AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université de Lorraine – ED 410 : RP2E
CEA Marcoule (LCFI) – ENSIC/LRGP-GEMICO

Thèse

présentée en première version en vue d'obtenir le grade de Docteur, spécialité « Génie des Procédés et des Produits »

par

Romain Castellani

Caractérisation rhéologique et structurale de gels colloïdaux utilisés pour la décontamination nucléaire

Thèse soutenue le 1er octobre 2013 devant le jury composé de :

Pr. Lionel Choplin Professeur	Université de Lorraine – Nancy	(Directeur)
Dr. Frédéric Pignon Directeur de Recherche	CNRS – Université Joseph Fourier – Grenoble	(Rapporteur)
Pr. Christophe A. Serra Professeur	Université de Strasbourg	(Rapporteur)
Pr. Michel Cloitre Professeur	CNRS – ESPCI ParisTech – Paris	(Examinateur)
Dr. Laurent Michot Directeur de Recherche	CNRS – Université de Lorraine – Nancy	(Examinateur)
Dr. Philippe Marchal Ingénieur de Recherche	CNRS – Université de Lorraine – Nancy	(Co-Directeur)
Dr. Arnaud Poulesquen Ingénieur	CEA – Centre de Marcoule – Bagnols sur Cèze	(Encadrant)
Dr. Bruno Fournel Chef de Projet	CEA – Centre de Marcoule – Bagnols sur Cèze	(Invité)



"Oh, you should always waste time when you don't have any! Time is not the boss of you." – Rule 408, The Doctor [6 : 8]

Remerciements

Trois ans se sont écoulés depuis le début de cette thèse. Trois ans de travail, de vie personnelle, de hauts et de bas. Trois ans d'interactions socio-professionnelles avec différentes personnes auxquelles je voudrais rendre hommage par ces lignes. Il est toujours difficile dans ce type d'exercice d'être complètement exhaustif ; merci à ceux que j'oublie au moment où j'écris ces mots de ne pas m'en tenir rigueur.

Un grand merci tout d'abord à mon directeur de thèse, Lionel Choplin, pour avoir piloté bienveillamment ces travaux tout en s'assurant qu'ils se déroulent dans les meilleures conditions. Se voir accueillir au sein d'un groupe tel que le GEMICO fut une chance extraordinaire. Merci donc tout particulièrement à cette équipe, et notamment à Josiane Moras, au secrétariat, sans qui bien des choses auraient été bien plus difficiles qu'elles ne l'ont semblé.

Comment ne pas mentionner ceux qui m'ont encadré durant toute cette période ? Merci à Arnaud Poulesquen, breton du CEA, qui a su me laisser libre dans nombre de mes raisonnements et expériences, tout en me redirigeant ou en me corrigeant lorsqu'il le fallait (et il l'a fallu). Je garde particulièrement en mémoire les escapades Nancy 2011 (*Aux Délices du Palais*) et Pau 2012 (*Chez Olive*) qui ont été mémorables. Merci de même à Philippe Marchal. Malgré la distance (Avignon – Nancy), nos échanges ont toujours été fructueux et ce fut un véritable plaisir à chaque fois, tant sur le plan scientifique et technique que sur le plan humain. J'espère pouvoir encore interagir avec vous deux à l'avenir.

Parlons maintenant du LPAD/LCFI, laboratoire aux mille visages, et dont les chefs (Hugues Peycelon et Frédéric Goettmann) ont beaucoup fait pour le présent mémoire. C'est en effet surtout grâce à eux que j'ai pu travailler sereinement dans la jungle du CEA Marcoule. Si de plus la partie « chimie » du présent document tient (je l'espère) la route, c'est particulièrement à cause du second susnommé. A bientôt j'espère pour ton (IG)Nobel !

Ces remerciements seraient incomplets si je ne parlais pas de certains de mes collègues de travail. Merci donc à mon colocataire de bureau, Kamal Rekab. Sympathique, drôle, doué, patient et polymorphe. Polymorphe car c'est une des rares personnes qui puisse s'entendre naturellement et sincèrement avec des individus de différents caractères, fermés ou non, ours ou saumon, fromage ou dessert. Merci aussi à Myriam Chazalon *ou* Dunand (ah, le mariage...) pour avoir partagé un temps également mon bureau et pour être aussi douée en tant que technicienne qu'en tant que collègue. Merci à Moustapha Coulibaly, à qui je dois une grande partie de mes résultats, qui m'a supporté comme encadrant de stage et qui est une des personnes les plus agréables que je connaisse. Bonne chance pour

ton doctorat ! Merci à Julie Flouret, collègue parallèle de thèse, à qui je souhaite un avenir radieux. Merci à Celia Lepeytre, d'une bonté et d'une fidélité amicale (presque maternelle) dans son travail et envers les autres. Merci à Cyril Micheau (M. Mousse) et à BH^2 Seifallah (c'est plus court à écrire), notamment pour les soirées du premier, pour la cuisine du second, mais surtout pour leur intelligence à tous les deux (non qu'ils aient une conscience partagée...). Merci à Frédéric Chupin et Caroline Michel, la « nouvelle génération » du service pour leurs soirées et leur bonne humeur. Merci à Cyril Lavaud, de la meilleure promotion Polytech' Montpellier (la 2010 bien entendu), au (trop) grand cœur et qui j'espère réussira dans ses projets. Un grand merci à Denise Derouette et à Sandrine Sallustro, au secrétariat, pour leurs nombreux et précieux services. Merci au « duo » Amélie Ludwig et Fabien Frances, qui mériteraient de revenir définitivement au laboratoire tant pour leur travail que pour leur sympathie durant toute la période à laquelle ils y ont séjourné. Merci enfin à Virginie Frémy et Guillaume Serve, ce dernier ayant été de façon suspecte toujours situé derrière la cloison de mon bureau (sur deux bâtiments différents d'affilée !), pour leur secours et leur sympathie.

Je citerai de plus quelques personnes de l'ICSM comme Bruno Corso ou Johann Ravaux pour leur grande aide sur des techniques particulières. Merci aux anciens du LPAD comme Didier Maurel, LE technicien, Jérémy Causse, que j'ai adoré côtoyer, Frédéric Cuer, pour m'avoir lancé au CEA, Cyril Roussignol, ainsi que Valentin Vinci, stagiaire éphémère mais grâce à qui les gels au carraghénane fonctionnent sur de l'acier noir (« et si tu essayais l'acide oxalique à moitié neutralisé ? »). Merci aussi à Aurélie Merceille qui un temps a été la doyenne et conseillère des doctorants du labo. Merci encore à certaines personnes du service comme Céline Cau dit Coumes ou Fabien Frizon pour leurs sympathiques et utiles discussions.

Durant la première période de mon séjour au CEA, Patrick Rivalier, Nicolas Bousquet et Jean-Luc Dussossoy m'ont « covoituré » ; je les en remercie, de même que pour leur gentillesse. J'en profite pour rendre hommage à ceux que j'ai côtoyés quotidiennement comme Catherine Domergue (que j'admire pour sa patience) ou Pierrette et sa bonne humeur. J'ai également une pensée pour, en vrac, Camille Cau, Marie Guillot, Sabah el Mourabit, ou Stéphanie Gracia ainsi que Thierry Combaluzier, Véronique Labed, Karine Ressayre, Adeline Dannoux-Papin et tant d'autres que j'ai croisés plus récemment (mots-clef : bentonite, migration de bulles,ultrasons).

Une mention particulière au personnel du Visiatome (Emilie, Lauriane, Olivia... j'en oublie forcément !) qui m'a donné l'occasion d'exercer mon esprit malade dans l'élaboration de parties d'ateliers pour la Fête de la Science. Merci particulièrement à Jacqueline Saavedra qui m'a fait confiance la première fois et à Marie Brunel pour les suivantes (sans oublier Fabienne Ivaldi). J'ai aussi eu l'occasion durant ces trois années de rencontrer des gens formidables au Groupe Français de Rhéologie sans qui cette thèse aurait certainement perdu en valeur. L'organisation des Journées Jeunes Rhéologues fut une très bonne idée, bien plus enrichissante que bien des formations imposées par les écoles doctorales actuellement. Le GFR sait en effet à mon sens accorder assez de crédit au travail et en les personnes des doctorants eux-mêmes pour les traiter comme des chercheurs en devenir et non comme de simples élèves, éternels enfants à

éduquer. Merci aussi pour leurs pointus et sympathiques congrès annuels. J'ai en outre une pensée pour les gens de chez TA Instruments pour leur aimable support (sur site ou autour d'un verre).

Sans eux pas de doctorat ; je suis très heureux d'avoir eu comme membres du jury les personnes mentionnées en première page de ce manuscrit. Croisées subrepticement pour certaines (Frédéric Pignon) ou côtoyées plus régulièrement pour d'autres (Bruno Fournel), je les remercie du temps qu'elles ont passé à me lire et à critiquer – dans le bon sens du terme – mon travail. J'aimerais exprimer toute ma gratitude envers les enseignants de Polytech' Montpellier qui m'ont, d'une certaine façon, mené jusqu'ici. J'ai particulièrement aimé mes années dans cette école d'ingénieurs où de « vrais » chercheurs interviennent. Même si à mon sens ce n'est pas le but premier d'un tel établissement, j'apprécie le fait qu'il m'ait permis facilement, sans validation supplémentaire, de continuer dans la voie du Doctorat, chose à laquelle je rêve depuis que je suis au collège. J'ai également à l'esprit ces enseignants qui, à l'école, au collège ou au lycée conditionnent l'avenir de jeunes élèves, leur apprennent à penser par eux-mêmes et les ouvrent à leur future carrière.

Enfin, pour terminer par le plus proche, je tiens à remercier mon entourage direct, famille et amis. C'est la première qui m'a forgé, éduqué, modelé, soutenu, et très tôt intéressé à ce que je fais aujourd'hui, dans le cadre provençal de la région niçoise. Ce sont les seconds qui m'ont accompagné ces dernières années. Ce travail leur est donc en partie dédié. Si les termes « orc, l2j, Dir en Grey, psychomot', éthologie, mantra, spiruline, limbo » vous disent quelque chose, c'est que vous en êtes. Et si en outre ce manuscrit contient peu (?) de coquilles et de fautes, c'est à cause de la patience, de l'efficacité et de la gentillesse de Blandine Bourouliou. Je dédié les autres parties à la personne qui se reconnaitra par les caractères « :3 » et « :F ». Je t'aime <3.

Et merci à vous qui me lisez en ce moment.

Bagnols-sur-Cèze, le 31 octobre 2013.

Table des matières

Table des matières **viii**

Liste des figures **ix**

Liste des tableaux **xv**

Préface **1**

1 Contexte et procédés de décontamination **5**
- 1.1 La décontamination nucléaire, étape nécessaire dans la vie d'une installation . . . 7
  - 1.1.1 Généralités sur le nucléaire en France . . . 7
  - 1.1.2 Les procédés de décontamination . . . 9
- 1.2 Les gels de décontamination . . . 10
  - 1.2.1 Principe . . . 10
  - 1.2.2 Exigences du procédé et formulation . . . 11

Conclusion . . . 12

2 État de l'art et méthodologie **13**
- 2.1 Notions utiles de rhéologie . . . 15
- 2.2 Généralités sur les suspensions colloïdales . . . 17
  - 2.2.1 Effets hydrodynamiques : influence de la fraction volumique en particules . . . 18
  - 2.2.2 Effets des interactions électrostatiques entre particules . . . 18
  - 2.2.3 Potentiel Zêta . . . 19
- 2.3 Méthodes de caractérisation et appareillage . . . 21
  - 2.3.1 Mesure du potentiel Zêta . . . 21
  - 2.3.2 Rhéologie . . . 22
  - 2.3.3 Diffusion des rayons X aux petits angles . . . 26
- 2.4 Matériaux et caractérisations préliminaires . . . 28
  - 2.4.1 Premières mesures et mise en place des protocoles . . . 29
  - 2.4.2 Mesures complémentaires . . . 31

Conclusion . . . 32

3 Structure des gels de décontamination **33**
- 3.1 Seuils de percolation et fractalité . . . 35
- 3.2 [Article publié] Ions effects on Sol-Gel Transition and Rheological Behavior in Alumina Slurries . . . 37
  - 3.2.1 Abstract . . . 37
  - 3.2.2 Introduction . . . 38
  - 3.2.3 Zeta-potential variations on diluted systems . . . 38

3.2.4 Influence on rheology . . . 43
3.2.5 Conclusion . . . 44
3.3 Observation de la structure des gels par diffusion des rayons X aux petits angles . . . 46
3.4 Cas particulier des gels de silice . . . 50
3.4.1 Rhéologie et potentiel ζ . . . 50
3.4.2 Mesures SAXS . . . 54
Conclusion . . . 56

4 Procédé et applications **57**
4.1 Mise en œuvre . . . 59
4.1.1 Pulvérisation . . . 59
4.1.2 Modèle simplifié de tenue en paroi . . . 60
4.2 [Article soumis] How do superabsorbent polymers enhance the efficiency of decontamination gels? . . . 63
4.2.1 Abstract . . . 64
4.2.2 Introduction . . . 64
4.2.3 Description of the materials . . . 64
4.2.4 Experimental . . . 66
4.2.5 Concrete salts effects on PAANa gels . . . 66
4.2.6 Salt effects on the rheological properties of PAANa gels . . . 68
4.2.7 Mechanism proposal and conclusions . . . 73
4.3 Gels de nappage . . . 74
4.3.1 Principe recherché . . . 75
4.3.2 Cas du carraghénane . . . 76
4.3.3 Cas du PNIPAAm . . . 87
Conclusion . . . 92

Conclusion générale **95**

Bibliographie **99**

Acronymes et notations **109**

Liste des figures

1.1 Carte des centrales nucléaires en France en 2010 (source : ASN). . . . 7
1.2 Les sites pollués en France fin 2010 (source : Andra). . . . 7
1.3 Carte des installations en cours de démantèlement en 2008 (source : Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie). . . . 8
1.4 Principe du procédé « gels de décontamination ». . . . 10

2.1 Définition de la contrainte en rhéologie. . . . 15

2.2 Définition de la déformation en rhéologie. 15
2.3 Relation viscosité/vitesse de cisaillement pour un fluide au caractère rhéofluidifiant type. 16
2.4 Variations des potentiels (I) électrostatique, (II) de van der Walls et (III) total en fonction de la distance entre deux surfaces (Daluja et Srivasta 1968). 19
2.5 Variation du potentiel d'interaction entre deux particules en fonction de leur distance de séparation et de la quantité d'ions dans le milieu. Courbe 7 : attraction pure. Courbes 6 à 1 : solutions dans lesquelles la quantité d'ions diminue (Sennett et Olivier 1965). 19
2.6 Couches d'hydratation à proximité d'une surface chargée et notion de potentiel ζ (Sennett et Olivier 1965). 20
2.7 Principe de fonctionnement des deux types de rhéomètres rotationnels (source photo : *TA Instruments*). Pilotage et mesure couplés (à gauche) ou découplés (à droite). 23
2.8 Courbes d'écoulement pour une huile étalon en géométrie plan-plan (référence) et en géométrie vane après calibrage. . 24
2.9 Courbes d'écoulement pour une solution de xanthane 1% wt. en géométrie plan-plan (référence) et en géométrie vane après calibrage. 24
2.10 Courbes d'écoulement (viscosité et contrainte en fonction de la déformation) pour un gel alumine 14% wt. + soude 1M, sur deux appareils différents (AR-G2, mini-vane, et RFS II). 24
2.11 Modules viscoélastiques en fonction de la déformation à ω = 1 rad.s^{-1} pour un gel alumine 14% wt. + soude 1M, sur deux rhéomètres différents (AR-G2, mini vane, et RFS II). . 24
2.12 Courbes d'écoulement (viscosité et contrainte en fonction de la déformation) pour un gel alumine 12% wt. + soude 1M, sur deux appareils différents (AR-G2, mini-vane, et AR-1000, vane). 25
2.13 Modules viscoélastiques en fonction de la déformation à ω = 1 rad.s^{-1} pour un gel alumine 12% wt. + soude 1M, sur deux rhéomètres différents (AR-G2, mini-vane et AR-1000, vane). Le pilotage se fait ici en déformation. 25
2.14 Dispositif SAXS du laboratoire LIONS à Saclay. 28
2.15 Dispositif USAXS du laboratoire LIONS à Saclay. 28
2.16 Évolution des modules viscoélastiques au cours du temps à $\gamma = 2{\cdot}10^{-4}$ et ω = 1 rad.s^{-1} pour un gel alumine 14% wt. + NaCl 1M. 30
2.17 Variations de G', G'' en fonction de la déformation (ω = 1 rad.s^{-1}) pour un gel 14% alumine + 1M NaCl. 31
2.18 Spectre mécanique (modules G', G'' en fonction de la fréquence) d'un gel 14% alumine + 1M NaCl et pour une déformation de $2{\cdot}10^{-4}$ (domaine linéaire). 31
2.19 Images wet-STEM d'une suspension d'alumine. A, dans l'eau ; B, en présence de NaCl. 32

3.1 Schéma de l'effet de la fraction en particules sur la sédimentation de suspensions d'alumine. 35

3.2 Influence de la fraction massique en particules sur le module G' mesuré dans le domaine linéaire d'un gel d'alumine contenant 1M de NaCl. 35
3.3 Influence de la fraction massique réduite en alumine sur le module G' d'un gel NaCl ($10<\Phi_{mc}<11$) ou NaOH ($9<\Phi_{mc}<10$) 1M ou H_2O ($11<\Phi_{mc}<12$). 36
3.4 Zeta-potential as a function of specific ions concentrations (salts: NaCl, KCl, LiCl, $CaCl_2$) – 1 $g.L^{-1}$ alumina slurry (25 °C, pH = 7). 39
3.5 Zeta-potential as a function of specific ions concentrations (salts: NaCl, NaF, NaI) – 1 $g.L^{-1}$ alumina slurry (pH = 7; for NaF pH varies from 7 to 10). 39
3.6 Zeta-potential as a function of NaOH concentrations – 1 $g.L^{-1}$ alumina slurry. 40
3.7 Zeta-potential as a function of NaOH and NaCl concentrations – 1 $g.L^{-1}$ alumina slurry. 41
3.8 Cl^- and Na^+ measured concentrations in 1 $g.L^{-1}$ and 175 $g.L^{-1}$ (*i.e.* 4,2% vol.) alumina slurries as a function of the concentrations introduced. 42
3.9 Zeta-potential as a function of NaCl concentrations – 0,1 $g.L^{-1}$, 1 $g.L^{-1}$, 15 $g.L^{-1}$, alumina slurries (25 °C, pH = 7). . 42
3.10 Zeta-potential and G',G" moduli for various NaCl concentrations in resp. 1 $g.L^{-1}$ and 175 $g.L^{-1}$ (*i.e.* 4,2% vol.) alumina slurries. 43
3.11 Zeta-potential and G',G" moduli for different NaOH concentrations in resp. 1 $g.L^{-1}$ and 175 $g.L^{-1}$ (*i.e.* 4,2% vol.) alumina slurries. 44
3.12 Scheme of the three observed states for a 4,2% vol. alumina/NaCl slurry. A–« repulsive » gel, B–Sol, C–« attractive » gel. 45
3.13 G' moduli variations for different 15% alumina suspensions (NaCl, KCl, $CaCl_2$). 46
3.14 G',G" moduli variations for different 15% alumina suspensions (NaI, NaCl, NaF). 46
3.15 Spectre de diffusion de gels d'alumine contenant 0 (bleu), 10^{-5} (jaune), 10^{-3} (rouge) et 10^{-1} (violet) M NaCl. 47
3.16 Contribution du facteur de forme d'un ensemble de sphères polydisperses (en rouge) au spectre d'un gel d'alumine dans l'eau (en bleu). Résultats obtenus à l'aide du logiciel SASVIEW. 47
3.17 Représentation de Porod ($I.q^4$) du spectre de diffusion d'un gel alumine eau (en bleu) et sa modélisation (en rouge). . . 48
3.18 Spectre de diffusion (USAXS) de gels d'alumine contenant 0 (bleu), 10^{-5} (jaune), 10^{-3} (rouge) et 10^{-1} (violet) M NaCl. En trait plein, modèle de Porod. 49
3.19 Spectre de diffusion d'un gel d'alumine contenant 10^{-1} M NaCl (violet). En trait plein, modèle fractal. 49
3.20 Spectre de diffusion de gels d'alumine dans NaCl 10^{-1}M (violet) et NaOH 1M (vert) – états gel. 50

3.21 Comparaison de l'évolution des modules (domaine linéaire, ω = 1 rad.s^{-1}) de suspensions (Aerosil et Tixosil) dans l'eau. Insert, Tixosil + NaCl 1M. 51
3.22 Comparaison de l'évolution des modules (domaine linéaire, ω = 1 rad.s^{-1}) de deux suspensions de Tixosil dans HCl 1M et 6M. 51
3.23 Comparaison de l'évolution des modules (domaine linéaire, ω = 1 rad.s^{-1}) de deux suspensions (Aerosil et Tixosil) dans HCl 1M. 51
3.24 Comparaison de l'évolution des modules (domaine linéaire, ω = 1 rad.s^{-1}) de deux suspensions (Aerosil et Tixosil) dans HCl 6M. 51
3.25 Influence de la fraction massique en particules sur les modules G′ et G″ mesurés dans le domaine linéaire d'un gel de silice (Tixosil) contenant 1M de NaCl. 52
3.26 Potentiel ζ en fonction de la concentration en NaCl et HCl pour une suspension de Tixosil 1g.L^{-1}. Comme pour l'alumine, les effets du pH et de la concentration en ions jouent un rôle concomitant. 52
3.27 Potentiel ζ en fonction de la concentration en NaCl, KCl, LiCl et $CaCl_2$ ($^1/_2$ en concentrations) pour une suspension de Tixosil 1g.L^{-1}. 52
3.28 Potentiel ζ et modules G′, G″ en fonction de la concentration en NaCl pour un gel Tixosil 5% (wt.) soit 53g.L^{-1}. 52
3.29 Évolution au cours du temps du potentiel ζ d'une suspension de silice (Tixosil) 1g.L^{-1} dans HCl 1M. 53
3.30 Mesure des tailles de particules (Tixosil) 1g.L^{-1} dans différents milieux, après un temps de repos similaire. 53
3.31 Hypothèse de mécanisme pour la réaction des particules de silice en milieu acide. 54
3.32 Spectres de diffusion de gels Tixosil dans HCl 1M (rouge), HCl 6M (violet) et dans l'eau (bleu). La remontée aux grands q est certainement due à la présence forte de chlores qui viennent modifier le contraste électronique de la solution. 55
3.33 Spectres de diffusion de gels Aerosil dans HCl 1M (rouge), HCl 6M (violet) et dans l'eau (bleu). 55
3.34 Spectres de diffusion de gels Aerosil dans l'eau contenant 0M (bleu) ou 1M NaCl (vert). 56

4.1 Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un gel alumine 15% wt. + soude 1M. 59
4.2 Quelques dispositifs de pulvérisation. 59
4.3 Crénaux de contrainte appliqués sur un gel alumine 14% wt.+ soude 1M + norsocryl 0,25% wt. (voir paragraphe 4.2) ; mesure de la vitesse de déformation au cours du temps. . . 60
4.4 Comparaison de la contrainte seuil du modèle d'Herschel-Bulkley et de celle déterminée au début de la décroissance de G′, G″ pour différents gels alumine (fraction massique variable) + soude 1M. 60

4.5 Variations de la contrainte seuil τ_0 et de la consistance K dans le modèle d'Herschel-Bulkley en fonction de la fraction massique minérale pour un gel alumine + soude 1M. 61
4.6 Représentation d'un dépôt de gel sur une surface verticale et de la contrainte qui s'exerce sur chaque couche. 61
4.7 ESEM images of PAANa beads; HR=95% (background image) and 50% (bright shape). 65
4.8 Released volume of liquid for 110 g PAANa after the addition 0,5 mL of a 0,1 mol.L^{-1} salt solution. 68
4.9 Impregnation test. A: deposit of the gel. B: removal after a fixed impregnation time. C: stain size measurement. A comparison with the stain size obtained for a gel without PAANa is then made. 69
4.10 Surface stain increasing versus PAANa mass % variation. . 69
4.11 G' and yield stress versus superabsorbent concentrations for (dotted line) a 14% alumina + NaOH 1M + PAANa gel, (empty symbols) alumina + NaOH 1M gel. On a vertical line, we suppose the two gels have the same available liquid content. 70
4.12 Critical strain (*i.e.* where G'' exceeds G' and the network break) versus superabsorbent concentrations for a 14% alumina + NaOH 1M + PAANa gel. 71
4.13 PAANa addition to an alumina gel. 71
4.14 NaCl addition to a 14% alumina gel + 0,2% PAANa. 72
4.15 Microscopic images of alumina + PAANa gels. A) Alumina 14% + PAANa 0,2%. B) Alumina 14% + PAANa 0,2% + NaOH 1M. C) Alumina 14% + PAANa 0,2% + NaOH 1M + NaCl 0,1M. D) Alumina 14% + PAANa 0,2% + NaOH 1M + NaCl 1M. 73
4.16 Suggested effect of PAANa in a decontaminating gel. 74
4.17 Procédé « gels de nappage ». 75
4.18 Modèle de Maxwell. 77
4.19 Courbe de fluage à 5 Pa d'un gel de nappage ι carraghénane. 78
4.20 Structures du ι et κ carraghénane. 78
4.21 Contrainte et viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un gel ι carraghénane 2% wt. dans l'eau (créneaux de cisaillement et attente d'un équilibre en chaque point). . . . 79
4.22 Évolution des modules viscoélastiques en fonction de la déformation (ω = 1 rad.s^{-1}) pour un gel ι carraghénane 2% wt. dans l'eau, à deux températures. 79
4.23 Viscosité en fonction de la température pour un gel ι carraghénane 2% dans l'eau. 80
4.24 Viscosité en fonction de la température pour différents gels ι carraghénane dans l'eau. 80
4.25 Évolution des modules viscoélastiques en fonction de la déformation (ω = 1 rad.s^{-1}) pour des gels ι carraghénane 2% wt. (vert sombre) et 1,2% wt. (vert clair) dans l'eau, à 25°C (symboles pleins) et 55°C (symboles creux). 80

4.26 Évolution des modules viscoélastiques en fonction de la déformation (ω = 1 rad.s^{-1}) pour des gels ι carraghénane 2% wt. dans l'eau, à deux températures (25°C en haut et 55°C en bas), contenant en plus 0g, 5g (4,8% wt.) et 7g (6,5% wt.) de Tixosil. On remarquera le probable séchage des formulations à haute température (modules qui augmentent au cours de la mesure). 81
4.27 Évolution des modules viscoélastiques dans le domaine linéaire (ω = 1 rad.s^{-1}) en fonction de la quantité de silice ajoutée pour des gels ι carraghénane 1,2% wt. dans l'eau, pour deux températures (25 et 55°C, avec respectivement des symboles pleins et creux). 82
4.28 Viscosité en fonction de la température pour un gel ι carraghénane 2% contenant une quantité variable de silice. . . 82
4.29 Viscosité en fonction de la température de deux gels, avec ou sans silice. 82
4.30 Gel frais et différents gels secs après 7 heures en enceinte climatique (25°C, 40% HR). 83
4.31 Variations relatives de masse en fonction du temps pour le séchage d'un gel ι carraghénane 1,2% + 9 g Tixosil à 25°C, 40% HR. Δm est la variation de masse, m_0 la masse initiale. 84
4.32 Profil d'une surface d'acier noir attaquée par une goutte de gel ι carraghénane (2%) dans hydrogéno-oxalate de sodium (solution saturée). 85
4.33 Viscosité (taux de cisaillement 1 s^{-1}) pour différents gels 1,4% κ carraghénane en fonction du ratio NaOH/acide oxalique, à 25°C. 86
4.34 Courbes de viscosité de gels 1,4% κ carraghénane en fonction de la concentration en calcium à différentes températures (30°C et 60°C). 86
4.35 Évolution des modules viscoélastiques en fonction de la déformation (ω = 1 rad.s^{-1}) pour des gels ι carraghénane 1,2% wt., Tixosil 8% (+9g/100g) dans l'eau ou l'acide oxalique à saturation (une acidité neutralisée par NaOH). 87
4.36 Nappage, séchage et récupération des résidus solides pour le procédé « gels de nappage ». 87
4.37 Exemple de gel répondant à de multiples stimuli – température, ultrasons, agitation mécanique, espèces chimiques présentes (Weng et al. 2006). 88
4.38 Quelques exemples de dérivés de PNIPAAm (O'Shea et al. 2011). 89
4.39 Évolution des modules G' et G" dans le domaine linéaire (ω = 1 rad.s^{-1}) sur un gel Aerosil 5% wt. + PNIPAAm (« classique » ou co-polymère) 5% wt. en fonction de la température. 90
4.40 Évolution des modules G' et G" dans le domaine linéaire (ω = 1 rad.s^{-1}) sur un gel Aerosil 5% wt. + PNIPAAm copolymère 5% wt. dans l'eau ou HNO_3 1M en fonction de la température. 90

4.41 Évolution des modules G′ et G″ dans le domaine linéaire (ω = 1 rad.s^{-1}) sur un gel Aerosil 5% wt. + PNIPAAm en fonction de la concentration en polymère et à deux températures (15°C et 45°C). 91
4.42 Évolution des modules G′ et G″ dans le domaine linéaire (ω = 1 rad.s^{-1}) sur un gel Aerosil + PNIPAAm 5% wt. en fonction de la quantité de silice et à deux températures (15°C et 45°C). 91
4.43 Procédé « gels de nappage » adapté à l'utilisation de PNIPAAm. 92
4.44 Essai de nappage d'une pièce à l'aide d'un gel au PNIPAAm. Pièce et bain froids (photographies du haut), pièce chaude et bain froid (photographies du bas). 92
4.45 Vitesse de coulure en fonction de l'épaisseur pour une couche de gel déposée sur une paroi verticale. 96
4.46 Diffusion d'ions dissous en paroi au cours du temps au sein d'une couche de gel. 96

Liste des tableaux

2.1 Principales caractéristiques des particules minérales utilisées. Les données sont mesurées par adsorption de gaz (N_2) pour les surfaces spécifiques et granulométrie LASER pour les diamètres. 29

4.1 Première campagne de décontamination d'une plaque d'acier noir – dépôt surfacique de ^{60}Co. On notera que le gel sec fût ici difficile à enlever d'où des valeurs d'activité après décontamination peut-être sous évaluées (surface « raclée »). 85
4.2 Seconde campagne de décontamination d'une plaque d'acier noir – dépôt surfacique de ^{60}Co. 86

Préface

Travailler sur de la matière radioactive n'a jamais été aussi contraignant qu'aujourd'hui. D'un certain point de vue, cette difficulté est une chance, car tout le travail effectué quotidiennement sur la sécurité des personnes et de l'environnement découle de longues années de réflexions et d'observations sur les impacts que peuvent avoir les radio-éléments et leurs rayonnements ionisants vis-à-vis du vivant. Or, l'usage de cette matière radioactive n'a jamais également été aussi important et répandu qu'il ne l'est aujourd'hui.



Publicité des années 1930.

Que ce soit pour la production d'énergie (centrales nucléaires), pour le médical (scintigraphie) ou pour la recherche (et pas seulement la recherche liée au monde du nucléaire), l'utilisation de ces radio-éléments s'est largement étendue ces dernières années. La majorité de notre électricité en est issue, on en trouve dans de nombreux hôpitaux (outils de diagnostic ou de traitement) et certains industriels en font l'usage (procédés de stérilisation). Bien entendu, la législation concernant leur utilisation est très stricte ; ils peuvent en effet avoir un impact néfaste et non négligeable sur la santé et l'environnent. Ainsi, de nombreuses règles s'imposent tant au niveau des doses de radioactivité maximales qu'un travailleur de l'industrie nucléaire est autorisé à recevoir que des modes de traitement et du devenir des matériels et installations ayant été exposés ou ayant abrité en leur sein des activités faisant usage de matière radioactive.

Pour demeurer en conformité avec ces règles, de nombreuses étapes de décontamination doivent avoir lieu. Celles-ci permettent non seulement de maintenir des niveaux d'exposition aux rayonnements ionisants acceptables, mais aussi de s'occuper du devenir des installations et du matériel. Sans ces étapes, et dans une optique responsable, une seule alternative subsisterait : condamner, immobiliser et isoler tout bâtiment radioactif et ce qu'il contient. Bien évidemment cette solution est, au moins financièrement, inenvisageable. La méthode à suivre consiste donc à déplacer uniquement les radio-éléments depuis leur substrat vers un espace de stockage bien plus réduit, contrôlable, et dédié à eux seuls. Les procédés utilisés à cet effet peuvent s'avérer enfantins ; en y réfléchissant, un simple lavage permet déjà de se débarrasser des contaminants déposés sur les surfaces. La situation n'est cependant pas toujours aussi simple (éléments incrustés en profondeur), et de telles méthodes posent elles aussi des problèmes (risques d'épanchements, effluents à traiter en grande quantité – *quid* des coûts et des volumes de déchets par rapport à l'immobilisation d'un objet non traité ?).

Dans cette optique, le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) ainsi que de nombreux autres acteurs du monde nucléaire, ont développé des techniques plus élaborées de décontamina-

tion. Allant de l'utilisation de lingettes imprégnées aux attaques de surfaces par LASER, ces procédés ont pour buts de réduire les risques de fuites de matière radioactive, d'abaisser les durées d'exposition des opérateurs, de réduire les temps d'intervention, augmenter l'efficacité de traitement et, surtout, minimiser la quantité de déchets secondaires générés (matière non radioactive). Parmi ces procédés, les « gels de décontamination » constituent une alternative sérieuse aux méthodes classiques. Leur développement, qui a commencé au début des années 2000, se poursuit, améliorant peu à peu leurs caractéristiques (citons par exemple les brevets Lallot et al. 2003; 2007, Ludwig et al. 2013...). Au départ appliqués comme de simples peintures, ils sont devenus pulvérisables puis ont acquis des propriétés de séchage particulières permettant leur récupération sous forme de résidus solides. Aucun effluent n'est généré, et une immobilisation directe des paillettes en fûts bétonnés suffit pour le stockage final et l'isolement des radio-éléments. Leur champ d'application est assez large et ils peuvent traiter, en fonction de leur formulation, divers matériaux, les attaquant sur une certaine épaisseur et emprisonnant ainsi même la contamination ayant pénétré les substrats.

Cette thèse s'inscrit dans une optique particulière vis-à-vis de ce sujet. En effet, une forte pression industrielle s'exerce pour trouver des améliorations aux procédés existants, procédés gels compris. Jusqu'alors, il a surtout été question à leur encontre de problématiques d'ingénierie, particulièrement aptes à répondre promptement aux attentes et envies de professionnels désireux de rapidement se débarrasser d'un problème aussi complexe que celui de la gestion d'installations nucléaires en fin de vie. Une grande partie des travaux présentés ici découle de cette demande : optimisation de formulations, amélioration de leur efficacité, adaptation de procédés à de nouvelles contraintes... Une question importante émerge alors : peut-on accepter d'investir dans cette voie tout en ignorant les mécanismes précis qui entrent en jeu dans l'existence même des produits employés ?

Une grande partie des travaux présentés ici aura donc comme but la description de ces mécanismes. Nous partirons de systèmes « minimaux » dérivés des formulations commerciales complexes existantes. Il sera ainsi plus aisé de réellement *décrire*, et *comprendre*, les interactions qui ont lieu entre les différents constituants qui les composent. Cet effort de description pourra éventuellement servir dans un second temps à l'amélioration de nos gels ; nous montrerons de même que mal connaitre un système complexe découlant d'un seul travail de formulation peut occulter une partie des phénomènes se produisant dans des cas limites de son application à l'échelle industrielle.

Ce mémoire s'articulera donc en quatre grande parties. Dans un premier temps, une mise en perspective de la problématique « gels de décontamination » et sa description seront effectuées. Nous entrerons ensuite dans le vif du sujet en présentant les outils qui nous serviront à décrire nos systèmes. Cette partie sera aussi l'occasion de discuter de la pertinence de certaines mesures et des capacités du matériel utilisé pour la caractérisation de nos produits. Le cœur de ce document viendra ensuite avec une réflexion sur le comportement des gels étudiés et sur ce qui les structure. Il s'agira ici de s'affranchir presque complètement du contexte

nucléaire du sujet, non nécessaire aux observations et travaux qui seront menés. Ce mémoire de thèse contient à ce propos plusieurs parties en anglais, directement issues de publications écrites au cours des années qui ont vu naître son contenu. Elles seront signalées par un fond vert dans le texte et, bien entendu, introduites, modifiées et complétées par des réflexions permettant de les contextualiser. Enfin, un grand chapitre viendra replacer ces travaux dans une problématique « procédés ». Il sera question en outre d'étendre les réflexions menées à un cas concret d'étude d'une formulation réputée « plus efficace » vis-à-vis de la récupération des radionucléides ; les raisons de cet état n'avaient en effet jamais été précisément définies. Pour finir, et pour achever ce document sur une note pouvant contenter une entreprise faisant de l'innovation sa priorité, des réflexions ayant été menées pour l'élaboration d'une application particulière, les « gels de nappage », seront exposées.

Afin de parcourir plus aisément les pages qui suivent, quelques données, images et définitions « culturelles » seront inscrites en marge.

Bonne lecture.

Contexte et procédés de décontamination

1

Sommaire

1.1 La décontamination nucléaire, étape nécessaire dans la vie d'une installation 7
1.1.1 Généralités sur le nucléaire en France 7
1.1.2 Les procédés de décontamination 9
1.2 Les gels de décontamination 10
1.2.1 Principe 10
1.2.2 Exigences du procédé et formulation 11
Conclusion 12

Dans ce chapitre, nous décrirons de façon non exhaustive pourquoi, et comment, les procédés de décontamination s'avèrent indispensables pour une exploitation viable et durable d'installations employant de la matière radioactive. Ces dernières génèrent en effet une quantité non négligeable de déchets qu'il convient d'isoler et de traiter du fait de leur radio-toxicité. Ces déchets peuvent en effet impacter l'environnement direct des installations, mais aussi et surtout les populations à proximité et les travailleurs qui les occupent.

Certaines des méthodes de décontamination utilisées dans l'industrie seront en outre présentées afin de mettre en perspective les avantages du procédé qui nous intéressera tout au long de ce mémoire, le procédé « gels de décontamination aspirables ». Ces méthodes ont pour but de déplacer les éléments contaminants (radioéléments, fines particules... émettant des rayonnements ionisants), depuis les surfaces à traiter, jusqu'à leur lieu de stockage définitif. De telles opérations entrent dans le cadre d'actions de démantèlement, mais participent aussi de la maintenance régulière des infrastructures. Les gels de décontamination sont particulièrement adaptés à cet effet et ont comme avantages de générer uniquement des déchets solides et limiter l'exposition des opérateurs aux rayonnements ionisants.

1.1 La décontamination nucléaire, étape nécessaire dans la vie d'une installation

1.1.1 Généralités sur le nucléaire en France

Lorsque l'on parle d'installations nucléaires en France, la majorité de la population pense immédiatement aux centrales de production d'électricité. Elles constituent en effet le fer de lance du nucléaire civil depuis la décision des politiques d'engager la France dans cette voie à la fin des années 50. Pourtant, il ne s'agit que d'une partie de ce que l'Autorité de Sureté Nucléaire (ASN) nomme les Installations Nucléaires de Base (ou INB). Au nombre de 125 en France en 2011 [1] (contre 58 centrales de production électrique - voir figure 1.1), elles incluent également les infrastructures dédiées à la recherche (*e.g.* irradiateurs), à l'industrie (*e.g.* stérilisation d'outils) ou au domaine médical (radiothérapie). On pourra de la même façon y ajouter les installations servant aux applications militaires (recherche ou « applicatif »). Les travaux présentés dans ce mémoire ayant trait plus particulièrement au monde de l'énergie nucléaire, nous orienterons nos discussions sur ce sujet.

