en entrée sont, respectivement, de  $125,25 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $0,30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour la solution de métasilicate de sodium, et de  $81,30 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $0,19 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour la solution de chlorure de magnésium. Le mélange des réactifs a lieu dans le prémélangeur, à la sortie des tuyaux reliés aux pompes. Par la suite, la suspension contenant le silicate de magnésium précipité est déversée dans la cuve agitée qui est initialement remplie de 100 mL d'eau distillée. Le fonctionnement du prémélangeur est donc continu.

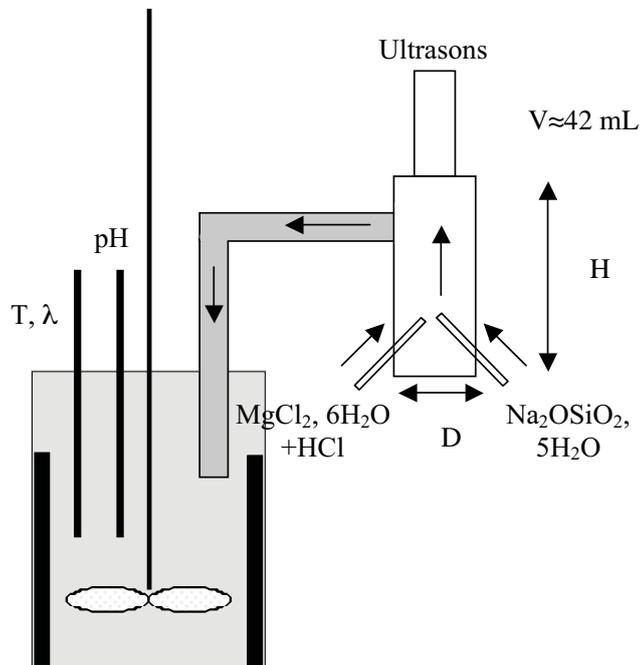


Fig. 2.5 : Montage en cuve agitée de 1 litre avec addition parallèle des réactifs.

### Énergie dissipée dans la suspension en écoulement dans le prémélangeur

Dans le prémélangeur de diamètre  $D_{\text{prémel}}$  (4 cm) parcouru par le fluide à la vitesse moyenne  $u_{\text{susp}}$  ( $2,74e^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), l'énergie dissipée par unité de masse de fluide est donnée par :

$$\epsilon_{\text{prémel}} = \frac{f}{2} \frac{u_{\text{susp}}^3}{D_{\text{prémel}}} \quad (2.1.9)$$

avec :  $f$ , le facteur de frottement. Il est corrélé au nombre de Reynolds de l'écoulement dans le prémélangeur  $Re_{prémel}$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{en régime laminaire } (Re_{prémel} < 100), \quad f = \frac{64}{Re_{prémel}} \end{array} \right. \quad (2.1.10)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{en régime turbulent } (Re_{prémel} > 2000), \quad f = 0,32Re_{prémel}^{-\frac{1}{4}} \end{array} \right. \quad (2.1.11)$$

Dans le prémélangeur, le nombre de Reynolds est calculé à partir de la relation suivante :

$$Re_{prémel} = \frac{\rho_{susp} D_{prémel} u_{susp}}{\mu_{susp}} = 118 \quad (2.1.12)$$

Cette valeur du nombre de Reynolds indique que l'écoulement est en régime intermédiaire proche du régime laminaire.

En régime laminaire, le facteur de frottement  $f$  vaut 0,542. Par conséquent, l'énergie dissipée dans la suspension en écoulement dans le prémélangeur vaut  $1,39 \cdot 10^{-7} \text{ W.kg}^{-1}$ .

### Puissance ultrasonore dissipée dans la suspension

La puissance ultrasonore dissipée dans la suspension  $P_{US}$  est déterminée expérimentalement. De l'eau circule dans le prémélangeur muni de la sonde à ultrasons. La température de l'eau est mesurée en entrée et en sortie du prémélangeur. Le bilan d'énergie en système ouvert et en régime permanent donne :

$$\dot{m}_{eau} C_{p,eau} \Delta T_{eau} = P_{US} + \dot{Q}_{amb} \quad (2.1.13)$$

Avec  $\dot{m}_{eau}$ , le débit massique d'eau,  $\dot{Q}_{amb}$ , la puissance apportée par l'air ambiant ( $T_{amb} = 22,2 \text{ °C}$ ) due à une mauvaise isolation du prémélangeur et  $\Delta T_{eau}$ , la différence de température de l'eau entre la sortie et l'entrée du prémélangeur ( $T_{eau}^e = 21,3 \text{ °C}$ ).

Cet apport de chaleur est tout d'abord caractérisé en comparant la température d'entrée de l'eau dans le prémélangeur à la température de l'eau en sortie, sans application d'ultrasons. L'équation 2.1.13 devient :

$$\dot{m}_{eau} C_{p,eau} \Delta T_{eau} = \dot{Q}_{amb} \quad (2.1.14)$$

Au bout de 150 s, la température de l'eau en sortie du prémélangeur est stable (22,4 °C). L'équation 2.1.14 permet de calculer  $\dot{Q}_{amb}$  qui vaut 12 W.

La même expérience est réalisée en appliquant les ultrasons. La température de l'eau en sortie du prémélangeur est stable au bout de 200 secondes. L'équation 2.1.13 permet de calculer  $P_{US}$  :

$$P_{US} = \dot{m}_{eau} C_{p,eau} \Delta T_{eau} - \dot{Q}_{amb} \quad (2.1.15)$$

La puissance ultrasonore  $P_{US}$  a été mesurée pour différentes graduations du générateur d'ultrasons. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.3 page suivante.

Graduation	Puissance ultrasonore (W)
3	18,1
5,5	34,5
7	43,9
10	70,6

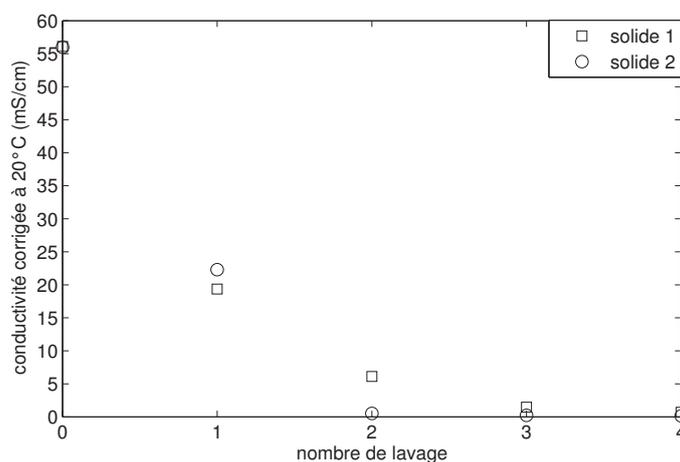
**Tab. 2.3 :** Puissances ultrasonores mesurées pour différentes graduations du générateur d’ultrasons, avec un débit d’eau de  $3,38 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 2.1.2 Traitement de la suspension de 1 litre

Après l’addition des réactifs, quel que soit le mode d’addition choisi, la suspension est laissée sous agitation pendant 210 minutes. La suspension est ensuite filtrée sur un système constitué d’un Büchner et de papier filtre.

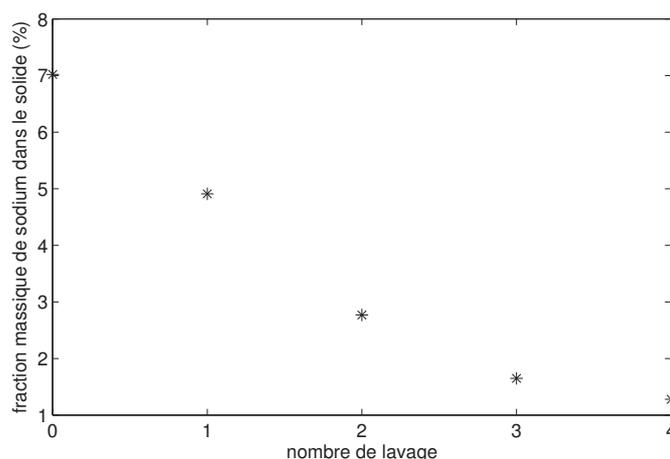
Pendant l’étape de précipitation, du chlorure de sodium est formé. Pour éliminer ce produit, la suspension est lavée à l’eau puis filtrée à nouveau. La suspension subit quatre cycles de lavage/filtration.

La conductivité des eaux-mères est mesurée après la première filtration, puis après chaque cycle de lavage/filtration. Un étalonnage a été réalisé afin de déterminer la quantité de sel éliminée avec l’eau, à partir de la conductivité mesurée. La figure 2.6 montre l’évolution de la conductivité des eaux-mères en fonction du nombre de cycles de lavage/filtration lors de deux essais. On peut remarquer que la conductivité des eaux-mères diminue rapidement, ce qui signifie que la quantité de sel éliminée diminue. On peut supposer que cela provient du fait que de moins en moins de sel est présent dans le solide.



**Fig. 2.6 :** Effet du nombre de lavage sur la conductivité corrigée à 20 °C des eaux-mères.

De plus, le taux de sel résiduel peut être suivi au cours des différentes étapes de lavage en analysant le solide par spectrométrie de fluorescence X ( 2.2.2.5 page 56). La figure 2.7 page suivante montre l’effet du nombre de lavage sur la fraction massique de sodium qui reste dans le solide. On peut observer que la quantité de sel diminue au cours du lavage, ce qui montre l’efficacité du lavage pour éliminer le sel formé durant la précipitation.



**Fig. 2.7 :** Effet du nombre de lavage sur la fraction massique de sodium dans le solide.

Quatre cycles de lavage/filtration semblent suffisants pour obtenir une fraction massique de sodium dans le solide inférieure à 2 %. L'ensemble des solides synthétisés subiront donc quatre cycles de lavage/filtration.

Le gâteau est ensuite séché à l'étuve à 100 °C pendant 15 heures. En sortie de l'étape de séchage, le solide est constitué de gros agglomérats formés lors de l'évaporation d'eau dans l'étuve. Afin de pouvoir analyser le solide par la suite, ces agglomérats sont cassés par broyage du solide au moulin à café pendant 10 secondes.

### 2.1.3 Techniques de séchage testées

Afin d'éviter l'agglomération du solide durant la phase de séchage dans l'étuve, trois autres techniques de séchage ont été testées : la lyophilisation, l'atomisation et le séchage par extraction d'éthanol par CO<sub>2</sub> supercritique.

#### 2.1.3.1 Lyophilisation

Suite à l'étape de lavage, le gâteau humide est dispersé dans de l'eau. La suspension, qui contient environ 20 % en masse de solide, est ensuite congelée à -23,6 °C. Le séchage par lyophilisation est réalisé par sublimation de l'eau, à 30 °C et 0,1 mbar. Le séchage dure environ 70 heures.

#### 2.1.3.2 Atomisation

En sortie de l'étape de lavage, le gâteau humide est dispersé dans de l'eau. La suspension obtenue, qui contient environ 10 % en masse de solide, est atomisée. L'eau de la suspension est éliminée par évaporation. En amont de l'atomisation de la suspension, l'air est chauffé à 250 °C. En sortie d'atomisation, la température de l'air est comprise entre 92 et 98 °C. Le débit de suspension est compris entre 1 et 1,5 L.h<sup>-1</sup>. Le solide est ensuite séparé de l'air grâce à un cyclone.

### 2.1.3.3 Extraction de solvant par CO<sub>2</sub> supercritique

Le point critique du CO<sub>2</sub> se situe à 31,3 °C et 73,9 bar (FAGES et al., 2005). Au-delà de ce point, le CO<sub>2</sub> est dans une phase supercritique. Il présente alors des propriétés (masse volumique, viscosité, transfert de masse) intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz. Le pouvoir solvant du CO<sub>2</sub> varie en fonction de la température et de la pression, ce qui permet d'extraire sélectivement des molécules. L'idée est donc ici de dissoudre le solvant de lavage dans le CO<sub>2</sub> supercritique afin de le séparer du solide. L'eau est peu miscible avec le CO<sub>2</sub> supercritique. Le solvant de lavage est donc remplacé par de l'éthanol qui est très miscible avec le CO<sub>2</sub> supercritique.

Suite à l'étape de lavage à l'eau, le gâteau est lavé à l'éthanol puis filtré. Deux cycles de lavage/filtration à l'éthanol sont effectués. Le gâteau récupéré est ensuite séché par extraction de l'éthanol par CO<sub>2</sub> supercritique. Le séchage est effectué à 40 °C et 110 bar.

### 2.1.4 Précipitation en réacteur de 25 litres

Le solide synthétisé doit être analysé et testé par les laboratoires partenaires du projet, afin d'évaluer ses performances au sein d'applications industrielles. Le solide doit notamment être testé dans des matrices polymères. Le matériau qui en résulte est ensuite caractérisé physiquement et mécaniquement. Afin de réaliser ces différents tests et caractérisations, des quantités de solide supérieures à celles synthétisées dans le procédé en 1 litre sont nécessaires. Pour ce faire, le procédé de précipitation est étudié à l'échelle supérieure : l'échelle pilote.

À l'échelle pilote, le procédé de précipitation est réalisé sur un ensemble constitué de deux réacteurs en verre de 10 litres et un réacteur en verre de 25 litres (Fig. 2.8 page suivante).

Chaque solution de réactif est préparée dans l'un des réacteurs de 10 litres, appelés réacteurs de dissolution. Les solutions sont ensuite pompées par des pompes péristaltiques vers le prémélangeur, équipé d'une sonotrode. En sortie du prémélangeur, la suspension s'écoule dans le réacteur de 25 litres, appelé réacteur de synthèse. Le prémélangeur fonctionne donc en régime continu, tandis que le réacteur de synthèse fonctionne en régime semi-continu pendant la coulée. Le prémélangeur est identique à celui utilisé dans le procédé en cuve agitée de 1 litre.

Les trois réacteurs sont munis d'une double-enveloppe alimentée en fluide caloporteur par deux groupes thermorégulateurs. Le premier alimente les deux réacteurs de dissolution et le second alimente le réacteur de synthèse. Les essais de précipitation sont ainsi réalisés à température constante.

Les trois réacteurs sont munis d'un système d'agitation. Les mobiles d'agitation sont des hélices tri-pales Mixel TT de diamètre 110 mm pour les réacteurs de dissolution et de diamètre 150 mm pour le réacteur de synthèse. Les moteurs d'agitation ont une vitesse réglable comprise entre 50 et 400 tr.min<sup>-1</sup>.

Les trois réacteurs sont également pourvus de trois chicanes fixées aux parois et destinées à empêcher la formation de vortex. L'agitation de la suspension est ainsi améliorée.

Le réacteur de synthèse est préalablement rempli de 2 litres d'eau.

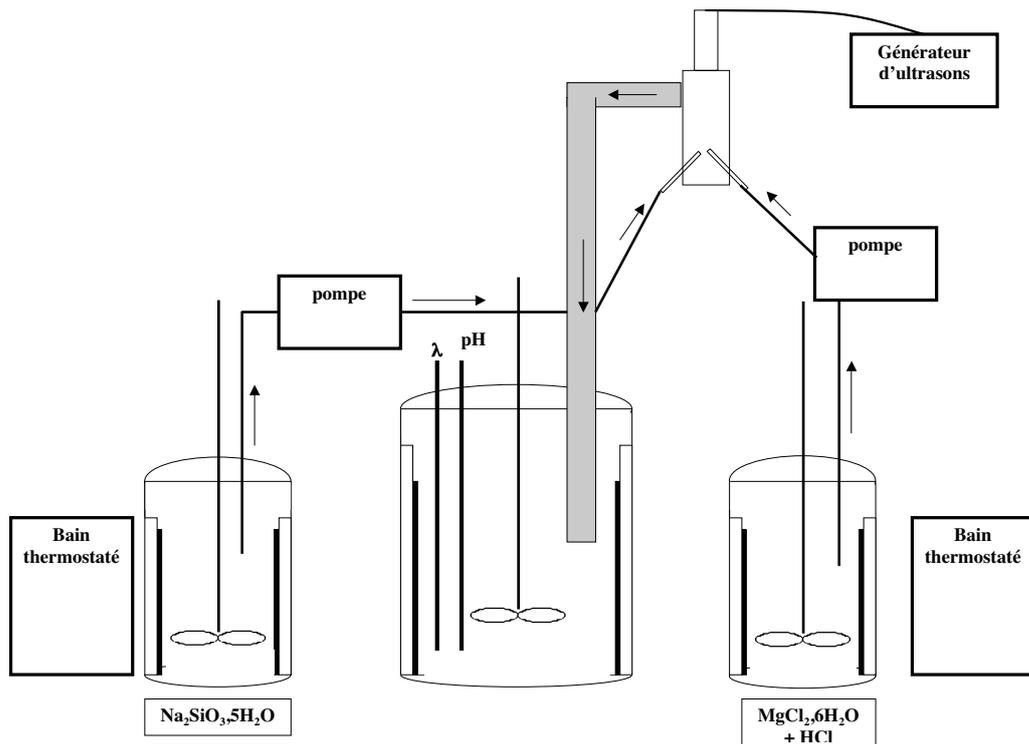


Fig. 2.8 : Montage en réacteur de 25 litres.

Dans le réacteur de synthèse, le nombre de Reynolds d'agitation est calculé à partir de l'équation suivante :

$$Re_{\text{réacteur}} = \frac{\rho_{\text{susp}} N_{\text{réacteur}} d_{\text{réacteur}}^2}{\mu_{\text{susp}}} = 117\,483 \quad (2.1.16)$$

avec  $N_{\text{réacteur}}$ , la vitesse d'agitation du mobile ( $4,8 \text{ tr.s}^{-1}$ ) et  $d_{\text{réacteur}}$ , le diamètre du mobile d'agitation (15 cm).

Cette valeur du nombre de Reynolds ( $> 10^4$ ) indique que l'écoulement est en régime turbulent. Dans ces conditions d'écoulement, le nombre de puissance  $N_{p,\text{réacteur}}$  du mobile d'agitation est constant. Sa valeur, 0,68, est fournie par le constructeur.

L'énergie dissipée dans la suspension  $\epsilon_{\text{réacteur}}$  vaut alors :

$$\epsilon_{\text{réacteur}} = \frac{N_{p,\text{réacteur}} N_{\text{réacteur}}^3 d_{\text{réacteur}}^5}{V_{\text{réacteur}}} = 0,367 \text{ W.kg}^{-1} \quad (2.1.17)$$

avec  $V_{\text{réacteur}}$ , le volume du réacteur (15,9 L utilisés lors de cet essai).

### 2.1.5 Traitement de la suspension de 25 litres

Une fois l'addition des réactifs terminée, la suspension est laissée sous agitation pendant 210 minutes. Elle est ensuite filtrée et lavée dans une essoreuse par filtration centrifuge. Le

diamètre des pores du panier est de 5  $\mu\text{m}$ . Le gâteau récupéré est ensuite séché à l'étuve à 100 °C pendant 15 heures. De même que pour le solide synthétisé par le procédé en cuve agitée de 1 litre, en sortie de l'étape de séchage, le produit est très aggloméré. Il est également broyé au moulin à café pendant 10 secondes pour casser les gros agglomérats formés dans l'étuve et permettre ainsi sa caractérisation.

## 2.2 Techniques analytiques utilisées pour caractériser le produit synthétisé

### 2.2.1 Analyses de la suspension

#### 2.2.1.1 Mesure de la conductivité

Durant la synthèse, la conductivité et la température de la suspension sont mesurées en continu, grâce à une sonde conductimétrique CDC641T reliée à un conductimètre CDM210 MeterLab de Radiometer Copenhagen<sup>TM</sup>.

La conductivité dépend des ions en solution, de leur concentration et de leur mobilité.

La conductivité de la suspension varie selon la température. Par conséquent, les conductivités mesurées à différentes températures doivent être corrigées par un coefficient de température  $\theta$  avant d'être comparées. Ce coefficient est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\theta = \frac{(\sigma_{T_2} - \sigma_{T_1}) * 100}{(T_2 - T_1) * \sigma_{T_1}} \quad (2.2.1)$$

avec  $\sigma_{T_1}$ , la conductivité de la suspension à la température de référence  $T_1$  proche de 20 °C et  $\sigma_{T_2}$ , la conductivité de la suspension à la température de mesure  $T_2$ .

Le coefficient de température  $\theta$  a été déterminé expérimentalement avec du silicate de magnésium en suspension dans une solution d'eau et de NaCl, sur une gamme de température de 20 à 40 °C. Une valeur de 2,1  $\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  a été obtenue.

#### 2.2.1.2 Mesure du pH

Durant la synthèse, le pH de la suspension est mesuré grâce à une sonde pH3011-9 reliée à un pHmètre PHM210 MeterLab de Radiometer Analytical<sup>TM</sup>.

La stabilité du pH de la suspension permet de détecter l'état d'équilibre de la suspension. De plus, le pH de la suspension permet de calculer la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  en solution.

Le pH dépend légèrement de la température de la solution. Le pH d'une solution tampon a été mesuré à 20 °C puis à 40 °C. À 20 °C, le pH est de 9,18 et, à 40 °C, il est de 9,10. La précision de la mesure de pH sera donc prise à  $\pm 0,08$ .

### 2.2.1.3 Granulométrie laser

Cette technique est basée sur la diffraction d'un faisceau lumineux par un échantillon de particules. La source de lumière utilisée est un faisceau laser monochromatique. Une partie du rayon incident est absorbée par les particules et le reste est diffusé ou diffracté. La lumière déviée par une particule sphérique forme, sur un plan, des anneaux dont le diamètre est inversement proportionnel à la taille de la particule. Les rayons diffusés et diffractés par les particules sont analysés selon la théorie de Mie. Pour cela, les particules sont supposées sphériques. La densité et l'indice de réfraction du solide et du milieu doivent être connus. L'analyse granulométrique fournit la distribution de taille des particules pondérée en volume. Par conséquent, cette méthode favorise la contribution des grosses particules, au détriment des plus petites. Cette analyse convient pour une gamme de tailles allant de  $0,05 \mu\text{m}$  à  $2 \text{ mm}$ .

L'appareil utilisé est un Malvern<sup>TM</sup> Mastersizer 2000. Le milieu d'analyse est l'eau. L'indice de réfraction de l'eau est 1,33 et celui des particules est assimilé à celui du talc naturel, soit 1,589. L'échantillon est placé dans la cuve du granulomètre qui contient de l'eau. L'échantillon circule dans un circuit fermé par pompage. La pompe, ainsi que l'agitateur, tournent à une vitesse de  $2\,275 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . Chaque échantillon est analysé trois fois avec un intervalle de temps de 8 secondes et un temps de mesure de 5 secondes.

Les échantillons de suspension sont prélevés dans la cuve agitée de 1 litre ou dans le réacteur de 25 litres au cours de la synthèse. L'évolution de la distribution de taille des particules est ainsi étudiée au cours du temps. Des prélèvements sont également effectués en sortie du prémélangeur. L'évolution de la distribution de taille des particules au passage du prémélangeur continu au réacteur semi-continu est ainsi étudiée.

Les analyses peuvent être réalisées sous ultrasons pour casser les agglomérats. La figure 2.9 montre que l'application des ultrasons pendant l'analyse granulométrique modifie la distribution de taille. Sous l'effet des ultrasons, la distribution est clairement déplacée vers

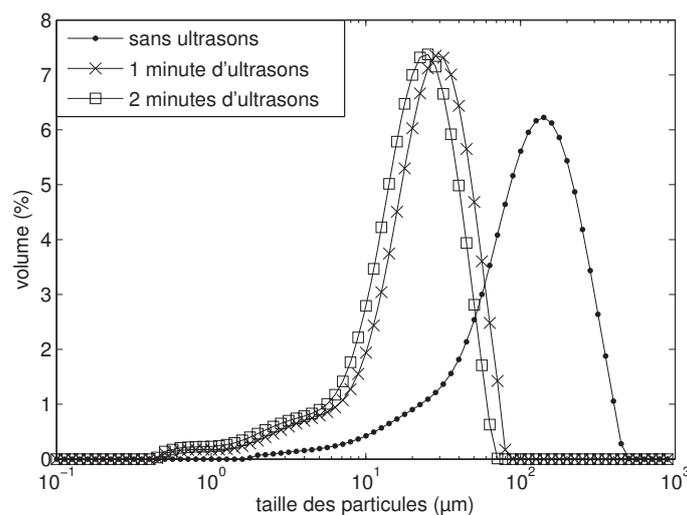


Fig. 2.9 : Effet des ultrasons durant l'analyse granulométrique.

les fines particules. Les ultrasons permettent de désagréger le solide. Au-delà de deux

minutes d'application des ultrasons, la distribution de taille n'évolue plus. Par conséquent, tous les échantillons analysés sont soumis à deux minutes d'ultrasons pendant l'analyse granulométrique.

La largeur de la distribution de taille peut être quantifiée par une grandeur appelée indice de dispersion (span en anglais) :

$$span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (2.2.2)$$

avec :  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$ , les diamètres des particules correspondant respectivement à 10%, 50% et 90% de la fréquence cumulée en volume.

## 2.2.2 Analyses du solide synthétisé

### 2.2.2.1 Pycnométrie à hélium

Cette technique permet de déterminer le volume d'un échantillon solide de masse connue. On peut donc ensuite calculer sa masse volumique. De l'hélium est injecté à une pression connue dans une cellule contenant le solide à analyser. Le gaz est ensuite détendu dans une cellule d'expansion. La pression du gaz dans cette cellule est mesurée. Le calcul du volume de l'échantillon est décrit dans l'annexe A page 219.

L'appareil utilisé est l'Accupyc 1330 de marque Micromeritics™.

### 2.2.2.2 Mesures de la surface spécifique et des volumes micro et macro-poreux

Ces mesures reposent sur l'obtention des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sur le solide à caractériser par volumétrie d'adsorption. L'échantillon du produit à analyser est placé dans une enceinte de volume connu qui se trouve initialement sous pression réduite. Un volume connu de gaz est injecté pas à pas. La pression de l'enceinte est mesurée après obtention de l'équilibre. Le volume de l'enceinte étant connu, on en déduit le volume de gaz adsorbé par l'échantillon. La pression est augmentée progressivement jusqu'à atteindre la saturation de l'échantillon. Une fois que l'équilibre de saturation est atteint, la pression dans l'enceinte est progressivement diminuée afin de libérer le gaz retenu dans le solide. Le volume désorbé à chaque équilibre est alors mesuré. On obtient ainsi l'isotherme de désorption.

La surface spécifique du solide est ensuite calculée en appliquant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (méthode B.E.T.). Le volume méso-poreux est calculé en appliquant la méthode de Barret, Joyner et Halenda (méthode B.J.H.) sur la courbe de désorption de l'isotherme. Le volume micro-poreux est calculé en appliquant la méthode t-plot sur la courbe d'adsorption de l'isotherme. Les méthodes B.E.T., B.J.H. et t-plot sont présentées en annexe B page 221.

Les mesures de surfaces spécifiques et de volumes méso et micro-poreux sont réalisées sur les solides afin de comparer les structures des solides entre elles. Des corrélations sont également établies entre ces mesures, les propriétés de surface analysées par CGI et les propriétés de dispersion du solide analysées par les tests de dispersion.

---

L'appareil utilisé est le BET ASAP 2010 de la marque Micromeritics<sup>TM</sup>. L'adsorption est réalisée avec de l'azote à la température d'azote liquide. Le dégazage du solide est effectué à 250 °C pendant 24 heures.

### 2.2.2.3 Diffraction de Rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X permet la détermination des paramètres de maille de la structure cristalline du solide. Le solide est balayé par un faisceau de rayons X. Les différentes directions de diffraction qui en résultent et l'intensité diffractée permettent d'obtenir un spectre de diffraction. Les pics de ce spectre dépendent de la structure cristalline, de la taille des cristallites et des déformations de la maille.

Dans cette étude, le diffractogramme obtenu permet de déterminer si le solide synthétisé est amorphe ou cristallin.

L'appareil utilisé est le diffractomètre X'Pert Philips<sup>TM</sup> Pan Analytical. L'échantillon est balayé par le rayonnement de la longueur d'onde  $K_{\alpha}$  d'une anticathode de cuivre de longueur d'onde 1,541 Å. Le pas d'angle est de  $2\theta = 0,0334^{\circ}$  et le pas de temps de 50 secondes.

### 2.2.2.4 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Le principe de cette technique est de balayer la surface du solide à l'aide d'une sonde émettant des électrons. Le solide ré-émet un signal qui est détecté et qui permet la reconstitution d'une image donnant une vue topographique de l'échantillon.

Le MEB permet d'étudier la morphologie et l'arrangement des particules et agglomérats.

L'appareil utilisé est le SEM-FEG Philips<sup>TM</sup> XL 30.

### 2.2.2.5 Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

Cette technique d'analyse chimique élémentaire utilise la fluorescence de rayons X. L'échantillon à analyser est bombardé par des rayons X. Si les photons incidents présentent une énergie  $E_0$  suffisamment élevée, l'atome est ionisé et un électron d'une couche interne de l'atome (par exemple, de la couche K ou L) est émis. L'atome ionisé se trouve alors dans un état excité, instable. Pour revenir à un état stable, la transition d'un électron d'une couche supérieure vers le vide laissé par l'électron éjecté est nécessaire. Ce processus de désexcitation est accompagné de l'émission d'un photon X. L'énergie de ce photon, qui est aussi dans le domaine X, est égale à la différence d'énergie du niveau de la couche à combler ( $E_0$ ) et de celui de la couche qui fournit l'électron de remplacement ( $E_1$  ou  $E_2$ ). Ce phénomène est l'émission secondaire de rayons X, ou fluorescence de rayons X. Chaque atome émet donc des photons d'une énergie propre. La matière émet un spectre de rayons X qui est caractéristique de sa composition. À partir de ce spectre, on peut donc déduire la composition massique en éléments de la matière analysée.

Expérimentalement, un mélange est réalisé dans un creuset en platine à partir de la poudre à analyser et un fondant à base de méta et tétraborate de lithium. Une perle est formée à

partir de ce mélange. Elle est réalisée dans une perleuse (Perlix'3) avec un programme de montée en température pouvant atteindre 1 200 °C. L'analyse est ensuite menée avec un appareil de fluorescence X de type dispersif en longueur d'onde (WD-XRF) - PW2504 de marque Philips<sup>TM</sup>. L'ensemble de ces analyses a été réalisé par le laboratoire d'Imerys Talc.

## **2.3 Tests de dispersion et de sédimentation du solide dans un solvant**

### **2.3.1 Test de dispersion dans l'eau**

Ce test permet de caractériser la dispersion dans l'eau du solide synthétisé et de comparer les essais entre eux, afin de déterminer l'influence des paramètres opératoires sur la structure du solide. Les résultats de ce test peuvent être corrélés aux résultats obtenus par adsorption/désorption d'azote et par CGI.

Ce test de dispersion du solide dans l'eau est mis en œuvre dans le granulomètre Malvern Mastersizer 2000. Le solide sec est re-dispersé dans de l'eau, puis la suspension est immédiatement versée dans la cuve du granulomètre, initialement vide. La pompe fonctionne à une vitesse de 2 275 tr.min<sup>-1</sup>. Trois mesures granulométriques sont réalisées successivement. La mesure est ensuite réalisée sous ultrasons (100 %, environ 3 mW). Le diamètre médian  $d_{50}$  est ainsi mesuré en fonction du temps, à la fréquence d'une mesure toutes les 10 secondes pendant 5 minutes.

### **2.3.2 Test de sédimentation dans un solvant**

Afin de prédire la dispersion du solide dans la matrice polymère, un test de dispersion du solide dans un solvant est mis en œuvre. Ce test repose sur la sédimentation du solide dans une phase liquide. La sédimentation rend compte de l'état de dispersion du solide dans le liquide. En effet, une sédimentation rapide du solide est due à la présence d'agglomérats non dispersés qui sédimentent rapidement du fait de leur taille élevée. Au contraire, une sédimentation lente du solide est due à des particules désagglomérées bien dispersées qui sédimentent plus lentement du fait de leur plus petite taille.

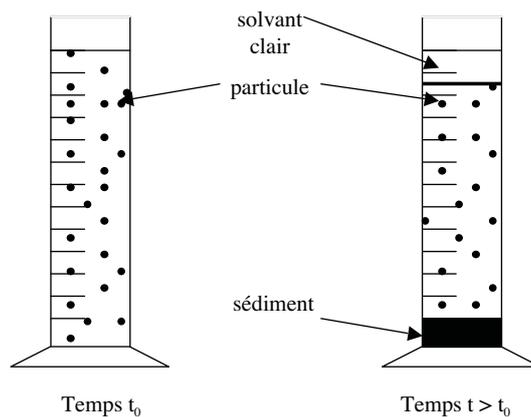
Ce test a tout d'abord été réalisé dans l'eau. Cependant, ce solvant n'est pas représentatif d'une matrice polymère. Par conséquent, d'autres solvants ont également été retenus pour réaliser ce test. Le choix s'est porté sur le dodécane et l'huile de tournesol.

Ce test est également utilisé afin de sélectionner un additif à ajouter pour améliorer la dispersion du solide dans la matrice polymère. En comparant les vitesses de sédimentation, il permet ainsi de déterminer quel additif améliore la dispersion du solide dans le solvant.

Expérimentalement, le solide, traité ou non traité, est re-dispersé dans le solvant sous agitation et ultrasons pendant 2 minutes. La sonde à ultrasons est identique à celle utilisée pendant la synthèse avec le prémélangeur. L'agitation est obtenue avec un agitateur magnétique. La suspension est ensuite versée dans une éprouvette graduée en verre de 25 mL

---

(voir Fig. 2.10). La suspension contient environ 12 % en masse de solide traité ou non traité. La sédimentation du solide est observée au cours du temps avec prise de photos et de vidéos, ce qui permet de calculer par la suite la vitesse de sédimentation du solide dans le solvant. Malgré le calcul de la vitesse de sédimentation, ce test reste essentiellement qualitatif et est utilisé à titre comparatif. En effet le calcul de la vitesse de sédimentation est basé sur une observation visuelle du volume sédimenté et est donc sujet à une forte incertitude.



**Fig. 2.10 :** Test de sédimentation du solide dans un solvant.

# Chapitre 3 : Étude expérimentale du procédé de précipitation du silicate de magnésium

---

## Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Étude expérimentale du procédé en cuve agitée de 1 litre . . . . .</b>	<b>60</b>
3.1.1	Résultats préliminaires . . . . .	63
3.1.2	Effets du mode d'addition des réactifs . . . . .	69
3.1.3	Étude de la pureté du solide . . . . .	71
3.1.4	Étude des effets des paramètres du procédé sur la distribution de taille des particules . . . . .	80
3.1.5	Étude de la structure du solide et de sa dispersion dans un solvant	87
<b>3.2</b>	<b>Étude expérimentale du procédé en réacteur de 25 litres . . . . .</b>	<b>107</b>
3.2.1	Résultats préliminaires . . . . .	108
3.2.2	Étude des effets des paramètres du procédé sur la distribution de taille des particules . . . . .	112
<b>3.3</b>	<b>Comparaison des deux procédés . . . . .</b>	<b>115</b>
<b>3.4</b>	<b>Traitement du solide et amélioration de sa dispersion dans un solvant</b>	<b>119</b>
3.4.1	Dispersion du solide non traité . . . . .	119
3.4.2	Dispersion du solide traité par ajout d'additif . . . . .	120
<b>3.5</b>	<b>Diminution de l'agglomération secondaire du solide . . . . .</b>	<b>124</b>
3.5.1	Essai de traitement acide de la suspension de silicate de magné- sium . . . . .	124
3.5.2	Effet du traitement acide sur la pureté du solide . . . . .	125
3.5.3	Effet du traitement acide sur la distribution granulométrique du solide . . . . .	125
3.5.4	Effet du traitement acide sur la friabilité du solide . . . . .	126
<b>3.6</b>	<b>Conclusions . . . . .</b>	<b>127</b>

---

---

Ce chapitre est une présentation détaillée des résultats obtenus au cours de l'étude expérimentale du procédé de synthèse du silicate de magnésium réalisée à deux échelles : en cuves agitées de 1 litre et de 25 litres. Cette étude porte sur les effets des paramètres du procédé sur les propriétés du solide synthétisé, notamment la distribution de taille des particules, le rapport molaire Mg/Si dans le solide synthétisé, les propriétés de surface et la dispersion du produit en fin de synthèse dans différents milieux.

Les deux premières sections de ce chapitre traitent l'étude réalisée en cuve agitée de 1 litre, puis celle réalisée en cuve de 25 litres. Dans la troisième section de ce chapitre, une comparaison est proposée entre les études réalisées aux deux échelles. La quatrième section de ce chapitre porte sur un aspect différent de l'étude expérimentale. Elle est consacrée à l'étude de l'ajout d'un additif utilisé dans le but d'améliorer la dispersion du solide dans une matrice polymère. Enfin, dans la dernière section de ce chapitre, une solution sera proposée afin de réduire l'agglomération du solide.

### **3.1 Étude expérimentale du procédé en cuve agitée de 1 litre**

Cette étude expérimentale est réalisée avec le procédé décrit dans la section 2.1.1 page 42. Le tableau 3.1 page suivante présente les conditions opératoires des différents essais réalisés en cuve agitée de 1 litre. Le mode d'addition des réactifs, l'utilisation des ultrasons pendant la synthèse, la température de la synthèse et les molalités initiales des réactifs sont précisés pour chaque essai. L'ordre d'addition des réactifs est précisé pour les essais réalisés avec une addition rapide des réactifs. Avec une addition lente des réactifs, les essais ont tous été réalisés par addition du réactif 2 (solution acide de chlorure de magnésium) dans le réactif 1 (solution de métasilicate de sodium).

Le tableau 3.2 page 62 présente les propriétés physico-chimiques des suspensions et solides synthétisés en cuve agitée de 1 litre : le pH de la suspension en fin de synthèse  $pH^f$ , le diamètre médian  $d_{50}$  et le diamètre en surface  $d_{32}$  du solide en suspension mesurés en fin de synthèse, la masse volumique, la surface spécifique, le rapport molaire Mg/Si et la fraction massique de silicate de magnésium dans le solide sec (le calcul est présenté dans la partie 3.1.3.1 page 71) sont donnés. Pour les essais réalisés dans les mêmes conditions de molalités initiales des réactifs, une valeur moyenne est donnée pour le pH de la suspension ainsi que pour la fraction massique de silicate de magnésium dans le solide.

Essai	Mode d'addition	Ultrasons 34,5 W	Température (°C)	[MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O] (mol.kg <sup>-1</sup> )	[Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , 5H <sub>2</sub> O] (mol.kg <sup>-1</sup> )	[HCl] (mol.kg <sup>-1</sup> )
1	lent	non	20	1,47	1,43	1,00
2	rapide (2 dans 1)	non	20	1,47	1,43	1,00
3	rapide (1 dans 2)	non	20	1,47	1,43	1,00
7	prémélangeur	oui	20	1,47	1,43	1,00
5	prémélangeur	oui	20	0,73	0,71	0,50
26	prémélangeur	oui	20	2,21	2,14	1,50
18	prémélangeur	oui	20	2,94	2,86	2,00
34*	prémélangeur	non	20	0,52	0,50	0,35
9	prémélangeur	non	20	0,73	0,71	0,50
33*	prémélangeur	non	20	1,03	1,00	0,72
35*	prémélangeur	non	20	1,26	1,22	0,87
37*	prémélangeur <sup>a</sup>	non	20	1,26	1,22	0,87
6	prémélangeur	oui	20	0,73	0,71	1,00
8	prémélangeur	non	20	0,73	0,71	1,00
14	prémélangeur	non	40	0,73	0,71	1,00
15	prémélangeur	oui	40	0,73	0,71	1,00
16	prémélangeur	oui	50	0,73	0,71	1,00
17	prémélangeur	oui	40	1,94	1,88	1,00

**Tab. 3.1 :** Conditions opératoires du procédé de synthèse du solide en cuve agitée de 1 litre (\* essais complémentaires destinés à la modélisation, <sup>a</sup> débit total d'entrée des solutions de réactifs : 330,08 g.min<sup>-1</sup>).

Essai	pH <sup>f</sup>	d <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	d <sub>32</sub> ( $\mu\text{m}$ )	Masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Surface spécifique ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Ratio molaire Mg/Si	Silicate de magnésium (m. %)
1		20,9	9,9	2,209	204	0,70	
2	9,32	26,1	13,1	2,206	349	0,73	97,5
3	$\pm 0,03$	22,2	11,0	2,204	nd	0,72	$\pm 1,0$
7		19,2	6,5	2,203	165	0,72	
5	9,81	3,2	1,6	2,119	127	0,70	95,5
9	$\pm 0,40$	16,9	7,8	2,184	314	0,71	$\pm 0,7$
26	9,15	15,9	7,4	2,224	340	0,71	97,0
18	9,44	13,1	5,9	2,280	256	0,72	97,0
6	9,11	4,2	2,3	2,147	350	0,56	83,5
8	$\pm 0,11$	11,2	5,7	2,131	257	0,61	$\pm 3,5$
14	8,34	12,1	6,7	2,134	nd	0,60	85,5
15	$\pm 0,05$	4,4	2,7	2,222	nd	0,60	$\pm 0,7$
16	8,12	5,9	2,8	2,220	335	0,59	85,0
17	8,95	17,3	7,1	2,222	nd	0,78	102,0

**Tab. 3.2 :** Propriétés physico-chimiques des solides synthétisés en cuve agitée de 1 litre.

### 3.1.1 Résultats préliminaires

Préalablement à l'étude paramétrique du procédé, quelques essais préliminaires ont permis d'établir des premiers résultats concernant les essais et les propriétés du solide synthétisé. Ces résultats sont communs à tous les essais et solides synthétisés, quels que soient les paramètres du procédé. Ces essais portent sur la répétabilité des essais, sur l'évolution de la distribution de taille des particules au cours de la synthèse, ainsi que sur l'état non cristallin du solide synthétisé.

#### 3.1.1.1 Répétabilité des essais

Les échantillons de suspension destinés à être analysés au granulomètre sont prélevés à deux endroits différents (Fig. 3.1). Le premier point de prélèvement se situe à la sortie du prémélangeur avant que la suspension ne s'écoule dans la cuve. Le second point de prélèvement se situe dans la cuve agitée et est effectué manuellement.

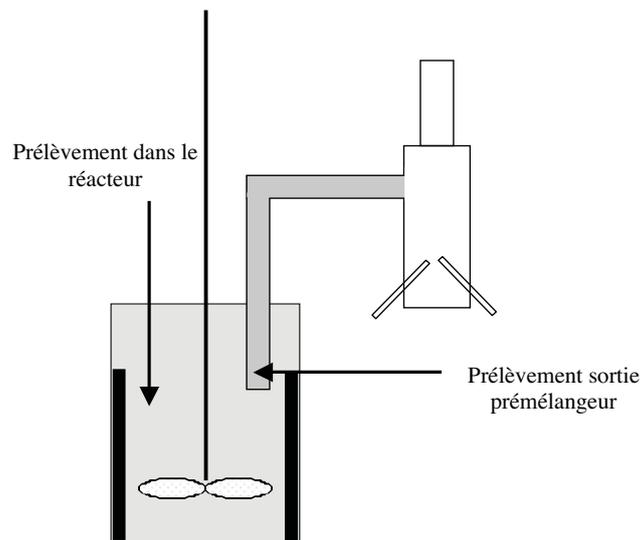
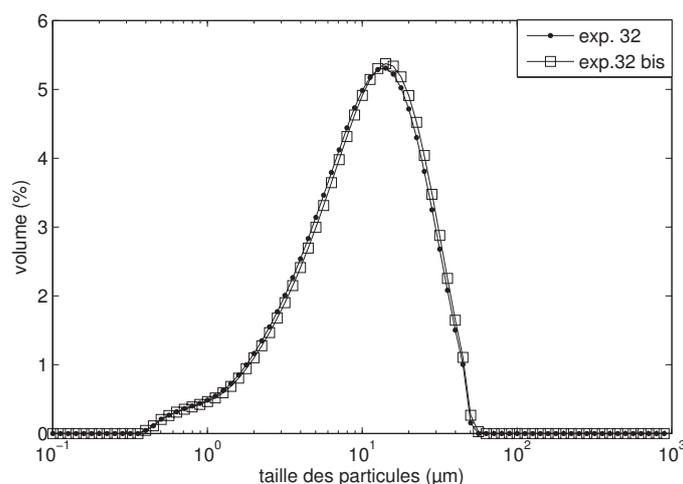


Fig. 3.1 : Points de prélèvements des échantillons pour les analyses granulométriques.

#### Dans le prémélangeur

Un essai a été répété deux fois afin de vérifier la répétabilité des essais à l'échelle du prémélangeur. Le pH et la distribution granulométrique de la suspension ont été mesurés en sortie du prémélangeur. Le pH de la suspension vaut 9,08 lors du premier essai et 9,15 lors du second essai. La différence relevée entre ces deux valeurs est de l'ordre de l'incertitude de la mesure. La figure 3.2 page suivante présente les distributions de taille des particules prélevées en sortie du prémélangeur au cours des deux essais. Les deux distributions sont parfaitement superposables. Par conséquent, au vu des mesures du pH et de la distribution granulométrique de la suspension, on peut établir que les essais dans le prémélangeur sont répétables.



**Fig. 3.2 :** Répétabilité des essais : distributions granulométriques en sortie du prémélangeur (mode d'addition : prémélangeur,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , prélèvement de la suspension après 5 minutes).

### Dans la cuve

Afin de vérifier la répétabilité des essais, deux essais ont été réalisés dans les mêmes conditions (essai 1, table 3.1 page 61). La comparaison entre ces deux essais, d'une part, de l'évolution de la conductivité de la suspension au cours du temps dans la cuve (Fig. 3.3 page suivante), et, d'autre part, de la distribution granulométrique de la suspension prélevée dans la cuve en fin de synthèse (Fig. 3.4 page ci-contre), permet d'établir que les essais sont répétables. En effet, la figure 3.3 page suivante montre que l'évolution de la conductivité de la suspension dans la cuve au cours du temps est identique lors des deux essais. On observe un écart entre les valeurs, notamment au temps initial avec un écart relatif de 4,6 % et, à  $t = 210$  minutes, avec un écart relatif de 1,4 %. Ces écarts sont probablement dus à l'incertitude de la mesure. Malgré ces incertitudes de mesure inférieures à 5 %, l'évolution de la conductivité de la suspension dans la cuve au cours du temps indique que les mêmes ions interviennent au cours des deux essais.

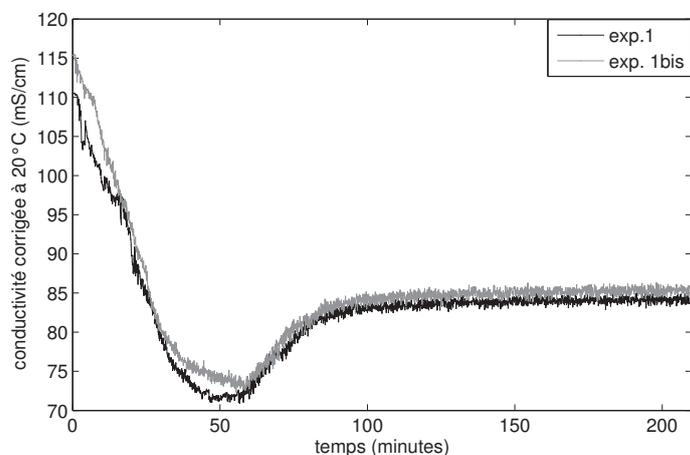
La figure 3.4 page ci-contre montre que les distributions granulométriques sont peu différentes entre les deux essais, malgré une légère translation de la distribution vers les grosses particules lors de l'essai 1 bis. Cependant, dans ce cas également, on peut estimer que cet écart est de l'ordre de l'incertitude de la mesure.

Par conséquent, au vu de ces résultats, on peut établir que les essais sont répétables.

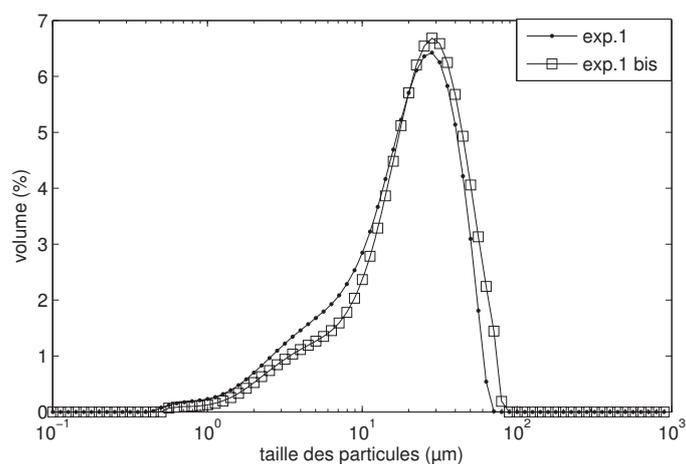
### 3.1.1.2 Évolution de la distribution de taille des particules au cours du temps

#### En sortie du prémélangeur

La figure 3.5 page 66 présente l'évolution temporelle de la distribution granulométrique de la suspension prélevée en sortie du prémélangeur. On peut observer, qu'à partir d'un

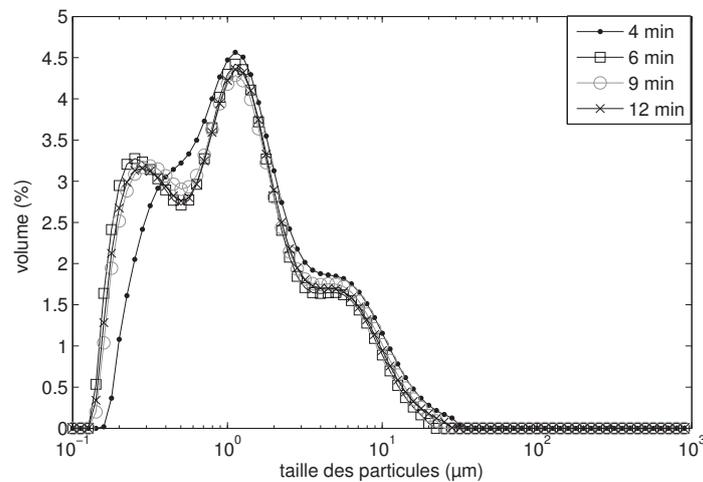


**Fig. 3.3 :** Répétabilité des essais : évolution de la conductivité de la suspension au cours du temps (mode d'addition : lente,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).



**Fig. 3.4 :** Répétabilité des essais : distributions granulométriques en fin de synthèse (mode d'addition : lente,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ), prélèvement de la suspension après 210 minutes.

certain temps, 6 minutes dans cet exemple, la distribution n'évolue plus. Elle est ensuite stable au cours du temps.



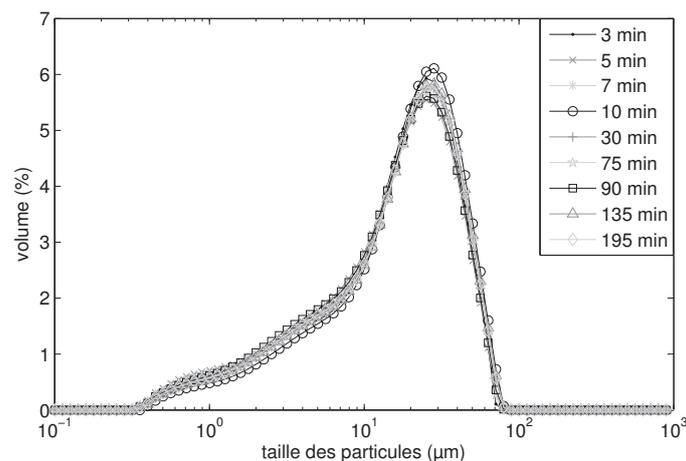
**Fig. 3.5 :** Évolution de la distribution de taille des particules au cours du temps en sortie du prémélangeur (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### Dans la cuve

La figure 3.6 page ci-contre présente l'évolution temporelle de la distribution de taille des particules, pour l'opération avec addition des réactifs par prémélangeur. Des échantillons sont prélevés dans la suspension située dans la cuve à différents instants au cours de la synthèse. La figure 3.6 page suivante montre que la distribution granulométrique n'évolue pas au cours du temps, après 3 minutes. Il y a donc très peu de croissance et d'agglomération des particules dans la cuve au cours du temps. Par conséquent, les distributions granulométriques présentées dans cette étude correspondront aux échantillons de suspension prélevés en fin de synthèse, soit après 210 minutes.

#### 3.1.1.3 Évolution de la distribution granulométrique entre la sortie du prémélangeur et la cuve

Les prélèvements d'échantillons effectués à deux endroits permettent d'étudier l'évolution de la distribution granulométrique entre la sortie du prémélangeur et le mélange dans la cuve. En effet, on peut s'attendre à ce que la distribution granulométrique varie entre les deux étapes du fait des changements de volume et d'écoulement, et des phénomènes de nucléation, de croissance et d'agglomération qui peuvent intervenir dans la cuve. La figure 3.7 page 68 présente les distributions granulométriques de la suspension prélevée en sortie du prémélangeur et dans la cuve, pour quatre synthèses différentes. On remarque que globalement la distribution évolue entre les deux étapes, même si cette évolution est plus marquée pour les essais 5 et 7 que pour les essais 9 et 18. La suspension est constituée de particules plus fines en sortie du prémélangeur que dans la cuve. Il y aurait donc des



**Fig. 3.6 :** Évolution de la distribution de taille des particules présentes dans la cuve au cours du temps (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

phénomènes de nucléation, de croissance et d'agglomération qui interviennent au cours du mélange dans la cuve.

#### 3.1.1.4 Étude de l'état cristallin du solide

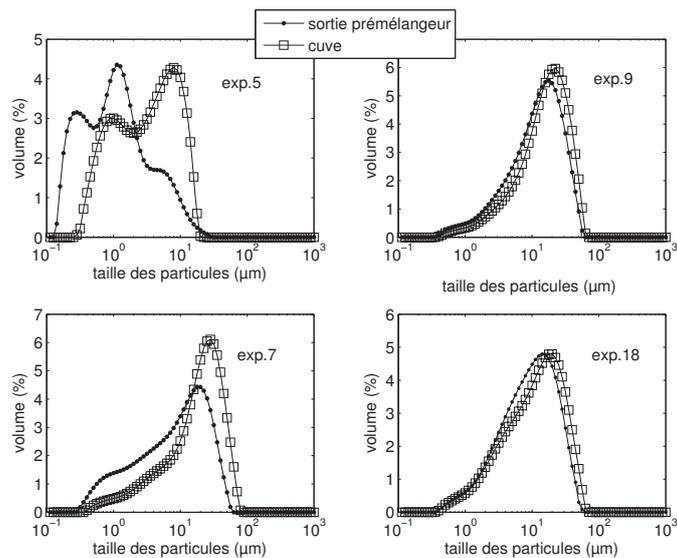
Le diffractogramme du silicate de magnésium synthétisé, obtenu par diffraction de rayons X, montre que ce solide est amorphe (Fig. 3.8 page suivante). Ce diffractogramme ne présente pas de réels pics. On peut seulement observer l'apparition d'un pic à  $2\theta = 46,5 \text{ }^\circ$  mais dont l'exploitation est difficile en raison de sa faible intensité.

Quels que soient les conditions opératoires, le diffractogramme obtenu est du même type que la figure 3.8 page suivante et le solide est amorphe. Cet état non cristallin caractérise également les solides synthétisés lors des essais réalisés en réacteur de 25 litres. Ces résultats sont en accord avec les travaux de CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI (2005) et CIESIELCZYK, KRYSZTAFKIEWICZ et JESIONOWSKI (2007) qui ont montré que le silicate de magnésium synthétisé est amorphe. D'après eux, cette forme est indépendante de la température de synthèse mais également du mode d'addition des réactifs. La faible cristallinité du silicate de magnésium avait également été montrée par BREW et GLASSER (2005).

## Conclusion

Les conclusions établies suite à ces essais préliminaires réalisés en cuve agitée de 1 litre sont les suivantes :

- les essais sont répétables ;



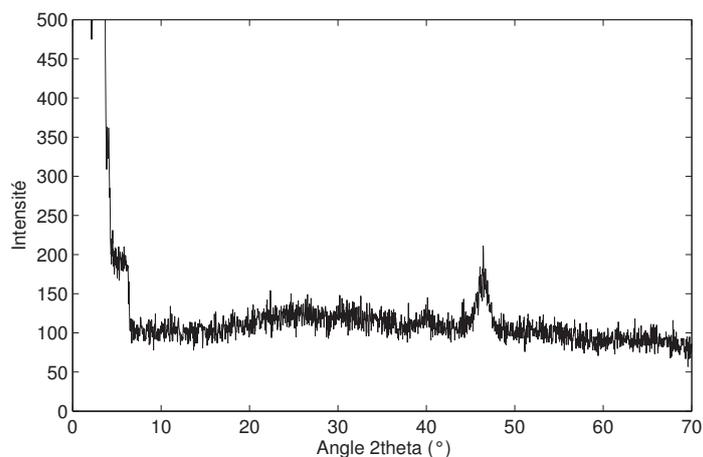
**Fig. 3.7 :** Évolution de la distribution de taille des particules entre la sortie du prémélangeur et le mélange en cuve agitée.

Exp.5 : addition par prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.9 : addition par prémélangeur sans ultrasons,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.7 : addition par prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.18 : addition par prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 2,94 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$



**Fig. 3.8 :** Diffractogramme du solide synthétisé (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) obtenu par diffraction de rayons X.

- la distribution de taille des particules n'évolue pas au cours de la synthèse, ni dans le prémélangeur, ni dans la cuve après 4 minutes ;
- la distribution de taille des particules varie entre le prémélangeur et la cuve : de la nucléation, de la croissance et de l'agglomération de particules peuvent avoir lieu ;
- les solides synthétisés sont amorphes quels que soient les paramètres du procédé.

L'étude paramétrique du procédé en cuve agitée de 1 litre va être présentée dans ce qui suit. Cette étude se divisera en deux parties : on s'intéressera tout d'abord à l'effet de certains paramètres (mode d'addition des réactifs, molalité initiale de l'acide chlorhydrique et utilisation des ultrasons) sur la pureté du solide synthétisé, puis à l'effet de l'ensemble des paramètres étudiés sur la distribution de taille des particules.

### 3.1.2 Effets du mode d'addition des réactifs

Le pH et la conductivité de la suspension sont mesurés au cours de la synthèse.

La figure 3.9 page suivante montre l'évolution du pH de la suspension au cours de la synthèse en fonction du mode et de l'ordre d'addition des réactifs. Les quatre essais ont été réalisés avec des molalités initiales des réactifs identiques. Quels que soient le mode et l'ordre d'addition des réactifs, le pH final de la suspension est de  $9,32 \pm 0,03$  (Table 3.2 page 62).

Initialement, le pH de la suspension obtenue avec une addition lente du chlorure de magnésium dans la cuve est égal au pH de la solution de métasilicate de sodium, soit 13,16. Le pH de la suspension diminue ensuite en raison de l'addition goutte à goutte de la solution acide de chlorure de magnésium dont le pH est de 0,06. Le pH de la suspension décroît jusqu'à 80 minutes, ce qui correspond à la fin de l'addition de la solution de chlorure de magnésium. Le pH est ensuite stable jusqu'à la fin de l'essai.

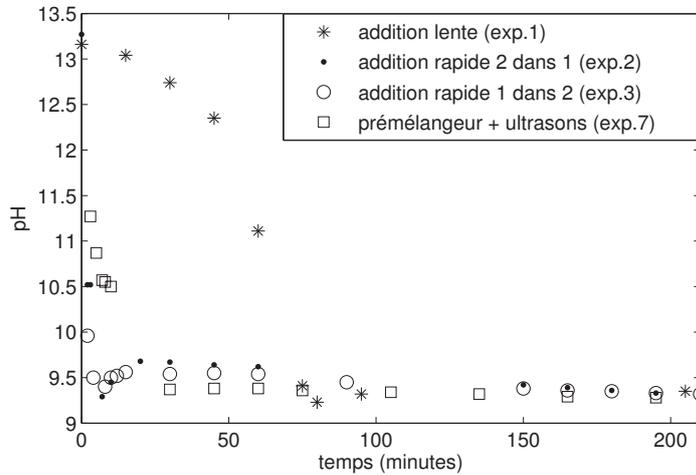
Dans le cas de l'essai réalisé avec une addition rapide de la solution de chlorure de magnésium dans la cuve, l'évolution du pH de la suspension est identique au cas précédent. En effet, la valeur initiale du pH est égale au pH de la solution de métasilicate de sodium. Le pH diminue ensuite très rapidement pour atteindre une valeur constante dès 20 minutes. Cette rapide diminution est due à l'addition rapide de la solution acide de chlorure de magnésium dans la cuve.

Avec un ordre d'addition des réactifs opposé (ajout de la solution de métasilicate de sodium dans la cuve), la valeur initiale du pH est différente car elle est, dans ce cas, égale à celle du pH de la solution de chlorure de magnésium, soit 0,06 (point non visible sur le graphe). Le pH de la suspension augmente dès l'addition de la solution de métasilicate de sodium puis se stabilise rapidement. La valeur finale du pH est identique au cas précédent.

Les premières valeurs du pH de la suspension obtenue avec l'addition des réactifs par prémélangeur sont faussées car, à ce stade de l'essai, la sonde de pH n'était pas parfaitement immergée dans la suspension. Le pH de la suspension est rapidement stable ce qui est dû à l'écoulement de la suspension contenant le solide déjà formé en amont (dans le prémélangeur).

Dans les quatre cas, la stabilité du pH de la suspension après 80 minutes indique que la suspension a atteint l'état d'équilibre. De plus, la valeur finale du pH, identique dans les

quatre cas, indique que les équilibres chimiques sont les mêmes malgré le changement de mode et d'ordre d'addition des réactifs. Les équilibres liquide-solide sont supposés atteints pour chaque synthèse après 80 minutes.



**Fig. 3.9 :** Évolution du pH de la suspension en fonction du temps, du mode et de l'ordre d'addition des réactifs ( $[MgCl_2, 6H_2O]=1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

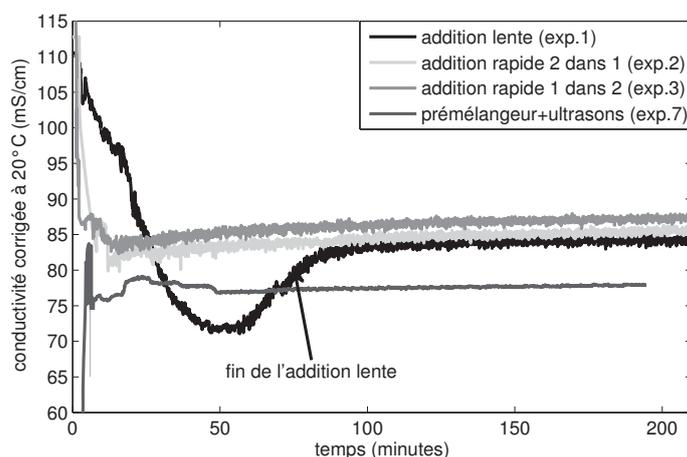
La figure 3.10 page suivante montre l'évolution de la conductivité de la suspension au cours de la synthèse en fonction du mode et de l'ordre d'addition des réactifs pour les quatre essais.

Lors des essais avec addition lente et rapide de la solution de chlorure de magnésium dans la cuve (2 dans 1), la valeur initiale de la conductivité est égale à celle de la solution de métasilicate de sodium, soit  $111 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Lors de l'essai réalisé avec l'ordre d'addition des réactifs opposé (1 dans 2, addition rapide), la valeur initiale de la conductivité est égale à celle de la solution de chlorure de magnésium, soit  $240 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (non visible sur le graphe). Dans le cas de l'essai réalisé avec prémélangeur, la valeur initiale de la conductivité est théoriquement celle de l'eau initialement contenue dans la cuve mais, de même que la sonde de pH, la sonde conductimétrique n'est pas totalement immergée dans la suspension en début d'essai, ce qui fausse les premières valeurs de la conductivité.

La conductivité de la suspension obtenue pendant l'addition lente de la solution de chlorure de magnésium dans la cuve diminue ensuite ce qui peut s'expliquer par un effet de dilution mais aussi par la formation du solide. La conductivité est ensuite stable entre 46 et 60 minutes avant d'augmenter jusqu'à 85 minutes. Cette augmentation peut être due à un changement des ions en solution suite à la modification des équilibres chimiques en jeu. La conductivité est ensuite stable jusqu'à la fin de l'essai.

Dans le cas des deux essais réalisés avec addition rapide des réactifs, la conductivité de la suspension diminue rapidement avant de se stabiliser dès 11 minutes. Cette diminution de la conductivité peut s'expliquer, comme dans le cas précédent, par un effet de dilution mais également par la formation du solide. Les valeurs finales de la conductivité de la suspension, après stabilisation, sont égales à  $87 \pm 1 \text{ mS.cm}^{-1}$ , que la solution de réactif soit ajoutée de façon lente ou rapide dans la cuve. Il n'y a pas d'effet de l'ordre d'addition des réactifs, si ce n'est la valeur initiale.

Lors de l'addition des réactifs avec le prémélangeur, la conductivité de la suspension augmente car la cuve contient initialement de l'eau. Elle se stabilise ensuite rapidement car la suspension qui arrive dans la cuve est supposée stable, la précipitation ayant lieu en amont, dans le prémélangeur. Dans ce cas, la valeur finale de la conductivité de la suspension est inférieure à celle mesurée lors des trois autres essais. Ceci s'explique par la présence d'eau dans la cuve au début de l'essai.



**Fig. 3.10** : Évolution de la conductivité de la suspension en fonction du temps, du mode et de l'ordre d'addition des réactifs ( $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$ ).

### 3.1.3 Étude de la pureté du solide

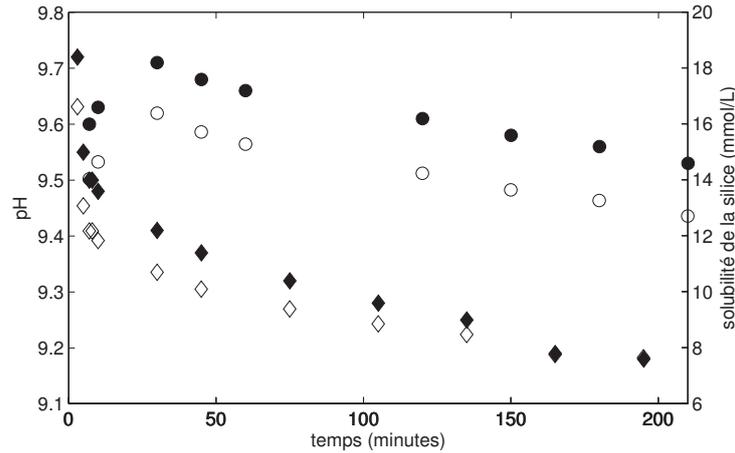
#### 3.1.3.1 Effets de la molalité de l'acide chlorhydrique

Lors des travaux réalisés dans le cadre de sa thèse, LÈBRE (2007) a travaillé avec les molalités suivantes :  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SiO}_3, 5\text{H}_2\text{O}] = 1,43 \text{ mol.kg}^{-1}$  et  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Ces conditions de molalités seront appelées dans cette étude conditions standard.

L'effet des molalités initiales des réactifs sur les propriétés du solide est étudié, en maintenant le rapport molaire initial Mg/Si à la valeur constante de 0,75. Les molalités initiales des réactifs sont tout d'abord divisées par 2, donnant ainsi :  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$  et  $[\text{Na}_2\text{SiO}_3, 5\text{H}_2\text{O}] = 0,71 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Deux essais sont réalisés : lors du premier essai, la molalité de l'acide chlorhydrique est également divisée par 2 (pour rester dans les conditions standard) et, lors du second essai, la molalité de l'acide est conservée à  $1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$  (Tab. 3.1 page 61, essais 5 et 6).

Les analyses élémentaires réalisées par spectrométrie de fluorescence X permettent de calculer le rapport molaire final Mg/Si dans le solide. Le solide synthétisé avec la molalité en HCl maintenue à  $1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$  ne présente pas le bon rapport molaire Mg/Si (Tab. 3.2 page 62, essai 6) tandis que le solide synthétisé avec la molalité de l'acide divisée par 2 présente un rapport molaire Mg/Si de 0,70, soit 6,7% d'écart relatif avec la valeur théorique (Tab. 3.2 page 62, essai 5).

Une co-précipitation de silicate de magnésium et de silice amorphe pourrait expliquer ces résultats. En maintenant la molalité d'HCl à  $1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ , le pH de la suspension est plus faible que dans les conditions standard (Fig. 3.11). Or, d'après GUNNARSSON et ARNORSSON (2000), AZAROUAL, FOUILLAC et MATRAY (1997), BALDYGA et al. (2012) et SEFCIK et MCCORMICK (1997), la solubilité de la silice amorphe dépend du pH de la suspension : elle diminue quand le pH diminue. Par conséquent, la sursaturation de la silice augmente quand le pH diminue.



**Fig. 3.11 :** Évolution du pH de la suspension et de la solubilité de la silice au cours de la synthèse en fonction de la molalité d'HCl (mode d'addition : prémélangeur,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).  
 ○  $[\text{HCl}] = 0,50 \text{ mol/kg}$  (exp.9), solubilité  
 ●  $[\text{HCl}] = 0,50 \text{ mol/kg}$  (exp.9), pH  
 ◇  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol/kg}$  (exp.8), solubilité  
 ◆  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol/kg}$  (exp.8), pH

La figure 3.11 montre également l'évolution de la solubilité de la silice en fonction du pH durant la synthèse pour deux molalités initiales en HCl. Au cours de la synthèse, entre les deux essais (molalités initiales en HCl de  $0,50$  et  $1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ), l'écart relatif de solubilité est compris entre  $16,9$  et  $93,3 \%$ . Par conséquent, la silice amorphe précipite probablement en plus du silicate de magnésium.

La fraction massique de silicate de magnésium anhydre dans le solide anhydre,  $w_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11}}$ , est calculée à partir du rapport molaire Si/Mg :

$$w_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11}} = \frac{m_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11}}}{m_{\text{tot}}(1 - w_{\text{H}_2\text{O}})} = \frac{1}{\frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11}}}(3r - 4) + 1} \quad (3.1.1)$$

avec  $m_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11}}$ , la masse de silicate de magnésium anhydre,  $m_{\text{tot}}$ , la masse totale de solide hydraté,  $w_{\text{H}_2\text{O}}$ , la fraction massique d'eau dans le solide hydraté,  $M_{\text{SiO}_2}$  et  $M_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11}}$ , les masses molaires respectivement de la silice ( $60,1 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et du silicate de magnésium anhydre ( $361,3 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et  $r$ , le rapport molaire Si/Mg calculé à partir des analyses XRF

et donné par :

$$r = \frac{n_{Si}^{tot}}{n_{Mg}^{tot}} = \frac{n_{Si}^{SiO_2} + n_{Si}^{Si_4Mg_3O_{11}}}{n_{Mg}^{Si_4Mg_3O_{11}}} \quad (3.1.2)$$

avec  $n_{Si}^{tot}$  et  $n_{Mg}^{tot}$ , le nombre total de moles respectivement de  $Si^{4+}$  et de  $Mg^{2+}$  dans le solide,  $n_{Si}^{SiO_2}$ , le nombre de moles de  $Si^{4+}$  dans la silice,  $n_{Si}^{Si_4Mg_3O_{11}}$  et  $n_{Mg}^{Si_4Mg_3O_{11}}$ , le nombre de moles respectivement de  $Si^{4+}$  et de  $Mg^{2+}$  dans le silicate de magnésium.

La fraction massique de silicate de magnésium anhydre dans le solide anhydre (mélange de silicate de magnésium et de silice) est donnée pour chaque essai dans le tableau 3.2 page 62. Pour les essais réalisés avec la molalité d'acide conservée constante à 1,00 mol.kg<sup>-1</sup> (essais 6, 8, 14, 15 et 16), le solide anhydre résultant contient 82 ± 3% en masse de silicate de magnésium.

Malgré la fraction massique de silice élevée dans certains solides, la masse volumique du solide synthétisé semble indépendante des paramètres du procédé (Tab. 3.2 page 62). Cette observation peut s'expliquer par la valeur de la masse volumique de la silice amorphe :  $\rho_{SiO_2} = 2\,200 \text{ kg.m}^{-3}$  (UNIVERSALIS, 2012). En effet, cette valeur est proche de la valeur moyenne du solide ( $2\,181 \pm 43 \text{ kg.m}^{-3}$ ), c'est pourquoi peu de différences sont observées entre les masses volumiques des solides contenant peu ou beaucoup de silice.

### 3.1.3.2 Effets des ultrasons

En comparant des essais réalisés sans et avec ultrasons dans le prémélangeur, durant la précipitation, on peut observer leur effet sur la pureté du solide (Tab. 3.3).