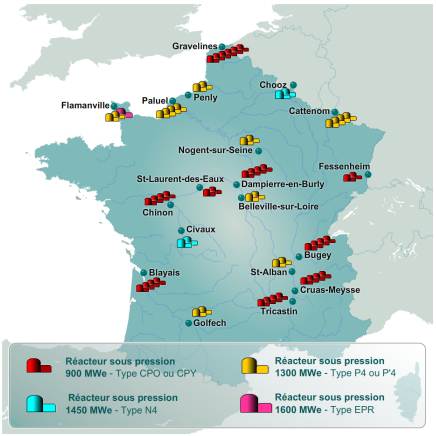


FIGURE 1.1 – *Carte des centrales nucléaires en France en 2010 (source : ASN).*

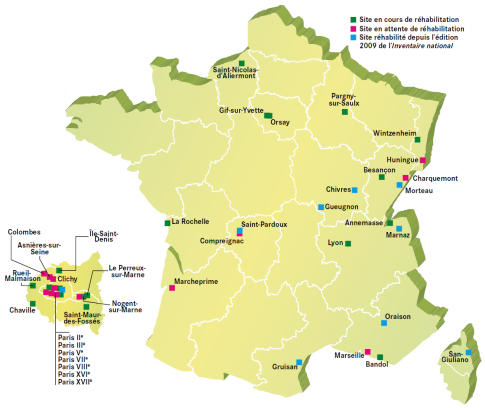


FIGURE 1.2 – *Les sites pollués en France fin 2010 (source : Andra).*

On peut distinguer cinq grandes étapes dans le cycle du combustible nucléaire :

- l'amont du cycle, avec l'extraction du minerai contenant la matière fissile,
- la fabrication du combustible nucléaire,
- son exploitation dans les centrales,
- le traitement du combustible usagé (séparation des composés, recyclage),
- le stockage final des déchets générés.

Une matière fissile est composée d'atomes ayant une propension à la fission (rupture du noyau) suite à l'absorption d'un neutron.

Chacune de ces étapes génère ses propres produits indésirables, issus directement des procédés (sous-produits, poussières...) ou bien tout simplement constitués par les matériels utilisés et dont on veut se débarrasser

1. Rapport 2012 de l'ASN : http ://www.asn.fr/index.php/Les-actions-de-l-ASN/La-reglementation/Bulletin-Officiel-de-l-ASN/Decisions-de-l-ASN/Decision-n-2012-DC-0254-de-l-ASN-du-5-janvier-2012.

(déchets « technologiques »). Les infrastructures faisant partie de ce cycle se trouvent alors peu à peu elles-mêmes contaminées par les radioéléments. Dans un soucis de sécurité des travailleurs et de bon fonctionnement des installations, il est nécessaire de procéder périodiquement à des opérations de maintenance qui permettent ainsi d'éviter l'accumulation de la contamination dans, par exemple, les conduits de ventilation ou les boîtes à gants.

On appelle contamination le dépôt, plus ou moins profond et/ou labile, d'éléments radioactifs sur un matériau, un objet ou un corps. Il ne faut pas confondre « contaminé » et « irradié » : un corps irradié ne sera pas nécessairement contaminé.

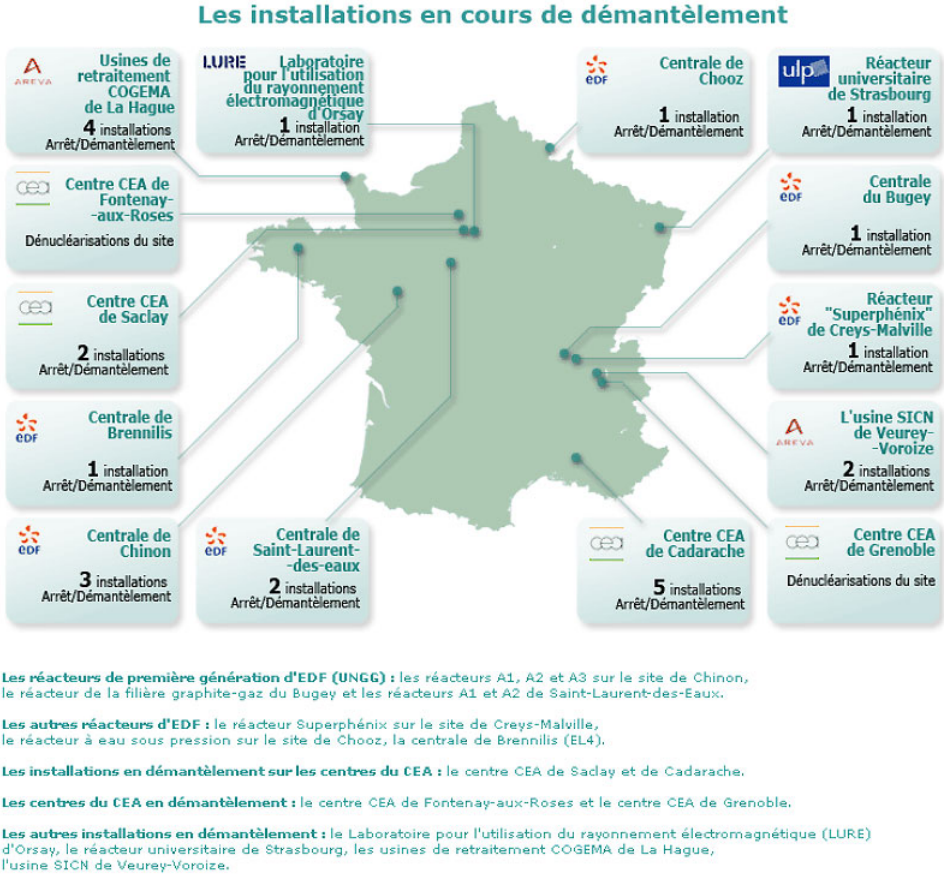


FIGURE 1.3 – *Carte des installations en cours de démantèlement en 2008 (source : Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie).*

En outre, le démantèlement d'une installation et son assainissement, qui vise à restituer un environnement « sain » après sa destruction, nécessitent des étapes de décontamination. On compte en France un certain nombre de sites ayant besoin d'être réhabilités (voir figure 1.2 - carte de l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs ou ANDRA) ou étant en cours de traitement (voir figure 1.3). Fin 2011, le CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) budgétise une somme de 10 535 M€ pour ses propres opérations [2].

Les procédés de décontamination sont donc, au vu de cet état de fait, un sujet de développements à prendre au sérieux tant pour en diminuer les coûts que pour en améliorer l'efficacité, la sécurité et réduire leur impact sur l'environnement.

2. Rapport financier 2011 du CEA : http ://www.cea.fr/content/download/85062/1624999/file/Rapport_financier_2011.pdf.

1.1.2 Les procédés de décontamination

Le principal objectif recherché lors d'une opération de décontamination est de déplacer les radioéléments présents dans le milieu à traiter vers une matrice de stockage apte à les immobiliser et à les contenir un temps suffisant, pendant lequel leur radio-toxicité va décroître. On distingue deux grands types de procédés :

La contamination au sein d'une installation nucléaire est potentiellement très variée (principalement liée aux activités qu'elle abrite) : Cs, U, Co, Sr, Am, Pu, Eu, Np... sous forme de particules ou d'ions fixés dans les substrats.

- les procédés de décontamination des liquides. On citera par exemple la co-précipitation qui consiste à « piéger » les substances radioactives en solution dans des précipités solides. On peut également mentionner les procédés utilisant des résines ou céramiques échangeuses d'ions (Merceille 2012). Ces méthodes concernent les effluents provenant du traitement du combustible usagé par exemple, ou bien de ceux générés par...
- ... les procédés de décontamination des solides. Ces derniers visent essentiellement à traiter les surfaces (béton des murs, métal des conduites...). Ce sont eux qui nous intéresseront dans ce mémoire.

On en trouve de différentes sortes, basés sur des phénomènes :

- mécaniques, comme le grenaillage, sablage, la pulvérisation de jets liquides sous pression ou de carboglace (Gillis et al. 1992)...
- chimiques, grâce à des solutions acides, basiques, oxydantes... qui vont dissoudre une partie du matériau à traiter,
- physiques, par migration des radio-éléments sous champ électrique, impacts LASER (Champonnois et al. 2006)...



Opération de « bouchardage » de bétons : attaque mécanique.

Dans tous les cas, le principe consiste à dissoudre ou arracher les contaminants en surface ou de façon concomitante à une certaine épaisseur de matériau s'ils ont pénétré en son sein (typiquement sur quelques microns).

Cependant, ces procédés peuvent présenter certains inconvénients :

- une exposition non négligeable des opérateurs aux rayonnements et à la contamination due au temps d'intervention humaine nécessaire ou à la génération de poussières par les procédés (*e.g.* attaques mécaniques en général),
- des risques de « fuites » d'effluents (dans le cas par exemple d'une pulvérisation de solutions décontaminantes),
- la génération d'une grande quantité de déchets (matrice dans laquelle on fixe la contamination et/ou résidus du substrat attaqué),
- lorsque des effluents liquides sont générés, il est nécessaire de les décontaminer à leur tour ; dans certains cas, l'utilisation de certains réactifs peut être incompatible avec cette opération [3]. L'accumulation de ces étapes supplémentaires s'avère très coûteuse.

Les opérateurs du nucléaire sont soumis à des doses de radiations ne devant pas dépasser les 50 mSv/an (sieverts, unité proportionelle à l'énergie reçue, pondérée par sa dangerosité pour l'organe ciblé). Par comparaison, un scanner cérébral représente 2 mSv en dose reçue par une personne, tandis que manger une banane y contribue à hauteur de 0,1 µSv.

C'est pour pallier à ces désagréments qu'ont été développés au Laboratoire de Chimie des Fluides complexes et d'Irradiation (LCFI) des procédés mettant en œuvre des gels et mousses permettant une génération de déchets moindre, réduisant les risques de fuites et minimisant le temps d'intervention des travailleurs (Lallot et al. 2003; 2007, Gauchon et al. 1995). Nous nous intéresserons particulièrement dans la suite au pro-

3. La sélectivité de certains procédés de décontamination des liquides, ou tout simplement leur rendement dans le cas de la co-précipitation, peuvent être mis à mal par la présence de certains éléments (Ca par exemple, dans le cas du traitement de Sr).

cédé « gels de décontamination » qui emploie comme vecteur d'attaque des substrats une solution décontaminante gélifiée.

1.2 Les gels de décontamination

Bien qu'il existe un certain nombre de procédés de décontamination employant des gels (*e.g.* gels pelables Decongel® [4]), nous décrirons ici uniquement ceux employés par le CEA. Ces derniers sont développés depuis les années 2000 et ont connu diverses modifications dans la manière de les mettre en œuvre (récupération des déchets, mode d'application...). Leurs évolutions sont décrites par les brevets Lallot et al. (2003; 2007).

1.2.1 Principe

Le procédé « gels de décontamination » actuel (décrit en figure 1.4) s'articule en quatre étapes :

1. pulvérisation d'une solution gélifiée sur les surfaces à traiter,
2. attaque du substrat par le gel et dissolution en son sein des radioéléments déposés ou incrustés en profondeur,
3. séchage du gel en quelques heures puis récupération des paillettes formées par brossage et/ou aspiration,
4. conditionnement des paillettes pour leur stockage définitif (fûts béton par exemple).



Quelques images d'un essai de décontamination de cellule blindée par gels.

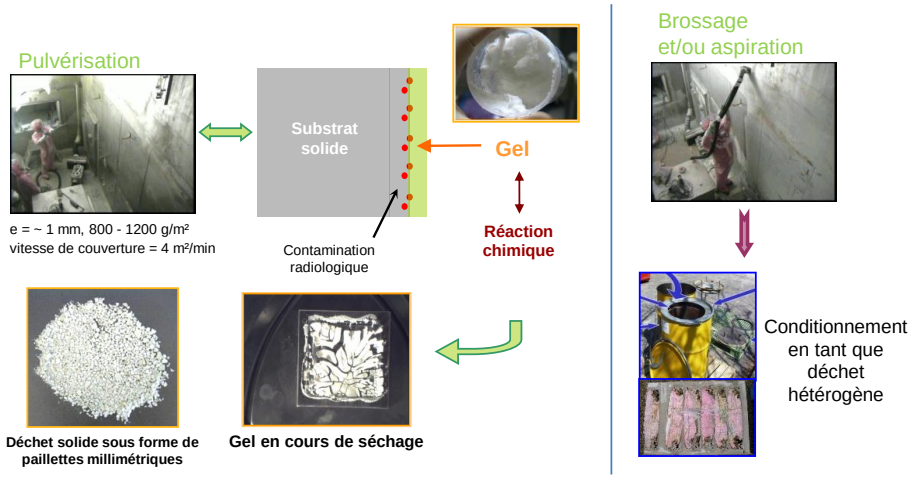


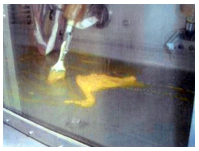
Figure 1.4 – *Principe du procédé « gels de décontamination ».*

Les principales limites aux procédés cités précédemment sont ainsi éliminées. L'état « gel » du matériau utilisé permet aux opérateurs de n'être présents que lors des étapes de pulvérisation et de brossage. Aucun effluent liquide n'est généré ; de possibles fuites sont donc évitées et d'éventuelles étapes de décontamination supplémentaires sont ainsi supprimées. Les déchets solides générés sont directement conditionnables ; leur volume

4. http ://decongel.com/.

reste modéré de par la faible quantité de solide introduite dans les formulations (environ 15% en masse). Il est aussi possible d'utiliser de puissants réactifs sans que ce soit une gêne pour le traitement des sous-déchets.

Concernant l'efficacité du procédé, quelques essais en « situation réelle » (interne CEA) ont mené à des facteurs de décontamination (rapport entre l'activité avant et après application) d'environ 8 à 12 en moyenne (en fonction du radioélément considéré et de la surface traitée). Plusieurs applications successives peuvent permettre d'améliorer ce paramètre. On notera que, puisqu'une intervention humaine est (la plupart du temps) nécessaire à la pulvérisation et à la récupération du gel et des paillettes, le procédé est réservé à des zones d'assez basse activité ; il convient donc préférentiellement à des opérations de maintenance en boîte à gants par exemple, ou bien à des traitements de cellules blindées pré-décontaminées.



Décontamination d'une cellule blindée par bras télémanipulateur.

Un autre inconvénient à l'utilisation des gels actuels est l'obligation à les pulvériser sur des surfaces quasiment planes pour une couverture homogène. Il existe cependant des méthodes qui permettent d'étendre significativement le champ d'application du procédé, à des conduites par exemple (Lallot 2004). Nous verrons aussi par la suite comment s'en servir pour de la décontamination de petites pièces à géométrie complexe.

Quelques valeurs de contamination typiques :
- *45 mGy/h pour une application à distance,*
- *0,2 mGy/h pour une possible application* in-situ *par un opérateur (correspond à 200 µSv/h).*

1.2.2 Exigences du procédé et formulation

Au vu de la description faite dans le paragraphe précédent, nous pouvons retenir quelques critères indispensables à la formulation de nos gels pour une mise en œuvre dans le procédé « gels de décontamination » :

- ils doivent être pulvérisables. Leur viscosité à fort cisaillement doit donc être faible.
- ils doivent ensuite « tenir » en paroi. La présence d'une contrainte seuil à l'écoulement et/ou d'une forte viscosité à faible cisaillement sont donc nécessaires. La restructuration du matériau doit en outre être rapide.
- le substrat contaminé doit être suffisamment attaqué.
- le séchage doit intervenir lentement pour laisser le temps au gel de faire effet, mais assez rapidement pour des raisons de coûts.
- les paillettes doivent être inertes vis-à-vis du matériau de confinement, ici le béton.

Les formulations choisies à cet effet contiennent donc :

- un principe actif attaquant les substrats. Il est choisi en fonction du matériau à décontaminer. Ce peut être un acide (nitrique, phosphorique...), parfois mélangé à un oxydant puissant comme Ce(IV), ou une base (soude).
- un « viscosant » minéral (particules de silice ou alumine suivant la solution de décontamination). C'est celui-ci qui va donner sa consistance au gel (nous verrons dans la suite de ce mémoire comment).

D'autres adjuvants peuvent être ajoutés ; dans les formulations commerciales, il s'agit de tensioactifs (Bousquet 2007). Ceux-ci altèrent la rhéologie des gels (bien que cette dernière puisse être modifiée autrement) et peuvent potentiellement en améliorer la conservation (phénomènes de ressuage ralentis). On trouvera alors, actuellement commercialisées par la

société *FEVDI* sous le nom d'Aspigel®, diverses formulations adaptées à divers matériaux et besoins.

Les gels étudiés ici sont de la famille des « gels colloïdaux », constitués d'un réseau solide de particules minérales dispersées dans une solution décontaminante. Jusqu'alors élaborés de façon empirique, la suite de ce manuscrit montrera comment une description précise des interactions en leur sein permet l'amélioration de leur formulation. Les mécanismes de séchage précis (décrits par exemple dans Russel 2011) seront simplement évoqués dans le cas d'une application pratique.

Conclusion du chapitre

Le procédé « gels de décontamination » constitue une alternative sérieuse aux procédés traditionnels jusqu'alors utilisés pour la décontamination nucléaire. Bien qu'ayant prouvé leurs avantages et leur efficacité en situation réelle, et étant d'ores et déjà commercialisés, ils restent des systèmes complexes qu'il convient de décrire finement afin d'en améliorer les caractéristiques vis-à-vis de leur utilisation finale, mais aussi afin de prédire d'éventuels effets parasites lors de leur mise en œuvre (déstructuration, mauvaise attaque du substrat...).

En parallèle, on pourra noter l'existence de gels de décontamination biologique, développés sur le modèle des gels nucléaires, axant ainsi le procédé sur l'entièreté de la problématique de lutte NRBC[5] (Ludwig et al. 2013 et Ludwig et al. 2013 pour sa version colorée permettant un usage plus aisé). Ces gels visent à détruire la contamination biologique (bactéries, virus, spores) ou chimique (toxiques de guerre), mais cette fois-ci sans altérer le substrat. Ils ne seront pas décrits plus en détails dans la suite de ce manuscrit, mais les résultats obtenus pour le cas général des suspensions et gels d'alumine ou de silice s'y appliqueront évidemment aussi.

5. Nucléaire, Radiologique, Biologique, Chimique.

État de l'art et méthodologie

2

Sommaire

2.1 Notions utiles de rhéologie 15
2.2 Généralités sur les suspensions colloïdales 17
2.2.1 Effets hydrodynamiques : influence de la fraction volumique en particules 18
2.2.2 Effets des interactions électrostatiques entre particules . . 18
2.2.3 Potentiel Zêta 19
2.3 Méthodes de caractérisation et appareillage 21
2.3.1 Mesure du potentiel Zêta 21
2.3.2 Rhéologie 22
2.3.3 Diffusion des rayons X aux petits angles 26
2.4 Matériaux et caractérisations préliminaires 28
2.4.1 Premières mesures et mise en place des protocoles 29
2.4.2 Mesures complémentaires 31
Conclusion 32

Comme montré dans le chapitre précédent, les gels de décontamination sont constitués de particules colloïdales minérales dispersées en milieu aqueux. On s'attend donc à y trouver les phénomènes classiques des suspensions (interactions entre grains, sédimentation...). Ce chapitre vise ainsi à les exposer de façon succincte. En outre, quelques essais préliminaires seront décrits afin de mettre en place les protocoles de mesure présentés dans la suite (rhéologie, mesure de potentiel ζ et diffusion des rayons X aux petits angles principalement). Les gels étudiés montrent en effet certains comportements complexes qu'il conviendra de maîtriser afin d'exploiter correctement nos résultats (séchage, évolution des structures...).

2.1 Notions utiles de rhéologie

La rhéologie est définie comme étant la

> *[. . .] science, (l')étude des phénomènes qui conditionnent l'écoulement et la déformation de la matière* [1].

Comme nous l'avons vu plus tôt, la façon dont nos matériaux s'écoulent est un paramètre important du procédé « gels de décontamination ». Voici donc quelques notions qui seront utilisées dans la suite de ce mémoire.

Le but est donc de trouver une relation entre la contrainte (notée σ ou τ dans la suite, voir figure 2.1) appliquée à un matériau et la déformation (notée ϵ ou γ dans la suite, voir figure 2.2) qui en résulte.

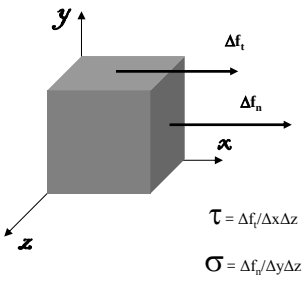


Figure 2.1 – *Définition de la contrainte en rhéologie.*

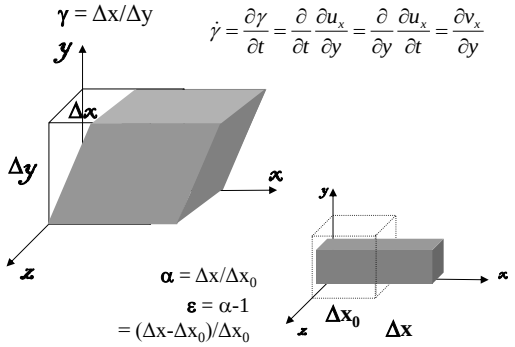


Figure 2.2 – *Définition de la déformation en rhéologie.*

Avec
σ, τ : contrainte (Pa.s) normale ou tangentielle,
ϵ, γ : déformation élongationnelle ou de cisaillement simple,
$\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement/gradient de vitesse (s^{-1}),
f_n, f_t : force normale ou tangentielle (N),
u_x, v_x : déplacements suivant l'axe x (m),
x, y, z : axes de déplacement ; x_0 : position initiale en x.

Typiquement, en cisaillement, on obtient :

– pour un solide purement élastique

$$\tau = G \cdot \gamma \tag{2.1}$$

– pour un fluide purement visqueux

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \tag{2.2}$$

avec G, constante élastique (Pa) et η, la viscosité (Pa.s). Bien entendu, aucun matériau « réel » ne présente purement un des deux comportements. De plus, dans certains cas la constante η va dépendre du cisaillement (ou de la contrainte) à laquelle sa mesure est effectuée. On parle alors de matériau « rhéofluidifiant » lorsqu'un cisaillement plus important abaisse la viscosité, ou bien « rhéoépaississant » lorsque la viscosité augmente avec le cisaillement. Il est dit « Newtonien » si elle est indépendante de $\dot{\gamma}$. De

1. Source : le Trésor de la Langue Française informatisé (TLFi).

même, on appelle « thixotrope » un matériau dont la viscosité diminue sous cisaillement à vitesse constante.

Concernant les matériaux rhéofluidifiants, ils sont décrits classiquement grâce à des lois puissance (ou modèle d'Ostwald) du type :

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \text{ ou } \eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \tag{2.3}$$

avec K et n des indices propres aux matériaux.

Généralement, les fluides de ce type (*e.g.* solution de xanthane) ne présentent ce comportement que sur une certaine plage de vitesses de cisaillement (cf. figure 2.3).

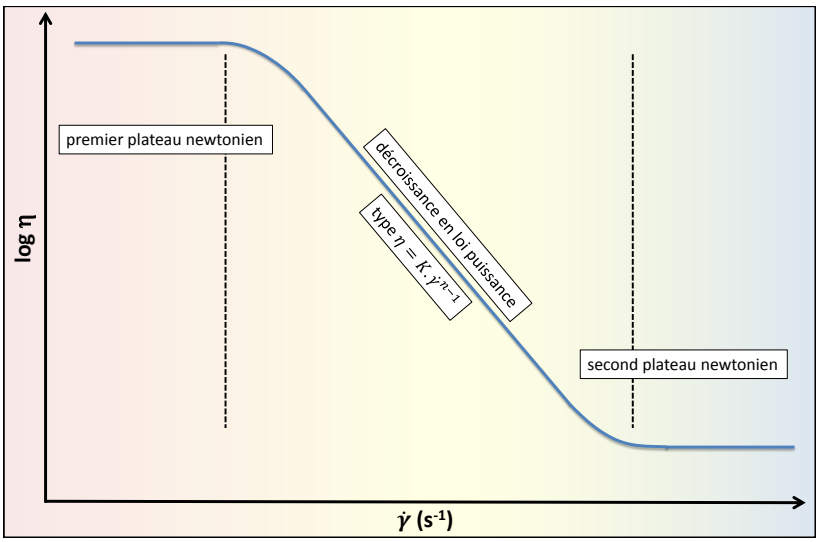


FIGURE 2.3 – *Relation viscosité/vitesse de cisaillement pour un fluide au caractère rhéofluidifiant type.*

C'est aussi le cas des gels étudiés ici comme ce mémoire le détaillera par la suite. Enfin, certains fluides présentent un « seuil » de contrainte qu'il faut dépasser avant que le matériau ne s'écoule, par exemple en suivant une loi puissance. L'équation 2.3 devient donc :

$$\tau = \tau_y + K \cdot \dot{\gamma}^n \tag{2.4}$$

avec τ_y, la contrainte seuil en Pa. On obtient de cette façon le modèle d'Hershel-Bulkley. Ce modèle décrit quasi parfaitement le comportement des gels de décontamination. Nous l'utiliserons donc en temps voulu.

Ce type de mesures a cependant comme désavantage de potentiellement déstructurer les matériaux. En effet, les liens entre entités de base se « brisent » lorsqu'une trop grande déformation est appliquée et ce ne sera plus la structure initiale qui sera sondée, mais un échantillon dégradé. De plus, certaines grandeurs telles que G' et G'' sont alors inaccessibles. Pour pallier à ces inconvénients, on pourra imposer (ou mesurer) une contrainte (ou une déformation) du type :

$$\tau^* = \tau_m e^{i\omega t} \text{ et } \gamma^* = \gamma_m e^{i(\omega t - \delta)} \tag{2.5}$$

soit une contrainte et une déformation oscillantes d'amplitudes τ_m et γ_m, de pulsation ω et déphasées d'une grandeur δ. On peut alors écrire la relation :

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} \text{ soit } G^* = \frac{\tau_m}{\gamma_m} e^{i\delta} \tag{2.6}$$

ou encore :

$$\eta^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} \tag{2.7}$$

avec η^* la viscosité complexe (Pa.s).

On peut en outre extraire les parties réelle et complexe de ce module G^* notées respectivement G' et G'' telles que :

$$G' = \frac{\tau_m}{\gamma_m}\cos\delta \text{ et } G'' = \frac{\tau_m}{\gamma_m}\sin\delta \tag{2.8}$$

On appelle G' et G'' (exprimés en Pa) les « module élastique » et « module visqueux ». Ces deux grandeurs sont associées respectivement à la conservation et à la dissipation de l'énergie mécanique dans un matériau [2]. Ainsi, un solide purement élastique aura un module G'' nul (toute l'énergie fournie est récupérée lorsque la sollicitation cesse). Inversement, un fluide purement visqueux verra son G' égal à zéro (toute l'énergie est dissipée sous forme de chaleur ou *via* la réorganisation de la micro-structure du matériau par exemple).

Enfin, il peut être utile d'introduire le rapport entre ces deux modules :

$$\frac{G''}{G'} = \tan\delta \tag{2.9}$$

où $\tan\delta$ traduit le caractère de l'échantillon considéré. Il sera « liquide » (fluide newtonien, avec $\delta = \pi/2$, γ^* et τ^* en quadrature de phase) ou « solide » (solide hookéen, avec $\delta = 0$, γ^* et τ^* en phase).

Ces grandeurs précédemment introduites varient bien évidemment en fonction du matériau. Cependant, il est important de noter qu'elles peuvent aussi dépendre directement de la déformation (ou de la contrainte) appliquée, ainsi que de la fréquence de sollicitation. Ces informations permettent ainsi une caractérisation de l'évolution de la structure d'un échantillon en fonction de ces paramètres, et de remonter à des propriétés de structure (organisation fractale, distance d'interaction entre particules...).

Dans la suite sera décrit ce que mesure concrètement un rhéomètre et comment en déduire les valeurs de ces paramètres intrinsèques.

2.2 Généralités sur les suspensions colloïdales

Dans de nombreux domaines industriels, la compréhension des processus d'interactions entre particules en suspension joue un rôle majeur pour la bonne maîtrise des procédés. La mise en forme de céramiques par exemple requiert une bonne connaissance de certains paramètres – fractions volumiques en particules, concentrations en ions, pH... (Lange 1989, Pagnoux et al. 2009) – car ceux-ci influencent fortement la qualité du produit final : ils induisent en effet des modifications dans les interactions entre chaque grain minéral, grains qui formeront de par leur organisation un matériau plus ou moins poreux après frittage. En outre, ces paramètres peuvent être volontairement altérés afin d'entraîner des effets (dispersion des grains par exemple) utiles à d'autres procédés comme la filtration (Pignon et al. 2012).

2. Calcul de l'énergie en intégrant sur un cycle.

2.2.1 Effets hydrodynamiques : influence de la fraction volumique en particules

Le comportement à l'écoulement d'une suspension de particules sphériques peut être prédit par différentes lois (Wildemuth et Williams 1984) ; on pourra citer par exemple :

- en milieu dilué (fraction volumique, $\Phi, < 0,05$), Einstein (1906, 1911)

$$\eta = \eta_m[1 + 2,5\Phi] \tag{2.10}$$

  avec η la viscosité (Pa.s) et η_m celle du fluide suspendant.
- en milieu semi-dilué ($\Phi < 0,1$), Batchelor (1977)

$$\eta = \eta_m[1 + 2,5\Phi + 6,2\Phi^2] \tag{2.11}$$

  sorte de raffinement du modèle précédent.
- en milieu concentré, jusqu'à l'empilement maximum (Φ_{max}), Krieger-Dougerthy (1959).

$$\eta = \eta_m[1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}]^{-[\eta]\Phi_{max}} \text{ avec } [\eta] = \lim_{\Phi \to 0}(\frac{\eta - \eta_m}{\Phi\eta_m}) \tag{2.12}$$

avec $[\eta]$, la viscosité intrinsèque (Quemada 2006).

Ces résultats d'origine purement hydrodynamique peuvent également être extrapolés au cas de particules non sphériques en introduisant des termes de « forme » supplémentaires (Brenner 1974). Les instabilités engendrées dans l'écoulement peuvent de même induire des phénomènes de rhéo-épaississement par exemple [3] (Wagner et Brady 2009).

Une forte contribution hydrodynamique de la fraction en particules joue donc sur l'écoulement de suspensions concentrées. S'ajouteront à cela les contributions électrostatiques présentées dans le paragraphe suivant, qui dépendent de l'état de surface des particules et de la composition du fluide suspendant.

2.2.2 Effets des interactions électrostatiques entre particules

De nombreux modèles ont été proposés pour décrire, dans un premier temps, les interactions entre particules dispersées en suspension aqueuse. Le plus connu « historiquement » reste le modèle Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek ou DLVO (Liang et al. 2007, Sennett et Olivier 1965). Une façon simple de l'aborder est de considérer le potentiel d'interaction entre deux entités chargées en suspension comme étant la somme d'une contribution électrostatique répulsive et du potentiel attractif de van der Walls (figure 2.4). Lors de l'ajout d'ions en solution, ceux-ci interagissent de façon plus ou moins prononcée avec les surfaces, provoquant un « écrantage » des charges électrostatiques. En fonction de leur nature, les ions pénètrent plus ou moins profondément dans les couches d'hydratation des particules (*i.e.* les couches successives formées par les molécules d'eau à cause des charges présentes sur les surfaces). Lorsque ces particules se rapprochent, l'augmentation locale de pression osmotique les force à se repousser. Cependant, une concentration suffisamment

3. Voir définition en paragraphe 2.1.

élevée en ions diminue la répulsion (figure 2.5) et provoque la floculation des particules ou leur agrégation (Taboada-Serrano et al. 2005).

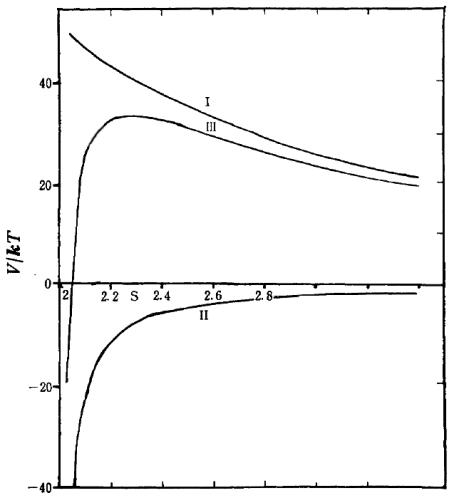


FIGURE 2.4 – *Variations des potentiels (I) électrostatique, (II) de van der Walls et (III) total en fonction de la distance entre deux surfaces (Daluja et Srivasta 1968).*

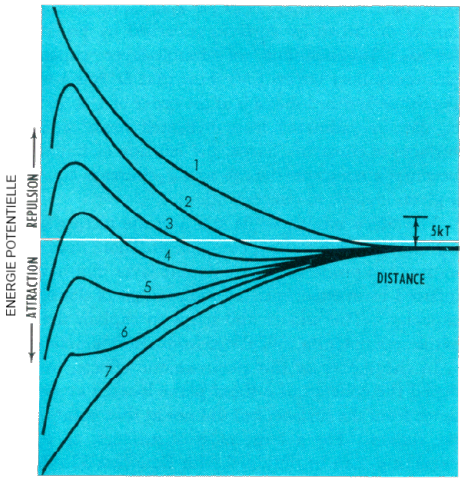


FIGURE 2.5 – *Variation du potentiel d'interaction entre deux particules en fonction de leur distance de séparation et de la quantité d'ions dans le milieu. Courbe 7 : attraction pure. Courbes 6 à 1 : solutions dans lesquelles la quantité d'ions diminue (Sennett et Olivier 1965).*

Un effet similaire peut-être observé lors de l'adsorption de polymères à la surface des particules (Labanda et Llorens 2004; 2005, Singh et al. 2005). C'est *a priori* ce que l'on remarque sur nos gels lors de l'ajout de tensioactifs (Bousquet 2007).

Un ion est dit « mou » ou « dur » en fonction de, respectivement, sa propension à voir ou non son nuage électronique être déformé. Réciproquement, un ion dur aura plus tendance à organiser son environnement (effet « kosmotrope ») qu'un ion mou (« chaotrope »).

2.2.3 Potentiel Zêta

Les interactions décrites précédemment peuvent être quantifiées par des mesures de potentiel Zêta (potentiel ζ) des particules en solution. Ce dernier dépend des charges en surface (et donc du pH) mais aussi de la nature et de la concentration en ions dans le milieu (Sennett et Olivier 1965, Gun'ko et al. 2001) ; il est défini comme étant le potentiel électrique mesuré au « plan de cisaillement » entre les couches d'hydratation structurées à la surface des particules et le milieu dans lequel elles sont dispersées, c'est-à-dire la zone au-delà de laquelle les molécules d'eau ne sont plus entraînées conjointement au déplacement d'une particule (voir 2.6).

L'influence spécifique de la nature des ions a été observée sur des suspensions de silice (Salis et al. 2010) ou d'alumine. En effet, des études ont été menées sur de telles suspensions à différents pH : au point isoelectrique – c'est à dire à pH = 9 – où le potentiel est nul, ou bien à pH = 12 (Colic et al. 1997, Das et al. 2010, Parsons et al. 2010). Elles concluent que les effets de différents cations impactent les propriétés des suspensions, d'une manière que le seul modèle DLVO n'arrive pas à prédire. Pour résumer, les liens entre grains semblent plus « forts » en ce qui concerne les ions « durs » (type Li) qui pénètrent plus profondément leurs couches d'hydratation.

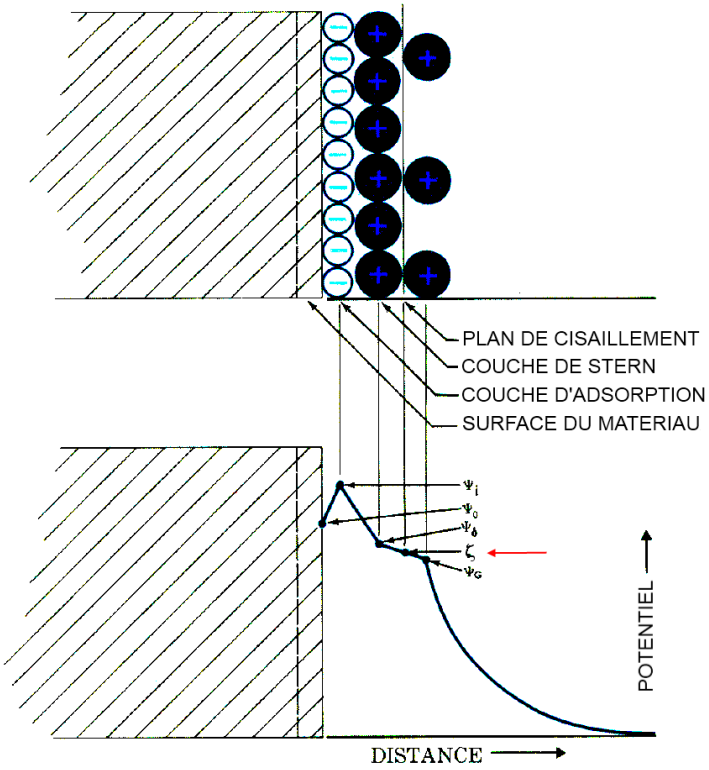


FIGURE 2.6 – *Couches d'hydratation à proximité d'une surface chargée et notion de potentiel ζ (Sennett et Olivier 1965).*

Cette « dureté » de l'ion joue aussi un rôle dans les cinétiques d'agrégation (Johnsson et al. 2011a;b, Johnson et al. 2008) et sur la structuration des phases sédimentées dans une suspension. De façon logique, on observe des réseaux moins denses lorsque le potentiel ζ (et donc la répulsion entre particules) est plus élevé en valeur absolue (Gustafsson et al. 2003). Comme précisé plus haut, une modification du pH des solutions peut entraîner des réactions à la surface des particules (changement des groupements chimiques) et ainsi mener à de grandes variations de potentiel ζ (Das et al. 2010). Tous ces paramètres sont donc importants à identifier et à maîtriser lors de la mise en œuvre d'un procédé.

Des propriétés de gels peuvent aussi être observées pour de grandes fractions volumiques (Shih et al. 1999, Wyss et al. 2004, Ruzicka et al. 2011) de par l'attraction, ou même la répulsion (Mourad et al. 2008, Kimura et al. 2011), entre particules : formation d'un réseau percolant, élasticité accrue, indépendance des modules vis-à-vis de la fréquence de sollicitation... Dans ce type de matériaux (gel colloïdal), une contrainte seuil et un caractère rhéofluidifiant[4] sont souvent décrits, et présentent une dépendance vis-à-vis de la nature et de la concentration en ions (Colic et al. 1997, Velamakanni et al. 1990). Un fort cisaillement peut entraîner la déstructuration du réseau gel, qui est généralement réversible grâce à la nature même des interactions entre grains du matériau (potentiels électrostatiques, Pang et al. 2008).

4. Voir définition en paragraphe 2.1.

2.3 Méthodes de caractérisation et appareillage

2.3.1 Mesure du potentiel Zêta

La notion de potentiel ζ, paramètre important dans la caractérisation des suspensions, est liée à la charge électrique en surface des particules considérées. Ainsi, il paraît logique de mesurer cette grandeur par le biais de l'application d'une tension aux bornes d'un certain volume de fluide, mettant en mouvement les particules. C'est grossièrement cette opération qu'effectue l'instrument qui sera utilisé dans la suite de ce mémoire ; il s'agit d'un Zetasizer® Nano ZS fabriqué par *Malvern Instruments*. Par une méthode particulière de diffusion dynamique de la lumière[5], le mouvement de ces particules est alors analysé. On en déduit leur charge au « plan de cisaillement » (voir paragraphe 2.2.3).



Appareil Zetasizer® Nano ZS utilisé pour la mesure de potentiel ζ.

De façon générale, la diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique permettant de déduire le diamètre de particules en suspension par l'analyse des fluctuations d'un signal lumineux de longueur d'onde bien définie et diffusé à un angle fixe. Ce signal dépend de la distance entre les objets observés ; or, ceux-ci sont plus ou moins soumis au mouvement brownien selon leur taille (les gros éléments se meuvent moins vite). En déterminant les temps caractéristiques des fluctuations de ce signal, on en déduit donc une distribution de taille des particules.



Cellule de mesure.

L'appareil utilisé permet ces deux types de mesure et peut donc renseigner précisément de la taille des grains des suspensions étudiées et de leurs charges.

D'un point de vue pratique, quelques précautions sont à prendre lors de chaque essai :

- bien évidemment, s'agissant de DLS, les intensités diffusées doivent être adaptées à la sensibilité du capteur de l'appareil. La concentration en particules des échantillons est donc à prendre en compte. En outre, un contraste de diffusion suffisant entre le milieu et les particules est requis.
- la technique étant basée sur la propension des particules à se mouvoir de par l'agitation thermique, de trop gros objets (typiquement de diamètre supérieur à la dizaine de microns) seront mal caractérisés. De même, la longueur d'onde de la lumière LASER utilisée (633 nm dans notre cas) est adaptée à des tailles de corps allant de la dizaine de nanomètres à, également, la dizaine de microns.
- de façon évidente, la température de l'échantillon va jouer un rôle (agitation thermique). Il s'agit en outre de connaître précisément la viscosité du fluide suspendant à cette température ; le mouvement des particules sera en effet amoindri dans le cas d'un milieu plus visqueux. Dit de façon plus générale, la nature du fluide suspendant joue par sa viscosité (cas de solutions fortement concentrées en soude par exemple).
- lorsqu'il s'agit de mesurer une valeur de potentiel ζ, la tension nécessaire à appliquer aux bornes de la cellule peut être probléma-

5. Pour plus de détails, voir la note *Malvern Instruments* MRK571-01, « Measuring zeta potential using phase analysis light scattering (PALS) » :
http ://www.malvern.com/labeng/products/iwtm/zeta_potential.htm.

tique dans le cas de milieux extrêmement conducteurs. Les solutions contenant une trop grande concentration en ions par exemple (typiquement de l'ordre du mol.L^{-1}) nécessiteront l'application de trop grandes intensités par l'appareil pour arriver à sa tension de travail. Ceci peut perturber la mesure non seulement par la maîtrise difficile du signal à imposer mais aussi dans une certaine mesure en dégradant l'état des électrodes des cellules contenant les échantillons.

Les conditions particulières de mesure seront décrites plus en détail au cas par cas dans la suite. Quelques points importants sont cependant à noter. Elles sont sauf indication contraire effectuées à 25°C. Chaque échantillon est laissé au repos pendant au moins une demi-journée avant chaque mesure afin d'atteindre l'équilibre des charges et concentrations dans la solution. Plusieurs mesures successives sont systématiquement effectuées pour vérifier cette affirmation (et, bien sûr, pouvoir calculer quelques paramètres statistiques). Avant chaque série, un passage en bain à ultrasons pendant 15 minutes est imposé afin de détruire d'éventuels amas fragiles.



Rhéomètre AR-1000®.

Afin de fixer le pH des solutions, aucun tampon salin ne sera utilisé ; en effet, l'ajout d'acide ou de base dans ce but change la concentration en sels de la solution. Pour pallier à cet inconvénient une quantité fixe d'ions est parfois au besoin ajoutée. Cette quantité est choisie d'un ou plusieurs ordres de grandeur supérieure à ce qu'induirait le changement de pH (par l'introduction d'H**Cl** ou **Na**OH par exemple) ; l'ajout d'ions dû aux acides ou bases devient donc négligeable. Cependant, dans le cas présent, les compositions des solutions étudiées ainsi que la gamme de variations en ions et en pH explorée ne sont pas compatibles avec cette méthode. On raisonnera donc dans la suite systématiquement sur les concentrations en acides ou bases plutôt que sur de simples variations de pH.

2.3.2 Rhéologie

Comme énoncé précédemment dans le paragraphe 2.1, le but principal d'un rhéomètre est de donner une relation entre contrainte et déformation appliquées à un matériau. De nombreux dispositifs existent pour parvenir à cet objectif, permettant soit une simple mesure de viscosité (*e.g.* mesure du temps de chute de billes dans un fluide) ou d'explorer des échelles plus inhabituelles (*e.g.* micro-rhéologie) ; dans notre cas, nous utiliserons spécifiquement des rhéomètres « rotationnels » afin de caractériser les différents phénomènes propres à la « matière molle » (Chen et al. 2010).

Un moteur en rotation est chargé de transmettre la sollicitation au matériau *via* une géométrie spécifique ; le déplacement ou le couple résultant est ensuite enregistré. Il existe deux sortes de rhéomètres de ce type (voir figure 2.7) : à contrainte imposée ou à déformation imposée. Les premiers sont pilotés nativement par le biais du couple demandé au moteur. Les seconds comportent couramment un capteur de contrainte découplé du moteur chargé d'imposer la rotation. Il sera parfois préférable d'utiliser l'un plutôt que l'autre. Bien évidemment, il est possible de piloter les appareils dans un mode différent de leur mode natif par le biais d'une boucle d'asservissement.

Concrètement, le moteur d'un rhéomètre ne peut imposer que deux sollicitations : un couple ou un déplacement du mobile en contact avec

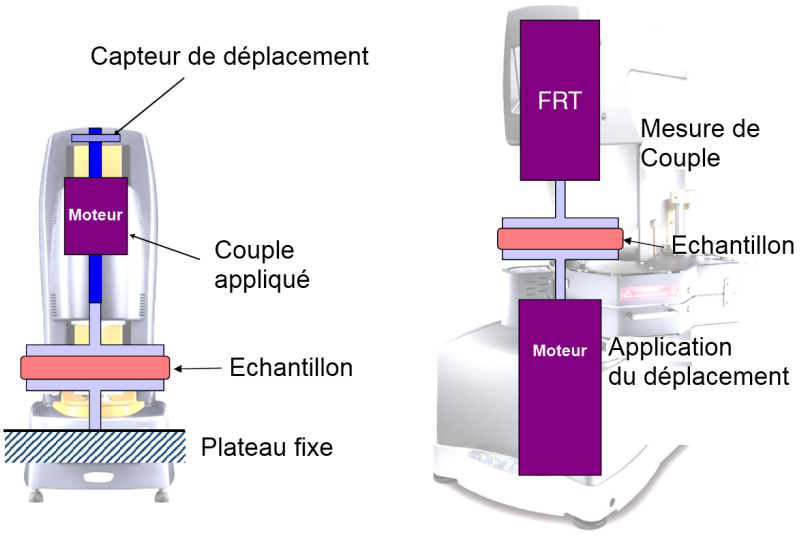


FIGURE 2.7 – *Principe de fonctionnement des deux types de rhéomètres rotationnels (source photo :* TA Instruments*). Pilotage et mesure couplés (à gauche) ou découplés (à droite).*

l'échantillon. Dans les conditions particulières des essais de rhéologie (qui n'est finalement qu'une application spécifique de mécanique des milieux continus), il est cependant aisé de faire le lien entre ces grandeurs et la contrainte ou la déformation appliquées à nos matériaux par le biais des relations suivantes :

$$\tau = K_\tau C \text{ et } \dot{\gamma} = K_{\dot{\gamma}} \dot{\theta} \tag{2.13}$$

avec C, le couple appliqué par l'appareil (N.m), $\dot{\theta}$, la vitesse de rotation du mobile (rad.s^{-1}), et enfin K_τ (en Pa.N^{-1}.m^{-1}) et $K_{\dot{\gamma}}$ (en rad^{-1}), les facteurs géométriques liant respectivement couple avec contrainte et vitesse de rotation avec taux de cisaillement.



Quelques géométries utilisées sur un rhéomètre.

Ces facteurs dépendent de la géométrie utilisée pour la mesure (voir encart en marge). Ils peuvent être soit calculés de façon précise (pour les géométries de type plan-plan par exemple), ou bien découler d'un processus de calibrage (analogie couette, Ait-Kadi et al. 2002). Le choix de la géométrie se fait en fonction des mesures. Un matériau assez fluide nécessitera d'être cisaillé sur une surface importante afin qu'un couple suffisant puisse être enregistré par le rhéomètre (dépend de l'appareil). L'épaisseur de l'échantillon peut aussi être adaptée (« gap ») ; plus elle est faible, plus un cisaillement important est imposé à même vitesse de rotation. Dans notre cas particulier, les gels séchant relativement rapidement, des géométries de type « vane » seront principalement utilisées. Elles sont composées d'une cuve dans laquelle tourne un mobile à pâles. Cette configuration empêche le matériau de sécher de manière significative sur des échelles de temps relativement longues (une demi-journée). Nous pourrons ainsi le caractériser sans soucis.



Géométrie à ailettes utilisée sur le RFS II.

Différentes géométries sont employées pour les essais de ce manuscrit, pour des raisons de commodité (volume d'échantillon, phénomènes de séchage ralentis…). Toutes ont été calibrées suivant la méthode précitée. Les figures 2.8 et 2.9 présentent les résultats d'un tel processus : nous nous

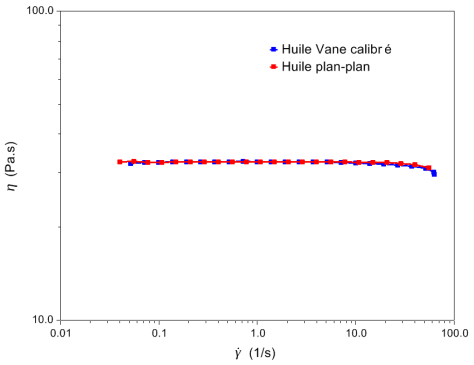


FIGURE 2.8 – *Courbes d'écoulement pour une huile étalon en géométrie plan-plan (référence) et en géométrie vane après calibrage.*

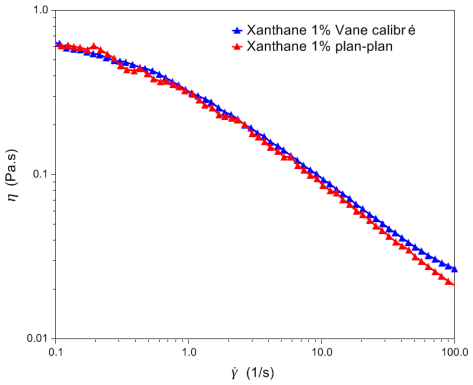


FIGURE 2.9 – *Courbes d'écoulement pour une solution de xanthane 1% wt. en géométrie plan-plan (référence) et en géométrie vane après calibrage.*

servons d'une géométrie plan-plan, dont les relations couple/contrainte et vitesse de rotation/cisaillement sont connues « mathématiquement », afin de déterminer les constantes propres à une géométrie vane qui sera utilisée. Sur toute la gamme de taux de cisaillement, le processus de calibrage remplit bien son rôle. Quelques variations sont à observer pour le xanthane à fort taux de cisaillement, certainement dues à l'éjection de matière se produisant dans une géométrie plan-plan lorsque sa vitesse de rotation est trop grande.

Nous disposons pour ces travaux de plusieurs rhéomètres :

- pilotage et mesure couplés
  - deux AR-1000 de marque *TA Instruments*,
  - un AR-G2 de marque *TA Instruments* ; plus moderne, il permet des résultats plus précis sur des gammes de mesure plus larges et un pilotage en mode non natif d'avantage efficace.
- pilotage et mesure découplés
  - un RFS II de marque *Rheometric Scientific* se pilotant en mode déformation,
  - un ARES-G2 de marque *TA Instruments*, similaire au précédent, plus moderne.

Sauf précision contraire, ces trois principales géométries serviront aux caractérisations :

- un plan-plan en titane de 4cm de diamètre, 1mm de gap,
- une géométrie vane en acier inox. de hauteur 4cm, diamètre 2,8cm et d'entrefer 1mm,
- une géométrie vane en titane (désignée dans la suite comme « mini-vane ») de hauteur 3cm, diamètre 2cm et entrefer 5mm.

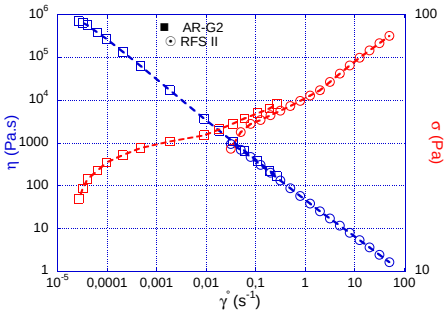


FIGURE 2.10 – *Courbes d'écoulement (viscosité et contrainte en fonction de la déformation) pour un gel alumine 14% wt. + soude 1M, sur deux appareils différents (AR-G2, mini-vane, et RFS II).*

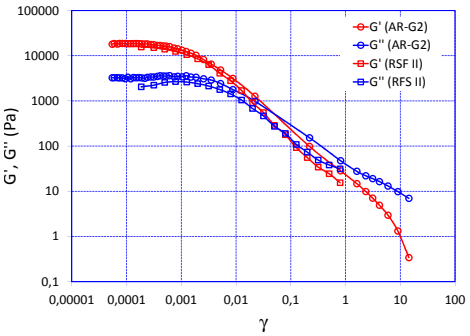


FIGURE 2.11 – *Modules viscoélastiques en fonction de la déformation à $\omega = 1$ rad.s^{-1} pour un gel alumine 14% wt. + soude 1M, sur deux rhéomètres différents (AR-G2, mini vane, et RFS II).*

Afin de vérifier la bonne répétabilité de nos mesures, sur deux rhéomètres différents, à quelques mois d'intervalle, un même gel a été caractérisé en écoulement et en régime oscillatoire sur les AR-G2 (géométrie vane) et RFS II (géométrie à ailettes) précités, dans des conditions similaires. Les figures 2.10 et 2.11 montrent bien que les résultats obtenus dans les deux cas sont extrêmement proches. Les éventuelles différences de matériel utilisés pour les mesures de rhéologie qui suivent ne seront donc pas problématiques pour la cohérence des essais.

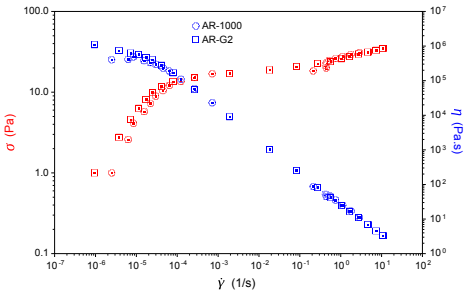


FIGURE 2.12 – *Courbes d'écoulement (viscosité et contrainte en fonction de la déformation) pour un gel alumine 12% wt. + soude 1M, sur deux appareils différents (AR-G2, mini-vane, et AR-1000, vane).*

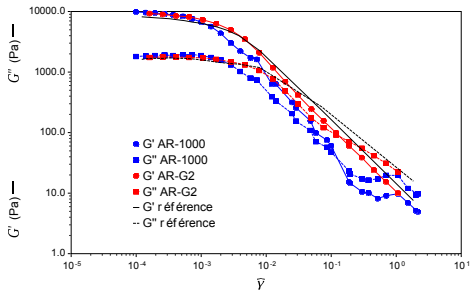


FIGURE 2.13 – *Modules viscoélastiques en fonction de la déformation à $\omega = 1$ rad.s^{-1} pour un gel alumine 12% wt. + soude 1M, sur deux rhéomètres différents (AR-G2, mini-vane et AR-1000, vane). Le pilotage se fait ici en déformation.*

Sur les figures 2.12 et 2.13 sont reportés des résultats similaires, avec un autre gel, effectués cette fois-ci sur un AR-1000 et un AR-G2, tous deux pilotés en déformation (mode non natif). On remarque sur l'essai en écoulement pour l'AR-1000 un « trou » dans les mesures correspondant au moment où le gel commence à s'écouler fortement. Cet artefact traduit la difficulté qu'a cet appareil à réagir rapidement à de brusques changements de propriétés du matériau étudié, lorsque l'essai est piloté en déformation. En effet, étant nativement conçu pour imposer une contrainte, son moteur doit constamment se réguler en fonction de la vitesse de rotation mesurée. Un appareil plus récent comme l'AR-G2 présente ce défaut de façon moins prononcée, du moins dans ces conditions de travail, en raison des évolutions qu'a connues l'électronique de telles machines. En ce qui concerne la mesure des paramètres viscoélastiques, un effet similaire est constaté avec des appareils qui « décrochent » dès qu'on commence à déstructurer l'échantillon étudié. La courbe de référence tracée sur ce même graphique a été obtenue en pilotant une machine en balayage en contrainte ; les artefacts disparaissent. Ce problème est bien entendu absent des rhéomètres possédant deux moteurs découplés.

Un autre point important est à prendre en compte : l'inertie des géométries. En effet, mettre en mouvement un mobile de mesure demande un certain couple n'ayant rien à voir avec les caractéristiques intrinsèques du matériau à étudier. Ce couple varie selon la géométrie utilisée ; il est donc déterminé directement par les rhéomètres avant chaque essai. Cette étape de calibrage est propre aux appareils dont le moteur et la mesure de déplacement sont couplés. Les autres protocoles spécifiques à chaque machine ne seront pas détaillés.

Enfin, un nombre non négligeable d'artefacts propres à chaque essai est à souligner :

- glissements en parois ou sur la surface des géométries. L'appareil mesurera alors d'avantage les caractéristiques du frottement matériau/géométrie que les propriétés intrinsèques à l'échantillon. Pour les éviter il est possible de soit changer de géométrie, soit l'adapter pour empêcher ce phénomène (plans rugueux ou géométrie vane, ce qui revient à effectuer la mesure avec un cylindre de matière de même nature que l'échantillon).
- évolution des matériaux étudiés dans le temps (vieillissement, sédimentation) ; l'utilisation de mobiles spécifiques (induisant une recirculation de matière par exemple) et l'adaptation des conditions de mesure peuvent permettre de résoudre ce type de problèmes gênants (Ponton et Ovarlez 2010).
- température non maîtrisée (mesure, gradients). Les caractéristiques rhéologiques de certains matériaux dépendant fortement de ce paramètre, il est nécessaire de le maîtriser correctement.
- effets d'inertie, spécifiquement dans un échantillon fluide. Une rotation trop rapide des mobiles de mesure peut en outre entraîner l'éjection d'une partie de l'échantillon étudié.
- instabilités d'écoulement. Les relations exprimées dans le paragraphe 2.1 ne sont valables que dans le cas d'écoulements homogènes ; il convient donc de rester dans des conditions correctes (épaisseurs de matière, cisaillements appliqués…) pour éviter ces instabilités.
- sensibilité des appareils et comportement vis-à-vis des régimes transitoires, comme nous l'avons montré précédemment. Le mode « steady-state » des rhéomètres sera couramment employé ; il s'agit pour chaque point de mesure d'attendre l'obtention d'un équilibre de l'écoulement.

Dans toute la suite de ce mémoire, seront considérées (sauf mention contraire) comme remplies les conditions requises pour effectuer des mesures pertinentes. Ce postulat a été régulièrement vérifié par, entre autre, des essais menés sur des géométries et configurations d'appareil différentes.

2.3.3 Diffusion des rayons X aux petits angles

En complément des techniques précitées, les mesures de SAXS (diffusion des rayons X aux petits angles) ou d'USAXS (Ultra-SAXS) permettent d'élucider de façon directe la structure de nombreux systèmes complexes. Dans bien des situations, elles donnent en effet une idée précise et quantifiée de l'organisation et de la taille des entités constituant un matériau et sont donc complémentaires, et souvent indispensables, à l'étude complète d'échantillons tels que les gels colloïdaux qui nous intéressent ici. Comme toute autre technique de diffusion (de la lumière par exemple), le SAXS/USAXS repose sur un principe simple : une onde électromagnétique qui arrive dans un milieu multiphasé (suspension, émulsion, mousse…) interagit avec lui (diffusion « élastique » – sans perte d'éner-

gie – et dans le cas des rayons X, avec les électrons) et est déviée d'un angle et à une intensité qui dépendent :

- du « contraste électronique » entre les « diffuseurs » (*i.e.* une des phases) et l'environnement dans lequel ils se trouvent (*e.g.* solvant), c'est-à-dire une différence de propriétés de chaque matière composant le matériau qui va entraîner au passage de l'onde à chaque interface une différence dans la façon dont elle se propage. Par exemple, des particules colloïdales de silice dispersées dans de l'acétylacétone n'entraînent quasiment pas de diffusion de la lumière visible à cause d'un contraste électronique insuffisant ; la solution est transparente et non blanchâtre comme le mélange silice/eau.
- de la fraction volumique d'une phase par rapport à l'autre (nombre de diffuseurs).
- de la taille des diffuseurs ; typiquement, des phénomènes de diffusion/diffraction sont observés lorsque cette taille est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de l'onde incidente.
- dans le cas d'un milieu contenant de multiples diffuseurs, de la façon dont ces derniers sont disposés. En effet, c'est la somme de la diffusion sur chacun d'entre eux que l'on observe ; les interférences ainsi créées (augmentation ou baisse de l'intensité à certains angles) sont caractéristiques de la distance entre diffuseurs, de leur arrangement plus ou moins régulier...
- de la forme des diffuseurs (milieu isotrope/anisotrope).

De très belles figures de diffusion/diffraction peuvent être obtenues avec des empilements (plus ou moins) compacts de sphères : diffraction des rayons X sur un cristal (∼Å) ou bien de micro-ondes sur des balles de taille de l'ordre du cm (Murray 1974).

Plutôt que de parler d'« angles », on préfèrera introduire le concept de « vecteur de diffusion » (noté q, ici en $Å^{-1}$), différence entre les vecteurs d'onde (qui indiquent la « direction » de propagation de l'onde) avant et après diffusion, et dont la norme est :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \tag{2.14}$$

avec λ la longueur d'onde (m) et θ l'angle de diffusion (en rad ; il est parfois noté 2θ ce qui enlève le dénominateur dans la formule).

Pour une suspension de particules, on peut écrire la relation :

$$I(q) = \Delta\rho^2 \Phi_v V_p P(q) S(q) \tag{2.15}$$

où $I(q)$ est l'intensité (en cm^{-1}) diffusée au vecteur d'onde q, $\Delta\rho^2$ le contraste électronique ($Å^{-2}$), Φ_v la fraction volumique, $P(q)$ le « facteur de forme » des particules (qui dépend de leur géométrie, leurs interfaces) et $S(q)$ le facteur de structure (dépend de l'arrangement entre diffuseurs).

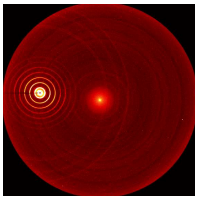


Figure de diffusion de « silver behenate » utilisé pour calibrer l'appareillage en SAXS.

Les facteurs P(q) et S(q) sont généralement connus pour de nombreux systèmes « modèles » ; il s'agira donc, sachant certaines caractéristiques de nos systèmes, de retrouver les paramètres manquants. Comme leurs noms l'indiquent, la différence entre un dispositif SAXS et USAXS (présentés en figures 2.14 et 2.15) vient de la gamme de « q » qu'ils explorent : respectivement typiquement de 10^{-2} à 3 $Å^{-1}$ et de 4.10^{-4} à 0,1 $Å^{-1}$ environ. Elle dépend bien sûr de la longueur d'onde du faisceau incident et de l'appareil (taille de détecteur, distance à l'échantillon...). La mesure des intensités diffusées se fait de manière différente (détecteur 2D pour le dispositif SAXS présenté ici et cristal analyseur pour l'USAXS).

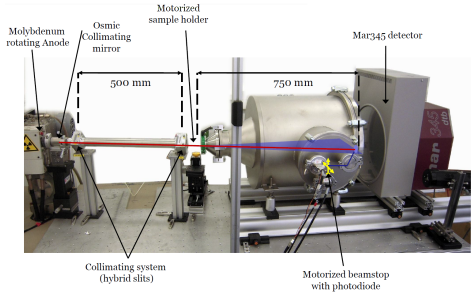


FIGURE 2.14 – *Dispositif SAXS du laboratoire LIONS à Saclay.*

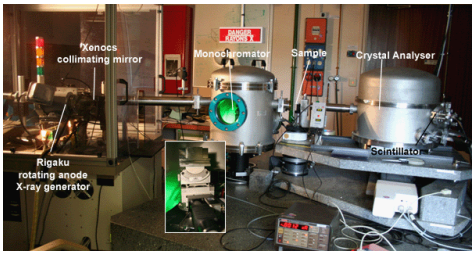
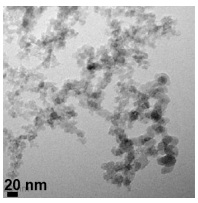


FIGURE 2.15 – *Dispositif USAXS du laboratoire LIONS à Saclay.*

Dans notre cas, les mesures de SAXS sont effectuées sur un dispositif situé à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule. Une anticathode de molybdène est utilisée pour générer le faisceau de rayons X (λ = 0,709 Å, distance échantillon-détecteur de 74 cm environ). Le capteur est légèrement décentré par rapport au faisceau incident afin de sonder une plus large gamme de q. Les images récupérées sont traitées en moyennant les intensités obtenues pour un même angle ; on passe ainsi d'une image 2D à une courbe fonction du vecteur de diffusion. Le calibrage du dispositif se fait en passant des échantillons aux caractéristiques connues (détermination précise de la distance échantillon-capteur, facteur de corrélation) ainsi qu'une cellule de mesure vide afin de normaliser le signal par rapport à l'intensité du rayon incident et des effets non dus au matériau à caractériser. L'épaisseur de ce dernier jouant sur les intensités transmises, elle sera de même mesurée.

La caractérisation USAXS a quant à elle été menée par l'équipe LIONS du CEA Saclay [6]. Une anticathode de cuivre (λ = 1,54 Å) est utilisée. Tous les calibrages typiques de ce type d'appareils ont été effectués sur place afin d'obtenir les intensités normées [7].

Dans la suite, nous présenterons à de nombreuses reprises des courbes conjointes SAXS / USAXS.



Cliché MET d'Aerosil 380 (Clasen 2012).

Matériaux et caractérisations préliminaires

Avant d'étudier plus en détails la structure des gels de décontamination, il convient de se pencher sur leurs constituants courants. Pour rappel, ces gels sont formés de particules minérales solides (alumine ou silice) et d'une solution de décontamination. Les informations concernant d'éventuels additifs supplémentaires seront données dans les chapitres correspondants.

Dans le tableau 2.1 sont indiquées les principales caractéristiques de :

- l'Aeroxide AluC (*Evonik Industries*), composée de particules d'alumine pyrogénée de morphologie δ (33%) et γ (66%),
- l'Aerosil 380 (*Evonik Industries*), composée de silice pyrogénée,
- la silice précipitée Tixosil 331 (*Rhodia*).

D'un point de vue chimique, le nombre de groupements –OH par nm^2

6. … et plus particulièrement par O. Spalla et O. Taché. Sincères remerciements !
7. Pour plus de détails sur le montage, voir le site internet de l'institut IRAMIS : http ://iramis.cea.fr/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php ?id_ast=1064.

Données constructeur	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Diamètre de particule (μm)
Aeroxide® AluC	100	0,013
Tixosil® 331	200	3,5
Aerosil® 380	380	0,07

Données mesurées	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Diamètre de grain (μm)
Aeroxide® AluC	87,56	0,8
Tixosil® 331	172	3,4
Aerosil® 380	378	23

Tableau 2.1 – *Principales caractéristiques des particules minérales utilisées. Les données sont mesurées par adsorption de gaz (N_2) pour les surfaces spécifiques et granulométrie LASER pour les diamètres.*

en surface des particules est de 3,01 pour l'alumine Aeroxide, 3,3 pour la silice Tixosil et 1,6 pour la silice Aerosil. Les masses volumiques des agrégats étant difficilement mesurables, on se reportera éventuellement aux valeurs relatives au matériau dense, c'est-à-dire 3,97 $g.cm^{-3}$ pour l'alumine et 2,2 $g.cm^{-3}$ pour la silice.

Étant donné les concentrations en sels envisagées, chaque solution est préparée à l'aide d'eau « ultrapure Milli-Q » (*Millipore Co.*, résistivité > 18,2 MΩ.cm).

2.4.1 Premières mesures et mise en place des protocoles

Avant de démarrer toute série de caractérisation, il convient de déterminer si les échantillons employés évolueront (ou non) au cours des mesures. On étudiera donc à cet effet leurs modules viscoélastiques dans le domaine linéaire (pour ne pas les déstructurer) au cours du temps. La figure 2.16 souligne qu'une légère augmentation des G' et G'' se produit durant les premières dizaines de minutes de l'essai sur un gel « modèle » (alumine 14% + NaCl 1M). Cette augmentation se poursuit ensuite de façon très modeste sur les deux heures que dure l'expérience (l'éventuel séchage est considérablement ralenti en utilisant une géométrie vane). Cette évolution peut être interprétée par la présence de deux effets : déstructuration du gel lors de sa mise en place sur le rhéomètre et légère réorganisation des particules due au mouvement brownien (« tassement » sans ressuage) durant les premières heures de la vie du gel. Pour la suite, les caractérisations rhéologiques seront démarrées systématiquement deux heures après la mise en place des gels sur le rhéomètre (bon compromis entre évolution du gel et lenteur de séchage spécifique à la géométrie vane). Les modules sont suivis en parallèle durant toute cette période afin de s'assurer de la bonne stabilité de leurs caractéristiques.

À noter, la déformation à laquelle l'essai est effectué est ici choisie *a priori*. Afin de vérifier la véracité de cette hypothèse, les modules viscoélastiques d'un gel identique sont tracés, en fonction de la déformation, en figure 2.17. Le domaine linéaire correspond à la partie où les modules n'évoluent pas. Au delà d'une déformation critique (appelée ici γ_{c1} – voir aussi Wyss et al. 2004; 2005), la structure s'effondre ce qui se traduit par

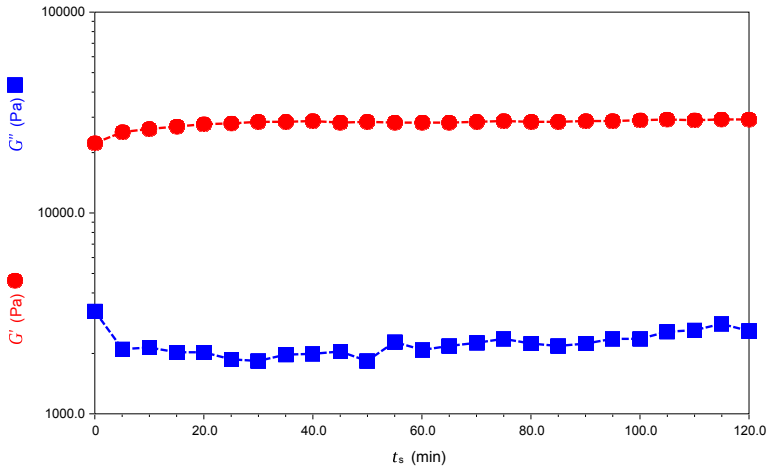


FIGURE 2.16 – *Évolution des modules viscoélastiques au cours du temps à* $\gamma = 2{\cdot}10^{-4}$ *et* $\omega = 1$ *rad.s*$^{-1}$ *pour un gel alumine 14% wt. + NaCl 1M.*

une baisse substantielle de G', G''. Ce comportement peut être aisément mis en parallèle avec les considérations DLVO du paragraphe 2.2.2 ; la « largeur » du puits de potentiel dans lequel se situe énergétiquement une particule correspond à la déformation qu'il faut appliquer pour l'en sortir. En effet, c'est cette propension qu'a une particule à rester à une distance particulière d'une autre qui donne son élasticité au matériau : après déformation la structure se remet en place spontanément (sans perte d'énergie) tant que les entités restent dans une configuration où chacune sera capable de reprendre sa position initiale. La légère augmentation de G'' traduit une dissipation d'énergie certainement due à la désorganisation naissante de la structure du gel ou bien à des pertes par frictions entre grains. La chute brutale des modules à plus forte déformation (et donc la perte de « liens » entre particules) renforce cette idée. Les liens au sein de notre matériau sont en outre de nature purement physique ; ils peuvent spontanément se reformer lorsque la sollicitation cesse. C'est ce phénomène qui donne son caractère thixotrope au gel (à vitesse constante, plus on déforme, plus on déstructure) et sa contrainte seuil ; le côté rhéofluidifiant est lui plutôt donné par la façon dont l'écoulement se fait (Wagner et Brady 2009). Certains auteurs considèrent que la véritable déstructuration se produit lorsque le module visqueux dépasse le module élastique ; cette déformation critique (notée ici γ_{c2}), qui correspond au moment où le matériau a perdu son caractère élastique prédominant, est souvent associée à une notion de contrainte seuil (Shih et al. 1999). Dans la suite, nous alternerons entre ces deux définitions en fonction de ce que signifiera pour nous le terme « contrainte seuil » : la contrainte à laquelle les premières liaisons commencent à lâcher (γ_{c1}) ou bien celle à laquelle le matériau paraît plus liquide qu'élastique (γ_{c2}). Il existe en outre d'autres définitions en fonction du type d'essai effectué, certaines s'intéressant plus aux propriétés « procédés » qu'à la structure des gels ; le dernier chapitre de ce mémoire y reviendra plus en détails.

Un balayage en fréquence permet de préciser encore d'avantage les caractéristiques des matériaux étudiés. La figure 2.18 présente l'évolution des modules viscoélastiques du gel en fonction de la fréquence de sollicitation. Ce type d'essai nous renseigne sur les temps caractéristiques

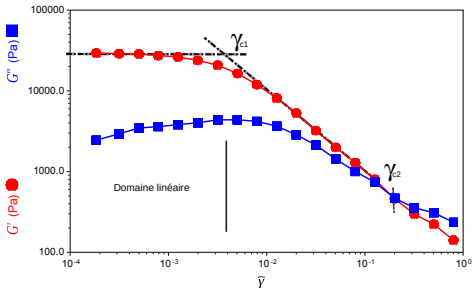


FIGURE 2.17 – *Variations de G′, G″ en fonction de la déformation (ω = 1 rad.s^{-1}) pour un gel 14% alumine + 1M NaCl.*

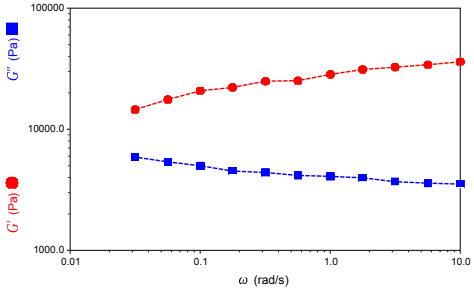


FIGURE 2.18 – *Spectre mécanique (modules G′, G″ en fonction de la fréquence) d'un gel 14% alumine + 1M NaCl et pour une déformation de 2·10^{-4} (domaine linéaire).*

($\sim 1/\omega$) des phénomènes mis en jeu dans la structuration d'un échantillon. Dans les polymères par exemple, le matériau aura un comportement plutôt « liquide » à basse fréquence (temps longs – glissement des chaînes les unes sur les autres) et « solide » à fréquence élevée (temps courts – élasticité des chaînes). Dans un matériau idéal où les constituants sont liés élastiquement l'un l'autre, des variations des modules en fonction de la fréquence de sollicitation ne devraient pas être observés [8]. C'est grossièrement ce qui est décrit sur la figure 2.18, exception faite d'une légère variation aux basses fréquences. Celle-ci est probablement due aux réorganisations se produisant au sein du gel par effet du mouvement brownien (particules de taille de l'ordre du μm ou de diamètre inférieur). On notera que les différentes formulations étudiées dans la suite présentent toutes le même comportement global (sauf mention contraire) ; les paramètres particuliers que nous étudierons sont donc les modules viscoélastiques dans le domaine linéaire et les déformations critiques (ainsi que les contraintes qui leur sont associées).

2.4.2 Mesures complémentaires

Afin d'observer d'éventuels changements de morphologie des grains d'alumine en présence de sels (qui pourraient modifier ou expliquer la rhéologie de nos suspensions), des clichés wet-STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy en voie humide) ont été réalisés. Les échantillons (alumine dans l'eau et alumine dans une solution de NaCl) sont passés aux ultrasons pendant une dizaine de minutes. La quantité d'alumine est choisie aux alentours de 1 g.L^{-1} et la concentration en sels est d'environ 0,1 mol.L^{-1}. Ces suspensions sont déposées sur un tissu carbone lui-même placé sur une grille en métal. Le tout est observé de la même façon que lors d'une caractérisation ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) à ceci près qu'on récupérera ici le signal transmis au travers de l'échantillon (Bogner et al. 2005). Le tissu permet d'obtenir de minces films de liquide dont l'épaisseur est contrôlée grâce à la température et au taux d'humidité de l'enceinte du microscope. Malheureusement, et à cause de cette astuce, la concentration exacte en sels ne peut être connue ; elle reste ici cependant avec certitude supérieure à 0,1 mol.L^{-1}, concentration au

8. Il est important ici de s'assurer que les mesures se font toujours dans le domaine linéaire du matériau, qui peut varier à chaque fréquence considérée.

delà de laquelle aucun changement de structure des gels présentés n'a été observé.

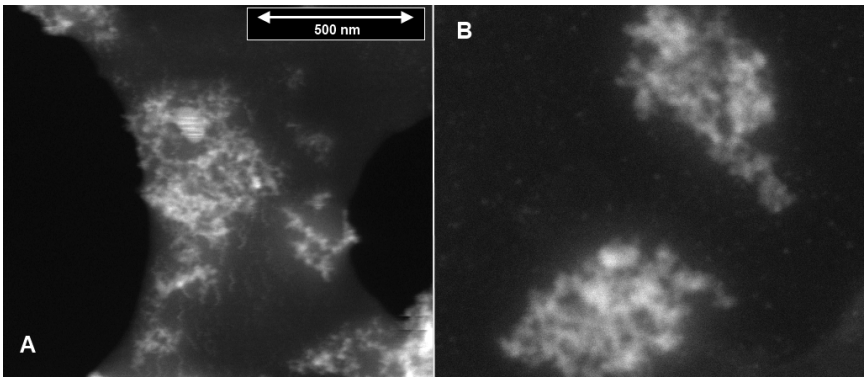


FIGURE 2.19 – *Images wet-STEM d'une suspension d'alumine. A, dans l'eau ; B, en présence de NaCl.*

La figure 2.19 montre que la taille des particules (« nuages » blancs) reste comprise entre 500 nm et 1 μm en présence ou non de sels. On distingue vaguement la structure de chaque agrégat et les particules qui les composent. Dans le cas de l'image B, un temps d'imagerie prolongé sur la même zone entraîne la cristallisation du NaCl. Sur l'image A on distingue en fond une partie du support carbone (la plupart des particules sont cependant visibles en dehors de ces zones, preuve qu'on se trouve bien dans un film d'eau).

Ces images permettent donc d'affirmer que s'il y a modification de la rhéologie de nos gels avec la quantité de sels, le phénomène n'est probablement pas dû à un changement de morphologie des grains.

Conclusion du chapitre

Les gels de décontamination mettent en jeu des phénomènes classiques des suspensions colloïdales et leur structure est influencée à la fois par les fractions minérales introduites et la composition des solutions suspendantes. Les quelques réflexions menées dans ce chapitre au sujet des techniques qui seront utilisées par la suite mènent logiquement au début de caractérisation des matières premières présentées ici. En outre, de grandes précautions sont à prendre afin d'obtenir des résultats cohérents et reproductibles (temps de repos, prévention du séchage, bon choix des conditions de mesure…). La base de travail pour les chapitres suivants de ce mémoire vient d'être ainsi posée.

Structure des gels de décontamination

3

Sommaire

3.1 Seuils de percolation et fractalité 35
3.2 [Article publié] Ions effects on Sol-Gel Transition and Rheological Behavior in Alumina Slurries 37
3.2.1 Abstract 37
3.2.2 Introduction 38
3.2.3 Zeta-potential variations on diluted systems 38
3.2.4 Influence on rheology 43
3.2.5 Conclusion 44
3.3 Observation de la structure des gels par diffusion des rayons X aux petits angles 46
3.4 Cas particulier des gels de silice 50
3.4.1 Rhéologie et potentiel ζ 50
3.4.2 Mesures SAXS 54
Conclusion 56

Dans ce chapitre, nous parlerons spécifiquement de la structure des gels de décontamination acides et basiques. Le procédé en lui-même pouvant nécessiter l'adaptation de leurs caractéristiques, il convient de connaître les mécanismes entraînant leur formation ainsi que les modifications qu'induirait un léger changement dans leur composition. On s'attardera dans un premier temps sur les différentes structures de gels trouvées *via* la rhéologie pour différentes formulations. Il sera question ensuite des transitions sol-gel qui surviennent lorsque la concentration en ions ou le pH des solutions suspendantes sont modifiés. Dans le cas des gels d'alumine, la situation est assez simple et peut s'expliquer par des effets de charges uniquement ; les gels de silice cependant présentent un comportement beaucoup plus complexe qui sera détaillé dans un paragraphe dédié. Les conclusions déduites de ces expériences seront parallèlement consolidées par des mesures de diffusion des rayons X.

Comme annoncé dans le cas général au paragraphe 2.2, la concentration ainsi que la nature des particules et du milieu dans lequel elles sont dispersées influent fortement sur les interactions entre grains. Dans cette partie sont donc décrits les effets de la fraction minérale sur la structure des suspensions qu'ils forment et les transitions d'états sol/gel.

3.1 Seuils de percolation et fractalité

Des mesures des modules viscoélastiques dans le domaine linéaire de gels d'alumine ont été menées sur trois types de formulations différentes, situations « typiques » des cas rencontrés au niveau industriel :

- alumine + eau,
- alumine + NaCl 1M,
- alumine + NaOH 1M (même concentration en ions, à pH basique).

En faisant varier les quantités en particules, on remarque qu'au-delà d'une certaine fraction minérale, le système « fige » et ne sédimente plus (sur quelques minutes). Cet effet est schématisé par la figure 3.1. De plus, des mesures rhéologiques des suspensions obtenues montrent que les paramètres du système (G', G'', $\eta*$...) varient suivant deux régimes distincts, selon qu'on se trouve avant la fraction « critique » indiquée précédemment, ou bien après (voir figure 3.2).