Essai	Ultrasons	Silicate de magnésium (m.%)
5	oui	95
9	non	96
14	non	86
15	oui	85

**Tab. 3.3 :** Effet des ultrasons sur la fraction massique de silicate de magnésium dans le solide.

Les valeurs de la fraction massique de silicate de magnésium dans le solide présentées dans le tableau 3.3 permettent de conclure que les ultrasons n'ont aucun effet sur la pureté du solide.

### 3.1.3.3 Mise en évidence de la présence de silice amorphe dans le solide synthétisé

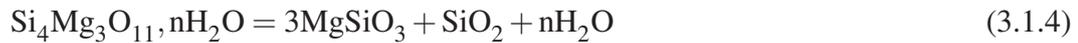
#### Par décomposition thermique du solide et analyse par DRX

Le talc naturel se décompose à 1 100 °C. De l'enstatite  $MgSiO_3$  et de la cristobalite  $SiO_2$  sont formées. La cristobalite est une forme cristalline de la silice. L'équation de

décomposition du talc est la suivante :



Sur le modèle du talc naturel, l'équation suivante peut être écrite pour la décomposition thermique du silicate de magnésium amorphe :

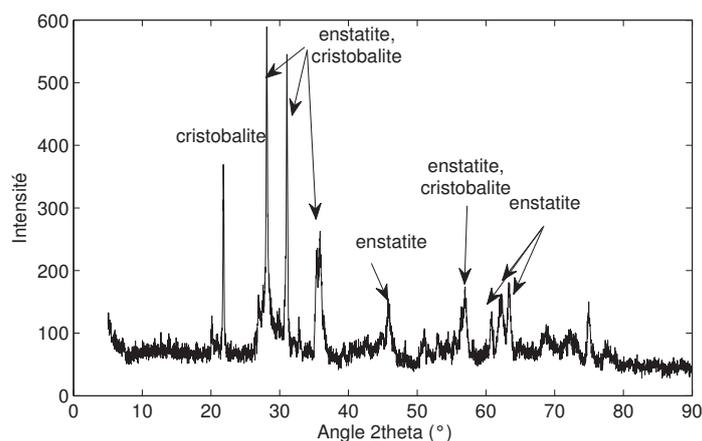


Si l'on fait les hypothèses que le silicate de magnésium est pur et qu'il se décompose totalement, on doit théoriquement obtenir 75 % (exprimés en moles) d'enstatite et 25 % de cristobalite, soit respectivement 83,4 % et 16,6 % en masse. En revanche, si le solide initial est un mélange de silicate de magnésium et de silice amorphe, la fraction massique de cristobalite, obtenue après décomposition du solide, doit augmenter.

L'idée est de placer des échantillons de solides synthétisés au four à 1 100 °C, puis de les analyser par diffraction de rayons X afin de déterminer quelles phases ont cristallisé et en quelles proportions. Deux solides ont été choisis pour effectuer ces essais : le solide 26, qui contiendrait peu de silice (3 % en masse) d'après les calculs effectués à partir des analyses par XRF, et le solide 16 qui contiendrait 15 % en masse de silice.

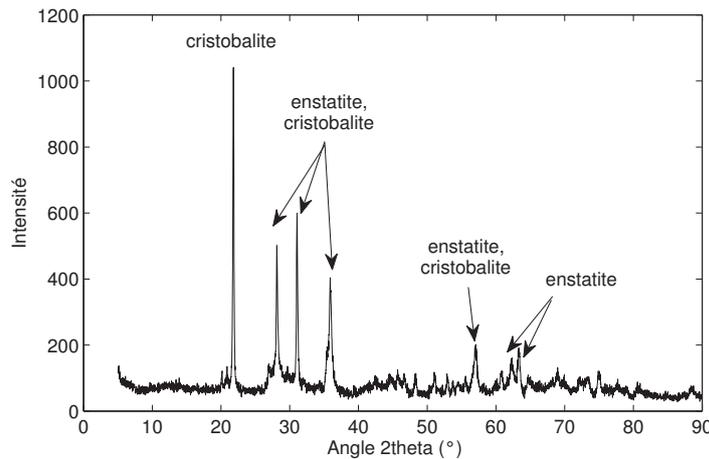
Les deux solides sont placés au four à 1 100 °C, avec une montée en température de 5°C.min<sup>-1</sup>, suivie d'une phase de stabilisation de 4 heures à 1 100 °C. Les échantillons sont ensuite analysés par DRX. Les paramètres d'analyse utilisés sont présentés dans la partie 2.2.2.3 page 56 du chapitre 2.

Les diffractogrammes obtenus pour chaque solide sont présentés dans les figures 3.12 et 3.13 page suivante.



**Fig. 3.12 :** Diffractogramme du solide 26 après décomposition thermique à 1 100 °C, obtenu par diffraction de rayons X.

On observe l'apparition de phases cristallines. Il s'agit bien d'enstatite et de cristobalite. De plus, suite à l'analyse des solides par DRX, une méthode de semi-quantification peut être utilisée afin de calculer, approximativement, la fraction massique de chaque espèce



**Fig. 3.13 :** Diffractogramme du solide 16 après décomposition thermique à 1100 °C, obtenu par diffraction de rayons X.

détectée. Cette méthode est appelée méthode RIR (Relative Intensity Ratio). Chaque composé  $i$  présente une constante RIR. Pour la déterminer, le composé  $i$  est mélangé en proportion égale avec de l'alumine  $\alpha$ . L'analyse du mélange est réalisée par DRX puis la constante RIR est calculée de la façon suivante :

$$RIR_{\text{composé}} = \frac{I_{\text{composé}}^{\text{max}}}{I_{\text{alumine}\alpha}^{\text{max}}} \quad (3.1.5)$$

avec  $I^{\text{max}}$ , l'intensité du pic de plus forte intensité repéré pour le composé considéré.

La constante RIR d'un composé est inscrite dans sa fiche de données. Ces fiches servent de base de données pour le logiciel utilisé lors des analyses par DRX.

Concernant le solide analysé par DRX, la fraction massique de chaque espèce cristalline  $i$  détectée lors de l'analyse est calculée selon l'équation suivante :

$$w_i = \frac{1}{1 + \frac{RIR_i}{I_i^{\text{max}}} \sum_j \frac{I_j^{\text{max}}}{RIR_j}} \quad (3.1.6)$$

Le tableau 3.4 page suivante présente les résultats de la semi-quantification calculée par la méthode RIR pour les solides 16 et 26. À partir du calcul de la fraction massique de silice amorphe qui aurait précipité, réalisé à partir des analyses par XRF, les fractions massiques théoriques d'enstatite et de cristobalite dans le mélange après décomposition thermique sont calculées et présentées dans le tableau 3.4 page suivante. On peut remarquer que pour le solide 16, qui contiendrait le plus de silice, les résultats théoriques et estimés par la méthode RIR sont assez proches. On observe en effet un écart de 2,9 % entre les deux méthodes de calcul. Les écarts sont plus élevés pour le solide 26.

Ces essais de décomposition thermique des solides synthétisés tendent à prouver la présence de silice amorphe dans le solide synthétisé. De plus, les résultats du calcul de la fraction massique de silice effectué à partir des analyses par XRF sont du même ordre de grandeur que les résultats de la semi-quantification réalisée par la méthode RIR.

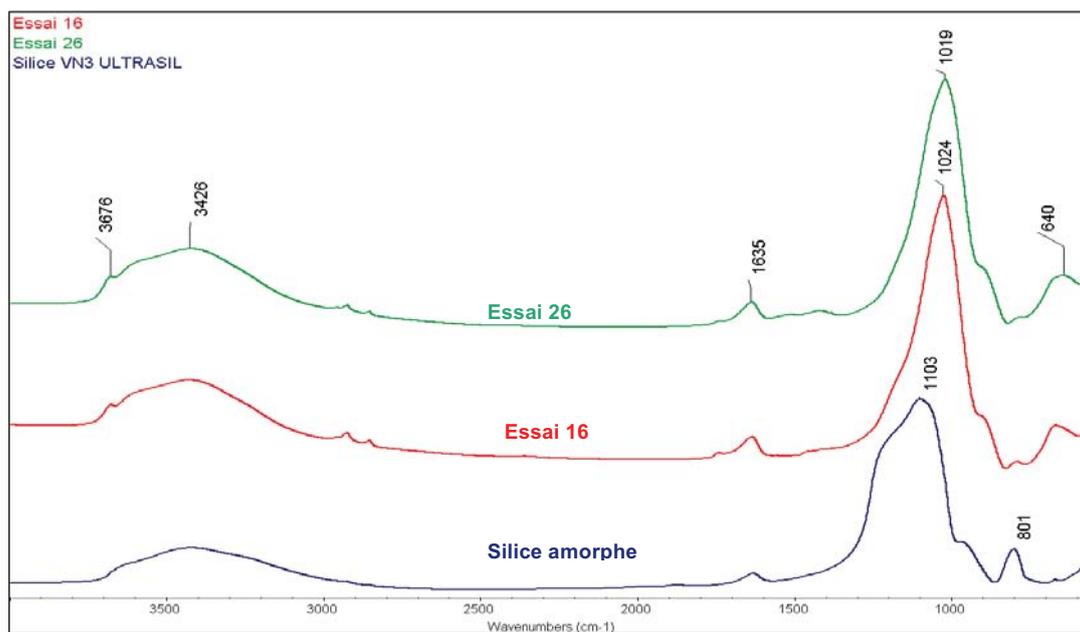
Solide	Fraction mass. de silice amorphe* (m.%)	Fraction mass. théorique d'enstatite (m.%)	Fraction mass. théorique de cristobalite (m.%)	Fraction mass. d'enstatite estimée par DRX (m.%)	Fraction mass. de cristobalite estimée par DRX (m.%)
26	3,0	80,9	19,1	91	9
16	15,0	70,9	29,1	68	32

**Tab. 3.4 :** Semi-quantification du mélange issu de la décomposition thermique des solides 26 et 16, calculée à partir de la méthode RIR (\*calculée à partir des analyses par XRF).

### Par analyse du solide par infra-rouge

Des analyses ont également été réalisées sur les solides 16 et 26 par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier afin d'essayer de détecter la présence de silice amorphe. Un échantillon d'Ultrasil VN3 a également été analysé afin d'avoir un spectre de référence de la silice amorphe. Ces analyses ont été faites au laboratoire analytique d'Imerys Talc. Les analyses ont été effectuées en transmission sur des pastilles de KBr mélangé au solide sec et broyé.

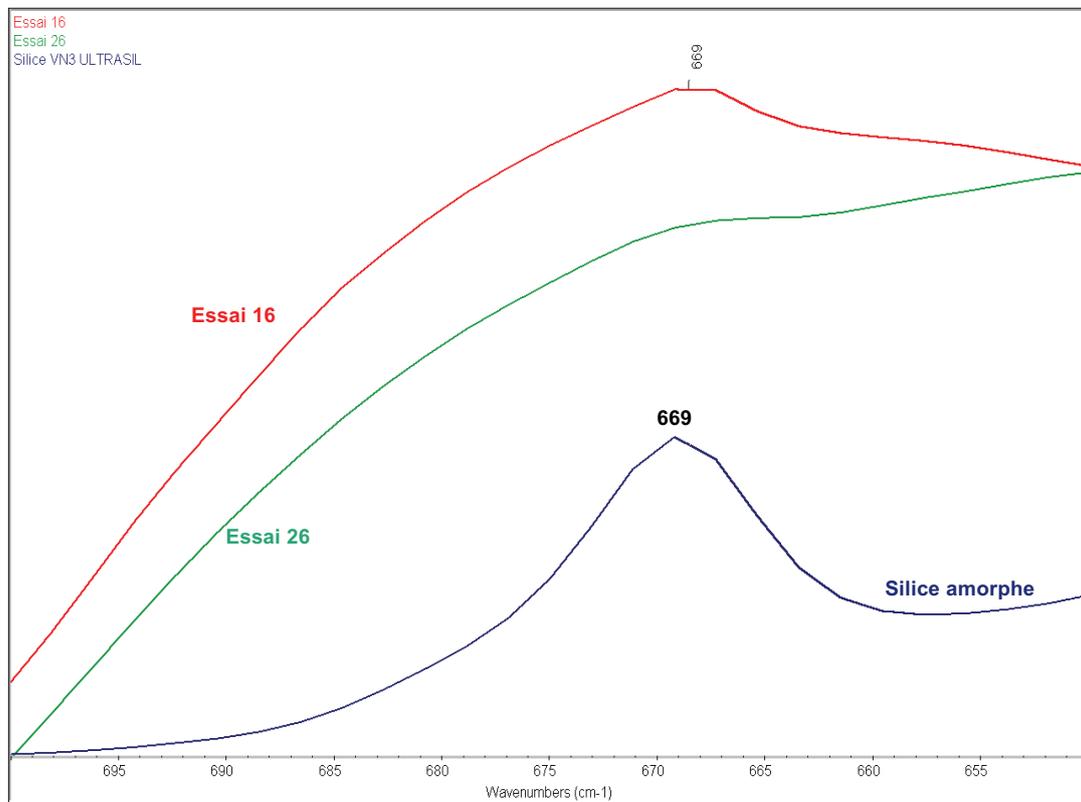
La figure 3.14 présentent les spectres obtenus pour les deux essais et la référence entre 4 000 et 550  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres des essais 16 et 26 présentent des bandes caractéristiques situés à 3 676, 1 024 (ou 1 019) et 640  $\text{cm}^{-1}$ , qui sont des bandes de vibration du silicate de magnésium, ainsi que des bandes situées à 3 420 et 1 635  $\text{cm}^{-1}$ , qui sont des bandes de vibration de l'eau.



**Fig. 3.14 :** Spectres IR des solides 16 et 26 et de l'Ultrasil VN3 (référence de la silice amorphe) entre 4 000-550  $\text{cm}^{-1}$ .

La figure 3.15 page suivante montre que l'essai 16 présente un pic de faible intensité à

$669\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait être attribué à la silice amorphe. Ce pic est non détecté sur le spectre de l'essai 26.

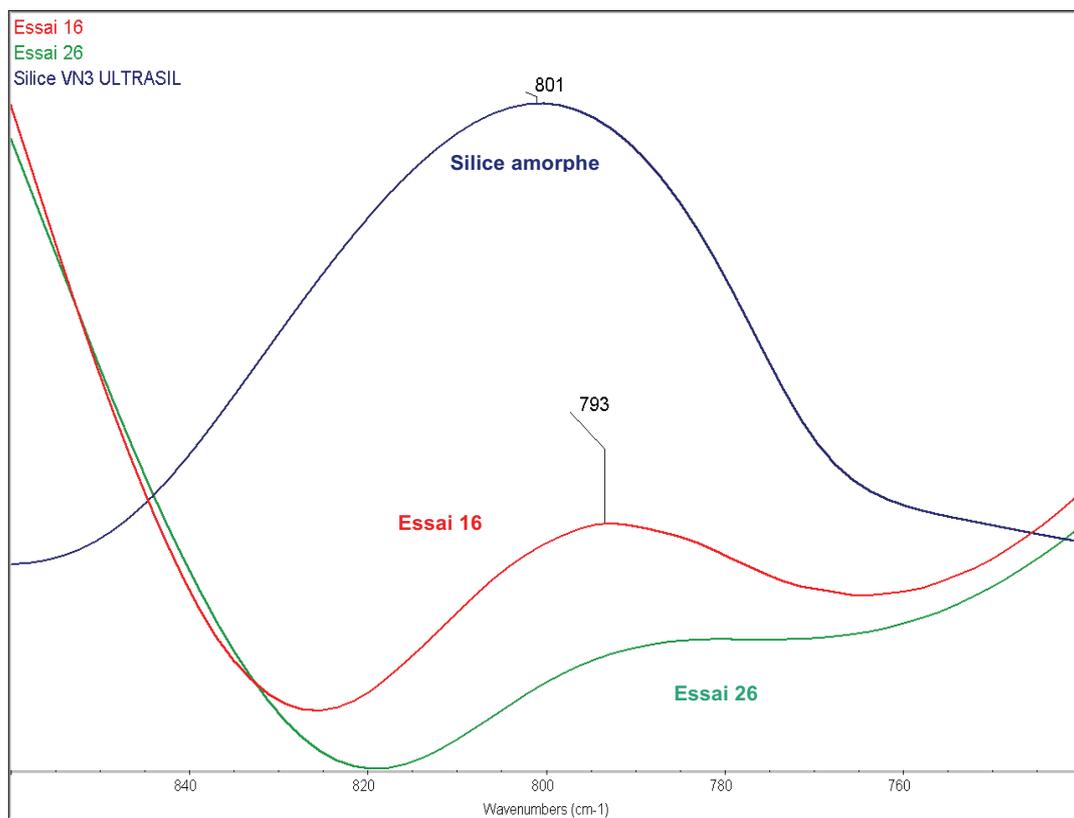


**Fig. 3.15 :** Spectres IR des solides 16 et 26 et de l'Ultrasil VN3 (référence de la silice amorphe) entre  $700\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ .

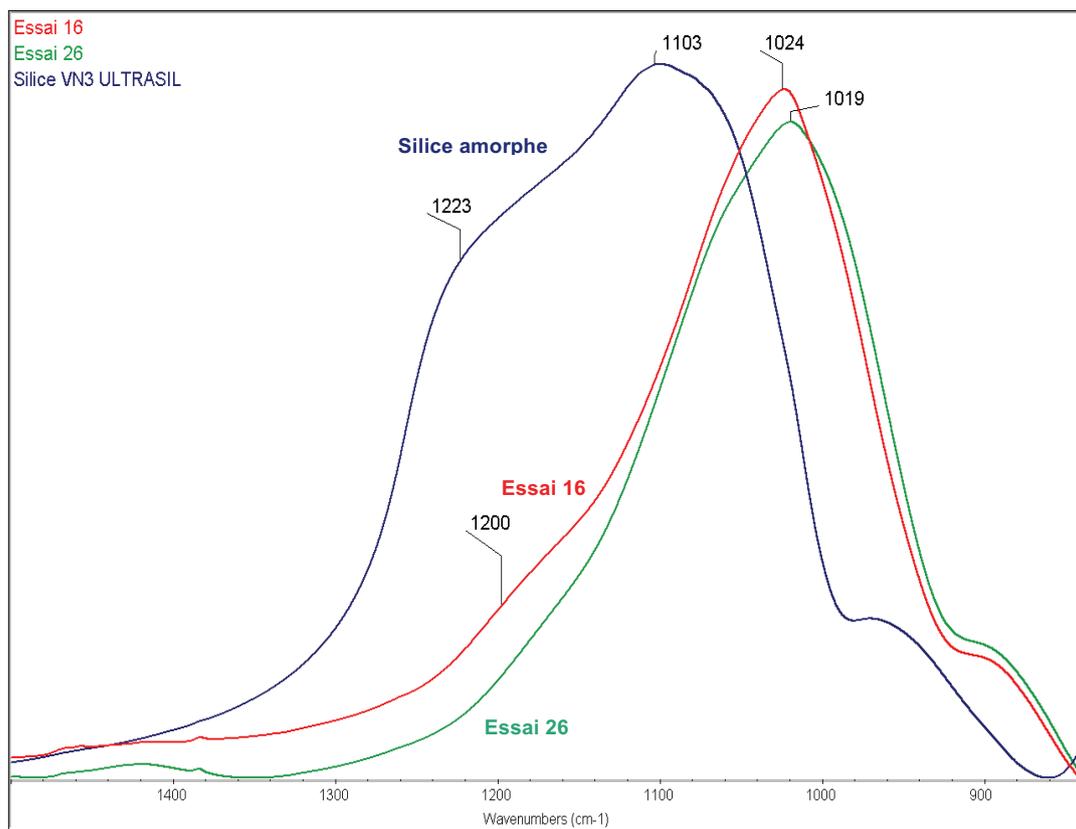
La figure 3.16 page suivante montre que le spectre de l'essai 16 présente une bande à  $793\text{ cm}^{-1}$  plus intense que celle de l'essai 26 qui pourrait être attribuée à la silice amorphe.

La figure 3.17 page 79 montre que l'essai 16 présente un shift de la bande à  $1\,024\text{ cm}^{-1}$  ( $1\,019\text{ cm}^{-1}$  pour l'essai 26) et un épaulement plus prononcé de la bande à  $1\,200\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux caractéristiques pourraient être liées à la présence de silice amorphe dans l'essai 16.

Par conséquent, les analyses effectuées par spectroscopie infra-rouge montre la présence possible de silice amorphe dans l'échantillon 16. Ces analyses sont seulement qualitatives mais elles permettent de prouver la présence de silice amorphe dans le solide 16, en complément des analyses réalisées par DRX après décomposition thermique du solide.



**Fig. 3.16 :** Spectres IR des solides 16 et 26 et de l’Ultrasil VN3 (référence de la silice amorphe) entre 860-740  $\text{cm}^{-1}$ .



**Fig. 3.17 :** Spectres IR des solides 16 et 26 et de l'Ultrasil VN3 (référence de la silice amorphe) entre 1 500-840 cm<sup>-1</sup>.

---

## Conclusion

Certains solides synthétisés présentent donc une part importante de silice amorphe non souhaitée. La co-précipitation de silicate de magnésium et de silice est causée par un excès d'acide chlorhydrique dans les réactifs initiaux lorsque les molalités initiales de chlorure de magnésium et de métasilicate de sodium sont modifiées, par rapport aux conditions dites standard. Il est donc important de modifier les molalités initiales des réactifs et de l'acide chlorhydrique d'un même rapport. En revanche, le mode et l'ordre d'addition des réactifs, ainsi que l'utilisation des ultrasons pendant la synthèse, ne sont pas à l'origine de la précipitation de la silice et n'ont pas d'effet sur la fraction massique de silice dans le solide synthétisé.

L'étude paramétrique va à présent porter sur les effets de l'ensemble des paramètres étudiés sur la distribution de taille des particules. Certains résultats sont obtenus à partir d'essais réalisés dans des conditions analogues aux conditions standard (solides composés de peu de silice), tandis que d'autres sont obtenus à partir d'essais réalisés avec un excès d'acide (solides composés d'environ  $17 \pm 3$  % de silice). En effet, les analyses XRF ayant été réalisées tardivement au cours de l'étude, la présence de silice a été détectée après que plusieurs essais ont été réalisés en présence d'un excès d'acide chlorhydrique.

### 3.1.4 Étude des effets des paramètres du procédé sur la distribution de taille des particules

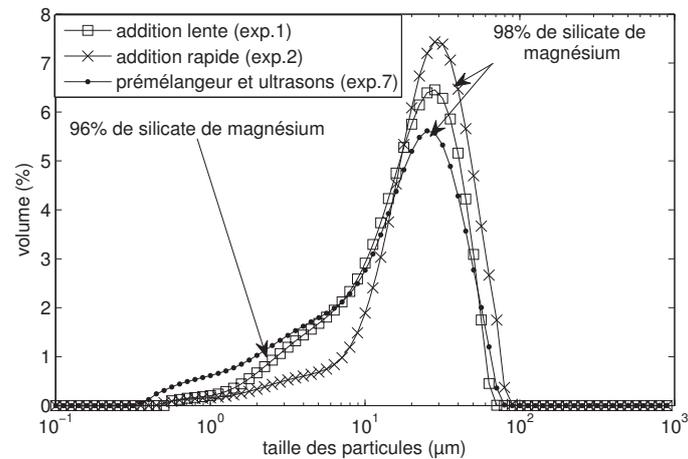
#### 3.1.4.1 Effets du mode d'addition des réactifs

Les distributions de taille des particules (Fig. 3.18 page ci-contre) présentent des différences liées au mode d'addition des réactifs. Les distributions de taille obtenues dans le cas des additions lente et rapide du chlorure de magnésium dans la cuve ont approximativement la même largeur, représentée par le span (span=1,95 dans le cas de l'addition lente et 1,80 dans le cas de l'addition rapide). La distribution obtenue après addition rapide du chlorure de magnésium est cependant composée de plus gros agglomérats dont les tailles sont comprises entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ . En revanche, après addition des réactifs par prémélangeur et sous ultrasons, la distribution obtenue est plus large (span=2,24) et elle est composée de particules plus fines, inférieures à 7  $\mu\text{m}$ . Ces différences de tailles sont probablement la conséquence des effets de micro-mélange.

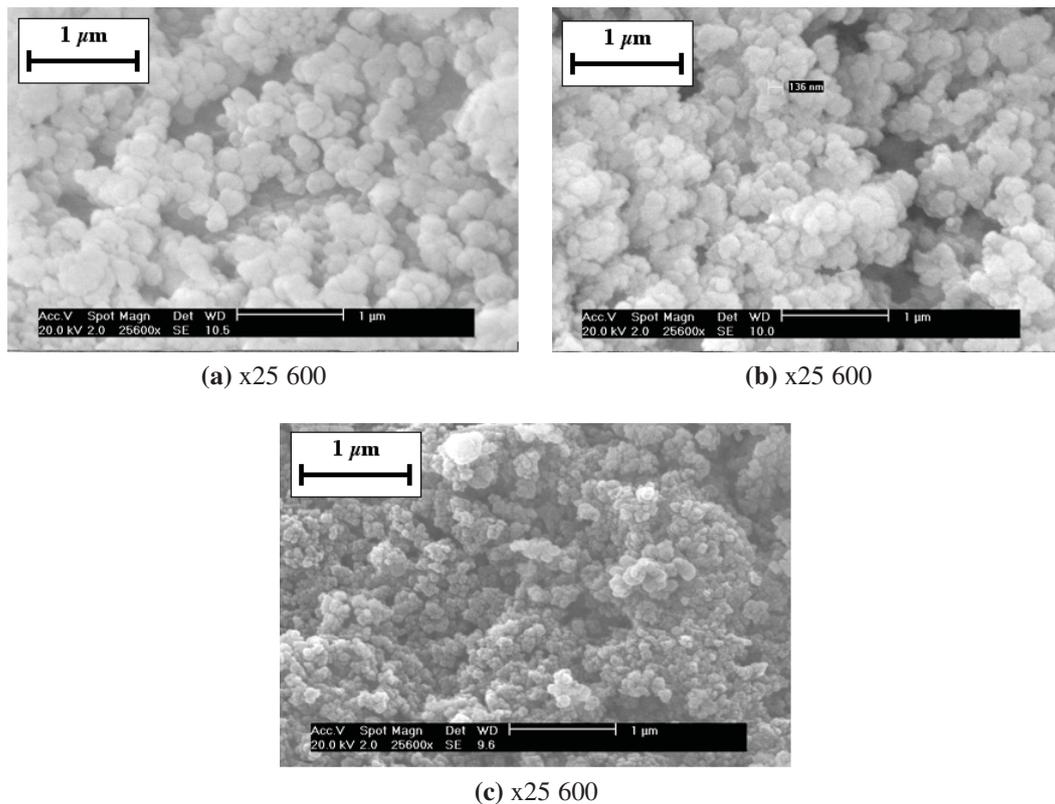
La figure 3.7 page 68 montre que les particules prélevées en sortie du prémélangeur lors de l'essai 7 sont encore plus fines que celles prélevées dans la cuve en fin de synthèse. À ce stade de l'opération, les particules n'ont pas totalement subi le phénomène d'agglomération.

Les images du solide obtenues par microscopie électronique à balayage montrent également que le produit synthétisé avec prémélangeur et ultrasons est composé de particules ou agglomérats plus fins (Fig. 3.19c page ci-contre).

Le procédé avec addition des réactifs par prémélangeur a été retenu pour la suite de l'étude. En effet, il permet une meilleure homogénéité de la suspension durant la précipitation et, par conséquent, une meilleure homogénéité du solide qui est probablement composé d'agglomérats primaires et de particules primaires plus petits.



**Fig. 3.18 :** Distributions de taille des particules en fonction du mode d'addition des réactifs ( $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , prélèvement de la suspension après 210 minutes).

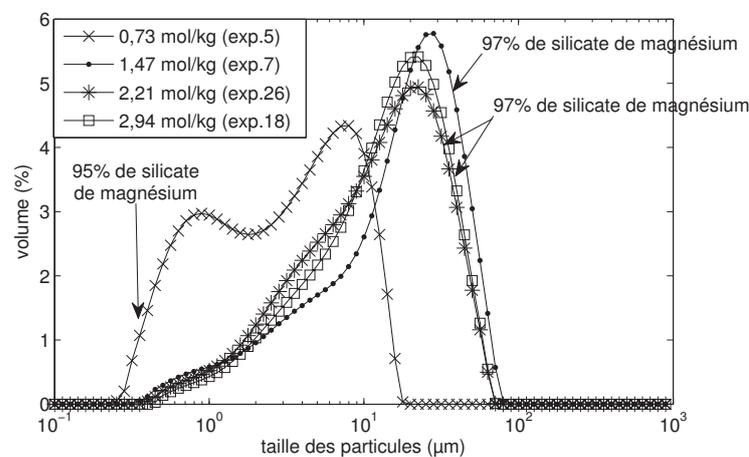


**Fig. 3.19 :** Images obtenues par MEB des solides synthétisés par addition lente (a) (essai 1), addition rapide (b) (essai 2) et avec prémélangeur et ultrasons (34,5 W) (c) (essai 7) ( $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 3.1.4.2 Effets des molalités initiales des réactifs

Les molalités des solutions de chlorure de magnésium, de métasilicate de sodium et d'acide chlorhydrique subissent le même facteur de variation afin de rester avec un rapport molaire initial Mg/Si constant, égal à 0,75, et d'éviter la précipitation de la silice.

Dans une certaine gamme de valeurs, lors d'essais réalisés avec l'application des ultrasons dans le prémélangeur, les molalités initiales des réactifs influent fortement sur la distribution de taille des particules. Entre les valeurs  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$  et  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ , la distribution est fortement déplacée vers les grandes tailles de particules (Fig. 3.20). Par conséquent, le diamètre médian des particules augmente avec l'augmentation des molalités initiales. Ce résultat a déjà été observé sur d'autres solides, notamment le molybdate de strontium, par SOHNEL, MULLIN et JONES (1988) et DOS SANTOS NICOLAU ESTEVES CAMEIRAO (2007).

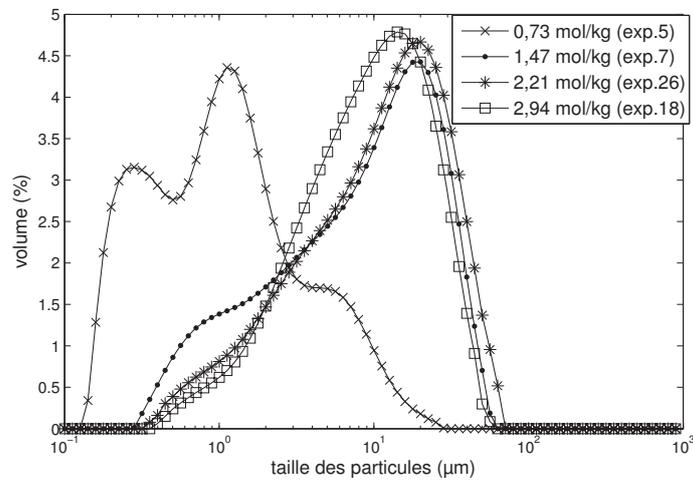


**Fig. 3.20 :** Distributions de taille des particules en fonction des molalités initiales des réactifs (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $T=20^\circ\text{C}$ , prélèvement de la suspension après 210 minutes).

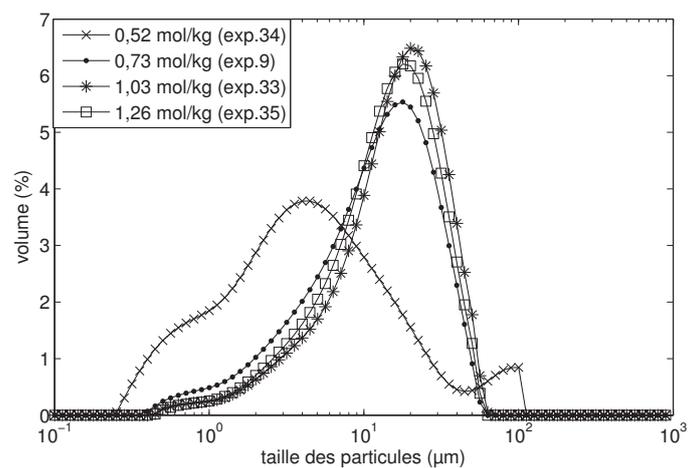
La même tendance est observée dès la sortie du prémélangeur (Fig. 3.21 page ci-contre).

On peut remarquer qu'au-delà d'une valeur de  $1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ , la distribution de taille des particules n'est plus affectée par les molalités initiales (Fig. 3.20). DOS SANTOS NICOLAU ESTEVES CAMEIRAO (2007) avait également observé qu'à partir d'une certaine concentration, la taille moyenne des cristaux de molybdate de strontium semblait se stabiliser.

Des résultats similaires sont observés sur des essais réalisés sans ultrasons (Fig. 3.22 page ci-contre). En effet, on remarque un effet des molalités initiales des réactifs sur la distribution de taille des particules entre  $0,52 \text{ mol.kg}^{-1}$  et  $0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$  : la taille des particules et des agglomérats diminue lorsque les molalités diminuent. Au-delà de  $0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ , on n'observe plus d'évolution de la distribution de tailles des particules.



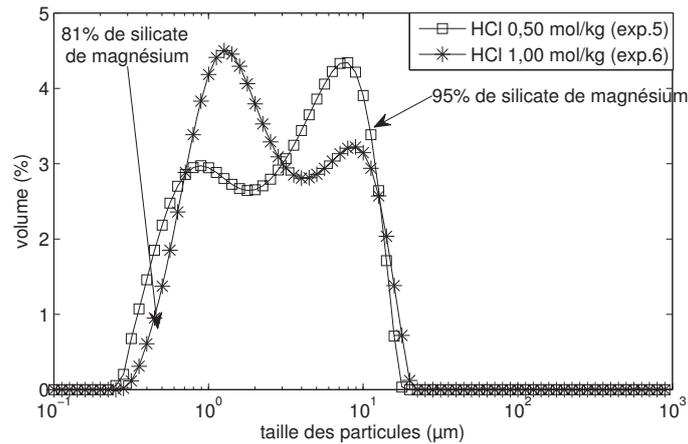
**Fig. 3.21 :** Distributions de taille des particules en fonction des molalités initiales des réactifs, en sortie du prémélangeur (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (34,5 W), T=20 °C, prélèvement de la suspension à la fin de l'addition des réactifs).



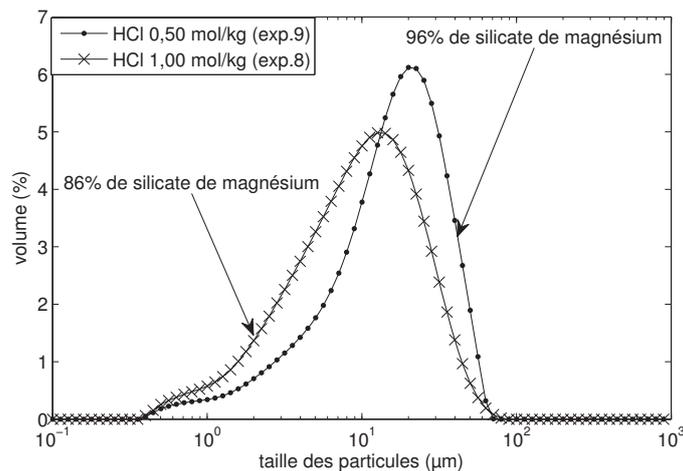
**Fig. 3.22 :** Distributions de taille des particules en fonction des molalités initiales des réactifs, en sortie du prémélangeur (mode d'addition : prémélangeur sans ultrasons, T=20 °C, prélèvement de la suspension en sortie du prémélangeur).

### 3.1.4.3 Effets de la molalité de l'acide chlorhydrique

En terme de distribution de taille des particules, la molalité d'HCl présente un léger effet : lorsque  $[HCl] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ , on observe davantage de particules fines, même si la largeur de la distribution est quasiment identique quelle que soit la molalité d'acide (Fig. 3.23 et Fig. 3.24) (span=3,09 et 3,61, respectivement pour les essais 5 et 6 ; span=2,06 et 2,58 respectivement pour les essais 9 et 8). La synthèse de particules plus fines à molalité d'HCl élevée pourrait être provoquée par un phénomène de nucléation hétérogène.



**Fig. 3.23 :** Distribution de taille des particules en fonction de la molalité d'HCl (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[MgCl_2, 6H_2O]=0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ , prélèvement de la suspension après 210 minutes).



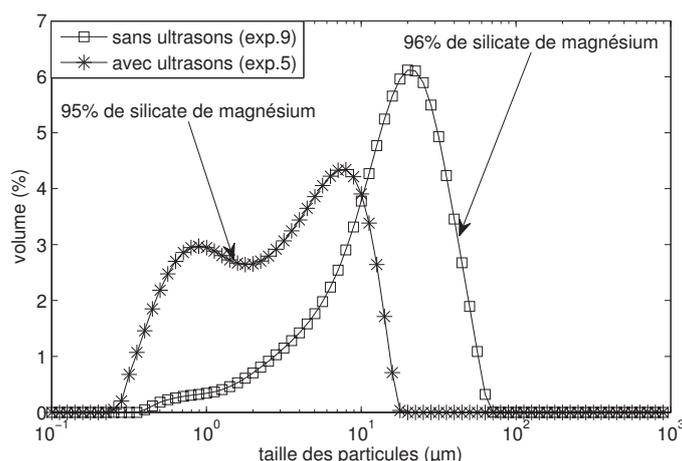
**Fig. 3.24 :** Distribution de taille des particules en fonction de la molalité d'HCl (mode d'addition : prémélangeur,  $[MgCl_2, 6H_2O]=0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ , prélèvement de la suspension après 210 minutes).

### 3.1.4.4 Effets des ultrasons durant la synthèse

Précédemment, il a été montré que les ultrasons n'ont pas d'effet sur la pureté du solide synthétisé ( 3.1.3.2 page 73). En revanche, l'effet des ultrasons sur la distribution de taille des particules va être montré, d'une part, sur un solide composé de peu de silice (< 5 % en masse) et, d'autre part, sur un solide composé d'une proportion plus importante de silice (> 14 % en masse).

#### Solide constitué de moins de 5 % de silice

Si l'on compare deux essais réalisés avec addition des réactifs par prémélangeur et faibles molalités initiales, on peut observer les effets des ultrasons utilisés pendant la précipitation sur la distribution de taille des particules (Fig. 3.25). Sous l'effet des ultrasons, des particules plus fines sont synthétisées. En effet, les tailles de particules ou agglomérats sont inférieures à 20  $\mu\text{m}$  avec ultrasons, alors qu'elles sont inférieures à 70  $\mu\text{m}$  sans ultrasons dans le prémélangeur.

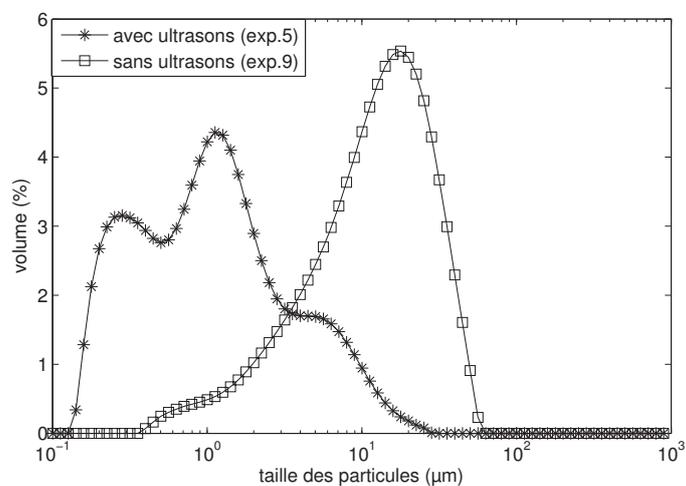


**Fig. 3.25 :** Effets des ultrasons (34,5 W) sur la distribution de taille des particules (mode d'addition : prémélangeur,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 0,50 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , prélèvement de la suspension après 210 minutes).

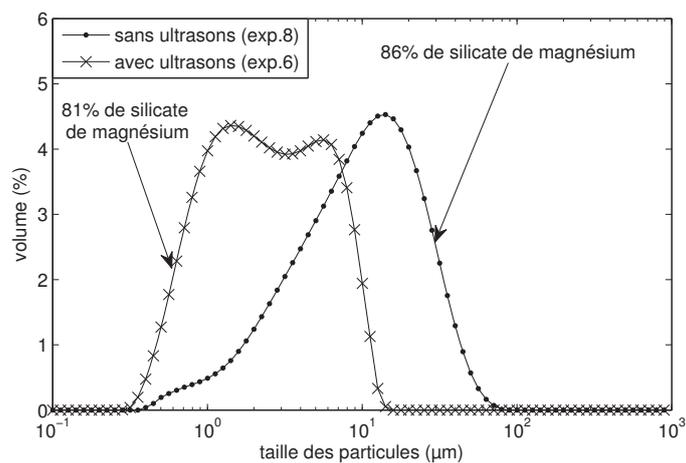
Un effet identique des ultrasons est observé sur la distribution de taille des particules de la suspension prélevée en sortie du prémélangeur (Fig. 3.26 page suivante). Cet effet des ultrasons a déjà été observé au cours de travaux antérieurs sur ce prémélangeur (GATUMEL, 1997).

#### Solide constitué de plus de 14 % de silice

La même tendance est observée sur les produits constitués d'une part plus importante de silice (Fig. 3.27 page suivante). Lors de ces essais, les tailles de particules ou agglomérats sont également inférieures à 20  $\mu\text{m}$  avec ultrasons, alors qu'elles sont inférieures à 80  $\mu\text{m}$  sans ultrasons dans le prémélangeur.



**Fig. 3.26 :** Effets des ultrasons (34,5 W) sur la distribution de taille des particules en sortie du prémélangeur (mode d'addition : prémélangeur,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 0,50 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , prélèvement de la suspension en sortie du prémélangeur).

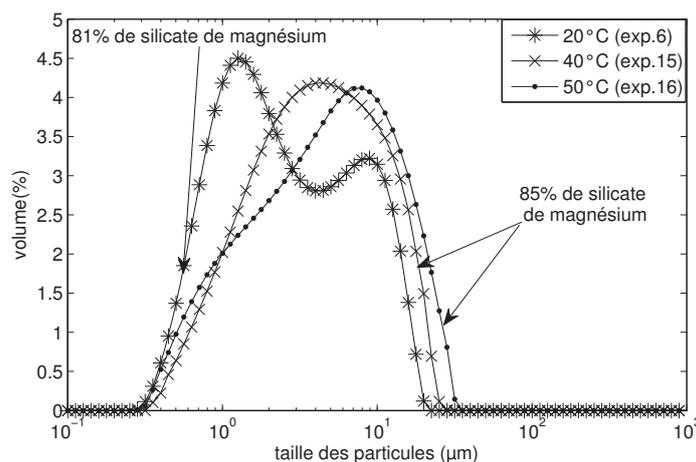


**Fig. 3.27 :** Effets des ultrasons (34,5 W) sur la distribution de taille des particules (mode d'addition : prémélangeur,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , prélèvement de la suspension après 210 minutes).

Les ultrasons réduiraient la taille des particules en empêchant ou réduisant la formation d'agglomérats. Des résultats similaires ont été observés lors de la synthèse de particules de  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  et de sucre (DODDS et al., 2007). Dans ces travaux, la sonication de la suspension conduit à une diminution de la taille des particules. Ainsi, GATUMEL (1997) a observé qu'en présence d'ultrasons, et quelle que soit la vitesse d'agitation, les particules de sulfate de baryum synthétisées sont toujours plus petites que celles synthétisées sans ultrasons. De même, LYCZKO (2000) a montré que les cristaux de sulfate de potassium synthétisés sont plus petits sous ultrasons que sans ultrasons.

### 3.1.4.5 Effets de la température de synthèse

L'effet de la température de synthèse sur la taille des particules est étudié lors d'essais de co-précipitation de silicate de magnésium et de silice (Fig. 3.28). Entre 20 et 40 °C, la distribution granulométrique évolue : de bimodale à 20 °C (un pic centré sur 1  $\mu\text{m}$  et un autre centré sur 10  $\mu\text{m}$ ), elle devient monomodale à 40 °C (un pic centré sur 4  $\mu\text{m}$ ). Entre 40 et 50 °C, la distribution granulométrique évolue peu : le pic se déplace légèrement vers les grosses particules, il est centré sur 10  $\mu\text{m}$ .



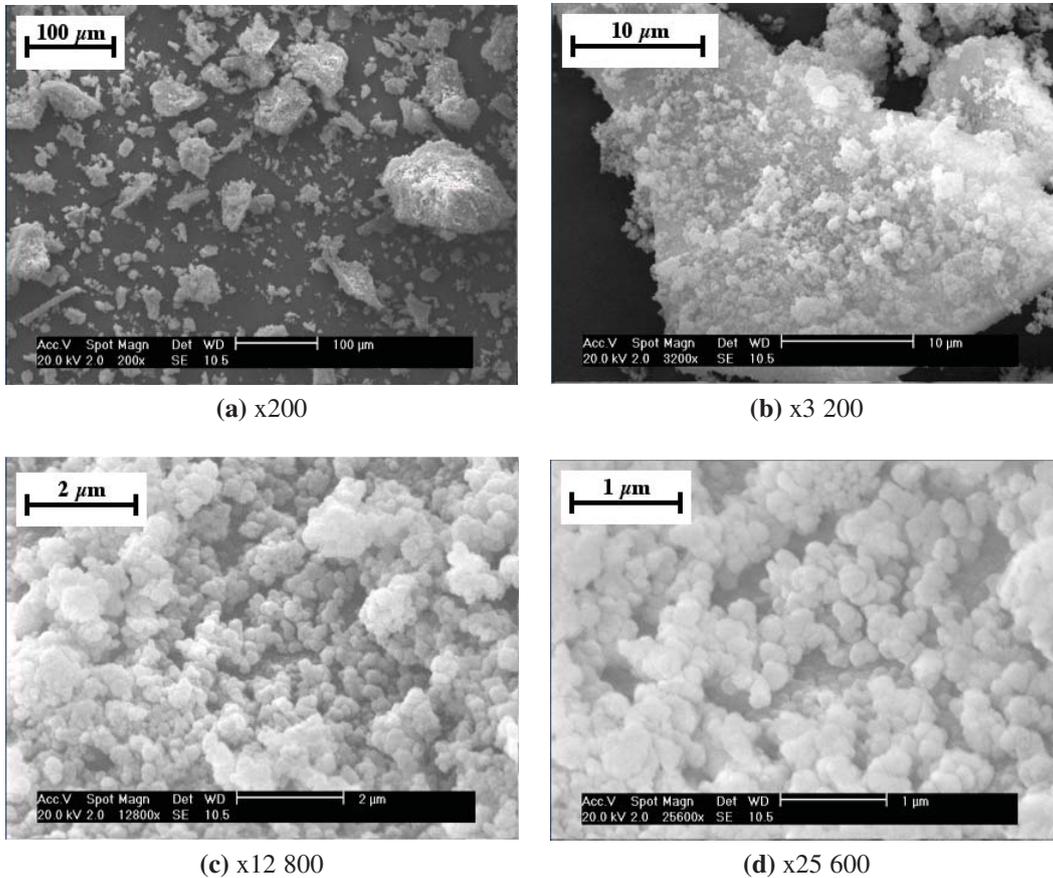
**Fig. 3.28 :** Effets de la température sur la distribution de taille des particules (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ , prélèvement de la suspension après 210 minutes).

## 3.1.5 Étude de la structure du solide et de sa dispersion dans un solvant

### 3.1.5.1 Agglomération du solide

Les images du solide obtenues par microscopie électronique à balayage permettent d'établir des hypothèses relatives à sa structure. Le solide sec et broyé est constitué de fines particules fortement agglomérées (Fig. 3.29 page suivante). Il est composé de deux niveaux d'agglomération : les agglomérats secondaires (Fig. 3.29a page suivante et 3.29b page suivante) sont constitués d'agglomérats primaires (Fig. 3.29c page suivante) qui sont

eux-mêmes composés de particules primaires sphériques dont le diamètre est de l'ordre de 200 nm (Fig. 3.29d). Cette structure est commune à tous les solides synthétisés séchés à l'étuve.



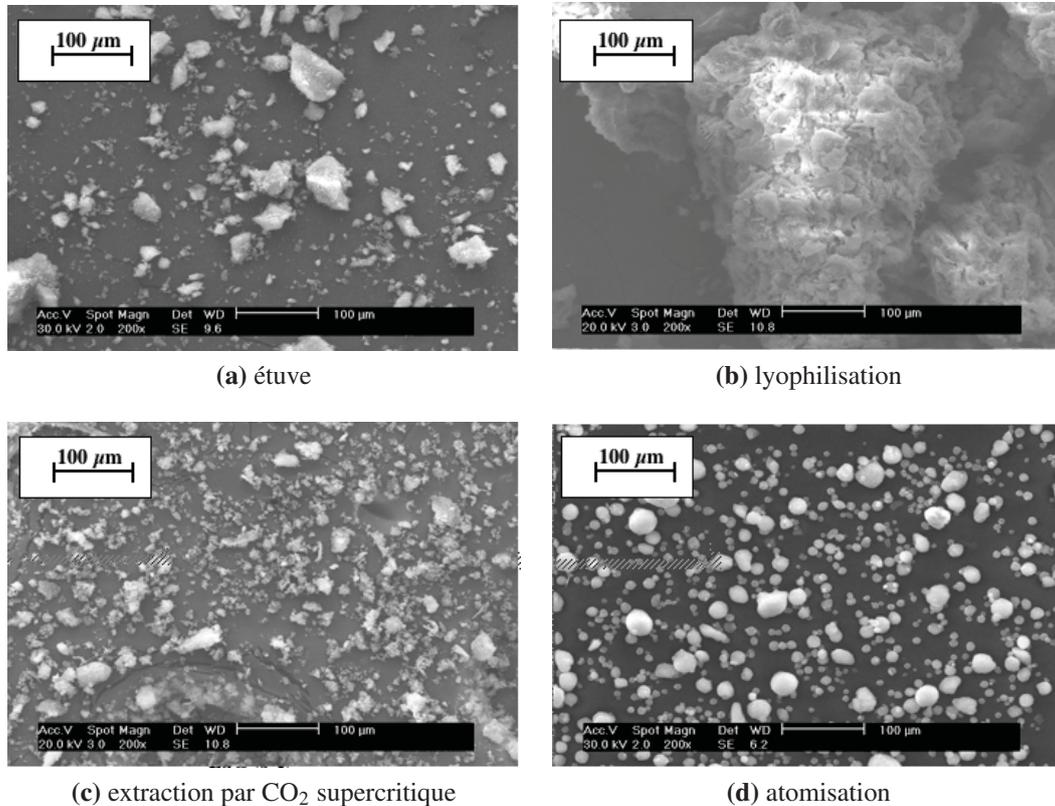
**Fig. 3.29** : Images obtenues par MEB du solide synthétisé (mode d'addition : lente,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

### 3.1.5.2 Effets du procédé de séchage sur l'agglomération du solide

La structure des agglomérats secondaires observés au MEB est probablement modifiée lors de l'étape de séchage en étuve. En effet, lors de cette étape, l'évaporation d'eau dans un environnement stagnant, couplée à la surface spécifique élevée des particules, est à l'origine de la création de ponts cristallins formant ainsi de gros agglomérats.

D'après ILER (1979), un phénomène identique se produit au cours du séchage de la silice synthétisée. Lorsque l'évaporation de la phase liquide débute, les particules de silice commencent à s'agréger. Le liquide est retenu entre les particules et agrégats par capillarité. Les liaisons créées aux points de contact des particules vont se renforcer par coalescence. Au fur et à mesure que l'eau s'évapore, le gel se comprime sous l'effet de la tension de surface. Des tensions vont se développer à l'intérieur du gel, ce qui va conduire à la rupture du gel et à la formation de fragments durs.

Trois autres techniques de séchage ont été testées pour pallier ce problème d'agglomération : la lyophilisation, l'atomisation et le séchage par extraction d'éthanol par CO<sub>2</sub> supercritique. Ces techniques de séchage semblent réduire l'agglomération secondaire (Fig. 3.30).



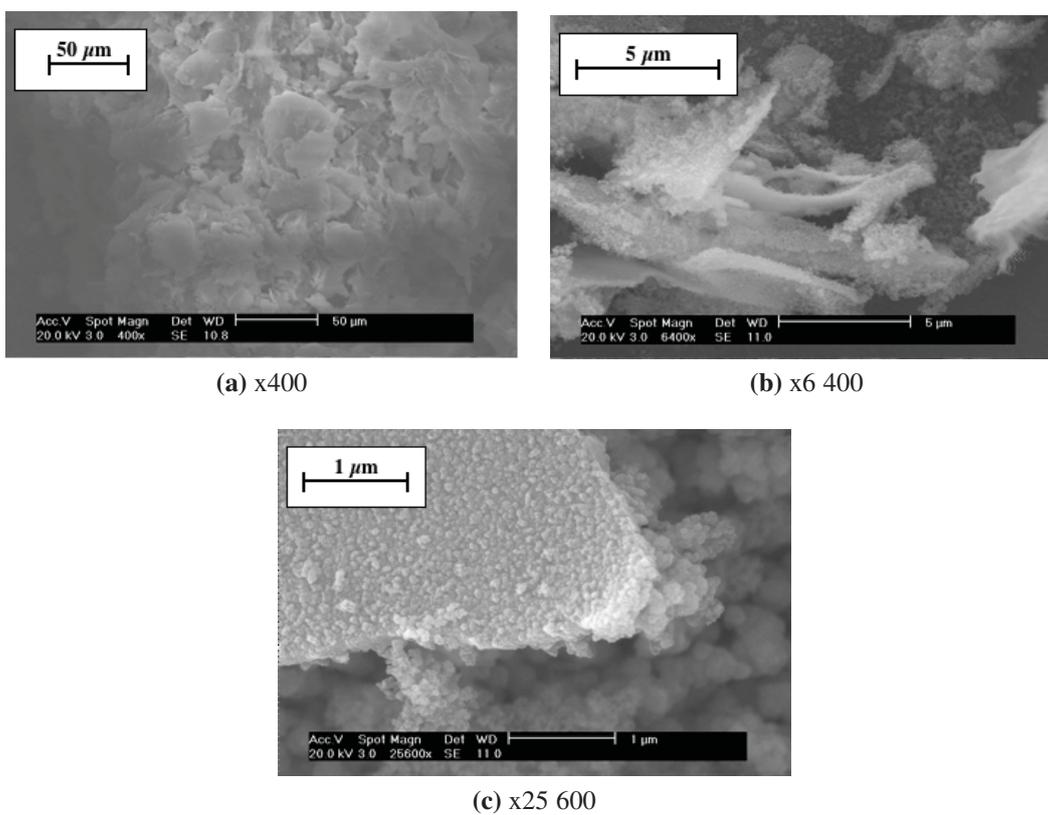
**Fig. 3.30 :** Effets de la technique de séchage sur l'agglomération du solide (mode d'addition : prémélangeur,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Les agglomérats secondaires des solides séchés par extraction par CO<sub>2</sub> supercritique et par atomisation semblent être plus petits qu'après séchage à l'étuve (Fig. 3.30c et 3.30d). Cet effet du séchage par extraction d'éthanol par CO<sub>2</sub> supercritique a déjà été observé par WANG et al. (2007) sur des particules d'oxyde de magnésium synthétisées. Dans ses travaux, il montre que l'agglomération et la taille des particules diminuent avec les techniques de séchage suivantes :

- séchage au four,
- séchage par micro-ondes,
- séchage par extraction par CO<sub>2</sub> supercritique.

Les images MEB montrent également que l'atomisation permet d'obtenir des agglomérats secondaires sphériques.

Les agglomérats secondaires du solide séché par lyophilisation semblent être formés de plaquettes (Fig. 3.30b), contrairement aux solides séchés par les trois autres techniques. Ces plaquettes sont visibles aux plus forts grossissements (Fig. 3.31a page suivante et 3.31b page suivante). En revanche, la structure de ces plaquettes est identique à la structure des agglomérats primaires des solides séchés au moyen des autres techniques : on observe des particules primaires sphériques de l'ordre de 200 nm (Fig. 3.31c page suivante).



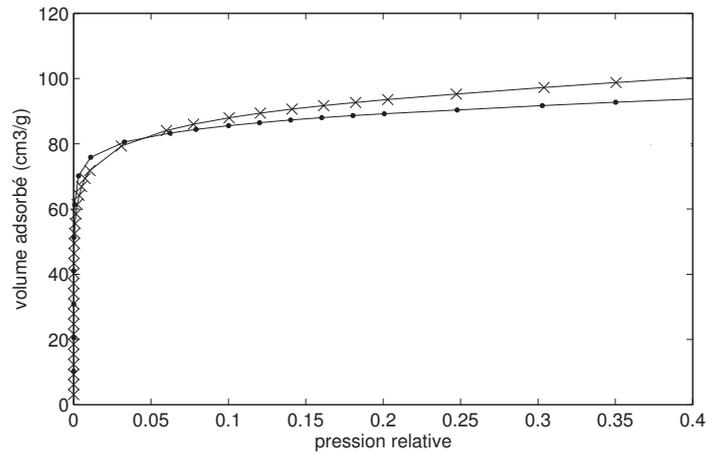
**Fig. 3.31** : Structure du solide séché par lyophilisation (mode d'addition : prémélangeur,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Ces premières observations, communes à tous les solides synthétisés, quels que soient les paramètres du procédé choisis, permettent donc d'établir des premières hypothèses relatives à la structure du mélange solide silicate de magnésium/silice.

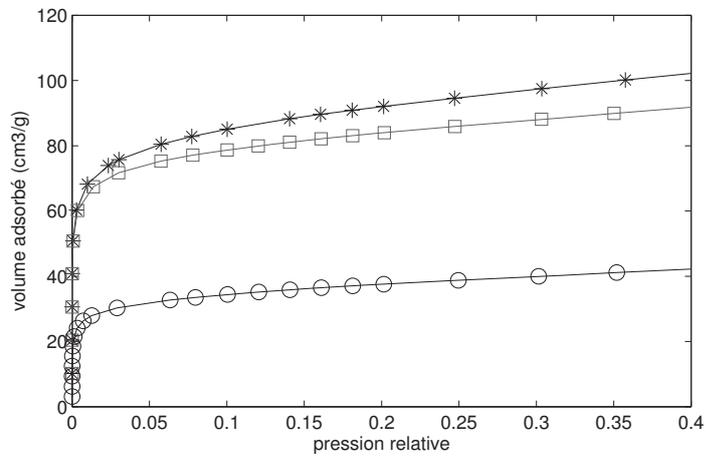
Cependant, des différences de structures, non visibles au MEB, apparaissent entre les solides. Ces différences existent, notamment, au niveau de la structure poreuse des solides et sont détectées par les analyses de leur surface, réalisées à partir de l'adsorption puis de la désorption d'azote.

### **3.1.5.3 Structure poreuse du solide**

Les isothermes d'adsorption (Fig. 3.32 page 93) montrent l'adsorption d'azote par la surface à très faible pression relative, quel que soit le solide analysé. Cette adsorption dans cette gamme de pression relative est caractéristique de la présence de micro-pores dans la structure du solide. Ces micro-pores seraient situés entre les particules primaires, à l'intérieur des agglomérats primaires (Fig. 3.33 page 96).

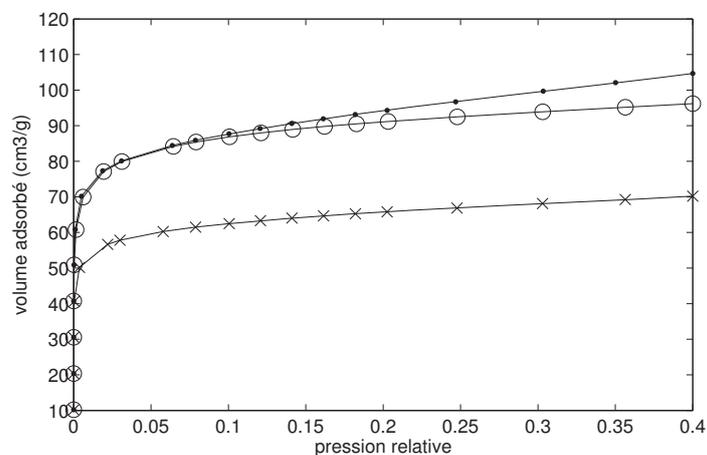


(a) ● silicate de magnésium, addition lente (exp.1) ; × silicate de magnésium, addition rapide (exp.2)



(b) \* silicate de magnésium, PM+US (exp.26) ; □ silicate de magnésium, PM (exp.9) ; ○ silicate de magnésium, PM+US (exp.7)

**Fig. 3.32**



(c) ● silicate de magnésium+silice, PM+US (exp.6); × silicate de magnésium+silice, PM (exp.8); ○ silicate de magnésium+silice, PM+US+50 °C (exp.16)

**Fig. 3.32 :** Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des différents solides en fonction des paramètres du procédé (PM=prémélangeur ; US=ultrasons) : détermination de la micro-porosité

(a) : effets du mode d'addition sur les solides constitués principalement de silicate de magnésium ( $\geq 96$  % en masse) ;

(b) : effets des ultrasons (34,5 W) et des concentrations initiales des réactifs sur les solides constitués principalement de silicate de magnésium ( $\geq 96$  % en masse) ;

(c) : effets des ultrasons (34,5 W) et de la température sur les solides constitués de silicate de magnésium ( $\geq 81$  % en masse) et de silice.

Exp.1 : addition lente,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.2 : addition rapide,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.6 : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.7 : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.8 : prémélangeur sans ultrasons,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.9 : prémélangeur sans ultrasons,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 0,50 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.16 : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.26 : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 2,21 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,50 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

---

En revanche, à haute pression relative, des différences sont observées sur les isothermes d'adsorption/désorption d'azote par les surfaces. Dans la plupart des cas, un plateau se dessine sur la courbe de désorption du gaz par la surface (Fig. 3.34 page 99, essais 1, 6, 9, 16 et 26). Ce plateau est caractéristique de la présence de méso-pores dans la structure du solide. La présence de ces méso-pores est aussi mise en évidence par la présence d'un pic sur la distribution de taille des pores. La distribution de taille des pores est présentée en annexe B page 221 pour les solides 1, 6, 9, 16 et 26. Ces méso-pores seraient situés entre les agglomérats primaires, à l'intérieur des agglomérats secondaires (Fig. 3.33c page ci-contre, 3.33d page suivante et 3.33e page 96). Ce plateau n'est pas visible sur la courbe de désorption des solides issus des essais 2, 7 et 8 (Fig. 3.34b page 97, 3.34d page 98, 3.34f page 99). Par conséquent, il n'y aurait pas de méso-pores réels dans la structure de ces solides. La taille de ces méso-pores serait tellement grande, autrement dit les agglomérats primaires seraient tellement espacés, que ces pores ne sont pas visibles par cette technique. Les images obtenues par MEB (Fig. 3.35 page 100) montrent pourtant l'existence des agglomérats secondaires. Ces agglomérats seraient plus fragiles que dans les autres cas. Le broyage, qui est effectué sur le solide avant l'analyse par adsorption d'azote, fragiliserait voire détruirait ces agglomérats secondaires. La structure des solides issus des synthèses 2, 7 et 8 serait ainsi moins compacte, plus aérée que celle des autres solides.

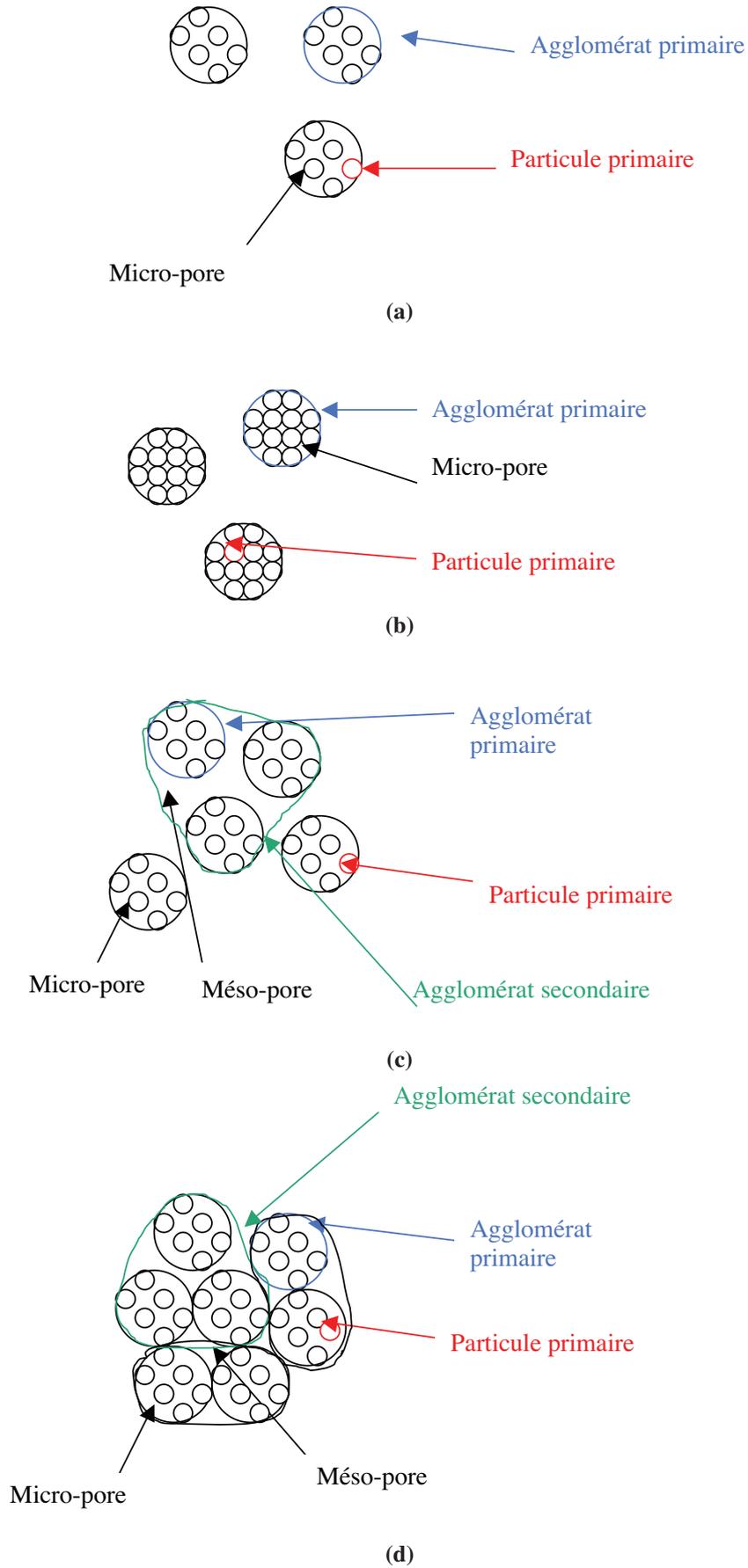
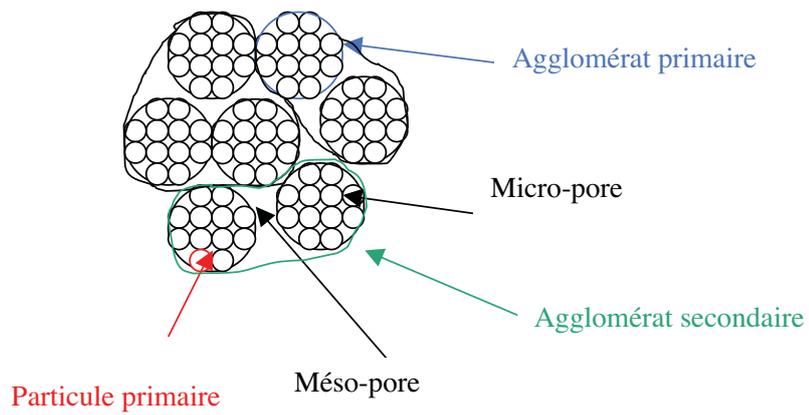
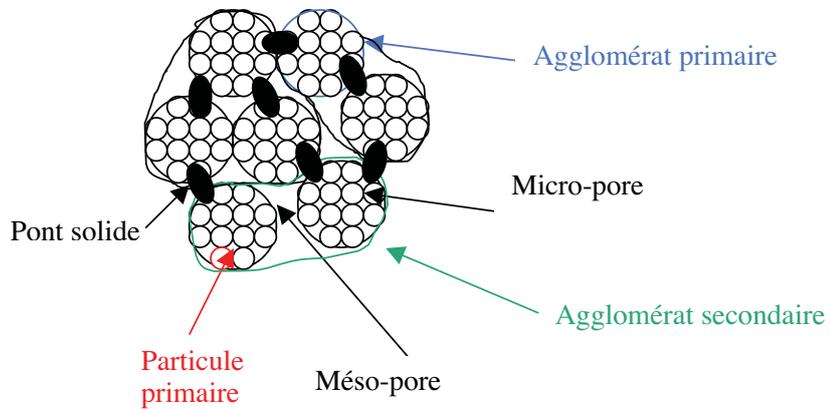


Fig. 3.33

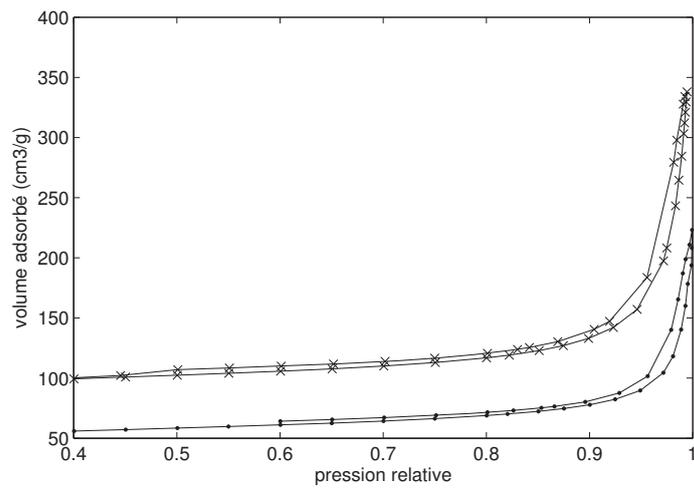


(e)

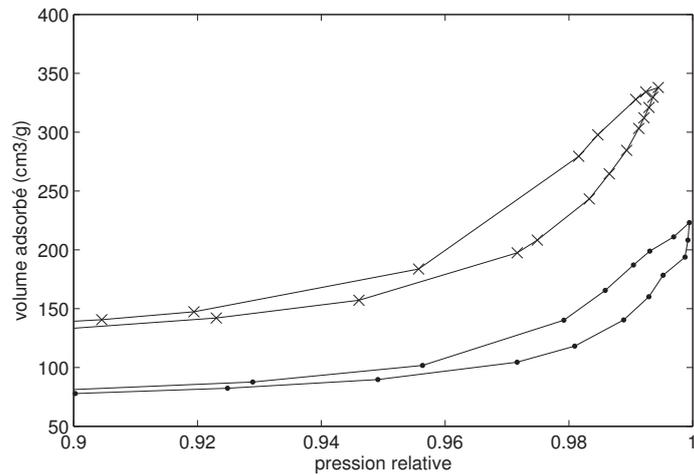


(f)

**Fig. 3.33 :** Structures poreuses des solides synthétisés (a : essais 2 et 8, b : essai 7, c : essais 6, 9 et 16, d : essais 1 et 26, e et f : essai 5).