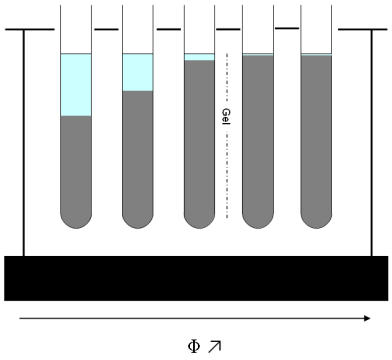


Figure 3.1 – *Schéma de l'effet de la fraction en particules sur la sédimentation de suspensions d'alumine.*

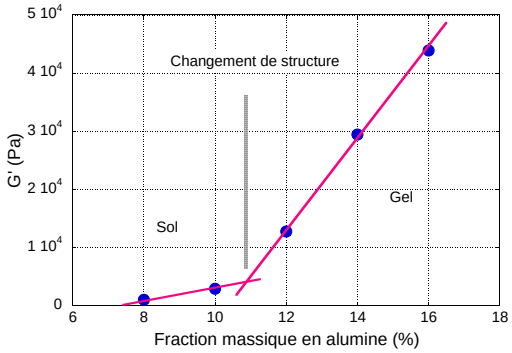


Figure 3.2 – *Influence de la fraction massique en particules sur le module G' mesuré dans le domaine linéaire d'un gel d'alumine contenant 1M de NaCl.*

Le tracé du module élastique en fonction de la fraction massique d'alumine (notée Φ_m) réduite par cette fraction critique (notée Φ_{mc}), déterminée elle-même *via* le changement de pente sur G' pour les trois types de gels précités, met en évidence un régime de variations différent à chaque formulation qui dépend de la nature du gel (figure 3.3).

Ces mêmes variations peuvent être décrites par une loi de percolation (Liu et al. 2010, Pujala et al. 2011, Yanez et al. 1999) du type :

$$G' \propto (\Phi - \Phi_c)^m \tag{3.1}$$

où m est un exposant dépendant de la fractalité du système, c'est-à-dire de la façon dont les grains minéraux s'arrangent entre eux. Plus cette dernière est élevée, plus le gel s'approche d'une structure dense et régulière dans l'espace. Les valeurs ainsi trouvées sont :

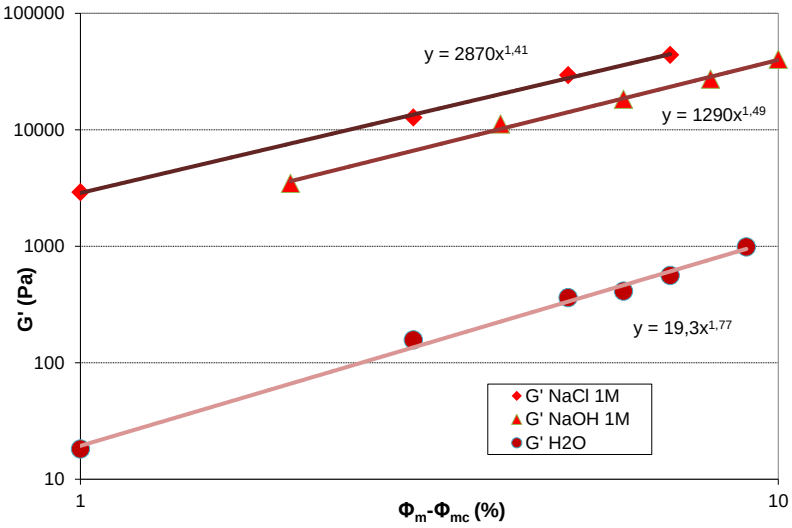


FIGURE 3.3 – *Influence de la fraction massique réduite en alumine sur le module G' d'un gel NaCl (10<Φ_{mc}<11) ou NaOH (9<Φ_{mc}<10) 1M ou H_2O (11<Φ_{mc}<12).*

– 1,77 pour le gel H_2O,
– 1,49 pour le gel NaOH 1M
– et 1,41 pour le gel NaCl 1M.

Ces valeurs mettent donc en évidence une différence de structure sur les systèmes étudiés. Une organisation plus « régulière » et « compacte » est *a priori* observée pour le gel sans ions alors qu'un arrangement plus « lâche » et « hétérogène » est attribué aux gels en contenant une grande quantité.

Un autre point important peut être déduit des mesures rhéologiques conduites dans ce paragraphe. Plus tôt (voir partie 2.4.1) a été définie une déformation critique (γ_{c1}) correspondant à un début de rupture des liaisons existant au sein du réseau gel dans un matériau en possédant un. Cette déformation est associée à une portée d'interaction entre entités minérales dans les suspensions qui nous intéressent. Or, γ_{c1} reste à peu près constante pour les concentrations en alumine utilisées ici et vaut :

– 0,024 pour un gel à l'eau,
– 0,003 pour un gel NaCl 1M
– et 0,0012 pour un gel NaOH 1M.

On peut donc en déduire que (i) c'est la multiplication des liens entre grains d'alumine ou l'encombrement croissant du système qui tendent à augmenter l'élasticité du matériau quand on ajoute des particules et (ii) la distance entre grains doit être bien plus élevée, *via* la portée des interactions à fraction massique constante, dans le cas d'un gel à l'eau que pour un gel contenant une grande quantité de sels.

Après avoir décrit le comportement de ces trois gels d'alumine, des essais sur des concentrations intermédiaires en sels ont été menés.

On travaillera ici en fractions massiques car :
– il s'agit d'utiliser un modèle simple pour mettre en évidence d'éventuelles différences de structure uniquement,
– la fraction volumique exacte est difficilement accessible (besoin de connaître la masse volumique des grains dans leur environnement et non celle du matériau « brut »).

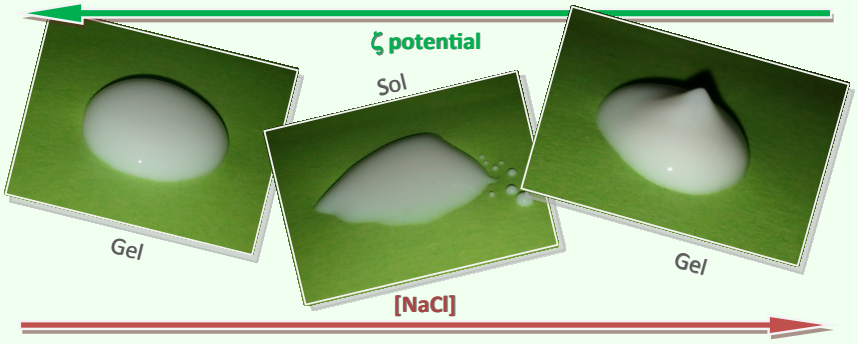
3.2 [Article publié] Ions effects on Sol-Gel Transition and Rheological Behavior in Alumina Slurries

Ce paragraphe, spécifique aux suspensions d'alumine, a fait l'objet d'une publication dans le journal Colloids and Surfaces A, *disponible en ligne*[1]. *Cette dernière sera donc reprise ici (sur fond coloré). Dans un soucis de clarté, quelques informations supplémentaires viendront s'ajouter au besoin (sur fond blanc). Les informations déjà abordées dans le début du manuscrit seront passées sous silence.*

3.2.1 Abstract

Aqueous slurries made of silica or alumina particles may behave like sols or like gels depending on the particle concentration, but also the pH or the ion force of the medium. The present study aimed at investigating the different sol-gel transitions observed in systems between a diluted state and concentrated formulations. For this purpose zeta potential and G', G" measurements, reflecting elastic and viscous behaviors, were selected as the tools of choice to get insights into the mechanisms accounting for the sol-gel transition. We discuss about the relevancy of these simple measurements and affirm that they are sufficient to explain the evolutions in an alumina based system. Indeed, particles can adopt a "repulsive" organization at low salt concentration values (*i.e.* high surface potential values) or form an attractive percolating network, when the ion strength reaches a critical level. Moreover, the addition of NaOH can lead to very complex moduli variations as both the electrostatic shielding and the pH change; yet, these variations are easily predictable using our reasoning.

Graphical Abstract



[...] La problématique de cet article peut être définie comme suit : quelle est l'influence de la concentration en ions sur un gel d'alumine (à une fraction minérale donnée) ? Des transitions d'état sol / gel peuvent-elles être observées et si c'est le cas, comment les expliquer ? Dans le paragraphe précédent ont été décrites différentes structures trouvées *a priori* pour ce type de gels ; les informations sur les interactions physiques entre grains rassemblées dans la suite de ce texte visent aussi à les confirmer.

1. http ://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.056 ; Castellani et al. (2013).

3.2.2 Introduction

[. . .] how do intermediate systems (*i.e.* between diluted solutions and concentrated gels) behave when particles inter-forces are modified? In the present study, we will focus on alumina based suspensions, formulated such as they exhibit sol-like or gel-like behaviors as a function of the ionic concentrations in their suspending solution. We choose rheological measurements and zeta potential acquisitions as the tools of choice to describe in the simplest way any transition between these two states. A brief discussion about how the two sets of data can be related with each other will be exposed. Finally, we will investigate on how surfaces modifications induced by a pH swift can lead to a complex –but easily approached– combination of behaviors.

[. . .] Les conditions expérimentales sont ici identiques à celles mentionnées précédemment.

3.2.3 Zeta-potential variations on diluted systems

As we have seen before, interactions between particles play a major role in colloidal suspensions. Thus, we first measured the effects of various cations on alumina surface potentials in order to observe their role on particles organization, and if this role depends greatly (or not) on ions nature. Results for alumina suspensions are available in the literature (Sprycha 1989); however, in order to compare the different salts and pH conditions used here for our commercial alumina, our own data were acquired. For these measurements we employed first diluted alumina suspensions (1 $g.L^{-1}$) in order to prevent the formation of a gel and ensure that optical readings for the instrument were optimal. The first tested salts were NaCl, KCl, LiCl and $CaCl_2$ for which we varied the concentrations (constant charges concentrations *i.e.* 1/2 molar ratio for $CaCl_2$). Figure 3.4 shows zeta-potential evolution versus salt concentrations when cation type changes. At low concentrations, it reaches 48 mV then dramatically drops above 0,01 $mol.L^{-1}$ and tends toward 0. Sedimentation was clearly observed at 1 $mol.L^{-1}$. At concentrations higher than 10^{-3} $mol.L^{-1}$ the measured zeta-potential values varied following a classical Hoffmeister serie: KCl, NaCl, and then LiCl; $CaCl_2$ samples values are found on top. At lower concentration, some discrepancies are observed, which may originate from the fact that the pKa of the $Li^+/LiOH$ pair is 13,8 which implies that LiCl acts as a weak acid in water at low concentrations. This tends to raise the zeta-potential values. As we notice, chaotropic/kosmotropic ions behaviors matters in surface shielding of positive charged alumina. Multiple solvent layers should be present and account for the phenomenon.

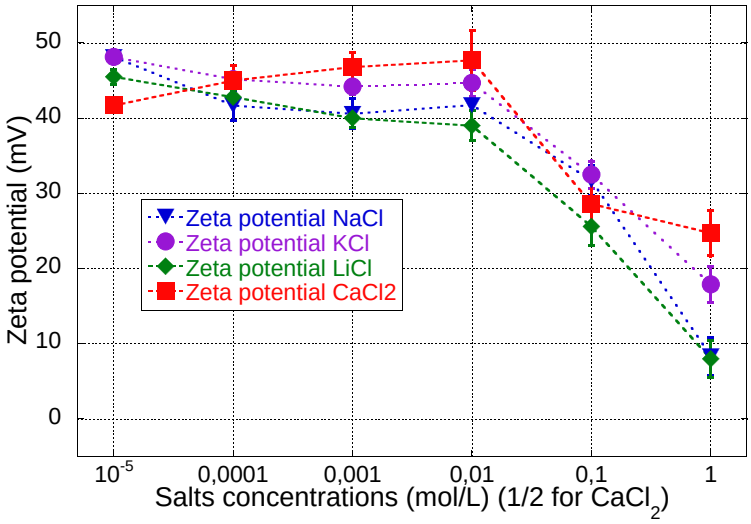


Figure 3.4 – *Zeta-potential as a function of specific ions concentrations (salts: NaCl, KCl, LiCl, $CaCl_2$) – 1 g.L^{-1} alumina slurry (25 °C, pH = 7).*

The influence of anions was tested with NaF, NaCL and NaI. In figure 3.5, zeta-potential versus NaCl, NaF, NaI concentration curves are plotted. Here again, it is worth noticing that the pKa of the pair HF/F^- is 3,2 and that NaF thus acts as a weak base (pH = 10 for [NaF] = 0,1 mol.L^{-1}). An isoelectric point is obtained around NaF = 0,001 mol.L^{-1}. We will discuss below the implications of such pH variations on slurries structures. The highest potential values are obtained for NaCl then NaI. These findings are in line with other studies (Colic et al. 1997, Das et al. 2010, Parsons et al. 2010).

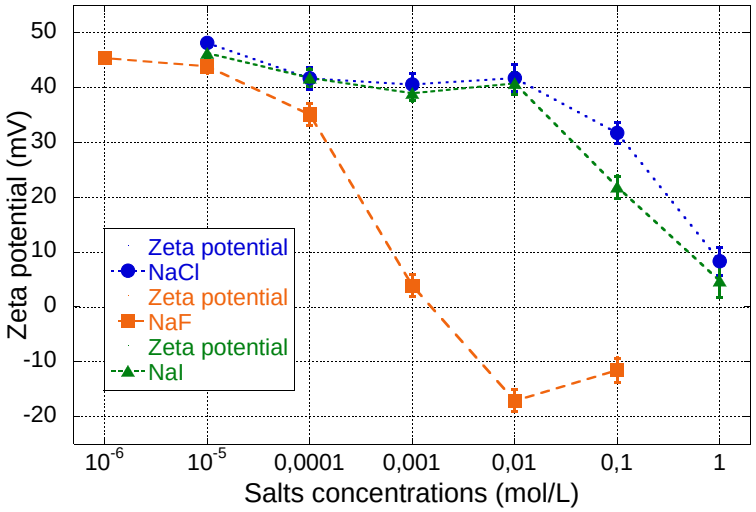


Figure 3.5 – *Zeta-potential as a function of specific ions concentrations (salts: NaCl, NaF, NaI) – 1 g.L^{-1} alumina slurry (pH = 7; for NaF pH varies from 7 to 10).*

In order to investigate the influence of pH, alumina particles suspended in different NaOH solutions were prepared. Aeroxyde® Alu C samples are said to have an isoelectric point at pH = 9 (manufacturer data). On figure 3.6 we can see potential variations as the pH changes. However, the addition of NaOH implies the presence of Na^+ cations; a shielding effect is thus added to the mere influence of pH. This results in an increased zeta potential at high soda concentration, which is similar to what we observed with NaF leading measured values toward 0. To summarize, high salt concentrations tend to minimize particles repulsion. This trend is also observed on figure 3.7 where NaOH is added to solutions containing a fixed amount of NaCl. Potential values are lead toward 0 when salt concentrations increase. Measured pH value at the isoelectric point (pH = 9) is obtained with far more soda than it is necessary in a simple NaOH/water solution; this is certainly due to the reactions with alumina surfaces at these low concentrations which "consume" OH^- ions. We thus choose to display only soda concentrations instead of pH for our graphs.

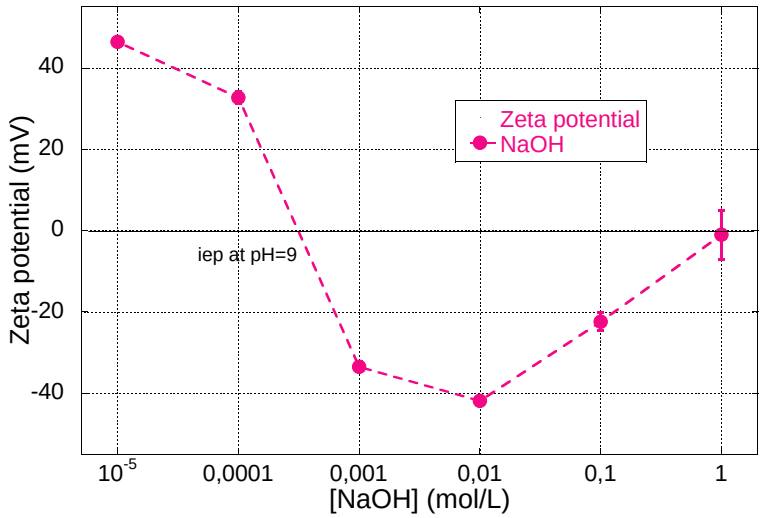


Figure 3.6 – *Zeta-potential as a function of NaOH concentrations – 1 g.L^{-1} alumina slurry.*

In the following we will analyze how such effects impact the rheological behavior of concentrated suspensions, which are able to undergo a sol-gel transition. However, before to do so, it is compulsory to determine if potential measurements on diluted slurries can still be used on "real" gels.

As we will describe below, gelled slurries in which sol-gel transitions are observed contain a much more important mineral fraction than those used for potential measurements. Typically, we switch from 1 g.L^{-1} (approximately 0,025% vol.) alumina solution to blends containing up to 175 g.L^{-1} particles (approximately 4,2% vol.). In this extreme case, it is reasonable to wonder if there are enough entities

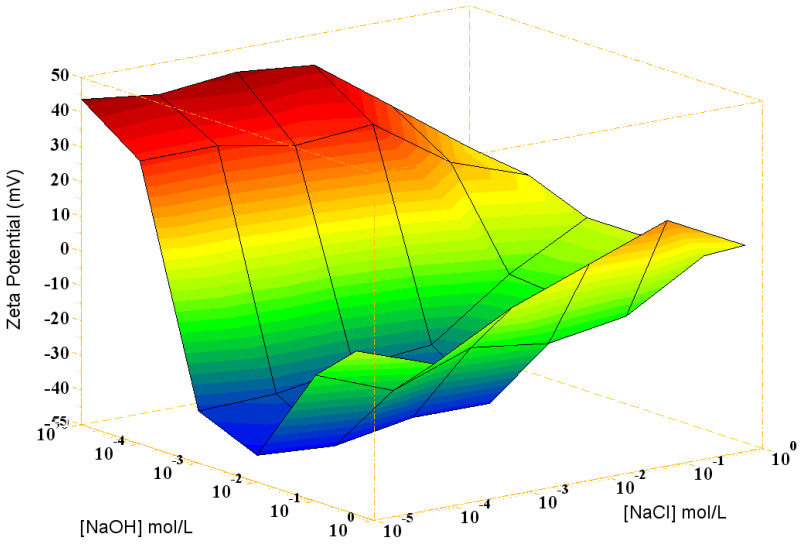


Figure 3.7 – *Zeta-potential as a function of NaOH and NaCl concentrations – 1 g.L^{-1} alumina slurry.*

to be adsorbed on alumina, or in another way, if the ionic force in the suspending solution changes with the alumina content. To answer this question, samples at different NaCl concentrations from 10^{-5} M to 1 M were prepared, centrifuged, and their suspending solution filtered at 1,4 μm then 400 nm in order to eliminate all solid particles (a clear liquid is obtained). They are then analyzed by ICP-AES and Ion-Chromatography. In each case, the same ion amount as introduced is found. For low ion values some discrepancies are observed as the volume of liquid obtained from the gels is very low; however a qualitative analysis can be done. On figure 3.8, curves of measured ion contents against introduced ion values are plotted. The results seem in line with those obtained in the literature at these concentrations and pH (Sposito 1989).

As we supposed, similar "free" ion concentrations can be found whatever the alumina content is, at least at the concentrations studied here. Thus we assume that chemical equilibrium remain unchanged whatever the alumina amount is. This assertion is true at least for a range of alumina concentrations between 0,1 g.L^{-1} and 15 g.L^{-1} as it is shown on figure 3.9. Zeta-potential curves are nearly the same (or at least no major trends can be deducted from them). However, our equipment did not allow us to retrieve this kind of data on more concentrated slurries. We will then reasonably assume that potential measurements obtained on diluted systems leads to conclusions which can be transposed on the study of "real" gelled systems (175 g.L^{-1}).

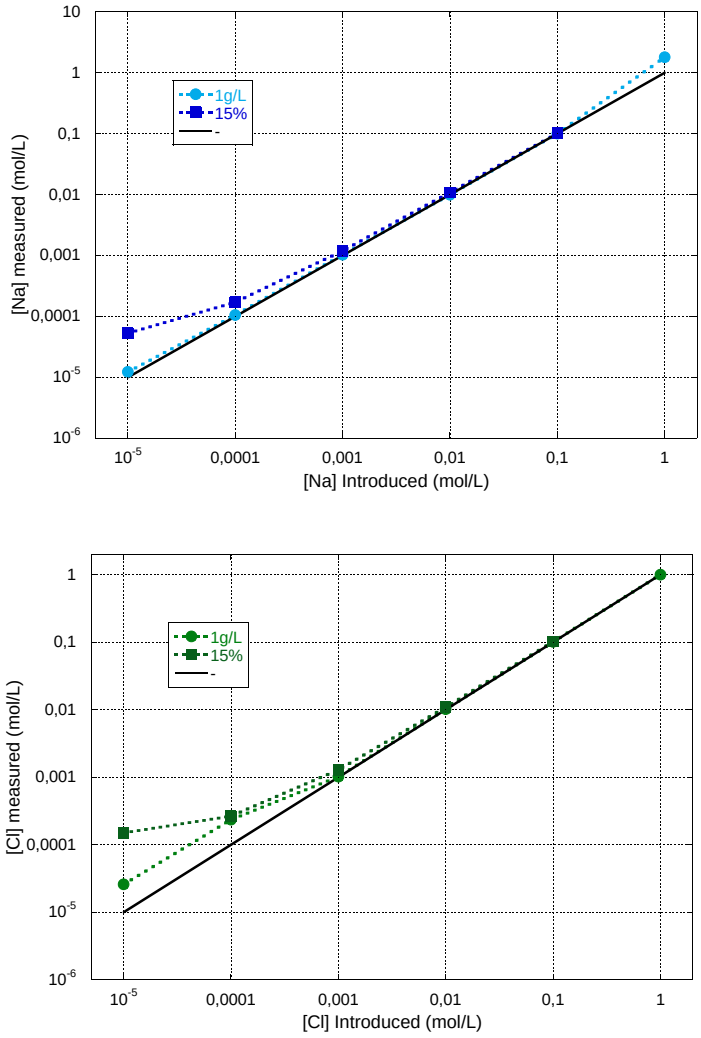


Figure 3.8 – *Cl^- and Na^+ measured concentrations in 1 g.L^{-1} and 175 g.L^{-1}* (i.e. *4,2% vol.) alumina slurries as a function of the concentrations introduced.*

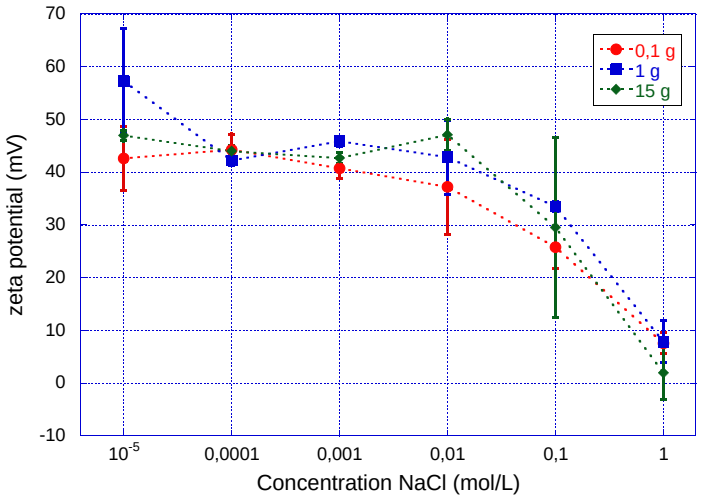


Figure 3.9 – *Zeta-potential as a function of NaCl concentrations – 0,1 g.L^{-1}, 1 g.L^{-1}, 15 g.L^{-1}, alumina slurries (25 °C, pH = 7).*

3.2.4 Influence on rheology

In the following, we will study the relations between zeta-potential and rheology on concentrated systems (4,2% vol.) when ionic content vary. This alumina content was fixed in such a way that transitions we want to highlight are present at this concentration. On figure 3.10, viscoelastic moduli and zeta potential are plotted as a function of NaCl amount.

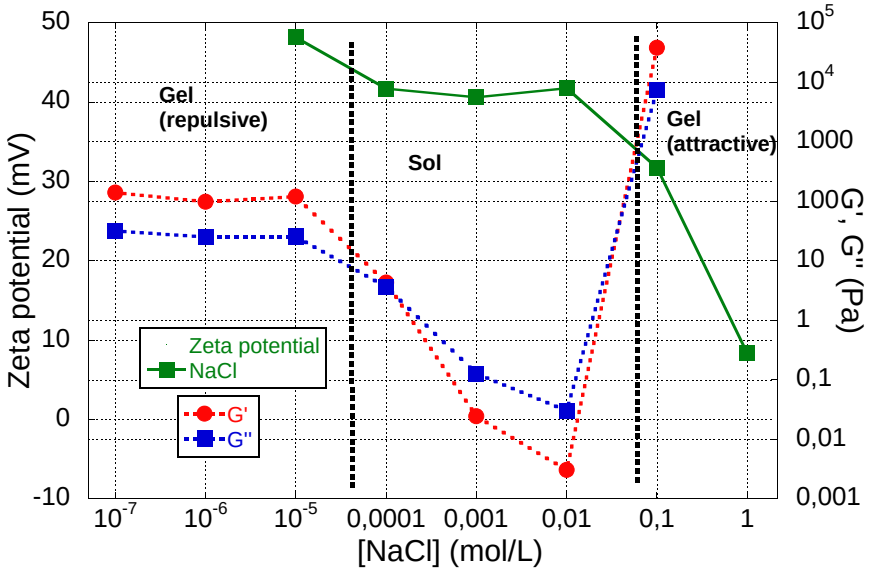


Figure 3.10 – *Zeta-potential and G',G" moduli for various NaCl concentrations in resp. 1 g.L^{-1} and 175 g.L^{-1}* (i.e. *4,2% vol.) alumina slurries.*

Two transitions are highlighted; at low salt concentrations, the samples show a "solid-like" viscoelastic behavior (G' > G"). Between approximately 10^{-4} mol/L and 10^{-2} mol/L of NaCl, a "liquid-like" viscoelastic material is obtained. The same behavior is observed whatever the cation/anion is (supplementary data). If we correlate these findings with potential values, gel-like structures for highly repulsive particles systems and attractive ones are observed (for respectively, high potential values and near to 0 potentials). The moduli values for the repulsive structure is lower than for the attractive one; still, they are in accordance with what can be found in the literature (Yang et Schweizer 2011, Di Cola et al. 2009). SAXS measurements, which are not presented here, have shown that these predicted structures were actually found; we will discuss these findings in another article in order to link rheological measurements to structural characterization at mesoscopic sclae.

In order to assess if the same structure changing phenomenon occurs as pH varies, other samples and measurements were performed with the same protocol. Results are displayed on figure 3.11. A com-

plex behavior is highlighted; we observe multiple G', G" slope inversions probably due to multiple sol-gel transitions. However, zeta-potential variations still match slurry network states. When potential is high (in absolute terms), a gelification occurs (for [NaOH] = [10^{-7} – 10^{-4},10^{-2}] mol/L). When its value is close to 0, an attractive network should be created (4.10^{-4} mol/L strengthening peak and above 0,1 mol.L^{-1}). Above [NaOH] = 10^{-2} mol/L the gelled network however still exists but it weakens before zeta-potential reaches 0.

On notera ici que les graphiques ne sont pas tracés en fonction du pH ; en effet, (a) la surface de l'alumine réagit avec la soude ce qui modifie le pH, (b) les ions OH^- entrent probablement en jeu dans l'écrantage du potentiel des surfaces. Il est donc *a priori* plus pertinent de raisonner en concentrations en soude.

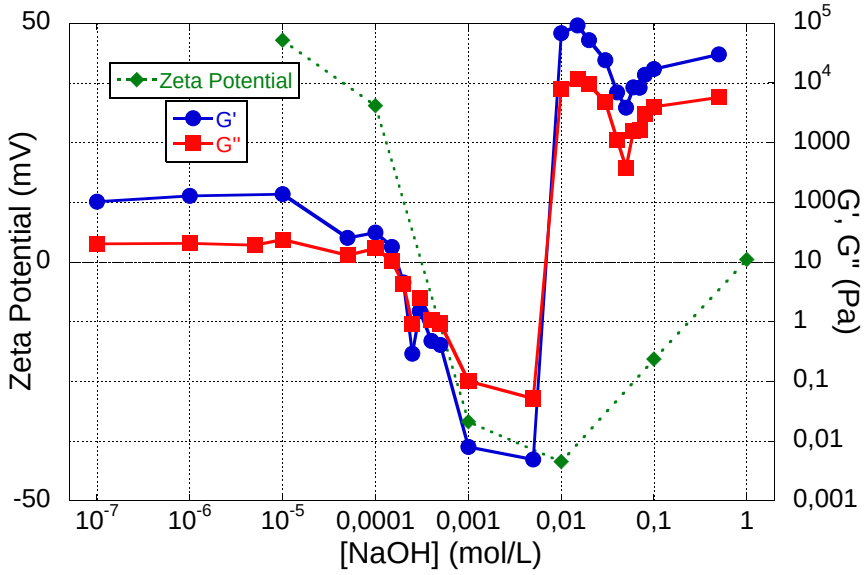


Figure 3.11 – *Zeta-potential and G',G" moduli for different NaOH concentrations in resp. 1 g.L^{-1} and 175 g.L^{-1}* (i.e. *4,2% vol.) alumina slurries.*

As described before, the combined effects of ions concentrations variations and pH leads to a complex behavior of the potential between particles. Thus, system's rheology follows the variations.

In order to summarize, these different structures can be schematized in figure 3.12. Following salt concentrations and pH, alumina particles form a "repulsive" gel structure, which then collapses, and reorganizes itself into an attractive percolating network. For the repulsive gel, we can estimate a typical distance between two particles. If we suppose that particles are hard spheres of about 1 μm diameter, organized in the most ordered way ("sphere packing" structure – obviously in this case the spheres do not "touch" each other), we find a distance between particles (center to center) of about 2,6 μm.

3.2.5 Conclusion

Alumina slurries containing different salt concentrations have been studied. Depending on ions type and contents, potential between

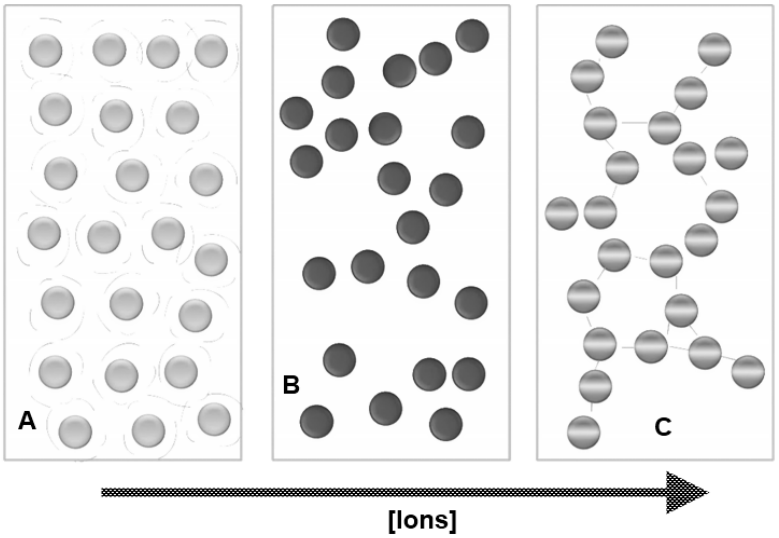


Figure 3.12 – *Scheme of the three observed states for a 4,2% vol. alumina/NaCl slurry. A–"repulsive" gel, B–Sol, C–"attractive" gel.*

particles surfaces changes, leading to the formation of different structures and sol-gel transitions. Moreover, pH variations induced by the addition of soda leads to a more complex phenomenon; the surface screening effect is added to charges variations. Further studies may be conducted on the structures of the two gels formed. The difference in the nature of particles interforces may result in some variations in particles organization, which may be observed by small angle x-ray scattering (it will be the main topic of a future article). Other analyses on rheological curves should also discriminate the two gels (*e.g.* fitting them with percolation models – Yanez et al. 1999, Liu et al. 2010, Pujala et al. 2011 or large ampliture oscillatory shear – LAOS measurements – Hyun et al. 2002, Sun et al. 2011, Wilhelm 2011, Lauger et Stettin 2010). To conclude, for industrial processes, these effects should be taken into account as a minor variation in slurries composition (*e.g.* corrupted distilled water) should lead to massive rheological effects.

Acknowledgements

We would like to thank a lot Johann Ravaux (CEA/ICSM) for helping us to obtain microscopic images of our particles.

Supplementary data

Supplementary data available: [...], G' moduli variations for different 15% alumina suspensions (NaCl, KCl, $CaCl_2$, NaI, NaF) on figures 3.13 and 3.14.

L'effet des ions sur les suspensions d'alumine se traduit donc, *via* un écrantage des charges en surface des grains, par de multiples transitions sol-gel lorsqu'on se place à une fraction minérale suffisante. L'ajout de soude rend le phénomène encore plus complexe à décrire à cause de la modification des charges de surface qui en résulte. Ces propriétés seront très importantes en ce qui concerne les gels de décontamination. En imagi-

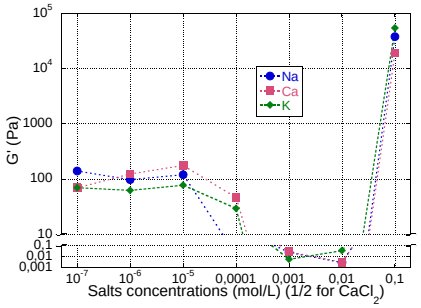


Figure 3.13 – *G′ moduli variations for different 15% alumina suspensions (NaCl, KCl, $CaCl_2$).*

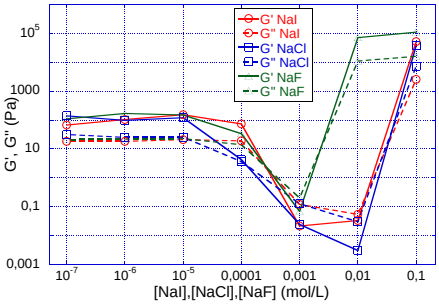


Figure 3.14 – *G′,G″ moduli variations for different 15% alumina suspensions (NaI, NaCl, NaF).*

nant une formulation « à l'eau », le simple ajout d'ions induit par d'éventuels dépôts ou impuretés en surface des substrats pourrait entraîner la complète liquéfaction du matériau. Outre les informations que ces résultats fournissent pour les formuler, nous avons donc, par la recherche d'une compréhension plus poussée des mécanismes mis en jeu au sein de nos produits, engrangé des connaissances utiles au procédé « gels de décontamination » et donné des pistes pour parer aux éventuels problèmes que ses exploitants pourraient rencontrer en le mettant en œuvre.

Les deux états gels mis en évidence ici sont *a priori* différents dans leur structure. Le paragraphe 3.1 souligne bien ces particularités mais les mesures effectuées alors restent des mesures de structure indirectes. C'est pour compléter ces hypothèses que les essais suivants de diffusion des rayons X ont été menés.

3.3 Observation de la structure des gels par diffusion des rayons X aux petits angles

Toutes les conclusions sur l'organisation des grains des gels d'alumine posées dans les paragraphes précédents, bien que tout à fait cohérentes, sont issues de mesures indirectes : comportement mécanique, charges en surface des particules… La suite de ce chapitre s'attèlera donc à décrire les résultats de mesures directes en SAXS et USAXS permettant d'élucider la structure des matériaux étudiés.

Ainsi, les gels décrits en paragraphes 3.1 et 3.2 ont été observés par ces techniques afin de vérifier les conclusions qui y étaient fournies. Il s'agira plus spécifiquement de formulations contenant 15% wt. d'alumine (soit 4,2% volumique). Quatre concentrations en sels sont retenues : 0 (alumine dispersée dans l'eau), 10^{-5} (gel répulsif), 10^{-3} (sol) et 10^{-1} mol.L^{-1} (gel attractif). Les spectres obtenus sont reportés en figure 3.15.

La partie SAXS (q supérieur à 10^{-2} Å^{-1} environ) est quasiment identique quelle que soit la concentration en sels. On remarque une bosse aux alentours de 2 Å^{-1} due aux interactions entre molécules d'eau (Sellberg 2012). La remontée en q^{-4} proche de 10^{-1} traduit la présence d'une inter-

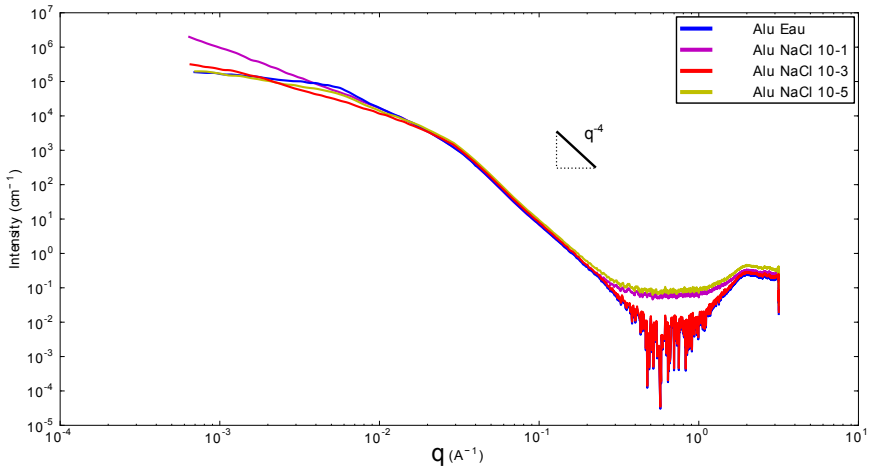


FIGURE 3.15 – *Spectre de diffusion de gels d'alumine contenant 0 (bleu), 10^{-5} (jaune), 10^{-3} (rouge) et 10^{-1} (violet) M NaCl.*

face franche entre les particules en suspension et le solvant ; elle peut être décrite par un modèle de sphères dures [2] tel que tracé en figure 3.16.

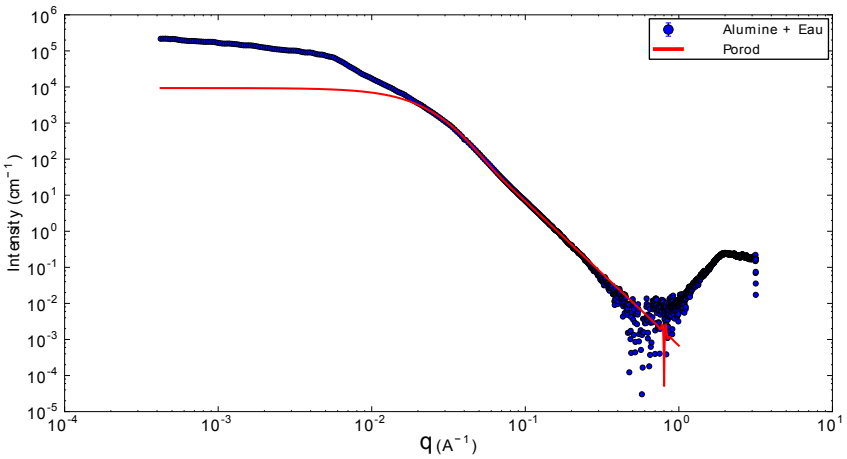


FIGURE 3.16 – *Contribution du facteur de forme d'un ensemble de sphères polydisperses (en rouge) au spectre d'un gel d'alumine dans l'eau (en bleu). Résultats obtenus à l'aide du logiciel SASVIEW.*

Les paramètres utilisés (et ajustés de façon récursive) sont :
- un diamètre de particules de 11 nm,
- une fraction volumique de 4,8%,
- une polydispersité de type loi log normale de 0,35 (écart type/moyenne).

Les constantes trouvées ici se rapprochent fortement des caractéristiques annoncées précédemment pour les gels étudiés (fraction volumique et taille de particule élémentaire). Sont « sondés » dans ce cas précis les éléments constituant les amas d'alumine qui avaient été observés en figure 2.19. Bien évidemment, ces particules élémentaires ne changent pas de forme avec la quantité de sels, ce qui est confirmé ici. Le volume qu'elles occupent paraît un peu plus élevé que prévu, certainement à cause d'une

2. Voir par exemple les cours disponibles sur le site de l'équipe LIONS : http ://iramis.cea.fr/scm/lions/techniques/saxs/.

porosité en leur sein (on rappelle que la fraction volumique annoncée de 4,2% est calculée à partir de la densité du matériau « alumine » compact).