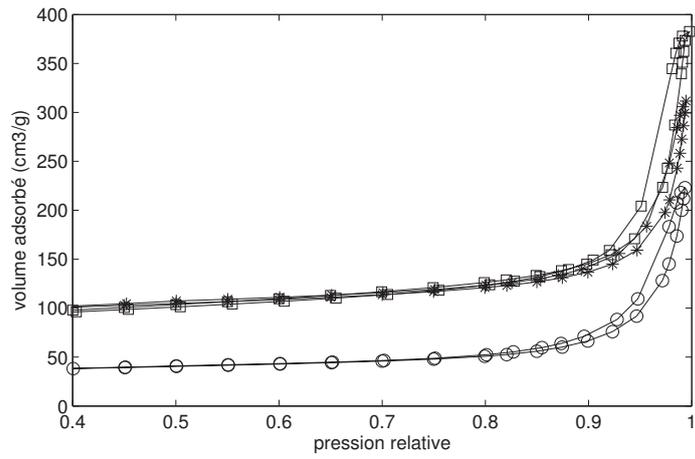


(a) • silicate de magnésium, addition lente (exp.1); × silicate de magnésium, addition rapide (exp.2)

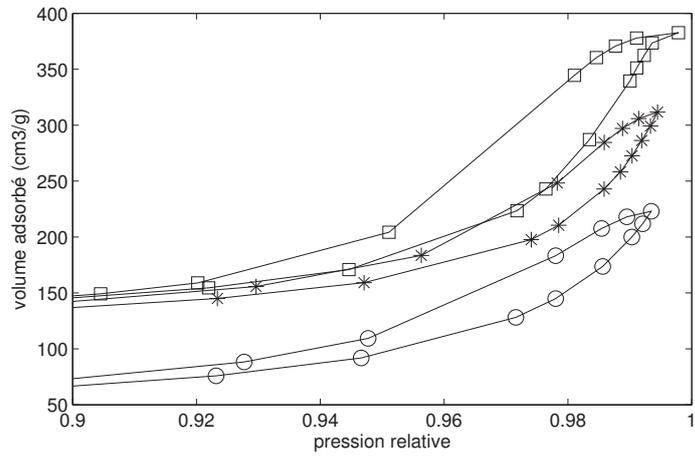


(b) Grossissement de la figure (a) • silicate de magnésium, addition lente (exp.1); × silicate de magnésium, addition rapide (exp.2)

**Fig. 3.34**

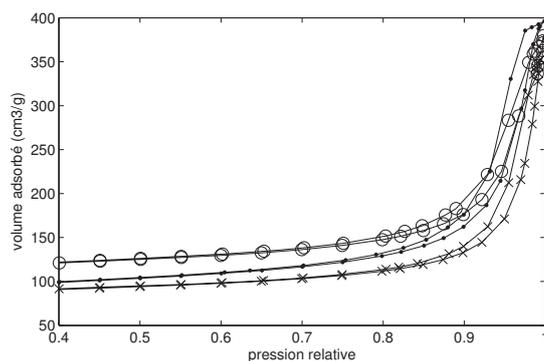


(c) \* silicate de magnésium, PM+US (exp.26) ; □ silicate de magnésium, PM (exp.9) ; ○ silicate de magnésium, PM+US (exp.7)

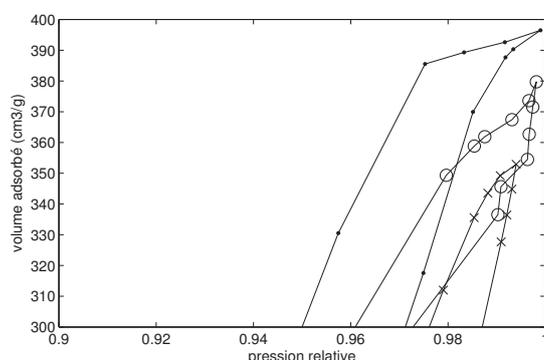


(d) Grossissement de la figure (c) \* silicate de magnésium, PM+US (exp.26) ; □ silicate de magnésium, PM (exp.9) ; ○ silicate de magnésium, PM+US (exp.7)

**Fig. 3.34**



(e) ● silicate de magnésium+silice, PM+US (exp.6);  
 × silicate de magnésium+silice, PM (exp.8); ○ silicate de magnésium+silice, PM+US+50 °C (exp.16)



(f) Grossissement de la figure (e) ● silicate de magnésium+silice, PM+US (exp.6); × silicate de magnésium+silice, PM (exp.8); ○ silicate de magnésium+silice, PM+US+50 °C (exp.16)

**Fig. 3.34 :** Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des différents solides en fonction des paramètres du procédé (PM=prémélangeur ; US=ultrasons) : détermination de la méso-porosité (a) et (b) : effets du mode d'addition sur les solides constitués principalement de silicate de magnésium ( $\geq 96$  % en masse) ;

(c) et (d) : effets des ultrasons (34,5 W) et des concentrations initiales des réactifs sur les solides constitués principalement de silicate de magnésium ( $\geq 96$  % en masse) ;

(e) et (f) : effets des ultrasons (34,5 W) et de la température sur les solides constitués de silicate de magnésium ( $\geq 81$  % en masse) et de silice.

Exp.1 : addition lente,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$

Exp.2 : addition rapide,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$

Exp.6 : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$

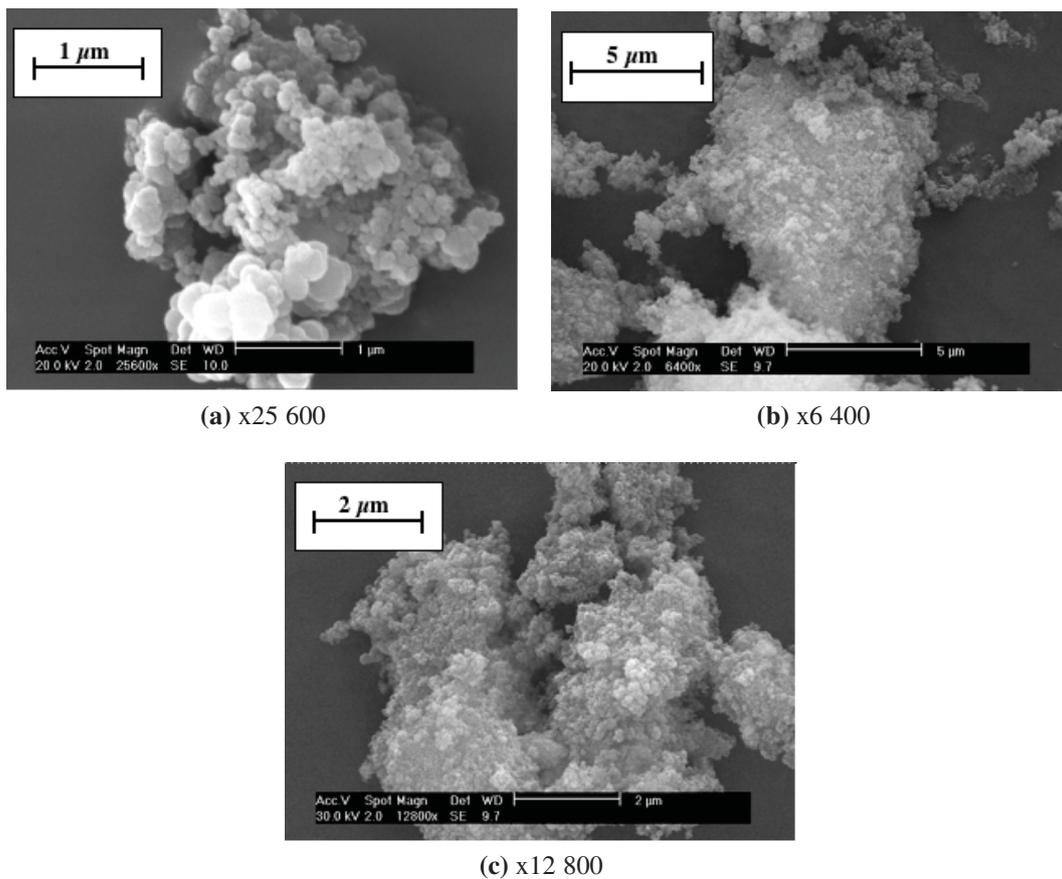
Exp.7 : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$

Exp.8 : prémélangeur sans ultrasons,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$

Exp.9 : prémélangeur sans ultrasons,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 0,50 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$

Exp.16 : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ °C}$

Exp.26 : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 2,21 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,50 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$



**Fig. 3.35 :** Agglomération secondaire du solide (a : essai 2, b : essai 7, c : essai 8).

Les valeurs de la surface spécifique des différents solides synthétisés sont présentées dans le tableau 3.2 page 62. Les valeurs extrêmes, 127 et 350  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , sont obtenues avec des solides synthétisés avec prémélangeur et ultrasons, à molalités initiales des réactifs faibles ( $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ). La molalité initiale en acide chlorhydrique vaut respectivement 0,50 et 1,00  $\text{mol.kg}^{-1}$ .

#### 3.1.5.4 Comportement du solide en dispersion dans un solvant

Les hypothèses concernant les différences de structure des solides sont confirmées par les tests de dispersion des solides dans l'eau (Fig. 3.36 page 103).

Le tableau 3.5 page suivante présente les résultats obtenus lors des analyses d'adsorption/désorption d'azote par la surface du solide, ainsi que ceux obtenus lors des tests de dispersion des solides dans l'eau. Les grandeurs  $d_{50}^s$  et  $d_{50}^d$  représentent les diamètres médians mesurés respectivement en fin de synthèse et à la fin du test de dispersion du solide dans l'eau, et  $\Delta(d_{50})$  est la différence  $d_{50}^d - d_{50}^s$ . Les grandeurs  $V_{meso}$  et  $V_{micro}$  sont les volumes méso et micro-poreux,  $d_{meso}$  et  $d_{micro}$  sont les diamètres des méso et micro-pores. Ces quatre dernières propriétés sont mesurées à partir des analyses d'adsorption/désorption d'azote par la surface du solide. De plus, les valeurs du taux de sel résiduel, présent dans le solide malgré les étapes de lavage, sont données dans le tableau. Le taux de sel résiduel

est représenté par la proportion massique de sodium dans le solide hydraté et est calculé à partir des analyses chimiques réalisées par XRF sur les solides secs et broyés. Ces résultats seront détaillés dans la partie 3.1.5.5.

Essai	$d_{50}^s$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}^d$ ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta(d_{50})$ ( $\mu\text{m}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$d_{\text{meso}}$ (nm)	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$d_{\text{micro}}$ (nm)	Taux de sodium (m.%)
1	20,9	13,9	-7,0	0,15	21	0,12	nd	1,54
2	26,0	13,7	-12,3	pas de méso-pores	-	0,12	0,46	1,05
7	19,2	23,0	3,8	pas de méso-pores	-	0,04	0,68	4,70
26	15,9	20,7	4,8	0,34	33	0,10	0,64	2,04
9	16,9	23,8	6,9	0,47	31	0,09	0,57	1,44
8	11,2	24,7	13,5	pas de méso-pores	-	0,08	nd	0,78
16	5,9	50,4	44,5	0,41	25	0,12	0,54	1,74
6	4,2	53,0	48,8	0,51	23	0,09	0,58	0,61
5	3,2	79,6	76,4	0,25	16	0,06	0,66	2,74
5 non lavé	3,2	nd	nd	0,07	18	0,10	0,62	7,02
18	13,1	nd	nd	0,40	30	0,08	0,62	2,53

**Tab. 3.5 :** Propriétés d'adsorption d'azote et de dispersion des solides synthétisés.

Les schémas de structure des différents solides (Fig. 3.33 page 96) tiennent compte des valeurs différentes de volumes micro et méso-poreux.

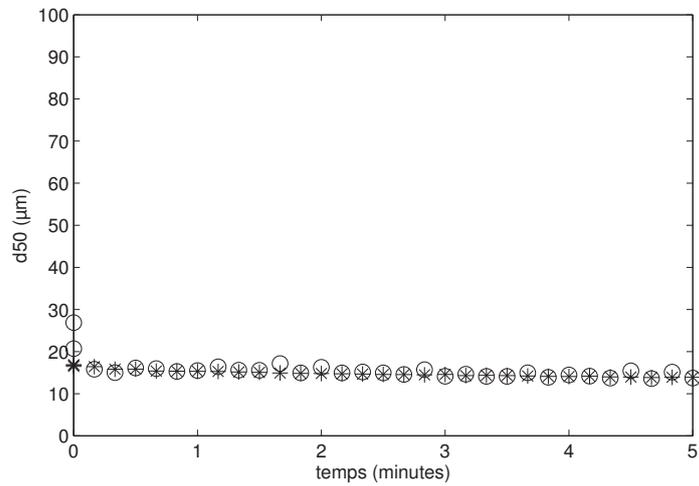
Au cours du test de dispersion, les solides issus des synthèses 1 et 2 se dispersent et se désagrègent rapidement dans l'eau (Fig. 3.36a page suivante). Le diamètre médian mesuré en fin de test vaut respectivement 13,9  $\mu\text{m}$  et 13,7  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs sont inférieures à celles mesurées en fin de synthèse (Tab. 3.5). La dispersion de ces solides dans l'eau est relativement facile ce qui permet de penser que la structure de ces solides est aérée et constituée d'agglomérats secondaires qui se cassent facilement.

En revanche, la dispersion des solides issus des synthèses réalisées avec le prémélangeur est plus difficile (Fig. 3.36b page suivante, Fig. 3.36c page 103). En fin de test, la valeur du diamètre médian de ces solides est supérieure à celle du diamètre médian mesuré en fin de synthèse (Tab. 3.5). Le comportement de ces solides en dispersion dans l'eau laisse penser que leur structure est plus compacte et constituée d'agglomérats secondaires qui ne se cassent pas aisément.

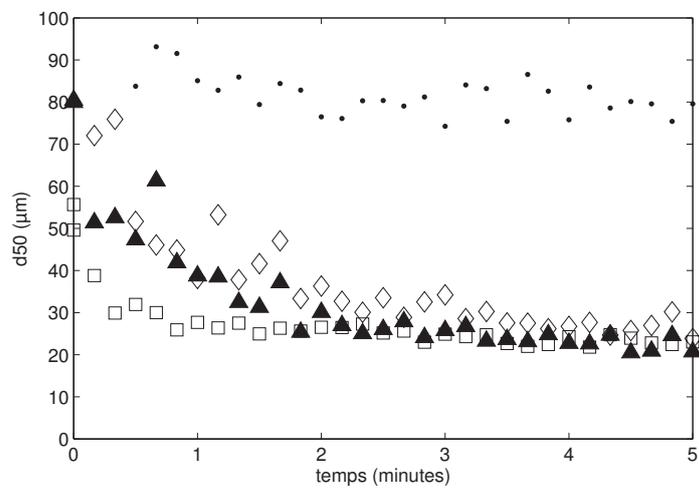
Par ailleurs, plus la taille des méso-pores est élevée, plus la dispersion du solide est bonne. En effet, les solides constitués des méso-pores les plus fins, dont la taille est comprise entre 20 et 25 nm, se dispersent le plus mal dans l'eau (moyenne sur trois essais :  $\Delta(d_{50}) \approx 56,6 \pm 17,3$ ). Au contraire, les solides constitués des méso-pores les plus larges, dont la taille est comprise entre 31 et 33 nm, se dispersent plus facilement (moyenne entre deux essais  $\Delta(d_{50}) \approx 5,9 \pm 1,5$ ) (Tab. 3.5, Fig. 3.36b page suivante, Fig. 3.36c page 103). Cette dernière observation confirme l'hypothèse selon laquelle plus la structure du solide est aérée, c'est-à-dire constituée de larges méso-pores, plus la dispersion du solide dans l'eau est facilitée.

### 3.1.5.5 Effet de la porosité du solide sur le taux de sel résiduel

Durant l'opération de précipitation et, plus particulièrement, lors de l'agglomération du solide, la solution (eau+chlorure de sodium) se trouve piégée dans le solide. Elle est

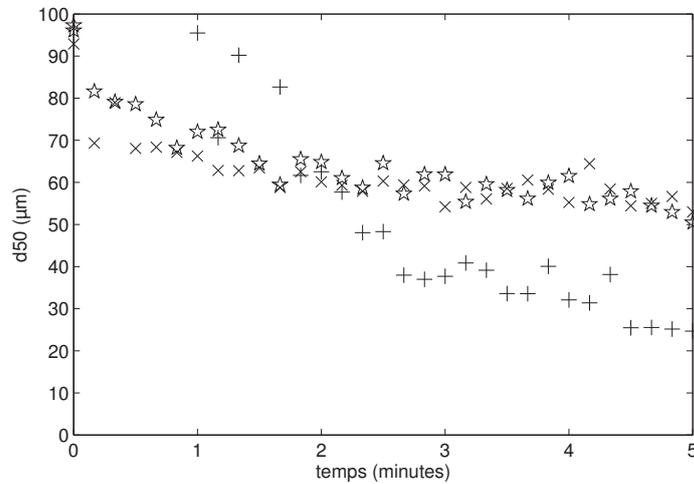


(a) \* silicate de magnésium, addition lente (exp.1) ; o silicate de magnésium, addition rapide (exp.2)



(b) ▲ silicate de magnésium, PM+US (exp.26) ; ◇ silicate de magnésium, PM (exp.9) ; □ silicate de magnésium, PM+US (exp.7) ; ● silicate de magnésium, PM+US (exp.5)

**Fig. 3.36**



(c) × silicate de magnésium+silice, PM+US (exp.6); + silicate de magnésium+silice, PM (exp.8); \* silicate de magnésium+silice, PM+US+50 °C (exp.16)

**Fig. 3.36 :** Résultats des tests de dispersion des solides dans l'eau en fonction des paramètres du procédé (PM=prémélangeur ; US=ultrasons)

(a) : effets du mode d'addition sur les solides constitués principalement de silicate de magnésium ( $\geq 96$  % en masse) ;

(b) : effets des ultrasons (34,5 W) et des concentrations initiales des réactifs sur les solides constitués principalement de silicate de magnésium ( $\geq 96$  % en masse) ;

(c) : effets des ultrasons (34,5 W) et de la température sur les solides constitués de silicate de magnésium ( $\geq 81$  % en masse) et de silice.

Exp.1 : addition lente,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.2 : addition rapide,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.5 : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 0,50 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.6 : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.7 : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.8 : prémélangeur sans ultrasons,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.9 : prémélangeur sans ultrasons,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 0,50 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

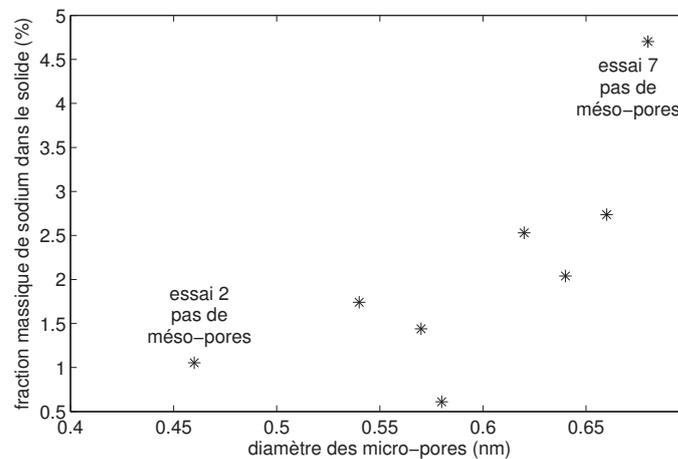
Exp.16 : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

Exp.26 : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 2,21 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,50 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

difficilement éliminée lors des étapes de lavage. Le solide contient ainsi du chlorure de sodium résiduel malgré les étapes de lavage.

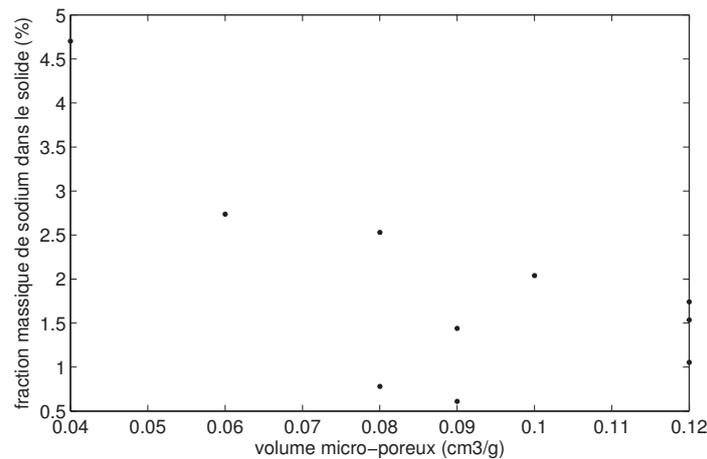
Le tableau 3.5 page 101 présente les valeurs du taux de sel résiduel dans différents solides. On remarque que les deux solides qui présentent les valeurs extrêmes du taux de sel résiduel sont les solides issus de l'essai 2 (taux de sel de 1,05 % en masse) et de l'essai 7 (taux de sel de 4,70 % en masse). Ces deux solides ne présentent pas de méso-pores dans leur structure, contrairement aux autres solides étudiés ici. D'autre part, le solide 2 présente les micro-pores les plus petits (0,46 nm), tandis que le solide 7 présente les micro-pores les plus grands (0,68 nm). Les micro-pores du solide 7 étant plus grands que ceux du solide 2, un volume de solution (eau+sel) piégé durant l'agglomération ne peut être correctement éliminé durant l'étape de lavage. Au cours du séchage, l'eau s'évapore et le chlorure de sodium peut cristalliser à l'intérieur des pores et y rester piégé.

Les six autres solides étudiés ici (issus des essais 5, 6, 9, 16, 18 et 26) présentent tous des méso-pores dans leur structure. Les diamètres de leurs micro-pores sont compris entre celui des micro-pores du solide 2 et celui des micro-pores du solide 7. La figure 3.37 représente la fraction massique de sodium contenue dans les huit solides en fonction du diamètre de leurs micro-pores. On observe que globalement la fraction massique de sodium augmente avec le diamètre des micro-pores. La quantité de solution qui resterait dans les micro-pores après la précipitation augmenterait avec le diamètre des micro-pores. Au cours du séchage, l'eau serait éliminée des pores mais le chlorure de sodium cristalliserait dans les micro-pores. Par conséquent, plus ces pores sont grands, plus le taux de sel qui reste dans le solide après les étapes de lavage serait élevé et plus le volume micro-poreux diminuerait (Fig. 3.38 page ci-contre).



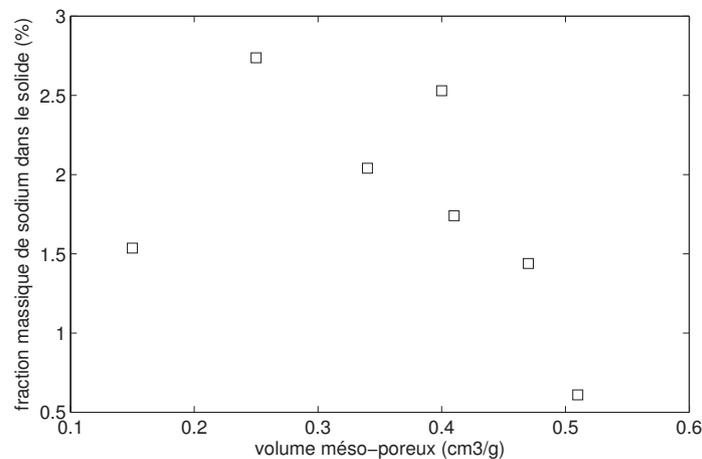
**Fig. 3.37 :** Évolution du taux de sel résiduel en fonction du diamètre des micro-pores.

Les figures 3.38 page suivante et 3.39 page ci-contre représentent la fraction massique de sodium présent dans le solide en fonction des volumes micro et méso-poreux. Les cristaux de NaCl se formeraient dans le volume micro-poreux. Le tableau 3.5 page 101 montre la faible évolution du volume micro-poreux entre le solide 5 non lavé ( $0,10 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et le solide 5 qui a subi quatre étapes de lavage ( $0,06 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), ce qui indique que le sel dissous resterait piégé dans les micro-pores malgré les étapes de lavage. En revanche, le volume



**Fig. 3.38 :** Évolution du taux de sel résiduel en fonction du volume micro-poreux.

méso-poreux du solide 5 passe de  $0,07 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  sans lavage à  $0,25 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  après les quatre étapes de lavage. De plus, on peut observer sur la figure 3.39 que le volume méso-poreux semble augmenter lorsque la fraction massique de sodium diminue. Le sel dissous dans l'eau s'insérerait donc dans les méso-pores de tous les solides mais il serait plus facilement éliminé lors du lavage que le sel situé dans les micro-pores. Lors du lavage, le sel dissous serait donc éliminé des méso-pores, libérant ainsi le volume méso-poreux.



**Fig. 3.39 :** Évolution du taux de sel résiduel en fonction du volume méso-poreux.

## Conclusion

Quels que soient les paramètres du procédé, le solide formé est donc constitué de deux niveaux d'agglomération après la précipitation. Une agglomération semble due à l'étape de

---

séchage en étuve. L'utilisation d'autres procédés de séchage (atomisation, lyophilisation, extraction par CO<sub>2</sub> supercritique) permettrait de réduire cette dernière. La structure poreuse du solide dépend elle des paramètres du procédé et peut être corrélée au comportement du solide en dispersion dans l'eau. Plus la structure du solide va être aérée avec de larges méso-pores, plus la dispersion du solide sera facilitée. Globalement, le procédé avec addition des réactifs par prémélangeur conduit à synthétiser des solides de structure plus compacte et dont la dispersion dans l'eau est mauvaise.

La quantité de sel qui reste dans la structure du solide malgré les quatre étapes de lavage peut être reliée à la structure poreuse du solide. Le chlorure de sodium s'insérerait dans les micro et méso-pores pendant l'étape de précipitation. Lors du lavage, le sel dissous situé dans les méso-pores serait facilement éliminé avec le solvant tandis que celui présent dans les micro-pores resterait piégé. Pendant l'étape de séchage, l'eau s'évaporerait et le chlorure de sodium cristalliserait à l'intérieur des pores et y resterait piégé. Le taux de sel résiduel serait donc directement lié au diamètre des micro-pores. Il augmenterait avec la taille de ces pores. L'addition rapide des réactifs conduirait à synthétiser le solide dont les micro-pores sont les plus petits et, par conséquent, contenant le moins de sel résiduel.

### 3.2 Étude expérimentale du procédé en réacteur de 25 litres

Afin de synthétiser des quantités de solides plus importantes, une installation pilote a été conçue. Les essais, réalisés sur cette installation, permettent également de poursuivre l'étude paramétrique du procédé de précipitation du silicate de magnésium.

Cette étude expérimentale est réalisée avec le procédé décrit dans la section 2.1.4 page 51. Le tableau 3.6 présente les conditions opératoires des différents essais réalisés en réacteur de 25 litres. Ces essais sont tous réalisés avec une addition des réactifs par prémélangeur et sous ultrasons. La molalité de la solution de métasilicate de sodium est  $[\text{Na}_2\text{SiO}_3, 5\text{H}_2\text{O}] = 0,71 \text{ mol.kg}^{-1}$  et celle de la solution de chlorure de magnésium est  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ . La molalité de la solution d'acide chlorhydrique utilisée est  $1 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Dans le cadre de cette étude, les effets sur les propriétés du solide synthétisé de la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension et des débits d'injection des réactifs,  $Q_{M, \text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}}$  et  $Q_{M, \text{Na}_2\text{SiO}_3, 5\text{H}_2\text{O}}$ , sont étudiés. Les valeurs de ces deux paramètres, qui sont fixées pour chaque essai, sont précisées dans le tableau 3.6.

Essai	Puissance ultrasonore (W)	$Q_{M, \text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}}$ (g.min <sup>-1</sup> )	$Q_{M, \text{Na}_2\text{SiO}_3, 5\text{H}_2\text{O}}$ (g.min <sup>-1</sup> )
32*	0,0	80,0	125,0
20	34,5	80,0	125,0
22	34,5	80,0	125,0
23	70,6	80,0	125,0
24	70,6	128,1	200,2
25	70,6	50,1	78,3

**Tab. 3.6 :** Conditions opératoires du procédé de synthèse du solide en réacteur de 25 litres (\* essais complémentaires destinés à la modélisation).

Le tableau 3.7 récapitule les propriétés physico-chimiques des suspensions et solides synthétisés en réacteur de 25 litres : le pH de la suspension en fin de synthèse  $pH^f$ , le diamètre médian  $d_{50}$  et le diamètre en surface  $d_{32}$  du solide en suspension mesurés en fin de synthèse, le rapport molaire Mg/Si et la fraction massique de silicate de magnésium dans le solide sec sont donnés. Ces essais sont réalisés dans les mêmes conditions de molalités initiales des réactifs, par conséquent une valeur moyenne est donnée pour le pH de la suspension ainsi que pour la fraction massique de silicate de magnésium dans le solide.

Essai	$pH^f$	$d_{50}$ (µm)	$d_{32}$ (µm)	Ratio molaire Mg/Si	Silicate de magnésium (m.%)
32		11,6	6,1	nd	nd
20		1,8	1,5	0,55	
22	9,04	1,7	1,5	0,55	80,8
23	±0,10	0,9	0,5	0,55	±3,3
24		1,9	1,4	0,52	
25		0,8	0,6	0,60	

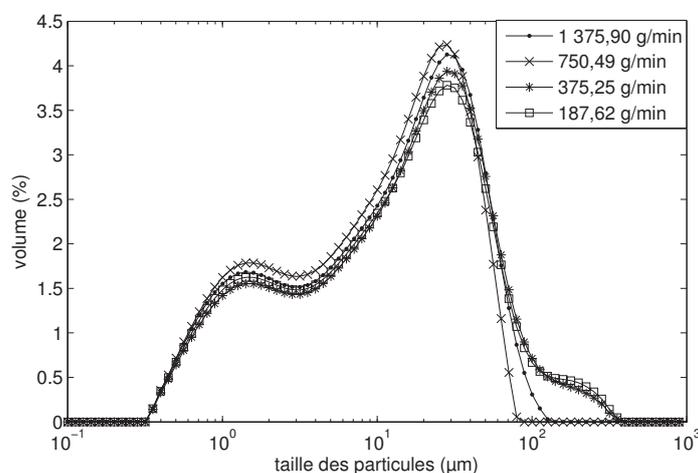
**Tab. 3.7 :** Propriétés physico-chimiques des solides synthétisés en réacteur de 25 litres.

Il est à noter que les analyses XRF ont été effectuées sur l'ensemble des solides postérieurement aux deux études expérimentales, en cuve agitée de 1 litre et en réacteur de 25 litres. L'effet de la molalité d'acide chlorhydrique sur la pureté du solide a donc été établi tardivement, une fois que les essais en réacteur de 25 litres aient été réalisés. La molalité en acide chlorhydrique n'est donc pas ajustée pour ces essais, c'est pourquoi de la silice amorphe est ici aussi présente en quantité importante ( $\approx 19,2 \pm 3,1$  % en masse) dans le solide obtenu. En raison de contraintes de temps, les essais en réacteur de 25 litres n'ont pas pu être refaits. Les résultats présentés dans cette section sont donc uniquement basés sur la co-précipitation du silicate de magnésium et de la silice, et sur la caractérisation du mélange de ces deux solides.

### 3.2.1 Résultats préliminaires

#### 3.2.1.1 Effet du débit de prélèvement d'échantillons de suspension sur la distribution granulométrique

Au cours des essais à l'échelle pilote, les échantillons de suspension destinés à être analysés au granulomètre sont également prélevés à deux endroits différents, présentés précédemment (Fig. 3.1 page 63). Le premier point de prélèvement est situé à la sortie du prémélangeur. Le second prélèvement est effectué par le haut du réacteur grâce à une pompe péristaltique. L'effet du débit de prélèvement sur la distribution granulométrique est étudié (Fig. 3.40). On peut observer que le débit influe peu sur la distribution de taille des particules. Le débit de prélèvement d'échantillon est fixé par la suite à  $1\,375,90\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ .



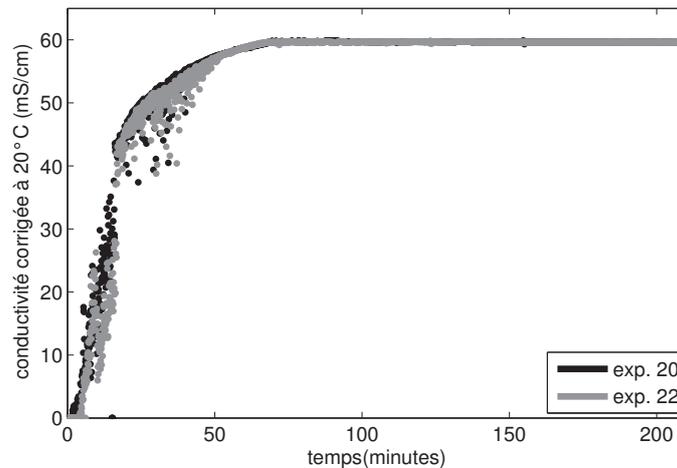
**Fig. 3.40** : Effets du débit de prélèvement de l'échantillon de suspension sur la distribution granulométrique (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ , prélèvement de la suspension après 165 minutes).

#### 3.2.1.2 Répétabilité des essais

La répétabilité des essais est vérifiée en comparant les résultats des essais 20 et 22, réalisés dans les mêmes conditions (Table 3.6 page précédente). La comparaison est basée sur

l'évolution de la conductivité de la suspension au cours du temps et sur les distributions granulométriques en sortie du prémélangeur et dans le réacteur.

La figure 3.41 montre que la conductivité de la suspension évolue de façon identique au cours du temps lors des deux essais. Dans les deux cas, la conductivité initiale est proche de zéro car il s'agit de la conductivité de l'eau initialement contenue dans la cuve. Elle augmente ensuite rapidement du fait de l'écoulement de la suspension dans la cuve. La conductivité augmente jusqu'à environ 68 minutes, ce qui correspond à la fin de l'addition des réactifs et donc à la fin de l'écoulement de la suspension dans la cuve. La conductivité est alors stable jusqu'à la fin de l'essai.



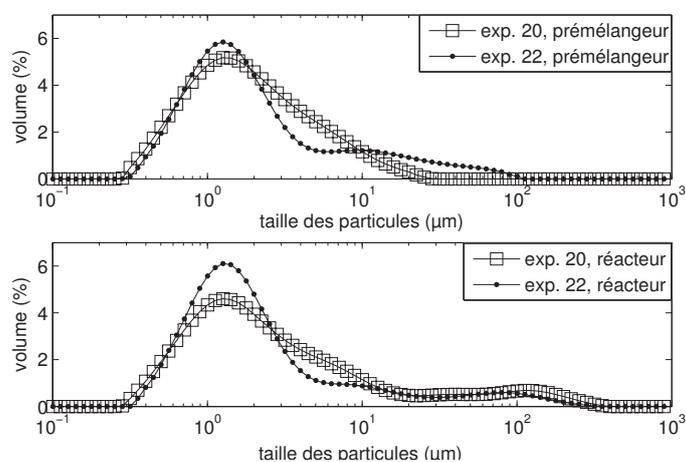
**Fig. 3.41 :** Répétabilité des essais réalisés en réacteur de 25 litres : évolution de la conductivité de la suspension au cours du temps (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

De plus, la figure 3.42 page suivante montre que les distributions granulométriques sont peu différentes entre les deux essais, que ce soit en sortie du prémélangeur ou dans le réacteur. On observe seulement un lissage de la distribution granulométrique de l'essai 20 entre 1 et 100  $\mu\text{m}$  que l'on n'observe pas sur la distribution de l'essai 22. Cependant, ces différences peuvent être dues à l'incertitude de la mesure.

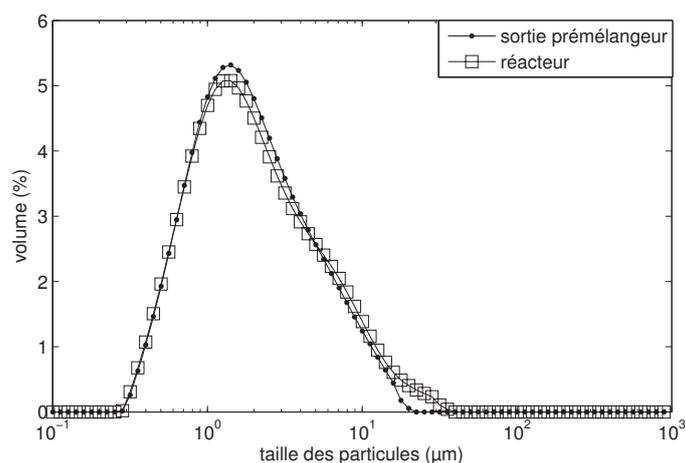
Par conséquent, au vu de ces résultats, on peut établir que les essais réalisés à l'échelle pilote sont répétables.

### 3.2.1.3 Évolution de la distribution granulométrique entre la sortie du prémélangeur et le réacteur

La figure 3.43 page suivante présente les distributions granulométriques d'échantillons de suspension prélevés aux deux points de prélèvement, au même temps (68 minutes). Ces deux distributions sont superposables. Cette observation signifie que la taille des particules ne varie pas malgré les modifications de volume et d'écoulement. Par conséquent, aucun phénomène de croissance ou d'agglomération n'entre en jeu dans le réacteur. La suspension est stable en terme de taille des particules dès la sortie du prémélangeur.



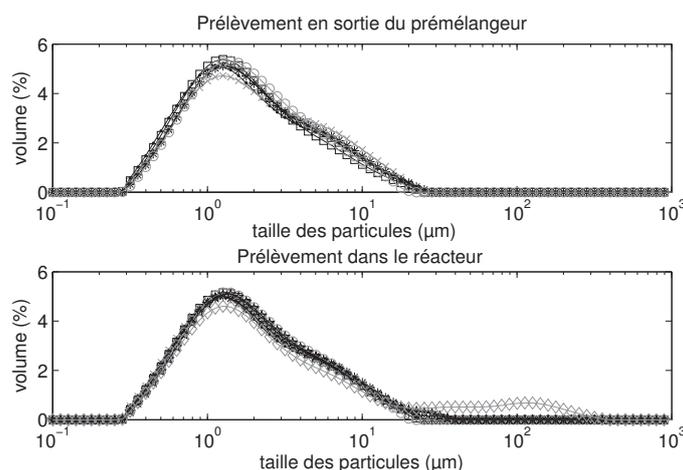
**Fig. 3.42 :** Répétabilité des essais réalisés en réacteur de 25 litres : distribution granulométrique de la suspension en sortie du prémélangeur et dans le réacteur (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Fig. 3.43 :** Comparaison des distributions de taille des particules mesurées à la sortie du prémélangeur et dans le réacteur (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 3.2.1.4 Évolution de la distribution granulométrique au cours du temps

La figure 3.44 montre que la suspension est également stable en terme de distribution granulométrique au cours du temps. En effet, différents prélèvements de suspension sont réalisés en sortie du prémélangeur au cours de la synthèse. Les distributions granulométriques obtenues témoignent de la faible évolution de la taille des particules au cours du temps, ce qui indique que dans la cuve le régime est stationnaire.



**Fig. 3.44 :** Évolution de la distribution granulométrique de la suspension prélevée en sortie du prémélangeur et dans le réacteur en fonction du temps (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[MgCl_2, 6H_2O]=0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

● 5 minutes ; × 15 minutes ; \* 30 minutes ; □ 45 minutes ; ○ 68 (PM) et 120 minutes (réacteur) ;  
★ 150 minutes ; ◇ 210 minutes

La distribution granulométrique de la suspension prélevée dans le réacteur est également stable au cours du temps (Fig. 3.44). Ce résultat était déjà observé lors des essais en cuve agitée d'1 litre.

## Conclusion

Cette étude préliminaire a donc permis de montrer qu'à l'échelle pilote :

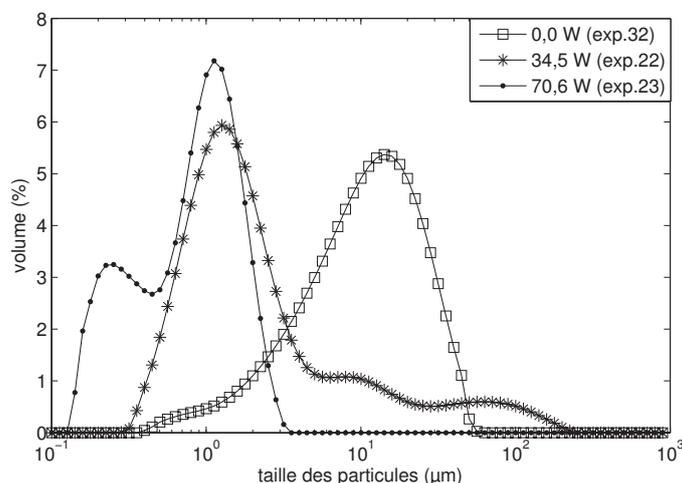
- les essais sont répétables ;
- la distribution granulométrique n'est pas affectée par le débit de prélèvement de l'échantillon de suspension ;
- la distribution de taille des particules n'évolue pas entre la sortie du prémélangeur et le réacteur de 25 litres, dans les conditions testées ;
- la distribution de taille des particules n'évolue pas au cours du temps.

L'étude paramétrique du procédé en réacteur de 25 litres qui va à présent être présentée porte sur deux points : les effets de la puissance ultrasonore et des débits d'injection des réactifs sur la distribution granulométrique.

## 3.2.2 Étude des effets des paramètres du procédé sur la distribution de taille des particules

### 3.2.2.1 Effets de la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension

La puissance ultrasonore dissipée dans la suspension dans le prémélangeur a été testée à trois valeurs : 0,0 (sans ultrasons), 34,5 et 70,6 W. La figure 3.45 illustre l'effet de cette augmentation de puissance sur la distribution de taille des particules en sortie du prémélangeur. Sous l'effet de l'augmentation de la puissance ultrasonore, la distribution granulométrique est déplacée vers les plus fines particules. Ainsi, sans ultrasons, la taille des particules est comprise entre 400 nm et 50  $\mu\text{m}$ . À 34,5 W, la taille des particules est comprise entre 300 nm et 200  $\mu\text{m}$ , tandis qu'à 70,6 W, elle est comprise entre 100 nm et 3,5  $\mu\text{m}$ . L'augmentation de la puissance ultrasonore de 34,5 à 70,6 W fait apparaître une deuxième population de particules dont la taille moyenne est environ 200 nm.



**Fig. 3.45 :** Effets de la puissance ultrasonore sur la distribution de taille des particules, en sortie du prémélangeur (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Il a été démontré précédemment, lors de l'étude expérimentale du procédé en cuve agitée d'1 litre, que les ultrasons permettaient de synthétiser des particules plus fines ( 3.1.4.4 page 85). Il apparaît à présent que l'augmentation de la puissance ultrasonore permet de réduire encore davantage la taille des particules synthétisées, grâce à une modification de la cinétique de nucléation et à la diminution du phénomène d'agglomération des particules. Cet effet a également été montré par GATUMEL (1997) qui a observé que la taille des particules de sulfate de baryum synthétisées sous ultrasons diminue lorsque la puissance ultrasonore augmente.

### 3.2.2.2 Effets des débits d'injection des réactifs dans le prémélangeur

Les débits d'injection des deux solutions de réactifs ont été modifiés afin d'étudier leur effet sur la distribution de taille des particules (Fig. 3.46 page suivante). Les débits des

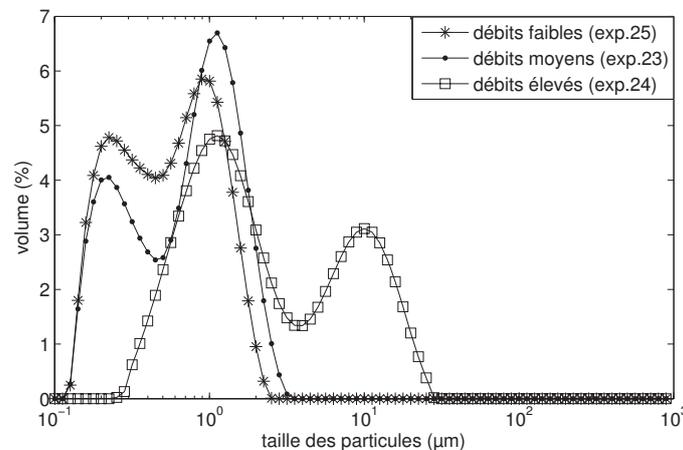
deux solutions ont été modifiés d'un même rapport afin de conserver le rapport molaire initial Mg/Si constant, égal à 0,75. Le tableau 3.8 présente les différentes valeurs de débits d'injection qui ont été testées.

Débits	$Q_{M,MgCl_2,6H_2O}$ (g.min <sup>-1</sup> )	$Q_{M,Na_2SiO_3,5H_2O}$ (g.min <sup>-1</sup> )
faibles	50,1	78,3
moyens	80,0	125,0
élevés	128,1	200,2

**Tab. 3.8 :** Débits d'injection des réactifs dans le prémélangeur.

La figure 3.46 montre que la distribution de taille des particules se déplace vers les fines particules lorsque les débits d'injection des réactifs passent des valeurs dites élevées aux valeurs dites moyennes. En effet, la taille des particules est comprise entre 250 nm et 30 µm à débits élevés, tandis qu'elle est comprise entre 100 nm et 3,5 µm à débits moyens.

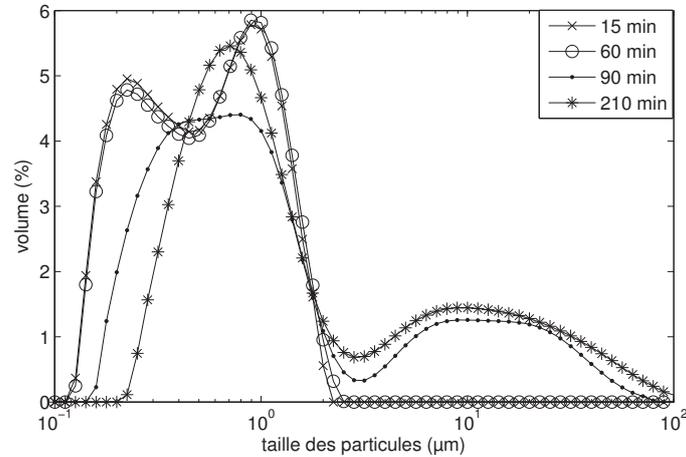
Lorsque les débits d'injection des réactifs passent ensuite à des valeurs dites faibles, la largeur de la distribution granulométrique évolue peu. En revanche, la diminution des débits se caractérise par un changement de proportion des deux populations de particules. En effet, lorsque les débits d'injection diminuent, la population des plus grosses particules, dont la taille moyenne est de l'ordre de 1 µm, diminue au profit de la population des plus fines particules, dont la taille moyenne est de l'ordre de 220 nm, qui, elle, augmente.



**Fig. 3.46 :** Effets des débits d'injection des réactifs sur la distribution de taille des particules (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (70,6 W),  $[MgCl_2, 6H_2O]=0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T=20 \text{ °C}$ , prélèvement de la suspension après 210 minutes).

Une autre observation est à noter lors de ces essais. Il a été montré précédemment ( 3.2.1.4 page 111) que la distribution granulométrique de la suspension dans le réacteur était stable au cours du temps. Ce résultat a été validé au cours de l'ensemble des essais, à l'exception de l'essai réalisé avec des débits d'injection des réactifs faibles (Table 3.8). En effet, la figure 3.47 page suivante présente l'évolution de la distribution granulométrique de la suspension prélevée dans le réacteur au cours du temps. On peut observer qu'à partir de 90 minutes la distribution se déplace vers les grosses particules. Ce phénomène pourrait

être dû à l'agglomération des particules qui, dans ce cas, interviendrait en raison de la très fine taille des particules synthétisées. En effet, la plus petite taille de particule synthétisée est obtenue au cours de cet essai.



**Fig. 3.47 :** Évolution de la distribution granulométrique dans le réacteur lors de l'essai 25 (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (70,6 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

## Conclusion

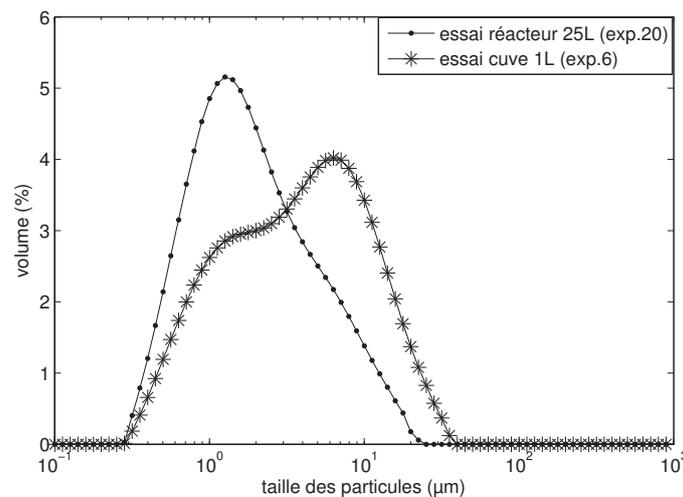
Cette étude expérimentale du procédé en réacteur de 25 litres a permis d'obtenir des résultats supplémentaires concernant les effets des paramètres sur la distribution de taille des particules. Augmenter la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension dans le prémélangeur permettrait de diminuer encore davantage la taille des particules. De plus, la diminution des débits d'injection des réactifs favoriserait également la diminution de la taille des particules. Cependant, à très faibles débits, un phénomène d'agglomération entre en jeu dans le réacteur.

Les procédés réalisés aux deux échelles vont à présent être comparés, en se basant sur les distributions granulométriques obtenues dans les deux cas.

### 3.3 Comparaison des deux procédés

Une comparaison des opérations réalisées aux deux échelles peut être faite en s'appuyant sur deux essais réalisés dans les mêmes conditions d'addition des réactifs, de molalités initiales des réactifs et d'acide chlorhydrique, de puissance ultrasonore, de débits d'injection des réactifs et de température. Il s'agit des essais 6, pour le procédé en cuve agitée d'1 litre, et 20, pour le procédé en réacteur de 25 litres (Tables 3.1 page 61 et 3.6 page 107). Les différences paramétriques entre ces deux essais sont le volume de suspension, le type d'hélice (hélice à quatre pales carrées pour le procédé en cuve agitée d'1 litre et hélice tri-pales Mixel TT pour le procédé en réacteur de 25 litres) et l'énergie dissipée dans la suspension par le mobile d'agitation.

La figure 3.48 présente les distributions granulométriques de la suspension dans la cuve d'1 litre et dans le réacteur de 25 litres. On peut constater que les deux distributions sont différentes. Les particules sont plus fines lorsque la précipitation est réalisée dans le réacteur de 25 litres. Il est à noter que les distributions granulométriques de la suspension en sortie du prémélangeur ne sont pas comparées. Elles sont supposées identiques, les paramètres du procédé étant inchangés à ce stade du procédé et le prémélangeur étant identique lors des deux essais.



**Fig. 3.48 :** Comparaison des procédés réalisés en cuve agitée de 1 litre et en pilote de 25 litres : effets sur la distribution granulométrique de la suspension dans le réacteur (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , prélèvement de la suspension après 210 minutes).

L'hypothèse selon laquelle la vitesse d'agglomération serait plus faible dans le réacteur de 25 litres pourrait expliquer cette différence de taille de particules.

La vitesse d'agglomération  $R_{AG}$  s'écrit selon l'équation suivante :

$$R_{AG} = \alpha r_{col} \eta_{AG} = \frac{\alpha r_{col}}{1 + \frac{k_r}{k_c}} \quad (3.3.1)$$

avec  $\alpha$ , l'efficacité d'agrégation,  $r_{col}$ , la vitesse de collisions des particules,  $\eta_{AG}$ , l'efficacité d'agglomération,  $k_c$ , la constante d'agrégation/agglomération, et,  $k_r$ , la constante de désagrégation/brisure.

Dans le cas d'une cristallisation lente, la constante d'agrégation/agglomération  $k_c$  est très faible par rapport à la constante de désagrégation/brisure  $k_r$  (DAVID et al., 2003). Par conséquent, l'efficacité d'agglomération  $\eta_{AG}$  peut s'écrire :

$$\text{Cristallisation lente : } \eta_{AG} = \frac{k_c}{k_r} \quad (3.3.2)$$

En revanche, dans le cas d'une cristallisation rapide, la constante d'agrégation/agglomération  $k_c$  est très élevée par rapport à la constante de désagrégation/brisure  $k_r$  (DAVID et al., 2003). L'efficacité d'agglomération vaut alors :

$$\text{Cristallisation rapide : } \eta_{AG} = 1 \quad (3.3.3)$$

Afin de déterminer le régime hydrodynamique prépondérant pour le mélange du solide, il est nécessaire de calculer les échelles caractéristiques, appelées échelle de Batchelor  $\lambda_B$  et échelle de Kolmogoroff  $\lambda_K$ . Ces échelles sont les limites entre les différentes tailles des structures du fluide et doivent être comparées à la taille du solide en suspension.

L'échelle de Batchelor représente la transition entre les régimes brownien et laminaire et correspond à l'égalité des temps caractéristiques de la diffusion et du cisaillement laminaire. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\lambda_B = \left( \frac{\nu D_m^2}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.3.4)$$

avec  $\nu$ , la viscosité cinématique de la suspension ( $9,26e^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), et  $D_m$ , le coefficient de diffusion des particules calculé par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_m = \frac{k_b T}{6\pi\mu\lambda_B} \quad (3.3.5)$$

avec  $k_b$ , la constante de Boltzmann ( $1,38e^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ), et  $\mu$ , la viscosité dynamique de la suspension ( $1,00e^{-3} \text{ Pa.s}^{-1}$ ).

Ce qui donne :

$$\lambda_B = \left( \frac{\nu k_b^2 T^2}{36\pi^2 \varepsilon \mu^2} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (3.3.6)$$

L'échelle de Kolmogoroff représente la limite entre le régime laminaire et le régime turbulent. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\lambda_K = \left( \frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.3.7)$$

Essai	Volume (L)	$\varepsilon$ (W.kg <sup>-1</sup> )	$\lambda_B$ (nm)	$\lambda_K$ ( $\mu\text{m}$ )
6	1	0,628	64	34
20	25	0,367	70	38

**Tab. 3.9 :** Comparaison des valeurs des échelles de Batchelor et de Kolmogoroff pour les essais réalisés aux deux échelles.

Les valeurs des échelles de Batchelor et de Kolmogoroff, calculées pour les deux essais, sont données dans le tableau 3.9.

Dans les deux cas, la taille des particules est comprise entre les échelles de Batchelor et de Kolmogoroff, par conséquent le régime hydrodynamique prépondérant pour les particules est laminaire.

Or, en régime laminaire, lorsque l'énergie dissipée par le mobile d'agitation dans la suspension  $\varepsilon$  augmente, la vitesse de collision des particules  $r_{col}$  augmente également. L'augmentation de l'énergie dissipée favorise alors l'agrégation ou l'agglomération par accroissement des chocs entre particules. En parallèle, l'augmentation des vitesses du fluide tend à favoriser la désagrégation ou la brisure (MERSMANN et al., 1998 ; DAVID et al., 2003). La taille des agrégats ou agglomérats est alors limitée. On suppose que l'énergie dissipée n'a pas d'influence sur la constante d'agglomération/agrégation  $k_c$  ni sur la vitesse de croissance. À ce stade, deux phénomènes sont donc en compétition : le phénomène d'agrégation/agglomération d'une part et le phénomène de désagrégation/brisure d'autre part. Le tableau 3.10 présente les effets de l'énergie dissipée dans la suspension  $\varepsilon$  sur la vitesse d'agglomération  $R_{AG}$  et sur ses différentes composantes (efficacités d'agrégation  $\alpha$  et d'agglomération  $\eta_{AG}$  et vitesse de collision  $r_{col}$ ), selon que la cristallisation est lente ou rapide. L'effet de l'énergie dissipée varie seulement sur l'efficacité d'agglomération. Lorsque la cristallisation est rapide, l'énergie dissipée n'a pas d'effet sur l'efficacité d'agglomération puisque celle-ci est proche de la valeur 1. Par conséquent, l'effet de l'énergie dissipée sur la vitesse d'agglomération diffère selon la vitesse de la cristallisation.

Cristallisation	Effet sur $r_{col}$	Effet sur $\alpha$	Effet sur $\eta_{AG}$	Effet sur $R_{AG}$
lente	$\sim \varepsilon^{0,5}$	$\sim \varepsilon^{-0,1}$	$\sim \varepsilon^{-1}$	$\sim \varepsilon^{-0,6}$
rapide	$\sim \varepsilon^{0,5}$	$\sim \varepsilon^{-0,1}$	-	$\sim \varepsilon^{0,4}$

**Tab. 3.10 :** Effet de l'énergie dissipée dans la suspension sur la vitesse d'agglomération en régime laminaire.

La figure 3.48 page 115 montre que les particules et agglomérats sont plus gros en cuve agitée d'1 litre, donc lorsque l'énergie dissipée dans la suspension augmente. L'opération de précipitation du silicate de magnésium serait donc rapide car, dans ce cas, la vitesse d'agglomération augmente lorsque l'énergie dissipée augmente, selon la relation suivante :

$$R_{AG} \sim \varepsilon^{0,4} \quad (3.3.8)$$

---

L'énergie dissipée dans la suspension du réacteur de 25 litres ( $0,367 \text{ W.kg}^{-1}$ ) est inférieure à celle dissipée dans la suspension de la cuve d'1 litre ( $0,628 \text{ W.kg}^{-1}$ ). La vitesse d'agglomération est donc plus faible dans le réacteur de 25 litres, ce qui explique une taille de particules plus faible.

### 3.4 Traitement du solide et amélioration de sa dispersion dans un solvant

Cette section va traiter le problème de la dispersion du solide dans un solvant. Cette étude est préliminaire à une étude plus complète de dispersion du solide dans un polymère et des propriétés physiques et mécaniques du polymère chargé. Cette étude plus complète n'a pas été réalisée dans le cadre de cette thèse, mais dans le cadre d'un post-doctorat effectué au sein du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP CNRS UMR 5223) de l'INSA Lyon, également partenaire du projet Nanotalc. L'étude présentée ici permet de prédire le comportement des solides en dispersion dans les polymères et de choisir les solides à tester par la suite à l'INSA Lyon.

Cette étude préliminaire repose sur les résultats du test de sédimentation présenté dans la sous-section 2.3.2 page 57 du chapitre 2. Le comportement d'un solide non traité en dispersion dans différents solvants sera tout d'abord présenté. Puis l'effet du traitement du solide par différents additifs sur la dispersion du solide dans le dodécane sera montré. Le solide issu de l'essai 6 (Table 3.1 page 61) a été choisi pour l'ensemble de cette étude. Il s'agit d'un solide contenant une part importante de silice (19 % en masse) mais, les analyses XRF ayant été réalisées tardivement, cette présence de silice n'était pas connue au moment du choix du solide. Ce choix s'est fait en raison de la faible taille des particules synthétisées. Après l'étude expérimentale en cuve agitée d'1 litre et avant les résultats des analyses XRF, ce solide semblait le plus intéressant en termes de propriétés de tailles.

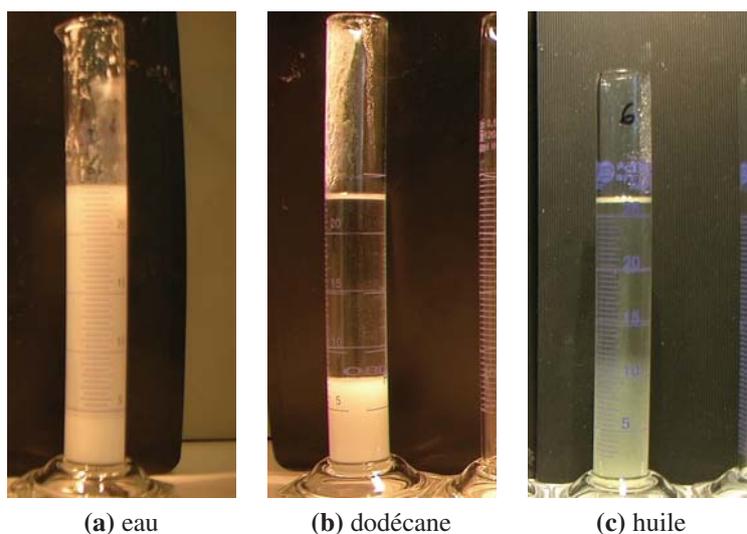
#### 3.4.1 Dispersion du solide non traité

Le test de sédimentation a d'abord été réalisé sur le solide non traité dans trois solvants différents : l'eau, le dodécane et l'huile de tournesol. La figure 3.49 page suivante montre l'état de la sédimentation du solide dans les trois solvants, 4 minutes après le début de la sédimentation. Après 4 minutes, la sédimentation est terminée dans le dodécane et quasiment terminée dans l'huile. En revanche, on peut remarquer que la sédimentation est loin d'être terminée dans l'eau. Dans ce solvant, la sédimentation totale du solide nécessite plusieurs jours. Le tableau 3.11 présente les vitesses de sédimentation du solide dans les trois solvants calculées à partir de films réalisés lors des tests. La sédimentation du solide dans l'eau étant très longue, on suppose que la vitesse tend vers 0. À titre comparatif, la vitesse de sédimentation dans le dodécane d'une charge se dispersant très bien dans une matrice polymère vaut  $9,9 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ .

Solvant	Vitesse de sédimentation ( $\text{m.s}^{-1}$ )
eau	$\rightarrow 0$
dodécane	$1,0 \cdot 10^{-3}$
huile de tournesol	$1,62 \cdot 10^{-4}$

**Tab. 3.11 :** Vitesses de sédimentation du solide dans différents solvants.

Par conséquent, la dispersion du solide est qualifiée de très bonne dans l'eau. En revanche, elle est très mauvaise dans le dodécane et l'huile de tournesol. Le dodécane a été retenu



**Fig. 3.49** : Test de sédimentation du solide non traité dans différents solvants (photos prises après 4 minutes de sédimentation).

pour représenter la matrice polymérique et pour tester l'effet des additifs sur la dispersion du solide.

### 3.4.2 Dispersion du solide traité par ajout d'additif

Afin d'améliorer la dispersion du solide dans le dodécane, différents additifs ont été testés. Le traitement du solide a pour but de modifier le comportement du solide en augmentant son affinité pour la matrice polymère. Si le traitement est efficace, le solide doit présenter une meilleure dispersion dans le solvant, caractérisée par une vitesse de sédimentation plus faible que le solide non traité. Les additifs testés ont été proposés par le groupe industriel Imerys Talc (Table 3.12 page suivante). Ces additifs sont déjà utilisés dans certaines de leurs applications et leur performance a déjà été démontrée. Une première série d'essais a d'abord été réalisée afin de choisir le meilleur additif permettant l'amélioration de la dispersion du solide dans le dodécane. Pour cela, tous les additifs ont été testés à la même concentration. Dans une seconde étape, une fois l'additif choisi, une seconde série de tests a été réalisée afin de choisir la concentration optimale en additif.

#### 3.4.2.1 Choix de l'additif

Le traitement du solide est effectué selon le protocole suivant. Le solide sec et broyé est mis en suspension sous agitation, pendant deux heures, dans une solution aqueuse d'additif (la solution contient 2 % en masse de solide sec). L'agitation est obtenue grâce à un barreau aimanté mis en mouvement par une plaque d'agitation. La concentration en additif est fixée à 15 % en masse par rapport à la masse de solide sec. La suspension est ensuite filtrée sur Büchner. Le gâteau obtenu est séché à l'étuve à 100 °C pendant 15 heures. En sortie de l'étape de séchage, le solide est broyé dans un broyeur type moulin à café, pendant

Numéro	Nom	Nature chimique
1	pas de traitement	
2	Dynasylan 1151	Amino-silane
3	Dynasylan 4144	Polyéthylène glycol silane
4	Arquad C35	Chlorure de coco triméthylammonium
5	TTAB	Bromure de tétradécyl triméthylammonium
6	Ligafluid MG25/N	Stéarate de magnésium
7	Oléate de sodium	
8	SDS	Dodécylsulfate de sodium
9	Aérosol OT	Dioctyl sulfosuccinate de sodium
10	Ligafluid 40ZW	Stéarate de zinc
11	Ligafluid CA50F	Stéarate de calcium
12	Neodol 91-6	Alcool éthoxylé
13	HPA 91	Dispersant à base de polymère

**Tab. 3.12 :** Additifs testés pour améliorer la dispersion du solide dans une matrice polymère.

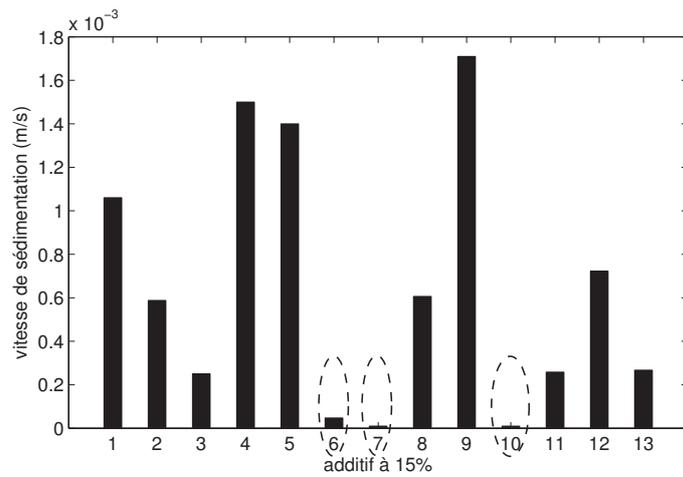
20 secondes. Le test de sédimentation est ensuite réalisé sur le solide traité selon le même protocole déjà décrit dans la sous-section 2.3.2 page 57 du chapitre 2.

La figure 3.50 page suivante présente les résultats des tests de sédimentation dans le dodécane, obtenus pour des solides traités avec l'ensemble des additifs listés dans le tableau 3.12. Sur cette figure est représentée la vitesse de sédimentation du solide dans le solvant en fonction de l'additif. On peut observer que certains additifs (n°4, 5 et 9) ont un effet contraire à celui souhaité : la vitesse de sédimentation du solide augmente au lieu de diminuer. En effet, la valeur de la vitesse de sédimentation de ces solides est supérieure à celle du solide non traité (additif n°1). Le solide se disperse donc moins bien dans le dodécane lorsqu'il est traité par ces additifs. En revanche, on peut remarquer que les neuf autres additifs testés réduisent la vitesse de sédimentation du solide dans le dodécane et améliorent donc sa dispersion. Trois d'entre eux (n°6, 7 et 10) améliorent considérablement la dispersion du solide. En effet, les solides traités par ces additifs ont une vitesse de sédimentation dans le dodécane inférieure à celle de la charge citée précédemment comme référence ( $9,9 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ ). Ces additifs sont le Ligafluid MG25/N, l'oléate de sodium et le Ligafluid 40ZW.

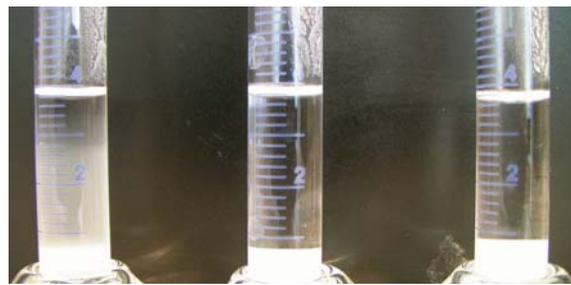
Les tests de sédimentation ont été répétés à volumes réduits sur les trois solides traités par ces additifs pour déterminer lequel est le plus intéressant en terme d'amélioration de la dispersion du solide dans le dodécane. La figure 3.51 page suivante montre l'état de la dispersion des trois solides après 20 heures de sédimentation. On peut observer que la sédimentation des solides traités par le Ligafluid MG25/N et par le Ligafluid 40ZW est terminée tandis que le solide traité par l'oléate de sodium est encore dispersé dans le dodécane. En effet, une zone trouble située entre les graduations 0,8 mL et 2,6 mL de l'éprouvette apparaît, ce qui indique la présence de particules en suspension. L'oléate de sodium semble donc être le meilleur additif à utiliser pour améliorer la dispersion du solide dans le dodécane.

De plus, l'observation au microscope optique du surnageant contenu dans l'éprouvette (zone dite trouble) confirme qu'il s'agit bien de particules en suspension dans le dodécane et non pas de gouttelettes dues à une démixtion du mélange (Fig. 3.52 page suivante).

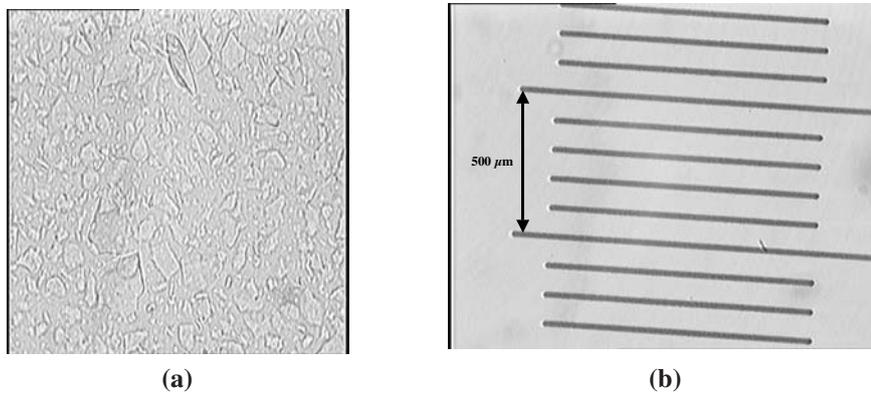
Le choix s'est donc porté sur l'oléate de sodium pour le traitement du solide, en vu



**Fig. 3.50 :** Vitesse de sédimentation du solide dans le dodécane, en fonction du traitement.



**Fig. 3.51 :** État de la dispersion des trois solides traités dans le dodécane (gauche : oléate de sodium ; centre : Ligafluid 40ZW ; droite : Ligafluid MG25/N).

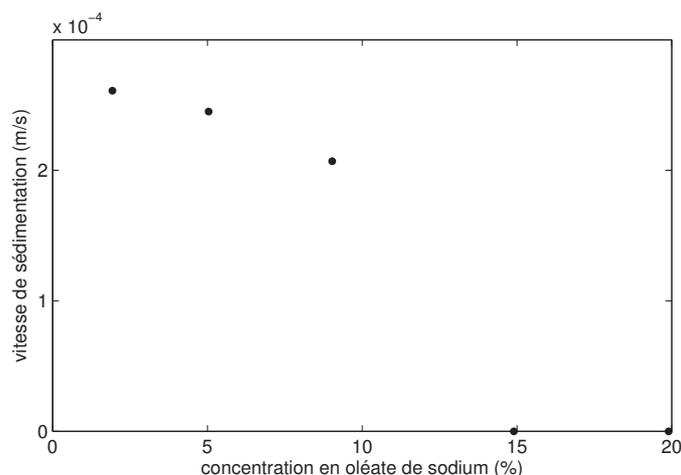


**Fig. 3.52 :** Image prise au microscope optique du solide traité par l'oléate de sodium en suspension dans le dodécane.

d'améliorer sa dispersion dans le dodécane et, par la suite, dans une matrice polymère.

### 3.4.2.2 Choix de la concentration en additif

Le traitement du solide par l'oléate de sodium a été testé à différentes concentrations : 1,9 ; 5,0 ; 14,9 et 19,9 % en masse par rapport à la masse de solide sec. La figure 3.53 présente les résultats des tests de dispersion dans le dodécane des solides traités. On remarque qu'à partir de 14,9 % la vitesse de sédimentation du solide est considérablement réduite. L'écart entre les vitesses de sédimentation des solides traités à 14,9 et 19,9 % est très faible. Le traitement du solide est donc fixé à 14,9 % en masse d'oléate de sodium.



**Fig. 3.53 :** Effets de la concentration en oléate de sodium sur la vitesse de sédimentation du solide dans le dodécane.

Le solide synthétisé (mélange de silicate de magnésium et de silice), sec et broyé, se disperse donc très bien dans l'eau. En revanche, sa dispersion est mauvaise dans le dodécane et l'huile de tournesol. Or, les matrices polymères (polypropylène, polyamide) qui seront, par la suite, chargées avec ce solide, sont plus proches du dodécane que de l'eau. Par conséquent, il s'avère nécessaire de modifier le comportement du solide en dispersion en le traitant par ajout d'additif. L'oléate de sodium, ajouté à 15 % en masse, semble être l'additif qui diminue le plus la vitesse de sédimentation du solide dans le dodécane et donc qui améliore le plus la dispersion du solide dans le solvant.

Des essais de synthèse avec traitement du solide ont été réalisés. L'ajout d'oléate de sodium à 15 % en masse a été effectué pendant l'étape de précipitation du solide (essai 21) ou après l'étape de lavage (essai 22). Le tableau 3.13 page suivante présente les conditions opératoires des essais réalisés sans additif (essai 20) et avec ajout de l'additif.

Dans le cas de l'essai 21, l'oléate de sodium a été ajouté dans la solution de métasilicate de sodium. Lors de l'essai 22, les paramètres du procédé sont identiques à ceux utilisés dans le cadre de l'essai 20. En sortie de l'étape de lavage, le solide humide est dispersé dans une solution d'oléate de sodium avec une agitation de  $200 \text{ tr.min}^{-1}$ , à  $20 \text{ °C}$  pendant 15 heures. La suspension est ensuite filtrée puis le solide récupéré est séché et broyé selon le protocole classique.

Essai	Puissance ultrasonore (W)	$Q_{M,MgCl_2,6H_2O}$ (g.min <sup>-1</sup> )	$Q_{M,Na_2SiO_3,5H_2O}$ (g.min <sup>-1</sup> )	Ajout de l'additif
20	34,5	80,0	125,0	sans additif
21	34,5	80,0	125,0	pendant la précipitation
22	34,5	80,0	125,0	après le lavage

**Tab. 3.13 :** Conditions opératoires du procédé de synthèse du solide en réacteur de 25 litres, avec ajout d'additif.

Des essais de dispersion dans une matrice polymère des solides issus de ces trois essais, ainsi que des essais de traction sur les polymères chargés, ont été réalisés au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères de l'INSA Lyon. Les résultats de ces essais sont présentés dans la partie 4.5.3 page 155 du chapitre 4.

### 3.5 Diminution de l'agglomération secondaire du solide

#### 3.5.1 Essai de traitement acide de la suspension de silicate de magnésium

L'agglomération secondaire du solide durant la phase de séchage en étuve reste un problème majeur. En effet, la désagglomération du solide est, par la suite, difficile, ce qui défavorise sa dispersion dans une matrice polymère. Pour pallier ce problème, l'idée est de réduire l'agglomération secondaire qui se déroule pendant le séchage en étuve.

Cette agglomération serait due aux groupements silanol Si-OH et siloxane Si-O-Si présents sur les surfaces du silicate de magnésium. La liaison Si-O est très polaire. L'atome de silicium est chargé positivement, tandis que l'atome d'oxygène est chargé négativement. Cette différence d'électronégativité ainsi que le doublet d'électrons libres situé sur l'atome d'oxygène peuvent être à l'origine de forces de Keesom entre les molécules. Si une liaison dative est créée entre un atome d'oxygène d'un groupement silanol ou siloxane et un atome d'hydrogène d'un autre groupement silanol, on se trouve dans un cas particulier des interactions de Keesom. En effet, l'atome d'oxygène est une base au sens de Lewis, tandis que l'atome d'hydrogène est un acide au sens de Lewis. La liaison créée entre ces deux atomes est appelée liaison hydrogène. Pour conclure, des interactions de Keesom peuvent avoir lieu entre deux groupements silanol, entre deux groupements siloxane ou entre un groupement silanol et un groupement siloxane. Un traitement acide du silicate de magnésium avant l'étape de séchage permettrait de protoner ces groupements et d'éviter, ou du moins de réduire, le phénomène d'agglomération constaté après séchage. En effet, l'atome d'hydrogène de l'acide (acide chlorhydrique dans cette étude) va venir créer une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène. Ainsi, les interactions entre les groupements silanol et siloxane ne seront plus possibles.

Un essai de traitement acide du silicate de magnésium a donc été réalisé. L'essai de référence, utilisé en comparaison de ce nouvel essai, est l'essai 5 (Table 3.14 page ci-contre). Pour rappel, le solide issu de l'essai 5 contient  $95,5 \pm 0,7$  % en masse de silicate de magnésium, est constitué de particules dont le diamètre médian vaut  $3,2 \mu\text{m}$  et se

re-disperse très mal dans l'eau une fois sec et broyé (Fig. 3.36b page 102). Sa structure est supposée très compacte et est caractérisée par des volumes micro et méso-poreux parmi les plus faibles (Table 3.5 page 101). Lors de ce nouvel essai, appelé essai 31 (Table 3.14), la précipitation est réalisée de façon dite "classique", avec addition des réactifs par prémélangeur et application des ultrasons à une puissance de 34,5 W durant la synthèse. En sortie du prémélangeur, la suspension formée s'écoule dans la cuve agitée. Cependant, au lieu d'être préalablement remplie d'eau distillée, cette dernière contient 275 g de solution d'acide chlorhydrique dont le pH vaut 2. Les conditions de débits d'addition des réactifs, de température de synthèse et d'agitation de la suspension sont identiques à celles utilisées lors de l'essai 5.

Essai	Mode d'addition	Ultrasons 34,5 W	Fond de cuve	[MgCl <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O] (mol.kg <sup>-1</sup> )	[Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ,5H <sub>2</sub> O] (mol.kg <sup>-1</sup> )	[HCl] (mol.kg <sup>-1</sup> )
5	prémélangeur	oui	100 g d'eau	0,73	0,71	0,50
31	prémélangeur	oui	275 g d'HCl	0,78	0,71	0,50

**Tab. 3.14 :** Conditions opératoires du procédé de synthèse du solide avec traitement acide.

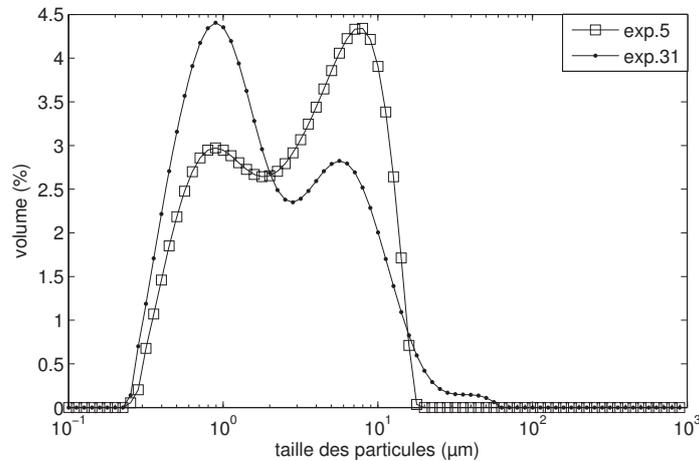
### 3.5.2 Effet du traitement acide sur la pureté du solide

Il est à noter que la molalité initiale de la solution de chlorure de magnésium est plus élevée lors de l'essai 31 que lors de l'essai 5. Un excès de magnésium est introduit via la solution de chlorure de magnésium pour compenser la formation de silice lors du mélange de la suspension avec la solution acide. En effet, il a été montré précédemment (3.1.3.1 page 71) que la sursaturation de la silice amorphe augmente lorsque le pH diminue, ce qui provoque sa précipitation. Dans le cadre de cette étude de traitement acide du silicate de magnésium, un premier essai a été réalisé sans excès de magnésium. Le rapport molaire Mg/Si final du solide synthétisé dans ces conditions était de 0,63, soit inférieur au rapport théorique de 0,75. De la silice amorphe a probablement précipité lors du traitement acide de la suspension de silicate de magnésium. C'est pourquoi il a été choisi de travailler avec un excès de magnésium dans les solutions de réactifs afin de compenser la formation de silice. La masse de chlorure de magnésium à ajouter afin d'obtenir un rapport molaire Mg/Si final de 0,75 a été calculée grâce au logiciel de spéciation PHREEQC qui est présenté dans le chapitre 5 page 163. Le solide issu de l'essai 31, et donc synthétisé avec un excès de magnésium dans les solutions de réactifs, présente un rapport molaire Mg/Si de 0,72, soit un écart relatif de 3,5 % avec le rapport théorique. Cette valeur du rapport molaire est analogue à celles mesurées pour les autres solides (Table 3.2 page 62).

### 3.5.3 Effet du traitement acide sur la distribution granulométrique du solide

La figure 3.54 page suivante présente l'effet du traitement acide de la suspension sur la distribution de taille des particules mesurée en fin de synthèse. On peut remarquer que les particules fines (dont le pic est centré sur 1 µm) sont plus nombreuses lors de l'essai de traitement acide de la suspension. Les particules en suspension dans la solution acide sont

plus fines que celles en suspension dans l'eau. Le traitement acide réduirait peut-être déjà l'agglomération à ce stade de l'opération.



**Fig. 3.54 :** Effet du traitement acide de la suspension sur la distribution de taille des particules (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (34,5 W),  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73$  et  $0,78 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), prélèvement de la suspension après 210 minutes.

### 3.5.4 Effet du traitement acide sur la friabilité du solide

Afin de quantifier l'effet du traitement acide de la suspension sur l'agglomération secondaire du solide, il a été choisi de s'intéresser à la friabilité du solide sec obtenu. En effet, l'agglomération du solide se manifeste par une dureté du solide et donc par la difficulté de casser les agglomérats. Si ces agglomérats sont difficiles à casser, leur dispersion dans une matrice polymère est également difficile. On suppose donc ici que la friabilité d'un solide implique que son agglomération soit fragile. La fragilité de cette agglomération pourrait être due soit aux agglomérats secondaires qui sont eux-mêmes fragiles, soit à une diminution du phénomène d'agglomération après séchage. On cherche donc, avec le traitement acide de la suspension de silicate de magnésium, à augmenter la friabilité du solide.

La friabilité est mesurée sur le solide sec non broyé. Suite à la synthèse, la suspension traitée par la solution acide est filtrée et lavée, et le gâteau est séché selon des protocoles identiques à ceux utilisés lors des autres essais. Les essais de friabilité sont réalisés sur les solides issus des essais 5 et 31 selon le protocole décrit dans l'annexe C page 237. L'indice de friabilité  $I_{fc}$  de chaque solide est calculé de la façon suivante :

$$I_{fc} = \frac{\sum_i m_i}{m_{tot}} \quad (3.5.1)$$

avec  $m_i$ , le refus massique d'une classe de tailles  $i$  inférieure à la classe de tailles considérée et  $m_{tot}$ , la masse totale de solide tamisé.

Ces essais montrent que le solide qui a subi un traitement acide pendant sa synthèse (essai 31) présente un indice de friabilité  $I_{fc}$  de 60 % contre 13 % pour un solide synthétisé de

façon "classique" (essai 5). La dureté du solide 31 est donc plus faible que celle de l'essai 5. Le traitement acide de la suspension conduit donc à fragiliser l'agglomération secondaire du solide. La désagglomération et la dispersion du solide devraient donc être facilitées.

## Conclusion

Le traitement acide de la suspension conduit à la précipitation de la silice amorphe dans la cuve. Pour compenser cette formation de silice et obtenir un rapport molaire Mg/Si final proche de la valeur théorique (0,75), l'opération de précipitation est réalisée avec un excès de magnésium via la solution initiale de chlorure de magnésium. Ce traitement acide conduirait à une diminution de l'agglomération des particules dans la suspension. De plus, ce traitement acide permettrait de réduire ou de fragiliser l'agglomération des particules qui se déroule lors du séchage dans l'étuve. Ces effets du traitement acide sont caractérisés par des essais de friabilité des solides secs non broyés. Le solide qui a subi un traitement acide lors de sa synthèse voit sa friabilité augmenter, ce qui est le signe que ses agglomérats sont plus fragiles et que sa désagglomération et sa dispersion dans une matrice polymère seront facilitées.

## 3.6 Conclusions

L'étude expérimentale du procédé de précipitation du silicate de magnésium, réalisée à deux échelles différentes, a permis de connaître les effets des paramètres étudiés sur les propriétés du solide synthétisé. Elle a ainsi permis de déterminer dans quelles conditions le procédé satisfait le cahier des charges établi par le groupe industriel porteur du projet. Ce cahier des charges demande de synthétiser un solide dont la taille des particules doit être inférieure au micron et qui se disperse facilement, par la suite, dans une matrice polymère.

Des similitudes entre les essais ont tout d'abord été relevées : quels que soient les paramètres du procédé, la distribution granulométrique des particules en suspension n'évolue pas au cours de la synthèse dans la cuve agitée. Les solides qui résultent de l'intégralité des essais sont amorphes.

Le procédé de précipitation réalisé avec addition des réactifs par prémélangeur semble permettre d'avoir la suspension la plus homogène et de synthétiser les particules et agglomérats les plus fins.

L'utilisation des ultrasons pendant la précipitation favorise la diminution de la taille des particules et agglomérats. En augmentant la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension, on diminue encore davantage la taille des particules.

La température des solutions de réactifs a également un léger effet sur la distribution granulométrique.

Enfin, la diminution des débits d'injection va permettre une diminution de la taille des particules et agglomérats.

---

En revanche, il faut être vigilant sur la modification de certains paramètres du procédé : les molalités initiales des réactifs. Il a été montré qu'en cas d'excès d'acide chlorhydrique, la précipitation de la silice amorphe est favorisée, conduisant à la synthèse d'un mélange de deux solides, le silicate de magnésium et la silice.

Si l'on compare les deux échelles du procédé étudiées ici, la réalisation de la précipitation en réacteur de 25 litres, à la puissance d'agitation étudiée, permet d'éviter l'agglomération des particules entre la sortie du prémélangeur et le mélange dans le réacteur. Au contraire, en cuve agitée de 1 litre, à la puissance d'agitation étudiée, l'agglomération des particules se produit dans la cuve.

La morphologie du solide ne varie pas d'un essai à l'autre : deux niveaux d'agglomération sont observés systématiquement. Une étape d'agglomération se produit probablement durant l'étape de séchage dans l'étuve. Le recours à des techniques de séchage différentes (lyophilisation, atomisation, extraction de solvant par fluide supercritique) permettrait de réduire l'agglomération secondaire. La structure poreuse du solide semble dépendre des paramètres du procédé et, même, de l'association de ces paramètres. La structure poreuse peut être corrélée au comportement du solide en dispersion dans un solvant. Ainsi, le procédé avec addition des réactifs par prémélangeur semble générer des solides à structure plutôt compacte qui se dispersent difficilement dans certains milieux, tels que le dodécane.

La structure poreuse serait responsable du taux de sel qui reste dans le solide malgré les étapes de lavage. Ainsi, les cristaux de NaCl seraient piégés dans les micro-pores et leur libération au cours du lavage serait difficile. Les étapes de lavage permettraient uniquement d'éliminer le sel qui s'est inséré dans les méso-pores. L'augmentation de la taille des micro-pores provoquerait l'augmentation du taux de sel résiduel.

Un traitement du solide par additif a été envisagé afin d'améliorer sa dispersion dans le dodécane et, par la suite, dans une matrice polymère. Un traitement à 15 % en masse d'oléate de sodium améliorerait considérablement la dispersion du solide dans la matrice. Sa dispersion serait ainsi meilleure que celle d'une charge de référence.

Une autre solution a été trouvée pour améliorer la dispersion du solide dans une matrice polymère, sans recours aux additifs. Un traitement acide de la suspension de silicate de magnésium avant l'étape de séchage permettrait de réduire ou de fragiliser l'agglomération secondaire des particules qui se produit pendant l'étape de séchage en étuve. La conséquence est une augmentation de la friabilité du solide, ce qui tend à penser que son agglomération est plus fragile et donc que le solide se désagglomèrera et se dispersera plus facilement dans une matrice polymère.

---

# Chapitre 4 : Analyse de surface du silicate de magnésium par Chromatographie Gazeuse Inverse

---

## Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Intérêt de la CGI dans le domaine des charges pour polymères . . .</b>	<b>130</b>
<b>4.2</b>	<b>Théorie de la CGI . . . . .</b>	<b>134</b>
4.2.1	Principe de la technique . . . . .	134
4.2.2	Grandeurs expérimentales . . . . .	134
4.2.3	Définition de l'énergie de surface . . . . .	135
4.2.4	Grandeurs calculées en CGI . . . . .	137
<b>4.3</b>	<b>Matériels utilisés et paramètres d'analyse . . . . .</b>	<b>141</b>
4.3.1	Appareillage . . . . .	141
4.3.2	Conditions d'analyse . . . . .	141
<b>4.4</b>	<b>Caractérisation du silicate de magnésium . . . . .</b>	<b>142</b>
4.4.1	Mise au point des conditions d'analyse . . . . .	142
4.4.2	CGI et talc naturel . . . . .	143
4.4.3	Analyse des silicates de magnésium synthétiques . . . . .	144
<b>4.5</b>	<b>Essais de dispersion des silicates de magnésium dans des matrices polymères . . . . .</b>	<b>154</b>
4.5.1	Solides étudiés . . . . .	154
4.5.2	Préparation des polymères . . . . .	155
4.5.3	Essais mécaniques . . . . .	155
<b>4.6</b>	<b>Conclusions . . . . .</b>	<b>160</b>

---

---

Ce chapitre s'intéresse à l'analyse par Chromatographie Gazeuse Inverse (CGI) qui a été réalisée pour caractériser les silicates de magnésium synthétisés. La première section de ce chapitre explique l'intérêt de cette technique de caractérisation et ce qu'elle peut apporter à cette étude. La deuxième section de ce chapitre porte sur l'aspect théorique de la CGI : le principe de cette technique ainsi que les grandeurs qui peuvent en être déduites sont décrits. La mise en oeuvre de l'analyse par CGI est présentée dans la troisième section, avec une description de l'appareillage utilisé et des conditions d'analyse. La quatrième section présente les résultats obtenus pour les silicates de magnésium synthétisés. Ces résultats sont tout d'abord comparés à ceux obtenus avec du talc naturel, puis sont corrélés à d'autres propriétés des silicates de magnésium synthétisés, tels que la structure poreuse caractérisée par les mesures d'adsorption d'azote et les tests de dispersion. Des essais de dispersion des solides dans des matrices polymères ont été réalisés par le laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP CNRS UMR 5223) de l'INSA Lyon. Les résultats obtenus sont comparés aux résultats prédictifs établis par CGI dans la dernière section de ce chapitre.

## 4.1 Intérêt de la CGI dans le domaine des charges pour polymères

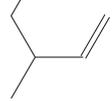
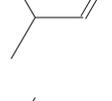
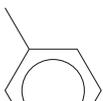
L'objectif principal de l'étude du procédé de synthèse du silicate de magnésium est d'obtenir un solide qui sera utilisé par la suite en tant que charge de matrices polymères. Afin d'obtenir un polymère chargé de bonne qualité et présentant des propriétés mécaniques et de renforcement intéressantes, il est nécessaire d'avoir une dispersion homogène des particules de la charge dans le polymère. Pour que le solide présente un bon comportement en dispersion dans le polymère, les particules qui le constituent doivent être nanométriques. Mais il est également nécessaire que les interactions charge-polymère soient élevées. En effet, plus les interactions charge-charge sont faibles et les interactions charge-polymère élevées, meilleure est la dispersion de la charge dans le polymère. Au contraire, plus les interactions charge-polymère sont faibles, plus la charge va avoir tendance à s'agglomérer, ce qui va diminuer la capacité de renforcement du polymère chargé.

Il s'avère donc important de disposer d'une technique capable de mesurer les interactions charge-polymère. La CGI se révèle être un outil très performant pour mesurer ces interactions. Cette technique permet de prédire les interactions charge-polymère, notamment grâce à la large gamme de sondes utilisées. En effet, les sondes qui peuvent être utilisées pour réaliser les analyses par CGI sont des sondes dites "classiques", telles que les alcanes linéaires et sondes polaires, ou des sondes plus complexes, telles que des sondes monomères ou oligomères de polymères. Le choix de la sonde est très important. Pour que les résultats de l'analyse par CGI témoignent des interactions charge-polymère, la sonde utilisée doit être de même nature chimique que le polymère dans lequel la charge sera incorporée. Ainsi, dans la suite de cette étude, le polymère étudié est le polypropylène. Afin de prédire les interactions entre le silicate de magnésium et le polypropylène, il apparaît intéressant d'utiliser des sondes alcanes pour réaliser l'analyse du solide par CGI.

De nombreuses études des interactions charge-polymère ont déjà été menées avec des charges telles que les silices ou les noirs de carbone qui constituent des charges essentielles

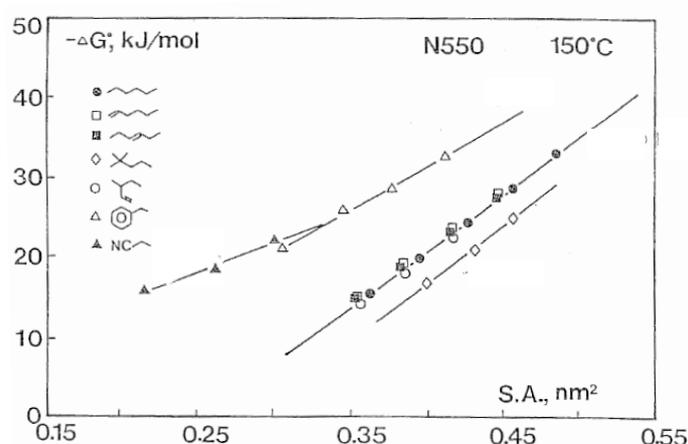
dans le domaine des pneumatiques. Les noirs de carbone s'incorporent très facilement dans les élastomères hydrocarbonés grâce à leur composition chimique essentiellement à base de carbone. Les silices, de polarité élevée en raison des groupements silanol, présentent de fortes interactions charge-charge et se dispersent mal dans les matrices polymères hydrocarbonées. Tandis que les noirs de carbone peuvent être utilisés sans modification de surface, les silices nécessitent des greffages de chaînes alkyles à partir de molécules silanes, afin de diminuer la polarité de leur surface.

Afin d'étudier les propriétés de surface des noirs de carbone, l'utilisation de la CGI a débuté avec les travaux de WANG et WOLFF (1991[b]) qui fut parmi les premiers à utiliser des sondes non "classiques" pour prédire les interactions entre les noirs de carbone et les élastomères. Des monomères d'élastomères ont ainsi été utilisés en tant que sondes pour réaliser l'analyse des noirs de carbone par CGI (Table 4.1 page suivante).

Nature de la sonde	Structure chimique des sondes modèles		Polymère simulé	
n-alcanes				EPR : caoutchouc copolymère éthylène-propylène
n-1-alcènes				NR, BR : caoutchouc naturel ou butadiène
n-trans-3-alcènes				NR, BR : caoutchouc naturel ou butadiène
3-méthyl-1-alcènes				HV-BR : caoutchouc vinylo-butadiène haute viscosité
2,2-diméthyl-alcanes				IIR : caoutchouc butylène (copolymère de l'isobutylène et de l'isoprène)
alkylbenzènes				SBR : caoutchouc copolymère styrène-butadiène
nitriles				NBR : caoutchouc copolymère acrylonitrile-butadiène

**Tab. 4.1** : Sondes utilisées en CGI pour l'analyse des noirs de carbone et polymère simulé (WANG et WOLFF, 1991[b]).

WANG et WOLFF (1991[b]) a calculé les enthalpies libre d'adsorption des différentes séries de molécules homologues présentées dans le tableau 4.1 page ci-contre. La figure 4.1 présente les résultats obtenus. Si l'on considère une aire moléculaire donnée (SA sur la figure), le noir de carbone (de référence N550) présente les interactions les plus élevées avec les sondes à fonction nitrile et les alkylbenzènes, puis, avec les sondes de type n-alcane, n-1-alcène, 3-méthyl-1-alcène et, en dernier lieu avec les sondes de type 2,2-diméthyl-alcane. La comparaison des mesures d'énergie libre d'adsorption obtenues avec ces sondes analogues des élastomères a permis de prédire un classement des élastomères, relativement à leurs interactions avec les noirs de carbone. Ainsi, les élastomères NBR et SBR interagissent davantage avec les noirs de carbone que les élastomères NR et BR. L'élastomère IIR présentera le moins d'interactions avec les noirs de carbone.



**Fig. 4.1** : Énergie libre d'adsorption de différentes sondes modèles de polymères adsorbées sur un noir de carbone, en fonction de leur aire moléculaire (WANG et WOLFF, 1991[b]).

Des études ont également été menées sur les propriétés de renforcement de différents noirs de carbone (AYALA, HESS et JOYCE, 1993), (CORAN et IGNATZ-HOOVER, 1994), (DONNET, 1992). Elles ont montré une bonne adéquation entre les résultats obtenus par CGI et le comportement des noirs de carbone en tant que charge pour polymère.

Des travaux similaires ont été réalisés sur la silice par WANG et WOLFF (1991[a]) et WANG et WOLFF (1992). Au cours de ces études, Wang et coll. ont également introduit des sondes modèles des polymères. Leurs travaux ont été repris par la suite sur différents types de silice greffée avec différents organosilanes par ZHANG et LEONOV (2001), CASTELLANO et al. (2002), CASTELLANO et al. (2005), CASTELLANO et al. (2007) et BERTORA et al. (2011).

Les travaux ont été moins nombreux sur l'étude des propriétés de surface du talc. On peut cependant citer une thèse (SCHMITT, 1986), ainsi que quelques publications (BALARD et PAPIRER, 1993), (BALARD et al., 1996), (PAPIRER et BALARD, 1996).

## 4.2 Théorie de la CGI

### 4.2.1 Principe de la technique

Cette technique est l'inverse de la chromatographie gazeuse classique (CONDER et YOUNG, 1979), (DERMINOT et al., 1981), (KISELEV et YASHIN, 1969). La CGI est basée sur l'injection de molécules sondes de propriétés connues dans une colonne remplie du solide à analyser qui constitue la phase stationnaire (Fig. 4.2). La CGI peut être utilisée avec deux modes d'analyse : la dilution infinie et la concentration finie. Dans le cadre de cette étude, les analyses ont uniquement été réalisées à dilution infinie (CGI-DI). Dans cette configuration d'analyse, de très faibles quantités de sondes (à la limite de la sensibilité du détecteur) sont injectées. Ainsi, on considère principalement les interactions entre une sonde isolée et la surface du solide et les interactions entre sondes sont négligées. Expérimentalement, les molécules sondes sont injectées sous la forme de vapeurs qui sont prélevées dans la phase gaz en équilibre avec une phase liquide contenue dans un flacon. Ces conditions correspondent au début de l'isotherme d'adsorption, appelé domaine de Henry. Une fois injectées dans l'appareil, les sondes se diluent dans le gaz vecteur qui va les entraîner à travers la colonne. Lors du passage à travers le lit de poudre, les sondes vont être plus ou moins freinées selon leurs interactions moléculaires avec la surface du solide. Les sondes se déplacent ainsi à des vitesses différentes et sortent donc de la colonne à des temps différents.

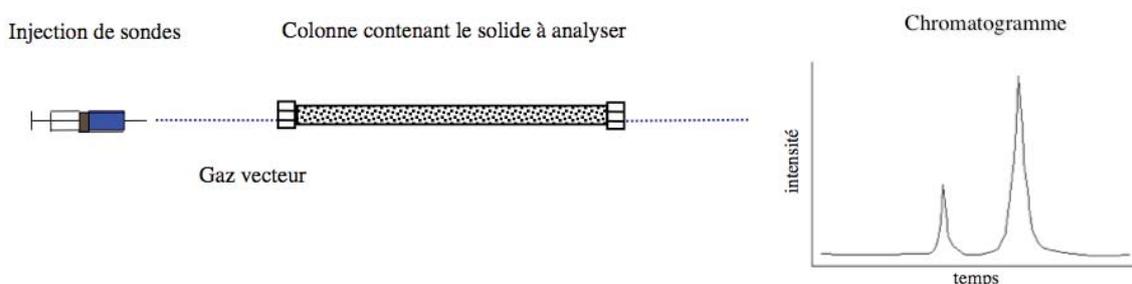


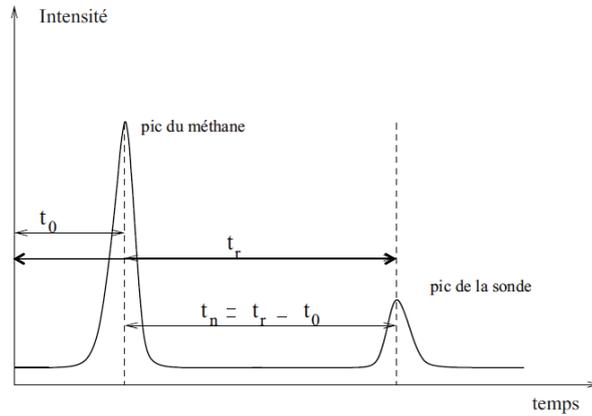
Fig. 4.2 : Principe de la CGI à dilution infinie.

### 4.2.2 Grandeurs expérimentales

Lors de ces analyses, les grandeurs fondamentales sont le temps et le volume de rétention de la sonde que l'on relie aux interactions entre la sonde et la surface du solide.

Le temps de rétention  $t_r$  est le temps qui sépare l'injection de la sonde de l'apparition du sommet du pic. Ce temps de rétention est caractéristique de la sonde. Il dépend de ses interactions avec le solide. Dans le cas d'un gaz non retenu comme le méthane, le sommet du pic apparaît après un certain temps appelé temps mort  $t_0$  (Fig. 4.3 page suivante). Pour chaque sonde, il est donc défini un temps net de rétention,  $t_n = t_r - t_0$ , qui correspond au temps réellement passé en contact avec le solide.

Le volume net de rétention  $V_n$  correspond au volume de gaz vecteur qui traverse la colonne entre le moment de l'injection jusqu'à la sortie du sommet du pic duquel on déduit la



**Fig. 4.3 :** Détermination du temps net de rétention.

volume de rétention du méthane  $V_0$ . Il est lié au temps de rétention par la relation suivante :

$$V_n = D_v j (t_r - t_0) \frac{T_c \mu_{T_{amb}}}{T_{amb} \mu_{T_c}} \quad (4.2.1)$$

avec  $D_v$ , le débit du gaz vecteur mesuré à la sortie de la colonne,  $T_c$  et  $T_{amb}$ , les températures respectivement de la colonne et de l'air ambiant,  $\mu_{T_c}$  et  $\mu_{T_{amb}}$ , les viscosités du gaz vecteur à la température respectivement de la colonne et de l'air ambiant, et  $j$ , le coefficient de James-Martin qui tient compte de la compressibilité du gaz dans la colonne sous l'action de la perte de charge  $\Delta P$  dans la colonne (JAMES et MARTIN, 1952) :

$$j = \frac{3 \left(1 + \frac{\Delta P}{P_{atm}}\right)^2 - 1}{2 \left(1 + \frac{\Delta P}{P_{atm}}\right)^3 - 1} \quad (4.2.2)$$

avec  $P_{atm}$ , la pression atmosphérique.

Le volume de rétention  $V_n$  est d'autant plus grand que l'affinité de la sonde pour la surface du solide est grande.

Les analyses en CGI, selon la nature de la sonde injectée, vont donner accès à différentes propriétés du solide dont la composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma_s^d$ , qui sera définie dans la partie 4.2.3.2 page suivante.

## 4.2.3 Définition de l'énergie de surface

### 4.2.3.1 Interactions moléculaires

Dans un solide, différentes forces entrent en jeu pour assurer la cohésion des atomes. La résultante de ces forces est nulle. En revanche, cette résultante n'est pas nulle à la

---

surface du solide, c'est-à-dire à l'interface gaz-solide. À cette interface, l'adsorption de molécules gazeuses ou liquides qui proviennent du milieu avoisinant compense ces forces. Ce phénomène d'adsorption se produit spontanément et fait intervenir plusieurs types d'interactions intermoléculaires : les interactions de van der Waals, qui regroupent les interactions dispersives (forces de London) et les interactions spécifiques (forces de Keesom et Debye), et les interactions de type acide-base, liaisons hydrogène, ioniques, etc.

### Interactions de van der Waals

Les forces attractives qui peuvent exister entre des atomes ou des molécules se décomposent en trois types de forces : les forces de Keesom, de Debye et de London. L'origine de ces interactions est électrique. Elles se manifestent entre différents dipôles, permanents ou induits.

- **Les forces de Keesom** représentent les interactions de type dipôle/dipôle et ont un effet d'orientation sur les molécules. Un dipôle s'orientera parallèlement à l'autre dipôle suivant un arrangement énergétiquement favorable. Ces forces sont généralement inférieures à  $21 \text{ kJ.mole}^{-1}$ .
- **Les forces de Debye** existent entre un dipôle permanent et un dipôle induit. Une molécule polaire ou apolaire est polarisée sous l'influence d'une molécule polaire. Il s'agit d'un effet d'induction : le dipôle induit et le dipôle permanent sont attirés mutuellement. Cet effet est très faible par rapport aux effets de Keesom ou de London (inférieur à  $2 \text{ kJ.mole}^{-1}$ ) et peut être négligé.
- **Les forces de London** se manifestent entre deux dipôles induits. On parle d'effet de dispersion. L'asymétrie instantanée du nuage électronique d'une molécule, qui polarise le nuage électronique des molécules adjacentes, est à l'origine de ces interactions. Un dipôle induit instantané, de polarité opposée, est créé suite à cette polarisation, et provoque à son tour une attraction. Cet effet, inférieur à  $42 \text{ kJ.mole}^{-1}$ , domine les forces de Keesom et de Debye. Ces forces sont fonction des propriétés électriques des éléments et de la distance qui les sépare, mais sont indépendantes de la température. Les forces de London sont également appelées dispersives ou non spécifiques car elles existent quelle que soit la nature des molécules mises en jeu. Au contraire, les forces de Debye et de Keesom, appelées interactions spécifiques, existent seulement si la nature des molécules le permet. Ceci est largement exploité en CGI-DI : les interactions solide-sonde mesurées dépendent de la nature (polaire ou apolaire) de la sonde choisie.

### Autres interactions

Les autres interactions moléculaires sont de type acide/base, liaison hydrogène, ionique, métallique. Elles sont de type spécifique et dépendent du couple en interaction.

#### 4.2.3.2 Énergie de surface d'un solide

L'énergie de surface d'un constituant,  $\gamma_s$ , est la variation d'énergie libre  $\Delta G$  due à l'augmentation de la surface de ce composé d'une unité d'aire. Dans le cas d'un solide, la surface

A étant constante, l'énergie de surface est définie comme étant la moitié de l'énergie nécessaire pour réaliser le clivage d'une unité de surface de façon réversible, dans un plan parallèle à la surface considérée :

$$\gamma_s = \frac{W_{clivage}}{2} \quad (4.2.3)$$

Cette notion d'énergie de clivage n'a de sens que pour les solides qui présentent une structure en feuillets. Pour les solides de structures différentes, cette notion est purement théorique.

L'énergie de surface est la somme de plusieurs termes indépendants qui représentent les différentes forces mises en jeu :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^K + \gamma_s^D + \gamma_s^H + \dots \quad (4.2.4)$$

avec  $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_s^K$ ,  $\gamma_s^D$ ,  $\gamma_s^H$  les composantes de l'énergie de surface respectivement relatives aux interactions dispersives de London, et aux interactions spécifiques de Keesom, de Debye et de type liaison hydrogène.

L'équation 4.2.4 est souvent réduite à deux termes,  $\gamma_s^d$  et  $\gamma_s^{sp}$ , qui représentent respectivement les interactions dispersives (London) et les interactions spécifiques. L'équation devient alors (FOWKES, 1964) :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (4.2.5)$$

La composante dispersive  $\gamma_s^d$  représente la capacité du solide à échanger des interactions de London. La composante spécifique  $\gamma_s^{sp}$  traduit la capacité du solide à développer des interactions autres que celles de London qui dépendent de la nature des molécules présentes.

## 4.2.4 Grandeurs calculées en CGI

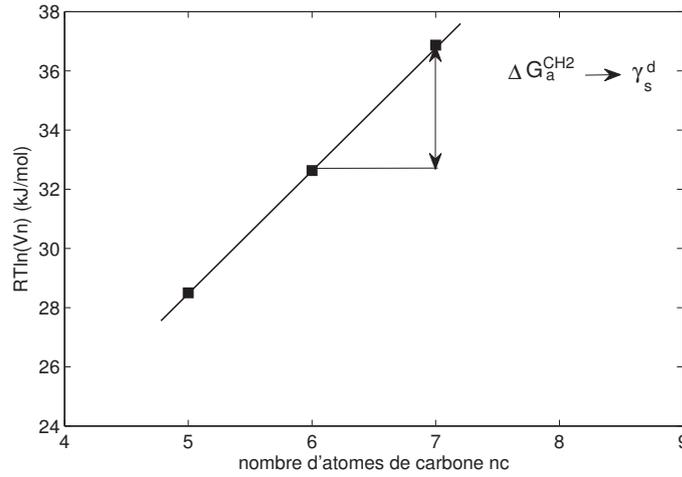
### 4.2.4.1 Composante dispersive de l'énergie de surface $\gamma_s^d$

La variation d'enthalpie libre standard d'adsorption  $\Delta G_a^0$  accompagne le passage de la molécule de l'état gazeux à l'état adsorbé et peut être exprimée en fonction du volume net de rétention de la sonde injectée :

$$\Delta G_a^0 = -RT_c \ln V_n + C \quad (4.2.6)$$

avec  $R$ , la constante des gaz parfaits et  $C$ , une constante.

Pour s'affranchir du calcul de cette constante  $C$ , on se base sur une observation commune à la chromatographie gaz/solide, à savoir qu'au sein d'une famille d'homologues chimiques, le temps de rétention est une fonction exponentielle du nombre d'atomes de carbone (DERMINOT et al., 1981). Sur une série d'alcane linéaires, le tracé de la variation du logarithme du volume de rétention en fonction du nombre d'atomes de carbone  $n_c$ , pour  $n_c > 4$ , conduit à une droite, appelée droite des alcanes (Fig. 4.4 page suivante). La pente



**Fig. 4.4 :** Détermination de la composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma_s^d$  pour une série d'alcane linéaires.

de cette droite correspond à l'incrément d'énergie libre par groupement méthylène  $\Delta G_a^{CH_2}$ . En effet, pour passer d'un alcane à  $n$  atomes de carbone à un alcane à  $(n + 1)$  atomes de carbone, il faut ajouter un groupement  $-CH_2-$  :

$$\Delta G_a^{CH_2} = -(\Delta G_{n_c+1} - \Delta G_{n_c}) \quad (4.2.7)$$

En combinant les équations 4.2.6 page précédente et 4.2.7, on obtient :

$$\Delta G_a^{CH_2} = RT \ln \frac{(V_n)_{n+1}}{(V_n)_n} \quad (4.2.8)$$

avec  $(V_n)_n$  et  $(V_n)_{n+1}$ , les volumes de rétention des alcanes à, respectivement,  $n$  et  $n + 1$  atomes de carbone.

Dans le cas où la sonde n'échange que des interactions dispersives avec le solide, le modèle de Fowkes relie le travail d'adhésion  $W_a$  à l'énergie de surface selon la relation suivante :

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \quad (4.2.9)$$

avec  $\gamma_s^d$  et  $\gamma_l^d$ , les composantes dispersives de l'énergie de surface respectivement du solide et de la sonde. Pour un système solide-sonde alcane, l'équation 4.2.9 s'écrit :

$$W_a^{CH_2} = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{CH_2}} \quad (4.2.10)$$

avec  $\gamma_{CH_2}$ , l'énergie de surface du polyéthylène, déterminée à partir de la formule suivante (DORRIS et GRAY, 1980) :

$$\gamma_{CH_2} = 35,6 - 0,058 * (T - 20) \quad (4.2.11)$$

avec  $T$ , la température en °C et  $\gamma_{CH_2}$  exprimé en  $\text{mJ.m}^{-2}$ .

L'enthalpie libre d'adsorption d'un groupement méthylène  $\Delta G_a^{CH_2}$  est reliée au travail d'adsorption de ce même groupement à la surface du solide  $W_a^{CH_2}$  selon l'équation suivante (DORRIS et GRAY, 1980) :

$$\Delta G_a^{CH_2} = \mathcal{N} a_{CH_2} W_a^{CH_2} \quad (4.2.12)$$

avec  $\mathcal{N}$ , le nombre d'Avogadro et  $a_{CH_2}=0,06 \text{ nm}^2$ , l'aire d'un groupement méthylène adsorbé à la surface d'un solide. Ce qui donne :

$$\Delta G_a^{CH_2} = 2\mathcal{N} a_{CH_2} \sqrt{\gamma_s^d \gamma_{CH_2}} \quad (4.2.13)$$

La composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma_s^d$  s'écrit alors :

$$\gamma_s^d = \frac{(\Delta G_a^{CH_2})^2}{4\mathcal{N}^2 a_{CH_2}^2 \gamma_{CH_2}} = \frac{\left( RT \ln \frac{(V_n)_{n+1}}{(V_n)_n} \right)^2}{4\mathcal{N}^2 a_{CH_2}^2 \gamma_{CH_2}} \quad (4.2.14)$$

Il est à noter que la méthode de Dorris et Gray repose sur plusieurs hypothèses (DORRIS et GRAY, 1979) :

- la surface du solide est plane à l'échelle moléculaire,
- la surface est énergétiquement homogène,
- la valeur de l'énergie d'adsorption est l'opposée de la valeur de l'énergie de désorption.

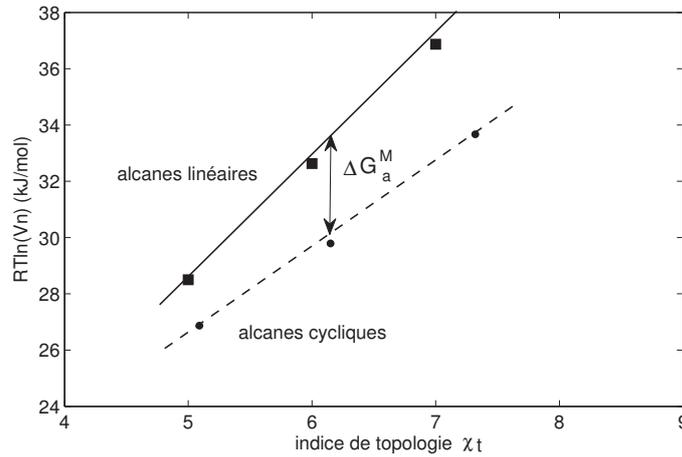
La droite obtenue suite à l'injection d'une série d'alcane linéaires et lors du tracé de la variation de l'enthalpie libre d'adsorption en fonction du nombre d'atomes de carbone peut également être obtenue pour d'autres familles d'homologues chimiques, par exemple pour les alcanes cycliques.

#### 4.2.4.2 Indice de morphologie $I_M$ : mesure de la rugosité de surface

Un solide n'est pas plan à l'échelle de la molécule sonde. Sa structure peut présenter des défauts de surface de type marches cristallines, dislocations, plans cristallins manquants, pores, etc. La mesure de ces défauts de structure peut être effectuée en CGI grâce à l'injection de sondes de types alcanes cycliques ou ramifiés. Ces sondes étant encombrées stériquement, des effets d'exclusions de taille, dus à ces défauts, vont apparaître. En effet, sur un solide non plan à l'échelle moléculaire, une sonde encombrée stériquement a accès à une surface plus réduite que son homologue linéaire.

De même que pour les alcanes linéaires, lors de l'injection d'une série d'alcane cycliques ou ramifiés, une droite est obtenue. Si cette droite est confondue avec la droite des alcanes linéaires, cela signifie que les deux familles d'alcane ont accès à la même surface qui est ainsi considérée comme plane à l'échelle moléculaire. Ce phénomène a été observé dans le cas d'une silice pyrogénique HDK N20, produite par la société Wacker-Chemie GmbH, plane à l'échelle moléculaire (BALARD, BRENDLE et PAPIRER, 2000). En revanche, si cette droite se trouve sous la droite des alcanes linéaires (Fig. 4.5 page suivante), cela signifie que les alcanes cycliques, de par leur encombrement stérique, ont accès à moins de surface que les alcanes linéaires. Dans ce cas, la surface présente une rugosité à laquelle accèdent les alcanes linéaires mais pas les alcanes cycliques. Ces résultats ont précédemment été

observés dans le cas de silices synthétiques cristallines de structure lamellaire telles que la H-Magadiite (LIGNER et al., 1989) (HADJAR, BALARD et PAPIRER, 1995). Dans le cas de ces silices, la rugosité de surface est attribuée à des plans cristallins manquants en bordure de feuillets qui créent des anfractuosités. La rugosité de surface a également été observée dans le cas d'argiles, comme la kaolinite ou l'illite (SAADA et al., 1995), et dans le cas du talc (COMARD, 2001).



**Fig. 4.5 :** Détermination de la composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma_s^d$  pour une série d'alcane linéaires et une série d'alcane cycliques.

La rugosité de surface est évaluée à partir d'un indice dit de morphologie,  $I_M$ . Différents indices de morphologie ont été proposés (BALARD, 1997), (BRENDLE et PAPIRER, 1997), (BALARD, BRENDLE et PAPIRER, 2000). L'indice de morphologie utilisé ici est celui décrit par BALARD, BRENDLE et PAPIRER (2000).

Balard a montré que, du fait des exclusions de tailles, l'enthalpie libre d'adsorption d'un alcane cyclique ou ramifié est inférieure à celle d'un alcane linéaire. Par conséquent, le point qui correspond à l'enthalpie libre d'adsorption d'un alcane cyclique ou ramifié se situe en-dessous de la droite des alcanes linéaires (Fig. 4.5). L'écart  $\Delta G_a^M$  entre l'enthalpie libre d'adsorption d'un alcane cyclique ou ramifié et la droite des alcanes permet de calculer l'indice de morphologie selon la relation suivante :

$$I_M(\chi_t) = \exp\left(\frac{-\Delta G_a^M}{RT}\right) \quad (4.2.15)$$

Si l'indice de morphologie est égal ou proche de 1, cela correspond à une surface plane à l'échelle des molécules. Les deux types d'alcane ont accès à la même surface. Il n'y a pas d'écart à la droite des alcanes. Si l'indice de morphologie est proche de 0, cela correspond à une surface rugueuse. Les alcanes ramifiés ou cycliques ont accès à une surface beaucoup plus faible que les alcanes linéaires.

Le tracé de la droite des alcanes cycliques fait intervenir en abscisse un paramètre  $\chi_t$  qui décrit les alcanes cycliques ou ramifiés. En effet, de par la structure des alcanes cycliques ou ramifiés, tous leurs atomes n'interagissent pas avec la surface du solide. En revanche,

tous les atomes de carbone d'un alcane linéaire interagissent avec la surface du solide, si l'on considère une adsorption à plat. BRENDLE et PAPIRER (1997) a ainsi calculé ce paramètre,  $\chi_t$ , basé sur les indices de topologie de Wiener, pour décrire les alcanes cycliques et ramifiés. Ce paramètre traduit le nombre de groupements CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> que devrait comporter un alcane linéaire pour interagir avec une surface de la même manière que la molécule cyclique. La paramètre  $\chi_t$  est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\chi_t = 1,8789w_w^{0,3271} \quad (4.2.16)$$

avec  $w_w$ , l'indice de Wiener, qui est la somme des distances, exprimées en nombre de liaisons C-C, entre chaque couple d'atomes de carbone que comporte la molécule.

Pour un alcane linéaire, le paramètre  $\chi_t$  est égal au nombre d'atomes de carbone. Pour les cyclopentane, cyclohexane et cycloheptane, le paramètre  $\chi_t$  vaut respectivement 5,09, 6,15 et 7,32.

## 4.3 Matériels utilisés et paramètres d'analyse

### 4.3.1 Appareillage

Les analyses sont réalisées sur un chromatographe Agilent modèle 7890, muni de deux détecteurs à ionisation de flamme. La flamme est alimentée par un mélange air-dihydrogène qui permet d'ioniser les composés à la sortie de la colonne. Une fois ionisés, les composés se fixent sur deux électrodes, auxquelles une différence de potentiel est appliquée. Le courant électrique résultant est amplifié par un électromètre puis transformé en un signal transmis à un ordinateur. L'acquisition du signal est réalisée par le logiciel d'acquisition RecordView 3.0, qui est développé par la société Infoprep (Fontenay-le-Fleury, France). L'exploitation des chromatogrammes est effectuée grâce aux logiciels développés par la société Adscientis (Wittelsheim, France).

### 4.3.2 Conditions d'analyse

Le gaz vecteur utilisé est l'hélium. Le four est chauffé à 170 °C pour assurer la séparation des sondes (différentes températures ont été testées). Les détecteurs sont également chauffés à 170 °C pour permettre l'ignition du mélange air-dihydrogène.

Les colonnes sont des tubes en acier inoxydable de 1/4" de diamètre et de 10 et 20 cm de longueur. Ces colonnes sont bouchées à une extrémité par du coton de verre puis sont pesées avant l'introduction du solide à analyser. La masse de silicate de magnésium utilisée est choisie de manière à obtenir une perte de charge au travers de la colonne inférieure à 1 bar, sous un débit de gaz de 30 mL.min<sup>-1</sup>. La colonne est pesée une fois remplie du solide à analyser. La seconde extrémité de la colonne est bouchée avec du coton de verre avant d'être placée dans le chromatographe. La colonne est alors parcourue par le gaz vecteur afin de vérifier que la perte de charge induite par le solide est inférieure à 1 bar. Une partie du silicate de magnésium peut éventuellement être remplacée par des billes de verre inertes en vue de diminuer la perte de charge. Les billes de verre utilisées sont

---

traitées par du 3-aminopropyltriéthoxysilane et présentent un diamètre compris entre 90 et 120  $\mu\text{m}$ . Elles sont inactives dans le processus de rétention des sondes injectées.

La colonne est ensuite conditionnée à 200 °C, sous flux de gaz vecteur, pendant une nuit. Le conditionnement permet d'éliminer toute trace d'humidité résiduelle dans la colonne et de désorber d'éventuelles molécules retenues à la surface du solide. Les alcanes utilisés sont fournis par la société Aldrich et présentent des puretés supérieures à 99 %.

## **4.4 Caractérisation du silicate de magnésium**

### **4.4.1 Mise au point des conditions d'analyse**

#### **4.4.1.1 Effet du mode de préparation des colonnes**

Les premières analyses de CGI ont été réalisées sur le silicate de magnésium issu de l'essai 1 (Table 3.1 page 61). Les pertes de charge étaient très largement supérieures à 2 bars, pour des débits très inférieurs à la valeur visée, à savoir 30 mL.min<sup>-1</sup>. Ce débit est classiquement utilisé en analyse par CGI. L'utilisation de tubes de 1/8" de diamètre, au lieu de 1/4" de diamètre, a permis de diminuer la perte de charge pour un débit fixé, en raison de la diminution de la quantité de poudre utilisée. Cependant, la diminution du diamètre du tube, et donc de la quantité de poudre, a provoqué une diminution des temps de rétention des alcanes linéaires. Les pics des sondes injectées n'étaient ainsi plus séparés de celui du méthane.

Il a été observé que la température de conditionnement de la colonne influait sur la perte de charge. Le conditionnement a pour effet d'éliminer les molécules d'eau qui peuvent subsister dans le solide malgré l'étape de séchage. Dans le cas des silicates de magnésium, le conditionnement permet également de diminuer la perte de charge.

Par conséquent, les colonnes sont conditionnées à la température de 200 °C afin d'éliminer l'eau résiduelle et de diminuer la perte de charge. Le diamètre de 1/4" est conservé.

#### **4.4.1.2 Étude de la répétabilité des analyses**

Des essais de répétabilité ont été effectués sur le solide issu de l'essai 2. Les valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface obtenues après onze essais permettent de conclure que les essais sont répétables. L'erreur relative est de 9,2 %. Ces essais de répétabilité sont détaillés dans l'annexe D page 241.

#### **4.4.1.3 Effet de la température de conditionnement**

Il a été montré précédemment que l'augmentation de la température de conditionnement de la colonne est nécessaire pour faire diminuer la perte de charge. Cependant, il est important d'étudier l'effet de la température de conditionnement sur la composante dispersive de l'énergie de surface du solide.

Température de conditionnement (°C)	$\gamma_s^d$ solide 1 (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_s^d$ solide 6 (mJ.m <sup>-2</sup> )
170	109	100
200	118	113
250	122	115

**Tab. 4.2 :** Effet de la température de conditionnement sur la composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma_s^d$  mesurée suite à l'injection d'une série d'alcane linéaires.

Le tableau 4.2 présente les valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface des solides issus des essais 1 et 6, après conditionnement des colonnes à 170, 200 et 250 °C. On peut noter l'écart non négligeable entre 170 et 200 °C (écart relatif égal à 8 % pour le solide 1 et à 13 % pour le solide 6). Cet écart tend à diminuer entre 200 et 250 °C (écart relatif égal à 3 % pour le solide 1 et à 2 % pour le solide 6). Cet écart peut s'expliquer par le départ d'eau résiduelle entre 170 et 200 °C. En effet, une Analyse Thermique Gravimétrique (ATG) a été réalisée sur le solide issu de l'essai 6. Le solide est chauffé de 25 à 200 °C, avec une vitesse de chauffe de 99 °C.min<sup>-1</sup>, puis est maintenu à la température de 200 °C pendant 16 heures. La même analyse a été réalisée avec un palier de 32 heures à 200 °C. La perte de masse totale relevée pour une isotherme de 32 heures (20,848 %) est très proche de celle relevée pour l'isotherme de 16 heures à la même température (21,058 %). Par conséquent, on peut considérer que la perte de masse est négligeable au-delà de 16 heures de chauffe. Afin de faire diminuer la perte de charge lors de chaque analyse, la température de conditionnement de la colonne est fixée à 200 °C.

#### 4.4.2 CGI et talc naturel

Au cours des différentes études menées en CGI sur le talc naturel (BALARD et PAPIRER, 1993), (COMARD, 2001), il a été montré que la composante dispersive de son énergie de surface est très élevée (environ 188 mJ.m<sup>-2</sup> pour le talc 00, issu de la carrière de Trimouns en Ariège), par rapport à celle d'autres solides, tels que la silice fumée Aerosil A130 commercialisée par Degussa (40 mJ.m<sup>-2</sup>, HADJAR, BALARD et PAPIRER (1995)) ou la silice de précipitation XOB75 commercialisée par Rhône Poulenc (55 mJ.m<sup>-2</sup>, HADJAR, BALARD et PAPIRER (1995)). Cette valeur relativement élevée peut s'expliquer par la structure du talc. Celui-ci est composé de deux types de surface : les surfaces basales, de plus grande dimension, et les surfaces latérales, situées dans un plan perpendiculaire aux précédentes. Les surfaces latérales sont beaucoup plus énergétiques que les surfaces basales (COMARD et al., 2002). Or, la CGI à dilution infinie est plus sensible aux sites de haute énergie. Dans le cas de solides hétérogènes comme le talc, et en raison des très faibles quantités de sondes injectées, les sites les plus énergétiques contribuent majoritairement au temps de rétention. Dans le cas du talc, les sites les plus énergétiques se situent au niveau des plans cristallins manquants dans l'empilement des feuillets. Ces sites manifestent un potentiel d'interaction vis-à-vis des sondes plus élevé que ceux situés sur les surfaces basales. Par conséquent, en CGI-DI, la composante dispersive de l'énergie de surface mesurée reflète essentiellement l'énergie des surfaces latérales et non l'énergie moyenne de la surface du solide.

---

Ces surfaces latérales conduisent à une composante dispersive de l'énergie de surface de valeur beaucoup plus élevée en CGI-DI que celle mesurée par d'autres techniques, telles que l'ascension capillaire qui détermine une valeur moyenne. Le talc étant majoritairement constitué de surfaces basales, celles-ci tendent à diminuer l'énergie mesurée en ascension capillaire par rapport à celle mesurée en CGI-DI.

D'autre part, la valeur mesurée en CGI-DI est typique des solides lamellaires. Dans le cas de solides de ce type, les alcanes linéaires peuvent s'introduire entre les feuillettes, à la surface du solide, au niveau d'un plan cristallin manquant. Les sondes se trouvent ainsi au contact de deux surfaces (l'une au-dessus, l'autre au-dessous), ce qui tend à surestimer la valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface résultant de la simple adsorption sur une surface (PAPIRER et BALARD, 1996).

Par conséquent, les valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma_s^d$  de solides lamellaires, comme le talc, mesurées en CGI-DI sont surestimées. Il s'agit davantage de valeurs apparentes que de valeurs moyennes de l'énergie de surface des solides.

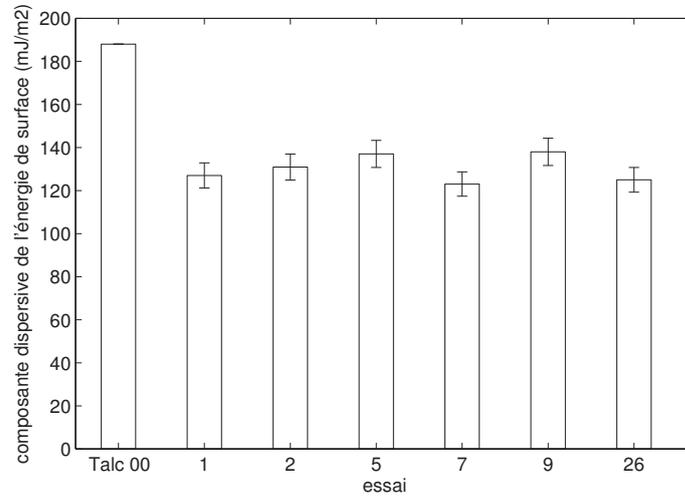
### 4.4.3 Analyse des silicates de magnésium synthétiques

Les résultats des analyses par CGI-DI des silicates de magnésium amorphes vont maintenant être présentés. Les valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma_s^d$  et de l'indice de morphologie  $I_M$  seront comparées à la valeur obtenue pour le talc naturel, en fonction des paramètres du procédé. Les résultats seront également corrélés aux résultats des analyses d'adsorption d'azote et des tests de dispersion, qui ont été présentés dans le chapitre 3 page 59, section 3.1.5 page 87.

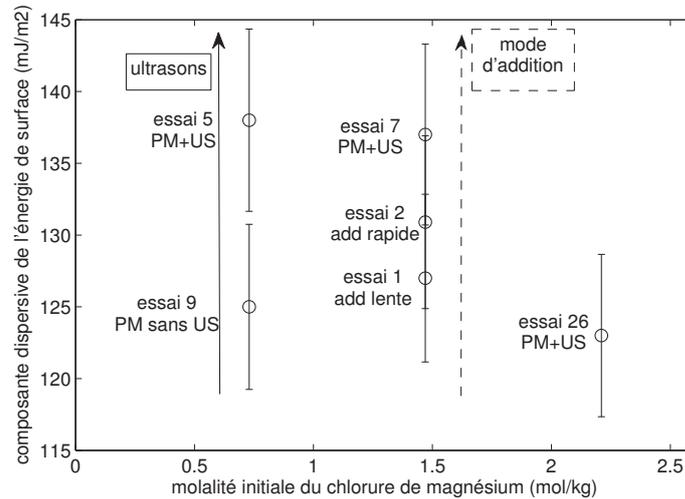
#### 4.4.3.1 Énergie de surface des solides

Si l'on compare le talc naturel et les silicates de magnésium synthétiques (Fig. 4.6 page suivante), l'ensemble des solides analysés présente des valeurs de composante dispersive de l'énergie de surface inférieures à celle du talc naturel, mais malgré tout très élevées et supérieures à  $120 \text{ mJ.m}^{-2}$ . Malgré la différence de structure entre le talc naturel et les silicates de magnésium synthétiques, l'arrangement des particules de ces derniers en plusieurs niveaux d'agglomérats génère une multitude de surfaces avec lesquelles les sondes alcanes linéaires, peu encombrées stériquement, sont susceptibles d'entrer en contact. Les sondes semblent aptes à s'insérer entre les différentes associations de particules et se retrouvent ainsi au contact de plusieurs surfaces, ce qui conduit à des valeurs élevées de  $\gamma_s^d$ .

Une comparaison a été réalisée en fonction des paramètres opératoires (Fig. 4.7 page ci-contre). Si l'on compare les modes d'addition (flèche verticale en pointillés), et si l'on prend en compte l'erreur de la mesure (9,2 %), le mode d'addition ne présente pas de réel effet sur la composante dispersive de l'énergie de surface. Dans le prémélangeur, si l'on considère les synthèses réalisées avec une molalité initiale du chlorure de magnésium de  $0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$  (flèche verticale en trait plein), l'application d'ultrasons contribue à l'augmentation du  $\gamma_s^d$  (essai 5). D'autre part, en présence d'ultrasons, les molalités initiales



**Fig. 4.6 :** Composante dispersive de l'énergie de surface, en fonction de la nature du solide.

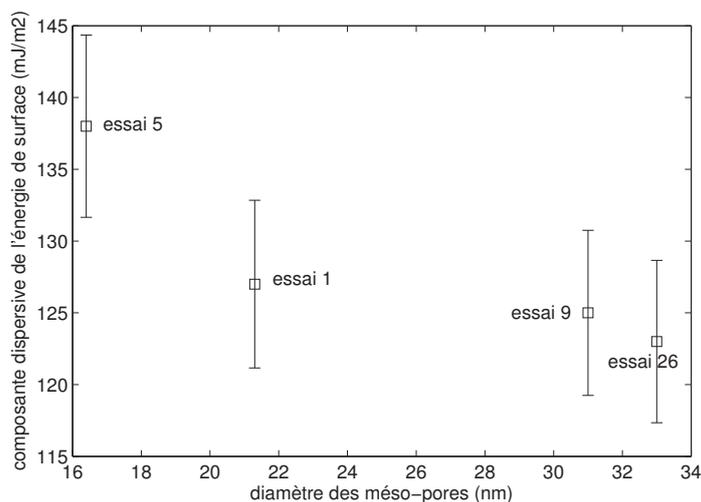


**Fig. 4.7 :** Composante dispersive de l'énergie de surface des solides, en fonction des molalités initiales, du mode d'addition des réactifs et de l'utilisation des ultrasons (PM=prémélangeur, US=ultrasons).

du chlorure de magnésium de  $0,73$  et  $1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$  (essais 5 et 7) sont favorables à l'obtention d'un  $\gamma_s^d$  plus élevé que la molalité initiale de  $2,21 \text{ mol.kg}^{-1}$  (essai 26).

Si l'on relie ces résultats à ceux d'adsorption d'azote (Table 3.5 page 101, chapitre 3 page 59), on peut supposer que l'arrangement des particules primaires et des agglomérats primaires et secondaires, et donc la création de méso et micro-pores, induit des composantes dispersives d'énergie de surface différentes. Ainsi on peut observer que les solides issus des essais 2 et 7 n'ont pas de méso-pores dans leur structure et présentent des valeurs de composante dispersive d'énergie de surface  $\gamma_s^d$  élevées. Par conséquent, les sondes linéaires accèderaient facilement à la micro-porosité (Fig. 4.9a page 148 et 4.9b page 148). Or les sites présents sur les micro-pores sont les plus actifs et conduiraient aux valeurs les plus élevées de composantes dispersives d'énergie de surface  $\gamma_s^d$ . En revanche, les solides issus des essais 1, 9 et 26 ont des méso-pores dans leur structure. Les sondes linéaires accèderaient donc plus facilement à la méso-porosité qu'à la micro-porosité (Fig. 4.9c page 148 et 4.9d page 148). Cependant, les sites présents sur les méso-pores sont moins actifs que ceux situés sur les micro-pores, c'est pourquoi la composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma_s^d$  serait plus faible.

Il est à noter que le solide issu de l'essai 5 possède une composante dispersive d'énergie de surface plus élevée que les solides issus des essais 1, 9 et 26, alors qu'il présente un volume méso-poreux équivalent. Cependant, parmi ces quatre solides, le solide 5 est composé des méso-pores les plus petits. Or, la figure 4.8 montre que la composante dispersive de l'énergie de surface semble dépendre du diamètre des méso-pores : elle augmente lorsque ce diamètre diminue. On peut observer que le solide issu de l'essai 5 se détache nettement des solides issus des essais 1, 9 et 26, en termes de composante dispersive de l'énergie de surface et de diamètre des méso-pores.



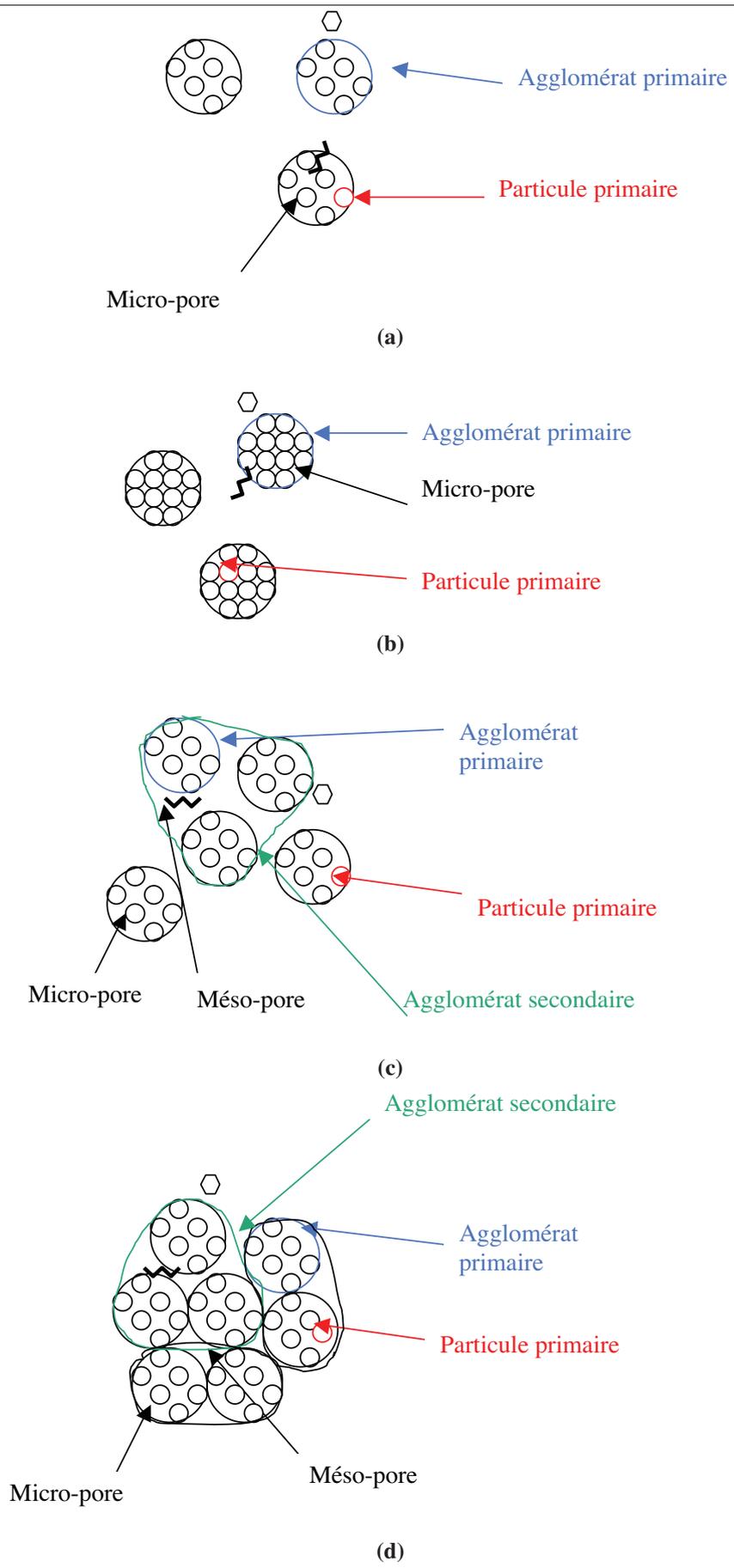
**Fig. 4.8 :** Composante dispersive de l'énergie de surface des solides, en fonction du diamètre des méso-pores.

Plus les méso-pores sont petits, plus les agglomérats primaires sont proches (Fig. 4.9d page 148). Si l'on considère que les sondes alcanes linéaires, du fait de leur faible aire moléculaire ( $0,63 \text{ nm}^2$  pour un octane), peuvent entrer dans les méso-pores de l'ensemble

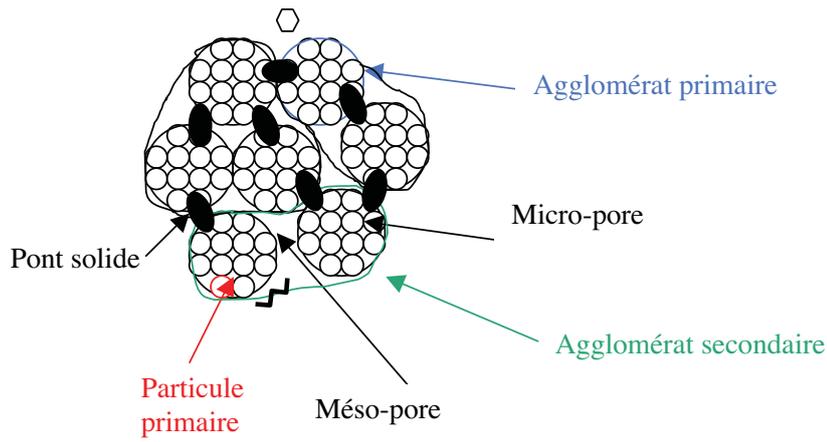
des solides analysés dans cette étude, on peut supposer que le nombre de surfaces avec lesquelles elles peuvent entrer en contact augmente lorsque le diamètre des méso-pores diminue. En effet, les agglomérats primaires étant plus rapprochés, les sondes pourront être en contact plus facilement avec les surfaces du solide. Cette hypothèse est valable à condition que la sonde puisse accéder à l'ensemble de la structure poreuse, sans rester bloquée dans des pores de faible diamètre.

En parallèle à ces analyses, des tests de dispersion de ces silicates de magnésium ont été effectués dans de l'eau, à 20 °C, sous ultrasons. La figure 4.10 page 149 présente les distributions granulométriques des solides issus des essais 9 et 5 au temps initial et après 5 minutes de sonication. On peut observer que la distribution granulométrique du solide 9 dispersé dans l'eau évolue au cours du test de dispersion : elle se déplace vers les fines particules. Le solide se disperse relativement bien dans l'eau. En revanche, on peut voir que le solide 5 ne se disperse pas correctement. En effet, la distribution granulométrique évolue peu au cours du test. Les autres solides 1 et 26 ont un comportement analogue au solide 9. La mauvaise dispersion du solide 5 pourrait s'expliquer par la présence de ponts solides plus rigides entre les agglomérats (Fig. 4.9e page 149). Ces ponts solides pourraient constituer des sites d'adsorption potentiellement responsables du  $\gamma_s^d$  élevé du solide 5.

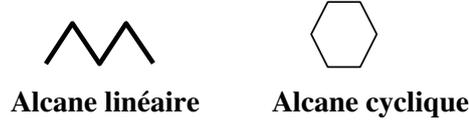
Cependant, la mauvaise dispersion du solide 5 est cohérente avec le faible diamètre de ses méso-pores. La structure très compacte, peu aérée de ce solide expliquerait que sa désagglomération est difficile et probablement plus longue que pour les autres solides.



**Fig. 4.9**

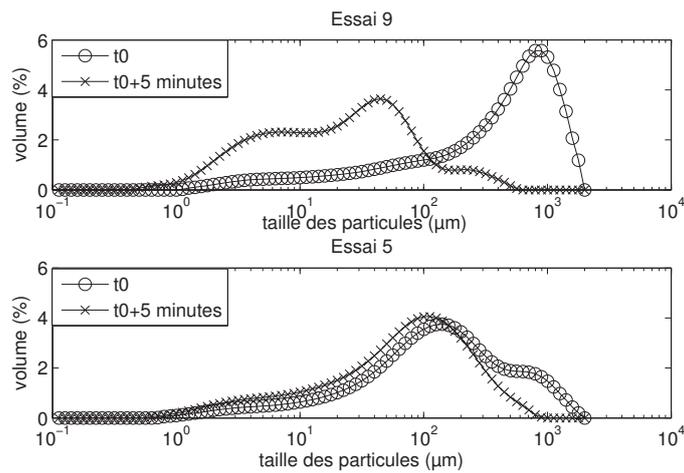


(e)



(f)

**Fig. 4.9 :** Accès des sondes alcanes linéaires et cycliques aux structures poreuses des solides synthétisés (a : essai 2, b : essai 7, c : essai 9, d : essais 1 et 26, e : essai 5, f : symboles utilisés).



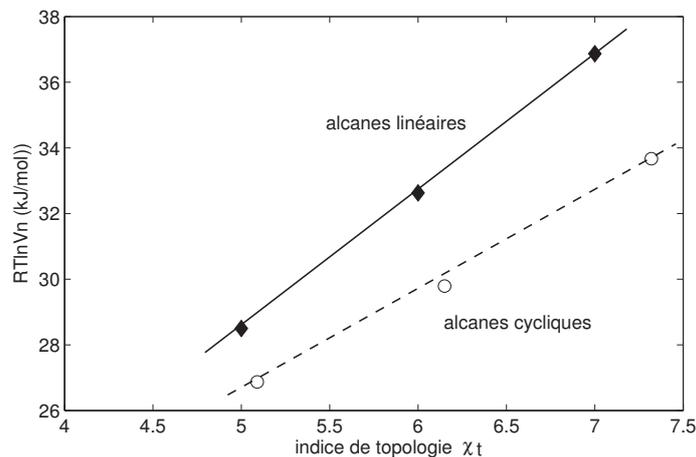
**Fig. 4.10 :** Distributions de tailles des particules des solides 5 et 9 redispersés dans l'eau, sous ultrasons (test de dispersion) au temps initial et après 5 minutes de test.

Par conséquent, la valeur élevée de la composante dispersive de l'énergie de surface mesurée pour le solide 5 serait due à un nombre plus élevé de surfaces avec lesquelles

les sondes peuvent entrer en contact, en comparaison avec les solides 1, 9 et 26. Cette augmentation du nombre de surfaces pourrait s'expliquer soit par des ponts solides créés entre les agglomérats primaires soit par la proximité de ces agglomérats primaires qui est mise en évidence par un faible diamètre des méso-pores.