Aux plus petits vecteurs de diffusion (aux alentours de $q = 10^{-2}$ Å^{-1} et en dessous), l'intensité réellement diffusée devient bien plus importante que celle décrite par le modèle de sphères dures, signe d'une agrégation. Le nombre moyen de particules par agrégats peut être estimé simplement (Robbes 2011) en faisant le rapport entre l'intensité mesurée et celle calculée pour des entités isolées. Un nombre d'agrégation de 23 est déterminé dans le cas des gels étudiés ici. En prenant comme diamètre moyen des amas une valeur de 500 nm, on peut déterminer que les sphères élémentaires d'alumine n'occupent qu'un volume de 25% dans le grain. La densité réelle des grains de nos poudres est donc aux $^3/_4$ inférieure à celle du matériau qui les compose.

La surface spécifique de l'alumine (Robbes 2011) peut également être estimée à partir d'une représentation de Porod (figure 3.17) par :

$$\frac{S}{V} = \frac{\lim_{q\to+\infty} Iq^4}{2\pi\Delta\rho^2\phi(1-\phi)} \tag{3.2}$$

avec $^S/_V$ la surface spécifique. De cette façon, une surface spécifique de 102 m^2/g est obtenue, proche des valeurs mentionnées précédemment (tableau 2.1).

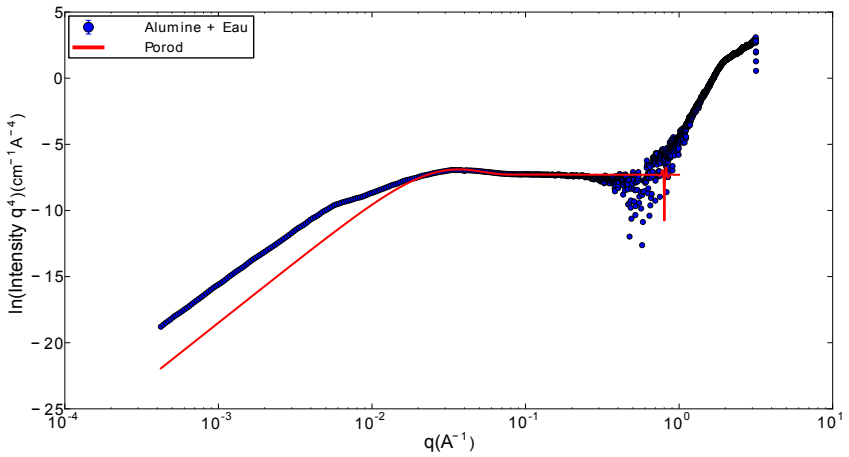


FIGURE 3.17 – *Représentation de Porod ($I.q^4$) du spectre de diffusion d'un gel alumine eau (en bleu) et sa modélisation (en rouge).*

La partie la plus intéressante de ces graphiques vient cependant des données USAXS (aux alentours de 10^{-2} Å^{-1}). Nous remarquons sur la figure 3.18 une disparition du pallier observé sur les gels contenant une faible concentration en sels lorsque cette dernière augmente. Ce pallier indique la présence d'une structure régulière dans ces gammes de q, correspondant à des tailles caractéristiques d'entités de l'ordre de la centaine de nanomètres ($\sim {}^{2\pi}/_q$). L'ajout d'ions modifie cet arrangement, amoindrissant sa régularité.

Il est également possible de modéliser la fractalité du système ; les mêmes paramètres de sphères ont été utilisés auxquels on ajoute la contribution d'un facteur de structure qui traduit cette organisation (Teixeira 1988). Le résultat, tracé en figure 3.19, nous donne une valeur de dimension fractale de 1,85 ce qui correspond aux valeurs obtenues pour des

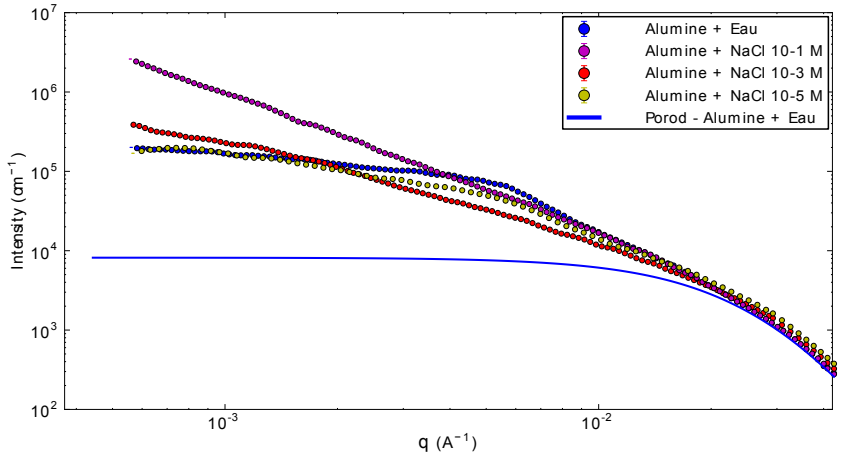


FIGURE 3.18 – *Spectre de diffusion (USAXS) de gels d'alumine contenant 0 (bleu), 10^{-5} (jaune), 10^{-3} (rouge) et 10^{-1} (violet) M NaCl. En trait plein, modèle de Porod.*

particules agrégées par mécanismes de « diffusion-limited colloidal aggregation » ou DLCA (Lach-hab et al. 1998). Cette valeur diffère de l'indice de fractalité obtenu par mesures rhéologiques (figure 3.3), ce qui n'est pas choquant compte tenu du modèle simple utilisé alors.

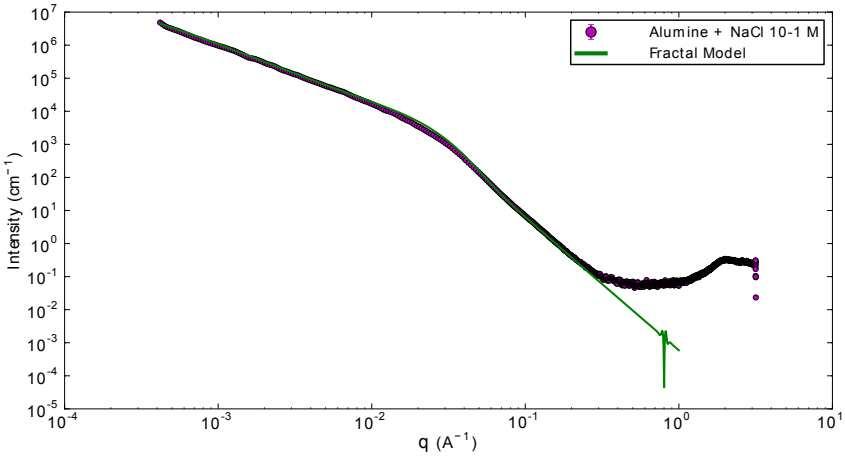


FIGURE 3.19 – *Spectre de diffusion d'un gel d'alumine contenant 10^{-1} M NaCl (violet). En trait plein, modèle fractal.*

Pour ce qui est des formulations contenant de la soude, on retrouve globalement les mêmes comportements que dans le cas de NaCl (voir figure 3.20). On notera qu'il s'agit ici d'un gel contenant 1M de NaOH ; en effet, à 10^{-1} M cette formulation présente un potentiel ζ « quelconque » et donc ne possède probablement pas une structure de gel « attractif » (voir figure 3.11). La dimension fractale est de l'ordre de 1,8. L'écart par rapport au cas NaCl provient certainement de la nature différente des surfaces sous l'effet du pH, changeant légèrement les interactions entre entités.

Ces résultats semblent confirmer les observations précédentes à savoir la présence de deux gels aux structures bien distinctes en fonction de la concentration en ions dans les suspensions d'alumine. Il reste donc désormais à observer comment se comporte l'autre grande famille de gels de décontamination, formulés à base de silice.

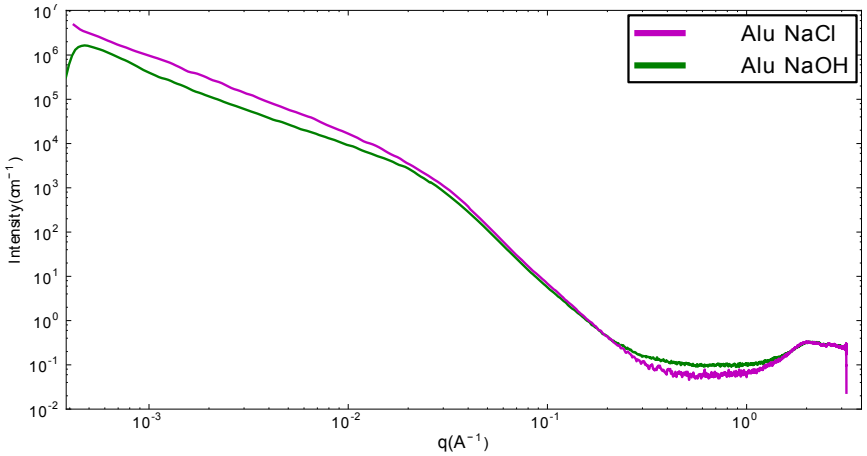


FIGURE 3.20 – *Spectre de diffusion de gels d'alumine dans NaCl 10^{-1}M (violet) et NaOH 1M (vert) – états gel.*

3.4 CAS PARTICULIER DES GELS DE SILICE

Les gels de décontamination à base de silice sont principalement utilisés pour traiter les métaux et sont formulés à base de solutions décontaminantes acides et/ou oxydantes. Bien que de nombreuses variantes existent (acide nitrique, phosphorique, Cérium...), par soucis de simplification, seront étudiés principalement les gels contenant des particules de silice (Tixosil ou Aerosil) dispersées dans de l'acide chlorhydrique. Il s'agit en effet d'un composé simple qu'on pourra aisément comparer à NaCl[3].

3.4.1 Rhéologie et potentiel ζ

Un premier problème inhérent aux gels de silice est l'évolution prononcée de leurs caractéristiques dans le temps en milieu acide. Ce problème se traduit par un durcissement de ce genre de formulations qui oblige, avant pulvérisation, à les cisailler afin qu'ils retrouvent une viscosité acceptable.

Afin d'étudier ce phénomène, plusieurs gels ont été préparés, à quantité fixe de silice (16% wt. soit 190g.L^{-1}, formulation « type » industrielle). Après déstructuration (quelques minutes sous fort cisaillement en géométrie vane), on mesure leurs modules viscoélastiques dans le domaine linéaire. En suspension dans l'eau, les particules de silice se comportent de façon quasi similaire quel que soit leur type ; comme dans le cas d'un gel d'alumine, l'équilibre est rapidement atteint (voir figure 3.21). Cependant, en présence d'acide, un fort effet cinétique est observé ; les modules évoluent sur plusieurs décades pendant plusieurs dizaines de minutes. Cet effet est d'autant plus important que la quantité d'acide est grande (figure 3.22). On remarque, de plus, que la solution contenant 1M de HCl présente un caractère fluide durant les premières minutes de la mesure avant de former un gel. Ce phénomène pourrait être très gênant après pulvérisation, pour la tenue en paroi. Inversement, une solution contenant 6M d'HCl pourra se restructurer plus facilement.

Lorsque les deux types de silice (Aerosil et Tixosil) sont comparés, on

3. Ces résultats ont été obtenus par **Moustapha Coulibaly** dans le cadre d'un stage ingénieur de février à septembre 2012.

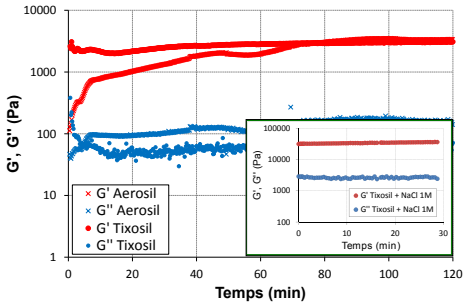


FIGURE 3.21 – *Comparaison de l'évolution des modules (domaine linéaire, $\omega = 1$ rad.s^{-1}) de suspensions (Aerosil et Tixosil) dans l'eau. Insert, Tixosil + NaCl 1M.*

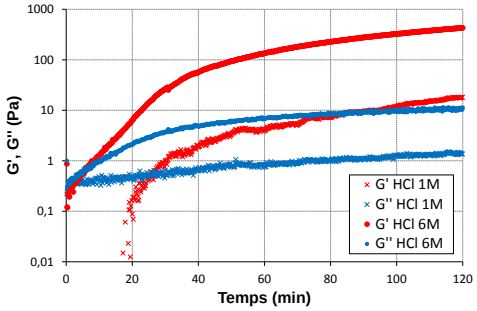


FIGURE 3.22 – *Comparaison de l'évolution des modules (domaine linéaire, $\omega = 1$ rad.s^{-1}) de deux suspensions de Tixosil dans HCl 1M et 6M.*

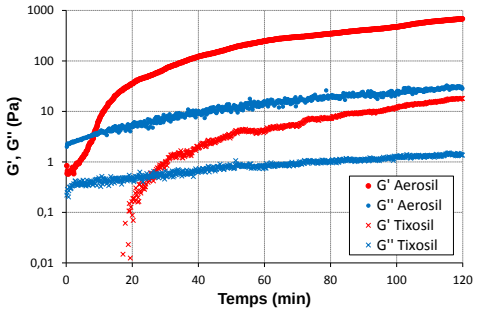


FIGURE 3.23 – *Comparaison de l'évolution des modules (domaine linéaire, $\omega = 1$ rad.s^{-1}) de deux suspensions (Aerosil et Tixosil) dans HCl 1M.*

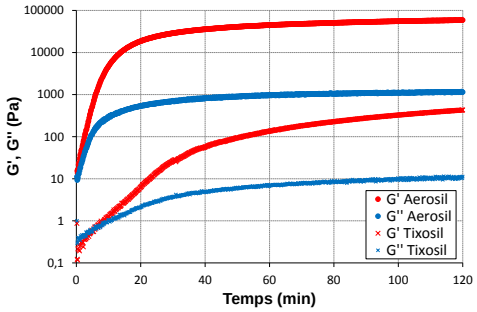


FIGURE 3.24 – *Comparaison de l'évolution des modules (domaine linéaire, $\omega = 1$ rad.s^{-1}) de deux suspensions (Aerosil et Tixosil) dans HCl 6M.*

s'aperçoit que dans le cas de la première, les cinétiques sont bien plus rapides (figures 3.23 et 3.24). Deux facteurs pourraient principalement l'expliquer : la quantité de groupements –OH disponibles à la réaction avec l'acide et la surface spécifique des grains (voir paragraphe 2.4). Pour les caractérisations qui suivent, les gels étudiés seront laissés au repos afin qu'ils atteignent leur état d'équilibre, après quelques heures. Évidemment, pour mesurer leurs propriétés rhéologiques en vue d'une pulvérisation, il conviendra de les cisailler juste avant chaque essai.

Une seconde différence notable par rapport aux gels d'alumine est en outre remarquée : lorsque la fraction en particules minérales varie, alors qu'une nette transition sol-gel dans le cas de l'alumine pouvait être observée, c'est ici un changement de régime entre deux états gels qui est mis en évidence ; ceux-ci présentent toujours un module élastique supérieur au module visqueux comme la figure 3.25 l'illustre sur une formulation Tixosil + NaCl 1M (pour une fraction de silice supérieure à 2% wt.).

Les premières mesures de potentiel ζ sur une suspension de Tixosil montrent cependant un comportement similaire à celui de l'alumine à ceci près que la silice est chargée négativement à pH neutre, charge qui augmente avec le pH avant de passer en positif à pH = 2, point isoélectrique des particules. L'ajout d'ions écrante les charges comme le montre la figure 3.26. Même si les essais ne mettent pas en évidence le passage du potentiel à des valeurs positives en milieu acide, il faut se rappeler que, comme dans le cas d'un ajout de NaOH à une suspension d'alumine, sont observés en vérité les effets combinés du pH et de l'écrantage des charges dû

aux ions présents dans le milieu. En figure 3.27 sont reportées les valeurs correspondant à différents contre-ions. Là encore, l'ordre pour les cations (Li, Na, K, Ca) est respecté (voir paragraphe 3.2). On s'attend alors, vu ces résultats, à un comportement rhéologique similaire à celui observé avec l'alumine vis-à-vis des sels et à des liens similaires entre potentiel ζ et modules viscoélastiques.

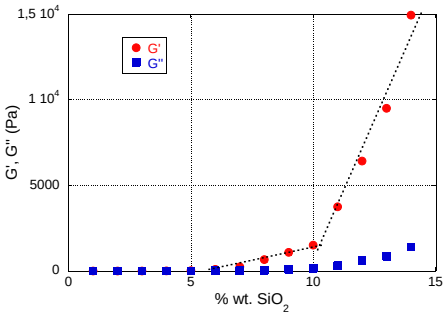


FIGURE 3.25 – *Influence de la fraction massique en particules sur les modules G' et G" mesurés dans le domaine linéaire d'un gel de silice (Tixosil) contenant 1M de NaCl.*

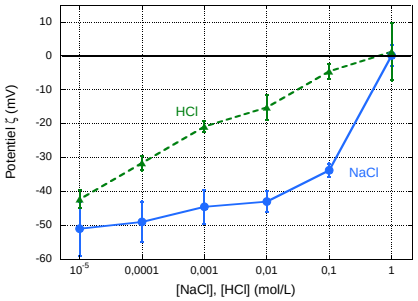


FIGURE 3.26 – *Potentiel ζ en fonction de la concentration en NaCl et HCl pour une suspension de Tixosil 1g.L^{-1}. Comme pour l'alumine, les effets du pH et de la concentration en ions jouent un rôle concomitant.*

C'est en effet grossièrement le cas sur un gel à pH neutre (figure 3.28). A défaut d'obtenir de nettes transitions sol/gel, un ramollissement du système (baisse des modules viscoélastiques) est tout de même mis en évidence aux concentrations intermédiaires en ions, pour peu qu'on se place à une fraction de silice suffisamment faible (en effet, comme pour l'alumine, une trop grande quantité de particules cache le phénomène). On considère dans cette partie que le lien entre potentiel ζ et rhéologie reste valable pour deux fractions minérales différentes, comme dans le cas de l'alumine (voir détails en paragraphe 3.2).

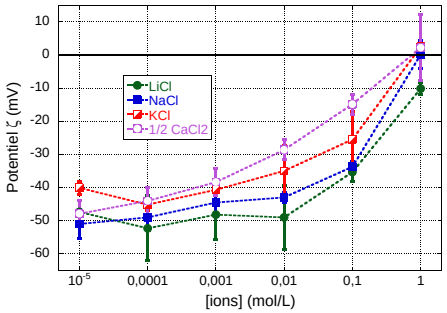


FIGURE 3.27 – *Potentiel ζ en fonction de la concentration en NaCl, KCl, LiCl et $CaCl_2$ (½ en concentrations) pour une suspension de Tixosil 1g.L^{-1}.*

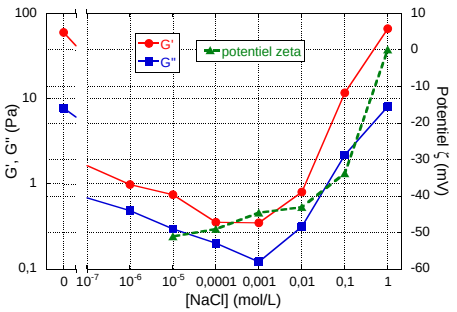


FIGURE 3.28 – *Potentiel ζ et modules G', G" en fonction de la concentration en NaCl pour un gel Tixosil 5% (wt.) soit 53g.L^{-1}.*

Pour résumer tous ces résultats, en mettant face-à-face les valeurs de rhéologie avec les mesures de potentiel ζ de la silice, on retiendra deux faits :

– alors que le potentiel est identique pour une solution contenant HCl 1M ou NaCl 1M (figure 3.26), la suspension acide ne forme pas un

gel immédiatement après élaboration. Un certain temps d'attente est nécessaire à la création d'une structure rigide.
– un effet cinétique est observé, effet d'autant plus marqué que la concentration en acide augmente.

De plus, comme montré en figure 3.29, le potentiel ζ de telles suspensions de silice n'évolue pas (ou très peu) dans le temps. Il reste proche de 0, du fait de la forte concentration ionique en solution (chlorures).

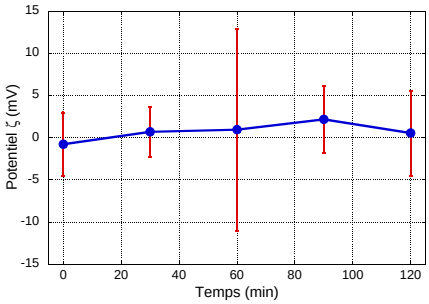


FIGURE 3.29 – *Évolution au cours du temps du potentiel ζ d'une suspension de silice (Tixosil) 1g.L^{-1} dans HCl 1M.*

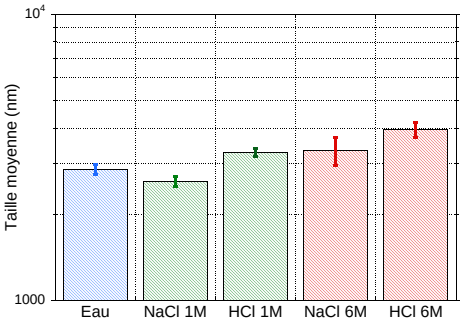


FIGURE 3.30 – *Mesure des tailles de particules (Tixosil) 1g.L^{-1} dans différents milieux, après un temps de repos similaire.*

Tous ces indices laissent penser à des effets chimiques supplémentaires qui supplanteraient les phénomènes purement physiques qui donnent leurs caractéristiques aux suspensions d'alumine.

En se basant sur la littérature (Schott et al. 2012 et surtout pour le cas acide El Mourabit et al. 2012), le mécanisme suivant peut être proposé (voir figure 3.31) :

1. les particules dispersées dans de l'eau interagissent uniquement par effets de potentiel électrostatique,
2. l'ajout d'acide entraîne une dissolution d'une partie de la surface des grains de silice qui reprécipite sous une forme moins réticulée (et moins dense) par effet cinétique (le peu de silicium dissous diffuse et ne trouve plus autant de « voisins » pour se condenser à nouveau avec quatre autres siliciums). On obtient alors des particules sur lesquelles sont greffés des polymères linéaires de silice. Cet effet pourrait entraîner des phénomènes similaires à ceux observés par ajout de tensioactifs à une telle suspension, c'est-à-dire une diminution de l'attraction entre grains et donc une fluidification du système. C'est ce que l'on observe durant les premières minutes pour un gel contenant HCl 1M.
3. Enfin, aux temps longs, les différentes chaînes formées à la surface des grains se lient entre elles et forment un gel « chimique ». Sous fort cisaillement ce gel fracture mais, la concentration en acide restant à peu près constante, se reforme à une vitesse proche de celle mesurée initialement. On observe en effet sur nos gels des cinétiques similaires quel que soit le nombre d'étapes à fort cisaillement qui leur ont été appliquées.

Pour confirmer, au moins en partie, ce mécanisme, des mesures de tailles de particules (par DLS) dans différents milieux ont été effectuées (voir figure 3.30). Sont mis en évidence :

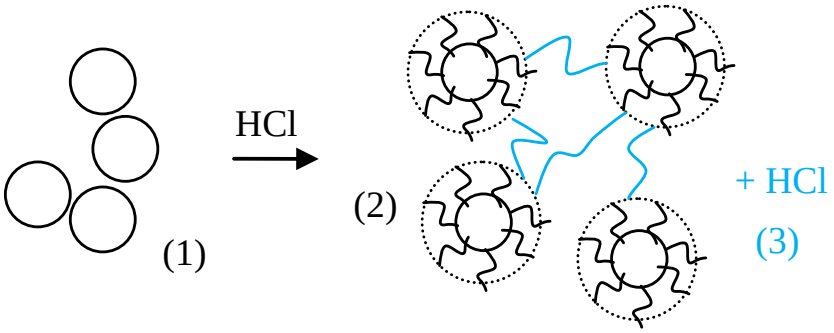


FIGURE 3.31 – *Hypothèse de mécanisme pour la réaction des particules de silice en milieu acide.*

- des tailles d'agglomérats de particules cohérentes avec celles données par le fabriquant (3 μm, voir 2.4),
- une légère contraction lors de l'ajout d'1M en sels (probablement par « salting out », c'est-à-dire relargage de fluide par différence de pression osmotique dans les amas, ou *via* un changement dans la taille des couches d'hydratation) puis un léger accroissement de taille pour 6M (agglomération de grains),
- à concentration en ions équivalente, de plus gros amas en présence d'acide. Pour 6M en HCl, on observe une évolution d'environ 25%.

La création d'une couche de silice moins dense en surface des particules pourrait expliquer ce dernier point et confirmerait ainsi nos hypothèses. Bien entendu, d'autres essais devront être menés (RMN, imagerie…) pour les asseoir.

Les gels de décontamination à base de silice ont donc, vu les résultats indiqués dans ce paragraphe, un comportement bien plus complexe que les gels d'alumine décrits précédemment. Aux effets purement physiques viennent s'ajouter des effets chimiques importants. Les mesures suivantes viennent apporter des informations complémentaires quant à leur structure.

3.4.2 Mesures SAXS

Les mesures de SAXS/USAXS effectuées sur les gels de silice apportent quelques pistes quant à la validation du mécanisme supposé décrit au paragraphe 3.4.1. Des formulations contenant environ 8% volumique (16% wt.) en particules (calcul basé sur la masse volumique de la silice) sont utilisées. L'allure globale du spectre donné en figure 3.32 est typique de celle obtenue pour un gel colloïdal de silice (Moussa Ragueh 2011). On remarque, comme sur le cas d'un gel d'alumine contenant une forte concentration en sels, une remontée aux petits q, signe d'une certaine fractalité du réseau. Trois domaines sont mis en évidence avec, en partant des grands q, la signature des particules (pente en q^{-4}), amas (pente en $q^{-1,8}$) et agglomérats (trop gros pour être entièrement sondés ici, pente en $q^{-2,5}$).

Dans le cas d'un gel neutre Tixosil, on n'observe pas d'arrangement régulier entre grains ; ceci s'explique certainement par la taille trop importante des amas (3μm) ou par les réactions chimiques se produisant en surface de ces derniers, entraînant la formation d'une sorte de « macro-

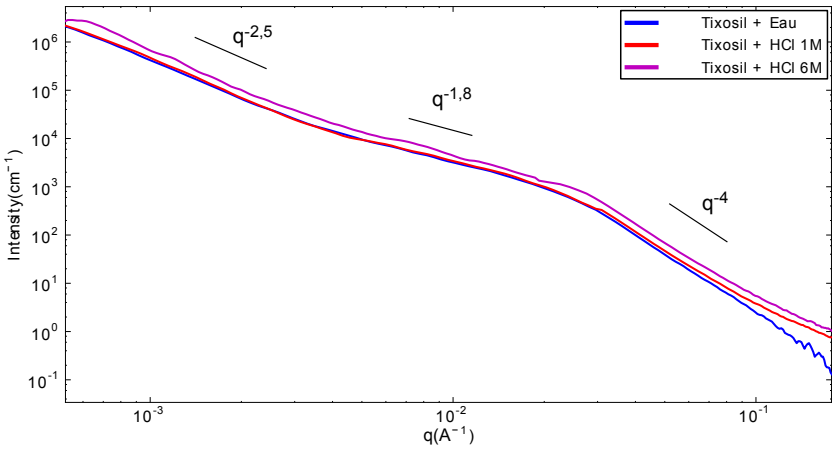


FIGURE 3.32 – *Spectres de diffusion de gels Tixosil dans HCl 1M (rouge), HCl 6M (violet) et dans l'eau (bleu). La remontée aux grands q est certainement due à la présence forte de chlores qui viennent modifier le contraste électronique de la solution.*

réseau » de gel « réticulé ». Dans le cas de l'Aerosil (figure 3.33) cette remontée ne se fait étrangement qu'à partir de 6M, pour des valeurs de q encore plus faibles. En considérant le mécanisme proposé en figure 3.31, nous mettons peut-être en évidence la répulsion qu'induiraient les « cheveux » de silice faiblement réticulée en surface de grains, formant ainsi une structure régulière et/ou constituée de particules très éloignées les unes des autres (plus d'un μm).

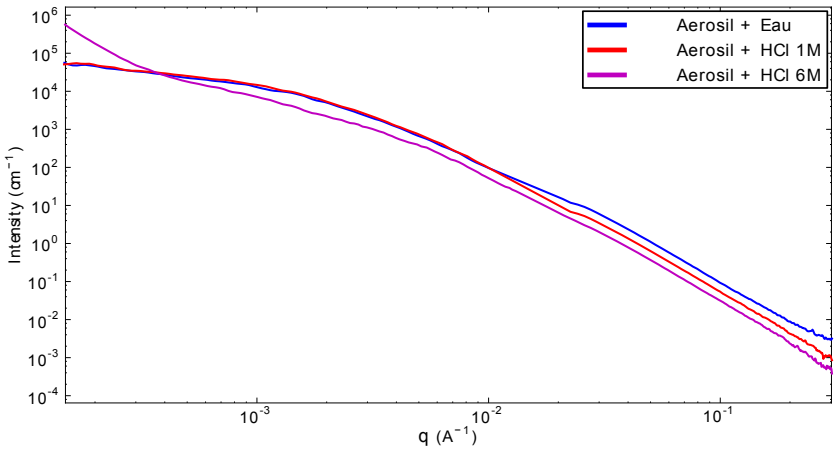


FIGURE 3.33 – *Spectres de diffusion de gels Aerosil dans HCl 1M (rouge), HCl 6M (violet) et dans l'eau (bleu).*

Enfin, comme dans le cas de l'alumine, un gel d'Aerosil contenant une concentration suffisante en NaCl présente une remontée du signal diffusé aux petits q, signe d'un réseau « attractif » (voir figure 3.34). La longueur de corrélation associée est au minimum de 1,3μm.

Des mesures résolues dans le temps sur des gels contenant des quantités variables d'acides pourront lever les ambiguïtés concernant les résultats obtenus ici.

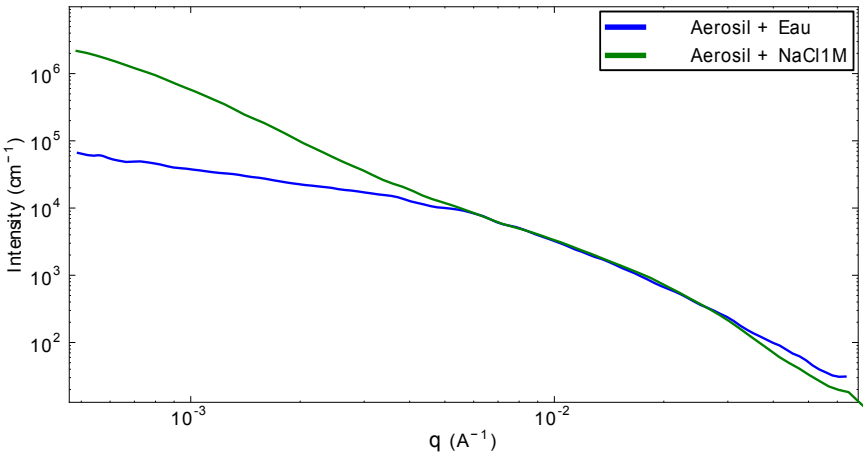


FIGURE 3.34 – *Spectres de diffusion de gels Aerosil dans l'eau contenant 0M (bleu) ou 1M NaCl (vert).*

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, a été détaillée la façon dont se structurent les gels utilisés dans notre procédé de décontamination. En fonction de la quantité en sels, ceux-ci adoptent des configurations différentes de par les interactions existant à la surface des grains les composant. Ces configurations peuvent être décrites plus en détail par des mesures de rhéologie et des mesures SAXS / USAXS qui valident les autres résultats obtenus. En outre, les caractéristiques des constituants utilisés (taille de grains, fractions volumiques…) ont pu être confirmées et apportent une assurance complémentaire quant à leur cohérence. Le cas des gels de silice, un peu particulier, mériterait d'avantage d'attention de par les effets chimiques qui semblent jouer fortement sur leurs propriétés.

Au-delà d'une problématique purement descriptive, les conclusions que nous avons déduites de ces expériences pourront servir d'un point de vue industriel. De très faibles variations de teneurs en sels, par le simple fait d'être en contact avec une surface légèrement soluble, peuvent en effet rendre le procédé « gels de décontamination » inenvisageable dans certains cas. Une bonne description d'un système et des mécanismes qui règnent en son sein peut indubitablement être un outil précieux, même pour des problématiques très appliquées de développement comme celle de par lesquelles ont découlé les parties qui vont suivre dans ce mémoire.

Procédé et applications

4

Sommaire

4.1 Mise en œuvre 59
4.1.1 Pulvérisation 59
4.1.2 Modèle simplifié de tenue en paroi 60
4.2 [Article soumis] How do superabsorbent polymers enhance the efficiency of decontamination gels ? 63
4.2.1 Abstract 64
4.2.2 Introduction 64
4.2.3 Description of the materials 64
4.2.4 Experimental 66
4.2.5 Concrete salts effects on PAANa gels 66
4.2.6 Salt effects on the rheological properties of PAANa gels . 68
4.2.7 Mechanism proposal and conclusions 73
4.3 Gels de nappage 74
4.3.1 Principe recherché 75
4.3.2 Cas du carraghénane 76
4.3.3 Cas du PNIPAAm 87
Conclusion 92

Cette seconde grande partie du présent mémoire s'attèlera à présenter quelques travaux originaux en lien direct avec les procédés de décontamination et leurs applications. Une première réflexion sera menée sur les liens entre rhéologie et paramètres pertinents pour une bonne mise en œuvre des gels. On pourra de même se demander comment utiliser certaines caractérisations afin de prédire la processabilité de chaque formulation envisagée. Il sera question ensuite d'améliorer l'efficacité des gels de décontamination par ajout d'adjuvants supplémentaires dans leur composition. Dans un premier cas il s'agira de les rendre plus efficaces. Dans un second temps on s'intéressera à une application originale permettant d'étendre leur champ d'actions : l'application « gels de nappage ».

4.1 Mise en œuvre

4.1.1 Pulvérisation

Même si le sujet ne sera pas exploré en détails, voici quelques pistes sur la façon d'optimiser l'étape de pulvérisation des gels de décontamination lors de leur mise en œuvre.

Généralement, l'application des formulations se fait à l'aide de pulvérisateurs dédiés. Ces appareils doivent alors les pomper avant de les faire passer à grande vitesse dans des buses de pulvérisation pour une couverture homogène des surfaces, d'où l'importance de connaître la viscosité de ces produits aux cisaillements ainsi imposés, paramètre important pour un bon dimensionnement des outils employés. Typiquement, ces cisaillements peuvent atteindre les 10^6 s^{-1} ; un rhéomètre rotationnel classique ne pouvant travailler facilement dans cette gamme de taux de cisaillement, ce genre de mesures a été réalisé à l'aide d'un rhéomètre capillaire RH2000® de *Malvern Instruments* par le fabriquant lui-même. Les résultats sur un gel type (alumine 15% + soude 1M) sont donnés en figure 4.1.



Rhéomètre capillaire.

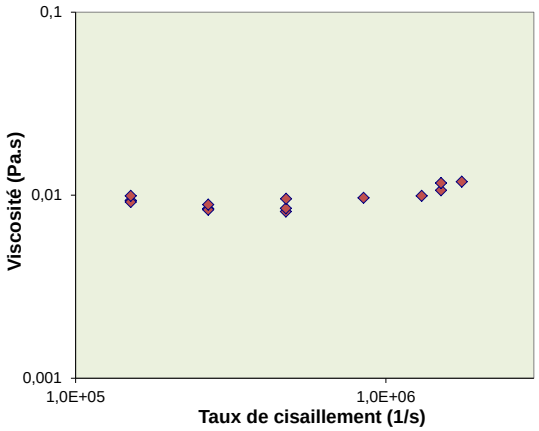


Figure 4.1 – *Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un gel alumine 15% wt. + soude 1M.*



Figure 4.2 – *Quelques dispositifs de pulvérisation.*

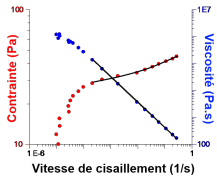
La viscosité du gel à ces taux de cisaillement est d'une décade supérieure à celle du fluide suspendant (présence des particules), mais reste relativement faible. La principale difficulté pour l'application devrait donc être davantage le seuil de contrainte à dépasser pour mettre ces derniers en écoulement. Divers dispositifs de pulvérisation portatifs ont notamment été testés dans le cadre d'un projet NRBC [1] lors d'études sur les gels de décontamination biocide (quelques exemples en figure 4.2). Les résultats sont prometteurs et se rapprochent, à plus petite échelle, de ceux obtenus avec les pompes traditionnellement employées dans le cas d'une décontamination de cellule blindée (dépôts homogènes, bonne tenue…). Bien évidemment, les études menées dans les chapitres précédents de ce mémoire pourront aider à formuler correctement les gels (biocides ou nucléaires) pour les adapter éventuellement à une application donnée (*e.g.* ajout de sels pour en modifier la rhéologie).

1. Travaux réalisés par **Amélie Ludwig**.

4.1.2 Modèle simplifié de tenue en paroi

Après pulvérisation, les gels de décontamination se doivent de tenir sur les surfaces à traiter. Un travail d'optimisation pourrait être mené en faisant directement des essais *in situ* (différentes formulations, mesure des épaisseurs...). Cependant, les caractérisations rhéologiques effectuées précédemment peuvent assurément servir à régler ce genre de paramètres.

Précédemment, les contraintes seuil ont été définies comme étant des points particuliers déterminés à partir des modules viscoélastiques des matériaux. Comme annoncé alors, ces contraintes sont davantage des contraintes « structurales ». D'un point de vue procédé, une approche plus directe peut consister à choisir de déterminer ces seuils en appliquant différents créneaux de contrainte et à regarder le moment où les gels commencent à s'écouler. Effectuer cette opération met en lumière un effet intéressant : la contrainte seuil ainsi mesurée va dépendre de la durée de l'expérience. Comme le montre la figure 4.3 sur une formulation quelconque, à contrainte fixe, il faudra un certain temps avant que la structure ne « lâche ». Ce phénomène est facilement compréhensible en imaginant les gels étudiés comme étant un réseau de particules jointes entre elles par des liaisons qui ne sont pas forcément soumises à l'unisson à une seule et même contrainte ; de plus, ces liaisons étant plutôt sensibles à la déformation, un certain temps à une certaine contrainte sera nécessaire pour briser chacune d'entre elles.



Exemple de modélisation d'Herschel-Bulkley (en noir) sur un gel alumine 14% wt. dans NaOH 1M. pour de faibles vitesses de déformation, la réorganisation des grains et son élasticité font tout de même s'écouler le gel.

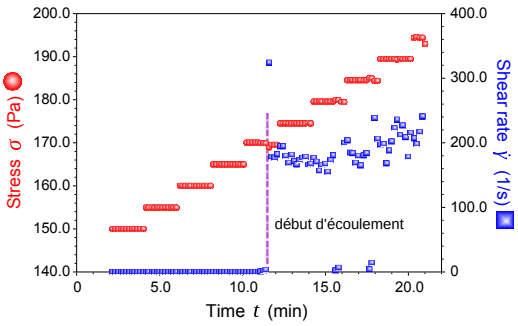


FIGURE 4.3 – *Crénaux de contrainte appliqués sur un gel alumine 14% wt.+ soude 1M + norsocryl 0,25% wt. (voir paragraphe 4.2) ; mesure de la vitesse de déformation au cours du temps.*

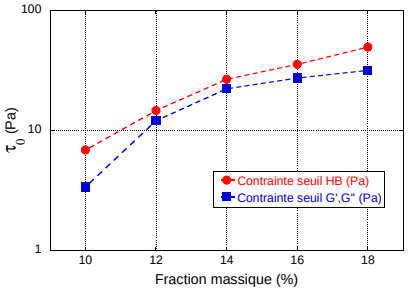


FIGURE 4.4 – *Comparaison de la contrainte seuil du modèle d'Herschel-Bulkley et de celle déterminée au début de la décroissance de G', G" pour différents gels alumine (fraction massique variable) + soude 1M.*

Quelle est la définition de la contrainte seuil la plus pertinente pour la problématique « procédés de décontamination » ? De nombreuses discussions quant à une bonne détermination d'un seuil d'écoulement sont disponibles dans la littérature (Caton et Baravian 2008, Benmouffok-Benbelkacem et al. 2010). Dans notre cas, le temps est un paramètre important pour une raison simple : les matériaux employés sèchent. Un gel s'écoulant seulement après avoir été appliqué sur une durée de deux heures aura de toutes façons déjà commencé à sécher et à « durcir »[2]. Afin de fixer correctement une valeur de contrainte seuil « procédé » per-

2. Pour leur caractérisation rhéologique, le séchage des gels a été ralenti par l'utilisation de géométries adaptées – vane par exemple.

tinente, il sera donc choisi dans la suite de la mesurer à partir d'essais d'une durée pertinente (quelques dizaines de minutes) en appliquant directement des créneaux de contrainte, situation qui se rapproche le plus de ce qui sera observé dans la réalité (gel soumis à son propre poids). À ce propos, la comparaison entre les contraintes seuil déterminées de cette façon et celles étant choisies comme correspondant au début de la chute des modules viscoélastiques d'un matériau est possible et est montrée en figure 4.4. Bien que de valeurs comparables, on peut clairement y observer une légère différence. Il existe en réalité autant de « seuils » que de méthodes de détermination et il convient donc d'en fixer une qui soit la plus proche possible du phénomène à étudier avant toute campagne d'essais. De même, pour se rapprocher davantage des caractéristiques d'un gel venant d'être pulvérisé, un pré-cisaillement sera dans certains cas nécessaire avant toute détermination de seuil (on caractérise le matériau dans l'état où il se trouvera une fois sur les surfaces à traiter).