#### 4.4.3.2 Rugosité de surface des solides

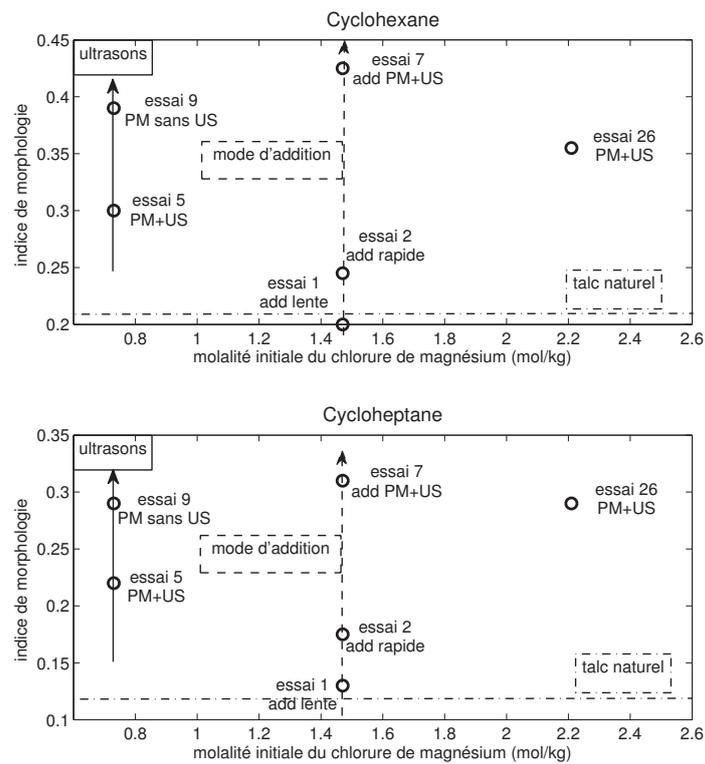
Pour l'ensemble des solides étudiés, la droite obtenue suite à l'injection d'une série d'alcane cycliques se situe en dessous de celle des alcanes linéaires. La figure 4.11 illustre ce phénomène en particulier pour le solide issu de l'essai 9, mais des figures comparables sont obtenues pour les autres silicates de magnésium. Les alcanes cycliques, du fait de leur encombrement stérique, accèdent à une surface plus faible que les alcanes linéaires. Ce phénomène d'exclusion de taille semble être généré par l'arrangement des particules en agglomérats primaires et secondaires. La porosité inter-agglomérats primaires ou particules primaires est donc globalement moins accessible aux alcanes cycliques.



**Fig. 4.11 :** Influence de la morphologie de surface sur l'adsorption de sondes alcanes linéaires ou cycliques (essai 9).

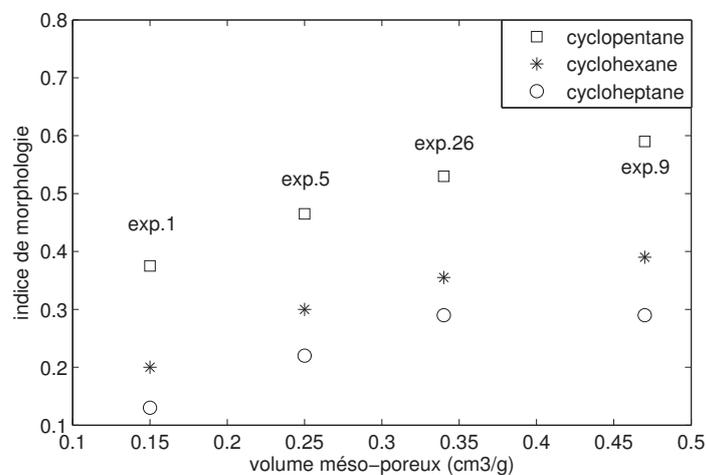
La figure 4.12 page ci-contre présente les valeurs de l'indice de morphologie calculé à partir de l'injection du cyclohexane et du cycloheptane en fonction des paramètres opératoires. Sur les deux graphes, sont reportées (droite horizontale en pointillés) les valeurs calculées pour le talc naturel (talc 00 issu de la carrière de Trimouns). Dans les deux cas, on peut observer deux groupes de valeurs : les solides synthétisés par addition lente (essai 1) et rapide (essai 2) des réactifs présentent les valeurs d'indice de morphologie les plus faibles et les plus proches de celle du talc naturel. Les solides issus des essais réalisés avec prémélangeur (essais 5, 7, 9 et 26) constituent un second groupe de valeurs d'indice de morphologie plus élevées. Par conséquent, les solides 1 et 2 présentent un fort phénomène d'exclusion de taille comme le talc lamellaire. Cet effet d'exclusion de taille est beaucoup moins marqué pour les solides synthétisés avec prémélangeur.

La figure 4.13 page 152 présente l'évolution de l'indice de morphologie, calculé à partir de l'injection du cyclopentane, du cyclohexane et du cycloheptane, en fonction du volume



**Fig. 4.12 :** Indice de morphologie des solides, en fonction des molalités initiales et du mode d'addition des réactifs et de l'utilisation des ultrasons, obtenu par injection de cyclohexane (figure du haut) ou de cyclopentane (figure du bas) (PM=prémélangeur, US=ultrasons)

méso-poreux, pour les solides 1, 5, 9 et 26. Avec les trois sondes, l'indice de morphologie augmente avec le volume méso-poreux du solide. Par conséquent, plus la méso-porosité augmente, et donc plus la structure du solide est aérée à cette échelle, plus le volume méso-poreux auquel la sonde a accès augmente. L'effet d'exclusion de taille diminue ainsi. En effet, plus le volume méso-poreux augmente, moins l'organisation des particules en agglomérats est apte à discriminer les deux types de sondes. De ce fait, l'indice de morphologie tend vers 1. On observe également que l'indice de morphologie diminue avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule sonde. En effet, plus le nombre d'atomes de carbone de la molécule augmente, plus son aire moléculaire augmente et moins elle a accès à la surface du solide. Par conséquent, l'écart à la droite des alcanes linéaires augmente, ce qui explique la diminution de la valeur de l'indice de morphologie. La surface du solide apparaît ainsi plus rugueuse à la molécule sonde.



**Fig. 4.13 :** Indice de morphologie des solides, en fonction du volume méso-poreux, pour différents alcanes cycliques injectés.

#### 4.4.3.3 Effet de la présence de silice dans le solide

Le solide issu de l'essai 6 a également été analysé par CGI. Ce solide contient une part importante de silice (16,5 % en masse). Les six autres solides analysés, dont les résultats ont été présentés précédemment, contiennent peu de silice ( $3,3 \pm 1,2$  %). Pour les analyses par CGI, la silice présente dans les solides issus des essais 1, 2, 5, 7, 9 et 26 est considérée comme négligeable. Les résultats obtenus pour le solide issu de l'essai 6 vont permettre d'étudier l'effet de la présence de silice dans le solide sur la composante dispersive de l'énergie de surface et sur l'indice de morphologie.

#### Sur la composante dispersive de l'énergie de surface

La composante dispersive de l'énergie de surface du solide 6 vaut  $116 \text{ mJ.m}^{-2}$ . L'essai équivalent sans silice est l'essai 5 (mode d'addition, molalités initiales des réactifs et utilisation des ultrasons identiques). La composante dispersive de l'énergie de surface du

solide issu de l'essai 5 est de  $138 \text{ mJ.m}^{-2}$  (Fig. 4.7 page 145). La présence de silice dans le solide aurait donc tendance à faire diminuer la composante dispersive de l'énergie de surface du solide.

Il est à noter que le diamètre des méso-pores du solide 6 (23,2 nm) est supérieur à celui des méso-pores du solide 5 (16,4 nm), ce qui expliquerait la diminution de la valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface. Par conséquent, la silice aurait un effet sur la composante dispersive de l'énergie de surface à travers la méso-porosité.

### Sur l'indice de morphologie

Le tableau 4.3 présente les valeurs de l'indice de morphologie calculé suite à l'injection de cyclopentane, de cyclohexane et de cycloheptane pour les solides issus des essais 5 et 6.

Essai	$I_M$ cyclopentane	$I_M$ cyclohexane	$I_M$ cycloheptane
5	0,47	0,30	0,22
6	0,48	0,28	0,21

**Tab. 4.3 :** Effet de la présence de silice dans le solide sur l'indice de morphologie calculé par injection de différentes sondes.

On peut observer que la présence de silice dans le solide n'a pas d'effet sur l'indice de morphologie. La silice ne modifie donc pas la structure rugueuse du solide.

La présence de silice dans le solide aurait pour conséquence une augmentation du diamètre des méso-pores ce qui provoquerait une diminution de la valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface. En revanche, la silice n'influerait pas sur la rugosité de surface du solide.

### Conclusion

La mesure de la composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma_s^d$  des différents silicates de magnésium synthétisés permet de déterminer une tendance d'évolution de la dispersion des solides dans une matrice polymère. Ainsi les solides qui présentent les valeurs les plus élevées de la composante dispersive de l'énergie de surface, comme les solides 2 et 7 par exemple, devraient mieux se disperser dans la matrice polymère hydrocarbonée de type polypropylène que les solides qui présentent des valeurs de  $\gamma_s^d$  plus faibles, tels que les solides 6 et 26 par exemple.

En effet, la composante dispersive de l'énergie de surface est une mesure des interactions de London. Pour accéder à la mesure des interactions de London développées entre la surface du solide et la matrice polymère hydrocarbonée (de type polypropylène), il faut choisir une sonde qui va mimer ces interactions. Pour cela, la sonde doit être de même nature chimique que le polymère hydrocarboné. Le choix s'est porté sur un monomère volatil du polypropylène : une sonde alcane. Les interactions de London étant mesurées

---

par la composante dispersive de l'énergie de surface, une valeur élevée de ce paramètre traduit de fortes interactions sonde alcane-surface du solide, laissant présager également de fortes interactions solide-polymère hydrocarboné.

Afin de vérifier la tendance établie grâce à l'analyse des solides par CGI, des essais de dispersion de certains solides dans une matrice polymère ont été réalisés par Dr Mohamed Yousfi, au cours de son post-doctorat réalisé dans le cadre du projet ANR Nanotalc au sein du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP CNRS UMR 5223) de l'INSA Lyon (VERMOGEN et al., 2007), (BOUKERROU et al., 2007). L'objectif est de comparer les résultats de ses essais aux résultats obtenus par CGI, afin de pouvoir établir que l'analyse des solides par CGI est un outil prédictif des interactions charge-polymère. L'efficacité de la dispersion du solide dans la matrice polymère sera évaluée à travers les propriétés mécaniques du polymère chargé, caractérisées par des essais de traction. Plus la dispersion de la charge est homogène, meilleures doivent être les propriétés mécaniques du polymère chargé.

## **4.5 Essais de dispersion des silicates de magnésium dans des matrices polymères**

### **4.5.1 Solides étudiés**

Les essais de dispersion dans une matrice polymère ont été réalisés sur cinq silicates de magnésium synthétiques : les solides issus des essais 2, 26, 20, 21 et 22. Parmi ces cinq solides, les deux premiers ont été analysés par CGI et présentent les valeurs extrêmes de la composante dispersive de l'énergie de surface. En effet, la valeur du  $\gamma_s^d$  du solide 2 est parmi les plus élevées, par conséquent, si la prédiction établie par la CGI se confirme, ce solide devrait présenter la meilleure dispersion dans la matrice polymère et permettre d'améliorer le comportement en traction de la matrice chargée. En revanche, la valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface du solide 26 est la plus faible. La dispersion de ce solide dans la matrice polymère devrait être plus difficile et moins homogène que celle du solide 2. Le comportement en traction du polymère chargé avec ce solide devrait également être de moins bonne qualité.

Les trois autres solides n'ont pas été analysés par CGI. Les essais de dispersion de ces solides dans la matrice polymère et les essais mécaniques du polymère chargé permettront de déterminer si l'ajout de l'additif, l'oléate de sodium, pendant l'étape de précipitation du solide ou après l'étape de lavage, améliore la performance du silicate de magnésium en tant que charge.

Les résultats des essais de dispersion des charges dans la matrice polymère et des essais de traction des polymères chargés seront comparés à ceux obtenus en utilisant du talc naturel en tant que charge.

## 4.5.2 Préparation des polymères

### 4.5.2.1 Matrice polymère étudiée

La matrice polymère étudiée est l'Isotactic Polypropylène HP500N, fournie par la société LyondellBasell. Le tableau 4.4 présente les valeurs des composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface de ce matériau en fonction de la température.

Température (°C)	Composante polaire $\gamma^p$ (mN.m <sup>-1</sup> )	Composante dispersive $\gamma_s^d$ (mN.m <sup>-1</sup> )
20	0,0	29,0
200	0,0	21,9

**Tab. 4.4 :** Composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface du polypropylène en fonction de la température.

Les granulés de polypropylène sont transformés en poudre dans un broyeur sous azote liquide, afin d'obtenir un mélange matrice/charge homogène.

### 4.5.2.2 Charges et stabilisant

La matrice polymère est chargée avec les solides présentés précédemment. La proportion de la charge est de 5 % en masse. Un stabilisant, l'Irganox B225, est également incorporé dans la matrice à un taux de 0,3 % en masse. Il s'agit d'un stabilisant thermique qui va permettre au polymère de résister à la chaleur pendant son utilisation.

### 4.5.2.3 Procédé de préparation du polymère chargé

Le mélange matrice/charge est réalisé dans une micro-extrudeuse bi-vis DSM (Fig. 4.14 page suivante). La vitesse de rotation de la vis est de 242 tr.min<sup>-1</sup>. Les températures de l'alimentation de l'extrudeuse, du coeur et de la filière sont respectivement de 160, 200 et 240 °C. Le temps de recirculation est de 10 minutes. L'injection du mélange dans le moule est effectuée grâce à une mini-presse à injecter DSM Explore (Fig. 4.15 page suivante). La pression est de 8 bars. Les températures du magasin et du moule sont respectivement de 170 et 35 °C. Le temps de maintien de la presse est de 7 secondes.

## 4.5.3 Essais mécaniques

Le polymère chargé est ensuite testé mécaniquement en traction.

### 4.5.3.1 Essai de traction

Un essai de traction permet de mesurer le degré de résistance à la rupture d'un matériau. Cet essai consiste à placer une éprouvette du matériau à étudier, généralement une barre, entre les mâchoires d'une machine de traction. Celle-ci tire sur l'éprouvette jusqu'à sa



**Fig. 4.14 :** Photographie de la micro-extrudeuse DSM 15 mL.



**Fig. 4.15 :** Photographie de la machine d'injection DSM 12 mL.

rupture. La force appliquée  $F$  et l'allongement de la pièce  $L - L_0$  sont mesurés pour accéder à la contrainte appliquée au matériau  $\sigma_e$  et à la déformation de la pièce  $\varepsilon_e$  définies comme suit :

$$\sigma_e = \frac{F}{\Sigma} \quad (4.5.1)$$

avec  $\Sigma$ , l'aire de la section de la pièce.

$$\varepsilon_e = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (4.5.2)$$

avec  $L - L_0$ , l'allongement de la pièce et  $L_0$ , la longueur initiale du matériau, mesurée avant le début de l'essai de traction.

Les essais de traction sont réalisés sur un appareil de la marque Instron avec une vitesse de traction de  $1 \text{ mm.min}^{-1}$  pour les mesures de module de Young, et sur un appareil de la marque MTS avec une vitesse de traction de  $40 \text{ mm.min}^{-1}$  pour les mesures d'allongement à la rupture.

#### 4.5.3.2 Propriétés mesurées

À partir des essais de traction, le module de Young  $E$  et l'allongement à la rupture  $A$  du matériau sont mesurés.

Le module de Young  $E$ , également appelé module d'élasticité longitudinale ou module de traction, est la constante qui relie la contrainte de traction et la déformation pour un matériau élastique isotrope. Ce module représente la contrainte mécanique que l'on appliquerait au matériau et qui provoquerait un allongement de 100 % de la longueur initiale de ce matériau, si cette contrainte pouvait être appliquée. En réalité, le matériau se déforme de façon permanente ou se rompt avant que cette valeur ne soit atteinte. Le module de Young est calculé à partir de l'équation suivante :

$$E = \frac{\sigma_e}{\varepsilon_e} \quad (4.5.3)$$

L'allongement à la rupture d'un matériau  $A$  représente sa capacité à s'allonger avant de rompre lorsqu'il est sollicité en traction. Cet allongement  $A$  est calculé de la façon suivante :

$$A = 100 \frac{L_u - L_0}{L_0} \quad (4.5.4)$$

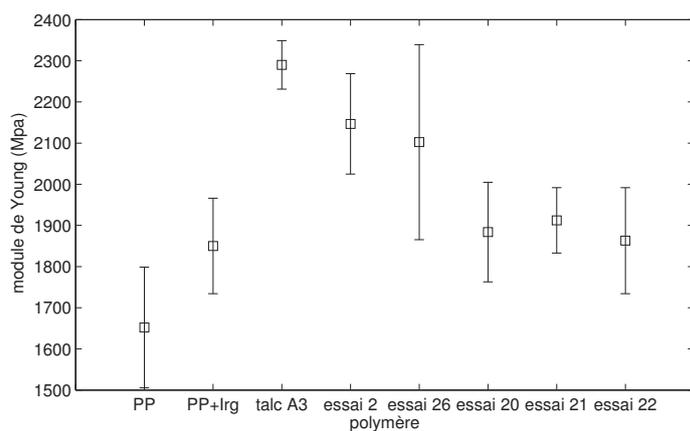
avec  $L_u$ , la longueur du matériau juste avant la rupture et  $L_0$ , la longueur initiale du matériau, mesurée avant le début de l'essai de traction.

Un allongement à la rupture élevé caractérise un matériau ductile. Au contraire, un allongement à la rupture faible caractérise un matériau fragile. En incorporant les silicates de magnésium synthétiques dans la matrice polymère, l'objectif est d'obtenir un matériau ductile, caractérisé par un allongement à la rupture élevé.

#### 4.5.3.3 Résultats des essais mécaniques

##### Module de Young du polymère

La figure 4.16 page suivante présente le module de Young des polymères en fonction de la nature de la charge. Le polymère appelé PP est la matrice de polypropylène non chargée. Le polymère appelé PP+Irg est constitué de la matrice de polypropylène et de l'Irganox mais ne contient pas de charge. Les six autres polymères sont composés de la matrice de polypropylène, de l'Irganox et d'une charge. Le talc A3 est un talc naturel cristallin très performant en tant que charge et qui sert ici de référence. Les cinq autres charges sont des silicates de magnésium synthétiques. Le rôle de la charge est d'augmenter le module de Young du mélange matrice polymère/Irganox.



**Fig. 4.16 :** Module de Young des polymères chargés en fonction du type de charge (résultats issus des travaux de Mohamed Yousfi).

On peut observer que le talc A3 est une charge très performante car elle permet d'augmenter le module de Young de 23,8 %. Le talc A3 est constitué de lamelles qui permettent d'améliorer le renfort du polymère. Pour constituer des charges performantes, les silicates de magnésium synthétiques doivent permettre d'augmenter le module de Young du polymère qui doit atteindre une valeur au moins égale à celle obtenue avec le talc A3. On remarque que les solides issus des essais 2 et 26 permettent d'augmenter le module de Young respectivement de 16 et 13,6 %. Sans être aussi performants que le talc naturel A3, ces deux solides améliorent de façon non négligeable le module de Young du polymère et par conséquent sa résistance à la contrainte. Le solide 26 semble un peu moins efficace que le solide 2. Ce résultat était prédit par la CGI. En effet, la composante dispersive de l'énergie de surface du solide 26 est plus faible que celle du solide 2.

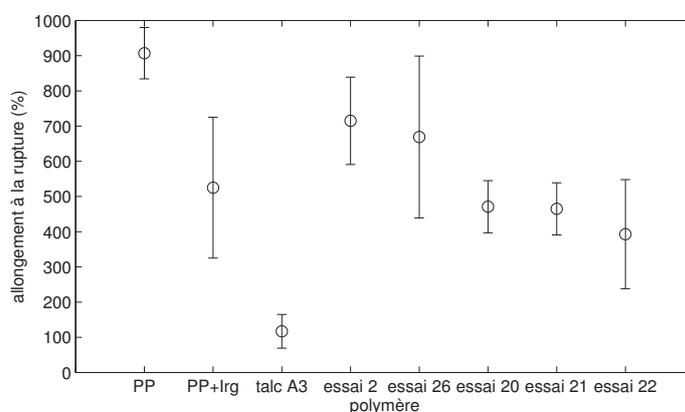
Le solide issu de l'essai 20 permet d'augmenter le module de Young de seulement 1,8 %. Ce solide n'a pas été analysé par CGI, cependant ses conditions de synthèse sont très proches de celles du solide issu de l'essai 6 (l'unique différence est l'échelle du procédé : 1L pour l'essai 6 et 25 L pour l'essai 20). Ce solide contient une proportion importante de silice (19,2 %). Or, il a été montré précédemment que la présence de silice dans le solide influence sur la composante dispersive de l'énergie de surface. On peut donc supposer que, pour le solide 20, la valeur de cette composante est proche de celle du solide 6, c'est-à-dire faible en comparaison avec les valeurs calculées pour les solides sans silice, tels que les solides 2 et 26. Il n'est donc pas surprenant d'obtenir une valeur de module de Young plus faible avec l'utilisation du solide 20 comme charge du polymère.

Enfin, on remarque que la présence d'oléate de sodium dans le solide n'améliore pas de façon significative le module de Young du polymère. En effet, l'incorporation du solide 21, dont l'oléate de sodium a été ajouté pendant l'étape de précipitation du solide, permet d'augmenter le module de Young du polymère de 3,4 %, et l'incorporation du solide 22, dont l'additif a été ajouté après l'étape de lavage, permet d'augmenter ce module de seulement 0,7 %. Par conséquent, l'ajout d'un additif pendant le procédé de synthèse du silicate de magnésium ne permet pas d'augmenter significativement le module de Young du polymère. Il faut cependant noter que ces deux solides contiennent une proportion

importante de silice (19,2 %) qui peut masquer l'effet de l'additif sur les propriétés du polymère chargé.

### Allongement à la rupture du polymère

L'allongement à la rupture des polymères chargés est représenté sur la figure 4.17 en fonction de la nature de la charge. Comme pour le module de Young du polymère, les valeurs de l'allongement à la rupture des polymères de référence sont également données, à savoir la valeur obtenue pour une matrice de polypropylène non chargée (polymère noté PP), une matrice contenant uniquement de l'Irganox (polymère noté PP+Irg) et une matrice chargée avec le talc naturel A3 (polymère noté talc A3).



**Fig. 4.17** : Allongement à la rupture des polymères chargés en fonction du type de charge (résultats issus des travaux de Mohamed Yousfi).

On peut tout d'abord observer que, relativement à l'allongement à la rupture du polymère, le talc naturel A3 ne constitue pas une charge performante. En effet, son incorporation dans la matrice la fragilise, faisant diminuer son allongement à la rupture d'un facteur de 4,5.

L'incorporation des solides 2 et 26 permet d'augmenter l'allongement à la rupture du mélange polymère+Irganox de 525 % à, respectivement, 715 et 669 %. Ces deux solides constituent donc des charges performantes pour l'amélioration de la ductilité du polymère. Comme précédemment, le solide 2 s'avère plus efficace que le solide 26, ce qui confirme encore une fois la prédiction établie grâce à l'analyse de ces solides par CGI.

Les solides 20, 21 et 22, comme dans le cas précédent, ne permettent pas d'améliorer l'allongement à la rupture du polymère, ils le font même diminuer. Le résultat obtenu pour le solide 20 était prévisible si l'on assimile ce solide au solide 6. La présence d'oléate de sodium dans les solides 21 et 22 ne montre pas non plus d'effet sur l'allongement à la rupture du polymère.

Par conséquent, si l'on s'intéresse aux silicates de magnésium synthétiques issus des essais 2, 20 et 26, le solide 2 constitue la charge la plus performante. Il permet l'augmentation la plus importante du module de Young et de l'allongement à la rupture du polymère. Ces

---

résultats signifient que le solide 2 a une plus grande affinité pour la matrice polymère et donc qu'il se disperse mieux dans cette matrice que les autres solides testés. L'analyse par CGI avait prédit ces résultats. En effet, le solide 2 présente une valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface parmi les plus élevées, ce qui signifie que les interactions solide-sondes sont les plus élevées. Les sondes injectées étant de même nature chimique que le polymère utilisé dans les essais de dispersion, cela signifie que les interactions de London entre le solide et la matrice polymère sont les plus élevées.

Si l'on fait l'hypothèse que le solide 20 présente une valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface proche de celle du solide 6, en raison de la similitude des paramètres du procédé de synthèse, l'analyse par CGI avait également prédit que ce solide se disperserait moins bien que les solides 2 et 26 dans la matrice polymère. Cette mauvaise dispersion apparaît à travers les résultats obtenus suite aux essais de traction.

## 4.6 Conclusions

La composante dispersive de l'énergie de surface des silicates de magnésium amorphes, mesurée par CGI-DI avec des sondes alcanes linéaires, présente des valeurs relativement élevées, comparables dans certains cas à celle du talc naturel. Ces valeurs élevées sont principalement dues à la structure des solides qui est constituée d'agglomérats multi-échelles, et qui présente ainsi un grand nombre de surfaces avec lesquelles les sondes peuvent entrer en contact. Les différences de valeurs relevées entre les solides analysés sont dues à des variantes de la structure poreuse et donc à des sites d'adsorption de différentes énergies pour les sondes alcanes. La valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface peut ainsi augmenter en l'absence de méso-pores et en présence de micro-pores. Cependant, cette composante de l'énergie de surface est également liée au diamètre des méso-pores, lorsqu'ils existent. Ainsi, la diminution de la taille des méso-pores va provoquer un rapprochement des agglomérats primaires et donc une augmentation du nombre de surfaces avec lesquelles les sondes peuvent entrer en contact. La valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface augmente alors également. De plus, des liens ont pu être établis entre composante dispersive de l'énergie de surface et dispersion du solide dans l'eau. Le solide qui se disperse le plus mal dans l'eau présente l'une des valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface la plus élevée. Une explication commune pourrait être le faible diamètre des méso-pores qui engendre une structure du solide très compacte, qui se désagglomère difficilement et qui permet aux sondes d'interagir avec un grand nombre de surfaces.

Du fait de leur encombrement stérique, les alcanes cycliques ont un accès à la surface du solide plus faible que les alcanes linéaires. Ces effets d'exclusion de taille mis en évidence par ces sondes résultent également de l'agglomération des particules. Les analyses réalisées avec les alcanes cycliques ont permis d'obtenir des informations relatives à la rugosité de la surface des solides, à travers l'indice de morphologie. Deux groupes de solides apparaissent : un premier groupe constitué des solides synthétisés à partir des additions lente et rapide des réactifs qui présenteraient une rugosité de surface proche de celle du talc naturel, et un second groupe, constitué des solides synthétisés avec le prémélangeur, qui auraient une structure plus plane à l'échelle moléculaire que le talc naturel. Quelle que soit

la sonde cyclique injectée, l'indice de morphologie augmente avec le volume méso-poreux du solide. En effet, plus la structure du solide est aérée, plus la sonde cyclique a accès au volume méso-poreux. L'effet d'exclusion de taille a tendance à diminuer et la surface apparaît donc plus plane à l'échelle de la sonde.

La présence de silice dans le solide ferait diminuer la composante dispersive de l'énergie de surface. En revanche, elle n'aurait pas d'effet sur la rugosité de la surface du solide.

L'augmentation du module de Young et de l'allongement à la rupture des polymères chargés avec certains silicates de magnésium synthétiques montre que ces solides présentent une bonne dispersion dans la matrice polymère. Les différences de résultats, observées suite aux essais de traction effectués sur deux polymères chargés, confirment la tendance prédite par l'analyse par CGI. Le choix des sondes alcanes s'est révélé pertinent pour estimer les interactions solide-polypropylène. L'analyse des solides par CGI est donc un bon outil prédictif des interactions charge-polymère. Plus la composante dispersive de l'énergie de surface d'un solide est élevée, plus l'affinité entre ce solide et un polymère de même nature chimique que les sondes injectées en CGI sera élevée, meilleure sera la dispersion de ce solide dans la matrice et meilleures seront les propriétés mécaniques du polymère chargé.

L'effet de la présence de la silice dans le solide sur sa composante dispersive de l'énergie de surface est également observé lors des essais de traction du polymère chargé avec ce solide. La silice diminuerait les interactions charge-polymère ce qui a un effet néfaste sur la dispersion du solide dans la matrice et donc sur les propriétés du polymère chargé. La silice présente à sa surface de nombreux groupements silanol hydrophiles qui interagissent faiblement avec les sondes alcanes hydrophobes. Classiquement, les silices hydrophiles subissent des greffages d'organosilanes en vue de les rendre hydrophobes et de permettre une meilleure dispersion dans des matrices hydrocarbonées.

Enfin, le traitement du silicate de magnésium par de l'oléate de sodium n'a pas produit l'effet escompté. Il n'a pas permis d'améliorer la dispersion du solide dans la matrice polymère. Cependant, les solides étudiés dans ce cadre contiennent une proportion importante de silice. Or, la silice influant négativement sur la dispersion du solide dans le polymère, il est possible qu'elle inhibe l'effet de l'additif.



# Chapitre 5 : Modélisation des équilibres chimiques et identification des vitesses de cristallisation dans le prémélangeur

## Sommaire

<b>5.1</b>	<b>Résolution des calculs d'équilibres chimiques mis en jeu lors de la réaction de précipitation</b>	<b>164</b>
5.1.1	Présentation du logiciel de calculs de spéciation PHREEQC	164
5.1.2	Présentation de la stratégie de calcul adoptée	164
5.1.3	Équilibres mis en jeu lors de la réaction de précipitation	165
5.1.4	Détermination du taux d'hydratation du silicate de magnésium	166
5.1.5	Calcul des coefficients d'activité	169
5.1.6	Équation d'électroneutralité	171
5.1.7	Écriture de la force ionique	171
5.1.8	Écriture des bilans massiques et expressions des molalités	171
5.1.9	Écriture du bilan sur l'hydrogène	173
5.1.10	Écriture du bilan sur l'oxygène	173
5.1.11	Écriture du pH de la suspension	173
5.1.12	Résultats des calculs de spéciation obtenus avec le logiciel PHREEQC	173
<b>5.2</b>	<b>Détermination des vitesses de nucléation, de croissance et d'agglomération</b>	<b>183</b>
5.2.1	Définition des systèmes	183
5.2.2	Bilan de population dans le système 1	184
5.2.3	Bilan de population dans le système 2	195
5.2.4	Bilan de population dans le système 3	210
<b>5.3</b>	<b>Conclusions</b>	<b>210</b>

---

Ce dernier chapitre constitue la partie modélisation de cette étude. Les équilibres chimiques qui entrent en jeu dans le procédé vont tout d'abord être étudiés. À partir de la connaissance de ces équilibres, des calculs de spéciation vont être réalisés afin de déterminer, en premier lieu, la constante d'équilibre du silicate de magnésium amorphe, qui permettra, par la suite, d'avoir accès aux rapports de sursaturation du silicate de magnésium et de la silice au cours de l'opération. Avant la présentation des résultats de ces calculs, le logiciel utilisé et la stratégie de calcul qui a été adoptée seront présentés. Le système d'équations à résoudre sera également défini. La deuxième section de ce chapitre porte sur les vitesses des étapes de nucléation, de croissance et d'agglomération de l'opération de précipitation du silicate de magnésium. Ces vitesses seront déterminées dans le prémélangeur. Le bilan de population sera écrit et développé selon les hypothèses établies. La résolution du bilan de population sera effectuée grâce à la méthode des moments qui sera explicitée. Les trois vitesses pourront ensuite être calculées à partir des données issues des analyses granulométriques effectuées au cours de différents essais. Les résultats obtenus permettront d'expliquer les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 3, autrement dit comment les paramètres de synthèse influent sur la taille moyenne du solide synthétisé.

## **5.1 Résolution des calculs d'équilibres chimiques mis en jeu lors de la réaction de précipitation**

### **5.1.1 Présentation du logiciel de calculs de spéciation PHREEQC**

Les calculs d'équilibres ont été résolus grâce au logiciel de calculs de spéciation PHREEQC (CHARLTON et PARKHURST, 2011). Les molalités initiales des espèces Na, Mg, Si et Cl, la masse totale d'eau initiale, la température, ainsi que l'équation d'équilibre de formation du silicate de magnésium, constituent les données d'entrée. Le logiciel calcule, en particulier, les coefficients d'activité, les activités et les molalités des différentes espèces présentes en solution, les sursaturations initiales du silicate de magnésium et de la silice, ainsi que la température, le pH et la conductivité de la suspension avec et sans précipitation de solide.

Pour calculer les équilibres chimiques mis en jeu, le logiciel PHREEQC va résoudre le système d'équations constitué :

- de l'équation d'électroneutralité ;
- du bilan de matière de chaque espèce en solution ;
- de l'équation donnant la force ionique de la solution ;
- de l'équation donnant l'activité de l'eau ;
- du bilan sur l'oxygène ;
- du bilan sur l'hydrogène.

### **5.1.2 Présentation de la stratégie de calcul adoptée**

L'objectif de la résolution des calculs d'équilibres chimiques est, dans cette étude, de déterminer la constante d'équilibre du silicate de magnésium en fonction de la température, afin d'avoir accès, par la suite, au rapport de sursaturation du silicate de magnésium. La constante d'équilibre du silicate de magnésium amorphe est déterminée à partir des

données expérimentales du pH de la suspension mesuré en fin de synthèse dans la cuve agitée. La valeur de la constante d'équilibre du silicate de magnésium est une donnée d'entrée, renseignée lors de l'entrée de l'équation d'équilibre de formation du silicate de magnésium. La valeur de cette constante va être ajustée afin de minimiser l'écart entre les valeurs calculées et mesurées du pH de la suspension après précipitation.

Pour cela, l'hypothèse selon laquelle le pH de la suspension, mesuré en fin de synthèse, après 210 minutes, est stable, a été établie. En effet, la figure 3.9 page 70 du chapitre 3 page 59 présente l'évolution du pH durant quatre essais différents, réalisés dans les mêmes conditions de molalités initiales. Il a été montré précédemment que le pH de la suspension est stable après 80 minutes et que sa valeur ne varie pas entre les quatre essais. Ce résultat montre bien que les équilibres chimiques liquides-solides sont quasiment atteints à la fin de la synthèse, après 210 minutes.

L'ajustement de la constante d'équilibre du silicate de magnésium afin d'obtenir  $pH^{\text{calculé}} \simeq pH^{\text{expérimental}}$  est réalisé sur différents essais, réalisés à différentes molalités initiales et températures de synthèse. Cela permet d'obtenir l'équation de la constante d'équilibre en fonction de la température.

### 5.1.3 Équilibres mis en jeu lors de la réaction de précipitation

Les équilibres mis en jeu lors de la réaction de précipitation, à l'origine de la formation de silicate de magnésium  $Si_4Mg_3O_{11}, nH_2O$  et de silice  $SiO_2$  amorphes, sont présentés dans le tableau 5.1 page 168. Les espèces suivantes sont en solution :  $H_4SiO_4$ ,  $H_3SiO_4^-$ ,  $H_2SiO_4^{2-}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $MgOH^+$ ,  $H^+$  et  $OH^-$ . Pour chaque équilibre chimique, la constante d'équilibre associée  $K$  ou le produit de solubilité  $K_s$  est écrit en fonction des activités  $a_i$  des espèces en solution et sa valeur ou son expression en fonction de la température  $T$ , si elles sont connues, sont précisées. Ces valeurs ou expressions de la constante d'équilibre ou du produit de solubilité sont fournies par la base de données d'un logiciel de spéciation, PHREEQC (CHARLTON et PARKHURST, 2011).

Seules les principales espèces et leur équilibre sont présentés dans le tableau 5.1 page 168. Certaines espèces, présentant une très faible molalité, ne sont pas présentées.

L'activité  $a_i$  d'une espèce  $i$  en solution s'écrit :

$$a_i = \gamma_i [i] \quad (5.1.1)$$

avec  $\gamma_i$ , le coefficient d'activité et  $[i]$  la molalité de l'espèce  $i$  en solution.

L'activité de l'eau  $a_{H_2O}$  dans une solution électrolytique est calculée à partir de sa pression de vapeur dans l'air  $P_{H_2O}$  et de sa pression de vapeur saturante à l'état pur  $P_{H_2O}^*$  :

$$a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^*} \quad (5.1.2)$$

Or, d'après l'équation de Raoult, la pression de vapeur  $P_j$  d'un composé  $j$  en solution est liée à sa fraction molaire  $x_j$  dans la solution de la façon suivante (GARRELS et CHRIST, 1965) :

$$P_j = P_j^*(T)x_j \quad (5.1.3)$$

avec  $P_j^*(T)$ , la pression de vapeur saturante du composé  $j$  pur, à  $T$ .

D'où l'activité de l'eau  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  peut s'écrire :

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^* x_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^*} = 1 - x_i \quad (5.1.4)$$

avec  $x_i$ , la fraction molaire des solutés en solution dans l'eau qui s'écrit :

$$x_i = k \sum_i^N [i] \quad (5.1.5)$$

avec  $i$ , une espèce en solution,  $N$ , le nombre de ces espèces, et  $k$ , une constante.

Afin de déterminer  $k$ , l'activité de l'eau à 25 °C a été mesurée dans différentes solutions électrolytiques (NaCl, KCl et CaCl<sub>2</sub>) (ROBINSON et STOCKES, 1959) puis a été tracée en fonction de la molalité des solutions (GARRELS et CHRIST, 1965). Il a été montré que les trois courbes de l'activité de l'eau convergent vers une droite, dans la zone de solutions diluées (molalités comprises entre 0 et 2 mol.kg<sup>-1</sup>). La pente de cette droite est le paramètre  $k$  et vaut 0,017. L'activité de l'eau est donc calculée à partir de l'équation suivante :

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0,017 \sum_i^N [i] \quad (5.1.6)$$

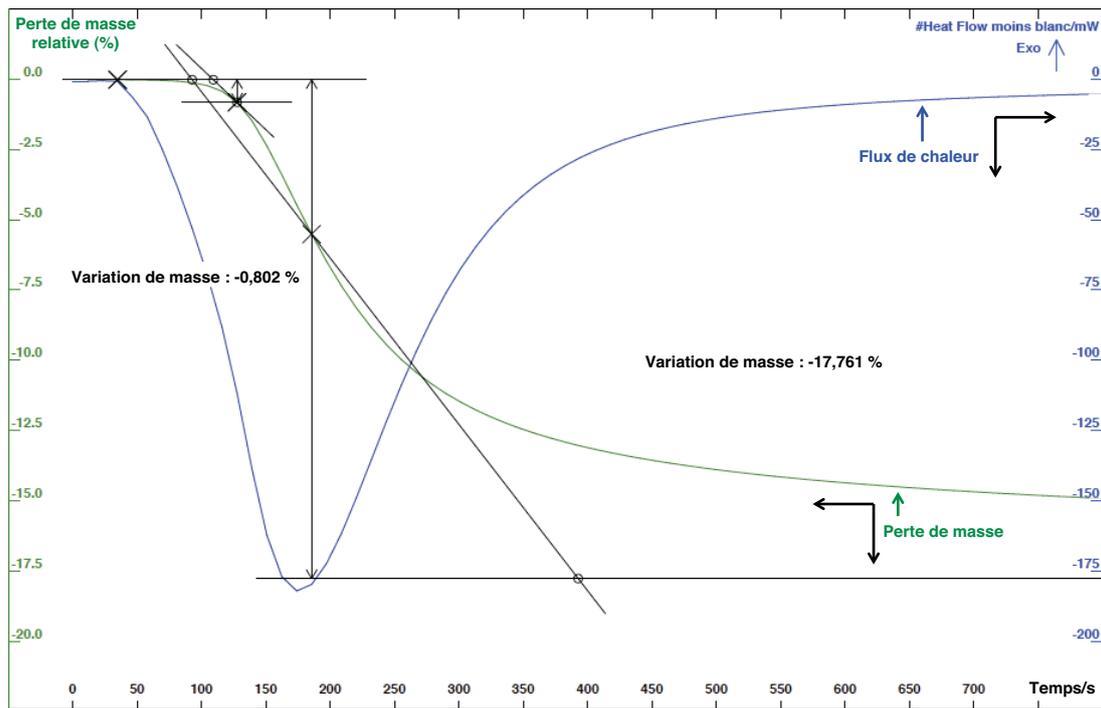
Le silicate de magnésium amorphe Si<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, nH<sub>2</sub>O solide est supposé pur, par conséquent son activité  $a_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11}, n\text{H}_2\text{O}}$  est égale à 1.

#### 5.1.4 Détermination du taux d'hydratation du silicate de magnésium

Afin d'écrire l'équilibre chimique associé, le taux d'hydratation du silicate de magnésium, représenté par les  $n$  moles d'eau dans la formule chimique du solide Si<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, nH<sub>2</sub>O, a été déterminé.

Le solide sec a tout d'abord été analysé par Analyse Thermique Gravimétrique (ATG). Le solide est chauffé de 25 à 200 °C, avec une vitesse de chauffe de 99 °C.min<sup>-1</sup>, puis est maintenu à la température de 200 °C pendant 16 heures. La courbe verte sur la figure 5.1 page suivante représente la perte de masse du solide en fonction du temps. La perte de masse totale (17,761 % dans le cas présenté) correspond à l'hydratation totale du solide. Ce taux d'hydratation totale comprend l'hydratation de surface, due à de l'eau résiduelle qui demeure dans le solide malgré l'étape de séchage, et l'hydratation du solide représentée par les  $n$  moles d'eau. Une première perte de masse (0,802 % dans le cas présenté) est détectée entre 20 et 120 °C : nous avons supposé qu'elle correspond à l'hydratation de surface. Cette hydratation de surface est supposée identique pour tous les essais. Une deuxième perte de masse est détectée ensuite (16,959 % dans le cas présenté) : nous avons supposé qu'elle correspond à l'hydratation du solide.

Par la suite, les solides sont séchés au four à 550 °C pendant 18 heures. La perte de masse, due à l'évaporation d'eau dans le four, est calculée. En soustrayant à cette perte de masse la



**Fig. 5.1** : Résultats d'une analyse thermique gravimétrique sur le solide issu de l'essai 5.

masse d'eau due à l'hydratation de surface (0,802 %), le nombre de moles d'eau contenue dans le solide est estimé. La valeur de  $n$  est comprise entre 4,6 et 5,6, selon le solide analysé. Une valeur moyenne de 5 est fixée pour les calculs d'équilibres chimiques.

Équilibre chimique	Constante d'équilibre $K$	$\log(K)^*$
$(\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11}, 5\text{H}_2\text{O})_{\text{solide}} + 6\text{H}^+ = 3\text{Mg}^{2+} + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$	$K_{s1} = \left( \frac{a_{\text{Mg}^{2+}}^3 a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^4}{a_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}} a_{\text{H}^+}^6} \right)$ éq	Inconnu
$(\text{SiO}_2)_{\text{solide}} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$	$K_{s2} = \left( \frac{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2 a_{\text{SiO}_2}} \right)$ éq	-3,98
$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{MgOH}^+ + \text{H}^+$	$K_3 = \left( \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{MgOH}^+}}{a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$ éq	-11,44
$\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$	$K_4 = \left( \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}}{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}} \right)$ éq	$-302,3724 - 0,050698 * T + \frac{15\,669,69}{T} + 108,18466 * \log(T) - \frac{1\,119\,669,0}{T^2}$
$\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$K_5 = \left( \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}}}{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}} \right)$ éq	$-294,0184 - 0,050698 * T + \frac{15\,669,69}{T} + 108,18466 * \log(T) - \frac{1\,119\,669,0}{T^2}$
$\text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + \text{H}^+$	$K_e = \left( \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$ éq	$-283,971 - 0,05069842 * T + \frac{13\,323,0}{T} + 102,24447 * \log(T) - \frac{1\,119\,669,0}{T^2}$

**Tab. 5.1** : Équilibres chimiques, constantes  $K$  associées et produits de solubilité  $K_s$  (\* base de données phreeqc.dat du logiciel PHREEQC, (CHARLTON et PARKHURST, 2011)).

### 5.1.5 Calcul des coefficients d'activité

Le tableau 5.2 page suivante présente les modèles utilisés pour le calcul du coefficient d'activité  $\gamma_i$ , selon l'espèce  $i$  considérée. Pour les espèces chargées, le choix du modèle dépend de la connaissance des paramètres spécifiques de l'espèce,  $a^0$  et  $b$ . Dans les cas où ces paramètres sont connus, leurs valeurs sont précisées dans le tableau.

Modèle	Espèces en solution	Paramètres spécifiques*
<p>Équation étendue de Debye-Hückel  <math>I &lt; 0,05 \text{ mol.kg}^{-1}</math>  <math>a^0</math> et <math>b</math> connus  <math>\log_{10}(\gamma_i) = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1+Bd^0\sqrt{I}} + bI</math></p> <p>Équation étendue de Davies  <math>I &lt; 0,5 \text{ mol.kg}^{-1}</math>  <math>a^0</math> et <math>b</math> inconnus  <math>\log_{10}(\gamma_i) = -Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I \right)</math></p> <p>Équation de Setchenow  <math>I &lt; 0,002 \text{ mol.kg}^{-1}</math>            Espèces non chargées  <math>\log_{10}(\gamma_i) = 0, I</math></p>	<p>H<sup>+</sup>            OH<sup>-</sup>            Na<sup>+</sup>            Mg<sup>2+</sup>            Cl<sup>-</sup></p> <p>MgOH<sup>+</sup>            H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>            H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup></p> <p>H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub></p>	<p>de l'ion : <math>a^0 = 0,90</math>, <math>b = 0</math>  <math>a^0 = 0,35</math>; <math>b = 0</math>  <math>a^0 = 0,40</math>; <math>b = 0,075</math>  <math>a^0 = 0,55</math>; <math>b = 0,200</math>  <math>a^0 = 0,35</math>; <math>b = 0,015</math></p> <p>-</p> <p>-</p>
	<p><math>I</math>, force ionique de la solution  <math>z_i</math>, charge de l'ion <math>i</math>  <math>a^0</math> et <math>b</math>, paramètres spécifiques de l'espèce ionique considérée  <math>A</math> et <math>B</math>, constantes dépendant de la température et données par  <math>A=9,37*10^{-4}*T+4,86*10^{-1}</math> (déterminé à partir de BARD, PARSONS et JORDAN (1985))  <math>B=2*10^{-3}*T+3,34</math> (déterminé à partir de BARD, PARSONS et JORDAN (1985))</p>	

**Tab. 5.2 :** Coefficients d'activité des différentes espèces en solution (\* base de données phreeqc.dat du logiciel PHREEQC).

Les valeurs de la force ionique calculées pour les différents essais étudiés sont comprises entre 0,7 et 2,7 mol.kg<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont supérieures aux gammes d'application des modèles présentés dans le tableau 5.2 page précédente. Des erreurs de calcul en découlent donc probablement.

### 5.1.6 Équation d'électroneutralité

Les espèces en solution sont donc : OH<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, MgOH<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>2</sub> et Si<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>O<sub>11</sub>.5H<sub>2</sub>O.

L'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] - [\text{H}^+] - [\text{Na}^+] - 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{MgOH}^+] = 0 \quad (5.1.7)$$

avec  $[i]$ , la molalité de l'espèce  $i$  en solution.

### 5.1.7 Écriture de la force ionique

À partir des espèces ioniques en solution, la force ionique  $I$  est donnée par la relation suivante :

$$\begin{aligned} I &= 0,5 \sum_i (z_i)^2 [i] \\ &= 0,5 ([\text{OH}^-] + [\text{H}^+] + [\text{Cl}^-] + 4[\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgOH}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + 4[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]) \end{aligned} \quad (5.1.8)$$

### 5.1.8 Écriture des bilans massiques et expressions des molalités

Le bilan molaire sur le silicium permet d'exprimer la molalité d'H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> :

$$\begin{aligned} n_{\text{Si},0} &= [\text{Si}]_{\text{solution}} * m_{\text{eau}} + n_{\text{Si},\text{solide}} \\ &= ([\text{H}_4\text{SiO}_4] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]) * m_{\text{eau}} + 4n_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11}.5\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{SiO}_2} \\ &= m_{\text{eau}} * [\text{H}_4\text{SiO}_4] \left( 1 + K_4 \frac{1}{[\text{H}^+]} \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}} + K_5 \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\gamma_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}} \right) + 4n_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11}} + n_{\text{SiO}_2} \end{aligned} \quad (5.1.9)$$

avec  $m_{\text{eau}}$ , la masse d'eau.

D'où :

$$[\text{H}_4\text{SiO}_4] = \frac{n_{\text{Si},0} - 4n_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11}.5\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{eau}} \left( 1 + K_4 \frac{1}{[\text{H}^+]} \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}} + K_5 \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\gamma_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}} \right)} \quad (5.1.10)$$

Les équilibres chimiques 4 et 5 permettent d'écrire les molalités des espèces  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  en fonction de l'espèce  $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$  :

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] &= K_4 \frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4]}{[\text{H}^+]} \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}} \\ &= K_4 \frac{n_{\text{Si},0} - 4n_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11},5\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{eau}}[\text{H}^+]} \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\left(1 + K_4 \frac{1}{[\text{H}^+]} \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}} + K_5 \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\gamma_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}}\right) \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}} \end{aligned} \quad (5.1.11)$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] &= K_5 \frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4]}{[\text{H}^+]^2} \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\gamma_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}} \\ &= K_5 \frac{n_{\text{Si},0} - 4n_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11},5\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{eau}}[\text{H}^+]^2} \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\left(1 + K_4 \frac{1}{[\text{H}^+]} \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}} + K_5 \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\gamma_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}}\right) \gamma_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}} \end{aligned} \quad (5.1.12)$$

De la même façon, le bilan molaire sur le magnésium permet d'exprimer les molalités des espèces  $\text{MgOH}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$  :

$$\begin{aligned} n_{\text{Mg},0} &= n_{\text{Mg},\text{solution}} + n_{\text{Mg},\text{solide}} \\ &= m_{\text{eau}} ([\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgOH}^+]) + 3n_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11},5\text{H}_2\text{O}} \\ &= m_{\text{eau}} [\text{Mg}^{2+}] \left(1 + K_3 \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} \frac{\gamma_{\text{Mg}^{2+}}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{MgOH}^+}}\right) + 3n_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11},5\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad (5.1.13)$$

D'où :

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{n_{\text{Mg},0} - 3n_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11},5\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{eau}} \left(1 + K_3 \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} \frac{\gamma_{\text{Mg}^{2+}}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{MgOH}^+}}\right)} \quad (5.1.14)$$

et :

$$[\text{MgOH}^+] = \frac{n_{\text{Mg},0} - 3n_{\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11},5\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{eau}} \left(1 + K_3 \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} \frac{\gamma_{\text{Mg}^{2+}}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{MgOH}^+}}\right)} \frac{K_3}{[\text{H}^+]} \frac{\gamma_{\text{Mg}^{2+}}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{MgOH}^+}} a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.1.15)$$

Le bilan molaire sur le sodium permet d'exprimer la molalité de l'espèce  $\text{Na}^+$  :

$$n_{\text{Na},0} = [\text{Na}^+] m_{\text{eau}} \quad (5.1.16)$$

Enfin le produit ionique de l'eau (équilibre  $e$ ) permet d'exprimer la molalité de l'espèce  $\text{OH}^-$  :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}} \quad (5.1.17)$$

### 5.1.9 Écriture du bilan sur l'hydrogène

Le bilan sur l'hydrogène s'écrit :

$$n_{H,0} - 10n_{Si_4Mg_3O_{11},5H_2O} - m_{eau} ([OH^-] + [H^+] + [MgOH^+] + 4[H_4SiO_4] + 3[H_3SiO_4^-] + 2[H_2SiO_4^{2-}]) = 0 \quad (5.1.18)$$

### 5.1.10 Écriture du bilan sur l'oxygène

Le bilan sur l'oxygène s'écrit :

$$n_{O,0} - 16n_{Si_4Mg_3O_{11},5H_2O} - 2n_{SiO_2} - m_{eau} ([OH^-] + [MgOH^+] + 4([H_4SiO_4] + [H_3SiO_4^-] + [H_2SiO_4^{2-}])) = 0 \quad (5.1.19)$$

### 5.1.11 Écriture du pH de la suspension

Le pH de la suspension est calculé à partir de l'activité de l'espèce  $H^+$  et est donné par la relation suivante (base de données du logiciel PHREEQC) :

$$pH = -\log(a_{H^+}) \quad (5.1.20)$$

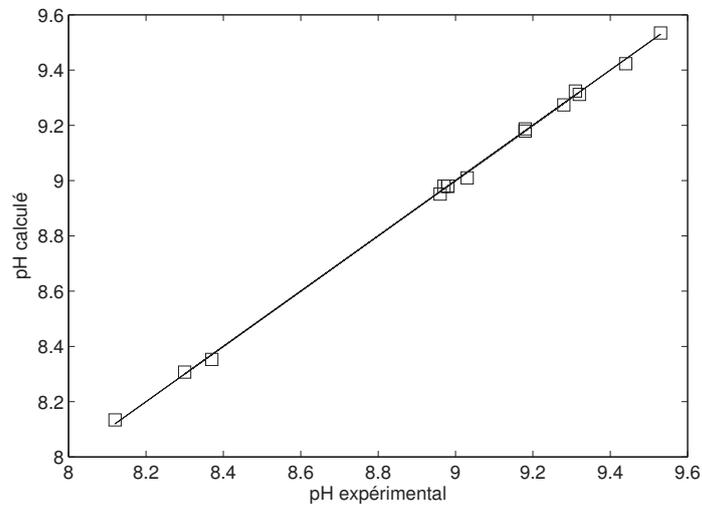
### 5.1.12 Résultats des calculs de spéciation obtenus avec le logiciel PHREEQC

#### 5.1.12.1 Calcul du pH de la suspension

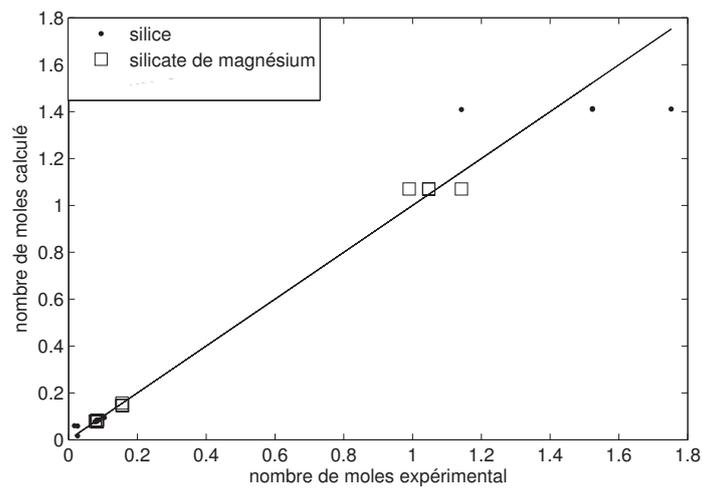
L'ajustement de la constante d'équilibre de formation du silicate de magnésium permet d'obtenir le pH de la suspension calculé égal à la valeur mesurée. La figure 5.2 page suivante présente les valeurs mesurées en fonction des valeurs calculées du pH pour tous les essais. L'écart relatif entre les valeurs expérimentales et calculées est inférieur à 0,22 %.

#### 5.1.12.2 Calcul du nombre de moles de solides synthétisés

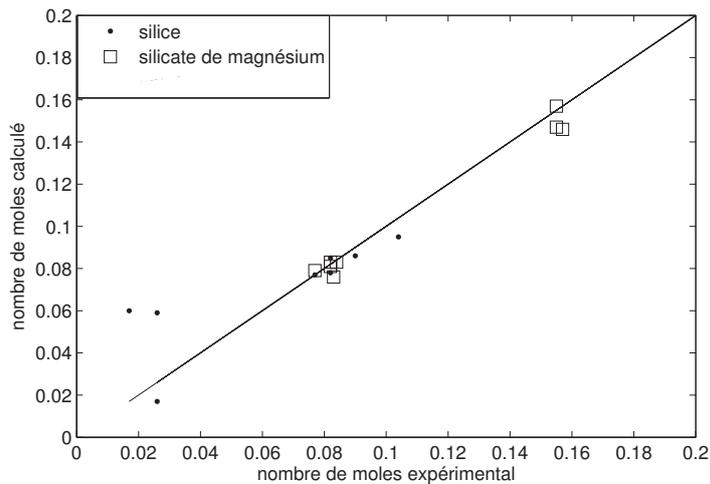
Le logiciel PHREEQC calcule le nombre de moles de silicate de magnésium et de silice synthétisés. La figure 5.3 page suivante représente ces résultats en fonction des valeurs expérimentales, obtenues à partir des analyses de spectrométrie de fluorescence X réalisées sur l'ensemble des solides. La figure 5.4 page 175 est une vue de détail de la figure 5.3 page suivante entre 0 et 0,2 mol. L'écart absolu entre les valeurs expérimentales et calculées est compris entre 0,06 et 8,00 % pour le silicate de magnésium. L'écart est plus important pour la silice : il est compris entre 0,03 et 34,1 %. Les écarts les plus élevés, évalués entre le nombre de moles de silice expérimental et calculé (26,7 et 34,1 %), correspondent à deux essais réalisés dans le réacteur de 25 litres (essais 24 et 25, Tableau 3.6 page 107, chapitre 3).



**Fig. 5.2 :** Valeurs du pH calculé en fonction du pH expérimental (essais 2, 3, 6, 7, 8, 9, 14, 15, 16, 18, 22, 23, 24, 25).



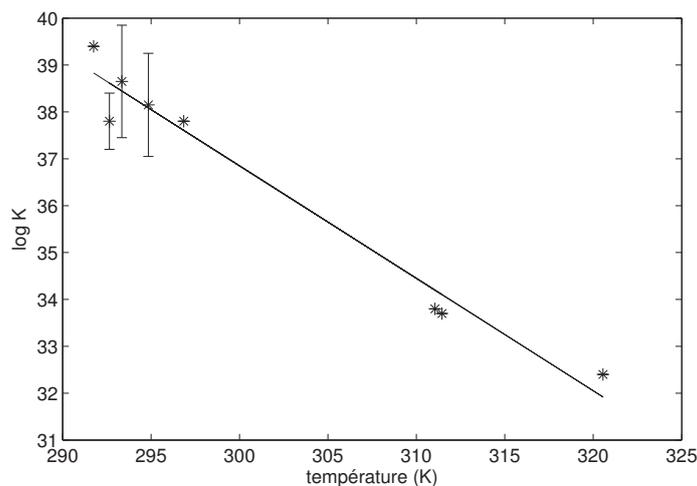
**Fig. 5.3 :** Valeurs calculées du nombre de moles de solides formées en fonction des valeurs expérimentales obtenues à partir des analyses de spectrométrie de fluorescence X (essais 2, 3, 6, 7, 8, 9, 14, 15, 16, 18, 22, 23, 24, 25).



**Fig. 5.4 :** Valeurs calculées du nombre de moles de solides formées en fonction des valeurs expérimentales obtenues à partir des analyses par fluorescence X : vue de détail de la figure 5.3 page ci-contre.

### 5.1.12.3 Détermination de la constante d'équilibre du silicate de magnésium en fonction de la température

La figure 5.5 représente l'évolution de la constante d'équilibre de formation du silicate de magnésium en fonction de la température. Certains essais ayant été effectués à la même température, les barres d'erreur en ordonnée sont représentées. En effectuant une régression linéaire sur les points obtenus (coefficient de régression linéaire égal à 0,9682), on obtient l'équation suivante qui lie le logarithme de la constante d'équilibre du silicate de magnésium amorphe à la température :



**Fig. 5.5 :** Évolution de la constante d'équilibre du silicate de magnésium en fonction de la température.

---


$$\log K_1 = -0,2399 * T + 108,82 \quad (5.1.21)$$

La connaissance de cette constante d'équilibre va permettre de calculer les sursaturations en fonction des conditions opératoires de précipitation.

#### 5.1.12.4 Calcul des rapports de sursaturation des deux solides durant la précipitation

La connaissance de la constante d'équilibre du silicate de magnésium permet de déterminer le rapport de sursaturation  $S$  pour les différents essais menés. Ce dernier peut être calculé en sortie du prémélangeur et dans la cuve.

Pour les essais réalisés avec addition des réactifs par prémélangeur puis écoulement de la suspension dans la cuve, le processus de précipitation du silicate de magnésium et de la silice est inconnu. En effet, la précipitation des deux solides a-t-elle lieu dans le prémélangeur ou la précipitation de la silice intervient-elle plutôt dans la cuve ? Le pH de la suspension diminue en passant du prémélangeur à la cuve. Cette diminution du pH pourrait s'expliquer par la formation du silicate de magnésium et entraînerait la précipitation de la silice.

Afin d'essayer d'expliquer le processus de précipitation des deux solides, l'étude des équilibres qui interviennent au cours de l'opération portera tout d'abord sur les essais avec peu de silice puis sur les essais conduisant à la précipitation d'une quantité importante de silice.

#### Essais de précipitation du solide contenant peu de silice (moins de 5 % en masse)

Les calculs de spéciation sont effectués sur la suspension en différents points :

- en sortie du prémélangeur, à un instant  $t$  supérieur au temps de passage  $\tau$  du prémélangeur,
- dans la cuve, au même instant  $t$  qu'en sortie du prémélangeur (à cet instant  $t$ , l'addition des réactifs est terminée),

Les calculs de spéciation en sortie du prémélangeur et dans la cuve à un instant  $t$  sont réalisés deux fois, en examinant les hypothèses suivantes :

- Hypothèse 1 : seul le silicate de magnésium précipite. Cette espèce est supposée encore sursaturée en sortie du prémélangeur et dans la cuve. La silice peut être sursaturée ou sous-saturée. Le rapport de sursaturation du silicate de magnésium est ajusté afin d'obtenir  $pH^{\text{calculé}} \simeq pH^{\text{expérimental}}$ . Le nombre de moles de silicate de magnésium formées est calculé. Le nombre de moles de silice formées est nul. Le rapport de sursaturation de la silice est en revanche calculé.
- Hypothèse 2 : le silicate de magnésium et la silice co-précipitent. La silice est supposée à l'équilibre donc son rapport de sursaturation est nul. Le rapport de sursaturation du silicate de magnésium est ajusté afin d'obtenir  $pH^{\text{calculé}} \simeq pH^{\text{expérimental}}$ . Les nombres de moles de silicate de magnésium et de silice formées sont calculés.

Les essais 5, 7, 9, 18 et 26 (Table 3.1 page 61, chapitre 3), réalisés en cuve agitée de 1 litre, servent de base de données pour les calculs de spéciation. Le pH expérimental et

la température de la suspension sont connus en sortie du prémélangeur et dans la cuve au cours du temps. En sortie du prémélangeur, le pH est constant. En revanche, dans la cuve, il varie au cours du temps. Il est stable en fin de synthèse. La constante d'équilibre du silicate de magnésium est calculée en fonction de la température à partir de l'équation déterminée précédemment.

Le tableau 5.3 page suivante présente les résultats des calculs de spéciation réalisés pour neuf essais. Pour chaque essai, le pH expérimental de la suspension  $pH^{exp}$  est donné. Pour chaque hypothèse, le pH calculé,  $pH^{calc}$ , les rapports de sursaturation,  $S$ , et les nombres de moles formées pour les deux solides,  $n$ , qui ont été calculés par le logiciel PHREEQC sont présentés. Les résultats correspondant à l'hypothèse retenue dans chaque cas sont écrits en caractères gras. L'exposant <sup>a</sup> signifie que le temps de prélèvement de la suspension correspond à la fin de l'addition des réactifs. L'exposant <sup>b</sup> signifie que le temps de prélèvement de la suspension correspond à la fin de la synthèse. Le silicate de magnésium est représenté par l'indice 1 tandis que la silice est représentée par l'indice 2. Dans le cas du calcul effectué dans la cuve au temps t=210 minutes (soit en fin de synthèse), les valeurs du pH et des nombres de moles qui sont présentés dans le tableau ont été déterminées lors des calculs d'équilibre effectués dans les parties 5.1.12.1 page 173 et 5.1.12.2 page 173. Ces données sont écrites en italique dans le tableau.

Essai	Système	Temps (minutes)	pH <sup>exp</sup>	Hypothèse 1				Hypothèse 2					
				pH <sup>calc</sup>	log(S <sub>1</sub> )	n <sub>1</sub> (mol)	log(S <sub>2</sub> )	n <sub>2</sub> (mol)	pH <sup>calc</sup>	log(S <sub>1</sub> )	n <sub>1</sub> (mol)	log(S <sub>2</sub> )	n <sub>2</sub> (mol)
5	PM	9	10,06	<b>10,06</b>	<b>3,05</b>	<b>1,595*10<sup>-1</sup></b>	<b>-0,07</b>	<b>0</b>	10,12	3	1,592*10 <sup>-1</sup>	0	-9,680*10 <sup>-4</sup>
	cuve	9 <sup>a</sup>	9,19	9,57	0	1,601*10 <sup>-1</sup>	0,03	0	9,59	0	1,601*10 <sup>-1</sup>	0	2,017*10 <sup>-4</sup>
	cuve	210 <sup>b</sup>	10,23						<b>9,75</b>	<b>0</b>	<b>1,601*10<sup>-1</sup></b>	<b>0</b>	<b>3,000*10<sup>-4</sup></b>
9	PM	7	11,63	<b>11,63</b>	<b>14,62</b>	<b>1,249*10<sup>-1</sup></b>	<b>-0,22</b>	<b>0</b>	11,62	16	1,070*10 <sup>-1</sup>	0	-1,590*10 <sup>-2</sup>
	cuve	7 <sup>a</sup>	9,63	9,67	3	1,570*10 <sup>-1</sup>	0,54	0	9,66	0,5	1,580*10 <sup>-1</sup>	0	8,260*10 <sup>-3</sup>
	cuve	210 <sup>b</sup>	9,53						<b>9,64</b>	<b>0</b>	<b>1,580*10<sup>-1</sup></b>	<b>0</b>	<b>8,410*10<sup>-3</sup></b>
7	PM	7	11,26	11,26	15,48	1,393*10 <sup>-1</sup>	0,26	0	11,28	14	1,460*10 <sup>-1</sup>	0	1,020*10 <sup>-2</sup>
	cuve	7 <sup>a</sup>	10,57	10,69	13	1,470*10 <sup>-1</sup>	0,49	0	10,50	9	1,550*10 <sup>-1</sup>	0	1,460*10 <sup>-2</sup>
	cuve	210 <sup>b</sup>	9,28						<b>9,28</b>	<b>0</b>	<b>1,570*10<sup>-1</sup></b>	<b>0</b>	<b>1,700*10<sup>-2</sup></b>
26	PM	5	9,57	<b>9,57</b>	<b>11,31</b>	<b>2,250*10<sup>-1</sup></b>	<b>1,56</b>	<b>0</b>	9,64	5	2,305*10 <sup>-1</sup>	0	4,570*10 <sup>-2</sup>
	cuve	5 <sup>a</sup>	9,30	9,27	9	2,275*10 <sup>-1</sup>	1,53	0	9,34	3	2,306*10 <sup>-1</sup>	0	4,540*10 <sup>-2</sup>
	cuve	210 <sup>b</sup>	8,85						<b>8,84</b>	<b>0</b>	<b>2,307*10<sup>-1</sup></b>	<b>0</b>	<b>4,550*10<sup>-1</sup></b>
18	PM	10	11,26	<b>11,26</b>	<b>16,67</b>	<b>1,498*10<sup>-1</sup></b>	<b>0,38</b>	<b>0</b>	11,20	14	1,550*10 <sup>-1</sup>	0	6,890*10 <sup>-3</sup>
	cuve	10 <sup>a</sup>	9,57	<b>9,56</b>	<b>8</b>	<b>1,580*10<sup>-1</sup></b>	<b>1,01</b>	<b>0</b>	9,64	4	1,590*10 <sup>-1</sup>	0	7,980*10 <sup>-3</sup>
	cuve	210 <sup>b</sup>	9,44						<b>9,43</b>	<b>0</b>	<b>1,590*10<sup>-1</sup></b>	<b>0</b>	<b>8,190*10<sup>-3</sup></b>
33	PM	7	11,55	11,55	11,83	2,072*10 <sup>-1</sup>	-0,40	0					
34	PM	7	11,81	11,81	14,59	7,472*10 <sup>-2</sup>	-0,38	0					
35	PM	5	10,60	10,60	7,33	1,936*10 <sup>-1</sup>	0,07	0					
37	PM	2	11,59	11,59	13,68	2,155*10 <sup>-1</sup>	-0,27	0					

**Tab. 5.3 :** Calcul du pH, des rapports de sursaturation et des nombres de moles formées de silicate de magnésium et de silice en sortie du prémélangeur et dans la cuve (résultats obtenus à partir des calculs de spéciation effectués avec le logiciel PHREEQC ; l'hypothèse retenue dans chaque cas est écrite en **caractères gras** ; les résultats écrits en *italique* ont été déterminés lors des calculs d'équilibre effectués dans les parties 5.1.12.1 page 173 et 5.1.12.2 page 173 ; <sup>a</sup> le temps de prélèvement de la suspension correspond à la fin de l'addition des réactifs ; <sup>b</sup> le temps de prélèvement de la suspension correspond à la fin de la synthèse ; 1=silicate de magnésium ; 2=silice ; un nombre de moles négatif signifie qu'il faut fournir de la matière pour former du solide.).

Les résultats présentés dans le tableau 5.3 page ci-contre vont être détaillés pour les essais 5, 9, 7, 26 et 18.

Concernant l'essai 5, on observe, qu'en sortie du prémélangeur, selon l'hypothèse 1, le rapport de sursaturation de la silice est négatif, ce qui signifie que la silice est sous-saturée. Selon, l'hypothèse 2, le nombre de moles de silice formées est négatif, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus avec l'hypothèse 1. Par conséquent, on peut établir que la silice est sous-saturée en sortie du prémélangeur. Seul le silicate de magnésium précipite dans le prémélangeur. L'hypothèse 1 est retenue dans ce cas. Dans la cuve, au même instant  $t$ , la silice est sursaturée selon l'hypothèse 1. Avec l'hypothèse 2, une très faible quantité de silice a précipité ( $2,017 \cdot 10^{-4}$  mol). La silice peut avoir commencé à précipiter dans la cuve. Le silicate de magnésium est déjà à l'équilibre dès la fin de l'addition des réactifs. En fin de synthèse, de la silice a précipité, mais en très faible quantité ( $3,00 \cdot 10^{-4}$  mol).

Lors de l'essai 9, en sortie du prémélangeur, on observe également que la silice est sous-saturée selon l'hypothèse 1 et que son nombre de moles formées, selon l'hypothèse 2, est négatif. Par conséquent, seul le silicate de magnésium précipite dans le prémélangeur et est encore sursaturé en sortie. L'hypothèse 1 est ici retenue, comme pour l'essai 5. Dans la cuve, après 7 minutes (fin de l'addition des réactifs), la silice est sursaturée selon l'hypothèse 1. Si l'on établit l'hypothèse 2,  $8,260 \cdot 10^{-4}$  mol de silice sont formées. Comme lors de l'essai 5, la silice peut commencer à précipiter dans la cuve. Le silicate de magnésium est encore légèrement sursaturé ( $\log S=3$  selon l'hypothèse 1 et 0,5 selon l'hypothèse 2). En fin de synthèse,  $8,410 \cdot 10^{-4}$  mol de silice ont précipité.

En sortie du prémélangeur, lors de l'essai 7, la silice est sursaturée selon l'hypothèse 1 ( $\log S=0,26$ ) et son nombre de moles formées est positif selon l'hypothèse 2. La silice peut, dans ce cas, avoir commencé à précipiter.

En ce qui concerne l'essai 26, en sortie du prémélangeur, la silice est sursaturée, selon l'hypothèse 1 et son nombre de moles formées est positif, selon l'hypothèse 2. La silice peut, dans ce cas aussi, avoir commencé à précipiter. Cependant, si l'on observe le nombre de moles de silice formées, il est plus élevé en sortie du prémélangeur, selon l'hypothèse 2, que dans la cuve au même instant, ainsi que dans la cuve en fin de synthèse. Cette incohérence permet d'éliminer l'hypothèse 2 en sortie du prémélangeur. L'hypothèse 1 est donc retenue, dans ce cas, en sortie du prémélangeur. Dans la cuve, au même instant, la silice est sursaturée. Elle peut donc avoir commencé à précipiter. Le silicate de magnésium est encore très sursaturé ( $\log S=9$ , dans le cas de l'hypothèse 1, et 3, dans le cas de l'hypothèse 2) malgré une diminution de son rapport de sursaturation depuis la sortie du prémélangeur ( $\log S=11,31$ ).

Lors de l'essai 18, en sortie du prémélangeur, la silice est sursaturée. La silice peut, dans ce cas aussi, avoir commencé à précipiter. Dans la cuve, au même instant, la silice est également sursaturée. Ici, l'écart absolu entre les pH expérimental et calculé va permettre d'éliminer une hypothèse. En effet, l'écart est de 0,01 avec l'hypothèse 1 et de 0,07 avec l'hypothèse 2. L'hypothèse 1, selon laquelle uniquement le silicate de magnésium a précipité, est donc la plus probable. Si, dans la cuve, à la fin de l'addition des réactifs, seul le silicate de magnésium a précipité, il est de même en sortie du prémélangeur. Par conséquent, l'hypothèse 1 est également retenue en sortie du prémélangeur.

---

Pour conclure sur ces essais, il semblerait que seul le silicate de magnésium précipite dans le prémélangeur. À l'exception des essais 5 et 9, qui présentent les molalités initiales des réactifs les plus faibles, la silice est tout de même sursaturée en sortie du prémélangeur. On peut supposer que sa cinétique de formation est lente ce qui expliquerait qu'elle précipite plus tard, dans la cuve. La période de précipitation de la silice au cours du procédé dans la cuve est difficile à établir. Elle pourrait précipiter dès que la suspension entre dans la cuve ou plus tard, avant la fin de la synthèse. Un seul essai, le 18, laisserait penser que la silice n'a toujours pas commencé à précipiter dans la cuve, à la fin de l'addition des réactifs. La sortie du prémélangeur et la fin de la synthèse dans la cuve (210 minutes) constituent les deux cas extrêmes en termes de calcul d'équilibre et de détermination des rapports de sursaturation. Entre ces deux instants, il est difficile de déterminer le processus de précipitation de la silice. Les résultats des calculs de spéciation effectués dans la cuve entre ces deux instants sont insuffisants pour faire un choix entre les hypothèses 1 et 2.

L'hypothèse 1 a été retenue pour réaliser les calculs de spéciation sur les essais 33, 34, 35 et 37 (Table 3.1 page 61, chapitre 3 page 59), pour lesquels les données de pH de la suspension ne sont disponibles qu'en sortie du prémélangeur. Pour trois de ces essais (33, 34 et 37), la silice est sous-saturée en sortie du prémélangeur, ce qui tend à prouver que l'hypothèse 1 est valable.

### **Essais de précipitation du solide contenant une proportion élevée de silice (environ 20 % en masse)**

Les calculs de spéciation sont effectués sur la suspension en différents points :

- en sortie du prémélangeur, à un instant  $t$  supérieur au temps de passage  $\tau$  du prémélangeur,
- dans la cuve, l'addition des réactifs étant terminée,

Les calculs de spéciation, en sortie du prémélangeur et dans la cuve à la fin de l'addition des réactifs, sont réalisés deux fois, en examinant les deux hypothèses présentées précédemment.

En fin de synthèse (210 minutes) dans la cuve, les équilibres chimiques liquides-solides ont précédemment été supposés atteints ( 5.1.12 page 173). Cependant, pour certains essais, on note un écart absolu supérieur à 0,20 entre les valeurs expérimentale et calculée du pH. Dans ce cas, un autre calcul a été réalisé en considérant l'équilibre du silicate de magnésium et un état de sursaturation pour la silice. Le rapport de sursaturation du silicate de magnésium est donc fixé à 1 et celui de la silice est ajusté afin d'obtenir  $pH^{\text{calculé}} \simeq pH^{\text{expérimental}}$ .

Les essais 22, 23, 24, 25 et 32 (Table 3.6 page 107, chapitre 3), réalisés en réacteur de 25 litres, servent de base de données pour les calculs de spéciation. Comme précédemment, le pH expérimental et la température de la suspension sont connus en sortie du prémélangeur et dans la cuve au cours du temps. En sortie du prémélangeur, le pH est constant. En revanche, dans la cuve, il varie au cours du temps. Il est stable en fin de synthèse. La constante d'équilibre du silicate de magnésium est calculée en fonction de la température à partir de l'équation déterminée précédemment.

Les résultats des calculs de spéciation réalisés sur ces essais sont présentés dans le tableau 5.4 page suivante et vont à présent être commentés.

Essai	Système	Temps (minutes)	pH <sup>exp</sup>	Hypothèse 1				Hypothèse 2					
				pH <sup>calc</sup>	log(S <sub>1</sub> )	n <sub>1</sub> (mol)	log(S <sub>2</sub> )	n <sub>2</sub> (mol)	pH <sup>calc</sup>	log(S <sub>1</sub> )	n <sub>1</sub> (mol)	log(S <sub>2</sub> )	n <sub>2</sub> (mol)
32	PM	5	9,15	9,15	8,50	$9,985 \cdot 10^{-1}$	1,74	0	9,10	1	1,069	0	$1,404 \cdot 10^0$
22	PM	5	9,00	<b>9,00</b>	<b>7,76</b>	<b><math>1,020 \cdot 10^0</math></b>	<b>1,83</b>	<b>0</b>	8,96	0	$1,070 \cdot 10^0$	0	$1,408 \cdot 10^0$
	cuve	68 <sup>a</sup>	9,10	9,13	7	$1,014 \cdot 10^0$	1,79	0	9,20	0	$1,069 \cdot 10^0$	0	$1,407 \cdot 10^0$
	cuve	68 <sup>a</sup>	9,10						9,13	0	$1,069 \cdot 10^0$	0,1	$1,401 \cdot 10^0$
	cuve	210 <sup>b</sup>	8,97						9,20	0	$1,069 \cdot 10^0$	0	$1,407 \cdot 10^0$
23	cuve	210 <sup>b</sup>	<b>8,97</b>						<b>8,99</b>	<b>0</b>	<b><math>1,069 \cdot 10^0</math></b>	<b>0,3</b>	<b><math>1,384 \cdot 10^0</math></b>
	PM	10	9,03	<b>9,03</b>	<b>8,82</b>	<b><math>1,010 \cdot 10^0</math></b>	<b>1,80</b>	<b>0</b>	8,97	1	$1,069 \cdot 10^0$	0	$1,408 \cdot 10^0$
	cuve	68 <sup>a</sup>	9,05	<b>8,97</b>	<b>6</b>	<b><math>1,015 \cdot 10^0</math></b>	<b>1,79</b>	<b>0</b>	9,20	0	$1,070 \cdot 10^0$	0	$1,408 \cdot 10^0$
	cuve	68 <sup>a</sup>	9,05						9,06	0	$1,069 \cdot 10^0$	0,2	$1,393 \cdot 10^0$
24	cuve	210 <sup>b</sup>	8,94						9,19	0	$1,070 \cdot 10^0$	0	$1,406 \cdot 10^0$
	cuve	210 <sup>b</sup>	<b>8,94</b>						<b>8,93</b>	<b>0</b>	<b><math>1,069 \cdot 10^0</math></b>	<b>0,3</b>	<b><math>1,372 \cdot 10^0</math></b>
	PM	3	8,70	<b>8,70</b>	<b>6,49</b>	<b><math>1,042 \cdot 10^0</math></b>	<b>1,83</b>	<b>0</b>	8,86	0	$1,070 \cdot 10^0$	0	$1,409 \cdot 10^0$
	cuve	43 <sup>a</sup>	8,89	8,97	6	$1,031 \cdot 10^0$	1,8	0	9,19	0	$1,070 \cdot 10^0$	0	$1,410 \cdot 10^0$
25	cuve	43 <sup>a</sup>	8,89						<b>8,93</b>	<b>0</b>	<b><math>1,069 \cdot 10^0</math></b>	<b>0,4</b>	<b><math>1,373 \cdot 10^0</math></b>
	cuve	210 <sup>b</sup>	8,98						9,19	0	$1,070 \cdot 10^0$	0	$1,407 \cdot 10^0$
	cuve	210 <sup>b</sup>	<b>8,98</b>						<b>8,93</b>	<b>0</b>	<b><math>1,069 \cdot 10^0</math></b>	<b>0,4</b>	<b><math>1,373 \cdot 10^0</math></b>
	PM	3	9,34	<b>9,34</b>	<b>8,78</b>	<b><math>9,826 \cdot 10^{-1}</math></b>	<b>1,85</b>	<b>0</b>	9,31	3	$1,070 \cdot 10^0$	0	$1,410 \cdot 10^0$
25	cuve	150 <sup>a</sup>	9,24	9,29	8	$9,920 \cdot 10^{-1}$	1,78	0	9,28	0,5	$1,070 \cdot 10^0$	0	$1,410 \cdot 10^0$
	cuve	210 <sup>b</sup>	9,18						9,19	0	$1,070 \cdot 10^0$	0	$1,406 \cdot 10^0$

**Tab. 5.4 :** Calcul du pH, des rapports de sursaturation et des nombres de moles formées de silicate de magnésium et de silice en sortie du prémélangeur et dans la cuve (résultats obtenus à partir des calculs de spéciation effectués avec le logiciel PHREEQC ; l'hypothèse retenue dans chaque cas est écrite en **caractères gras** ; les résultats écrits en *italique* ont été déterminés lors des calculs d'équilibre effectués dans les parties 5.1.12.1 page 173 et 5.1.12.2 page 173 ; <sup>a</sup> le temps de prélèvement de la suspension correspond à la fin de l'addition des réactifs ; <sup>b</sup> le temps de prélèvement de la suspension correspond à la fin de la synthèse ; 1=silicate de magnésium ; 2=silice).

---

Lors de l'essai 32, en sortie du prémélangeur, la silice est sursaturée ( $\log S=1,74$ ), selon l'hypothèse 1. Le nombre de moles de silice formées est de 1,404 mol, si l'hypothèse 2 est vérifiée. La silice pourrait précipiter dans le prémélangeur. Le pH de la suspension dans la cuve n'est pas connu, par conséquent les calculs de spéciation n'ont pas pu être effectués dans la cuve. Pour cet essai, les résultats ne sont pas suffisamment nombreux pour déterminer le processus de précipitation des deux solides.

Concernant l'essai 22, on peut tout d'abord s'intéresser à la fin de la synthèse dans la cuve. On peut remarquer que le calcul d'équilibre avec les deux solides conduit à une valeur du pH calculé assez éloignée de celle du pH expérimental (écart absolu de 0,23). Un autre calcul a donc été réalisé en considérant l'équilibre du silicate de magnésium et l'état de sursaturation pour la silice. On obtient un rapport de sursaturation de 0,3 pour la silice. Celle-ci est donc légèrement sursaturée en fin de synthèse. Le nombre de moles de silice formées à la fin de la synthèse est de 1,384. En sortie du prémélangeur et dans la cuve en fin d'addition des réactifs, le nombre de moles de silice calculé avec l'hypothèse 2 est supérieur à cette valeur, ce qui n'est pas cohérent. Par conséquent, il faut retenir l'hypothèse 1 en sortie du prémélangeur.

S'il l'on s'intéresse à l'essai 23 de la même façon, on observe que la silice est également légèrement sursaturée dans la cuve en fin de synthèse ( $\log S=0,3$ ). Pour assurer la cohérence du nombre de moles de silice formées au cours du procédé (1,372 mol en fin de synthèse), il faut retenir l'hypothèse 1 en sortie du prémélangeur et dans la cuve, en fin d'addition des réactifs.

De la même façon, lors de l'essai 24, la silice est sursaturée dans la cuve en fin de synthèse ( $\log S=0,4$ ). À la fin de l'addition des réactifs, dans la cuve, les hypothèses 1 et 2 avec sursaturation de la silice pourraient être valables. En sortie du prémélangeur, seule l'hypothèse 1 est valable. En effet, l'hypothèse 2 conduit à un nombre de moles de silice supérieur à celui calculé dans la cuve, en fin de synthèse. Le nombre de moles de silicate de magnésium calculé en sortie du prémélangeur avec l'hypothèse 1 vaut 1,042 mol. Par conséquent, pour respecter la cohérence dans le nombre de moles de silicate de magnésium formées au cours du procédé, seule l'hypothèse 2 avec sursaturation de la silice est valable dans la cuve en fin d'addition des réactifs.

Enfin, à la fin de la synthèse de l'essai 25, l'état d'équilibre est atteint pour les deux solides. En sortie du prémélangeur, l'hypothèse 2 n'est pas valable, sinon le nombre de moles de silice calculé (1,410 mol) est supérieur à celui calculé à la fin de la synthèse (1,406 mol).

Pour résumer les résultats obtenus à partir des essais conduisant à la formation d'un solide contenant environ 20 % de silice, en sortie du prémélangeur, seul le silicate de magnésium précipiterait. La silice est cependant sursaturée. Elle précipiterait dans la cuve. Il est difficile d'établir si la silice précipite pendant ou après la fin de l'addition des réactifs, les résultats des calculs de spéciation étant insuffisants. À la fin de l'addition des réactifs, le silicate de magnésium est encore sursaturé. Sa précipitation se termine entre la fin de l'addition des réactifs et la fin de la synthèse. Au bout de 210 minutes, autrement dit à la fin de la synthèse, le silicate de magnésium est à l'équilibre. En revanche, la silice est encore légèrement sursaturée ( $\log S=0,3-0,4$ ), sauf dans le cas de l'essai 25, qui est l'essai réalisé avec les débits d'injection des solutions de réactifs les plus faibles.

Les deux séries de calculs de spéciation, menées sur deux types d'essais (conduisant à environ 5 et 20 % de silice) ont permis de préciser le processus de précipitation du silicate de magnésium et de la silice. Dans le prémélangeur, seul le silicate de magnésium amorphe précipiterait. Celui-ci serait encore sursaturé en sortie du prémélangeur. Sa précipitation se terminerait dans la cuve (ou le réacteur, selon l'échelle du procédé). En fin de synthèse, l'équilibre liquide-solide serait atteint pour le silicate de magnésium. Concernant la silice, elle est sursaturée en sortie du prémélangeur, lors de certains essais. Sa cinétique de formation serait assez lente, d'où une précipitation dans la cuve. La période de précipitation de la silice, pendant ou après l'addition des réactifs, est difficile à déterminer. À la fin de la synthèse, la silice a atteint l'état d'équilibre lors des essais 5, 7, 9, 18 et 26, autrement dit lors des essais qui conduisent à la précipitation de moins de 5 % en masse de ce solide (essais sans excès d'acide chlorhydrique). En revanche, lors des essais 22, 23 et 24, qui conduisent à la précipitation d'environ 20 % en masse de silice (essais avec excès d'acide chlorhydrique), la silice serait légèrement sursaturée en fin de synthèse. Les équilibres chimiques liquides-solides ne seraient donc pas tout à fait atteints lors de ces essais. Si l'on observe les figures 5.3 page 174 et 5.5 page 175, les points qui correspondent à ces essais sont parmi les plus éloignés des droites.

### Conclusion

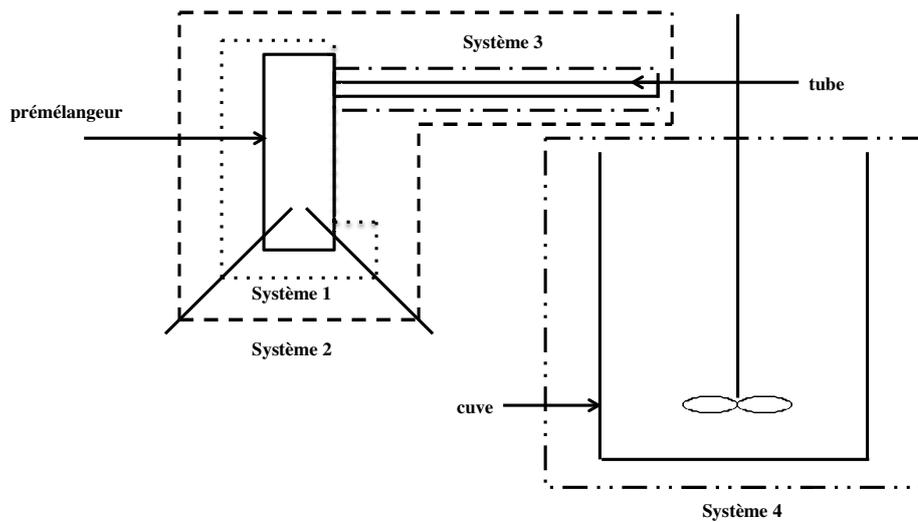
Les calculs de spéciation ont donc permis de déterminer la constante d'équilibre du silicate de magnésium, puis de calculer les rapports de sursaturation du silicate de magnésium et de la silice. Grâce à ces calculs, le processus de précipitation de ces deux solides a pu être précisé. La résolution du bilan de population va à présent permettre de calculer les vitesses de nucléation, de croissance et d'agglomération, dans différents systèmes (prémélangeur et cuve), au cours de plusieurs essais. L'effet de différents paramètres opératoires (molalités initiales des réactifs, puissance ultrasonore et débits d'injection des réactifs) sur les trois cinétiques ainsi que sur le rapport de sursaturation du silicate de magnésium pourra être établi. Ces résultats permettront d'expliquer ceux observés au cours de l'étude expérimentale du procédé et décrits dans le chapitre 3 page 59, c'est-à-dire l'effet des paramètres sur la distribution granulométrique du silicate de magnésium synthétisé.

## 5.2 Détermination des vitesses de nucléation, de croissance et d'agglomération

### 5.2.1 Définition des systèmes

Avant d'écrire les bilans de population qui serviront à calculer les vitesses de nucléation, de croissance et d'agglomération, il est nécessaire de bien définir les différents systèmes qui constituent le dispositif expérimental.

La figure 5.6 page suivante est un schéma du dispositif de précipitation avec prémélangeur. La cuve représente aussi bien la cuve agitée de 1 litre que celle de 25 litres de l'installation pilote.



**Fig. 5.6 :** Définition des différents systèmes intervenant dans le procédé.

Comme le montre la figure 5.6, le système global peut être divisé en quatre sous-systèmes :

- Le système 1 comprend uniquement le prémélangeur. Ce système est ouvert.
- Le système 2 est constitué du prémélangeur et du tube. Ce système est également ouvert.
- Le système 3 comprend uniquement le tube qui relie la sortie du prémélangeur à la cuve et qui permet donc l'écoulement de la suspension entre le prémélangeur et la cuve. Ce système est également ouvert.
- Le système 4 comprend uniquement la cuve. Lorsque l'addition des réactifs et donc l'écoulement de la suspension dans la cuve sont terminés, ce système est fermé.

Par la suite, seuls les systèmes 1, 2 et 3 seront étudiés.

## 5.2.2 Bilan de population dans le système 1

Le système 1 fonctionne en régime continu pendant l'addition des réactifs. Ce système est supposé parfaitement agité pour le solide et le liquide.

### 5.2.2.1 Bilan écrit en fonction de la variable $L$ de propriété taille

Dans une cuve bien mélangée fonctionnant en régime continu et permanent, le bilan de population sans agglomération ni brisure peut s'écrire en fonction de la variable de propriété taille  $L$  :

$$r_N \delta(L - L_c) - \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + \frac{(Q_e n_e - Q_s n)}{V} = 0 \quad (5.2.1)$$

avec  $r_N$ , la vitesse de nucléation,  $L$  et  $L_c$ , la taille et la taille critique du nucleus,  $G$ , la vitesse linéaire de croissance cristalline,  $n_e$  et  $n$ , les densités de population des particules en nombre respectivement à l'entrée et dans le système,  $Q_e$  et  $Q_s$ , les débits volumiques

de suspension respectivement à l'entrée et à la sortie du système et  $V$ , le volume du prémélangeur.  $ndL$  représente le nombre de cristaux par unité de volume de suspension.

Le prémélangeur a été supposé de type MSMPR (Mixed Suspension - Mixed Product Removal). Pour ce type de réacteur et dans cette étude, les hypothèses suivantes sont établies :

- Le volume  $V$  est constant ;
- Les débits volumiques  $Q_e$  et  $Q_s$  sont égaux et constants ;
- La suspension est parfaitement homogène dans le prémélangeur ;
- Les distributions granulométriques dans le réacteur et dans le soutirage sont identiques donc les densités de population  $n_s$  et  $n$  sont également identiques ;
- Le courant d'alimentation ne contient pas de cristaux donc  $n_e=0$  ;
- Il y a nucléation et croissance à l'intérieur du prémélangeur.

À partir de ces hypothèses, l'équation 5.2.1 page précédente devient :

$$r_N \delta(L - L_c) - \frac{\partial(Gn)}{\partial L} - \frac{Q_s n}{V} = 0 \quad (5.2.2)$$

Si l'on fait l'hypothèse que  $G$  est indépendant de la taille des particules, l'équation 5.2.2 devient :

$$r_N \delta(L - L_c) - G \frac{\partial n}{\partial L} - \frac{Q_s n}{V} = 0 \quad (5.2.3)$$

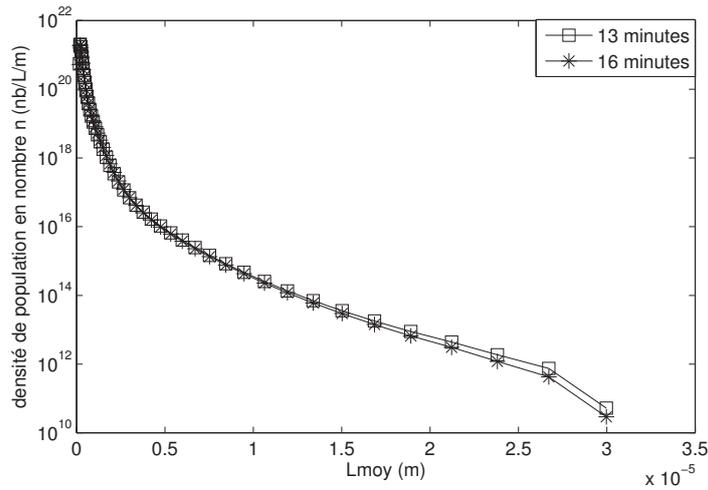
L'équation 5.2.3 a pour solution (TAVARE, 1995) :

$$\ln(n) = \ln(n_0) + \frac{-L - L_0}{G\tau} \quad (5.2.4)$$

avec  $\tau = \frac{V}{Q_s}$ , le temps de passage du mélange réactionnel dans le prémélangeur et  $n_0 = \frac{r_N}{G}$ , la densité de population pour  $L = L_0$ .

La figure 5.7 page suivante représente le logarithme de la densité de population des particules en nombre à la sortie du prémélangeur. Dans le cas d'un réacteur MSMPR, l'évolution du logarithme de la densité de population est linéaire en fonction de la taille  $L$  (Eq. 5.2.4). On observe sur la figure 5.7, qu'en sortie du prémélangeur, le logarithme de la densité de population ne varie pas linéairement en fonction de la taille  $L$ . Cette absence de linéarité peut être due, principalement, à un phénomène d'agglomération, qui interviendrait au cours du procédé de précipitation dans le prémélangeur, ainsi qu'à la vitesse de croissance cristalline qui dépendrait de la taille des particules. On supposera dans cette étude que la non-linéarité du logarithme de la densité de population en fonction de la taille  $L$  est uniquement due à un phénomène d'agglomération (Fig. 3.29 page 88, chapitre 3). En effet, étant donnée la très faible taille des particules synthétisées, on peut supposer que celle-ci favorise l'agglomération. Celle-ci est également observée à partir des photos obtenues par MEB.

Par conséquent, le phénomène d'agglomération doit être ajouté dans l'écriture du bilan de population.



**Fig. 5.7 :** Densité de population des particules en nombre à la sortie du prémélangeur (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 0,50 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 5.2.2.2 Bilan écrit en fonction de la variable $V_p$ de propriété volume

Afin d'introduire le phénomène d'agglomération dans le bilan de population, il faut remplacer la variable de propriété taille  $L$  par la variable de propriété volume  $V_p$  d'une particule. En effet, l'agglomération conserve le volume ou la masse et non la taille.

Le bilan de population pour un système ouvert bien mélangé en présence de nucléation, de croissance et d'agglomération s'écrit, en régime permanent et sans cristaux en entrée ( $n_{v,e} = 0$ ) :

$$R_{AG,v}^{net} + r_N \delta(V_p - V_{pc}) - \frac{\partial(G_v n_v)}{\partial V_p} - \frac{Q_s n_v}{V} = 0 \quad (5.2.5)$$

avec  $r_N$ , la vitesse de nucléation,  $V_p$  et  $V_{pc}$ , le volume de la particule et le volume critique du nucleus,  $G_v$ , la vitesse de croissance cristalline en volume et  $n_v$ , la densité de population des particules en volume.  $n_v dV_p$  représente le nombre de cristaux par unité de volume de suspension.

### Termes d'agglomération

Considérons une classe de tailles  $[V_p ; V_p + dV_p]$  et le nombre d'agglomérats entrant et sortant de cette classe. La vitesse d'agglomération nette est donnée par l'expression :

$$R_{AG,v}^{net} = R_{AG,v}^e - R_{AG,v}^s \quad (5.2.6)$$

La vitesse spécifique d'agglomération  $R_{AG,v}^e$  entre deux particules de volumes respectifs  $V_{p1}$  et  $V_{p2}$  conduisant à un agglomérat de volume  $V_p = V_{p1} + V_{p2}$  (sans génération de porosité) est donnée par la relation suivante :

$$R_{AG,v}^e = \beta(V_{p1}, V_{p2}) n_v(V_{p1}, t) n_v(V_{p2}, t) dV_{p1} dV_{p2} \quad (5.2.7)$$

avec  $\beta$ , le noyau d'agglomération.

La vitesse spécifique d'agglomération  $R_{AG,v}^s$  entre une particule de volume  $V'_p$  et une particule de la classe  $V_p$  est donnée par la relation suivante :

$$R_{AG,v}^s = \beta(V'_p, V_p) n_v(V'_p, t) n_v(V_p, t) dV'_p dV_p \quad (5.2.8)$$

Si l'on somme toutes les collisions possibles impliquant la classe  $V_p$ , on obtient l'expression du terme d'agglomération net relatif à la taille  $V_p$  ( $R_{AG,v}^{net} = R_{AG,v}^e - R_{AG,v}^s$ ) :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^{V_p} \beta(V_{p1}, V_{p2}) n_v(V_{p1}, t) n_v(V_{p2}, t) dV_{p1} dV_{p2} \\ - n_v(V_p, t) dV_p \int_0^{+\infty} \beta(V'_p, V_p) n_v(V'_p, t) dV'_p \end{aligned} \quad (5.2.9)$$

Or,  $V_{p2} = V_p - V_{p1}$ , donc, si on suppose des agglomérats non poreux, le terme d'agglomération relatif à la taille  $V_p$  peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{dV_p}{2} \int_0^{V_p} \beta(V_{p1}, V_{p2}) n_v(V_{p1}, t) n_v(V_p - V_{p1}, t) dV_{p1} \\ - n_v(V_p, t) dV_p \int_0^{+\infty} \beta(V'_p, V_p) n_v(V'_p, t) dV'_p \end{aligned} \quad (5.2.10)$$

Ainsi, le bilan de population écrit en fonction de la variable  $V_p$  de propriété volume (Eq. 5.2.5 page précédente), devient, avec le terme d'agglomération :

$$\begin{aligned} r_{Nv} \delta(V_p - V_{pc}) - \frac{\partial(G_v n_v)}{\partial V_p} - \frac{Q_s n_v}{V} \\ + \frac{1}{2} \int_0^{V_p} \beta(V_{p1}, V_{p2}) n_v(V_{p1}, t) n_v(V_p - V_{p1}, t) dV_{p1} \\ - n_v(V_p, t) \int_0^{+\infty} \beta(V'_p, V_p) n_v(V'_p, t) dV'_p = 0 \end{aligned} \quad (5.2.11)$$

### 5.2.2.3 Résolution du bilan de population par la méthode des moments

#### Les moments

Le moment en taille d'ordre  $j$  de la distribution  $n(L, t)$ , noté  $m_{L,j}$ , se définit de la façon suivante :

$$m_{L,j} = \int_0^{+\infty} L^j n dL \quad (5.2.12)$$

Le moment en taille  $m_{L,j}$  peut simplement s'écrire  $m_j$ .

De la même façon, le moment en volume d'ordre  $j$ , noté  $m_{v,j}$ , est donné par la relation suivante :

$$m_{v,j} = \int_0^{+\infty} V_p^j n_v dV_p \quad (5.2.13)$$

Étant donné que le volume  $V_p$  et la taille  $L$  sont liés par la relation suivante :

$$V_p = \phi_v L^3 \quad (5.2.14)$$

avec  $\phi_v$ , le facteur de forme en volume, une relation liant le moment en taille et le moment en volume s'écrit :

$$m_{v,j} = \int_0^{+\infty} V_p^j n_v dV_p = \int_0^{+\infty} (\phi_v L^3)^j n dL \quad (5.2.15)$$

Avec un facteur de forme  $\phi_v$  en volume constant en fonction de  $L$ , l'équation 5.2.15 devient :

$$m_{v,j} = \phi_v^j \int_0^{+\infty} L^{(3j)} n dL \quad (5.2.16)$$

ou encore :

$$m_{v,j} = \phi_v^j m_{3j} \quad (5.2.17)$$

### Bilan de population écrit sous forme de moments en volume

L'équation du bilan de population écrite en terme de densité de population (Eq. 5.2.11 page précédente) peut être transformée en équation utilisant les moments. Pour ce faire, l'équation 5.2.11 page précédente, écrite en fonction de la variable de propriété volume, est multipliée par  $V_p^j dV_p$  et intégrée entre 0 et l'infini :

$$M_{v,k,agg} + \int_0^{+\infty} r_{Nv} \delta(V_p - V_{pc}) V_p^j dV_p - \int_0^{+\infty} \frac{\partial(G_v n_v)}{\partial V_p} V_p^j dV_p - \int_0^{+\infty} \frac{Q_s n_v}{V} V_p^j dV_p = 0 \quad (5.2.18)$$

#### Terme de nucléation

Selon les propriétés de la fonction de Dirac, on obtient :

$$\int_0^{+\infty} r_{Nv} \delta(V_p - V_{pc}) V_p^j dV_p = V_{pc}^j r_{Nv} \quad (5.2.19)$$

Si l'on pose  $V_{pc} \rightarrow 0$ , on obtient :

$$\int_0^{+\infty} r_{Nv} \delta(V_p - V_{pc}) V_p^j dV_p = (0)^j r_{Nv} \quad (5.2.20)$$

d'où, si  $j=0$  :

$$\int_0^{+\infty} r_{Nv} \delta(V_p - V_{pc}) dV_p = r_{Nv} \quad (5.2.21)$$

et, si  $j>0$  :

$$\int_0^{+\infty} r_{Nv} \delta(V_p - V_{pc}) V_p^j dV_p = 0 \quad (5.2.22)$$

Terme de croissance

On suppose que  $G_v$  est indépendant de la taille, d'où :

$$\begin{aligned}
 \int_0^{+\infty} \frac{\partial(G_v n_v)}{\partial V_p} V_p^j dV_p &= G_v \int_0^{+\infty} V_p^j \frac{\partial(n_v)}{\partial V_p} dV_p \\
 &= G_v (n_v V_p^j)_0^{+\infty} - G_v \int_0^{+\infty} n_v j V_p^{j-1} dV_p \\
 &= G_v (n_v V_p^j)_0^{+\infty} - G_v j \int_0^{+\infty} n_v V_p^{j-1} dV_p \quad (5.2.23)
 \end{aligned}$$

Comme  $(n_v V_p^j)_{V_p \rightarrow +\infty} = 0$  et  $(n_v V_p^j)_{V_p \rightarrow 0} = 0$

$$\begin{aligned}
 \int_0^{+\infty} \frac{\partial(G_v n_v)}{\partial V_p} V_p^j dV_p &= -G_v j \int_0^{+\infty} n_v V_p^{j-1} dV_p \\
 &= -G_v j m_{v,j-1} \quad (5.2.24)
 \end{aligned}$$

Terme de sortie du cristallisateur

$$\int_0^{+\infty} \frac{Q_s n_v}{V} V_p^j dV_p = \frac{Q_s}{V} m_{v,j} \quad (5.2.25)$$

Terme d'agglomération écrit sous forme de moments en volume : cas d'un noyau d'agglomération constant

On suppose que la constante de vitesse d'agglomération  $\beta$  est indépendante du volume des particules. Le moment d'ordre k du terme d'agglomération  $M_{v,k,agg}$  en fonction de la variable volume  $V_p$  s'écrit :

$$\begin{aligned}
 M_{v,k,agg} &= \int_0^{+\infty} V_p^k dV_p \left[ \frac{1}{2} \int_0^{V_p} \beta n_v(V_{p1}, t) n_v(V_{p2}, t) dV_{p1} \right. \\
 &\quad \left. - n_v(V_p, t) \int_0^{+\infty} \beta n_v(V'_p, t) dV'_p \right] \quad (5.2.26)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 M_{v,k,agg} &= \beta \int_0^{+\infty} \left[ \frac{1}{2} \int_0^{V_p} n_v(V_{p1}, t) n_v(V_{p2}, t) dV_{p1} \right. \\
 &\quad \left. - n_v(V_p, t) \int_0^{+\infty} n_v(V'_p, t) dV'_p \right] V_p^k dV_p \quad (5.2.27)
 \end{aligned}$$

Comme  $V_p = V_{p1} + V_{p2}$ , on obtient :

$$\begin{aligned}
 M_{v,k,agg} &= \frac{\beta}{2} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} (V_{p1} + V_{p2})^k n_v(V_{p1}, t) n_v(V_{p2}, t) dV_{p1} dV_p \\
 &\quad - \beta \int_0^{+\infty} V_p^k n_v(V_p, t) dV_p \int_0^{+\infty} n_v(V'_p, t) dV'_p \quad (5.2.28)
 \end{aligned}$$

D'après HULBURT et KATZ (1964), le moment d'ordre k du terme d'agglomération  $M_{v,k,agg}$  s'écrit :

$$M_{v,k,agg} = \beta \left[ \frac{1}{2} \left( \sum_{j=0}^k \binom{k}{j} m_{v,j} m_{v,k-j} \right) - m_{v,0} m_{v,k} \right] \quad (5.2.29)$$

avec  $\binom{k}{j} = \frac{k!}{j!(k-j)!}$  et  $k=0, 1, 2, \dots$

Les moments en volume d'ordre 0, 1 et 2 sont calculés à partir de l'équation précédente, ce qui donne (HULBURT et KATZ, 1964) :

$$M_{v,0,agg} = -\beta \frac{m_{v,0}^2}{2} \quad (5.2.30)$$

$$M_{v,1,agg} = 0 \quad (\text{conservation du volume}) \quad (5.2.31)$$

$$M_{v,2,agg} = \beta m_{v,1}^2 \quad (5.2.32)$$

Par conséquent, le bilan de population avec agglomération s'écrit sous forme de moments en volume de la façon suivante (TAVARE, 1995) :

$$(0)^j r_{Nv} + G_v j m_{v,j-1} - \frac{Q_s}{V} m_{v,j} + M_{v,j,agg} = 0 \quad (5.2.33)$$

Le moment en volume d'ordre 0 donne :

$$r_{Nv} - \frac{Q_s}{V} m_{v,0} - \beta \frac{m_{v,0}^2}{2} = 0 \quad (5.2.34)$$

Le moment en volume d'ordre 1 donne :

$$G_v m_{v,0} - \frac{Q_s}{V} m_{v,1} = 0 \quad (5.2.35)$$

Le moment en volume d'ordre 2 donne :

$$2G_v m_{v,1} - \frac{Q_s}{V} m_{v,2} + \beta m_{v,1}^2 = 0 \quad (5.2.36)$$

L'équation 5.2.35 permet de calculer  $G_v$  :

$$G_v = \frac{m_{v,1}}{\tau m_{v,0}} \quad (5.2.37)$$

L'équation 5.2.36 permet de calculer  $\beta$  :

$$\beta = \frac{-2}{\tau m_{v,0}} + \frac{m_{v,2}}{\tau m_{v,1}^2} \quad (5.2.38)$$

Enfin l'équation 5.2.34 permet de calculer  $r_{Nv}$  :

$$r_{Nv} = \frac{m_{v,2} m_{v,0}^2}{2 \tau m_{v,1}^2} \quad (5.2.39)$$

#### 5.2.2.4 Applications du modèle écrit pour le système 1 aux essais de précipitation du silicate de magnésium et résultats obtenus

Le modèle développé pour le système 1 permet de calculer les vitesses de nucléation et de croissance et le noyau d'agglomération supposé indépendant du volume dans le prémélangeur lors de l'essai 5 (Table 3.1 page 61).

Avant de déterminer ces cinétiques, il faut calculer les moments en volume d'ordre 0, 1 et 2. Ces trois moments sont calculés par la méthode des rectangles inférieurs. Ainsi, la distribution granulométrique des particules est divisée en classes de tailles de particules. Chaque classe  $i$  contient les particules dont la taille est comprise dans l'intervalle  $[L_i ; L_i + dL_i[$  et dont le volume est compris dans l'intervalle  $[V_i ; V_i + dV_i[$ . L'ensemble des classes couvre la gamme de tailles comprise entre  $0,02 \mu\text{m}$  et  $2 \text{ mm}$ . À chaque classe de tailles  $i$  correspond une fraction volumique de particules  $\%_{vol,i}$ , donnée par l'analyse granulométrique. La densité de population des particules en volume  $n_{v,i}$  est calculée pour chaque classe de tailles  $i$ .

#### Calcul de la densité de population des particules en volume

Soit une classe  $i$  qui contient les particules dont la taille est comprise dans l'intervalle  $[L_i ; L_{i+1}[$  et dont le volume est compris dans l'intervalle  $[V_i ; V_{i+1}[$ . Le volume  $V_i$  d'une particule s'écrit, en fonction du facteur de forme volumique des particules  $\phi_v$  (égal à  $\frac{\pi}{6}$  pour des particules sphériques) et de la taille des particules  $L_i$  :

$$V_i = \phi_v L_i^3 \quad (5.2.40)$$

La classe  $i$  peut être définie par un volume moyen  $\bar{V}_i$ , calculé de la façon suivante :

$$\bar{V}_i = \frac{V_{i+1} + V_i}{2} \quad (5.2.41)$$

La classe  $i$  est également définie par sa largeur  $\Delta V_i$ , calculée comme suit :

$$\Delta V_i = V_{i+1} - V_i \quad (5.2.42)$$

La densité de population des particules de la classe  $i$ ,  $n_{v,i}$ , est ainsi calculée en volume à partir de l'équation suivante :

$$n_{v,i} = \frac{\%_{vol,i} M_T}{\rho \bar{V}_i \Delta V_i} \quad (5.2.43)$$

avec  $M_T$ , la concentration massique des particules dans la suspension, calculée à partir de la relation suivante :

$$M_T = \frac{1}{\frac{m_{susp}}{\rho_{H_2O} n_{solide} M_{solide}} + \left( \frac{1}{\rho_{solide}} - \frac{1}{\rho_{H_2O}} \right)} \quad (5.2.44)$$

avec  $n_{solide}$ , le nombre de moles de solide formées calculé par PHREEQC,  $M_{solide}$ , la masse molaire du solide formé,  $m_{susp}$ , la masse de la suspension,  $\rho_{H_2O}$  et  $\rho_{solide}$ , les masses volumiques respectivement de l'eau et du solide.

La masse volumique de la suspension  $\rho_{susp}$  est calculée de la façon suivante :

$$\rho_{susp} = \frac{\rho_{solide}\rho_{H_2O}}{w_{solide}\rho_{H_2O} + (1 - w_{solide})\rho_{solide}} \quad (5.2.45)$$

avec  $w_{solide} = \frac{n_{solide}M_{solide}}{m_{susp}}$ .

### Calcul des moments en volume

Le moment en volume d'ordre j est calculé de la façon suivante :

$$m_{v,j} = \int_0^{\infty} n_v V^j dV \quad (5.2.46)$$

Soit pour le moment d'ordre 0 :

$$m_{v,0} = \sum_i n_{v,i} \Delta V_i \quad (5.2.47)$$

Pour le moment d'ordre 1 :

$$m_{v,1} = \sum_i n_{v,i} \Delta V_i V_i \quad (5.2.48)$$

Et pour le moment d'ordre 2 :

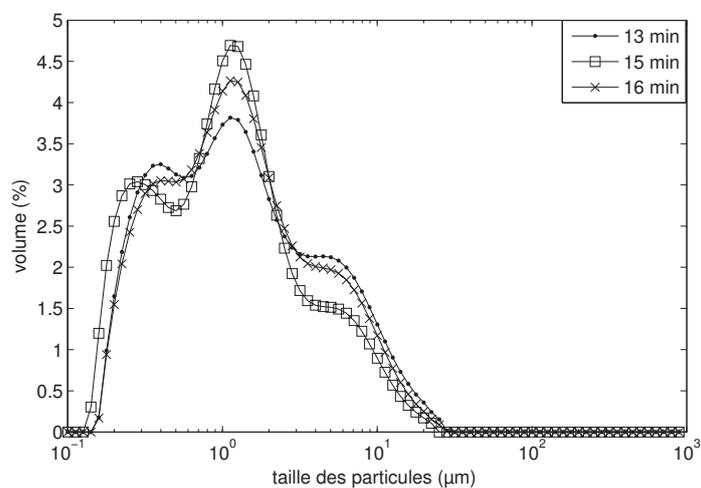
$$m_{v,2} = \sum_i n_{v,i} \Delta V_i V_i^2 \quad (5.2.49)$$

### Résultats obtenus pour l'essai 5

La figure 5.8 page suivante montre l'évolution au cours du temps de la distribution granulométrique de la suspension en sortie du prémélangeur. On peut observer que la distribution granulométrique évolue légèrement au cours du temps.

Le temps de passage  $\tau$  vaut 13,3 s. On peut supposer que le régime permanent est atteint.

Le tableau 5.5 page 194 présente les valeurs des trois moments en volume calculés à partir des trois distributions granulométriques représentées sur la figure 5.8 page suivante. Les vitesses moyennes de nucléation  $r_{Nv}$  et de croissance  $G_v$  et le noyau d'agglomération  $\beta$  sont calculées à partir des moyennes des moments calculés.



**Fig. 5.8 :** Évolution de la distribution granulométrique en sortie du prémélangeur au cours du temps (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 0,50 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Temps (minutes)	Moment en volume d'ordre 0 (nb.m <sup>3</sup> .L <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> )	Moment en volume d'ordre 1 (nb.m <sup>6</sup> .L <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> )	Moment en volume d'ordre 2 (nb.m <sup>9</sup> .L <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> )	Vitesse de croissance cristalline en volume moyenne G <sub>v</sub> (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Noyau d'agglomération moyen β (L.nb <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Vitesse de nucléation en volume moyenne r <sub>Nv</sub> (nb.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
13	3,8*10 <sup>14</sup>	1,9*10 <sup>-5</sup>	3,0*10 <sup>-21</sup>			
15	6,0*10 <sup>14</sup>	1,9*10 <sup>-5</sup>	1,6*10 <sup>-21</sup>	3,3*10 <sup>-21</sup>	4,8*10 <sup>-13</sup>	4,8*10 <sup>16</sup>
16	3,6*10 <sup>14</sup>	1,9*10 <sup>-5</sup>	2,3*10 <sup>-21</sup>			
τ=13,3 s		M <sub>T</sub> =0,0408 kg.L <sup>-1</sup>		ρ <sub>susp</sub> =2 119 kg.m <sup>-3</sup>		ρ <sub>susp</sub> =1 022 kg.m <sup>-3</sup>
			m <sub>susp</sub> =1,800 kg			

**Tab. 5.5 :** Moments en volume et vitesses de nucléation, de croissance et d'agglomération dans le système 1 (prémélangeur).

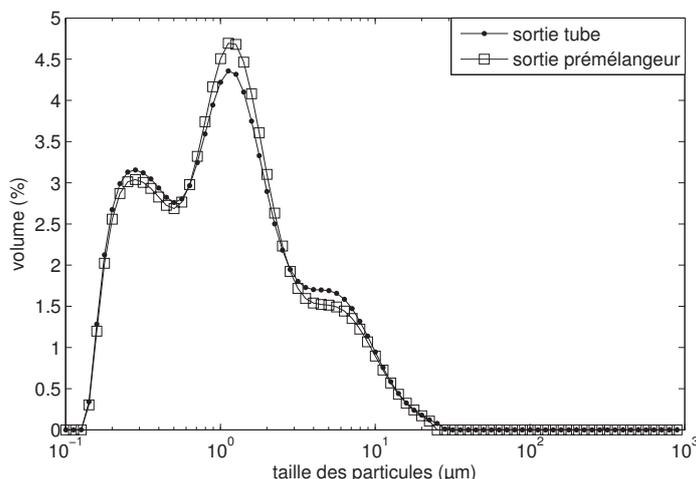
Le tableau 5.5 page ci-contre montre que le moment en volume d'ordre 1 est constant au cours du temps. En revanche, les moments en volume d'ordre 0 et 2 varient légèrement au cours du temps, ce qui est à rapprocher de la variation de la distribution granulométrique observée au cours du temps (Fig. 5.8 page 193).

### 5.2.3 Bilan de population dans le système 2

Le système 2, composé du prémélangeur et du tube, fonctionne en continu. Avant de déterminer les cinétiques de nucléation, de croissance et d'agglomération dans ce système, comparons les distributions granulométriques en sortie des systèmes 1 et 2.

#### 5.2.3.1 Comparaison des distributions granulométriques de la suspension en sortie des systèmes 1 et 2

La figure 5.9 représente les distributions granulométriques de la suspension prélevée en sortie du prémélangeur (système 1) et en sortie du tube (système 2). On peut observer que ces deux distributions sont identiques. De plus, le pH de la suspension ne varie quasiment pas entre la sortie du prémélangeur (pH=10,06) et la sortie du tube (pH=10,10). Aucun phénomène ne semble se produire dans le tube. Les phénomènes de nucléation, de croissance et d'agglomération ont lieu dans le prémélangeur. Par conséquent, on peut établir que les distributions granulométriques de la suspension en sortie de prémélangeur et en sortie du tube sont identiques. Dans le calcul des cinétiques des étapes de nucléation, de croissance et d'agglomération, à partir des distributions granulométriques calculées en sortie du tube, il est possible de ne considérer que le volume du prémélangeur (42 mL).



**Fig. 5.9 :** Distributions granulométriques en sortie du prémélangeur (système 1) et du tube (système 2) (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons,  $[MgCl_2, 6H_2O]=0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[HCl]=0,50 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Les hypothèses établies pour le système 1, ainsi que le bilan de population avec agglomération écrit en fonction de la variable  $V_p$  de propriété volume selon l'équation 5.2.11

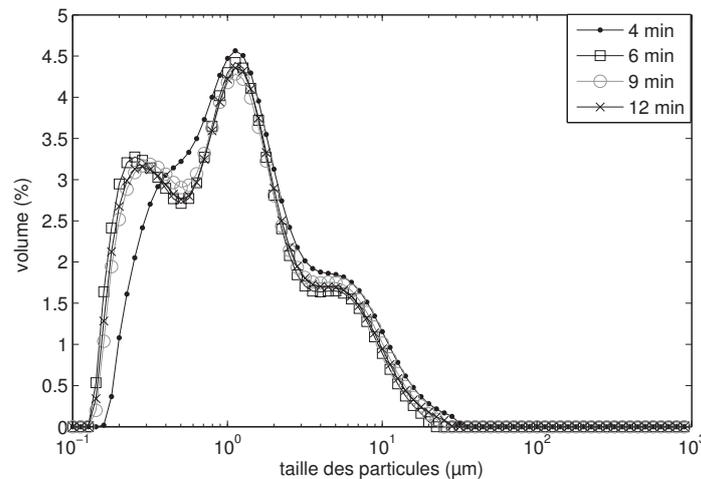
page 187 et sa résolution par la méthode des moments en volume sont valables dans le système 2, en ne considérant que le volume du prémélangeur. Les vitesses de nucléation et de croissance et le noyau d'agglomération peuvent être calculées à partir des équations 5.2.37 page 190, 5.2.38 page 190, 5.2.39 page 190, des distributions granulométriques mesurées en sortie du tube et du temps de passage de la suspension dans le prémélangeur uniquement.

### 5.2.3.2 Applications du modèle écrit pour le système 2 aux essais de précipitation du silicate de magnésium et résultats obtenus

#### Essai 5 : comparaison des résultats obtenus entre les systèmes 1 et 2

Le modèle développé pour le système 2 permet de calculer les vitesses de nucléation et de croissance et le noyau d'agglomération dans le prémélangeur lors de l'essai 5 (Table 3.1 page 61).

La figure 5.10 montre l'évolution au cours du temps de la distribution granulométrique de la suspension en sortie du tube. On peut observer qu'au-delà de 4 minutes, la distribution granulométrique est quasiment stable au cours du temps. Par conséquent, le système est considéré en régime permanent dans le système 2. Il est à noter que ce temps de 4 minutes correspond à 18 fois le temps de passage  $\tau$ .



**Fig. 5.10** : Distributions granulométriques de la suspension en sortie du tube au cours du temps (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 0,50 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Le tableau 5.6 page 198 présente les valeurs des moments en volume, calculés à partir des distributions granulométriques représentées sur la figure 5.10 et mesurées après 6 minutes d'essai. Les vitesses moyennes de nucléation et de croissance et le noyau d'agglomération sont calculées à partir des moyennes des moments.

Essai	Temps (minutes)	Moment en volume d'ordre 0 (nb.m <sup>3</sup> .L <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> )	Moment en volume d'ordre 1 (nb.m <sup>6</sup> .L <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> )	Moment en volume d'ordre 2 (nb.m <sup>9</sup> .L <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> )	Vitesse de croissance cristalline en volume moyenne G <sub>v</sub> (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Noyau d'agglomération moyen β (L.nb <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Vitesse de nucléation en volume moyenne r <sub>Nv</sub> (nb.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
5	6	7,2*10 <sup>4</sup>	1,9*10 <sup>-5</sup>	1,2*10 <sup>-21</sup>	2,3*10 <sup>-21</sup>	3,2*10 <sup>-13</sup>	6,7*10 <sup>16</sup>
	9	5,8*10 <sup>4</sup>	1,9*10 <sup>-5</sup>	1,7*10 <sup>-21</sup>			
	12	6,3*10 <sup>4</sup>	1,9*10 <sup>-5</sup>	1,8*10 <sup>-21</sup>			
7	τ=13,3 s	M <sub>T</sub> =0,0408 kg.L <sup>-1</sup>	m <sub>susp</sub> =1,800 kg	ρ <sub>susp</sub> =1 022 kg.m <sup>-3</sup>	ρ <sub>solide</sub> =2 119 kg.m <sup>-3</sup>		
	5	3,2*10 <sup>13</sup>	2,9*10 <sup>-5</sup>	2,0*10 <sup>-19</sup>			
	7	2,8*10 <sup>13</sup>	2,9*10 <sup>-5</sup>	1,6*10 <sup>-19</sup>	7,8*10 <sup>-20</sup>	1,7*10 <sup>-11</sup>	7,5*10 <sup>15</sup>
26	τ=13,1 s	M <sub>T</sub> =0,0639 kg.L <sup>-1</sup>	m <sub>susp</sub> =1,018kg	ρ <sub>susp</sub> =1 035 kg.m <sup>-3</sup>	ρ <sub>solide</sub> =2 203 kg.m <sup>-3</sup>		
	5	1,6*10 <sup>13</sup>	4,2*10 <sup>-5</sup>	3,7*10 <sup>-19</sup>	2,0*10 <sup>-19</sup>	1,6*10 <sup>-11</sup>	1,9*10 <sup>15</sup>
	τ=14,1 s	M <sub>T</sub> =0,094 kg.L <sup>-1</sup>	m <sub>susp</sub> =1,136 kg	ρ <sub>susp</sub> =1 052 kg.m <sup>-3</sup>	ρ <sub>solide</sub> =2 224 kg.m <sup>-3</sup>		
18	5	9,4*10 <sup>12</sup>	5,2*10 <sup>-5</sup>	5,0*10 <sup>-19</sup>			
	10	12,0*10 <sup>12</sup>	5,2*10 <sup>-5</sup>	2,3*10 <sup>-19</sup>	3,9*10 <sup>-19</sup>	1,0*10 <sup>-11</sup>	5,6*10 <sup>14</sup>
	τ=13,8 s	M <sub>T</sub> =0,1145 kg.L <sup>-1</sup>	m <sub>susp</sub> =0,627 kg	ρ <sub>susp</sub> =1 062 kg.m <sup>-3</sup>	ρ <sub>solide</sub> =2 184 kg.m <sup>-3</sup>		
34	5	1,4*10 <sup>13</sup>	8,8*10 <sup>-6</sup>	1,3*10 <sup>-20</sup>			
	7	1,8*10 <sup>13</sup>	8,7*10 <sup>-6</sup>	1,1*10 <sup>-20</sup>	4,4*10 <sup>-20</sup>	1,3*10 <sup>-11</sup>	1,6*10 <sup>15</sup>
	τ=12,5 s	M <sub>T</sub> =0,0200 kg.L <sup>-1</sup>	m <sub>susp</sub> =1,710 kg	ρ <sub>susp</sub> =1 011 kg.m <sup>-3</sup>	ρ <sub>solide</sub> =2 184 kg.m <sup>-3</sup>		
9	5	2,7*10 <sup>12</sup>	1,5*10 <sup>-5</sup>	10,0*10 <sup>-20</sup>			
	10	3,0*10 <sup>12</sup>	1,5*10 <sup>-5</sup>	9,9*10 <sup>-20</sup>	4,1*10 <sup>-19</sup>	3,8*10 <sup>-11</sup>	1,6*10 <sup>14</sup>
	τ=12,6 s	M <sub>T</sub> =0,0319 kg.L <sup>-1</sup>	m <sub>susp</sub> =1,800 kg	ρ <sub>susp</sub> =1 017 kg.m <sup>-3</sup>	ρ <sub>solide</sub> =2 184 kg.m <sup>-3</sup>		
33	3,5	2,2*10 <sup>12</sup>	2,3*10 <sup>-5</sup>	2,2*10 <sup>-19</sup>			
	5	2,2*10 <sup>12</sup>	2,3*10 <sup>-5</sup>	2,1*10 <sup>-19</sup>	8,7*10 <sup>-19</sup>	3,2*10 <sup>-11</sup>	7,4*10 <sup>13</sup>
	7	2,0*10 <sup>12</sup>	2,3*10 <sup>-5</sup>	2,4*10 <sup>-19</sup>			
	τ=12,5 s	M <sub>T</sub> =0,0510 kg.L <sup>-1</sup>	m <sub>susp</sub> =1,881 kg	ρ <sub>susp</sub> =1 028 kg.m <sup>-3</sup>	ρ <sub>solide</sub> =2 184 kg.m <sup>-3</sup>		
35	4,5	2,6*10 <sup>12</sup>	3,0*10 <sup>-5</sup>	2,5*10 <sup>-19</sup>			
	5,5	2,5*10 <sup>12</sup>	3,0*10 <sup>-5</sup>	2,5*10 <sup>-19</sup>	9,4*10 <sup>-19</sup>	2,2*10 <sup>-11</sup>	7,1*10 <sup>13</sup>
	τ=12,5 s	M <sub>T</sub> =0,0646 kg.L <sup>-1</sup>	m <sub>susp</sub> =1,399 kg	ρ <sub>susp</sub> =1 035 kg.m <sup>-3</sup>	ρ <sub>solide</sub> =2 184 kg.m <sup>-3</sup>		
37	2	2,1*10 <sup>12</sup>	2,7*10 <sup>-5</sup>	2,5*10 <sup>-19</sup>	1,6*10 <sup>-18</sup>	4,3*10 <sup>-11</sup>	9,7*10 <sup>13</sup>
	τ=7,9 s	M <sub>T</sub> =0,0590 kg.L <sup>-1</sup>	m <sub>susp</sub> =1,701 kg	ρ <sub>susp</sub> =1 032 kg.m <sup>-3</sup>	ρ <sub>solide</sub> =2 184 kg.m <sup>-3</sup>		

Essai	Temps (minutes)	Moment en volume d'ordre 0 (nb.m <sup>3</sup> .L <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> )	Moment en volume d'ordre 1 (nb.m <sup>6</sup> .L <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> )	Moment en volume d'ordre 2 (nb.m <sup>9</sup> .L <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> )	Vitesse de croissance cristalline en volume moyenne G <sub>v</sub> (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Noyau d'agglomération moyen β (L.nb <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Vitesse de nucléation en volume moyenne r <sub>Nv</sub> (nb.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
32	3,5	1,9*10 <sup>12</sup>	1,2*10 <sup>-5</sup>	7,4*10 <sup>-20</sup>	4,9*10 <sup>-19</sup>	3,4*10 <sup>-11</sup>	7,0*10 <sup>13</sup>
	4,5	2,2*10 <sup>12</sup>	1,2*10 <sup>-5</sup>	5,5*10 <sup>-20</sup>			
		τ=12,7 s	M <sub>T</sub> =0,0266 kg.L <sup>-1</sup>	m <sub>susp</sub> =17,180 kg	ρ <sub>susp</sub> =1 014 kg.m <sup>-3</sup>	ρ <sub>solide</sub> =2 148 kg.m <sup>-3</sup>	
22	5	2,5*10 <sup>13</sup>	1,3*10 <sup>-5</sup>	290,0*10 <sup>-20</sup>			
	30	2,5*10 <sup>13</sup>	1,3*10 <sup>-5</sup>	9,8*10 <sup>-20</sup>	4,0*10 <sup>-20</sup>	6,0*10 <sup>-10</sup>	1,9*10 <sup>17</sup>
	60	2,5*10 <sup>13</sup>	1,3*10 <sup>-5</sup>	61,0*10 <sup>-20</sup>			
		τ=12,7 s	M <sub>T</sub> =0,0272 kg.L <sup>-1</sup>	m <sub>susp</sub> =17,180 kg	ρ <sub>susp</sub> =1 015 kg.m <sup>-3</sup>	ρ <sub>solide</sub> =2 148 kg.m <sup>-3</sup>	
23	30	5,0*10 <sup>14</sup>	1,3*10 <sup>-5</sup>	1,6*10 <sup>-23</sup>			
	45	6,3*10 <sup>14</sup>	1,3*10 <sup>-5</sup>	1,4*10 <sup>-23</sup>	1,8*10 <sup>-21</sup>	7,5*10 <sup>-15</sup>	1,2*10 <sup>15</sup>
	60	5,1*10 <sup>14</sup>	1,3*10 <sup>-5</sup>	1,6*10 <sup>-23</sup>			
		τ=12,7 s	M <sub>T</sub> =0,0269 kg.L <sup>-1</sup>	m <sub>susp</sub> =17,177 kg	ρ <sub>susp</sub> =1 014 kg.m <sup>-3</sup>	ρ <sub>solide</sub> =2 148 kg.m <sup>-3</sup>	
24	10	4,3*10 <sup>13</sup>	1,3*10 <sup>-5</sup>	7,1*10 <sup>-21</sup>			
	15	4,1*10 <sup>13</sup>	1,3*10 <sup>-5</sup>	7,1*10 <sup>-21</sup>	4,5*10 <sup>-20</sup>	6,5*10 <sup>-12</sup>	4,5*10 <sup>15</sup>
	30	3,2*10 <sup>13</sup>	1,3*10 <sup>-5</sup>	11,0*10 <sup>-21</sup>			
	43	3,3*10 <sup>13</sup>	1,3*10 <sup>-5</sup>	8,3*10 <sup>-21</sup>			
		τ=7,9 s	M <sub>T</sub> =0,0278 kg.L <sup>-1</sup>	m <sub>susp</sub> =17,171 kg	ρ <sub>susp</sub> =1 015 kg.m <sup>-3</sup>	ρ <sub>solide</sub> =2 148 kg.m <sup>-3</sup>	
25	30	6,4*10 <sup>14</sup>	1,2*10 <sup>-5</sup>	4,1*10 <sup>-21</sup>	9,7*10 <sup>-22</sup>	1,7*10 <sup>-12</sup>	3,5*10 <sup>17</sup>
	60	6,2*10 <sup>14</sup>	1,2*10 <sup>-5</sup>	6,2*10 <sup>-21</sup>			
		τ=20,2 s	M <sub>T</sub> =0,0262 kg.L <sup>-1</sup>	m <sub>susp</sub> =17,172 kg	ρ <sub>susp</sub> =1 014 kg.m <sup>-3</sup>	ρ <sub>solide</sub> =2 148 kg.m <sup>-3</sup>	

**Tab. 5.6 :** Moments en volume et vitesses de nucléation, de croissance et d'agglomération dans le système 2 (prémélangeur+tube).

On peut observer, qu'à partir de 6 minutes, les valeurs des moments en volume évoluent peu, ce qui est en accord avec la stabilité de la distribution granulométrique au cours du temps, observée sur le figure 5.10 page 196.

### **Applications du modèle développé dans le système 2 à d'autres essais : étude de l'effet des paramètres du procédé sur les deux vitesses et le noyau d'agglomération**

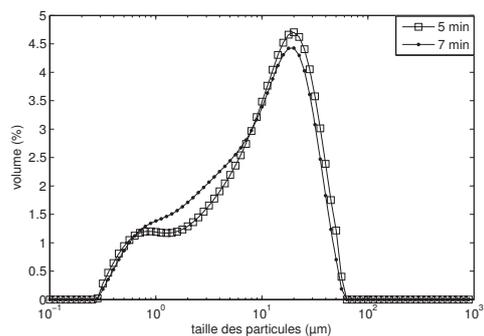
Les vitesses de nucléation, de croissance et le noyau d'agglomération qui interviennent dans le prémélangeur vont à présent être déterminés grâce aux différents essais. La détermination de ces vitesses et du noyau et leur comparaison en fonction des paramètres opératoires va permettre d'expliquer les effets constatés sur la distribution granulométrique du solide synthétisé. Ainsi, on pourra s'intéresser à l'effet des ultrasons utilisés pendant la synthèse, de la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension, des molalités initiales des réactifs et des débits d'injection des solutions de réactifs.

On peut tout d'abord observer pour chaque essai étudié ici, l'évolution temporelle de la distribution granulométrique de la suspension en sortie du prémélangeur (Fig. 5.11 page 201). Les échantillons de suspension analysés pour chaque essai ont été prélevés à différents temps supérieurs à quinze fois le temps de passage  $\tau$ . On remarque que les distributions granulométriques de la suspension sont stables au cours du temps, avec tout de même quelques fluctuations pour les essais 18 (Fig. 5.11c page suivante) et 22 (Fig. 5.11j page 201).

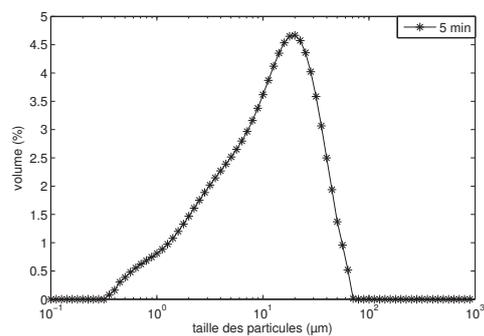
#### **Effet des ultrasons**

L'effet de l'utilisation des ultrasons pendant la précipitation, dans le prémélangeur, sur les vitesses de nucléation, de croissance et sur le noyau d'agglomération peut être étudié à partir des essais 5 et 9 (Tableau 3.1 page 61). L'essai 9 est réalisé sans ultrasons tandis que, lors de l'essai 5, les ultrasons sont appliqués avec une puissance ultrasonore dissipée dans la suspension de 34,5 W. Il a été montré dans le chapitre 3 que l'utilisation des ultrasons pendant la précipitation conduit à une diminution de la taille des particules et agglomérats en sortie du prémélangeur.

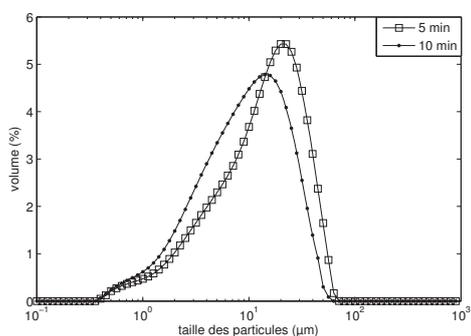
Le tableau 5.6 page ci-contre présente les valeurs des moments en volume ainsi que des vitesses moyennes de nucléation et de croissance et des noyaux moyens d'agglomération pour ces deux essais. L'évolution des deux vitesses et du noyau en fonction de l'utilisation ou non des ultrasons et des molalités initiales des réactifs est représentée sur la figure 5.12 page 202. Les essais 5 et 9 sont entourés sur la figure. On peut observer que la vitesse de croissance et le noyau d'agglomération diminuent lorsque la précipitation est réalisée sous ultrasons à molalité initiale identique en entrée. En revanche, la vitesse de nucléation augmente sous l'effet des ultrasons. La diminution de la vitesse de croissance et l'augmentation de la vitesse de nucléation sous l'effet des ultrasons sont des résultats qui ont été souvent observés au cours d'études antérieures de la cristallisation assistée par ultrasons. Sur la figure 5.12 page 202, sans tenir compte des molalités initiales d'entrée des réactifs, on observe que globalement le recours aux ultrasons pendant la précipitation a pour conséquences une diminution de la vitesse de croissance et une augmentation de la vitesse de nucléation.



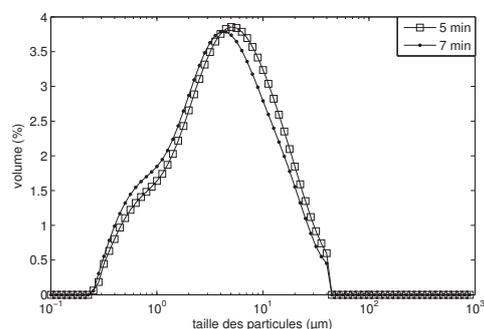
(a) essai 7



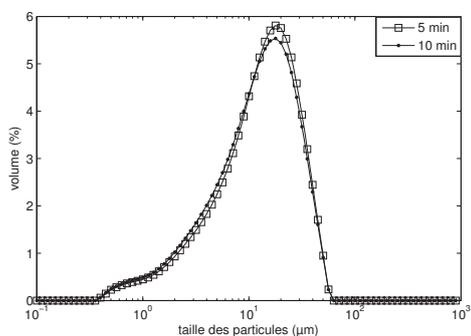
(b) essai 26 (un seul prélèvement)



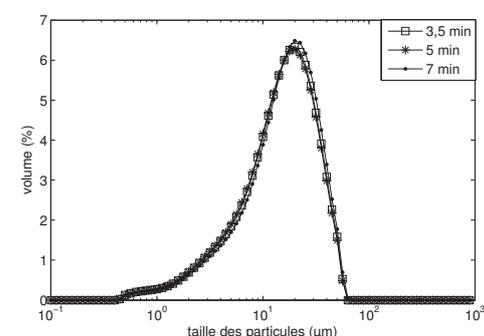
(c) essai 18



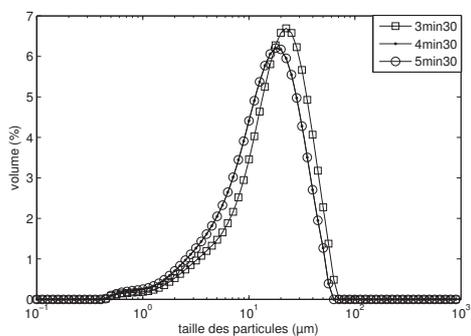
(d) essai 34



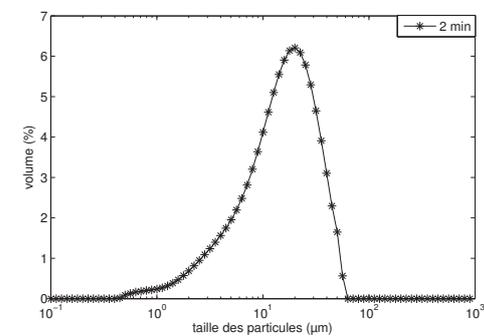
(e) essai 9



(f) essai 33

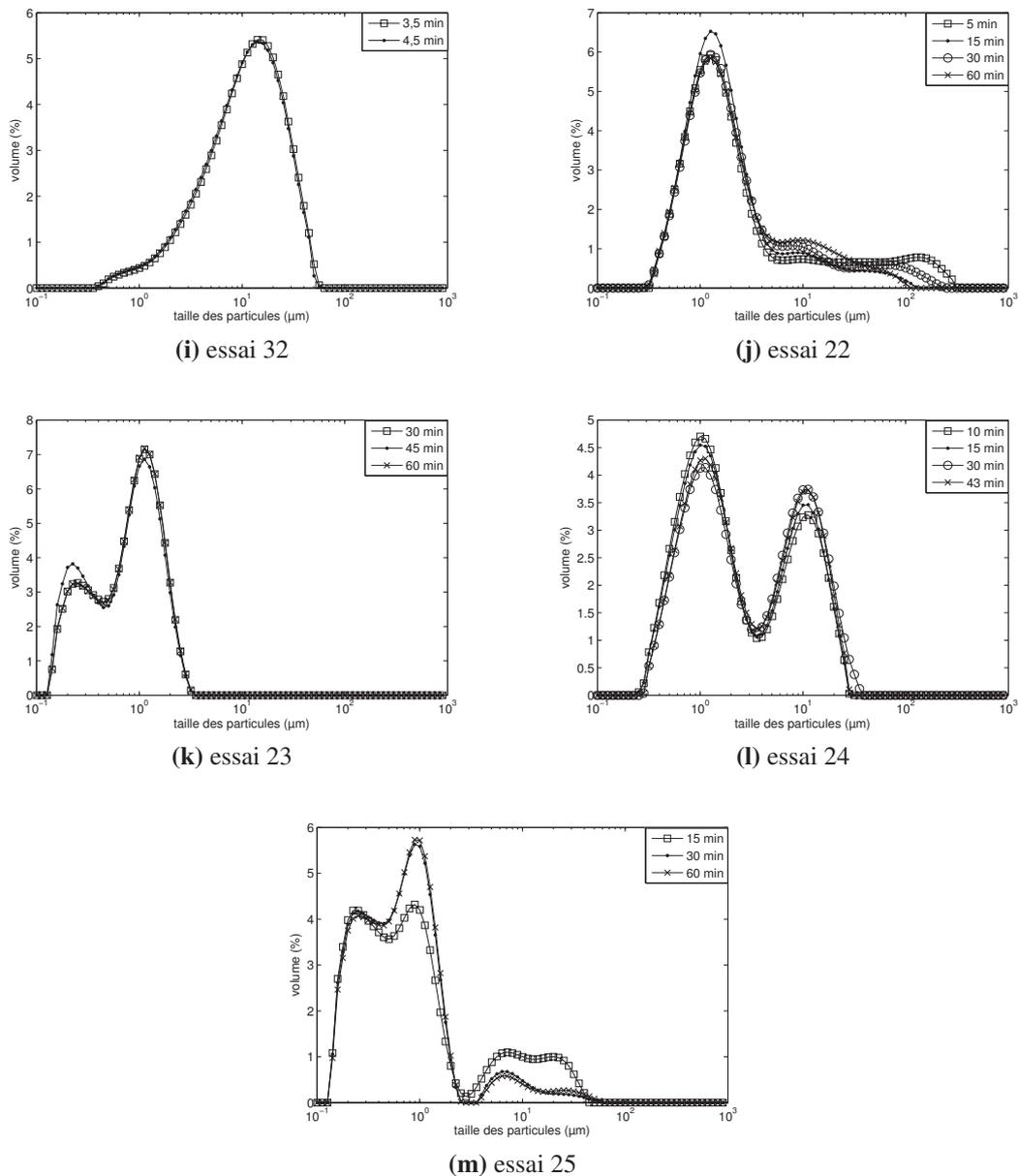


(g) essai 35



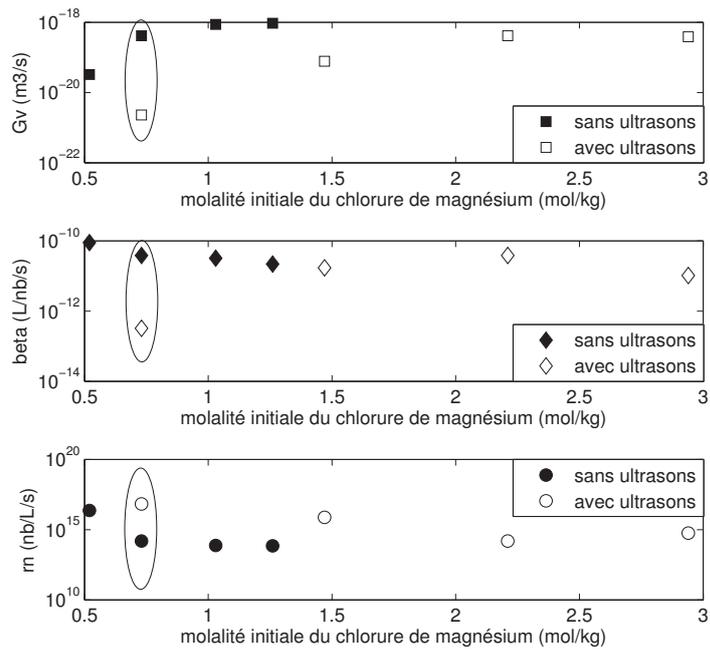
(h) essai 37 (un seul prélèvement)

Fig. 5.11



**Fig. 5.11 :** Évolution des distributions granulométriques en sortie du prémélangeur au cours du temps pour différents essais.