En plus du seuil, la viscosité des gels lors de leur écoulement est aussi un paramètre à prendre en compte. En effet, une formulation présentant un faible seuil mais une forte viscosité serait quand même viable du point de vue de la tenue en paroi (l'écoulement ne serait significatif qu'après un temps assez long, après que le gel ait commencé à sécher). Tous ces arguments sont en faveur de l'utilisation de modèles phénoménologiques pour caractériser les propriétés des matériaux vis-à-vis de leur but industriel. Ainsi, il a été choisi, en parallèle des caractérisations de structure, de les étudier à l'aide d'un modèle d'Herschel-Bulkley comme précisé en paragraphe 2.1 (équation 2.4). Sur un gel alumine + soude 1M, sont obtenues par exemple les données présentées en figure 4.5 (l'indice n de chaque formulation demeure aux alentours de 0,24). On en déduit ainsi les caractéristiques « procédé » de diverses formulations.

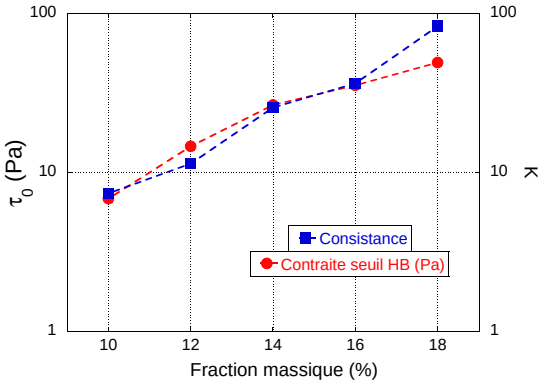


FIGURE 4.5 – *Variations de la contrainte seuil τ_0 et de la consistance K dans le modèle d'Herschel-Bulkley en fonction de la fraction massique minérale pour un gel alumine + soude 1M.*

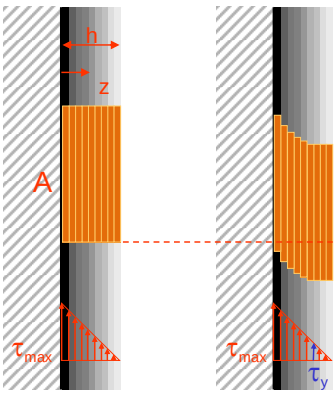


FIGURE 4.6 – *Représentation d'un dépôt de gel sur une surface verticale et de la contrainte qui s'exerce sur chaque couche.*

Il est bien entendu possible d'aller plus loin et trouver une véritable utilité à ces données. Considérons une couche de gel déposée sur une paroi verticale comme la succession de couches élémentaires n'influant les unes sur les autres que par le propre poids qu'elles exercent (voir figure 4.6). Bien entendu, on imaginera cette couche comme étant de surface

« infinie » pour éviter les effets de bord ; on suppose de plus qu'il y a une parfaite adhérence entre le gel et son substrat.

La contrainte $\tau(z)$ exercée à la hauteur z d'une couche de gel d'épaisseur h et d'aire de contact A peut s'écrire :

$$\tau(z) = \frac{\overbrace{A(h-z)\rho}^{\text{masse de gel}}\, g}{A} = \rho g(h-z) \tag{4.1}$$

avec g l'accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$) et ρ la masse volumique du gel ($kg.m^{-3}$).

Localement on a donc :

$$\tau(0) = \tau_{max} = \rho g h \tag{4.2}$$

et

$$\tau(h) = \tau_{min} = 0 \tag{4.3}$$

Un gel présentant une contrainte seuil τ_y (et se comportant comme dans le modèle d'Hershel-Bulkley mentionné à l'équation 2.4) ne s'écoulera que si :

$$\tau(z) > \tau_y \rightarrow \rho g(h-z) > \tau_y \leftrightarrow z < h - \frac{\tau_y}{\rho g} \tag{4.4}$$

Dans la suite on notera z_e l'épaisseur à partir de laquelle le gel ne s'écoule plus, soit :

$$z_e = h - \frac{\tau_y}{\rho g} \tag{4.5}$$

Enfin, posé autrement, pour que le gel « tienne » en paroi il faut que :

$$\tau_{max} < \tau_y \text{ soit } \boxed{h_{max} = \frac{\tau_y}{\rho g}} \tag{4.6}$$

où h_{max} est l'épaisseur maximale de gel que l'on peut déposer sans qu'il ne coule.

Cependant, le modèle d'Hershel-Bulkley ($\tau = \tau_y + K\dot{\gamma}^n$ de l'équation 2.4) nous donne aussi une autre information : comment le gel s'écoule lorsque la contrainte seuil est dépassée. On a donc :

$$2.4 + 4.1 \rightarrow \tau(z) = \tau_y + K\dot{\gamma}^n = \rho g(h-z) \leftrightarrow \dot{\gamma}(z) = \left[\frac{\rho g(h-z) - \tau_y}{K}\right]^{1/n} \tag{4.7}$$

$$\dot{\gamma}(0) = \dot{\gamma}_{max} = \boxed{\left[\frac{\rho g h - \tau_y}{K}\right]^{1/n}} \tag{4.8}$$

Or, on a ici $\dot{\gamma} = {}^{\partial v}/_{\partial z}$ d'où, dans notre cas, $dv = \dot{\gamma} dz$ (v, vitesse d'une

tranche de gel). On écrira donc :

$$\begin{aligned} v(z) &= \int_0^z \dot{\gamma}\,\mathrm{d}z \\ &= \frac{n(\rho g(z-h)+\tau_y)\left(\frac{\rho g(h-z)-\tau_y}{K}\right)^{1/n} - n(\tau_y-\rho gh)\left(\frac{\rho gh-\tau_y}{K}\right)^{1/n}}{\rho g(n+1)} \\ &= \frac{n(\rho g(z-h)+\tau_y)\dot{\gamma}(z) - n(\tau_y-\rho gh)\dot{\gamma}(0)}{\rho g(n+1)} \\ &= \boxed{\frac{(\rho g(z-h)+\tau_y)\dot{\gamma}(z) + (\rho gh-\tau_y)\dot{\gamma}(0)}{\rho g}\frac{n}{n+1} = v(z)} \end{aligned} \tag{4.9}$$

Ainsi, la vitesse de coulure s'exprime :

$$v_{max} = v(h - \frac{\tau_y}{\rho g}) = \boxed{\frac{(\rho gh-\tau_y)}{\rho g}\frac{n}{n+1}\dot{\gamma}_{max}} \tag{4.10}$$

Appliquons ce raisonnement à un gel réel (alumine 14% wt. + NaOH 1M) qu'on aurait déposé (pulvérisation ou pinceau) en couche de 1 cm (par exemple) ; dans ce cas on a :

$$\left.\begin{array}{rcl} \tau_y &=& 26,6 \text{ Pa} \\ K &=& 25,6 \text{ Pa.s} \\ n &=& 0,2525 \\ \rho &=& 1150 \text{ kg.m}^{-3} \\ h &=& 1 \text{ cm} \\ g &=& 9,81 \text{ m.s}^{-2} \end{array}\right\} \quad \begin{array}{rcl} h_{max} &=& 2,36 \text{ mm} \\ \dot{\gamma}_{max} &=& 123 \text{ s}^{-1} \\ v_{max} &=& 19 \text{ cm.s}^{-1} \end{array}$$

La formulation laissera donc sur la surface, d'après cette prévision, une couche de 2 mm de gel environ. Dans le cas où la vitesse de coulure est très faible, la composition considérée pourrait tout de même être mise en œuvre si on prend en compte des phénomènes de séchage suffisants pour « figer » le gel. Des validations *in situ* devront être effectuées afin de vérifier qu'aucun effet imprévu ne vienne modifier les épaisseurs calculées de cette façon.

Dans la suite, sera décrit comment l'ajout de certains adjuvants permet l'amélioration du procédé « gels aspirables ».

4.2 [Article soumis] How do superabsorbent polymers enhance the efficiency of decontamination gels?

Cet article, en cours de soumission, décrit comment l'ajout d'un « superabsorbant » à une formulation de gel classique permet d'en améliorer l'efficacité. En effet, afin de réduire le temps de séchage de certaines formulations (pour des problématiques d'électro-décontamination utilisant les gels comme matériaux de contact aux électrodes employées à cet effet), ce genre d'additifs fut employé (Norsocryl® de marque Arkema *à l'origine) sans en imaginer les conséquences sur les autres propriétés utiles dans le procédé. Ce sont les mécanismes supplémentaires que l'usage d'un tel adjuvant produit qui seront décrits dans la suite.*

4.2.1 Abstract

Physical gels have been studied as an advantageous alternative to traditional decontamination techniques, which most often rely on the use of surfactant solutions. Such physical gels consist in colloidal particles suspended in a decontaminating solution. They can be sprayed over the surfaces to be treated, where they dry and form solid disposable residues. In order to improve their efficiency, the formulation of gels containing superabsorbents (like sodium polyacrylate) has recently been suggested. But the mechanism accounting for the observed efficiency increase has not yet been investigated. Actually, such additives have a great swelling potential in aqueous medium and the amount of adsorbed water depends on the presence of salts in the medium. We anticipated that specific ion effects on the swelling behavior of superabsorbing polymers were the driving force of efficiency enhancement and confirmed that assumption by means of rheology and in situ tests.

4.2.2 Introduction

[. . .] Some additives have been recently introduced in order to change the existing properties of the gels or to develop new process variations. Among them, it has recently been suggested that the use of superabsorbent polymers (SAP – *e.g.* sodium polyacrylates) enhanced the decontamination efficiency, especially on partly porous supports like concrete (Cuer et Faure 2012). The origin of this effect, however, remained unclear and it is the goal of this contribution to shed some light on the chemical effects accounting for these observations.

[. . .] Les conditions expérimentales sont ici globalement identiques à celles mentionnées précédemment (matériaux et conditions de mesure).

4.2.3 Description of the materials

As we will discuss in this study about mineral gels in with SAP is added, here are some details about the compounds we will use. SAP are widely employed in industry for their capability to absorb large amounts of liquid (Aliouche et al. 2001, Chatzopoulos et al. 2000). Most of them are based on polyacrylate polymers (polyacrylic acid – sodium polyacrylate) even though xanthan-PVA (Polyvinyl Alcohol) and other formulations can be found (Alupei et al. 2002, Yoshimura et al. 2005). In the case of sodium polyacrylate ([-CH_2-CH-(COONa)-]n) or "PAANa", it is known that the polymers chains are coiled in the dry state. When exposed to moisture, the solubilization of Na^+ ions increases the repulsion between the negatively charged carboxyls. As the polymer is weakly cross-linked, osmotic pressure enables water to further enter the polymeric network until a gel-like material

is formed (Hu et al. 2004). This is evidence in figure 4.7, showing our own images obtained on an environmental scanning electron microscope (ESEM). The figure shows the different volumes of a gel at 50 and 95% of relative humidity. Yellow arrows highlight the dimensional changes.

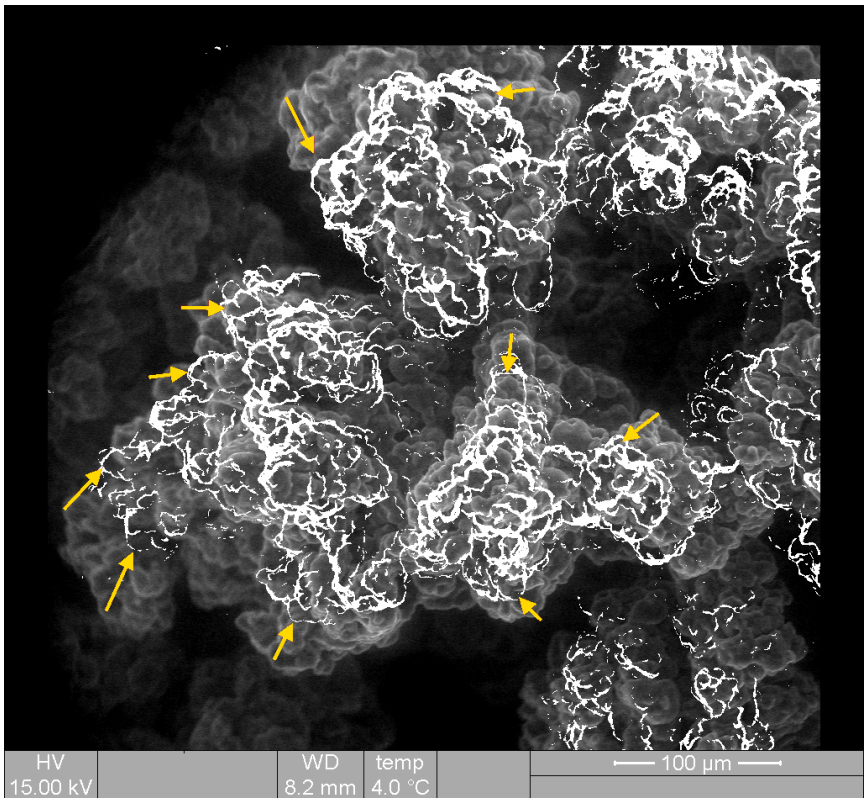


Figure 4.7 – *ESEM images of PAANa beads; HR=95% (background image) and 50% (bright shape).*

It has, however, been observed that the presence of salts in the aqueous media strongly impacted the degree of expansion of the polymers. As we work on cement (or also metallic) substrates, a certain amount of dissolved ions may enter in contact with PAANa; it is them compulsory to take account for the effects potentially observed. This unswelling phenomenon has been investigated in various studies, either considering "isolated" chains whose hydrodynamic radii change (Huber 1993, Schweins et Huber 2001, Schweins et al. 2003) or the whole structured gel (Sohn et Kim 2003, Liu et Guo 2001). In such systems, the swelling equilibration is given as a combination of elastic behavior, chains / solvent mixing behavior and an osmotic effect due to the presence of counterions in solution. Some studies insisted that the main parameters controlling the swelling of the gel were osmotic pressure and the mixing contribution (Horkay et al. 2000, Yin et al. 2008) for monovalent or divalent cations (Horkay et al. 2000). Molecular dynamic simulations specify this last outcome (Molnar et Rieger 2005). Solutions pH values play a part in the swelling behav-

ior: a reversible contraction is observed between pH 3-13 with an optimal value at pH 6 where the beads volume changes the most. Below pH 3 the process is irreversible as protons replace the gel's sodium (Elyashevich et al. 2009). Finally, polyacrylate isolated chains can also be adsorbed on particles surfaces in mineral slurries, modifying their overall viscosity (Labanda et Llorens 2004; 2005, Deng et al. 2010).

[...] Effect of salts on the mineral structures has also been studied in the literature (Salis et al. 2010, Colic et al. 1997, Das et al. 2010, Parsons et al. 2010); to put it simple, interparticles forces are modified with ion content leading to the formation of solid-like structures (high ionic content) or suspensions (low ionic content). We studied the effects of such ions on our alumina-only gels; however, the results will not be presented in detail here and we will focus on the impact of various salts, possibly found in concrete, over PAANa particles.

4.2.4 Experimental

The rheological data were obtained with a RFS-II rheometer (*Rheometrics Scientific*) equipped with a vane-like geometry (prevents gel drying effects). All the experiments were made at ω = 1 rad.s^{-1} and at a temperature of 25°C. PAANa samples (Aquakeep 10SH-NF) were pleasantly given to us by Sumitomo Seika Europe. Water used for preparations is purified by a Milli-Q system (Millipore Co. – measured resistivity above 18,2 MΩ.cm). Alumina slurries were prepared using Aeroxyde® Alu C samples from *Evonik Industries*. Powders were mixed with ionic aqueous solutions using a mechanical stirrer.

4.2.5 Concrete salts effects on PAANa gels

PAANa beads

In order to quantify the impact of various salts on our PAANa, a fixed amount (110g) of superabsorbent saturated with water was placed on a filter. We waited until the water excess flows away. In order to ensure that we obtained a fully swelled material, a known volume of water was repeatedly added at the top of the filter until the amount of liquid flowing through the filter was equivalent to the added volume of water. The volume of absorbed water was estimated to 600 mL ± 15 ml per gram of dry polymer. For each ion pair we wanted to test, a very limited volume of the corresponding salt solution (0,5 mL – 0,1 M) was poured onto the filter and slightly mixed with the 110 g of polymer. The salt addition resulted, in every case, in the release of a measurable volume of water (up to 26 ml ± 1 mL in the case of sodium iodide). Figure 4.8 displays the obtained volumes for the tested ion pairs. As it can be observed, the amount of liquid released heavily depends on the nature of the added ion. In the case of monovalent ions, we observe that, when sodium is the cation, the volume of liquid released followed the order of halides (F < Cl < I) whereas the order of cations when chlorine is the anion (Li < Na < K < Cs) seems to be in contradiction with a simple reasoning based on ions

activities. However, errors bars calculated on experiments repeatability doesn't show a behavior as important as it is on anions. Moreover, we analyzed the ionic contents of released solutions by ICP-AES for LiCl, NaCl, KCl and by ionic chromatography for CsCl. In each case, we find an equivalent quantity of sodium released corresponding exactly to the amount of Li, Na, K, Cs we mixed with PAANa. This can be explained by ions exchanges between the sodium originally present in our polymer and introduced ions. It also leads us to think that ion activity differences shouldn't play an important part in the deswelling effect as most of the dissolved ions are, in this case, sodium ions. In the case of divalent ions, it is believed that coordination chemistry tends to reinforce the deswelling effect (Horkay et al. 2000). This is confirmed by our observations: $CaCl_2$ has a lower activity than, for example, NaCl, but the amount of released liquid in sensibly higher (25 ml to compare with 22 ml). It is also important to note that the impact of bases is much lower than the impact of "inert" salts. This is exemplified by the fact that in the presence of NaOH about 60% less liquid is released, as compared to NaCl. A similar trend is observed for $Ca(OH)_2$, even though the results are difficult to compare due to the very low solubility of calcium hydroxide. At this stage, we assumed that the superabosorbent polymers present in the basic gel have swelled to a given degree even though the aqueous medium is relatively concentrated (considering that NaOH is not strongly affecting the water up-take of PAANa). We measured that PAANa polymer beads can absorb up to 60 mL of NaOH (1M) solution per gram. Once the gel is in contact with concrete, salts of the concrete are diffusing to the gel and the polymers release part of their water which impacts the rheology of our material and its efficiency. A first indication to support this hypothesis is the fact that when finely grinded concrete is added to saturated polymer (0,2 g cement / 200 g PAANa) 140 ml of solution are desorbed.

Alumina + PAANa gels on concrete

Having evidenced that the interaction of salts with the swelled polymer particles resulted in a measurable release of solution, we now wanted to investigate macroscopically how these phenomena impacted the behavior of a "real" gel, Alumina + PAANa, on a concrete surface (CEM I cement in our case). We, thus, aimed at evaluating how the presence of PAANa impacted on the wetting of such a surface. For doing so we measured the diameter of the wet circle formed around a spot in contact with a decontamination gel. A circular template (30 mm diameter, 5 mm height) was filled with gels featuring various PAANa concentrations. In order to facilitate the measurements, the gels were formulated using a phenol red solution (5% wt.) instead of water, resulting in a pink coloration. The contact between our gels and the solid surface resulted in the formation of a wet stain. After a few minutes of contact time, the gels were removed and the diameter of

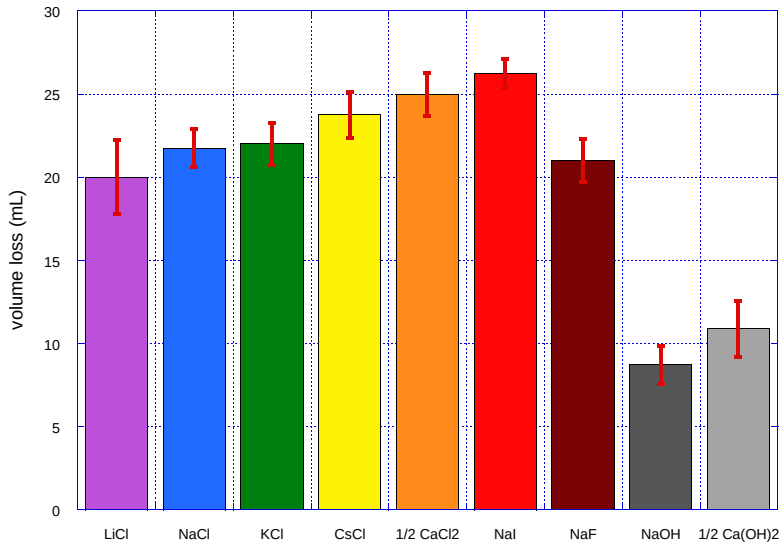


Figure 4.8 – *Released volume of liquid for 110 g PAANa after the addition 0,5 mL of a 0,1 mol.L^{-1} salt solution.*

the stain measured. The experimental procedure is further exemplified in figure 4.9, while figure 4.10 displays the relative evolution of the diameters with increasing polymer contents compared to a polymer free formulation (capillary effects should be the same in both cases, thus they are neglected in the relative stain growth measurement). It is very striking to see that the addition of even very small amounts of polymer resulted in a dramatic increase in the size of the stains (up to 10% at 0,02 mass % of polymer). At higher polymer concentrations, a further, minor, increase of the stains sizes is observed. This way, we proved that a release of a small amount of solution occurs with PAANa gels on "real" concrete surfaces; hence better decontamination efficiency is expected compared to "traditional" gels. However, this effect should be taken into account during the formulation (*e.g.* rheological effects).

4.2.6 Salt effects on the rheological properties of PAANa gels

Understanding the impact of salts on the rheology of our PAANa formulated gels is compulsory here. Indeed, as previously mentioned, the gels are sprayed over the surfaces to be treated and must "stay" in place and dry sufficiently slowly to decontaminate the substrate. Thus, rheological data such as viscosity, yield stress or storage and loss moduli are relevant. In the following, we will focus on two main chemicals, NaCl and NaOH (they are common and have no particular unexpected chemical behavior with the other components) and we will consider these last two moduli; globally, they describe the elastic and flowing behaviors of a material.



Figure 4.9 – *Impregnation test. A: deposit of the gel. B: removal after a fixed impregnation time. C: stain size measurement. A comparison with the stain size obtained for a gel without PAANa is then made.*

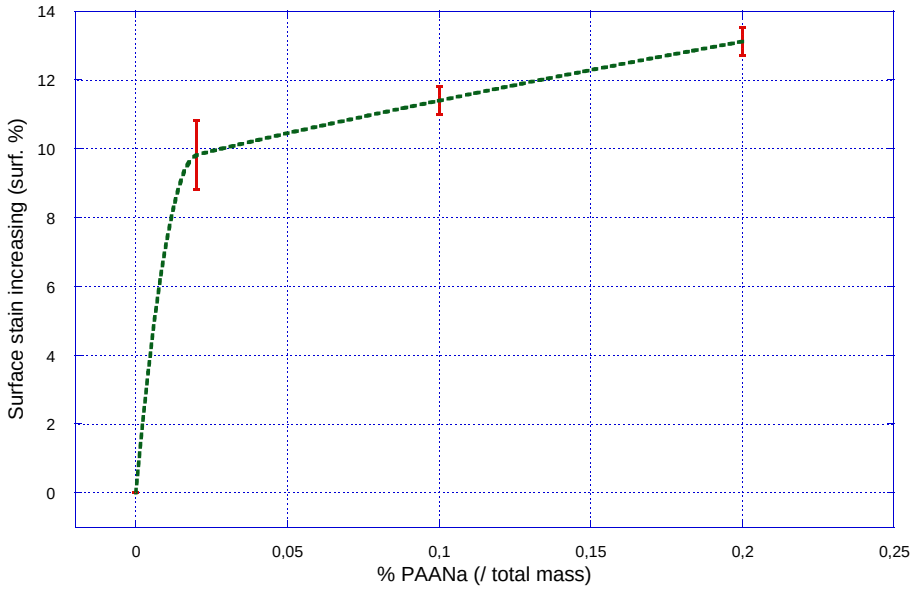


Figure 4.10 – *Surface stain increasing versus PAANa mass % variation.*

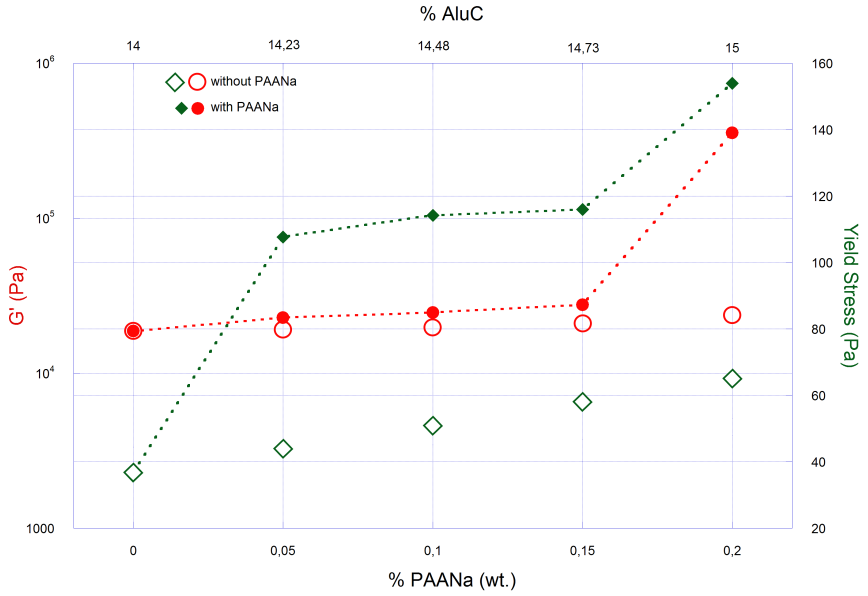


Figure 4.11 – *G' and yield stress versus superabsorbent concentrations for (dotted line) a 14% alumina + NaOH 1M + PAANa gel, (empty symbols) alumina + NaOH 1M gel. On a vertical line, we suppose the two gels have the same available liquid content.*

[...] On figure 4.11, we plotted the moduli of linear domains versus the concentration of PAANa in order to quantify how its adding influence gel structures (plain symbols). We also plotted the yield stress, chosen as the stress for which the gel network breaks (*i.e.* G" exceeds G'). As we can observe, the addition of the superabsorbent greatly affects yield stress values (from 40 to 100 Pa with 0,05% PAANa). The higher the value is, the better a gel layer will stay on a vertical surface without flooding. However, we observe great changes in moduli values for a PAANa concentration of 0,2%. This may negatively affect the processability of the gels. Indeed, if higher stress is required to make it flow, stronger spraying devices will have to be employed. A 0,15 mass % concentration of superabsorbent may thus be a good compromise between efficiency and rheology. We also plotted the moduli and the yield stress for an alumina / NaOH (1M) gel in which we slightly changed the alumina content. As the commercial polyacrylate we use is not pre-dissolved in water, we suppose that polymer "balls" are inserted in the colloidal structure and form a two phases material (mineral particles / organic kernels). The water "immobilized" is no more available for the alumina network and, if we calculate the new water/solid particles ratios, we obtain the more concentrated formulations illustrated on figure 4.11 (empty symbols). As we can see, moduli are quite the same between the gels with or without PAANa, provided that they have the same "available" water content. However, we did not observe the same yield stress increase or the G' rise when the polymer amount reaches 0,2%. The yield stress variation observed when the smallest amount of PAANa is introduced can be explained by an increase of the critical deformation for which the gelled network breaks. Figure 4.12 shows that phenomenon. Even if G' does

not significantly change, PAANa beads seem to interact farther than alumina particles hence increase the stress for which the gel starts to flow. All these observations tend to validate our assumption that two distinct networks are found: until a certain volume fraction of PAANa beads is obtained, the suspending gel tends to behave freely. Then, the beads start to overlap each other, increasing the elastic behavior of the gel in the linear domain. Such a behavior has also been observed in carbopol gels, where the swollen carbopol "sponges" start to occupy an important volume (Piau 2007). Figure 4.13 summarize this assumption.

On notera que la déformation critique au-delà de laquelle le gel s'écoule est choisie ici comme étant γ_{c2} (voir définition en paragraphe 2.4.1).

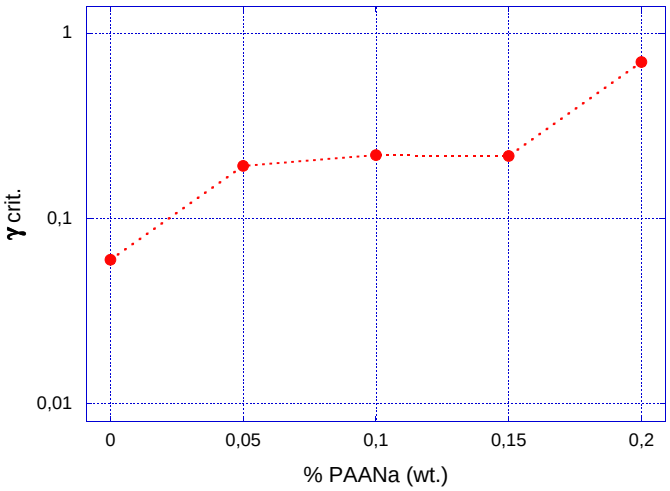


Figure 4.12 – *Critical strain* (i.e. *where G" exceeds G' and the network break) versus superabsorbent concentrations for a 14% alumina + NaOH 1M + PAANa gel.*

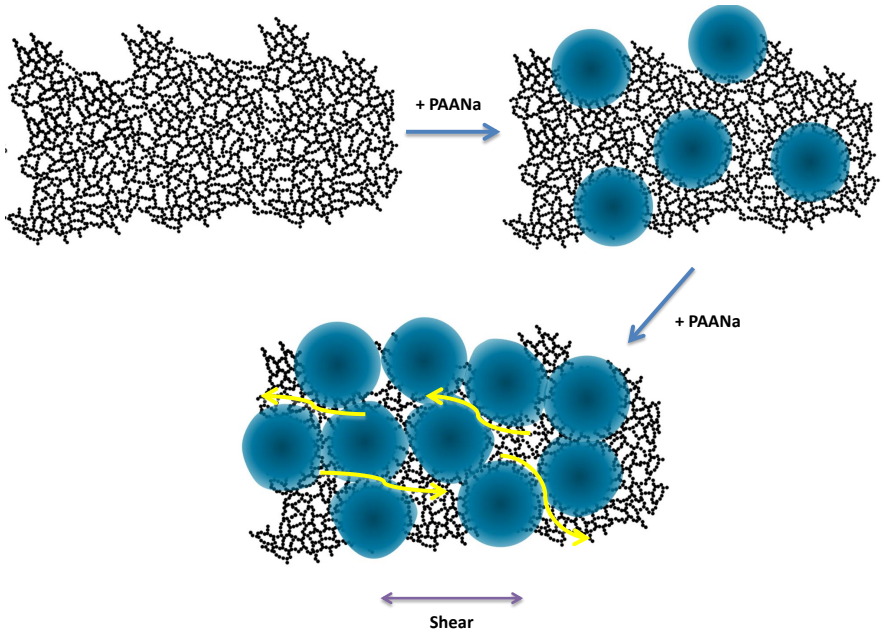


Figure 4.13 – *PAANa addition to an alumina gel.*

In a second step, we selected the gel with 0,20 mass % of PAANa and investigated how the addition of salts (NaCl) impacted its rheological behavior. The obtained results are displayed on figure 4.14. As can be seen, rheological parameters drop down as soon as low quantities of salts are added (0,01 M). Further concentrations do not seem to affect the properties. It is important to notice that higher amounts of salts should in our case increase the alumina network toughness. However, the addition of NaCl seems to highlight here the effects of the deswelling of PAANa induced by the addition of cations. Consequently, it is compulsory to take account for this effect in the process, especially considering that the salt concentrations should be locally higher. The measures we obtained here could constitute a good tool for processability control and possibility for the gels to "do the work" when sprayed over surfaces (potential local flow near the surface).

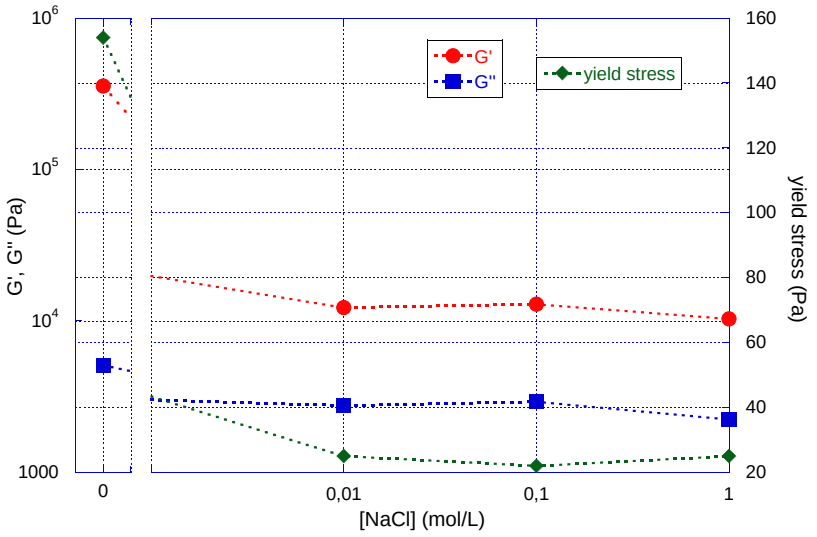


Figure 4.14 – *NaCl addition to a 14% alumina gel + 0,2% PAANa.*

As a confirmation to our assumptions, we wanted to observe "with our own eyes" the alumina + PAANa gels. Optical microscope views have been made on different gels as it is shown on figure 4.15. Images were pretty tricky to obtain but we can qualitatively observe the influence of the different formulations on PAANa in the gelled matrix. Supposed PAANa particles are losing volume as NaOH is introduced (parts A and B). Then, when we add small concentrations or ions (NaCl on part C and D), the beads continue to un-swell. These observations seem to confirm the fact that PAANa only acts as a "filler" in decontaminating gels by the jamming it produces.

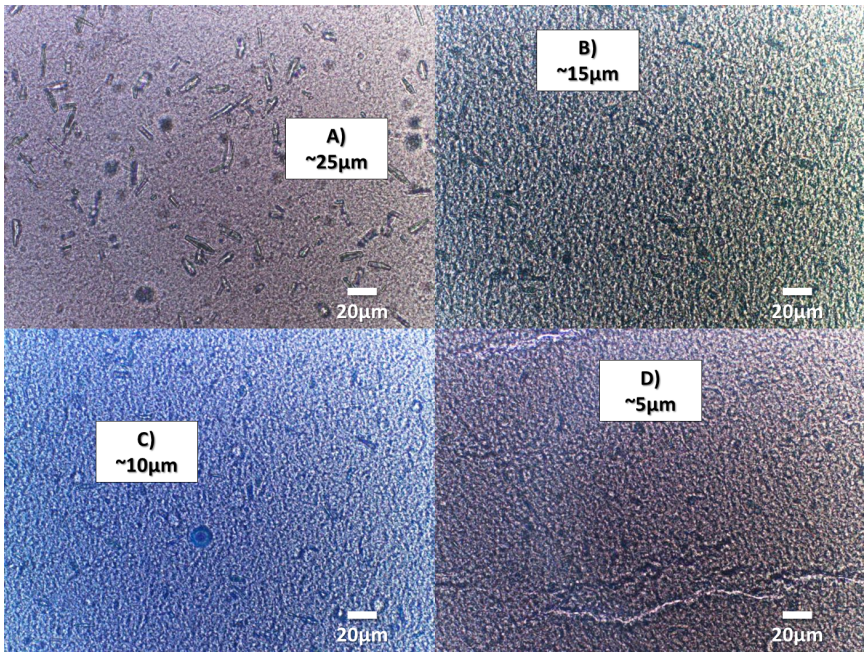


Figure 4.15 – *Microscopic images of alumina + PAANa gels. A) Alumina 14% + PAANa 0,2%. B) Alumina 14% + PAANa 0,2% + NaOH 1M. C) Alumina 14% + PAANa 0,2% + NaOH 1M + NaCl 0,1M. D) Alumina 14% + PAANa 0,2% + NaOH 1M + NaCl 1M.*

4.2.7 Mechanism proposal and conclusions

Based on all the observations discussed there before, we suggest the following mechanism for the superabsorbent polymer based enhancement of decontamination gels:

1. *Formulation*: When added to decontamination gels, superabsorbent polymers swell and thus reduce the amount of water available in the structure of the gels. This results in a stiffening of the gels.
2. *Ion diffusion*: When the gels are sprayed on a surface, the ions present on the surface (regardless whether they originated from the contamination to be treated or form the substrate itself, like residual salt from evaporated pore water of concrete), diffuse within the gels.
3. *Solution release*: As shown previously, the presence of salts result in the release of a part of the absorbed water. This release, at least locally, changes the properties of the gel, which becomes more fluid (a local gel to sol transition cannot be excluded).
4. *Wetting*: The increased fluidity of the gel enables a better wetting of the surfaces to be treated and thus enhances the efficiency of the decontamination process.

Figure 4.16 presents a schematic view of the process.

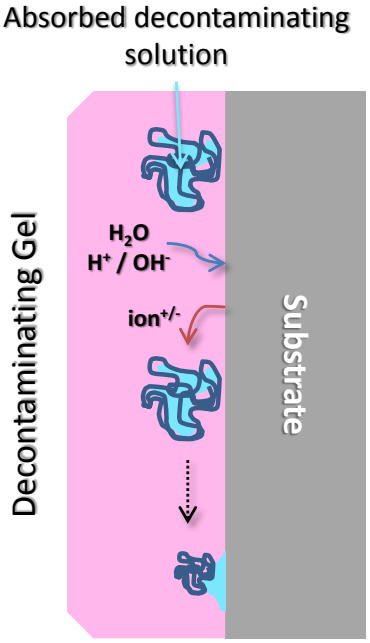


Figure 4.16 – *Suggested effect of PAANa in a decontaminating gel.*

In conclusion, this study shows how a very academic approach to sol-gel science (basing on solution chemistry and rheology) enables to understand how a technological process works and can, possibly, be improved. In this very example, we did not only understand the action of superabsorbent polymers within decontamination gels, we were also able to propose an approach to optimize contents of polymer and a selection of substrates on which they may have an enhancing effects (*i.e.* porous surfaces with high leachable ions concentrations).

Pour résumer cet article, l'ajout de PAANa aux gels d'alumine classiques permet une amélioration de la décontamination par le biais d'effets osmotiques qui entraînent le relargage de solution à proximité du substrat à décontaminer. Ces effets viennent probablement de la dissolution d'une fine couche de ce substrat et de la diffusion de ses constituants au sein du gel. Les conséquences de l'absorption de solution décontaminante ou de sa libération par les billes polymères sont importantes vis-à-vis de la rhéologie. On assiste en effet à une montée significative des modules viscoélastiques quand le système se « bloque » à cause de l'encombrement. Inversement, la présence de sels fait baisser ces modules par la réduction de taille des billes.

Cette application est un exemple de ce qui peut se faire en introduisant des adjuvants organiques dans les matrices gel. L'exemple suivant concerne une application particulière permettant la décontamination de petites pièces.

4.3 Gels de nappage

L'inconvénient majeur dans l'utilisation de gels de décontamination, telle que décrite précédemment dans ce mémoire, est la nécessité d'avoir à traiter des surfaces planes et à peu près régulières. Bien que des systèmes

aient été développés pour adapter notamment le procédé à des géométries particulières (Lallot 2004, Bousquet 2007), leurs caractères rhéologiques ne permettent pas leur utilisation sur, par exemple, de petites pièces. C'est dans cette optique qu'a été développé le procédé « gels de nappage ».

4.3.1 Principe recherché

Le procédé « gels de nappage »[3] consiste à enduire une pièce à décontaminer dans un bain de gel liquide, à l'en sortir pour ensuite, après action décontaminante, laisser sécher le tout et récupérer, comme précédemment, des paillettes solides dans lesquelles est piégée la contamination. Un schéma de ce procédé est décrit en figure 4.17.

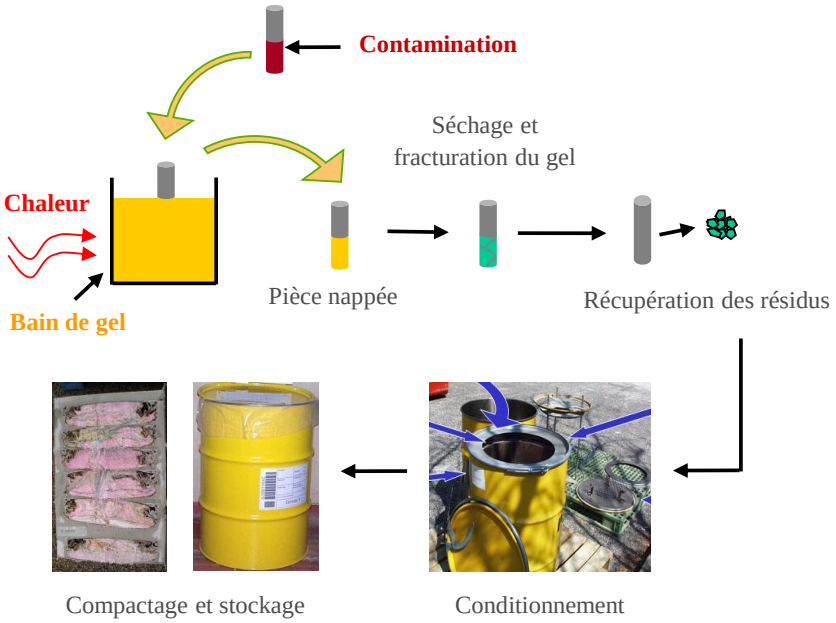


FIGURE 4.17 – *Procédé « gels de nappage ».*

Afin d'arriver à napper une pièce, le gel formulé devra posséder des caractéristiques rhéologiques particulières. Idéalement, l'ajout d'un additif sensible à un paramètre extérieur comme la température pourrait faire l'affaire ; un simple gradient de ce même paramètre entre le bain et son environnement modifierait les caractéristiques rhéologiques du gel et permettraient à la fois un nappage homogène et une tenue du gel une fois la pièce sortie du bain. Ainsi le choix a été fait de partir d'une formulation simple à base de silice et d'y ajouter un additif présentant cette propriété. Il s'agira dans la suite de carraghénane, un polysaccharide sensible à la température, et de Poly(N-isopropylacrylamide), abrégé en PNIPAAm, un polymère possédant des propriétés similaires.

D'autres paramètres sont également à prendre en compte :

– le temps de séjour de la pièce dans le bain doit être le plus court possible afin d'éviter de le contaminer (dans le cas contraire, une

3. Breveté au cours de cette thèse : Cuer et Castellani (2011).

simple solution décontaminante traitée *a posteriori* serait tout aussi –sinon plus– efficace pour le but recherché).
- l'ajout de produits organiques au sein d'une formulation de gel de décontamination nucléaire est généralement prohibée. En effet, en se dégradant par radiolyse, ces additifs pourraient potentiellement libérer des produits gazeux (H_2, CH_4...), entraînant potentiellement un risque pour le stockage des fûts de déchets si présents en trop grande quantité. De plus, la présence de soufre dans les chaînes polysaccharide pourrait être gênante pour le matériau d'immobilisation en cas de formation de composés soufrés. Des études plus poussées de l'effet des radiations sur nos adjuvants organiques (y compris sur le PAANa et d'éventuels tensioactifs ajoutés) devront donc être menées afin, d'une part, de s'assurer du maintien de leurs propriétés au cours du temps d'application, et d'autre part, de quantifier ce dégagement gazeux.
- bien entendu, les températures mises en jeu (ou tout autre paramètre pour un gel répondant à un stimulus différent) doivent rester compatibles avec leur mise en œuvre dans un tel procédé.
- enfin, le gel doit évidemment attaquer la pièce.

4.3.2 Cas du carraghénane

Protocoles utilisés et matériaux

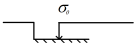
Une manière très phénoménologique de caractériser rhéologiquement un matériau consiste à utiliser des éléments unitaires au comportement bien défini comme par exemple :
- un élément élastique (« ressort ») de raideur G (Pa) telle que, sur le matériau, $\sigma = G \cdot \gamma$.



- un élément visqueux (« piston ») qui correspond au comportement d'un fluide newtonien de viscosité η telle que $\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$.



- éventuellement un seuil (« patin ») qui n'autorise une déformation non nulle que lorsque la contrainte aux bornes du matériau dépasse une valeur (σ_0).



L'association de ces éléments permet de construire facilement des modèles rhéologiques pour décrire au mieux le comportement de matériaux « réels ». Ils peuvent être combinés :
- en série ; dans ce cas les contraintes aux bornes de chacun sont les mêmes et les déformations s'ajoutent,
- en parallèle ; les déformations aux bornes de chacun sont identiques et les contraintes s'ajoutent.

Afin de caractériser simplement les gels formulés, un modèle de Maxwell, tel que décrit en figure 4.18, a été choisi.

On note σ la contrainte aux bornes du système, σ_r et σ_p respectivement les contraintes aux bornes du « ressort » et du « piston », γ la déformation

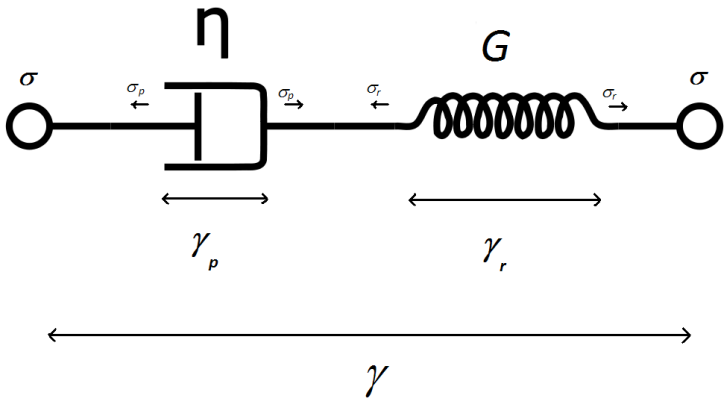


FIGURE 4.18 – *Modèle de Maxwell.*

totale, γ_p et γ_r respectivement les déformations aux bornes du « piston » et du « ressort », η la viscosité du « piston » et enfin G la constante d'élasticité du « ressort ».

On a alors :

$$\sigma = \sigma_p = \sigma_r \tag{4.11}$$

$$\sigma = \dot{\gamma}_p \eta = G\gamma_r \tag{4.12}$$

ou :

$$\gamma = \gamma_p + \gamma_r \tag{4.13}$$

En intégrant $\dot{\gamma}_p$ il reste :

$$\boxed{\gamma = \frac{\sigma}{\eta} t + \frac{\sigma}{G}} \tag{4.14}$$

avec t le temps d'une expérience (s). Un simple essai de fluage (avec σ choisi à une valeur σ_0) permet ainsi de récupérer deux paramètres rhéologiques ; nous nous intéresserons dans la suite particulièrement à la viscosité ainsi déterminée, choisie car traduisant bien les aspects nécessaires au procédé (bain liquide, gels visqueux sur la pièce à napper). La figure 4.19 présente les données obtenues sur un des gels étudiés ; on observe une bonne adéquation en régime permanent entre les points obtenus et le modèle choisi. Bien entendu, ce type de démarche peut vite tourner en rond ; en ajoutant d'autres éléments unitaires (dans le modèles de Berger par exemple, Tadros 2011) on obtient une meilleure adéquation avec la partie transitoire. Les coefficients d'ajustement supplémentaire introduits n'auraient cependant pas forcément de signification physique et n'apportent que peu de supplément d'informations par rapport à ce qui sera étudié dans la suite. Le modèle de Maxwell est *a priori* un bon compromis entre un simple essai en écoulement et l'utilisation d'outils plus complexes mais pas nécessairement plus utiles pour détailler le comportement du carraghénane ; de plus, il apparaît régulièrement dans la littérature pour ce genre de produits, ce qui sera utile pour valider les résultats obtenus ici.

Les essais de cette partie ont été effectués sur un rhéomètre AR-1000 de *TA Instruments*. Une géométrie plan-plan comportant une trappe à solvant (pour éviter l'évaporation) est utilisée (gap 1 mm). Un temps de repos est imposé avant chaque mesure pour éviter les gradients de température au

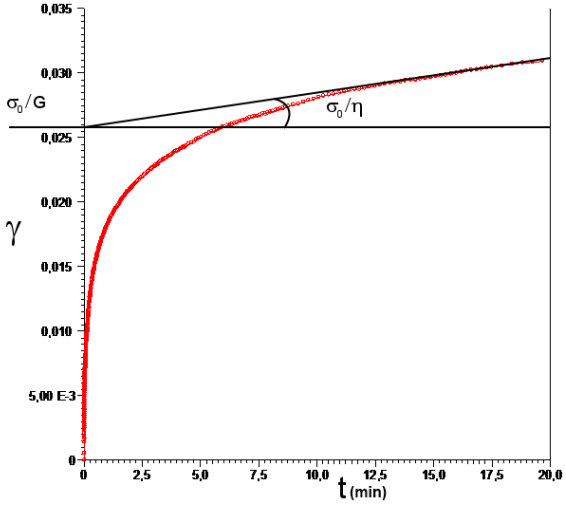


FIGURE 4.19 – *Courbe de fluage à 5 Pa d'un gel de nappage ι carraghénane.*

sein du matériau. Un plateau Peltier sert à la réguler. La durée limite d'un essai est fixée à 30 minutes pour éviter tout phénomène de séchage.

En ce qui concerne les formulations, deux types de carraghénane sont utilisés, tous deux présentant une transition sol-gel nette en fonction de la température (Shchipunov 2003) : ι et κ carraghénane. Leurs structures sont indiquées en figure 4.20.

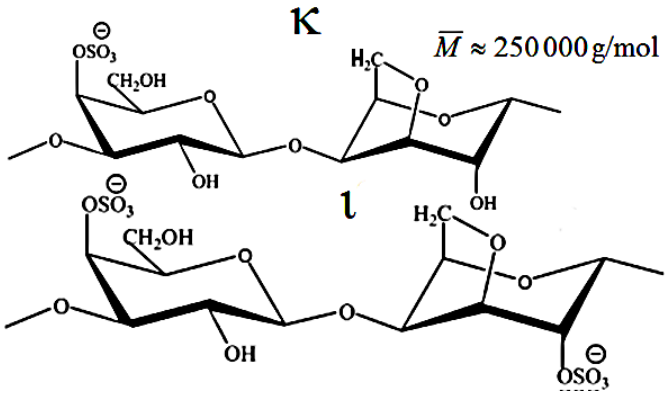


FIGURE 4.20 – *Structures du ι et κ carraghénane.*

Lorsque la température diminue, les chaînes de polysaccharide en solution dans l'eau adoptent une structure hélicoïdale et forment un réseau gel, renforçant le matériau (FAO 1990). On notera que la présence d'ions dans le milieu peut aussi modifier ce réseau et change la viscosité du gel en liant les chaînes entre elles (Funami et al. 2007, Kara et al. 2003). Ce réseau peut ainsi être renforcé ou affaibli en fonction de son environnement (Thrimawithana et al. 2010). D'autres polysaccharides présentent aussi un tel comportement mais ne seront pas considérés ici (Millan et al. 2002).

La préparation des gels se fait par dissolution du carraghénane (de marque *Sigma* ou *Fluka*) à 80°C. Est ensuite ajoutée une masse fixée de silice (Tixosil 331) et le tout est mélangé par un agitateur mécanique à chaud.

Influence de la formulation sur les caractéristiques rhéologiques

Bien que très utile et pratique pour la formulation, le modèle de Maxwell utilisé ici (et dans la littérature, voir Shchipunov 2003) peut être mis en doute. Il ne prend en effet pas en compte un seuil de contrainte dans une application où c'est la tenue du gel qui sera importante. Les formulations au carraghénane décrites ici ne se comportent cependant pas de la même manière que celles caractérisées dans d'autres parties de ce mémoire. En effet, la figure 4.21 montre qu'en dessous d'un certain taux de cisaillement, le matériau à 25°C s'écoule de façon newtonienne (avec une viscosité très élevée). Au-delà d'une certaine contrainte (plus de 100 Pa), le matériau se fracture de façon irréversible. En figure 4.22 est portée l'évolution des modules viscoélastiques d'un gel au carraghénane en fonction de la déformation. Ce graphique place la « contrainte seuil structurale » à un niveau bien supérieur que celui qui sera utilisé pour les essais de fluage qui vont suivre (5 Pa). Il s'agit donc davantage d'une contrainte de fracturation que d'un seuil d'écoulement véritable.

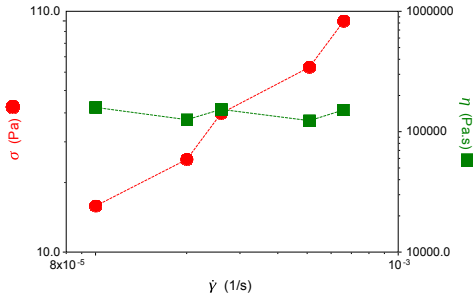


FIGURE 4.21 – *Contrainte et viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un gel ι carraghénane 2% wt. dans l'eau (créneaux de cisaillement et attente d'un équilibre en chaque point).*

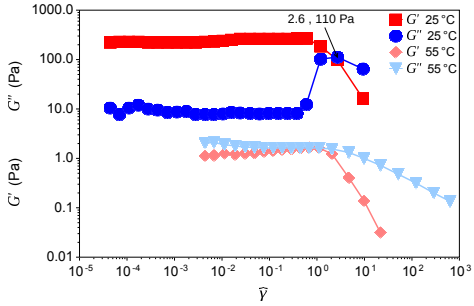


FIGURE 4.22 – *Évolution des modules viscoélastiques en fonction de la déformation ($\omega = 1$ rad.s^{-1}) pour un gel ι carraghénane 2% wt. dans l'eau, à deux températures.*

Une simple mesure de viscosité semble donc être définitivement une solution intéressante et suffisante pour la caractérisation de nos gels au carraghénane. En ce qui concerne les spectres mécaniques de ces matériaux, ils ne montrent, sur cette gamme de fréquences, pas de comportement particulier que ce soit pour un gel à l'eau ou dans lequel une certaine quantité de silice a été ajoutée. On s'attend bien évidemment à des variations de modules typiques des polymères enchevêtrés à plus basse fréquence (avec notamment un G" devenant prédominant).

Du point de vue procédé, et en utilisant donc le modèle de Maxwell, est étudiée uniquement dans un premier temps l'influence de la concentration en carraghénane (de type ι ici) dans l'eau. La figure 4.23 décrit l'évolution de la viscosité (définie précédemment) d'un gel 2% wt. de polysaccharide en fonction de la température. Chaque point provient d'un essai particulier.

La viscosité du système change d'environ 4 décades en à peine 5 degrés. Cet effet est d'autant plus spectaculaire avec du κ carraghénane ; cependant ce matériau a tendance à se fracturer pendant les essais (résultats non présentés ici). Sur la figure 4.24, le même type de courbe est tracé pour cette-fois différentes concentrations en polymère. Pour les hautes tempé-

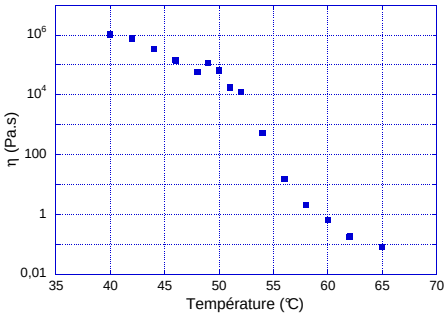


FIGURE 4.23 – *Viscosité en fonction de la température pour un gel ι carraghénane 2% dans l'eau.*

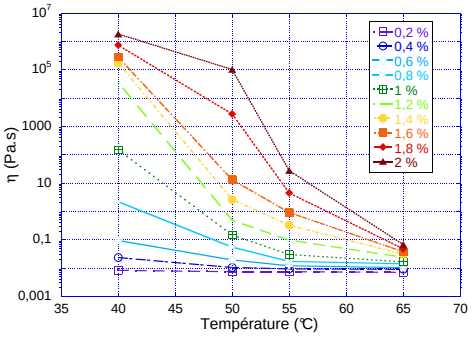


FIGURE 4.24 – *Viscosité en fonction de la température pour différents gels ι carraghénane dans l'eau.*

ratures, la viscosité reste globalement identique (< 0,1 Pa.s), à un ordre de grandeur près, et ce jusqu'à 2% wt. de polymère. Aux basses températures (donc pour l'état « hors du bain »), est fixée en première approche comme viscosité minimale acceptable une valeur de 100 Pa.s ; il s'agit d'une valeur déterminée empiriquement pour éviter que nos gels ne coulent après nappage. Dans ce cas, une concentration supérieure à 1,2% en carraghénane permet d'obtenir les propriétés voulues. On remarquera que la température de transition sol-gel semble légèrement augmenter conjointement à la concentration en polymère introduite.

En abaissant la quantité de polyssacharide, jusqu'à la limite de gélification déterminée précédemment (figure 4.24), on remarque parallèlement une diminution des modules viscoélastiques (voir figure 4.25). La structure semble plus « lâche » (déformations critiques).

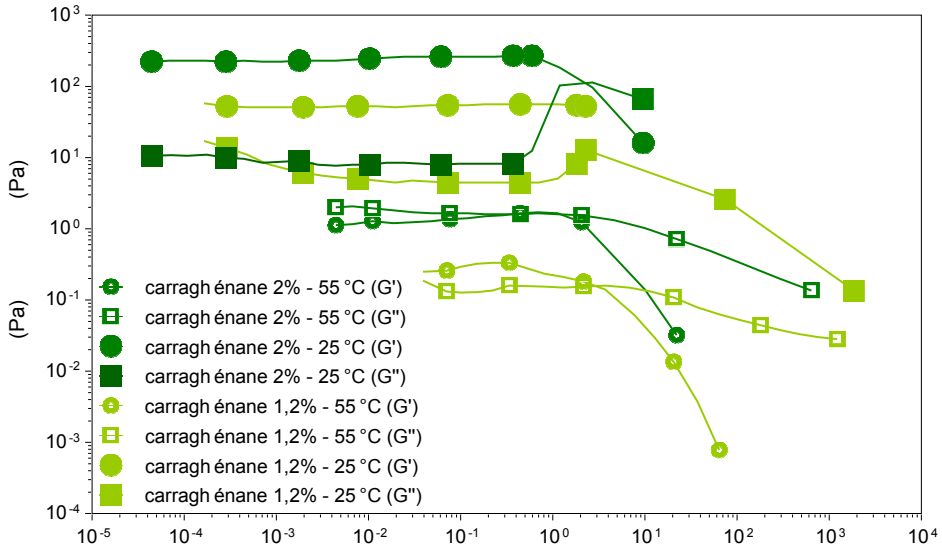


FIGURE 4.25 – *Évolution des modules viscoélastiques en fonction de la déformation (ω = 1 rad.s^{-1}) pour des gels ι carraghénane 2% wt. (vert sombre) et 1,2% wt. (vert clair) dans l'eau, à 25°C (symboles pleins) et 55°C (symboles creux).*

Les gels de décontamination « classiques » contiennent des particules de silice, indispensables pour un bon séchage des paillettes. Elles sont donc introduites en quantité variable à un mélange 2% carraghénane +

eau. L'ajout d'amas minéraux ne fait finalement qu'augmenter les modules viscoélastiques des différentes formulations, comme le souligne la figure 4.26. Lorsque la température est portée à 55°C, le gel a cependant tendance à sécher en quelques minutes sur la platine de mesure du rhéomètre malgré la trappe à solvant.

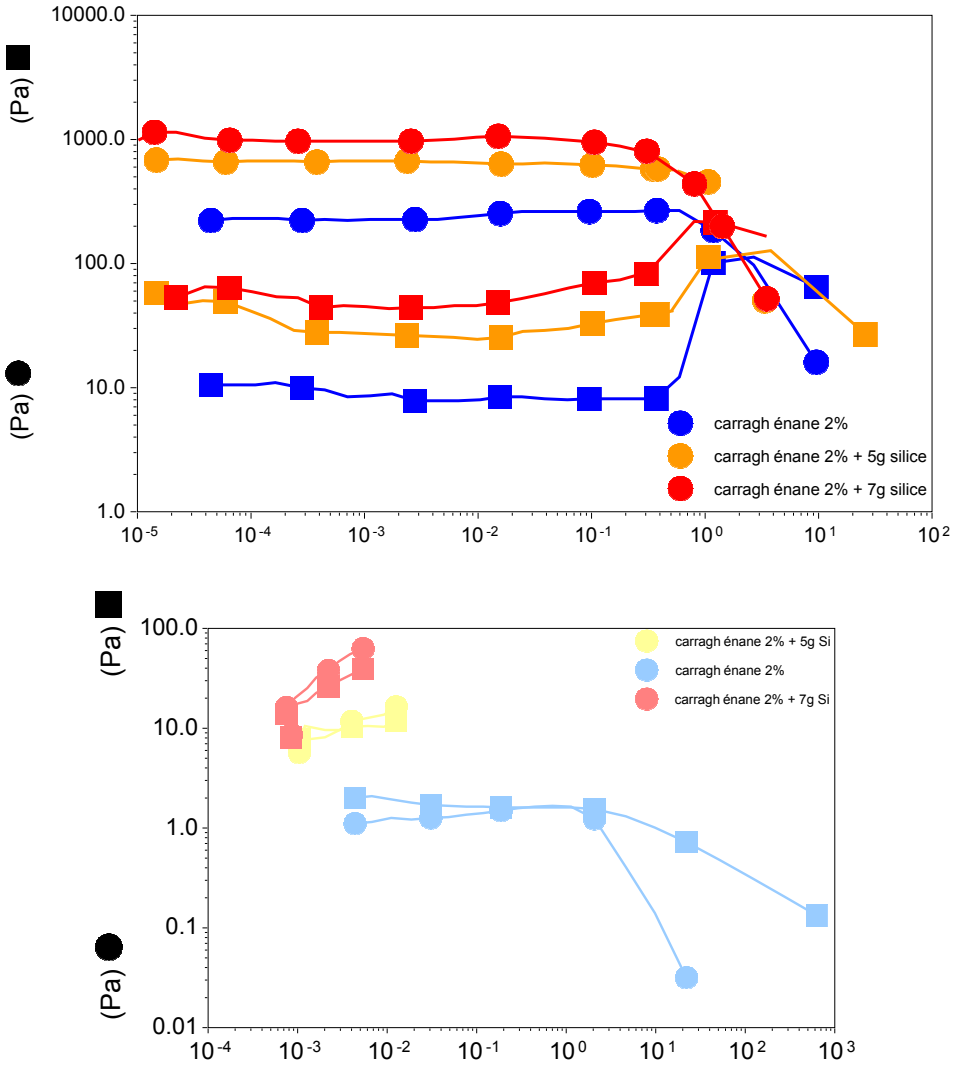


FIGURE 4.26 – *Évolution des modules viscoélastiques en fonction de la déformation (ω = 1 rad.s^{-1}) pour des gels 1 carraghénane 2% wt. dans l'eau, à deux températures (25°C en haut et 55°C en bas), contenant en plus 0g, 5g (4,8% wt.) et 7g (6,5% wt.) de Tixosil. On remarquera le probable séchage des formulations à haute température (modules qui augmentent au cours de la mesure).*

En réduisant la quantité de carraghénane à 1,2%, de la même façon que précédemment, l'ajout de silice entraîne une augmentation des modules (figure 4.27) ; on remarquera ici que le contraste entre l'état « à chaud » et « à froid » devient moindre à mesure que la quantité de silice augmente.

Du point de vue du modèle de Maxwell, les viscosités pour différentes quantités de silice sont données en figure 4.28.

Augmenter la fraction minérale tend donc de façon globale à accroître la viscosité du gel et rend la transition sol-gel moins nette. Ceci peut po-

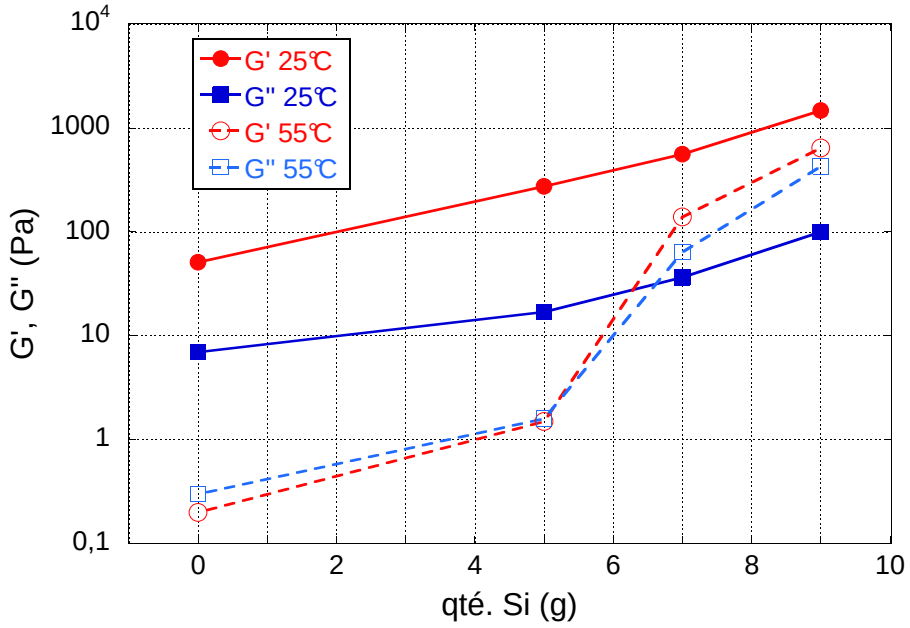


FIGURE 4.27 – *Évolution des modules viscoélastiques dans le domaine linéaire ($\omega = 1$ rad.s^{-1}) en fonction de la quantité de silice ajoutée pour des gels ι carraghénane 1,2% wt. dans l'eau, pour deux températures (25 et 55°C, avec respectivement des symboles pleins et creux).*

tentiellement avoir un impact négatif sur le nappage des pièces (bain devant être le plus fluide possible à haute température). Cependant, un effet imprévu a été observé pour des quantités plus faibles en carraghénane, comme le montre la figure 4.29. Pour une concentration de 0,6% en polymère, alors qu'un gel à l'eau simple ne présentait pas de transition sol-gel, un saut apparaît lorsque des particules de silice sont introduites. Autrement dit, la quantité minimale de carraghénane nécessaire à la gélification diminue (de 1,2% à moins de 6%) avec l'ajout de particules minérales. D'autres études devront donc être menées si l'on souhaite optimiser les proportions de chaque constituant dans la formulation.

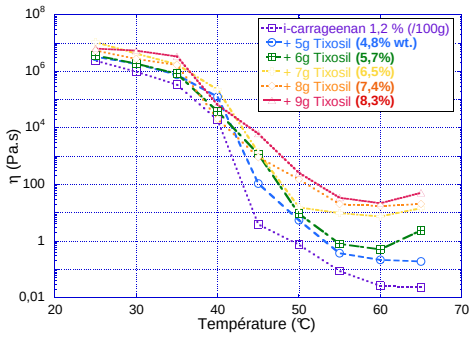


FIGURE 4.28 – *Viscosité en fonction de la température pour un gel ι carraghénane 2% contenant une quantité variable de silice.*

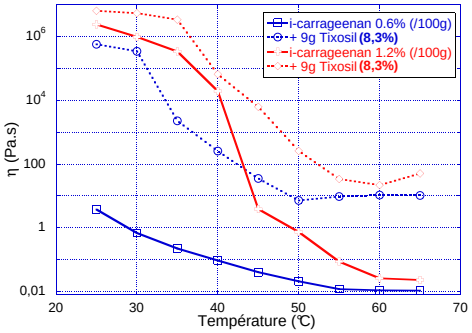


FIGURE 4.29 – *Viscosité en fonction de la température de deux gels, avec ou sans silice.*

Pour résumer, les gels de nappage au carraghénane sont en cela particuliers que leurs propriétés rhéologiques « à froid » ne sont pilotées majo-

ritairement que par le réseau polymère. Les particules de silice ne jouent sur l'écoulement qu'à haute température et semblent figées dans une matrice rigide quand le gel organique se forme.

Séchage d'un gel de nappage

Ajouter des constituants supplémentaires aux formulations des gels de décontamination peut potentiellement modifier la façon dont ils sèchent et se fracturent. Or, il s'agit d'un paramètre essentiel au bon déroulement du procédé. Nous avons donc mené des expériences de séchage sous atmosphère contrôlée (25°C, 40% HR) en déposant sur des plaques en aluminium (4cm x 4cm) une épaisseur de gel bien définie (1 mm) et en la laissant sécher pendant sept heures tout en contrôlant la perte de masse. Le tout est suivi par une caméra. La figure 4.30 montre le résultat d'un tel séchage pour différents gels de carraghénane contenant une quantité variable de silice.

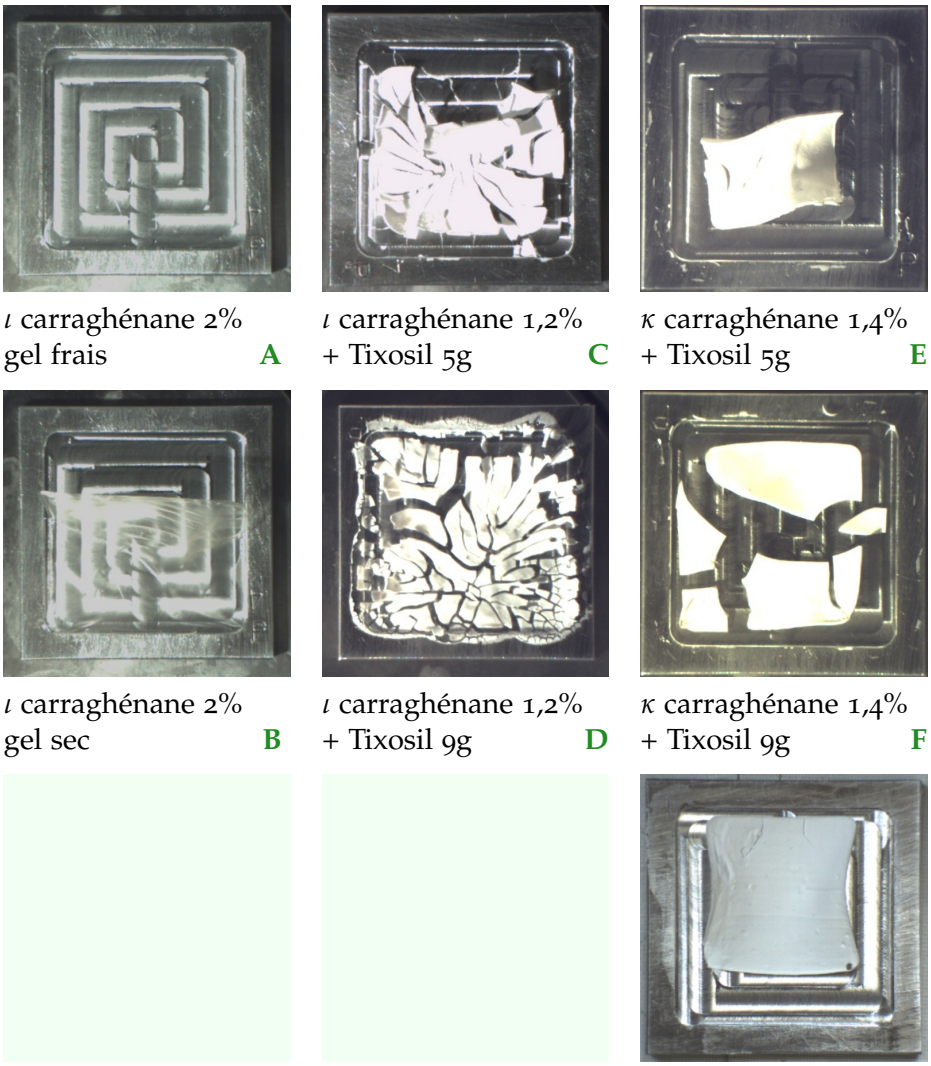


FIGURE 4.30 – *Gel frais et différents gels secs après 7 heures en enceinte climatique (25°C, 40% HR).*

On observe qu'un gel ne contenant pas de silice sèche en formant un film élastique (**A**). L'ajout de particules minérales est donc indispensable pour obtenir des paillettes rigides. Les gels contenant une plus grande quantité de charge minérale fracturent en éléments plus fins (**C / D** et **E / F**). Le tout demeure ici non pulvérulent. Le κ carraghénane conduit à une plus grande contraction des paillettes, et donc à une moindre adhésion de ces dernières sur le substrat (**C / E**). Une plus grande quantité d'organique donne des paillettes plus solides (**E / G**). Le choix des proportions Tixosil/carraghénane pourra ainsi être fait en fonction de la forme et des propriétés de paillettes que l'on veut obtenir (en fonction de la taille de l'objet par exemple).

En ce qui concerne la perte de masse durant le séchage, tous les échantillons présentent les mêmes allures de courbes, typiques du séchage d'un gel de décontamination classique (voir figure 4.31).

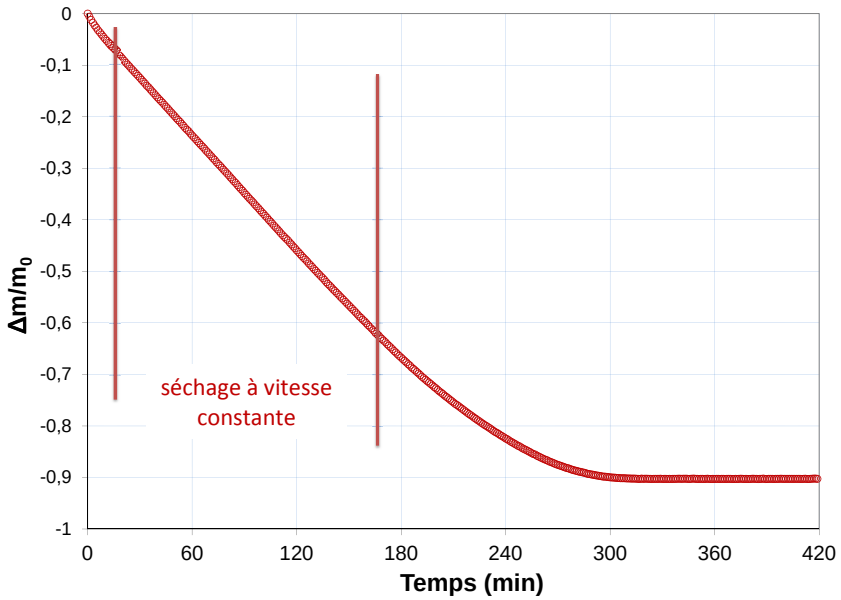


FIGURE 4.31 – *Variations relatives de masse en fonction du temps pour le séchage d'un gel ι carraghénane 1,2% + 9 g Tixosil à 25°C, 40% HR. Δm est la variation de masse, m_0 la masse initiale.*

Trois étapes distinctes peuvent être mises en évidence : une première, rapide, où l'eau de surface s'évapore, suivie d'une étape de séchage à vitesse constante, limitée par la diffusion de l'eau à travers l'épaisseur du gel. Enfin, une dernière étape où la vitesse décroît avant d'obtenir un matériau sec conclut le processus. Une quantité croissante de silice semble ralentir le séchage (certainement à cause des forces capillaires entre grains).

Résistance vis-à-vis des solutions décontaminantes et attaque du substrat

Bien évidemment, élaborer un gel apte à être appliqué dans le procédé « gels de nappage » implique que ce dernier attaque bien les matériaux à décontaminer. Des expériences sur des formulations contenant HNO_3, HCl, Ce (IV) et NaOH ont cependant montré que le polysaccharide étudié conservait ses propriétés de gélification uniquement en milieu basique.

Bien que la soude permette une bonne attaque des substrats aluminium, l'utilisation du carraghénane semble donc très limitée. Cependant, une solution d'hydrogéno-oxalate de sodium semble à la fois assez efficace vis-à-vis d'une surface en acier noir et permet de garder intactes les chaînes polymères. La figure 4.32 montre ainsi le résultat d'une attaque menée par un gel ainsi formulé (mesure par profilomètre optique *STIL Micromesure*, CHR 150-N controller). Une épaisseur d'environ 50 μm est enlevée à l'endroit où le gel a été déposé, a agi, puis séché.

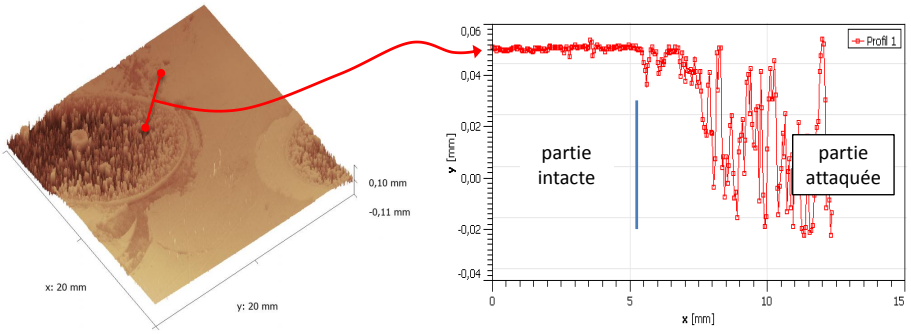
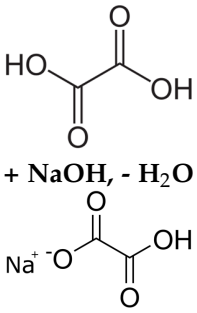


FIGURE 4.32 – *Profil d'une surface d'acier noir attaquée par une goutte de gel ι carraghénane (2%) dans hydrogéno-oxalate de sodium (solution saturée).*



Acide oxalique (haut) et hydrogéno-oxalate de sodium (bas).

Afin de caractériser l'efficacité de décontamination sur contaminant réel, des essais ont été réalisés[4] sur de l'acier noir comportant un dépôt de surface de ^{60}Co. Une solution de cet élément est placée sur les pièces à traiter et séchée à l'épiradiateur. Certes, les échantillons obtenus ne sont pas contaminés en profondeur ; cependant, un simple rinçage ne suffit pas à traiter la pièce. C'est donc une méthode honorable pour caractériser l'efficacité d'un gel de décontamination. Les résultats présentés dans les tableaux 4.1 et 4.2 décrivent l'activité de quatre échantillons pour deux campagnes différentes, avant et après application d'un gel à l'acide oxalique (carraghénane 1,2%, silice 8%, dans une solution d'acide oxalique saturée dont on a neutralisé une acidité). Un facteur de décontamination de 12 en moyenne est trouvé (rapport d'activité avant/après) ce qui correspond aux valeurs classiques obtenues lors d'opérations effectuées par les gels traditionnels.

	Plaque 1	Plaque 2
Activité du dépôt initial	5307 Bq	5600 Bq
Activité après décontamination	320 Bq	325 Bq

Tableau 4.1 – *Première campagne de décontamination d'une plaque d'acier noir – dépôt surfacique de ^{60}Co. On notera que le gel sec fût ici difficile à enlever d'où des valeurs d'activité après décontamination peut-être sous évaluées (surface « raclée »).*

L'évolution de la viscosité en fonction de la quantité d'acide est assez intéressante. Un gel de κ carraghénane dans de l'acide oxalique (saturé) est caractérisé ; on ajoute aux formulations une certaine quantité de soude pour former l'hydrogéno-oxalate de sodium. Sur la figure 4.33 est reportée la viscosité (à taux de cisaillement fixé) des échantillons ainsi formulés en

4. Un grand merci à **Célia Lepeytre** de les avoir faits.

	Plaque 1	Plaque 2
Activité du dépôt initial	5400 Bq	5300 Bq
Activité après décontamination	700 Bq	790 Bq

Tableau 4.2 – *Seconde campagne de décontamination d'une plaque d'acier noir – dépôt surfacique de ^{60}Co.*

fonction du rapport quantités NaOH/acide oxalique introduites ; lorsque ce rapport vaut 1, on a consommé tout l'acide pour former l'hydrogéno-oxalate.