Exp.7 :  $Q_{US}=34,5$  W,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}]=1,47$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $[\text{HCl}]=1,00$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $\tau=13,1$  s  
 Exp.26 :  $Q_{US}=34,5$  W,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}]=2,21$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $[\text{HCl}]=1,50$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $\tau=14,1$  s  
 Exp.18 :  $Q_{US}=34,5$  W,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}]=2,94$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $[\text{HCl}]=2,00$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $\tau=13,8$  s  
 Exp.34 :  $Q_{US}=0,0$  W,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}]=0,52$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $[\text{HCl}]=0,35$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $\tau=12,5$  s  
 Exp.9 :  $Q_{US}=0,0$  W,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}]=0,73$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $[\text{HCl}]=0,50$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $\tau=12,6$  s  
 Exp.33 :  $Q_{US}=0,0$  W,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}]=1,03$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $[\text{HCl}]=0,72$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $\tau=12,5$  s  
 Exp.35 :  $Q_{US}=0,0$  W,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}]=1,26$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $[\text{HCl}]=0,87$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $\tau=12,5$  s  
 Exp.37 :  $Q_{US}=0,0$  W,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}]=1,26$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $[\text{HCl}]=0,87$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $\tau=7,9$  s  
 Exp.32 :  $Q_{US}=0,0$  W,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}]=0,73$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $[\text{HCl}]=1,00$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $\tau=12,7$  s  
 Exp.22 :  $Q_{US}=34,5$  W,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}]=0,73$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $[\text{HCl}]=1,00$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $\tau=12,7$  s  
 Exp.23 :  $Q_{US}=70,6$  W,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}]=0,73$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $[\text{HCl}]=1,00$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $\tau=12,7$  s  
 Exp.24 :  $Q_{US}=70,6$  W,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}]=0,73$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $[\text{HCl}]=1,00$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $\tau=7,9$  s  
 Exp.25 :  $Q_{US}=70,6$  W,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}]=0,73$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $[\text{HCl}]=1,00$  mol.kg<sup>-1</sup>,  $\tau=20,2$  s



**Fig. 5.12 :** Évolution des vitesses de nucléation  $r_{Nv}$ , de croissance  $G_v$  et du noyau d'agglomération  $\beta$  en fonction des molalités initiales des réactifs et de l'utilisation des ultrasons pendant la synthèse (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (0,0 ou 34,5 W),  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

De plus, le rapport de sursaturation du silicate de magnésium, qui a été calculé par PHREEQC pour les deux essais dans la partie 5.1.12.4 page 176, et qui est rappelé dans le tableau 5.7, augmenterait en l'absence d'ultrasons (Table 5.7, essais 5 et 9). En revanche, la concentration massique de solide dans la suspension  $M_T$  et le temps de passage  $\tau$  sont quasiment identiques pour les deux essais. L'utilisation des ultrasons pendant la précipitation en prémélangeur permet de travailler à molalités initiales plus élevées en entrée, en évitant l'obstruction de la sortie du prémélangeur.

Essai	[MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O] (mol.kg <sup>-1</sup> )	[HCl] (mol.kg <sup>-1</sup> )	Ultrasons (W)	Q <sub>M, total</sub> (g.min <sup>-1</sup> )	Vitesse de croissance cristalline en volume moyenne G <sub>v</sub> (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Noyau d'agglomération moyen β (L.nb <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Vitesse de nucléation en volume moyenne r <sub>Nv</sub> (nb.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	pH	log(S <sub>1</sub> )
5	0,73	0,50	34,5	198,7	2,3*10 <sup>-21</sup>	3,2*10 <sup>-13</sup>	6,7*10 <sup>16</sup>	10,06	3,05
7	1,47	1,00	34,5	206,6	7,8*10 <sup>-20</sup>	1,7*10 <sup>-11</sup>	7,5*10 <sup>15</sup>	11,26	15,48
26	2,21	1,50	34,5	198,7	2,0*10 <sup>-19</sup>	1,6*10 <sup>-11</sup>	1,9*10 <sup>15</sup>	9,57	11,31
18	2,94	2,00	34,5	206,7	3,9*10 <sup>-19</sup>	1,0*10 <sup>-11</sup>	5,6*10 <sup>14</sup>	11,26	16,67
34	0,52	0,35	0,0	206,6	4,4*10 <sup>-20</sup>	1,3*10 <sup>-11</sup>	1,6*10 <sup>15</sup>	11,81	14,59
9	0,73	0,50	0,0	206,6	4,1*10 <sup>-19</sup>	3,8*10 <sup>-11</sup>	1,6*10 <sup>14</sup>	11,63	14,62
33	1,03	0,72	0,0	206,6	8,7*10 <sup>-19</sup>	3,2*10 <sup>-11</sup>	7,4*10 <sup>13</sup>	11,55	11,83
35	1,26	0,87	0,0	206,6	9,4*10 <sup>-19</sup>	2,2*10 <sup>-11</sup>	7,1*10 <sup>13</sup>	10,60	7,33
37	1,26	0,87	0,0	330,1	1,6*10 <sup>-18</sup>	4,3*10 <sup>-11</sup>	9,7*10 <sup>13</sup>	11,59	13,67
32	0,73	1,00	0,0	205,0	4,9*10 <sup>-19</sup>	3,4*10 <sup>-11</sup>	7,0*10 <sup>13</sup>	9,15	8,50
22	0,73	1,00	34,5	205,0	4,0*10 <sup>-20</sup>	6,0*10 <sup>-10</sup>	1,9*10 <sup>17</sup>	9,00	7,76
23	0,73	1,00	70,6	205,0	1,8*10 <sup>-21</sup>	7,5*10 <sup>-15</sup>	1,2*10 <sup>15</sup>	9,03	8,82
24	0,73	1,00	70,6	328,3	4,5*10 <sup>-20</sup>	6,5*10 <sup>-12</sup>	4,5*10 <sup>15</sup>	8,70	6,49
25	0,73	1,00	70,6	128,4	9,7*10 <sup>-22</sup>	1,7*10 <sup>-12</sup>	3,5*10 <sup>17</sup>	9,34	8,78

**Tab. 5.7** : Rapport de sursaturation du silicate de magnésium et vitesses de nucléation, de croissance et d'agglomération dans le système 2 (prémélangéur-tube) en fonction des paramètres du procédé.

---

Quelles que soient les molalités initiales des réactifs en entrée du prémélangeur, l'utilisation des ultrasons pendant la synthèse provoquerait une augmentation de la vitesse de nucléation et une diminution de la vitesse de croissance et de la constante d'agglomération, ce qui conduirait à une diminution de la taille des particules et agglomérats.

L'effet de la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension dans le prémélangeur sur les vitesses de nucléation, de croissance et sur le noyau d'agglomération peut être étudié à partir des essais 32, 22 et 23 (Tableau 3.6 page 107). Cette série d'essais a été menée avec un excès d'acide chlorhydrique dans les solutions initiales des réactifs, ce qui a conduit à la précipitation de la silice dans la cuve. Les distributions granulométriques de la suspension, correspondant à cette série d'essais, sont présentées dans la figure 3.45 page 112 du chapitre 3. Il a été montré dans ce chapitre que la diminution de la taille des particules et agglomérats est d'autant plus importante que la puissance ultrasonore est élevée.

Le tableau 5.6 page 198 présente les valeurs des moments en volume ainsi que des vitesses moyennes de nucléation et de croissance et du noyau moyen d'agglomération pour ces trois essais. L'évolution des deux vitesses et du noyau en fonction de la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension est représentée sur la figure 5.13 page suivante. On peut observer que la vitesse de croissance diminue lorsque la puissance ultrasonore augmente. La constante d'agglomération diminue sous l'augmentation de la puissance ultrasonore, à partir de 34,5 W. En revanche, la vitesse de nucléation augmente entre 0,0 et 34,5 W puis semble légèrement diminuer. La diminution de la vitesse de croissance et l'augmentation de la vitesse de nucléation sous l'effet des ultrasons sont des résultats qui ont déjà été observés. De plus, la diminution de la vitesse de nucléation observée à partir d'une certaine puissance ultrasonore a également été déjà observée, notamment par GATUMEL (1997).

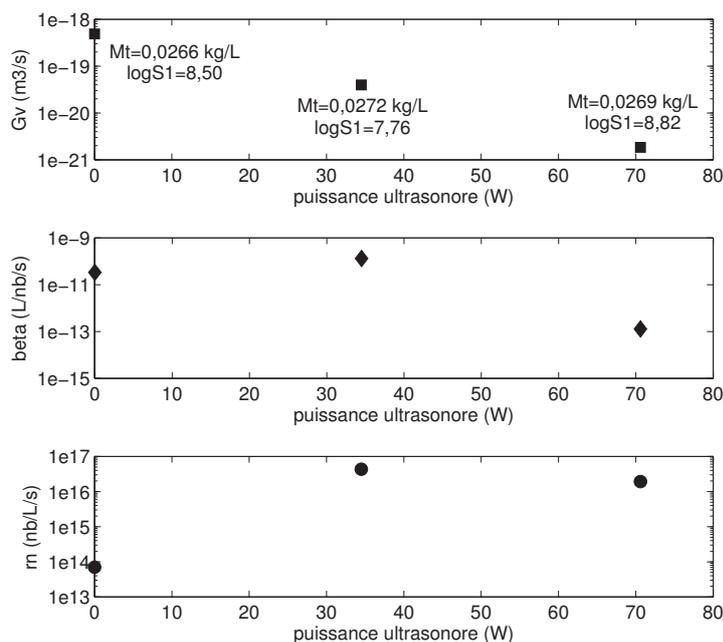
Le rapport de sursaturation du silicate de magnésium ne serait pas influencé par la variation de puissance ultrasonore dissipée dans la suspension. En effet, le rapport de sursaturation vaut  $10^{8,50}$ ,  $10^{7,76}$  et  $10^{8,82}$  respectivement lors des essais 32, 22 et 23 (Table 5.7 page précédente). La concentration massique en solide dans la suspension n'évolue pas non plus en fonction de la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension.

L'augmentation de la puissance ultrasonore provoquerait donc une diminution de la vitesse de croissance et de la constante d'agglomération et une augmentation de la vitesse de nucléation, jusqu'à un certain stade, ce qui conduirait à une diminution de la taille des particules et agglomérats.

En conclusion, l'utilisation des ultrasons au cours de la synthèse permettrait d'augmenter la vitesse de nucléation. La vitesse de croissance diminuerait également. L'augmentation de la vitesse de nucléation sous l'effet de l'augmentation de la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension serait limitée. Il en est de même pour la diminution de la sursaturation du silicate de magnésium. À partir d'une certaine puissance ultrasonore, la vitesse de nucléation n'augmente plus. Elle aurait même tendance à diminuer.

### **Effet des molalités initiales des réactifs**

L'effet des molalités initiales des réactifs sur les vitesses de nucléation, de croissance et sur le noyau d'agglomération peut être étudié à partir de deux séries d'essais : les essais 5,



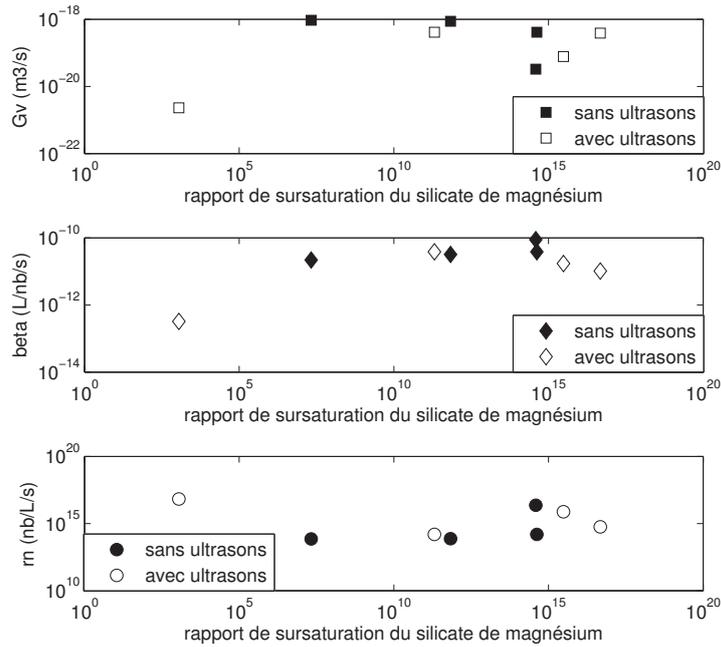
**Fig. 5.13 :** Évolution des vitesses de nucléation  $r_{Nv}$ , de croissance  $G_v$  et du noyau d'agglomération  $\beta$  en fonction de la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons,  $[MgCl_2, 6H_2O]=0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[HCl]=1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

7, 18 et 26, réalisés avec une puissance ultrasonore de 34,5 W dissipée dans la suspension (Tableau 3.1 page 61), et les essais 9, 33, 34 et 35, réalisés sans ultrasons (Tableau 3.1 page 61). Les distributions granulométriques de la suspension, correspondant à ces deux séries d'essais, sont présentées dans les figures 3.21 page 83 et 3.22 page 83 du chapitre 3. Il a été montré dans ce chapitre que des particules et agglomérats plus fins sont synthétisés lorsque les molalités initiales des réactifs diminuent.

Le tableau 5.6 page 198 présente les valeurs des moments en volume ainsi que des vitesses moyennes de nucléation et de croissance et du noyau d'agglomération pour chaque essai. L'évolution des deux vitesses et du noyau en fonction des molalités initiales des réactifs et de l'utilisation des ultrasons pendant la synthèse est représentée sur la figure 5.12 page 202. La figure 5.14 page suivante représente également l'évolution des deux vitesses et du noyau mais en fonction du rapport de sursaturation du silicate de magnésium en sortie du prémélangeur, pour les essais réalisés avec et sans ultrasons.

Concernant tout d'abord les essais réalisés sans ultrasons (essais 9, 33, 34 et 35), on peut observer que le rapport de sursaturation du silicate de magnésium diminue lorsque les molalités initiales des réactifs augmentent (Tableau 5.7 page 203). De plus, lorsque ce rapport de sursaturation augmente, la vitesse de nucléation augmente également (Fig. 5.14 page suivante). De leur côté, la vitesse de croissance diminue et la constante d'agglomération augmente.

Si l'on s'intéresse à présent aux essais effectués avec une puissance ultrasonore de 34,5 W



**Fig. 5.14 :** Évolution des vitesses de nucléation, de croissance et du noyau d’agglomération en fonction du rapport de sursaturation du silicate de magnésium (mode d’addition : prémélangeur et ultrasons (34,5 W), T=20 °C).

dissipée dans la suspension (essais 5, 7, 18 et 26), on peut remarquer que le rapport de sursaturation augmente lorsque les molalités initiales des réactifs augmentent (Tableau 5.7 page 203). Cette tendance est l’inverse de celle observée à partir des essais effectués sans ultrasons. Par ailleurs, lorsque ce rapport de sursaturation augmente, la vitesse de nucléation diminue tandis que la vitesse de croissance et la constante d’agglomération augmentent (Fig. 5.14).

Dans le cas des essais réalisés avec ultrasons, la vitesse de nucléation évolue en fonction de la sursaturation de façon inverse à ce qui est classiquement observé. Généralement, la vitesse de nucléation augmente avec la sursaturation, comme en rend compte l’équation suivante (TAVARE, 1995) :

$$J_{sec} = km_j^j S^b \quad (5.2.50)$$

avec  $k$ , un coefficient,  $m_j$ , le moment d’ordre  $j$  en nombre de la distribution granulométrique, et  $S$ , le rapport de sursaturation.

La vitesse calculée ici est la vitesse de nucléation secondaire  $J_{sec}$  car le système étudié fonctionne en continu et des particules de silicate de magnésium sont déjà formées dans la suspension.

Pour expliquer cette évolution inverse de la vitesse de nucléation, on peut supposer qu’elle est composée de deux vitesses : la vitesse de nucléation secondaire  $J_{sec}$  et une vitesse de

nucléation induite par les ultrasons  $J_{US}$ .

$$J = J_{sec} + J_{US} \quad (5.2.51)$$

À forte sursaturation (supérieure à  $10^{10}$  dans cette étude) et à forte concentration en solide ( $M_T$  compris entre 0,0639 et 0,1145  $\text{kg.L}^{-1}$ ), on pourrait supposer que l'onde acoustique est atténuée par le solide. L'efficacité des ultrasons serait inhibée car la suspension est trop concentrée en solide. La composante de la vitesse de nucléation prépondérante serait alors la vitesse de nucléation secondaire. La vitesse de nucléation induite par les ultrasons serait négligeable. En revanche, à faible sursaturation ( $10^{3,05}$  dans cette étude), la suspension est peu concentrée en solide ( $M_T=0,0408 \text{ kg.L}^{-1}$ ), par conséquent, l'effet des ultrasons ne serait pas inhibé et la vitesse de nucléation induite par les ultrasons serait prépondérante.

On suppose donc que si l'onde acoustique n'était pas atténuée par le solide en suspension, la vitesse de nucléation globale serait plus élevée, car la vitesse de nucléation induite par les ultrasons serait plus importante. Par conséquent, la vitesse de nucléation globale augmenterait avec la sursaturation ce qui serait en accord avec les résultats observés par d'autres auteurs.

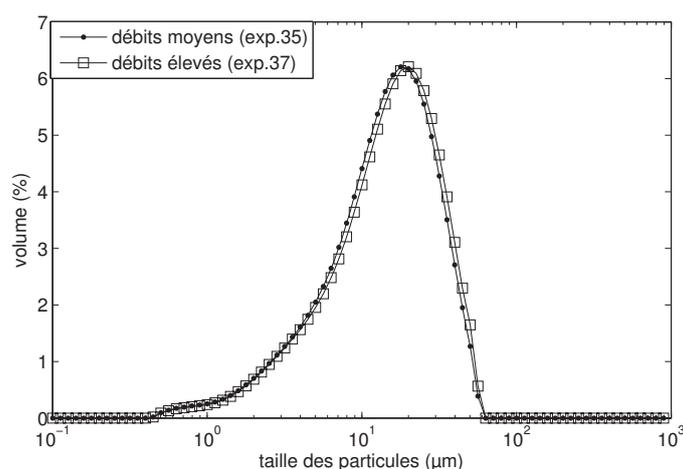
Par conséquent, la diminution de la taille des particules, observée sous l'effet de la diminution des molalités initiales des réactifs, serait due à l'augmentation de la vitesse de nucléation et à la diminution de la vitesse de croissance et du noyau d'agglomération.

### Effet des débits d'injection des solutions de réactifs

L'effet des débits d'injection des solutions de réactifs dans le prémélangeur sur les vitesses de nucléation, de croissance et sur le noyau d'agglomération peut être étudié à partir de deux séries d'essais : les essais 35 (débits dits moyens) et 37 (débits dits élevés) d'une part (Tableau 3.1 page 61), et les essais 25 (débits dits faibles), 23 (débits dits moyens) et 24 (débits dits élevés) d'autre part (Tableau 3.6 page 107). Les essais 35 et 37 ont été réalisés sans ultrasons et avec une molalité initiale en acide chlorhydrique faible, empêchant la précipitation d'une part importante de silice. Les essais 23, 24 et 25 ont été réalisés avec une puissance ultrasonore de 70,6 W dissipée dans la suspension et avec un excès d'acide chlorhydrique qui a conduit à la formation d'environ 20 % en masse de silice dans la cuve. Les distributions granulométriques de la suspension, correspondant à ces deux séries d'essais, sont présentées dans la figure 5.15 page suivante et dans la figure 3.46 page 113 du chapitre 3. Il a été montré dans ce chapitre que des particules et agglomérats plus fins sont synthétisés lorsque les débits d'injection des solutions de réactifs diminuent. En revanche, la figure 5.15 page suivante montre que dans le cas des essais réalisés sans ultrasons, les débits d'injection des solutions de réactifs ne présentent pas d'effet sur la distribution de taille des particules.

Cependant, un effet est observé sur le rapport de sursaturation du silicate de magnésium : celui-ci augmente lorsque les débits augmentent (Table 5.7 page 203). Or les débits d'injection des solutions de réactifs dans le prémélangeur sont proportionnels au temps de passage de la suspension dans le prémélangeur puisque :

$$\tau = \frac{V_{\text{prémel}}}{Q_{M,tot}} \quad (5.2.52)$$



**Fig. 5.15** : Évolution de la distribution de taille des particules en fonction du débit total d'injection des réactifs (mode d'addition : prémélangeur sans ultrasons,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,26 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 0,87 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

avec  $V_{\text{prémél}}$ , le volume du prémélangeur et  $Q_{M,\text{tot}}$ , le débit total de solutions qui entrent dans le prémélangeur.

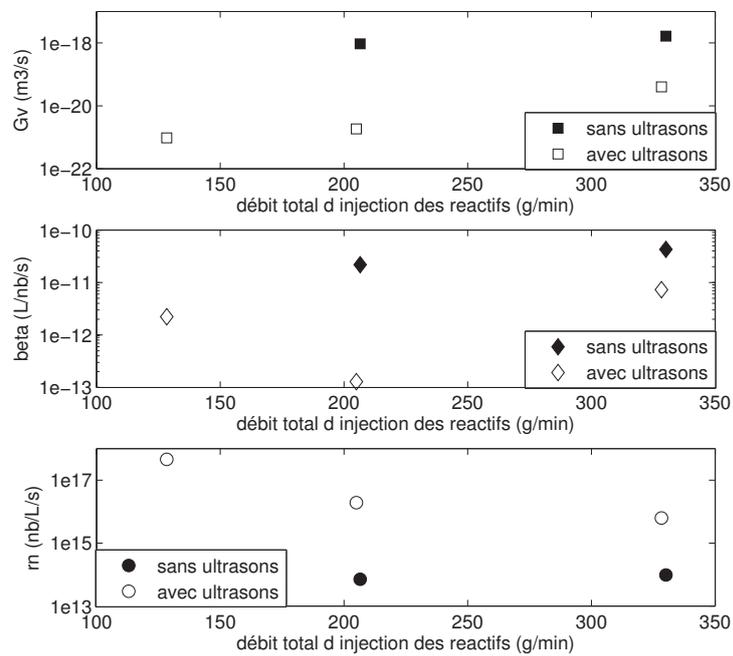
Plus le débit augmente, plus le temps de passage de la suspension dans le prémélangeur diminue, il n'est donc pas surprenant que le rapport de sursaturation en sortie du prémélangeur augmente.

Concernant les essais 23, 24 et 25 (avec ultrasons), des résultats différents sont observés. Le tableau 5.6 page 198 présente les valeurs des moments en volume ainsi que des vitesses moyennes de nucléation et de croissance et du noyau d'agglomération en fonction du temps de passage de la suspension dans le prémélangeur. L'évolution des deux vitesses et du noyau en fonction du débit total d'injection des solutions de réactifs dans le prémélangeur est représentée sur la figure 5.16 page suivante.

Si l'on compare tout d'abord les essais réalisés avec des débits de  $328,3$  et  $205,0 \text{ g.min}^{-1}$  (essais 24 et 23, dont les distributions granulométriques sont les plus différentes), on peut observer que la vitesse de croissance et le noyau d'agglomération diminuent lorsque le débit diminue. La diminution de la vitesse de croissance a déjà été observée par FRANKE et MERSMANN (1995) et ZAUNER et JONES (2000) lors de la précipitation, respectivement, de carbonate de calcium et d'oxalate de calcium. Tous deux ont, de plus, observé cette tendance quelle que soit l'énergie d'agitation dissipée dans la suspension.

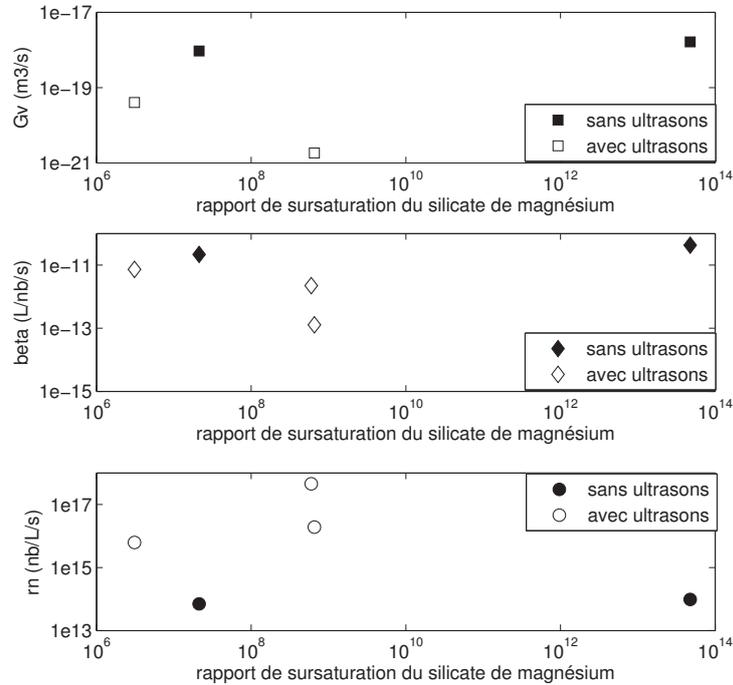
En revanche, la vitesse de nucléation évolue peu lorsque le débit est modifié. Par conséquent, la diminution du débit, et donc l'augmentation du temps de passage de la suspension dans le prémélangeur, permettrait une diminution de la vitesse de croissance et du noyau d'agglomération, qui sont à l'origine de la diminution de la taille des particules observée sur la distribution granulométrique.

En revanche, en diminuant davantage le débit (essais 23 et 25), on peut observer que la vitesse de nucléation et le noyau d'agglomération augmentent. Concernant la vitesse de croissance, elle est presque identique lors des deux essais.



**Fig. 5.16 :** Évolution des vitesses de nucléation  $r_{Nv}$ , de croissance  $G_v$  et du noyau d'agglomération  $\beta$  en fonction du débit total d'injection des solutions de réactifs (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (70,6 W),  $[MgCl_2, 6H_2O]=0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[HCl]=1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Le rapport de sursaturation du silicate de magnésium serait peu affecté par le temps de passage de la suspension dans le prémélangeur (Table 5.7, essais 24, 23 et 25). La figure 5.17 montre l'évolution des trois vitesses en fonction de ce rapport de sursaturation.



**Fig. 5.17 :** Évolution des vitesses de nucléation  $r_{Nv}$ , de croissance  $G_v$  et du noyau d'agglomération  $\beta$  en fonction du rapport de sursaturation du silicate de magnésium (mode d'addition : prémélangeur et ultrasons (70,6 W),  $[MgCl_2, 6H_2O]=0,73 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[HCl]=1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### 5.2.4 Bilan de population dans le système 3

L'hypothèse ayant été faite qu'aucun phénomène ne se produit dans le tube, le système 3, constitué uniquement du tube, n'a plus lieu d'être.

### 5.3 Conclusions

Grâce aux calculs de spéciation réalisés à l'aide du logiciel PHREEQC, la constante d'équilibre du silicate de magnésium amorphe a pu être déterminée en fonction de la température. Pour cela, des équilibres chimiques ont été supposés atteints en fin de synthèse. L'obtention de valeurs calculées du pH de la suspension quasiment égales aux valeurs expérimentales, obtenues par ajustement de la constante d'équilibre du silicate de magnésium amorphe, confirment les hypothèses établies en termes d'équilibres chimiques solide-liquide atteints en fin de synthèse et de présence de silice amorphe sans le solide en fin d'opération de précipitation.

La connaissance de la constante d'équilibre du silicate de magnésium amorphe a permis de calculer son rapport de sursaturation, ainsi que celui de la silice amorphe, au cours du temps, dans le prémélangeur et dans la cuve agitée, pour les différents essais réalisés. Ainsi, il semblerait que seul le silicate de magnésium précipite dans le prémélangeur et ce, quels que soient les paramètres de l'opération de précipitation. Le silicate de magnésium étant encore sursaturé en sortie du prémélangeur, sa précipitation se terminerait dans la cuve agitée. Dans certaines conditions opératoires, la silice est sursaturée en sortie du prémélangeur. Sa cinétique de formation est supposée plus lente que celle du silicate de magnésium. Elle précipiterait donc plutôt dans la cuve. La période exacte de la précipitation de la silice est difficile à déterminer par manque de données. Dans certains cas, la silice serait encore légèrement sursaturée en fin de synthèse. Par conséquent, les équilibres chimiques liquides-solides ne seraient pas tout à fait atteints en fin de synthèse dans certaines conditions opératoires.

Les vitesses de nucléation et de croissance et le noyau d'agglomération ont pu être calculés dans le prémélangeur, en fonction des paramètres opératoires. Pour cela, le prémélangeur, qui fonctionne en continu, a été supposé parfaitement agité.

La diminution de la taille des particules et agglomérats sous l'effet des ultrasons serait due à une augmentation de la vitesse de nucléation et à une diminution de la vitesse de croissance et du noyau d'agglomération. L'augmentation de la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension permettrait d'accroître ces effets. Cependant, l'augmentation de la vitesse de nucléation serait limitée : à partir d'une certaine puissance ultrasonore, elle n'augmenterait plus. De plus, le rapport de sursaturation serait influencé par l'utilisation des ultrasons mais pas par l'augmentation de la puissance ultrasonore.

La taille des particules et agglomérats a également tendance à diminuer à faibles molalités initiales des réactifs. On a pu observer deux effets inverses des molalités initiales des réactifs sur le rapport de sursaturation du silicate de magnésium amorphe selon que la précipitation est assistée ou non par ultrasons. Dans le cas du recours aux ultrasons, la puissance ultrasonore serait inhibée lorsque la concentration en solide augmente. La diminution des molalités initiales des réactifs provoquerait une augmentation de la vitesse de nucléation et une augmentation de la vitesse de croissance et du noyau d'agglomération qui seraient à l'origine de la diminution de la taille des particules et agglomérats.

Enfin, l'effet des débits d'injection des solutions de réactifs dans le prémélangeur sur la distribution granulométrique du solide a été étudié. La taille des particules et agglomérats diminue lorsque les débits diminuent, dans le cas où la précipitation est réalisée sous ultrasons. Sans ultrasons, les débits d'injection ne présentent pas d'effet sur la distribution de taille des particules. La diminution de la taille des particules et agglomérats lors de la diminution des débits d'injection, sous ultrasons, s'expliquerait par une diminution de la vitesse de croissance et du noyau d'agglomération.



# Conclusion générale et perspectives

---

L'étude expérimentale de l'opération de précipitation du silicate de magnésium a permis de déterminer les effets de différents paramètres opératoires sur ses propriétés. Elle a également permis d'en connaître davantage sur ce solide, notamment concernant sa structure poreuse et son comportement en dispersion. Grâce à la mise en place de diverses techniques de caractérisation, des liens ont pu être établis entre différentes propriétés du solide.

L'une des propriétés du silicate de magnésium ne varie pas. En effet, le procédé de précipitation conduit toujours à la formation d'un solide amorphe quels que soient les paramètres opératoires étudiés ici. Une autre similitude entre les essais de précipitation est l'absence d'évolution temporelle de la distribution de taille des particules en suspension dans la cuve agitée. Les phénomènes de nucléation, de croissance et d'agglomération des particules interviendraient donc uniquement dans les premiers instants de la précipitation.

L'utilisation d'un prémélangeur équipé d'une sonde ultrasonore pour assurer le mélange des deux solutions de réactifs serait adapté pour synthétiser les particules et agglomérats les plus fins et pour obtenir une suspension homogène. Ce prémélangeur améliorerait donc le mélange des réactifs. La sursaturation serait ainsi plus homogène dans le volume réactionnel, ce qui doit conduire à une homogénéité des conditions de précipitation et du solide synthétisé.

L'utilisation des ultrasons pendant l'opération de précipitation favorise également la diminution de la taille des particules et agglomérats. Cette diminution est d'autant plus élevée que la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension augmente.

La diminution des molalités initiales des réactifs et des débits d'injection serait également favorable à la réduction de la taille des particules et agglomérats. En revanche, la température de la synthèse ne présente qu'un léger effet sur la distribution granulométrique. La puissance d'agitation, étudiée lors du passage de la cuve agitée d'1 litre au réacteur de 25 litres, présenterait aussi un effet sur la taille des agglomérats, en influant sur la vitesse d'agglomération.

En cas d'excès d'acide chlorhydrique dans les conditions initiales, la sursaturation de la silice amorphe augmente car sa solubilité diminue lorsque le pH diminue. Ceci conduit à la co-précipitation de silicate de magnésium et de silice amorphe. Le solide qui en résulte ne présente donc pas un rapport molaire Mg/Si de 0,75 comme cela est souhaité et peut contenir jusqu'à, environ, 20 % en masse de silice.

---

Concernant la morphologie du solide, deux niveaux d'agglomération sont systématiquement observés. L'agglomération secondaire serait due à l'étape de séchage en étuve. Elle serait réduite avec l'utilisation d'autres techniques de séchage telles que la lyophilisation, l'atomisation et l'extraction du solvant de lavage par fluide supercritique. La structure poreuse du solide semble dépendre des paramètres du procédé et, même, de l'association de ces paramètres. Elle peut être corrélée au comportement du solide en dispersion dans un solvant. Ainsi, le procédé avec addition des réactifs par prémélangeur semble générer des solides à structure moins poreuse et qui, par conséquent, se dispersent difficilement dans certains milieux, notamment le dodécane. La quantité de sel qui subsiste dans le solide malgré le lavage serait liée à cette structure poreuse. Des corrélations ont également pu être établies entre cette structure poreuse, le comportement du solide en dispersion et les résultats de l'analyse de surface des solides réalisée par CGI.

L'analyse de surface par CGI a montré que la composante dispersive de l'énergie de surface des silicates de magnésium amorphes, mesurée avec des sondes alcanes linéaires, présente des valeurs relativement élevées, comparables dans certains cas à celle du talc naturel. L'agglomération multi-échelles des solides serait responsable de ces valeurs élevées. Cette agglomération serait aussi à l'origine d'effets d'exclusion de taille mis en évidence par l'injection de sondes alcanes cycliques. Les essais de dispersion de certains solides dans une matrice polymère hydrocarbonée, de type polypropylène, ont confirmé les tendances prédites par l'analyse par CGI. Le choix des sondes alcanes s'est donc révélé pertinent pour estimer les interactions solide-polypropylène. L'analyse des solides par CGI est donc un bon outil prédictif des interactions charge-polymère.

Deux solutions ont été proposées afin d'améliorer la désagglomération et donc la dispersion du solide dans une matrice polymère. D'une part, des expériences modèles de dispersion du solide dans du dodécane ont montré qu'un traitement à 15 % en masse d'oléate de sodium améliorerait considérablement la dispersion du solide dans la matrice. Cependant, ce traitement n'a pas eu l'effet escompté. La dispersion du solide dans la matrice polymère n'a pas été améliorée. Il faut cependant noter qu'une part importante de silice était contenue dans ces solides et qu'elle influe négativement sur la dispersion du solide dans le polymère. D'autre part, un traitement acide de la suspension de silicate de magnésium avant l'étape de séchage permettrait de réduire ou de fragiliser l'agglomération des particules qui se produit pendant l'étape de séchage en étuve. Cette amélioration a été mise en évidence par des tests de friabilité qui ont montré une diminution de la dureté du solide traité.

La constante d'équilibre du silicate de magnésium a pu être déterminée grâce aux calculs de spéciation effectués sur le système à l'équilibre en fin de synthèse. Par la suite, les rapports de sursaturation du silicate de magnésium et de la silice ont pu être calculés au cours de la synthèse, ce qui a permis de préciser le processus de précipitation de ces deux solides. Ainsi, dans le prémélangeur, seul le silicate de magnésium précipiterait. La silice, légèrement sursaturée dans certaines conditions, précipiterait plus tard au cours de la synthèse, la cinétique de sa formation étant probablement plus lente que celle du silicate de magnésium. Son processus de précipitation n'a pas pu être précisé davantage faute de données supplémentaires.

Les vitesses de nucléation et de croissance et le noyau d'agglomération ont pu être calculés dans le prémélangeur, en fonction des paramètres opératoires. Le prémélangeur fonctionne en continu et a été supposé parfaitement agité. La détermination des deux vitesses et du

noyau d'agglomération ont permis de mieux comprendre les effets de certains paramètres opératoires sur la taille des particules et agglomérats. Les effets de certains paramètres, tels que les ultrasons, pourraient être inhibés par une concentration en solide élevée. De plus, les paramètres pourraient ne pas agir de façon indépendante les uns des autres. Des travaux complémentaires seraient nécessaires pour essayer d'établir des lois liant paramètres opératoires et vitesses de cristallisation.

Plusieurs autres perspectives peuvent être envisagées pour faire suite à ces travaux. Le procédé de traitement acide du solide semble prometteur pour réduire l'agglomération du solide pendant la phase de séchage. Ce traitement acide pourrait être testé à différents pH et à différents taux. Le test de friabilité effectué sur les solides traités permettrait de déterminer dans quelles conditions ce traitement est le plus efficace. Des tests de dispersion du solide traité dans une matrice polymère permettront ensuite d'établir si la diminution du phénomène d'agglomération conduit à une meilleure dispersion du solide dans la matrice et à une amélioration des propriétés mécaniques du polymère chargé.

Un autre mode d'addition des réactifs pourrait être envisagé. L'addition parallèle des réactifs pourrait ainsi être réalisée directement dans la cuve agitée avec une configuration double-jet.

Concernant l'analyse de surface des solides par CGI, des essais d'optimisation des conditions d'analyse pourraient permettre d'améliorer l'efficacité de la colonne et ainsi la séparation des pics chromatographiques. La précision de la mesure serait améliorée. Des sondes de natures chimiques différentes de celles utilisées jusqu'à présent pourraient être testées. Ces sondes permettraient de prédire le comportement du solide en dispersion dans des matrices polymères autres que le polypropylène. Des essais de dispersion de la charge dans ces matrices, suivis de la caractérisation des propriétés de la matrice chargée, permettraient de relier l'analyse de surface par CGI et l'application du silicate de magnésium en tant que charge de matrice polymère.

Les solides jugés intéressants en termes de taille des particules et de comportement en dispersion (évalué notamment à partir de l'analyse de surface par CGI) pourraient être testés en tant que charge de matrices polymères à plus grande échelle, avec, par exemple, l'utilisation d'une extrudeuse semi-industrielle.

Enfin, les vitesses de cristallisation pourraient être déterminées dans les configurations d'additions lente et rapide d'un réactif dans l'autre, en réacteurs semi-fermé (pendant l'addition des réactifs) et fermé (une fois l'addition des réactifs terminée). Les calculs pourraient être réalisés avec le logiciel PHREEQC couplé au logiciel Matlab à partir des valeurs expérimentales du pH et de la conductivité de la suspension, mesurés au cours de la synthèse.



## **Annexes**

---





# Annexe A : Mesure de la masse volumique par pycnométrie à hélium

La masse volumique du silicate de magnésium est mesurée une fois que le solide est sec et broyé. La technique de mesure utilisée est la pycnométrie à gaz. Le gaz utilisé est l'hélium car, en raison de son faible diamètre atomique, il peut pénétrer à l'intérieur de très petites cavités.

Cette technique va permettre de déterminer le volume de l'échantillon analysé. Sa masse étant préalablement pesée, la masse volumique peut ensuite être calculée.

Comme le montre la figure A.1 page suivante, le pycnomètre est constitué de deux cellules reliées par une valve. Ces deux cellules sont appelées cellule échantillon (dans laquelle l'échantillon à analyser est placé) et cellule d'expansion. Les volumes de l'échantillon, de la cellule échantillon et de la cellule d'expansion sont notés respectivement  $V_{\text{échantillon}}$ ,  $V_{\text{cellule}}$  et  $V_{\text{exp}}$ . Initialement, les deux cellules sont à la pression ambiante  $P_{\text{amb}}$  et à température ambiante  $T_{\text{amb}}$  et la valve est fermée.

De l'hélium est injecté dans la cellule échantillon à une pression  $P_1$  connue. L'équation des gaz parfaits s'écrit dans la cellule échantillon :

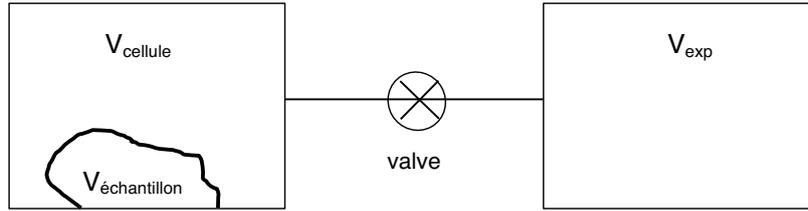
$$P_1 (V_{\text{cellule}} - V_{\text{échantillon}}) = n_c RT_{\text{amb}} \quad (\text{A.1})$$

avec  $n_c$ , le nombre de moles d'hélium dans la cellule échantillon, et  $R$ , la constante des gaz parfaits.

Dans la cellule d'expansion, l'équation des gaz parfaits s'écrit :

$$P_{\text{amb}} V_{\text{exp}} = n_e RT_{\text{amb}} \quad (\text{A.2})$$

avec  $n_e$ , le nombre de moles de gaz dans la cellule d'expansion.



**Fig. A.1 :** Diagramme simplifié du pycnomètre

Lorsque la valve est ouverte, la pression diminue jusqu'à une valeur  $P_2$  et l'équation des gaz parfaits s'écrit alors :

$$P_2 (V_{cellule} + V_{exp} - V_{échantillon}) = n_c RT_{amb} + n_e RT_{amb} \quad (\text{A.3})$$

Par substitution, l'équation A.3 devient :

$$P_2 (V_{cellule} + V_{exp} - V_{échantillon}) = P_1 (V_{cellule} - V_{échantillon}) + P_{amb} V_{exp} \quad (\text{A.4})$$

qui peut également s'écrire :

$$P_2 - P_1 (V_{cellule} - V_{échantillon}) = (P_{amb} - P_2) V_{exp} \quad (\text{A.5})$$

Par conséquent, on peut écrire :

$$V_{cellule} - V_{échantillon} = \frac{P_{amb} - P_2}{P_2 - P_1} V_{exp} \quad (\text{A.6})$$

L'addition et la soustraction de  $P_{amb}$  au dénominateur donne :

$$-V_{échantillon} = -V_{cellule} + \frac{P_{amb} - P_2}{(P_2 - P_{amb}) - (P_1 - P_{amb})} V_{exp} \quad (\text{A.7})$$

Si l'on divise le numérateur et le dénominateur par  $(P_{amb} - P_2)$ , on obtient :

$$V_{échantillon} = V_{cellule} - \frac{V_{exp}}{-1 - \frac{P_1 - P_{amb}}{P_{amb} - P_2}} \quad (\text{A.8})$$

qui peut également s'écrire :

$$V_{échantillon} = V_{cellule} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1 - P_{amb}}{P_2 - P_{amb}} - 1} \quad (\text{A.9})$$

Le volume de l'échantillon analysé est calculé à partir de l'équation A.9. Les volumes des deux cellules  $V_{cellule}$  et  $V_{exp}$  sont déterminés lors de la procédure de calibration. Les pressions sont mesurées par un capteur de pression. La masse de l'échantillon est pesée avant la mesure et elle est saisie dans le logiciel du pycnomètre qui calcule ainsi la masse volumique de l'échantillon.

A large, bold, black letter 'B' is centered within a dark square. To the left of the square, three horizontal lines of varying lengths extend to the left, suggesting a stylized 'B' or a logo element. The square and lines are set against a light gray background.

# B

---

## Annexe B : Mesure des propriétés de surface par adsorption d'azote

---

Les mesures d'adsorption et de désorption d'azote par la surface du solide permettent de calculer la surface spécifique du solide, mais également les volumes micro et méso-poreux et le diamètre des pores.

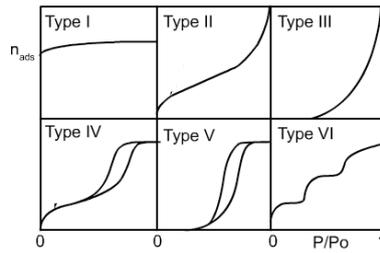
### Isothermes d'adsorption de gaz (RODIER, DEL CONFETTO et PATRY, 2012)

L'injection pas à pas d'un volume connu de gaz dans une enceinte contenant le solide à analyser et la mesure de la pression de l'enceinte après l'obtention de l'équilibre permettent de tracer le volume adsorbé de gaz en fonction de la pression relative de gaz dans la phase vapeur  $P/P_0$ . La courbe obtenue est l'isotherme d'adsorption de gaz. Le volume de gaz adsorbé est exprimé par unité de masse de solide. Il existe six types d'isothermes d'adsorption comme le montre la figure B.1 page suivante. Le type le plus fréquent, et que l'on obtient après analyse de certains silicates de magnésium, est le type 2, appelé isotherme B.E.T. (Brunauer, Emmet et Teller). L'isotherme de type 4 est également une isotherme B.E.T que l'on obtient pour certains silicates de magnésium. Dans ce cas, la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur limite pour  $P/P_0 = 1$ . Il s'agit d'un phénomène de condensation capillaire, autrement dit les pores sont remplis de gaz adsorbé par capillarité.

### Modèle B.E.T.

Différents modèles permettent de modéliser l'adsorption de gaz par la surface du solide. Le modèle classiquement utilisé est le modèle B.E.T. qui généralise la théorie de Langmuir.

Les hypothèses de la théorie de Langmuir sont les suivantes :



**Fig. B.1 :** Classification des isothermes d'adsorption-désorption (RODIER, DEL CONFETTO et PATRY, 2012)

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface du solide ;
- Tous les sites sont identiques ;
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono-moléculaire (isotherme de type 1) ;
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

Brunauer, Emmet et Teller ont modifié la troisième hypothèse de Langmuir. Dans leur modèle, ils supposent que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur des sites déjà occupés.

L'équation d'équilibre obtenue à partir de la théorie B.E.T. est la suivante :

$$\frac{V}{V_{\infty}} = \frac{C \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0}\right]} \quad (\text{B.1})$$

avec  $V$ , le volume de gaz réellement adsorbé par unité de masse de solide,  $V_{\infty}$ , le volume de gaz qui serait adsorbé si toute la surface du solide était complètement recouverte par une mono-couche de gaz, et  $C$ , un paramètre qui est fonction de la température, de la chaleur d'adsorption des molécules sur la première couche et de la chaleur de liquéfaction.

L'équation B.1 peut également s'écrire :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_{\infty} C} + \frac{C - 1}{V_{\infty} C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{B.2})$$

Si le tracé de  $\frac{\frac{P}{P_0}}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$  donne une droite, cela signifie que le modèle B.E.T. s'applique bien à notre étude.

## Calcul de la surface spécifique

La droite obtenue a pour pente  $\frac{C-1}{V_{\infty} C}$  et pour ordonnée à l'origine  $\frac{1}{V_{\infty} C}$ , ce qui permet de calculer la constante  $C$  ainsi que le volume maximum de gaz adsorbé  $V_{\infty}$ , qui correspond

au recouvrement complet de la surface du solide suivant une couche mono-moléculaire de soluté. Connaissant ce volume ainsi que la surface occupée par une molécule adsorbée  $\Sigma$ , on peut calculer la surface spécifique du solide  $a_{\text{spec}}$  :

$$a_{\text{spec}} = n\mathcal{N}\Sigma = \mathcal{N}\Sigma \frac{PV_{\infty}}{RT} \quad (\text{B.3})$$

avec  $n$ , le nombre de moles de gaz adsorbées par unité de masse de solide,  $\mathcal{N}$ , le nombre d'Avogadro,  $\Sigma$ , la surface occupée par une molécule adsorbée ( $\Sigma=0,162 \text{ nm}^2$  pour l'azote),  $R$ , la constante des gaz parfaits,  $P$  et  $T$ , la pression et la température exprimées en conditions standard ( $P=10^5 \text{ Pa}$  et  $T=0 \text{ }^\circ\text{C}$  dans cette étude).

## Porosité

Pour obtenir des informations sur la porosité du solide, la courbe de désorption de gaz est nécessaire. Une fois la saturation du solide atteinte, la pression est diminuée progressivement dans le système pour libérer le gaz adsorbé par le solide. Après l'obtention de chaque équilibre, le volume de gaz désorbé est mesuré. L'isotherme de désorption est obtenue en traçant le volume de gaz désorbé en fonction de la pression relative. La présence de pores dans le solide crée une boucle d'hystérésis sur les courbes d'adsorption-désorption. La forme des pores peut provoquer un retard à la désorption.

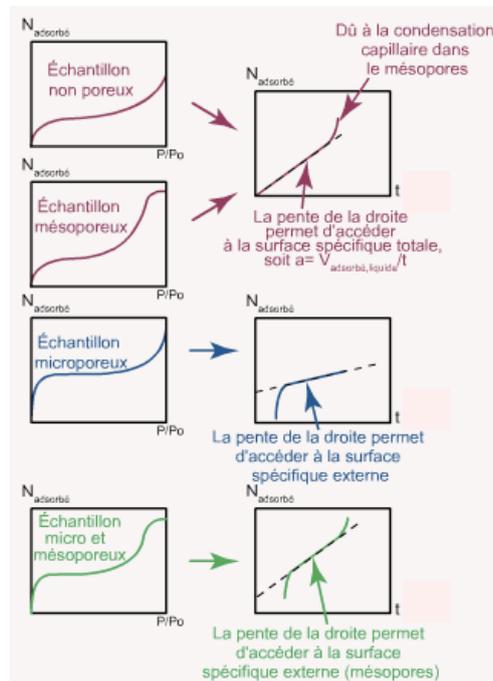
La figure B.2 page suivante présente les différentes isothermes que l'on peut obtenir selon que le solide est non poreux, uniquement méso-poreux, uniquement micro-poreux ou méso et micro-poreux. La présence de micro-pores est détectée par la forte adsorption de gaz à faible pression relative. À haute pression relative, la tendance à créer un plateau montre la présence de méso-pores. La présence de ces méso-pores est confirmée par l'allure de la distribution de taille des méso-pores, notamment lorsque le plateau est peu visible sur l'isotherme.

## Méso-porosité

La méthode la plus utilisée pour caractériser la méso-porosité est la méthode B.J.H. Le calcul de la répartition poreuse est basée sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption-désorption et sur l'application de la loi de Kelvin.

La boucle d'hystérésis observée sur l'isotherme d'adsorption-désorption (type IV) peut s'expliquer par la présence de pores. En effet, la condensation capillaire qui s'y produit n'est pas un phénomène complètement réversible, la désorption s'effectuant avec un certain retard par rapport à l'adsorption. La branche de désorption est habituellement considérée comme représentative de l'équilibre de condensation capillaire. On estime que le mouillage des pores y est meilleur qu'au moment de l'adsorption et que le rayon du ménisque obéit à la loi de Kelvin. Selon cette loi, si un ménisque liquide formé dans un capillaire est en équilibre avec sa vapeur, le rayon  $r$  du ménisque est lié à la pression relative par la relation suivante :

$$r = -\frac{k}{\log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (\text{B.4})$$



**Fig. B.2 :** Allures des isothermes en fonction de la porosité présente et exploitation par la méthode t-plot (RODIER, DEL CONFETTO et PATRY, 2012)

avec  $k=4,15$  pour l'azote, si  $r$  est exprimé en Å.

Le rayon des pores  $r_p$  est calculé en ajoutant au rayon du ménisque  $r$  l'épaisseur  $t$  de la couche multi-moléculaire :

$$r_p = r + t \quad (\text{B.5})$$

L'épaisseur de la couche multi-moléculaire fait intervenir l'épaisseur  $e$  d'une couche et le nombre de couches adsorbées  $n$ . L'épaisseur moyenne d'une couche adsorbée est le rapport du volume de liquide nécessaire pour recouvrir le solide d'une couche mono-moléculaire sur la surface du solide. Le nombre de couches adsorbées est le volume expérimentalement adsorbé par unité de masse de solide, à pression d'équilibre, divisé par le volume nécessaire pour recouvrir le solide d'une couche mono-moléculaire.

Si l'on applique la loi de Kelvin à la branche de désorption, on peut étudier quantitativement les méso-pores. Le calcul de répartition des rayons de pores s'appuie sur les trois hypothèses suivantes :

- Les pores peuvent être assimilés à des cylindres de rayon  $r_p$  et sont non déformables ;
- Ils sont tapissés d'une couche multi-moléculaire de gaz adsorbé, dont l'épaisseur est fonction de la pression relative ;
- Ils sont le siège d'une condensation capillaire à partir d'une certaine pression.

À chaque diminution de la pression, la loi de Kelvin est appliquée pour déterminer le rayon moyen des pores, ce qui conduit au tracé de la répartition du volume de gaz désorbé en fonction de la taille des pores, et donc à la distribution de taille des pores.

### Volume poreux et rayon moyen des pores

Soit  $m_a$  la masse d'azote adsorbé à saturation et  $V_a = \frac{m_a}{\rho_a}$  le volume correspondant adsorbé. Pour pouvoir calculer le volume poreux total  $V_{\text{pores}}$ , il est nécessaire de se placer sur l'isotherme de désorption au-delà du point où la boucle d'hystérésis se referme. En ce point, la masse de gaz adsorbé est connue donc on peut en déduire le volume correspondant. Grâce à la loi de Kelvin et à la valeur de la pression relative  $\frac{P}{P_0}$ , on peut calculer le diamètre maximal des pores.

De plus, à partir du volume poreux  $V_{\text{pores}}$  et de la surface spécifique  $a_{\text{spec}}$ , on peut calculer le rayon moyen des pores  $\bar{r}_p$  :

$$\bar{r}_p = \frac{2V_{\text{pores}}}{a_{\text{spec}}} \quad (\text{B.6})$$

### Distribution de taille des méso-pores

La méthode B.J.H. est appliquée sur l'isotherme de désorption (en partant de la pression relative la plus élevée atteinte) pour effectuer le calcul de la répartition poreuse. Cette méthode repose sur le principe suivant : des intervalles de pression relative sont définis et il est admis que, à chaque point de pression relative, le gaz désorbé provient, d'une part, de la désorption du gaz condensé dans une certaine gamme de taille de pore (cette taille est d'autant plus petite que la pression relative est basse) et, d'autre part, de la diminution de la couche adsorbée dans les pores de tailles supérieures précédemment vidés du gaz condensé.

On peut donc écrire, pour chaque pression relative  $\frac{P}{P_0}$  :

$$\Delta V_{\text{désorbé}} = V_{r_p} + \Delta t * A_{r_{p+1} > r_p} \quad (\text{B.7})$$

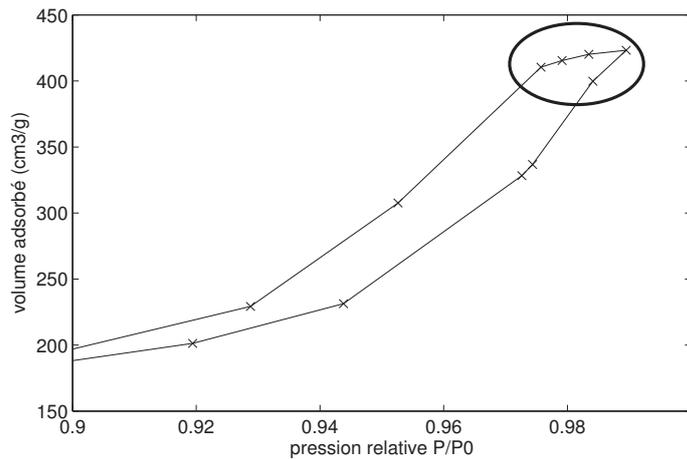
Il faut ici choisir une loi qui permette d'évaluer  $t$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$ . La loi de Harkins et Jura a été retenue :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{-\log \frac{P}{P_0} + 0,034}} \quad (\text{B.8})$$

À partir de la loi de Kelvin et de la loi de Harkins et Jura, il est possible de calculer par récurrence le volume de chaque catégorie de pores. On peut ainsi tracer le volume de chaque pore en fonction du diamètre moyen du pore. On obtient ainsi la distribution de taille des méso-pores.

La somme des valeurs du volume de pore conduit au calcul du volume méso-poreux cumulé  $V_{\text{méso}}$ .

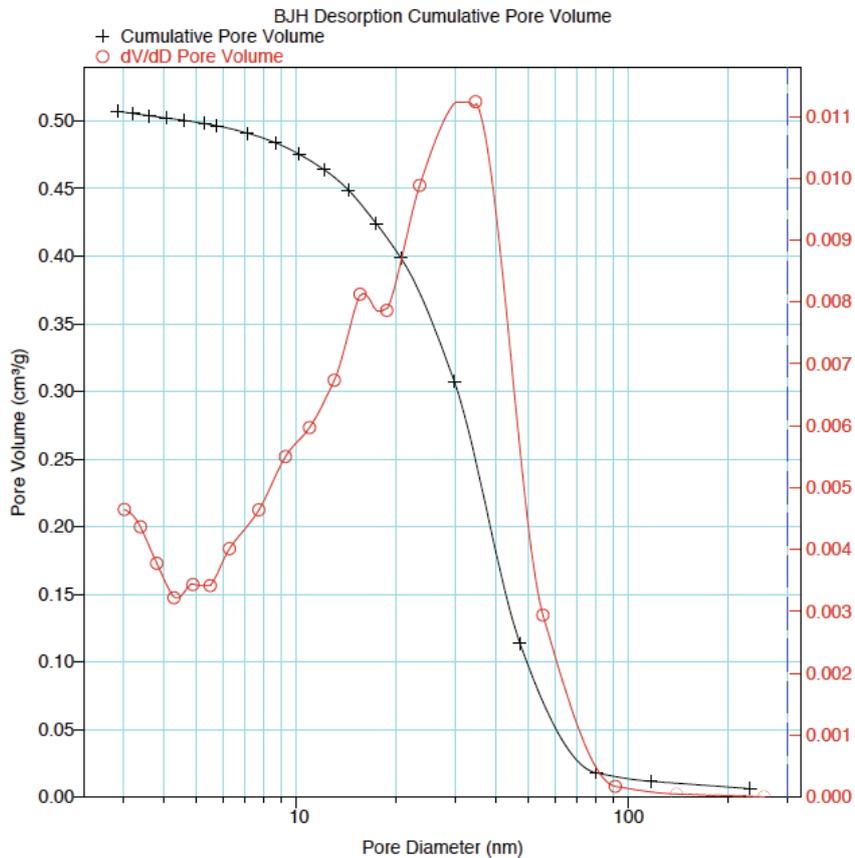
Pour déterminer si un solide présente de la méso-porosité, il faut donc tout d'abord regarder les courbes d'adsorption-désorption. Si, à haute pression relative, on observe un plateau sur la courbe de désorption, comme on peut l'observer sur le graphe B.3 page suivante, cela signifie que de la méso-porosité est présente dans la structure du solide. De plus, si la distribution de taille des méso-pores, obtenue par application de la méthode B.J.H., présente un pic, comme on peut l'observer sur la figure B.4 page 227, cela confirme la présence de méso-pores dans la structure du solide.



**Fig. B.3 :** Exemple d'isothermes obtenues par adsorption-désorption d'azote par du silicate de magnésium : observation de la méso-porosité.

### Micro-porosité

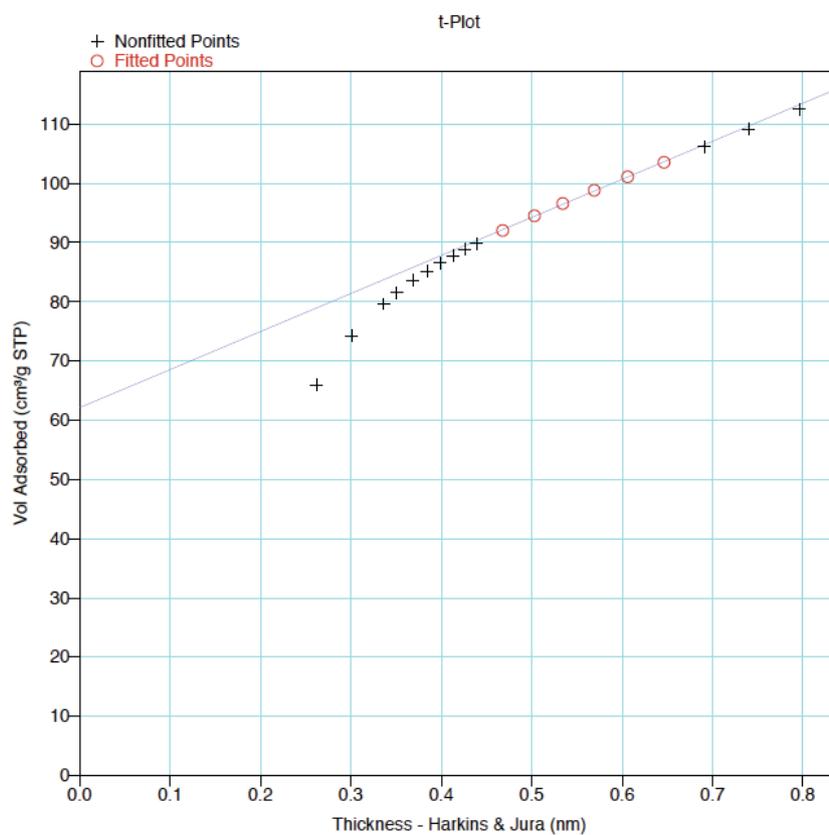
Le volume micro-poreux peut être déterminé grâce à la méthode t-plot appliquée sur la courbe d'adsorption de gaz. L'épaisseur de la couche de gaz adsorbé  $t$ , calculée d'après l'équation de Harkins et Jura (Equation B.8 page précédente), est tracée en fonction du volume adsorbé (Fig. B.5 page 228). Sur le graphe, est également tracée la droite d'évolution de la couche de gaz adsorbé en fonction du volume adsorbé pour un solide non poreux (droite en trait plein). L'allure de la courbe obtenue pour le solide analysé indique la présence de micro-pores et/ou de méso-pores. On s'intéresse ici uniquement à la présence de micro-pores. Si l'on compare la droite de référence et la courbe obtenue pour le solide analysé, on observe que les points expérimentaux s'écartent de la droite pour les pressions relatives comprises entre 0,25 et 0,45. Cet écart à la droite indique la présence de micro-pores. L'ordonnée à l'origine de la droite indique le volume micro-poreux  $V_{\text{micro}}$ . La présence de micro-porosité dans la structure du solide est également observable sur les isothermes d'adsorption-désorption d'azote. En effet, la présence de micro-pores est détectée par une forte adsorption d'azote à très faible pression relative ( $\frac{P}{P_0} < 0,01$ ).



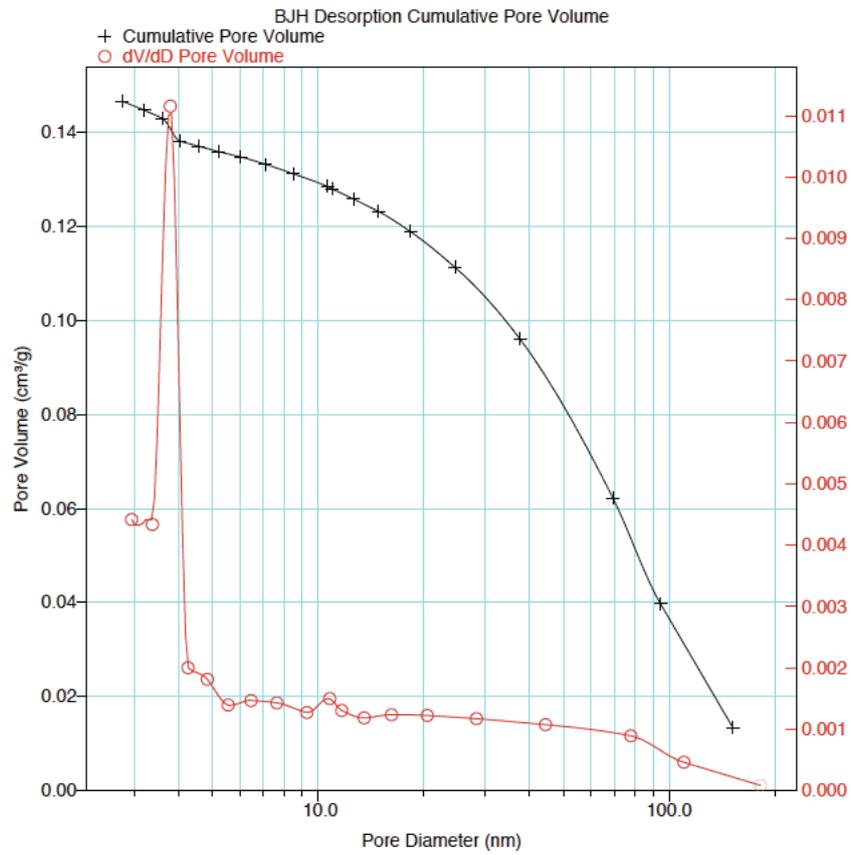
**Fig. B.4 :** Exemple de la distribution de taille des pores obtenue par la méthode B.J.H..

### Distribution de taille des pores des solides synthétisés

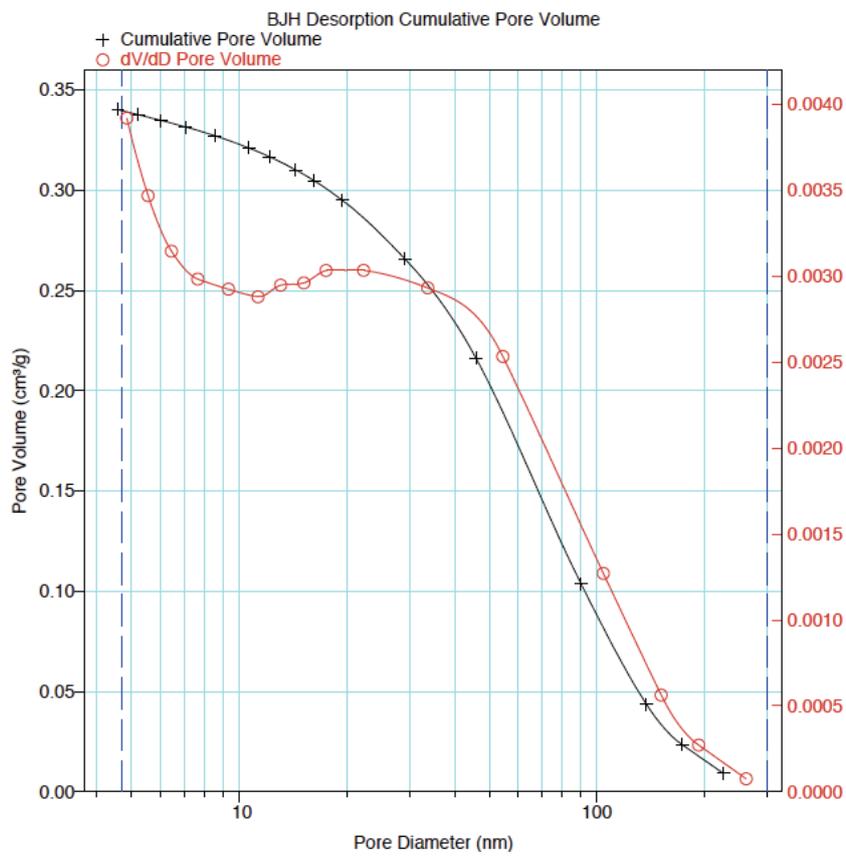
Les figures B.6 page 229, B.7 page 230, B.8 page 231, B.9 page 232, B.10 page 233, B.11 page 234 et B.12 page 235 présentent les distributions de taille des méso-pores qui permettent de détecter la présence de méso-pores, en complément des isothermes d'adsorption-désorption.



**Fig. B.5 :** Épaisseur de la couche de gaz adsorbé en fonction du volume adsorbé.



**Fig. B.6** : Distribution de taille des pores obtenue par la méthode B.J.H. pour le solide 1.



**Fig. B.7 :** Distribution de taille des pores obtenue par la méthode B.J.H. pour le solide 26.

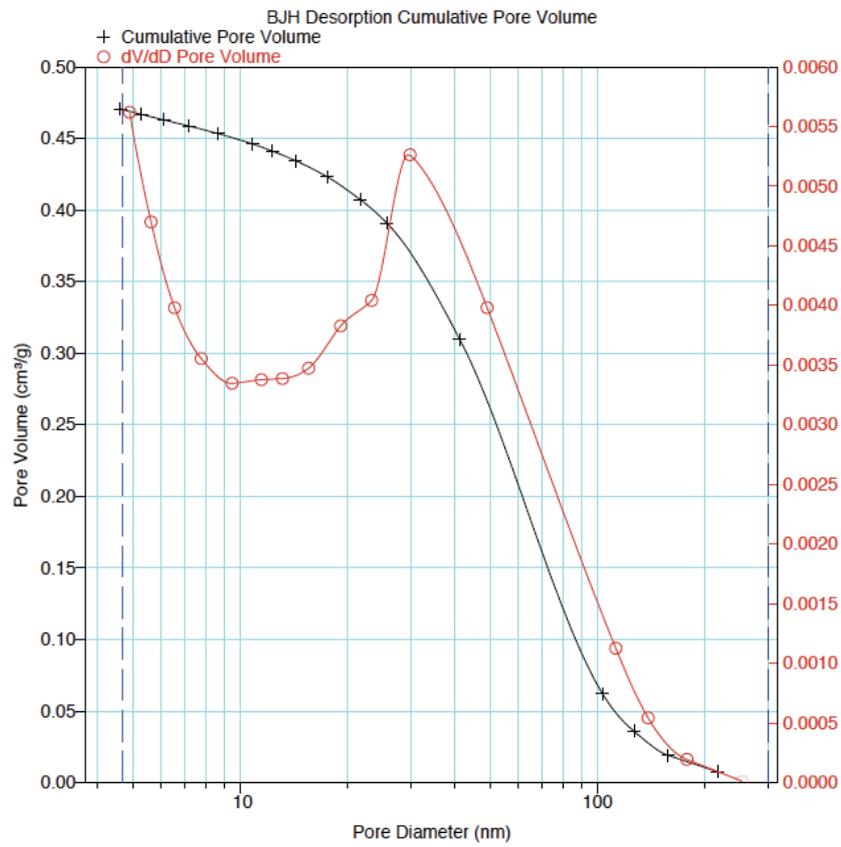
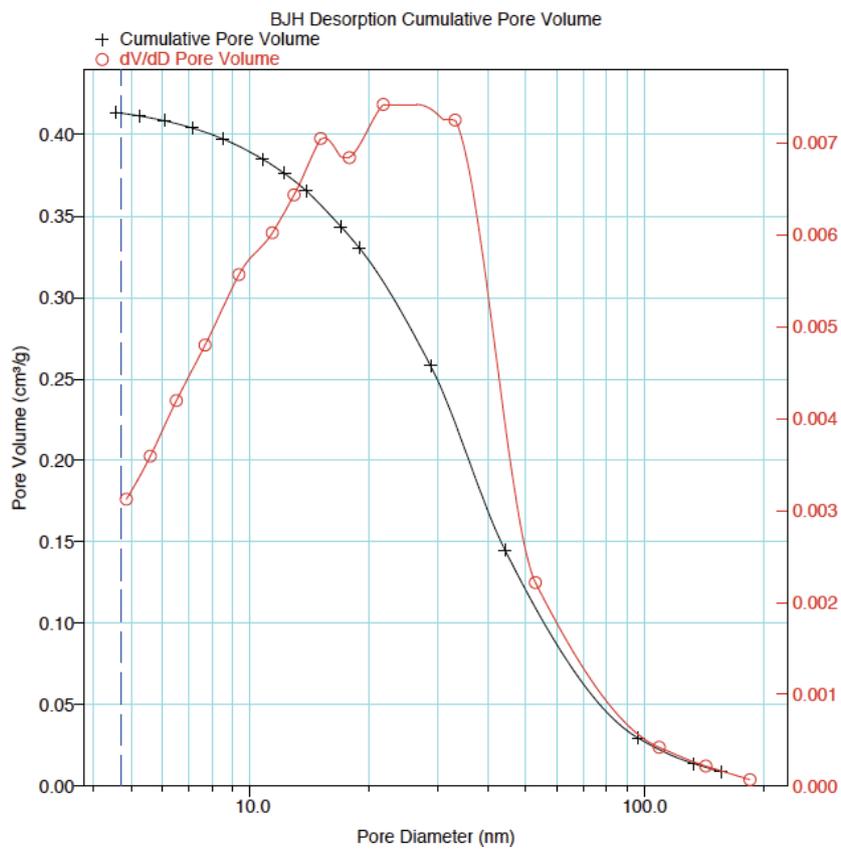
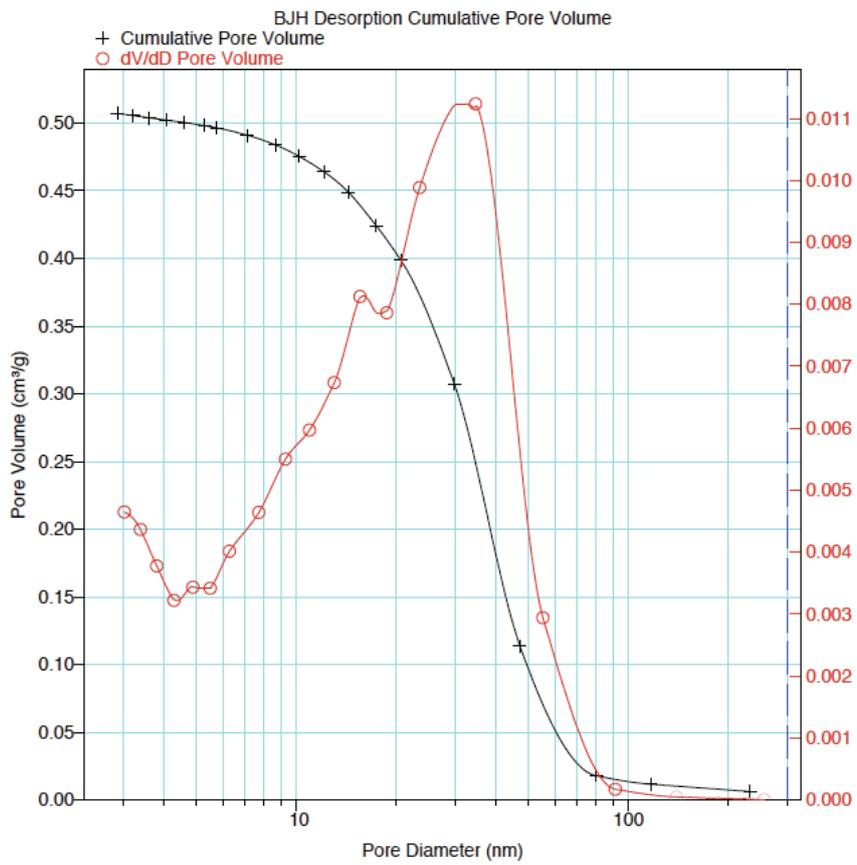


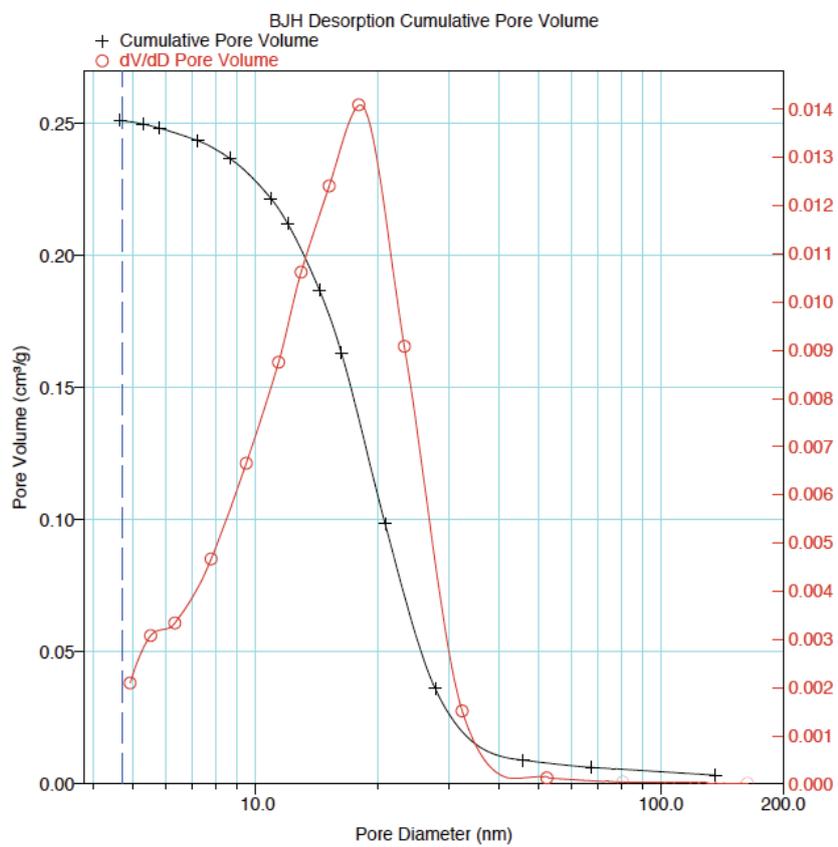
Fig. B.8 : Distribution de taille des pores obtenue par la méthode B.J.H. pour le solide 9.



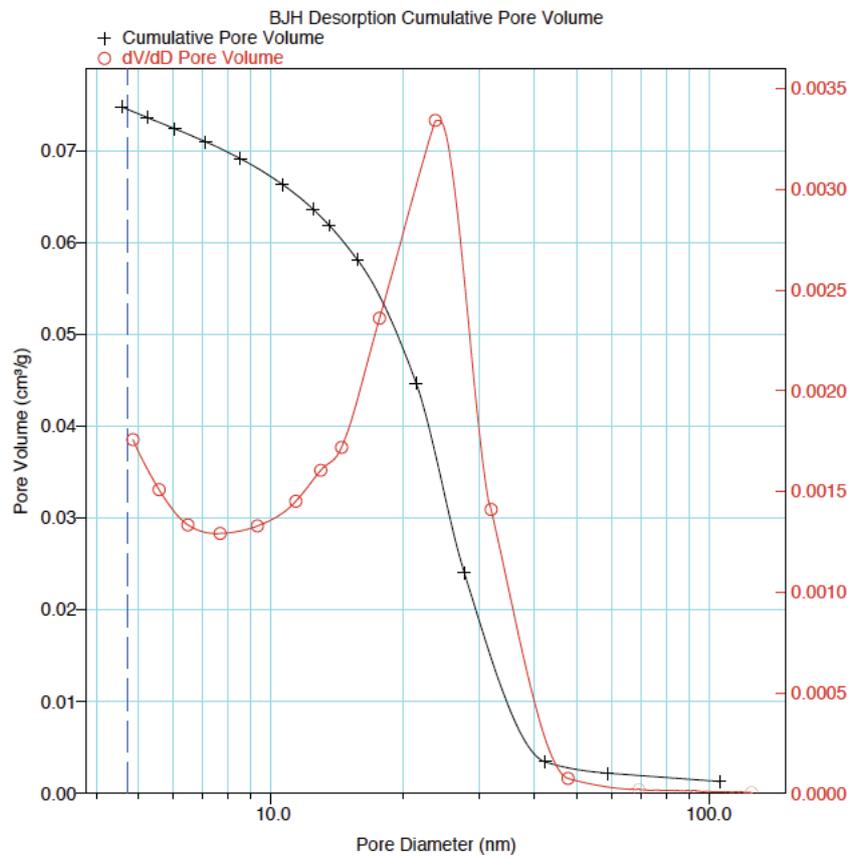
**Fig. B.9** : Distribution de taille des pores obtenue par la méthode B.J.H. pour le solide 16.



**Fig. B.10** : Distribution de taille des pores obtenue par la méthode B.J.H. pour le solide 6.

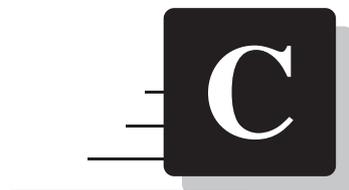


**Fig. B.11** : Distribution de taille des pores obtenue par la méthode B.J.H. pour le solide 5 après lavage.



**Fig. B.12 :** Distribution de taille des pores obtenue par la méthode B.J.H. pour le solide 5 avant lavage.





---

## Annexe C : Essai de friabilité du solide

---

Cet essai, réalisé sur le solide sec mais non broyé, va permettre de déterminer son indice de friabilité.

### Tamissage initial

Le solide est tout d'abord tamisé. Le tamissage est réalisé à sec sur un tamiseur de marque Retsch AS 200 Basic. Les tamis sont ronds et mesurent 200 mm de diamètre. Le tissu utilisé est métallique et les ouvertures sont de forme carrée. La durée du tamissage est de 15 minutes. Les tamis présentent des ouvertures nominales de mailles de 200, 500, 800 et 1 000  $\mu\text{m}$ .

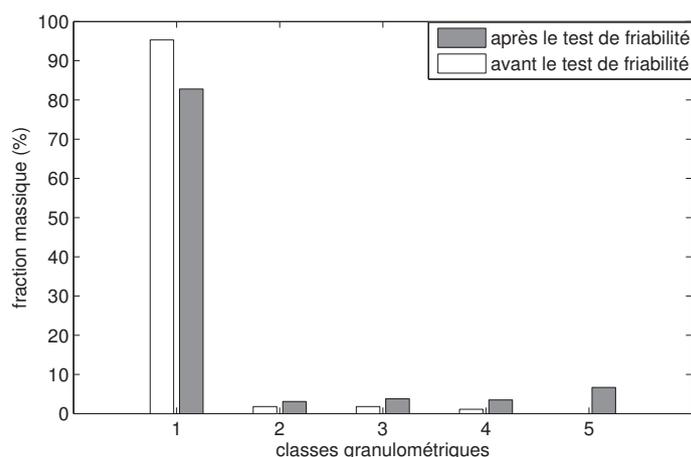
Lors du tamissage initial, le refus massique de chaque tamis est pesé.

Le refus de chaque tamis est récupéré.

Les figures C.1 page suivante et C.2 page 239 représentent les distributions de taille des agglomérats des deux solides avant le test de friabilité. Le tableau C.1 donne les diamètres minimum et maximum des particules de chaque classe granulométrique.

Classe granulométrique	Diamètre minimum des particules ( $\mu\text{m}$ )	Diamètre maximum des particules ( $\mu\text{m}$ )
1	1 000	>1 000
2	800	1 000
3	500	800
4	200	500
5	0	200

**Tab. C.1** : Classes granulométriques utilisées lors des essais de friabilité.



**Fig. C.1 :** Distribution de taille des agglomérats avant et après le test de friabilité pour le solide 5.

## Essai de friabilité

Le friabilimètre utilisé est de marque Erweka<sup>TM</sup>, modèle TAR 20.

Le protocole suivant est appliqué pour chaque refus de tamis récupéré, donc pour chaque classe de tailles déterminée (Table C.1 page précédente), exceptée la classe de tailles 5, car la masse de solide récupérée sur ce tamis à l'issue du tamisage initial était nulle pour les deux solides.

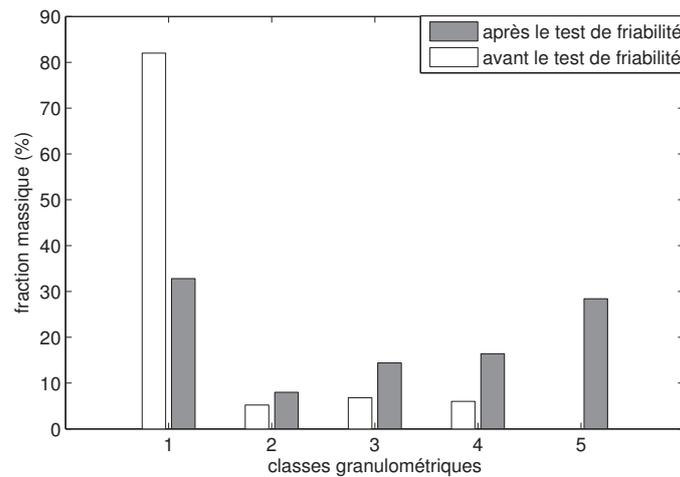
La cellule de friabilité est chargée avec le produit d'une classe de tailles. Cinq billes en acier de 17 mm de diamètre et de 18,9 g chacune sont incorporées dans la cellule, afin d'augmenter le phénomène d'attrition. En effet, si le phénomène d'attrition n'est pas suffisamment important, la différence de friabilité entre les deux solides risque d'être peu visible. Le test de friabilité est effectué pendant 15 minutes, avec une vitesse de rotation de 30 tr.min<sup>-1</sup>. Le produit de la classe de tailles considérée est ensuite à nouveau tamisé.

## Tamisage final

Une fois le test de friabilité effectué, le produit de chaque classe de tailles est à nouveau tamisé, selon le même protocole que le tamisage initial. Le refus massique du tamis correspondant à la classe de tailles considérée est pesé. Le refus massique de chaque classe de tailles inférieure est également pesé. Les figures C.1 et C.2 page suivante représentent les distributions de taille des agglomérats des deux solides après le test de friabilité.

Pour une classe de tailles considérée, l'indice de friabilité  $I_{fc}$  est calculé de la façon suivante :

$$I_{fc} = \frac{\sum_i m_i}{m_{tot}} \quad (C.1)$$

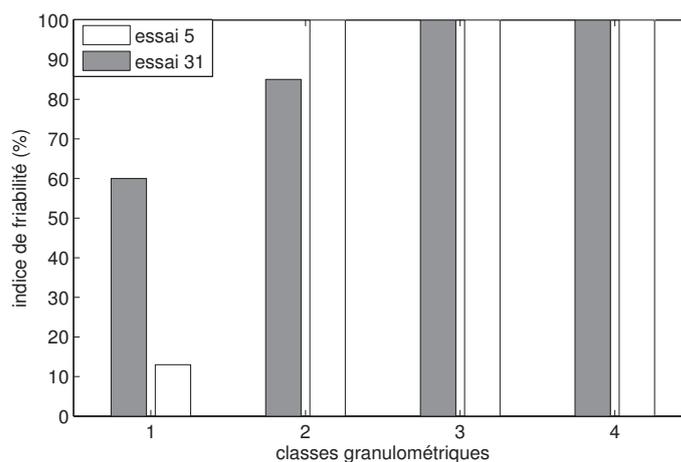


**Fig. C.2 :** Distribution de taille des agglomérats avant et après le test de friabilité pour le solide 31.

avec  $m_i$ , le refus massique d'une classe de tailles  $i$  inférieure à la classe de tailles considérée et  $m_{tot}$ , la masse totale de solide tamisé.

Un indice de friabilité de 100 % signifie que 100 % du solide de la classe de tailles considérée est friable, autrement dit la totalité du solide tamisé passe dans les classes de tailles inférieures. Un indice de friabilité de  $x$  % (avec  $x < 100$ ) signifie que  $x$  % du solide de la classe de tailles considérée passe dans les classes de tailles inférieures et  $(1-x)$  % reste sur le tamis de la classe de tailles considérée.

La figure C.3 présente l'indice de friabilité de chaque solide étudié pour chaque classe de tailles considérée.



**Fig. C.3 :** Indice de friabilité des solides 5 et 31 pour chaque classe de tailles considérée.

On remarque que l'indice de friabilité est de 100 % pour les trois classes de tailles les plus faibles pour le solide 5 et pour deux de ces classes pour le solide 31. La différence d'indice

---

de friabilité entre les deux solides est la plus significative sur la classe de tailles supérieure à 1 000  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, l'indice de friabilité du solide étudié est pris égal à l'indice de friabilité de la classe de tailles les plus élevées ( $>1\ 000\ \mu\text{m}$ ).

A stylized logo consisting of a white letter 'D' inside a black square. To the left of the square are three horizontal lines of decreasing length, and below the square is a horizontal line. The entire logo is set against a light gray background.

# D

---

## Annexe D : Essais de répétabilité de la mesure de la composante dispersive de l'énergie de surface obtenue par CGI

---

Des essais de répétabilité de la mesure de la composante dispersive de l'énergie de surface ont été effectués à partir du solide issu de l'essai 2 (mode d'addition : rapide,  $[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}] = 1,47 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[\text{HCl}] = 1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Le tableau D.1 page suivante présente les conditions opératoires de ces essais. Le numéro de la colonne indique quelle colonne a été utilisée pour réaliser l'analyse par CGI. Lorsque plusieurs analyses présentent le même numéro de colonne, cela signifie que la même colonne a été analysée plusieurs fois, sans être vidée entre deux analyses. Deux essais de précipitation ont été réalisés dans les mêmes conditions. Les solides synthétisés ont chacun été analysés. Deux longueurs de colonne ont été testées : 10 et 20 cm. Deux chromatographes ont également été utilisés. Les sondes testées lors des analyses sont les séries méthane, pentane, hexane (4 5 6) et pentane, hexane, heptane (5 6 7).

À partir de ces essais, la valeur moyenne de la composante dispersive de l'énergie de surface a été calculée et vaut  $131 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour le solide 2. L'écart-type vaut  $12 \text{ mJ.m}^{-2}$ . Par conséquent, l'erreur de mesure de la composante dispersive de l'énergie de surface est de 9,2 %.

---

Numéro de la colonne	Essai de précipitation	Longueur de la colonne (cm)	Chromatographe utilisé	Sondes injectées	Composante dispersive de l'énergie de surface ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )
1	1	20	7890	4 5 6	159
2	1	20	7890	4 5 6	145
3	1	10	6890	4 5 6	128
3	1	10	6890	5 6 7	124
3	1	10	7890	4 5 6	130
4	1	20	6890	4 5 6	122
4	1	20	7890	4 5 6	125
4	1	20	7890	4 5 6	118
5	2	10	7890	4 5 6	139
5	2	10	7890	4 5 6	124
6	2	10	7890	4 5 6	126

**Tab. D.1 :** Essais de répétabilité des mesures par CGI de la composante dispersive de l'énergie de surface effectués à partir du solide 2.

# Liste des symboles

---

## Lettres latines

---

$a_i^*$	activité du soluté $i$ dans la solution saturée	[-]
$A$	allongement à la rupture	[%]
$a^0$	paramètre spécifique d'une espèce ionique	[-]
$a_{\text{spec}}$	surface spécifique	$[\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}]$
$a_{CH_2}$	aire d'un groupement méthylène adsorbé à la surface d'un solide	$[\text{m}^2]$
$a_i$	activité du soluté $i$ dans la solution	[-]
$b$	paramètre spécifique d'une espèce ionique	[-]
$C$	couple	$[\text{N} \cdot \text{m}^{-1}]$
$C_i$	concentration du soluté $i$ dans la solution	$[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$
$C_i^*$	concentration de saturation d'un soluté $i$ dans la solution	$[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$
$C_p$	capacité thermique massique	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
$d$	diamètre du mobile d'agitation	[m]
$D_m$	coefficient de diffusion	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
$d_{10}$	diamètre des particules correspondant à 10% de la fréquence cumulée en volume	$[\mu\text{m}]$
$d_{32}$	diamètre en surface des particules	$[\mu\text{m}]$
$d_{50}$	diamètre des particules correspondant à 50% de la fréquence cumulée en volume	$[\mu\text{m}]$
$d_{90}$	diamètre des particules correspondant à 90% de la fréquence cumulée en volume	$[\mu\text{m}]$

---

$D_{\text{prémel}}$	diamètre du prémélangeur	[m]
$d_{\text{meso}}$	diamètre des méso-pores	[m]
$d_{\text{micro}}$	diamètre des micro-pores	[m]
$d_m$	diamètre moléculaire ou ionique du soluté	[m]
$D_v$	débit mesuré du gaz vecteur	[m <sup>3</sup> · s <sup>-1</sup> ]
$E$	module de Young	[Pa]
$F$	force nécessaire pour rompre un matériau lors d'un essai de traction	[N]
$f$	facteur de frottement	[-]
$G$	vitesse linéaire de croissance cristalline	[m · s <sup>-1</sup> ]
$G_v$	vitesse linéaire de croissance cristalline en volume	[m · s <sup>-1</sup> ]
$h$	coefficient d'échange thermique	[W · m <sup>-2</sup> · K <sup>-1</sup> ]
$I$	force ionique de la solution	[mol · kg <sup>-1</sup> ]
$I_M$	indice de morphologie du solide	[-]
$J$	fréquence de nucléation	[m <sup>-3</sup> · s <sup>-1</sup> ]
$j$	coefficient de James-Martin	[-]
$J_{US}$	vitesse de nucléation induite par la puissance ultrasonore	[m <sup>-3</sup> · s <sup>-1</sup> ]
$K$	constante d'équilibre chimique	[-]
$k_b$	constante de Boltzmann	[J · K <sup>-1</sup> ]
$K_s$	produit de solubilité	[-]
$L$	taille de particule/agrégat	[m]
$L_0$	longueur initiale du matériau lors d'un essai de traction	[m]
$L_c$	taille critique d'une particule	[m]
$L_u$	longueur du matériau avant rupture lors d'un essai de traction	[m]
$[i]$	molalité de l'espèce $i$ en solution	[mol · kg <sup>-1</sup> ]
$\dot{m}$	débit massique	[kg · s <sup>-1</sup> ]
$m_j$	moment en taille d'ordre $j$	[m <sup><math>j+1</math></sup> · L <sup>-1</sup> · m <sup>-1</sup> ]
$m_{v,j}$	moment en volume d'ordre $j$	[m <sup><math>3(j+1)</math></sup> · L <sup>-1</sup> · m <sup>-3</sup> ]
$M$	masse molaire	[kg · mol <sup>-1</sup> ]
$m$	masse	[kg]
$M_T$	concentration massique des particules dans la suspension	[kg · l <sup>-1</sup> ]
$M_{v,k,agg}$	moment en volume d'ordre $k$ du terme d'agglomération	[m <sup><math>3(j+1)</math></sup> · L <sup>-1</sup> · m <sup>-3</sup> ]
$\mathcal{N}$	nombre d'Avogadro	[mol <sup>-1</sup> ]

$N_p$	nombre de puissance du mobile d'agitation	[-]
$N$	vitesse de rotation du mobile d'agitation	[tr · s <sup>-1</sup> ]
$n$	densité de population en nombre	[m <sup>-3</sup> · m <sup>-1</sup> ]
$n$	quantité de matière	[mol]
$N_Q$	coefficient de pompage	[-]
$n_v$	densité de population en volume	[m <sup>-3</sup> · m <sup>-1</sup> ]
$P$	pression	[Pa]
$P_{diss}$	puissance dissipée	[J · s <sup>-1</sup> ]
$P_{US}$	puissance ultrasonore	[J · s <sup>-1</sup> ]
$\dot{Q}$	puissance thermique	[J · s <sup>-1</sup> ]
$Q$	débit volumique	[m <sup>3</sup> · s <sup>-1</sup> ]
$Q_a$	débit de pompage produit par l'agitateur	[m <sup>3</sup> · s <sup>-1</sup> ]
$Q_M$	débit massique	[kg · s <sup>-1</sup> ]
$R_{AG,v}$	vitesse d'agglomération	[m <sup>-3</sup> · s <sup>-1</sup> ]
$r_N$	vitesse de nucléation	[m <sup>-3</sup> · s <sup>-1</sup> ]
$I_{fc}$	indice de friabilité de la classe de tailles	[%]
$k_c$	constante d'agrégation/agglomération	[m <sup>3</sup> · s <sup>-1</sup> ]
$k_r$	constante de désagrégation/brisure	[m <sup>3</sup> · s <sup>-1</sup> ]
$r$	rapport molaire Si/Mg	[-]
$r_p$	rayon des pores	[m]
$Re$	nombre de Reynolds	[-]
$S$	rapport de sursaturation	[-]
$T$	température	[K]
$t_0$	temps mort de la colonne	[s]
$T_c$	température de la colonne	[K]
$t_{ind}$	temps d'induction de la nucléation	[s]
$t_{macro}$	temps de macro-mélange	[s]
$t_{micro}$	temps de micro-mélange	[s]
$t_n$	temps net de rétention de la sonde injectée	[s]
$t_r$	temps de rétention de la sonde injectée	[s]
$u$	vitesse du fluide	[m · s <sup>-1</sup> ]
$V$	volume	[m <sup>3</sup> ]

---

$V_{meso}$	volume méso-poreux	$[m^3 \cdot kg^{-1}]$
$V_{micro}$	volume micro-poreux	$[m^3 \cdot kg^{-1}]$
$V_n$	volume net de rétention de la sonde injectée	$[m^3]$
$V_{pc}$	volume critique d'un nucleus	$[m^3]$
$V_p$	volume d'une particule	$[m^3]$
$w$	fraction massique	$[-]$
$W_a$	travail d'adhésion	$[J]$
$W_{clivage}$	énergie nécessaire au clivage d'une unité d'aire de solide	$[J \cdot m^{-2}]$
$w_w$	indice de Wiener	$[-]$
$x$	fraction molaire	$[-]$
$z$	charge de l'ion	$[-]$

## Lettres grecques

---

$\beta$	noyau d'agglomération	$[L \cdot s^{-1}]$
$\Delta\mu_{c,i}$	différence de potentiel chimique d'une substance en solution et dans sa forme cristalline	$[J]$
$\Delta C$	sursaturation absolue	$[mol \cdot l^{-1}]$
$\Delta G$	énergie libre d'activation	$[J \cdot mol^{-1}]$
$\Delta G_a^0$	variation d'enthalpie libre d'adsorption	$[J]$
$\Delta G_a^M$	écart à la droite des alcanes linaires	$[J]$
$\Delta G_{crit}$	énergie libre de nucléation critique	$[J \cdot mol^{-1}]$
$\Delta P$	perte de charge	$[Pa]$
$\Delta T$	différence de température	$[-]$
$\varepsilon$	énergie dissipée dans la solution	$[W \cdot kg^{-1}]$
$\eta_{AG}$	efficacité d'agglomération	$[-]$
$\varepsilon_e$	déformation du matériau lors d'un essai de traction	$[-]$
$\phi_v$	facteur de forme en volume	$[-]$
$\gamma^{c,l}$	énergie de surface entre le cristal et la solution	$[J \cdot m^{-2}]$
$\gamma^{s,c}$	énergie de surface entre le substrat et le cristal	$[J \cdot m^{-2}]$

$\gamma^{s,l}$	énergie de surface entre le substrat et la solution	[J · m <sup>-2</sup> ]
$\gamma_{CH2}$	énergie de surface du polyéthylène	[J · m <sup>-2</sup> ]
$\gamma_i$	coefficient d'activité du soluté <i>i</i> dans la solution	[-]
$\gamma_s$	énergie de surface du solide	[J · m <sup>-2</sup> ]
$\gamma_s^D$	composante de l'énergie de surface du solide relative aux interactions de Debye	[J · m <sup>-2</sup> ]
$\gamma_s^d$	composante de l'énergie de surface du solide relative aux interactions dispersives de London	[J · m <sup>-2</sup> ]
$\gamma_s^H$	composante de l'énergie de surface du solide relative aux interactions de type liaisons hydrogène	[J · m <sup>-2</sup> ]
$\gamma_s^K$	composante de l'énergie de surface du solide relative aux interactions de Keesom	[J · m <sup>-2</sup> ]
$\gamma_s^{sP}$	composante de l'énergie de surface du solide relative aux interactions spécifiques	[J · m <sup>-2</sup> ]
$\lambda_B$	échelle de Batchelor	[m]
$\lambda_K$	échelle de Kolmogoroff	[m]
$\mu$	viscosité dynamique	[kg · m <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> ]
$\mu_{c,i}$	potentiel chimique d'une espèce <i>i</i> en solution	[J · mol <sup>-1</sup> ]
$\mu_c^0$	potentiel chimique standard	[J · mol <sup>-1</sup> ]
$\nu$	viscosité cinématique	[m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]
$\rho$	masse volumique	[kg · m <sup>-3</sup> ]
$\Sigma$	surface	[m <sup>2</sup> ]
$\sigma$	sursaturation relative	[-]
$\sigma_e$	contrainte appliquée au matériau lors d'un essai de traction	[Pa]
$\sigma_T$	conductivité ionique de la suspension	[S · m <sup>-1</sup> ]
$\chi_t$	nombre d'atomes de carbone utilisés pour décrire les alcanes cycliques ou ramifiés	[-]
$\tau$	temps de passage du mélange réactionnel dans le prémélangeur	[s]
$\theta$	facteur de correction de la conductivité par rapport à la température	[%/°C]

---

## Indices

---

<i>amb</i>	la propriété se réfère à l'air ambiant
<i>atm</i>	la propriété se réfère à l'atmosphère
<i>cuve</i>	la propriété se réfère à la cuve de 1 litre et à son mobile d'agitation
<i>e</i>	la propriété se réfère à l'entrée du système
<i>éq</i>	la propriété se réfère à l'état d'équilibre du système
<i>het</i>	la propriété se réfère à la nucléation primaire hétérogène
<i>hom</i>	la propriété se réfère à la nucléation primaire homogène
<i>prémel</i>	la propriété se réfère au prémélangeur
<i>réacteur</i>	la propriété se réfère au réacteur de 25 litres et à son mobile d'agitation
<i>sec</i>	la propriété se réfère à la nucléation secondaire
<i>solide</i>	la propriété se réfère au solide
<i>solution</i>	la propriété se réfère à la solution
<i>s</i>	la propriété se réfère à la sortie du système
<i>susp</i>	la propriété se réfère à la suspension
<i>eau</i>	la propriété se réfère à l'eau
<i>0</i>	la propriété se réfère à l'état initial

## Exposants

---

<i>calc</i>	la propriété est calculée
<i>e</i>	la propriété est prise à l'entrée du système
<i>exp</i>	la propriété est déterminée expérimentalement
<i>het</i>	la propriété se réfère à la nucléation primaire hétérogène
<i>hom</i>	la propriété se réfère à la nucléation primaire homogène
<i>s</i>	la propriété est prise à la sortie du système

---

# Table des figures

---

1	Répartition des tâches du projet entre les différents partenaires. . . . .	7
1.1	Vue dans l'espace d'un feuillet élémentaire de talc. . . . .	15
1.2	Schéma structural du talc. . . . .	16
1.3	Photographie d'un talc très lamellaire. . . . .	17
1.4	Photographie d'un talc microcristallin. . . . .	18
1.5	Répartition de la commercialisation du talc par secteur industriel (LÈBRE, 2007). . . . .	19
1.6	Nucléation hétérogène d'un germe sur un substrat. . . . .	27
2.1	Évolution de $(T_{eau} - T_{eau,0})$ en fonction du temps à 300 tr.min <sup>-1</sup> . . . . .	44
2.2	Évolution de $(T_{eau} - T_{eau,0})$ en fonction du temps à 600 tr.min <sup>-1</sup> . . . . .	44
2.3	Montage en cuve agitée de 1 litre avec addition lente d'un réactif. . . . .	46
2.4	Montage en cuve agitée de 1 litre avec addition rapide d'un réactif. . . . .	46
2.5	Montage en cuve agitée de 1 litre avec addition parallèle des réactifs. . . . .	47
2.6	Effet du nombre de lavage sur la conductivité corrigée à 20 °C des eaux-mères. . . . .	49
2.7	Effet du nombre de lavage sur la fraction massique de sodium dans le solide. . . . .	50
2.8	Montage en réacteur de 25 litres. . . . .	52
2.9	Effet des ultrasons durant l'analyse granulométrique. . . . .	54
2.10	Test de sédimentation du solide dans un solvant. . . . .	58
3.1	Points de prélèvements des échantillons pour les analyses granulométriques. . . . .	63
3.2	Répétabilité des essais : distributions granulométriques en sortie du prémélangeur. . . . .	64
3.3	Répétabilité des essais : évolution de la conductivité de la suspension au cours du temps. . . . .	65

---

3.4	Répétabilité des essais : distributions granulométriques en fin de synthèse.	65
3.5	Évolution de la distribution de taille des particules au cours du temps en sortie du prémélangeur. . . . .	66
3.6	Évolution de la distribution de taille des particules présentes dans la cuve au cours du temps. . . . .	67
3.7	Évolution de la distribution de taille des particules entre la sortie du prémélangeur et le mélange en cuve agitée. . . . .	68
3.8	Diffractogramme du solide synthétisé. . . . .	68
3.9	Évolution du pH de la suspension en fonction du temps, du mode et de l'ordre d'addition des réactifs. . . . .	70
3.10	Évolution de la conductivité de la suspension en fonction du temps, du mode et de l'ordre d'addition des réactifs. . . . .	71
3.11	Évolution du pH de la suspension et de la solubilité de la silice au cours de la synthèse en fonction de la molalité d'HCl. . . . .	72
3.12	Diffractogramme du solide 26 après décomposition thermique à 1 100 °C, obtenu par diffraction de rayons X. . . . .	74
3.13	Diffractogramme du solide 16 après décomposition thermique à 1 100 °C, obtenu par diffraction de rayons X. . . . .	75
3.14	Spectres IR des solides 16 et 26 et de l'Ultrasil VN3 (référence de la silice amorphe) entre 4 000-550 cm <sup>-1</sup> . . . . .	76
3.15	Spectres IR des solides 16 et 26 et de l'Ultrasil VN3 (référence de la silice amorphe) entre 700-650 cm <sup>-1</sup> . . . . .	77
3.16	Spectres IR des solides 16 et 26 et de l'Ultrasil VN3 (référence de la silice amorphe) entre 860-740 cm <sup>-1</sup> . . . . .	78
3.17	Spectres IR des solides 16 et 26 et de l'Ultrasil VN3 (référence de la silice amorphe) entre 1 500-840 cm <sup>-1</sup> . . . . .	79
3.18	Distributions de taille des particules en fonction du mode d'addition des réactifs. . . . .	81
3.19	Images obtenues par MEB des solides synthétisés. . . . .	81
3.20	Distributions de taille des particules en fonction des molalités initiales des réactifs. . . . .	82
3.21	Distributions de taille des particules en fonction des molalités initiales des réactifs, en sortie du prémélangeur. . . . .	83
3.22	Distributions de taille des particules en fonction des molalités initiales des réactifs, en sortie du prémélangeur. . . . .	83
3.23	Distributions de taille des particules en fonction de la molalité d'HCl. . . . .	84
3.24	Distributions de taille des particules en fonction de la molalité d'HCl. . . . .	84

---

3.25	Effets des ultrasons (34,5 W) sur la distribution de taille des particules. . .	85
3.26	Effets des ultrasons (34,5 W) sur la distribution de taille des particules en sortie du prémélangeur. . . . .	86
3.27	Effets des ultrasons (34,5 W) sur la distribution de taille des particules. . .	86
3.28	Effets de la température sur la distribution de taille des particules. . . . .	87
3.29	Images obtenues par MEB du solide synthétisé. . . . .	88
3.30	Effets de la technique de séchage sur l'agglomération du solide. . . . .	89
3.31	Structure du solide séché par lyophilisation. . . . .	90
3.32	. . . . .	92
3.32	Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des différents solides en fonction des paramètres du procédé : détermination de la micro-porosité. . . .	93
3.33	. . . . .	95
3.33	Structures poreuses des solides synth�tiss�s. . . . .	96
3.34	. . . . .	97
3.34	. . . . .	98
3.34	Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des différents solides en fonction des paramètres du procédé : détermination de la méso-porosité. . . .	99
3.35	Agglomération secondaire du solide. . . . .	100
3.36	. . . . .	102
3.36	Résultats des tests de dispersion des solides dans l'eau en fonction des paramètres du procédé. . . . .	103
3.37	évolution du taux de sel résiduel en fonction du diamètre des micro-pores. . . .	104
3.38	évolution du taux de sel résiduel en fonction du volume micro-poreux. . . .	105
3.39	évolution du taux de sel résiduel en fonction du volume méso-poreux. . . .	105
3.40	Effets du débit de prélèvement de l'échantillon de suspension sur la distribution granulométrique. . . . .	108
3.41	Répétabilité des essais réalisés en réacteur de 25 litres : �volution de la conductivité de la suspension au cours du temps. . . . .	109
3.42	Répétabilité des essais réalisés en réacteur de 25 litres : distribution granulométrique de la suspension en sortie du prémélangeur et dans le réacteur. . . . .	110
3.43	Comparaison des distributions de taille des particules mesurées à la sortie du prémélangeur et dans le réacteur. . . . .	110
3.44	évolution de la distribution granulométrique de la suspension prélevée en sortie du prémélangeur et dans le réacteur en fonction du temps. . . . .	111

---

3.45	Effets de la puissance ultrasonore sur la distribution de taille des particules, en sortie du prémélangeur. . . . .	112
3.46	Effets des débits d'injection des réactifs sur la distribution de taille des particules. . . . .	113
3.47	Évolution de la distribution granulométrique dans le réacteur lors de l'essai 25. . . . .	114
3.48	Comparaison des procédés réalisés en cuve agitée de 1 litre et en pilote de 25 litres : effets sur la distribution granulométrique de la suspension dans le réacteur. . . . .	115
3.49	Test de sédimentation du solide non traité dans différents solvants. . . . .	120
3.50	Vitesse de sédimentation du solide dans le dodécane, en fonction du traitement. . . . .	122
3.51	État de la dispersion des trois solides traités dans le dodécane. . . . .	122
3.52	Image prise au microscope optique du solide traité par l'oléate de sodium en suspension dans le dodécane. . . . .	122
3.53	Effets de la concentration en oléate de sodium sur la vitesse de sédimentation du solide dans le dodécane. . . . .	123
3.54	Effet du traitement acide de la suspension sur la distribution de taille des particules. . . . .	126
4.1	Énergie libre d'adsorption de différentes sondes modèles de polymères adsorbées sur un noir de carbone, en fonction de leur aire moléculaire. . .	133
4.2	Principe de la CGI à dilution infinie. . . . .	134
4.3	Détermination du temps net de rétention. . . . .	135
4.4	Détermination de la composante dispersive de l'énergie de surface $\gamma_s^d$ pour une série d'alcane linéaires. . . . .	138
4.5	Détermination de la composante dispersive de l'énergie de surface $\gamma_s^d$ pour une série d'alcane linéaires et une série d'alcane cycliques. . . . .	140
4.6	Composante dispersive de l'énergie de surface, en fonction de la nature du solide. . . . .	145
4.7	Composante dispersive de l'énergie de surface des solides, en fonction des molalités initiales, du mode d'addition des réactifs et de l'utilisation des ultrasons. . . . .	145
4.8	Composante dispersive de l'énergie de surface des solides, en fonction du diamètre des méso-pores. . . . .	146
4.9	. . . . .	148
4.9	Accès des sondes alcane linéaires et cycliques aux structures poreuses des solides synthétisés . . . . .	149

---

4.10	Distributions de tailles des particules des solides 5 et 9 redispersés dans l'eau, sous ultrasons (test de dispersion) au temps initial et après 5 minutes de test. . . . .	149
4.11	Influence de la morphologie de surface sur l'adsorption de sondes alcanes linéaires ou cycliques (essai 9). . . . .	150
4.12	Indice de morphologie des solides, en fonction des molalités initiales et du mode d'addition des réactifs et de l'utilisation des ultrasons. . . . .	151
4.13	Indice de morphologie des solides, en fonction du volume méso-poreux, pour différents alcanes cycliques injectés. . . . .	152
4.14	Photographie de la micro-extrudeuse DSM 15 mL. . . . .	156
4.15	Photographie de la machine d'injection DSM 12 mL. . . . .	156
4.16	Module de Young des polymères chargés en fonction du type de charge. . . . .	158
4.17	Allongement à la rupture des polymères chargés en fonction du type de charge. . . . .	159
5.1	Résultats d'une analyse thermique gravimétrique sur le solide issu de l'essai 5. . . . .	167
5.2	Valeurs du pH calculé en fonction du pH expérimental. . . . .	174
5.3	Valeurs calculées du nombre de moles de solides formées en fonction des valeurs expérimentales obtenues à partir des analyses de spectrométrie de fluorescence X. . . . .	174
5.4	Valeurs calculées du nombre de moles de solides formées en fonction des valeurs expérimentales obtenues à partir des analyses par fluorescence X : vue de détail de la figure 5.3 page 174. . . . .	175
5.5	Évolution de la constante d'équilibre du silicate de magnésium en fonction de la température. . . . .	175
5.6	Définition des différents systèmes intervenant dans le procédé. . . . .	184
5.7	Densité de population des particules en nombre à la sortie du prémélangeur. . . . .	186
5.8	Évolution de la distribution granulométrique en sortie du prémélangeur au cours du temps. . . . .	193
5.9	Distributions granulométriques en sortie du prémélangeur (système 1) et du tube (système 2). . . . .	195
5.10	Distributions granulométriques de la suspension en sortie du tube au cours du temps. . . . .	196
5.11	. . . . .	200
5.11	Évolution des distributions granulométriques en sortie du prémélangeur au cours du temps pour différents essais. . . . .	201

---

5.12	Évolution des vitesses de nucléation $r_N$ , de croissance $G_v$ et du noyau d'agglomération $\beta$ en fonction des molalités initiales des réactifs et de l'utilisation des ultrasons pendant la synthèse. . . . .	202
5.13	Évolution des vitesses de nucléation $r_N$ , de croissance $G_v$ et du noyau d'agglomération $\beta$ en fonction de la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension. . . . .	205
5.14	Évolution des vitesses de nucléation, de croissance et du noyau d'agglomération en fonction du rapport de sursaturation du silicate de magnésium. . . . .	206
5.15	Évolution de la distribution de taille des particules en fonction du débit total d'injection des réactifs. . . . .	208
5.16	Évolution des vitesses de nucléation $r_N$ , de croissance $G_v$ et du noyau d'agglomération $\beta$ en fonction du débit total d'injection des solutions de réactifs. . . . .	209
5.17	Évolution des vitesses de nucléation $r_N$ , de croissance $G_v$ et du noyau d'agglomération $\beta$ en fonction du rapport de sursaturation du silicate de magnésium. . . . .	210
A.1	Diagramme simplifié du pycnomètre . . . . .	220
B.1	Classification des isothermes d'adsorption-désorption . . . . .	222
B.2	Allures des isothermes en fonction de la porosité présente et exploitation par la méthode t-plot . . . . .	224
B.3	Exemple d'isothermes obtenues par adsorption-désorption d'azote par du silicate de magnésium : observation de la méso-porosité. . . . .	226
B.4	Exemple de la distribution de taille des pores obtenue par la méthode B.J.H..	227
B.5	Épaisseur de la couche de gaz adsorbé en fonction du volume adsorbé. . . . .	228
B.6	Distribution de taille des pores obtenue par la méthode B.J.H. pour le solide 1. . . . .	229
B.7	Distribution de taille des pores obtenue par la méthode B.J.H. pour le solide 26. . . . .	230
B.8	Distribution de taille des pores obtenue par la méthode B.J.H. pour le solide 9. . . . .	231
B.9	Distribution de taille des pores obtenue par la méthode B.J.H. pour le solide 16. . . . .	232
B.10	Distribution de taille des pores obtenue par la méthode B.J.H. pour le solide 6. . . . .	233
B.11	Distribution de taille des pores obtenue par la méthode B.J.H. pour le solide 5 après lavage. . . . .	234

---

B.12	Distribution de taille des pores obtenue par la méthode B.J.H. pour le solide 5 avant lavage. . . . .	235
C.1	Distribution de taille des agglomérats avant et après le test de friabilité pour le solide 5. . . . .	238
C.2	Distribution de taille des agglomérats avant et après le test de friabilité pour le solide 31. . . . .	239
C.3	Indice de friabilité des solides 5 et 31 pour chaque classe de tailles considérée.	239



# Liste des tableaux

---

2.1	Propriétés des réactifs . . . . .	42
2.2	Puissances dissipées dans la suspension en écoulement dans la cuve et nombres de puissance du mobile d'agitation en fonction de la vitesse de rotation. . . . .	45
2.3	Puissances ultrasonores mesurées pour différentes graduations du générateur d'ultrasons, avec un débit d'eau de $3,38 \text{ g.s}^{-1}$ . . . . .	49
3.1	Conditions opératoires du procédé de synthèse du solide en cuve agitée de 1 litre. . . . .	61
3.2	Propriétés physico-chimiques des solides synthétisés en cuve agitée de 1 litre. . . . .	62
3.3	Effet des ultrasons sur la fraction massique de silicate de magnésium dans le solide. . . . .	73
3.4	Semi-quantification du mélange issu de la décomposition thermique des solides 26 et 16, calculée à partir de la méthode RIR. . . . .	76
3.5	Propriétés d'adsorption d'azote et de dispersion des solides synthétisés. . . . .	101
3.6	Conditions opératoires du procédé de synthèse du solide en réacteur de 25 litres . . . . .	107
3.7	Propriétés physico-chimiques des solides synthétisés en réacteur de 25 litres. . . . .	107
3.8	Débits d'injection des réactifs dans le prémélangeur. . . . .	113
3.9	Comparaison des valeurs des échelles de Batchelor et de Kolmogoroff pour les essais réalisés aux deux échelles. . . . .	117
3.10	Effet de l'énergie dissipée dans la suspension sur la vitesse d'agglomération en régime laminaire. . . . .	117
3.11	Vitesses de sédimentation du solide dans différents solvants. . . . .	119
3.12	Additifs testés pour améliorer la dispersion du solide dans une matrice polymère. . . . .	121

---

3.13	Conditions opératoires du procédé de synthèse du solide en réacteur de 25 litres, avec ajout d'additif. . . . .	124
3.14	Conditions opératoires du procédé de synthèse du solide avec traitement acide. . . . .	125
4.1	Sondes utilisées en CGI pour l'analyse des noirs de carbone et polymère simulé (WANG et WOLFF, 1991[b]). . . . .	132
4.2	Effet de la température de conditionnement sur la composante dispersive de l'énergie de surface $\gamma_s^d$ mesurée suite à l'injection d'une série d'alcane linéaires. . . . .	143
4.3	Effet de la présence de silice dans le solide sur l'indice de morphologie calculé par injection de différentes sondes. . . . .	153
4.4	Composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface du polypropylène en fonction de la température. . . . .	155
5.1	Équilibres chimiques, constantes $K$ associées et produits de solubilité $K_s$ . . . . .	168
5.2	Coefficients d'activité des différentes espèces en solution. . . . .	170
5.3	Calcul du pH, des rapports de sursaturation et des nombres de moles formées de silicate de magnésium et de silice en sortie du prémélangeur et dans la cuve. . . . .	178
5.4	Calcul du pH, des rapports de sursaturation et des nombres de moles formées de silicate de magnésium et de silice en sortie du prémélangeur et dans la cuve. . . . .	181
5.5	Moments en volume et vitesses de nucléation, de croissance et d'agglomération dans le système 1 (prémélangeur). . . . .	194
5.6	Moments en volume et vitesses de nucléation, de croissance et d'agglomération dans le système 2 (prémélangeur+tube). . . . .	198
5.7	Rapport de sursaturation du silicate de magnésium et vitesses de nucléation, de croissance et d'agglomération dans le système 2 (prémélangeur+tube) en fonction des paramètres du procédé. . . . .	203
C.1	Classes granulométriques utilisées lors des essais de friabilité. . . . .	237
D.1	Essais de répétabilité des mesures par CGI de la composante dispersive de l'énergie de surface effectués à partir du solide 2. . . . .	242

# Bibliographie

---

- ASHLEY, M.J. (1974). « Ultrasonics in chemical processing ». Dans : *The Chemical engineer*, p. 368–371 (cf. p. 38).
- AYALA, J.A., W.M. HESS et G.A. JOYCE (1993). « Carbon-Black-Elastomer Interaction II: Effects of Carbon Black Surface Activity and Loading ». Dans : *Rubber chemistry and technology* (cf. p. 133).
- AZAROUAL, M., C. FOUILLAC et J.M. MATRAY (1997). « Solubility of silica polymorphs in electrolyte solutions .1. Activity coefficient of aqueous silica from 25 degrees to 250 degrees C, Pitzer's parameterisation ». Dans : *Chemical Geology* 140.3-4, 155–165 (cf. p. 72).
- BAILEY, S.W. (1988). « Introduction in Hydrous Phyllosilicates ». Dans : *Reviews in Mineralogy* 13, p. 13–60 (cf. p. 14).
- BAILEY, S.W., G.W. BRINDLEY, W.D. JHONS, R.D. MARTIN et M. ROSS (1969-1970). « Clay Mineral Society - report of nomenclature committee ». Dans : *Clays and Clay Minerals* 19, p. 132–133 (cf. p. 14).
- BAILLON, F. (2002). « Procédé de synthèse du dioxyde de titane : analyse et modélisation des solutions Titane-Sulphate; Influence des ultrasons sur la précipitation ». Thèse de doct. Thèse de l'École des Mines de Paris, p. 297 (cf. p. 37).
- BALAMURUGAN, G. P. et S. N. MAITI (2010). « Effects of Nanotalc Inclusion on Mechanical, Microstructural, Melt Shear Rheological, and Crystallization Behavior of Polyamide 6-Based Binary and Ternary Nanocomposites ». Dans : *Polymer Engineering and Science* 50.10, 1978–1993 (cf. p. 17).
- BALARD, H. (1997). « Estimation of the surface energetic heterogeneity of a solid by inverse gas chromatography ». Dans : *Langmuir* 13.5. 2nd International Symposium on Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids, HIGH TETRA MT, POLAND, SEP 04-10, 1995, 1260–1269 (cf. p. 140).
- BALARD, H., E. BRENDLE et E. PAPIRER (2000). « Determination of the acid-base properties of solid surfaces using Inverse Gas Chromatography: Advantages and limitations in acid-base interactions ». Dans : *Relevance to Adhesion Science and Technology* 2, p. 299–316 (cf. p. 139, 140).
- BALARD, H. et E. PAPIRER (1993). « Characterization and modification of fillers for paints and coatings ». Dans : *Progress in Organic Coatings* 22.1-4. 18th International Conf in Organic Coatings Science and Technology, Athens, Greece, jul 06-10, 1992, 1–17 (cf. p. 133, 143).

- 
- BALARD, H., A. SAADA, J. HARTMANN, O. AOUADJ et E. PAPIRER (1996). « Estimation of the surface energetic heterogeneity of fillers by inverse gas chromatography ». Dans : *Macromolecular Symposia* 108, 63–80 (cf. p. 133).
- BALDYGA, J. et J. BOURNE (1999). « Turbulent mixing and chemical reactions ». Dans : Wiley, New York, p. 867 (cf. p. 33).
- BALDYGA, J., M. JASINKA, K. JODKO et P. PETELSKI (2012). « Precipitation of amorphous colloidal silica from aqueous solutions-Aggregation problem ». Dans : *Chemical Engineering Science* 77, 207–216 (cf. p. 72).
- BARD, A.J., R. PARSONS et J. JORDAN (1985). Dans : *Standard potentials in aqueous solutions*. IUPAC, Marcel Dekker Inc., New York (cf. p. 23, 170).
- BEEK, J. et R.S. MILLER (1959). « Turbulent transport in chemical reactors ». Dans : *Chemical Engineering Progress Symposium Series* (cf. p. 33).
- BERTORA, A., M. CASTELLANO, E. MARSANO, M. ALESSI, L. CONZATTI, P. STAGNARO, G. COLUCCI, A. PRIOLA et A. TURTURRO (2011). « A New Modifier for Silica in Reinforcing SBR Elastomers for the Tyre Industry ». Dans : *Macromolecular Materials and Engineering* 296.5, p. 455–464 (cf. p. 133).
- BOISTELLE, R., J.P. KLEIN et J. DUGUA (1989). « Cristallisation : aspects théoriques ». Dans : *Les techniques de l'Ingénieur* J1500 (cf. p. 26, 30).
- BOUKERROU, A., J. DUCHET, S. FELLAHI, M. KACI et H. SAUTEREAU (2007). « Morphology and mechanical and viscoelastic properties of rubbery epoxy/organoclay montmorillonite nanocomposites ». Dans : *Journal of Applied Polymer Science* 103.6, 3547–3552 (cf. p. 154).
- BRENDLE, E. et E. PAPIRER (1997). « A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography for the surface nanorugosity evaluation .1. Method of evaluation ». Dans : *Journal of Colloid and Interface Science* 194.1, 207–216 (cf. p. 140, 141).
- BREW, D.R.M et F.P. GLASSER (2005). « Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels ». Dans : *Cement and Concrete Research* 35.1, p. 85–98 (cf. p. 67).
- BURTON, W.K., N. CABRERA et F.C. FRANCK (1951). « The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces ». Dans : *Philosophical transactions* A243, p. 299–358 (cf. p. 29).
- CASTELLANO, M., L. FALQUI, G. COSTA, A. TURTURRO, B. VALENTI et G. CASTELLO (2002). « Investigation on elastomer–silica interactions by inverse gas chromatography and image analysis aided transmission electron microscopy ». Dans : *Journal of Macromolecular Science, Part B* 41.3, p. 451–471 (cf. p. 133).
- CASTELLANO, M., L. CONZATTI, G. COSTA, L. FALQUI, Turturro A., B. VALENTI et F. NEGRONI (2005). « Surface modification of silica: 1. Thermodynamic aspects and effect on elastomer reinforcement ». Dans : *Polymer* 46.3, p. 695–703 (cf. p. 133).
- CASTELLANO, M., L. CONZATTI, A. TURTURRO, G. COSTA et G. BUSCA (2007). « Influence of the Silane Modifiers on the Surface Thermodynamic Characteristics and Dispersion of the Silica into Elastomer Compounds ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 111.17, p. 4495–4502 (cf. p. 133).
- CHARLTON, S.R. et D.L. PARKHURST (2011). « Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages ». Dans : *Computers & Geosciences* 37.10, 1653–1663 (cf. p. 164, 165, 168).

- CIESIELCZYK, F., A. KRYSZTAFKIEWICZ et T. JESIONOWSKI (2004). « Influence of precipitation parameters on physicochemical parameters of synthetic magnesium silicates. » Dans : *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 38, p. 197–205 (cf. p. 20, 21).
- (2005). « Influence of surface modification on morphology and physicochemical parameters of synthetic magnesium silicate. » Dans : *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 39, p. 155–164 (cf. p. 21, 67).
- (2007[a]). « Adsorptive properties of synthetic magnesium silicates ». Dans : *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 41, 185–193 (cf. p. 21).
- (2007[b]). « Magnesium silicates - adsorbents of organic compounds ». Dans : *Applied surface science* 253.20, 8435–8442 (cf. p. 20, 21).
- (2007). « Physicochemical studies on precipitated magnesium silicates ». Dans : *Journal of Materials Science* 42.11, p. 3831–3840 (cf. p. 20, 21, 67).
- CIESIELCZYK, F., A. KRYSZTAFKIEWICZ, K. BULA et T. JESIONOWSKI (2010). « Evaluation of Synthetic Magnesium Silicate as a New Polymer Filler ». Dans : *Composite Interfaces* 17.5-7, p. 481–494 (cf. p. 21).
- COMARD, M.P. (2001). « Caractérisation de surfaces solides hétérogènes : Étude du couplage de la chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie avec la modification de surface par imprégnation contrôlée par des macromolécules ». Thèse de doct. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, p. 302 (cf. p. 140, 143).
- COMARD, M.P., R. CALVET, J.A. DODDS et H. BALARD (2002). « Inverse gas chromatographic study of the surface properties of talc impregnated with different acidic and basic polymers ». Dans : *Powder Technology* 128.2–3. 3rd French Colloquium on Powder Science and Technology, p. 262–267 (cf. p. 143).
- CONDER, J.R. et C.L. YOUNG (1979). Dans : *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*. Wiley Interscience (cf. p. 134).
- CORAN, A.Y. et F. IGNATZ-HOOVER (1994). « The dispersion of carbon black in rubber part IV. The kinetics of carbon black dispersion in various polymers ». Dans : *Rubber chemistry and technology* (cf. p. 133).
- DALVI, S.V. et R.N. DAVE (2010). « Analysis of nucleation kinetics of poorly water-soluble drugs in presence of ultrasound and hydroxypropyl methyl cellulose during antisolvent precipitation ». Dans : *International Journal of Pharmaceutics* 387.1–2, p. 172–179 (cf. p. 38).
- DAVID, R. (2004). « Micro-mélange et précipitation : état de l'art ». Dans : *Cristal 3, Saint-Étienne, France* (cf. p. 35).
- DAVID, R., P. MARCHAL, J.P. KLEIN et J. VILLERMAUX (1991). « Crystallization and Precipitation Engineering: III.A discrete formulation of the agglomeration rate of crystals in a crystallization process ». Dans : *Chemical Engineering Science* 46, p. 205–213 (cf. p. 31).
- DAVID, R., A.M. PAULAIME, F. ESPITALIER et L. ROULEAU (2003). « Modelling of multiple-mechanism agglomeration in a crystallization process ». Dans : *Powder Technology* 130.1-3, SI. 7th International Symposium on Agglomeration, ALBI, FRANCE, MAY 29-31, 2001, 338–344 (cf. p. 116, 117).
- DERMINOT, J., B. CHABERT, A. SAINT-YRIEIX, J. SERPINET, N. VALENTIN et J. VIAL (1981). « Physicochimie des polymères et surfaces par chromatographie en phase gazeuse ». Dans : *Technique et Documentation*, 9 (cf. p. 134, 137).

- 
- DODDS, J., F. ESPITALIER, O. LOUISNARD, R. GROSSIER, R. DAVID, M. HASSOUN, F. BAILLON, C. GATUMEL et N. LYCZKO (2007). « The effect of ultrasound on crystallisation-precipitation processes: Some examples and a new segregation model ». Dans : *Particle & Particle Systems Characterization* 24.1, p. 18–28 (cf. p. 38, 87).
- DONNET, J.B. (1992). « The dispersion of carbon black in rubber part I. Rapid method for assessing quality of dispersion ». Dans : *Rubber chemistry and technology* (cf. p. 133).
- DORRIS, G.M. et D.G. GRAY (1979). « Adsorption, spreading pressure and London force interactions of hydrocarbons on cellulose and wood fiber surfaces ». Dans : *Journal of colloid and interface science* 71.1, 93–106 (cf. p. 139).
- (1980). « Adsorption of normal-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers ». Dans : *Journal of colloid and interface science* 77.2, 353–362 (cf. p. 138, 139).
- DOS SANTOS NICOLAU ESTEVES CAMEIRAO, A.A. (2007). « Étude expérimentale et modélisation d'une précipitation avec agglomération entre cristaux de morphologies différentes : application au molybdate de strontium ». Thèse de doct. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, p. 174 (cf. p. 82).
- FAGES, J., J.J. LETOURNEAU, M. SAUCEAU et E. RODIER (2005). « Élaboration de solides divisés par fluides supercritiques ». Dans : *Techniques de l'Ingénieur* RE 26, p. 1–12 (cf. p. 51).
- FOWKES (1964). « Attractive forces at interfaces ». Dans : *Ind. Eng. Chem.* 56.12, 40–52 (cf. p. 137).
- FRANKE, J. et A. MERSMANN (1995). « The influence of the operational conditions on the precipitation process ». Dans : *Chemical Engineering Science* 50.11, p. 1737–1753 (cf. p. 208).
- GARRELS, R.M. et J.C. CHRIST (1965). Dans : *Solution, minerals, and equilibria*. New York, Harper et Row (cf. p. 23, 165, 166).
- GATUMEL, C. (1997). « Précipitation du sulfate de baryum sous ultrasons : effets sur le micromélange et sur la nucléation ». Thèse de doct. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, p. 231 (cf. p. 1, 2, 37, 38, 85, 87, 112, 204).
- GRUNER, J.W. (1934). « The crystal structures of talc and pyrophyllite ». Dans : *Z. Kristallogr.* 88, p. 412–419 (cf. p. 13).
- GUNNARSSON, I. et S. ARNORSSON (2000). « Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> degrees in the range of 0 degrees to 350 degrees C at P-sat ». English. Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64.13, 2295–2307 (cf. p. 72).
- GUO, Z., M. ZHANG, H. LI, J. WANG et E. KOUGOULOS (2005). « Effect of ultrasound on anti-solvent crystallization process ». Dans : *Journal of Crystal Growth* 273.3–4, p. 555–563 (cf. p. 37).
- HADJAR, H., H. BALARD et E. PAPIRER (1995). « Comparison of crystalline (H-Magadiite) and amorphous silicas using inverse gas chromatography at finite concentrations conditions ». Dans : *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 103.1-2, 111–117 (cf. p. 140, 143).
- HALLEZ, L. (2009). « Caractérisation de transducteurs ultrasonores focalisés (HIFU) dédiés à la sonochimie : application à l'irradiation de polymères ». Thèse de doct. Thèse de l'Université de Franche-Comté (cf. p. 36).

- HARTEL, R.W. et A.D. RANDOLPH (1986). « Mechanisms and kinetic modeling of calcium oxalate crystal aggregation in a urinelike liquor. Part II: Kinetic modeling ». Dans : *AIChE J.* 32, p. 1186–1195 (cf. p. 31).
- HARZALI, H., F. BAILLON, O. LOUISNARD, F. ESPITALIER et A. MGAIDI (2011). « Experimental study of sono-crystallisation of , and interpretation by the segregation theory ». Dans : *Ultrasonics Sonochemistry* 18.5, p. 1097 –1106 (cf. p. 38).
- HASSOUN, M. (2003). « Criblage des paramètres influant sur la cristallisation par refroidissement d'un produit organique assistée par ultrasons en cristalliseur discontinu et continu ». Thèse de doct. Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, p. 231 (cf. p. 38).
- HESSEL, V., H. LÖWE et F. SCHÖNFELD (2005). « Micromixers—a review on passive and active mixing principles ». Dans : *Chemical Engineering Science* 60.8–9. 5th International Symposium on Mixing in Industrial Processes, p. 2479 –2501 (cf. p. 38).
- HOUNSLOW, M.J., R.L. RYALL et V.R. MARSHALL (1988). « A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation ». Dans : *AIChE J.* 34, p. 1821–1832 (cf. p. 31).
- HULBURT, H.M. et S. KATZ (1964). « Some problems in particle technology: A statistical mechanical formulation ». Dans : *Chemical Engineering Science* 19.8, p. 555 –574 (cf. p. 190).
- ILER, R.K. (1979). Dans : *The chemistry of silica - Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry* (cf. p. 88).
- IMERYSTALC (2012). *Talc the mineral*. URL : [http://www.imerystalc.com/content/corporate/About-talc/Talc\\_the\\_mineral/A\\_unique\\_mineral/](http://www.imerystalc.com/content/corporate/About-talc/Talc_the_mineral/A_unique_mineral/) (cf. p. 15).
- JAMES, A.T. et A.J.P. MARTIN (1952). « Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid ». Dans : *Biochemical Journal* 50.5, p. 679–690. ISSN : 0264-6021 (cf. p. 135).
- JESIONOWSKI, T. et A. KRYSZTAFKIEWICZ (2002). « Preparation of the hydrophilic/hydrophobic silica particles ». Dans : *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 207.1–3, p. 49 –58 (cf. p. 20).
- KISELEV, A.V. et Ya I. YASHIN (1969). Dans : *La Chromatographie gaz-solide*. Masson et Cie, Paris (cf. p. 134).
- KRYSZTAFKIEWICZ, A. (1988). « Surface-modified fillers for reinforcing elastomers ». Dans : *Surface and Coatings Technology* 35.1–2, p. 151 –170 (cf. p. 17).
- KUNZ, U., C. BINDER et U. HOFFMANN (1995). « Preparation of fine particles as catalysts and catalysts precursors by the use of ultrasound during precipitation ». Dans : *Studies in Surface Science and Catalysis* 91.7, p. 869–879 (cf. p. 38).
- LE BRAS, A. (1967). « Action des ultrasons sur les processus physico-chimiques ». Dans : *Revue de chimie minérale* 4, p. 282–315 (cf. p. 37).
- LIGNER, G., A. VIDAL, H. BALARD et E PAPIRER (1989). « London component of the surface energy of heat-treated silicas ». Dans : *Journal of Colloid and Interface Science* 133.1, 200–210 (cf. p. 140).
- LYCZKO, N. (2000). « Cristallisation du sulfate de potassium : effet des ultrasons sur la nucléation ». Thèse de doct. Thèse de l'École des Mines de Paris, p. 246 (cf. p. 2, 38, 87).

- 
- LÈBRE, C. (2007). « Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels ». Thèse de doct. Thèse de l'Université de Toulouse III, p. 312 (cf. p. 5, 19, 20, 71).
- MARTIN, F. (1999). *Le talc : un minéral idéal ?* Habilitation à Diriger des Recherches, Université Toulouse III, Paul Sabatier (cf. p. 14–16).
- MARTIN, F., J. FERRET, C. LÈBRE, S. PETIT, O. GRAUBY, J.-P. BONINO, D. ARSEGUEL, A. DECARREAU et E. FERRAGE (2006a). *Préparation d'une composition d'un interstratifié T.O.T.-T.O.T. gonflant*. Brevet d'invention français FR2903681 - A1 - 2006 (cf. p. 5).
- MARTIN, F., J. FERRET, C. LÈBRE, S. PETIT, O. GRAUBY, J.-P. BONINO, D. ARSEGUEL et A. DECARREAU (2006b). *Procédé de préparation de compositions talqueuses comprenant des particules minérales silico/germano-métalliques synthétiques*. Brevet d'invention français FR2903680 - A1 - 2006 (cf. p. 5).
- (2006c). *Procédé de préparation d'une composition de talc synthétique à partir d'une composition de kéroïlites*. Brevet d'invention français FR2903682 - A1 - 2006 (cf. p. 5, 42).
- MERSMANN, A. (1994). Dans : *Crystallization Technology Handbook*. Marcel Dekker, New York (cf. p. 23, 30, 32, 36).
- (sept. 1999). « Crystallization and precipitation ». Dans : *Chemical Engineering and Processing* 38.4-6, p. 345–353 (cf. p. 35).
- MERSMANN, A., F. WERNER, S. MAURER et K. BARTOSCH (1998). « Theoretical prediction of the minimum stirrer speed in mechanically agitated suspensions ». Dans : *Chemical Engineering and Processing* 37.6, 503–510 (cf. p. 117).
- MULLIN, J.W. (2001). Dans : *Crystallization*. Butterworth Heinemann (cf. p. 24–30).
- NIELSEN, A.E. (1961). « Homogeneous nucleation in barium sulfate precipitation ». Dans : *Acta Chemica Scandinavia* 15.2, p. 441–442 (cf. p. 26).
- NORTIER, P. (2012). « The Curse of Micromixing ». Dans : *7ème Colloque Science et Technologie des Poudres, 2012, Toulouse* (cf. p. 25).
- PAPIRER, E. et H. BALARD (1996). « Chapter 2.6 Chemical and morphological characteristics of inorganic sorbents with respect to gas adsorption ». Dans : *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents*. Sous la dir. de Tertykh V.A. DĄBROWSKI A. T. 99. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, p. 479–502 (cf. p. 133, 144).
- PENNE, R.A.H. (1998). « Microcrystalline talcs ». Dans : *European Coatings Journal* 3, 158–160 (cf. p. 18).
- RASKOPF, G. (1990). « Réacteurs de précipitation pour l'obtention de poudres fines et homodisperses ». Thèse de doct. Thèse de l'École Nationale Supérieure des mines de Paris, p. 200 (cf. p. 36).
- RATSIMBA, B., A.M. WILHEM et H. DELMAS (1997). « Ultrasonic pigment dispersion ». Dans : *Proceedings of the First European Congress on Chemical Engineering* (cf. p. 37).
- RATSIMBA, B., B. BISCANS, H. DELMAS et J. JENCK (1999). « Sonocrystallization: the end of the empiricism? A review on the fundamental investigations and the industrial developments ». Dans : *KONA* 17 (cf. p. 37, 38).
- ROBERT, J. F., P. FRAGNIER et Luzenac EUROPE (1996). « Talc production: An overview ». Dans : *Macromolecular Symposia* 108.1, p. 13–18 (cf. p. 13).

- ROBINSON, R.A. et R.H. STOCKES (1959). Dans : *Electrolyte solutions*. New York, Academic (cf. p. 23, 166).
- RODIER, E., S. DEL CONFETTO et S. PATRY (2012). *L'adsorption dans Sciences et Technologies des Poudres*. Sous la dir. de Mines D'ALBI. URL : [http://nte.mines-albi.fr/STP/co/C2\\_Contentu\\_02-02.html](http://nte.mines-albi.fr/STP/co/C2_Contentu_02-02.html) (cf. p. 221, 222, 224).
- ROTHON, R. (1999). « Mineral Fillers in Thermoplastics: Filler Manufacture and Characterisation ». Dans : *Mineral Fillers in Thermoplastics I*. T. 139. Advances in Polymer Science, p. 67–107 (cf. p. 17).
- SAADA, A., E. PAPIRER, H. BALARD et B. SIFFERT (1995). « Determination of the surface-properties of illites and kaolinites by inverse gas-chromatography ». Dans : *Journal of Colloid and Interface Science* 175.1, 212–218 (cf. p. 140).
- SCHMITT, P. (1986). « Application de la chromatographie gazeuse inverse à la caractérisation de surface de talcs ». Thèse de doct. Thèse de l'Université de Mulhouse (cf. p. 133).
- SEFCIK, J. et A.V. MCCORMICK (1997). « Thermochemistry of aqueous silicate solution precursors to ceramics ». Dans : *AIChE Journal* 43.11, SI. AIChE Topical Conference on Advanced Ceramics Processing as Part of the 5th World Congress of Chemical Engineering, SAN DIEGO, CA, JUL, 1996, 2773–2784 (cf. p. 72).
- SOHNEL, O., J.W. MULLIN et A.G. JONES (1988). « Crystallization and agglomeration kinetics in the batch precipitation of strontium molybdate ». Dans : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27.9, p. 1721–1728 (cf. p. 82).
- STRICKLAND-CONSTABLE, R.F. (1968). « Kinetics and Mechanism of Crystallization ». Dans : Academic Press, London (cf. p. 28).
- TAVARE, N.S. (1995). Dans : *Industrial Crystallization : Process Simulation Analysis and Design*. Plenum Press (cf. p. 26, 27, 29, 185, 190, 206).
- TRAMBOUZE, P., H. VAN LANDEGHEM et J.P. WAUQUIER (2002). Dans : *Les réacteurs chimiques, conception, calcul et mise en oeuvre*. Éditions Technip (cf. p. 36).
- TUFAR, W. (2000). « Talc ». Dans : *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (cf. p. 16).
- UNIVERSALIS, Encyclopédie (2012). *Silice*. URL : <http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/silice/> (cf. p. 73).
- VERMOGEN, A., K. MASENELLI-VARLOT, G. VIGIER, B. SIXOU, G. THOLLET et J. DUCHET-RUMEAU (2007). « Clay dispersion and aspect ratios in polymer-clay nanocomposites ». Dans : *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7.9, p. 3160–3171 (cf. p. 154).
- WANG, B., W. ZHANG, W. ZHANG, C. YU, G. WANG, L. HUANG et A.S. MUJUMDAR (2007). « Influence of drying processes on agglomeration and grain diameters of magnesium oxide nanoparticles ». Dans : *Drying Technology* 25.4-6. 9th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimization for Energy Saving and Pollution Reduction, Prague, CZECH REPUBLIC, AUG 27-31, 2006, 715–721 (cf. p. 89).
- WANG, M.J. et S. WOLFF (1991[a]). « Filler-Elastomer Interactions. Part I: Silica Surface Energies and Interactions with Model Compounds ». Dans : *Rubber chemistry and technology* (cf. p. 133).

- 
- WANG, M.J. et S. WOLFF (1991[b]). « Filler-elastomer interactions. Part. III. Carbon black surface energies and interactions with elastomer analogs ». Dans : *Rubber division, American Chemical Society* 64, 714–736 (cf. p. 131–133).
- (1992). « Filler-elastomer interactions. Part V. Investigation of the surface energies of silane-modified silicas ». Dans : *Rubber chemistry and technology* (cf. p. 133).
- YANG, Z., S. MATSUMOTO, H. GOTO, M. MATSUMOTO et R. MAEDA (2001). « Ultrasonic micromixer for microfluidic systems ». Dans : *Sensors and Actuators A: Physical* 93.3, p. 266–272 (cf. p. 38).
- ZAUNER, R. et A.G. JONES (sept. 2000). « Mixing effects on product particle characteristics from semi-batch crystal precipitation ». Dans : *Chemical Engineering Research & Design* 78.A6, p. 894–902 (cf. p. 208).
- ZHANG, W. et A.I. LEONOV (2001). « IGC study of filler–filler and filler–rubber interactions in silica-filled compounds ». Dans : *Journal of Applied Polymer Science* 81.10, p. 2517–2530 (cf. p. 133).

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

DÉLIVRÉ PAR : Institut National Polytechnique de Toulouse

ÉCOLE DOCTORALE : Mécanique, Énergétique, Génie civil & Procédés (MEGeP)

SPÉCIALITÉ : Génie des Procédés et de l'Environnement

LABORATOIRE : RAPSODEE

ÉTABLISSEMENT D'ACCUEIL :

École des Mines d'Albi - Campus Jarlard - Route de Teillet - 81 013 Albi Cedex 09

DATE DE SOUTENANCE : 13 décembre 2012

AUTEUR : Marie Dietemann

TITRE : Étude de la précipitation du silicate de magnésium amorphe assistée par ultrasons : synthèse, caractérisation et modélisation.

RÉSUMÉ :

Le talc naturel est utilisé en tant que charge de haute performance des matrices polymères, car il permet d'améliorer leurs propriétés mécaniques. Pour cela, la dispersion de la charge dans la matrice doit être de qualité, ce qui implique que les particules soient nanométriques. Or, obtenir des particules nanométriques par broyage s'avère coûteux énergétiquement et économiquement. L'étude d'une opération de précipitation a conduit à la synthèse de silicate de magnésium amorphe constitué de particules primaires nanométriques. L'analyse de surface du solide par chromatographie gazeuse inverse a été employée afin de prédire les interactions entre le solide et la matrice polymère. La constante d'équilibre du solide amorphe et les vitesses de cristallisation ont pu être identifiées après modélisation des équilibres chimiques.

MOTS-CLÉS : silicate de magnésium amorphe, précipitation, silice amorphe, agglomération, caractérisation, produit de solubilité.

TITLE : Study of amorphous magnesium silicate ultrasound-assisted precipitation : synthesis, characterization and modelling.

ABSTRACT :

Natural talc is used as an high performance filler in polymer matrices because it enables to improve mechanical properties. In order to improve these properties, a good-quality dispersion of the filler in the polymer matrix is necessary, that involves particles being nano-sized. However, getting nano-sized particles by milling processes is expensive and very energetic. The study of a precipitation operation has led to the synthesis of amorphous magnesium silicate whose primary particles are nano-sized. Solid surface analysis by inverse gas chromatography has been made in order to predict interactions between solid and polymer matrix. Equilibrium constant of amorphous solid and crystallization rates have been identified after modelling of chemical equilibria.

KEY-WORDS : amorphous magnesium silicate, precipitation, amorphous silica, agglomeration, characterization, solubility product.