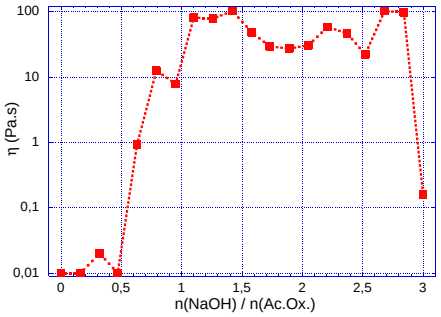


FIGURE 4.33 – *Viscosité (taux de cisaillement 1 s^{-1}) pour différents gels 1,4% κ carraghénane en fonction du ratio NaOH/acide oxalique, à 25°C.*

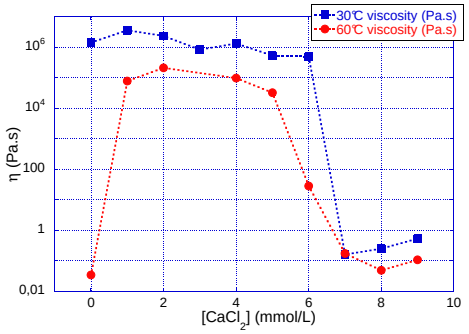


FIGURE 4.34 – *Courbes de viscosité de gels 1,4% κ carraghénane en fonction de la concentration en calcium à différentes températures (30°C et 60°C).*

L'état gel n'est conservé que lorsque l'acide oxalique disparaît des formulations. Au-delà d'un ratio de 2,8 la structure s'effondre à nouveau. Cet effet est certainement dû à la présence trop importante d'ions en solution, comme il est écrit dans la littérature (FAO 1990).

Ces ions justement pourraient être utilisés pour renforcer la structure des gels vis-à-vis d'une attaque acide ou bien simplement permettre de réguler leur viscosité. La figure 4.34 présente des courbes de viscosité (Maxwell) à deux températures différentes pour un gel 1,4% κ carraghénane dans lequel est ajoutée une quantité fixée de calcium. Un simple ajout de sels semble faire passer le matériau, initialement sol à 60°C, à une structure gel (pontage des chaînes comme décrit plus haut). Au-delà de 6 mmol.L^{-1} en $CaCl_2$ la structure s'effondre. Préparer des formulations contenant du calcium ne semble donc pas très avantageux puisqu'il entraînerait la gélification du bain chaud. La quantité d'ions présents dans le procédé devra donc être consciencieusement régulée.

Pour conclure cette étude, un gel de nappage « complet » (ι carraghénane 1,2%, Tixosil 8% – ajout de 9g de silice dans 100g de gel, acide oxalique à saturation dont une acidité est neutralisée par de la soude), tel qu'utilisé pour les essais sur contaminant « réel », a été rhéologiquement caractérisé. Les résultats sont décrits en figure 4.35. Par rapport à une formulation sans acide, on remarque un léger renforcement de structure. Bien qu'encore apte au nappage, le gel « à chaud » semble davantage impacté ; l'effet des ions emmenés par la soude pourrait expliquer ce phénomène (liens entre les chaînes polyssacharide).

Suite à ces résultats, on peut donc affirmer que l'utilisation d'un gel de décontamination dans la configuration « gel de nappage » est possible

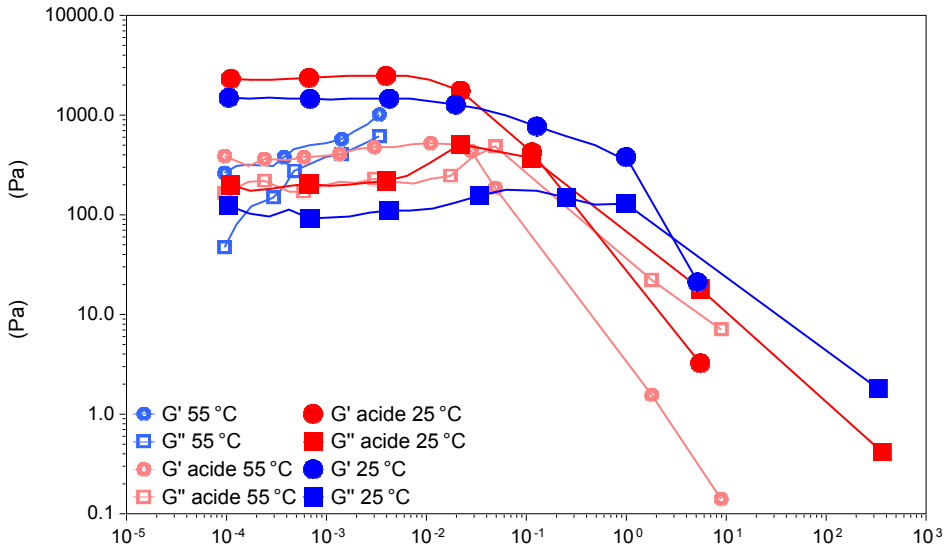


FIGURE 4.35 – *Évolution des modules viscoélastiques en fonction de la déformation (ω = 1 rad.s^{-1}) pour des gels ι carraghénane 1,2% wt., Tixosil 8% (+9g/100g) dans l'eau ou l'acide oxalique à saturation (une acidité neutralisée par NaOH).*

par simple ajout d'additifs. Un essai complet est montré en figure 4.36. Il reste cependant à mener un gros travail de développement afin de compenser les désavantages du carraghénane en ce qui concerne notamment sa faible résistance aux attaques chimiques (ou aux rayonnements – Abad et al. 2004; 2010). D'autres additifs peuvent être envisagés, répondant par exemple à d'autres sollicitations (champ magnétique : Lim et al. 2004 ; ultrasons : Naota et Koori 2005, Paulusse et al. 2007, Piepenbrock et al. 2010...).

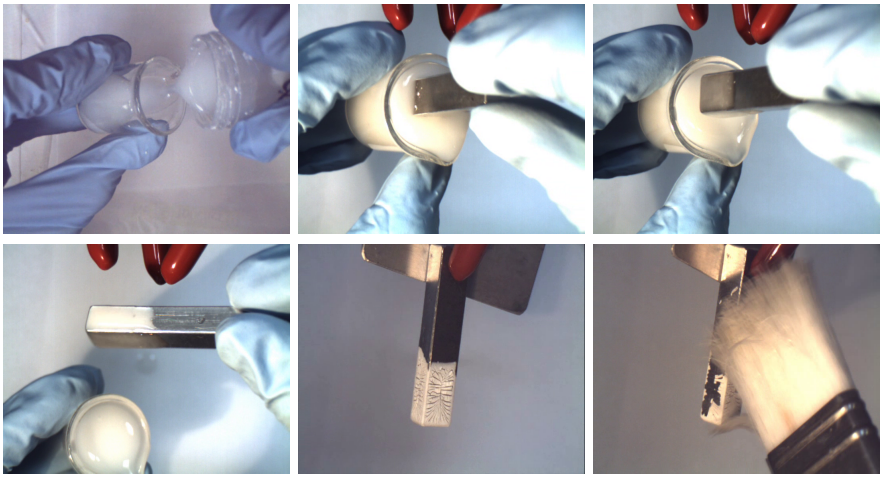


FIGURE 4.36 – *Nappage, séchage et récupération des résidus solides pour le procédé « gels de nappage ».*

4.3.3 Cas du PNIPAAm

En effet, bien qu'éventuellement applicables à des cas bien précis, les formulations de gels de nappage contenant du carraghénane restent as-

sez limitées. D'autres alternatives sont donc à chercher dans les solutions citées précédemment. Celles-ci permettent d'induire un contraste rhéologique grâce à des champs magnétiques, une réticulation par UV..., et s'avèrent potentiellement intéressantes. Elles n'en restent pas moins difficiles à mettre en œuvre. Les gels magnétorhéologiques par exemple nécessitent soit des champs bien trop élevés pour être appliqués à un procédé industriel de grande taille (champs de l'ordre du Tesla), ou bien font appel à des matériaux bien particuliers (*e.g.* particules de silice à cœur magnétique) nécessitant une étape de synthèse ou bien fabriquées industriellement mais au prix de revient très important (Kroell et al. 2005, Lim et al. 2004, Im et al. 2005). On citera de même :



Fluide magnétorhéologique soumis au champ magnétique d'un aimant, et séchage d'un mélange de ce fluide avec environ 5% de silice.

- l'utilisation d'une stimulation acoustique pour liquéfier (Liu et al. 2008), ou solidifier le gel (Naota et Koori 2005). Cette solution, qui pourrait faire appel à des bains à ultrasons, peut être envisageable, mais pose le problème du temps de transition entre l'état « solide » et l'état « liquide ». Les matériaux étudiés dans ces exemples sont en outre assez « exotiques » (réactivité vis-à-vis des autres constituants du gel complet ?).
- les gels sensibles aux UV, et dont les propriétés sont modifiées par l'exposition à des lumières de longueurs d'onde différentes (Kuang et al. 2009). On retrouve ici la même problématique du temps de « réaction » du gel.
- certains phénomènes d'oxydoréduction (Gasnier et al. 2009) (mais comment les mettre en œuvre ?).
- un mélange de tous ces stimuli (Piepenbrock et al. 2010). Un exemple issu de la littérature en est donné en figure 4.37.

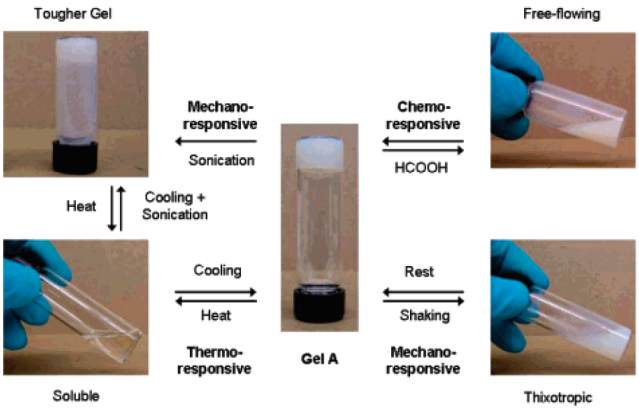


FIGURE 4.37 – *Exemple de gel répondant à de multiples stimuli – température, ultrasons, agitation mécanique, espèces chimiques présentes (Weng et al. 2006).*

Une solution à la fois envisageable et peu coûteuse serait d'intégrer directement à un fluide magnétorhéologique le viscosant et la solution décontaminante nécessaires à l'élaboration d'un gel de décontamination. Cette piste reste encore à explorer...

Au vu de tous ces faits, la solution la plus simple reste donc encore malgré tout l'application d'une différence de température pour induire un contraste de propriétés au sein de nos gels. De nombreux autres composés thermosensibles existent ; ce sont cependant souvent des polyssacharides, sensibles donc aux attaques chimiques. Le problème reste donc posé. Une solution vient cependant de l'utilisation d'un autre polymère,

dont la conformation des chaînes change avec la température : le Poly(N-isopropylacrylamide) ou PNIPAAm. La suite sera consacrée à démontrer uniquement la faisabilité du procédé « gels de nappage » avec une telle formulation.

Informations de structure et caractérisation rhéologique

Plusieurs types de « PNIPAAm » sont utilisés dans la littérature pour leurs propriétés spécifiques (leur structure est indiquée en figure 4.38). Ses dérivés ont pour but de lui donner un caractère cationique ou anionique suivant les applications.

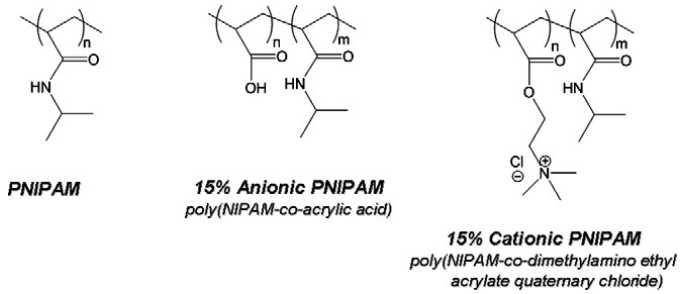


FIGURE 4.38 – *Quelques exemples de dérivés de PNIPAAm (O'Shea et al. 2011).*

Dans de multiples cas de figure, ce composé présente un comportement thermosensible quand :

- sous forme de « globules » isolés en solution, sa taille semble diminuer lorsque la température augmente (Tauer et al. 2009). Ceci peut potentiellement induire une baisse de viscosité du système par diminution de la fraction volumique de solide en son sein (Tan et al. 2010).
- Cependant, un changement de conformation entre amas de PNIPAAm est aussi observé (en diffusion de neutrons par exemple), donnant aux différents systèmes (co-polymères ou non) un caractère de gel lorsque la température augmente (Tanaka et al. 2011, Yim et al. 2004, Liao et al. 2012).
- Ce comportement s'accompagne parfois, dans le cas de chaînes carbonées greffées au PNIPAAm, d'un comportement beaucoup plus complexe : des pelotes se forment et grossissent lorsque la température s'accroît, augmentant, *a priori*, la viscosité du milieu (Tauer et al. 2009, Liu et al. 2008).
- Enfin, le comportement qui se rapproche le plus de la situation que nous risquerions d'observer dans le cas d'un mélange particules minérale/PNIPAAm, est l'augmentation de l'adhésion de ces grains minéraux par le biais du polymère (qui va se fixer sur ces dernières) lorsque la température s'accroît. Le milieu sédimente alors ou gélifie (Burdukova et al. 2011, O'Shea et al. 2011, Liu et al. 2010).

En première approche, le PNIPAAm sera intégré directement dans un gel de silice (Aerosil ; plus grande surface spécifique donc favorise peut-être l'adsorption de davantage de chaînes organiques). Le polymère est mis en solution et laissé sous agitation pendant 24 heures. Le liquide obtenu blanchit avec la température (aux alentours de 40°C), signe soit d'une augmentation de taille des pelotes polymère, soit de leur agrégation. Il n'y

a à ce stade pas de réelle gélification. Cet effet est réversible et le liquide redevient translucide lorsqu'il est refroidi. La silice est ajoutée (dans un premier temps à 5% massique) et le tout est laissé sous agitation jusqu'à homogénéisation.

Le gel ainsi obtenu présente clairement une plus grande viscosité lorsque la température augmente. Les mesures suivantes vont donc s'atteler à déterminer ses caractéristiques rhéologiques en fonction de ce paramètre, suivant différentes formulations. Dans un premier temps, un balayage en déformation est effectué sur un gel Aerosil + PNIPAAm dans l'eau ; le même comportement global que pour un gel de silice classique est observé (et ne sera donc pas présenté ici). Cependant, par rapport aux gels de carraghénane, nous n'observons pas de fracturation lors de l'application d'une trop forte contrainte. La déstructuration, comme dans un gel classique, est réversible. La contrainte seuil observée est de l'ordre de 30 Pa. Les autres formulations que nous étudierons par la suite présentent les mêmes caractéristiques. Cette étape effectuée, nous nous plaçons dans le domaine linéaire afin de mesurer les modules viscoélastiques en fonction de la température. Une formulation contenant 5% wt. de particules minérales et 5% wt. de polymère est choisie. On trace sur la figure 4.39 l'évolution des propriétés du gel dans le cas d'un PNIPAAm « classique » ($M_w = 19.000 \sim 30.000$ g/mol) et dans le cas d'un co-polymère PNIPAAm / acide méthacrylique (10% mol. en l'acide méthacrylique $M_n = 60.000$ g/mol), en fonction de la température (l'équilibre est atteint à chaque point).



Gel PNIPAAm 5%, Aerosil 5%, à température ambiante (en haut) et à environ 40°C (en bas).

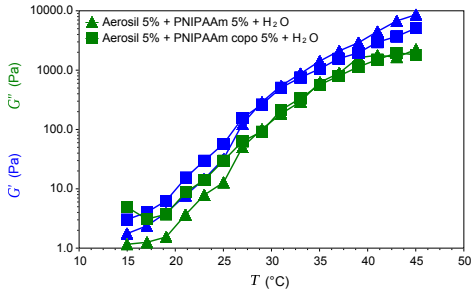


FIGURE 4.39 – *Évolution des modules G′ et G″ dans le domaine linéaire ($\omega = 1$ rad.s^{-1}) sur un gel Aerosil 5% wt. + PNIPAAm (« classique » ou co-polymère) 5% wt. en fonction de la température.*

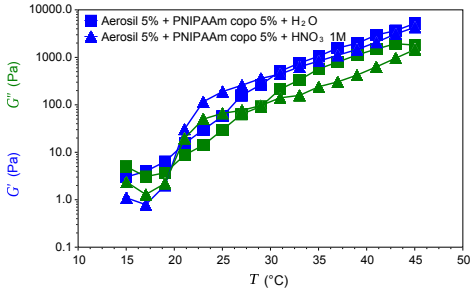


FIGURE 4.40 – *Évolution des modules G′ et G″ dans le domaine linéaire ($\omega = 1$ rad.s^{-1}) sur un gel Aerosil 5% wt. + PNIPAAm co-polymère 5% wt. dans l'eau ou HNO_3 1M en fonction de la température.*

Sans comparer les deux formulations, on peut néanmoins remarquer dans les deux cas une forte augmentation des modules (3 décades) avec la température (sur à peu près 30°C). Le matériau reste cependant principalement à caractère dominant élastique, quelle que soit la température. L'intérêt principal du PNIPAAm étant ici de remplacer le carraghénane en milieu acide, des essais similaires ont été menés sur un gel dont le liquide suspendant est HNO_3 1M (acide courant dans les formulations commerciales de gels de décontamination). La figure 4.40 souligne que les propriétés thermo-dépendantes du matériau sont conservées. Un travail d'optimisation reste à faire, ainsi que de nombreux autres essais permettant de discriminer correctement les effets de chaque caractéristique des

constituants (masse molaire, co-polymère ou non, quantités...) ; ces premiers résultats sont cependant encourageants dans le sens où ils montrent la faisabilité du procédé « gels de nappage » en utilisant du PNIPAAm et en milieu acide. On remarquera de plus que, grâce à la présence de silice, les propriétés de séchage et la formation de paillettes sont conservées par rapport à une formulation classique.



Séchage d'un gel PNIPAAm 5%, Aerosil 5%.

Quelques essais supplémentaires ont enfin été menés dans une optique de formulation sur le PNIPAAm. Les figures 4.41 et 4.42 en présentent les résultats lorsque la quantité de silice (Aerosil) et de polymère (PNIPAAm) varie, à deux températures (15°C et 45°C, telles que déterminées précédemment). On notera une certaine difficulté à mener ces expériences en fonction de la façon dont le gel est placé dans l'appareil de mesure ; en effet, à basse température, une sédimentation peut survenir rendant non pertinente une détermination de modules en géométrie plan-plan.

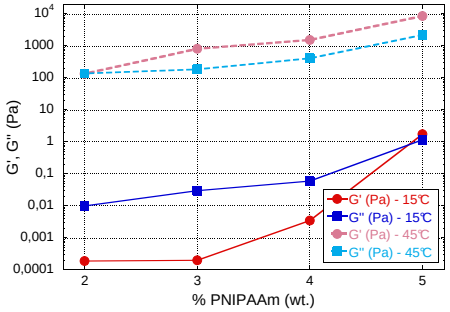


FIGURE 4.41 – *Évolution des modules G′ et G″ dans le domaine linéaire ($\omega = 1$ rad.s^{-1}) sur un gel Aerosil 5% wt. + PNIPAAm en fonction de la concentration en polymère et à deux températures (15°C et 45°C).*

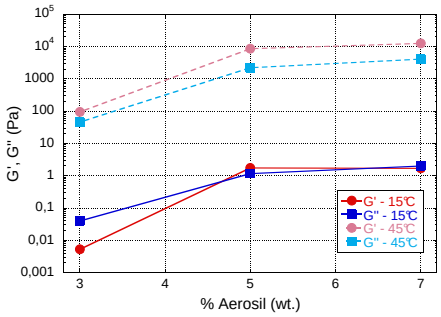


FIGURE 4.42 – *Évolution des modules G′ et G″ dans le domaine linéaire ($\omega = 1$ rad.s^{-1}) sur un gel Aerosil + PNIPAAm 5% wt. en fonction de la quantité de silice et à deux températures (15°C et 45°C).*

Globalement, l'ajout de chacun des deux composés entraîne une augmentation des modules. Plus spécifiquement, à basse température, l'introduction d'environ 5% de polymère induit une gélification (pouvant être gênante pour le nappage). De même, en dessous de 5% de silice, le matériau aura un caractère fluide prédominant. On notera qu'au-dessus de cette même quantité de silice, la tenue à chaud semble être optimale (peu d'évolution –en ordre de grandeur– par rapport à des quantités moindres). Concernant les limites de concentrations en organiques nécessaires au nappage, d'autres essais sont indispensables pour trouver l'optimum entre les effets des deux constituants. Expérimentalement, on peut cependant placer cette limite aux alentours de 2% wt. en PNIPAAm.

Adaptation au procédé

Un détail important d'un point de vue pratique est cependant à noter : dans le cas du carraghénane, le bain était chauffé et la pièce, froide, ainsi que son environnement une fois celle-ci sortie du liquide, aidaient à la bonne tenue du gel. Ici, l'état liquide s'observe à froid. On peut alors imaginer une légère modification dans les étapes de nappage : ici, ce sera la pièce qui sera chauffée avant d'être trempée dans un bain liquide froid.

Bien entendu, pour éviter que le gel ne se re-liquéfie une fois la pièce sortie, une enceinte chaude devra être prévue comme décrit en figure 4.43. De par la sédimentation qui se produit parfois à l'état liquide, la cuve du procédé final devra être agitée.

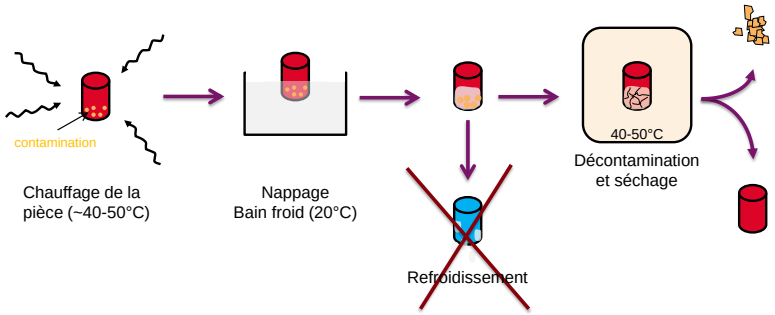


FIGURE 4.43 – *Procédé « gels de nappage » adapté à l'utilisation de PNIPAAm.*

Un essai de faisabilité a été effectué sur une petite pièce ; la figure 4.44 en présente les images. En chauffant l'objet à napper, le gel se « solidifie » à son contact et reste en place une fois sorti du bain. Évidemment, si on laisse refroidir l'ensemble, le gel se met à couler. On remarquera aussi que sans contraste de température, la pièce n'est bien entendu pas nappée.

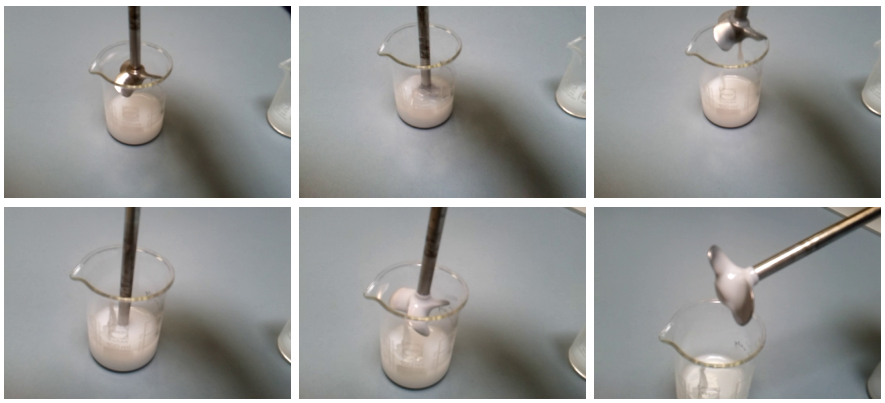


FIGURE 4.44 – *Essai de nappage d'une pièce à l'aide d'un gel au PNIPAAm. Pièce et bain froids (photographies du haut), pièce chaude et bain froid (photographies du bas).*

L'enchainement complet des étapes du procédé reste encore à faire.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons vu comment les caractéristiques des gels déterminées expérimentalement peuvent entrer en jeu dans l'optimisation des procédés de décontamination. Nous pouvons *a priori* lier les grandeurs rhéologiques classiques à des paramètres propres à leur application et à la pulvérisation. En outre, la formulation de base (viscosant + solution décontaminante) peut aisément être enrichie d'adjuvants lui apportant des propriétés supplémentaires. Cette façon de caractériser des matériaux en partant de leur composition « minimale » permet de bien en connaître les comportements et d'éviter tout effet inattendu d'une étude trop « globale » sur un produit fini (la présence des tensioactifs de la version commerciale

des gels pose, par exemple, problème dans le cas d'une trop grande quantité de soude –réactivité de l'organique– ou vis-à-vis de la radiolyse).

L'efficacité des gels peut donc ainsi être améliorée sans en altérer les propriétés principales, grâce au PAANa. Il est cependant important de correctement caractériser l'effet des billes de ce polymère sur la rhéologie globale. La tenue de ces billes elles-mêmes reste en outre inconnue vis-à-vis d'une pulvérisation (et donc d'un fort cisaillement).

Un champ d'application élargi est également obtenu par les formulations « gels de nappage ». Le choix d'un adjuvant thermosensible a rendu possible cet usage. Les structures finales des gels obtenus sont cependant bien différentes. Alors que le PNIPAAm permet de conserver les propriétés typiques d'une suspension de silice, le carraghénane forme davantage une matrice rigide autour des particules minérales, matrice qui possède des propriétés à l'écoulement originales. Ce dernier est cependant beaucoup moins prometteur que le précédent à cause d'un contraste de propriétés rhéologiques bien moins marqué entre l'état « bain » et l'état « nappé ». Bien entendu, il reste à effectuer de nombreuses autres mesures afin de s'assurer que l'ajout d'organiques ne condamne pas trop vite l'utilisation de ce genre de gels (problèmes de radiolyse).

Afin de mieux les formuler, le modèle de pulvérisation développé au début de ce chapitre pourra être utile pour régler précisément les épaisseurs déposées en surface des petites pièces à décontaminer. Pour le carraghénane, on choisira par exemple une valeur de τ_y nulle pour le modèle et un indice n égal à 1. Pour le PNIPAAm, des essais en écoulement permettront de retrouver ces paramètres.

Conclusion générale

Travailler sur la problématique « gels de décontamination » équivaut à travailler sur deux aspects : l'étude de la structure de ces gels pour en comprendre les mécanismes de formation et le comportement, et leur description d'un point de vue « procédé » pour leur mise en œuvre. Nous avons ainsi vu dans ce mémoire que les techniques d'analyse des suspensions, de la matière molle et la rhéologie convenaient parfaitement au premier aspect mentionné. Les gels que nous étudions possèdent une structure changeante en fonction de leur composition, structure qui entraîne par son évolution une altération de leurs propriétés rhéologiques. Or, ce phénomène peut être induit de façon involontaire, par l'environnement direct du matériau et peut donc s'avérer très gênant au niveau industriel. Nous avons ainsi marqué l'intérêt d'explorer en amont ce qu'il se passe dans un tel système complexe si l'on veut maîtriser correctement tous les paramètres d'un procédé de cette nature.

Il a en effet été montré que, sur un gel d'alumine, de très faibles concentrations en ions peuvent se faire effondrer une structure. De plus, les variations de propriétés rhéologiques d'un tel système ne sont pas linéaires vis-à-vis de l'ajout de sels, et encore moins dans le cas d'un ajout de soude. Le couplage propriétés viscoélastiques/potentiel ζ a été efficace pour décrire ce mécanisme. D'un point de vue descriptif, des mesures de SAXS ont pu être utiles à l'élucidation des arrangements entre grains associées.

Dans le cas des gels de silice, le problème est plus complexe de par les effets chimiques qui entrent en jeu. Même si les particules se comportent de façon similaire au cas de l'alumine à pH neutre, il est plus compliqué de décorréler tous les phénomènes se manifestant en milieu acide. Un mécanisme de formation de gel chimique a été proposé : la formation de structures linéaires polymérisées autour des amas minéraux pourrait expliquer ce qui a été observé.

En outre, pour l'application « gels pulvérisables », des liens directs entre variables rhéologiques et variables de mise en œuvre peuvent être faits *via* un modèle simplifié d'écoulement. Nous avons de plus pu décrire comment certains adjuvant ajoutés à l'origine de façon tout à fait empirique améliorent l'efficacité de décontamination des gels. Cet ajout de composés supplémentaires peut être un bon moyen d'adapter une formulation à un problème donné, tout en permettant d'en maîtriser leurs effets, le matériau de base étant connu précisément. Ainsi sont nés les « gels de nappage », extension des formulations existantes à une application originale.

C'est certainement ce dernier point qui transparaît le plus au cours des travaux présentés ici, effectués ces trois dernières années. Que nos motivations soient purement scientifiques (décrire, comprendre, maîtri-

ser un phénomène) ou davantage axées sur des questions industrielles de développement (utiliser ces phénomènes, construire un procédé ou leur application), il est absolument nécessaire de s'intéresser, comme cela a été décrit dans ce mémoire, à l'origine, la composition et la structure des systèmes dont on va se servir. En effet, comment sinon par un simple travail de formulation aveugle pourrait-on prévoir tous les effets d'un ajout de soude à un gel d'alumine (voir paragraphe 3.2) ? À quelles concentrations chercher quand on ne tente pas *a priori* de déterminer la structure du gel ? Comment prévoir cette évolution lorsque de nombreux autres adjuvants sont déjà présents dans les formulation qu'on étudie ?

Perspectives

Pour la suite de ces travaux, de multiples pistes restent bien évidemment à parcourir. La structure des gels de silice en milieu acide met en jeu des phénomènes chimiques et rhéologiques qui, dans notre cas, sont peu documentés. Des mesures de cryo-SEM sur des tranches figées de gel pourraient amener des résultats très intéressants en ce qui concerne leur structure. L'ajout de PAANa pourrait être envisagé sur des formulations acides. Les liens rhéologie/procédé pourront être mis à l'épreuve sur de vrais essais, et devront éventuellement être précisés. Un travail d'optimisation sur la pulvérisation en elle-même reste à accomplir du côté industriel.

Une partie importante de ces travaux qui n'ont pas pu être menés concerne aussi les relations entre vitesse de coulure et composition des couches de gels, modifiée par la diffusion des ions de la paroi en leur sein. Le problème est en soi assez simple : il est très facile de déterminer pas à pas grâce à un logiciel de calcul numérique (*Scilab* par exemple) la concentration en ions à un endroit donné au cours du temps (on résout l'équation de diffusion), et donc la modification des propriétés rhéologiques qu'elle induit (renseignement récupéré par l'expérience grâce à un rhéomètre) pour enfin légèrement altérer l'expression du déplacement du gel en ce point. Des résultats des deux phénomènes découplés sont présentés en figures 4.45 et 4.46. Cependant, la détermination des constantes de ce modèle (coefficient de diffusion ? Cinétiques d'attaque en paroi, *i.e.* concentrations aux limites ?) nécessiterait un long travail supplémentaire...

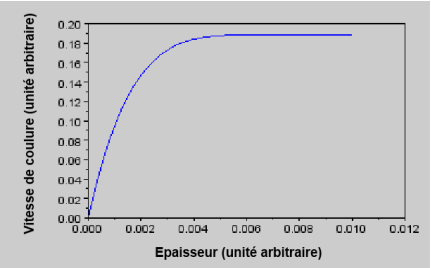


Figure 4.45 – *Vitesse de coulure en fonction de l'épaisseur pour une couche de gel déposée sur une paroi verticale.*

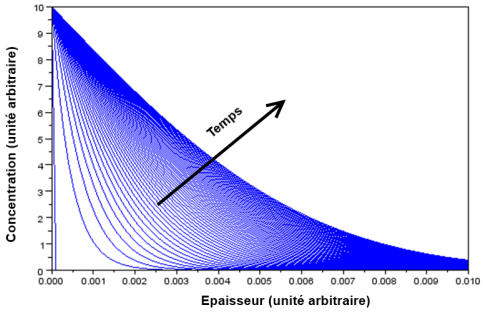


Figure 4.46 – *Diffusion d'ions dissous en paroi au cours du temps au sein d'une couche de gel.*

Enfin, la problématique « gels de nappage » est encore jeune et a besoin d'un travail de validation et d'optimisation pour que le procédé soit réelle-

ment efficace. Le PNIPAAm semble être une bonne solution mais d'autres additifs répondant à des stimulations diverses pourraient lui voler la vedette. Bien entendu, il reste pour cette application à mener de véritables essais complets (décontamination, séchage, récupération des paillettes) sur des matériaux contaminés modèles ou bien des pièces « réelles » issues d'une INB.

Les gels de décontamination en général semblent être en tout cas une alternative sérieuse à de nombreuses autres méthodes de décontamination. Générateurs de peu de déchets, faciles à mettre en œuvre, ils ouvrent de nombreuses perspectives même si des études « en amont » plus poussées mériteraient d'être menées. Quelles que soient les décisions politiques à venir, la décontamination nucléaire et le travail de développement et de recherche qui l'entourent ont, certainement, encore de beaux jours devant eux.

Bibliographie

« On ne fait jamais attention à ce qui a été fait ;
on ne voit que ce qui reste à faire. » – Marie Curie

Abad, L. V., H. Kudo, S. Saiki, N. Nagasawa, M. Tamada, H. Fu, Y. Muroya, M. Lin, Y. Katsumura, L. S. Relleve, C. T. Aranilla, et A. M. DeLaRosa (2010). Radiolysis studies of aqueous kappa-carrageenan. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms 268*(10), 1607–1612. (Cité page 87)

Abad, L. V., I. R. Nasimova, L. S. Relleve, C. T. Aranilla, A. M. De la Rosa, et M. Shibayama (2004). Dynamic light scattering studies of irradiated kappa carrageenan. *International Journal of Biological Macromolecules 34*(1-2), 81–88. (Cité page 87)

Ait-Kadi, A., P. Marchal, L. Choplin, A. S. Chrissemant, et M. Bousmina (2002). Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the couette analogy. *Canadian Journal of Chemical Engineering 80*(6), 1166–1174. (Cité page 23)

Aliouche, D., H. Ait-Amar, et K. Lahfati (2001). Experimental determination and interpretation of absorption capacities of liquids by biotextiles with complex absorbent structure - influence of superabsorbent polymer gels. *Chemical Engineering Journal 81*(1-3), 317–322. (Cité page 64)

Alupei, I. C., M. Popa, M. Hamcerencu, et M. J. M. Abadie (2002). Superabsorbant hydrogels based on xanthan and poly(vinyl alcohol) - 1. the study of the swelling properties. *European Polymer Journal 38*(11), 2313–2320. (Cité page 64)

Benmouffok-Benbelkacem, G., F. Caton, C. Baravian, et S. Skali-Lami (2010). Non-linear viscoelasticity and temporal behavior of typical yield stress fluids : Carbopol, xanthan and ketchup. *Rheologica Acta 49*(3), 305–314. (Cité page 60)

Bogner, A., G. Thollet, D. Basset, P. H. Jouneau, et C. Gauthier (2005). Wet stem : A new development in environmental sem for imaging nano-objects included in a liquid phase. *Ultramicroscopy 104*(3-4), 290–301. (Cité page 31)

Bousquet, C. (2007). *Rôle des pluronics sur les propriétés rhéologiques, de séchage et de fracturation des gels « aspirables » de décontamination*. Thèse de Doctorat. (Cité pages 11, 19 et 75)

Brenner, H. (1974). Rheology of a dilute suspension of axisymmetric brownian particles. *International Journal of Multiphase Flow 1*(2), 195 – 341. (Cité page 18)

Burdukova, E., N. Ishida, T. Shaddick, et G. V. Franks (2011). The size of particle aggregates produced by flocculation with pnipam, as a function of temperature. *Journal of Colloid and Interface Science 354*(1), 82–88. (Cité page 89)

Castellani, R., A. Poulesquen, F. Goettmann, P. Marchal, et L. Choplin (2013). Ions effects on sol–gel transition and rheological behavior in alumina slurries. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects 430*(0), 39 – 45. (Cité page 37)

Caton, F. et C. Baravian (2008). Plastic behavior of some yield stress fluids : from creep to long-time yield. *Rheologica Acta 47*(5-6), 601–607. (Cité page 60)

Champonnois, F., P. Cormont, M. Géléoc, C. Hubert, C. Lascoutouna, P.-Y. Thro, et P. Wodling (2006). Brevet : Procédé et dispositif d'ablation laser d'une couche superficielle d'une paroi, telle qu'un revêtement de peinture dans une installation nucléaire. (Cité page 9)

Chatzopoulos, F., J. L. Fugit, I. Ouillon, F. Rodriguez, et J. L. Taverdet (2000). Absorption and desorption of water by a crosslinked acrylamide-sodium acrylate copolymer as a function of different parameters. *European Polymer Journal 36*(1), 51–60. (Cité page 64)

Chen, D. T. N., Q. Wen, P. A. Janmey, J. C. Crocker, et A. G. Yodh (2010). Rheology of soft materials. *Annual Review of Condensed Matter Physics, Vol 1 1*, 301–322. (Cité page 22)

Clasen, R. (2012). Preparation of high-purity glasses and advanced ceramics via epd of nanopowders. In J. H. Dickerson et A. R. Boccaccini (Eds.), *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*, Nanostructure Science and Technology, pp. 217–266. Springer New York. (Cité page 28)

Colic, M., G. V. Franks, M. L. Fisher, et F. F. Lange (1997). Effect of counterion size on short range repulsive forces at high ionic strengths. *Langmuir 13*(12), 3129–3135. (Cité pages 19, 20, 39 et 66)

Cuer, F. et R. Castellani (2011). Brevet : Gel de décontamination et procédé de décontamination de surfaces par trempage utilisant ce gel. (Cité page 75)

Cuer, F. et S. Faure (2012). Brevet : Gel de décontamination biologique et procédé de décontamination de surfaces utilisant ce gel. (Cité page 64)

Daluja, K. L. et S. N. Srivasta (1968). Stability of hydrosol of arsenic trisulphide in light of dlvo theory. *Bulletin of the Chemical Society of Japan 41*(1), 17–&. (Cité pages x et 19)

Das, M. R., J. M. Borah, W. Kunz, B. W. Ninham, et S. Mahiuddin (2010). Ion specificity of the zeta potential of alpha-alumina, and of the adsorption of p-hydroxybenzoate at the alpha-alumina-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science 344*(2), 482–491. (Cité pages 19, 20, 39 et 66)

Deng, D., V. Boyko, S. M. Pancera, N. Nestle, et T. Tadros (2010). Rheology investigations on the influence of addition sodium polyacrylate to calcium carbonate suspensions. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 372*(1-3), 9–14. (Cité page 66)

Di Cola, E., A. Moussaid, M. Sztucki, T. Narayanan, et E. Zaccarelli (2009). Correlation between structure and rheology of a model colloidal glass. *Journal of Chemical Physics 131*(14). (Cité page 43)

El Mourabit, S., M. Guillot, G. Toquer, J. Cambedouzou, F. Goettmann, et A. Grandjean (2012). Stability of mesoporous silica under acidic conditions. *Rsc Advances 2*(29), 10916–10924. (Cité page 53)

Elyashevich, G. K., N. G. Bel'nikevich, et S. A. Vesnebolotskaya (2009). Swelling-contraction of sodium polyacrylate hydrogels in media with various ph values. *Polymer Science Series A 51*(5), 550–553. (Cité page 66)

FAO (1990). Food and agriculture organization of the united nations - fisheries and aquaculture department : Training manual on gracilaria culture and seaweed processing in china - chapter iii : properties, manufacture and application of seaweed polysaccharides - agar, carrageenan and algin. (Cité pages 78 et 86)

Funami, T., M. Hiroe, S. Noda, I. Asai, S. Ikeda, et K. Nishimari (2007). Influence of molecular structure imaged with atomic force microscopy on the rheological behavior of carrageenan aqueous systems in the presence or absence of cations. *Food Hydrocolloids 21*(4), 617–629. (Cité page 78)

Gasnier, A., G. Royal, et P. Terech (2009). Metallo-supramolecular gels based on a multitopic cyclam bis-terpyridine platform. *Langmuir 25*(15), 8751–8762. (Cité page 88)

Gauchon, J.-p., G. Brunel, J.-r. Costes, et B. Faucompre (1995). Brevet : Decontamination foam with controlled life time. (Cité page 9)

Gillis, P. J. J., B. Sklay, A. J. Kral, et M. C. Randolph (1992). Brevet : Mobile co2 blasting decontamination system. (Cité page 9)

Gun'ko, V. M., V. I. Zarko, R. Leboda, et E. Chibowski (2001). Aqueous suspension of fumed oxides : particle size distribution and zeta potential. *Advances in Colloid and Interface Science 91*(1), 1–112. (Cité page 19)

Gustafsson, J., E. Nordenswan, et J. B. Rosenholm (2003). Effect of ph on the sedimentation, zeta-potential, and rheology of anatase suspensions. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 212*(2-3), 235–247. (Cité page 20)

Horkay, F., P. J. Basser, A. M. Hecht, et E. Geissler (2000). Osmotic and sans observations on sodium polyacrylate hydrogels in physiological salt solutions. *Macromolecules 33*(22), 8329–8333. (Cité page 65)

Horkay, F., I. Tasaki, et P. J. Basser (2000). Osmotic swelling of polyacrylate hydrogels in physiological salt solutions. *Biomacromolecules 1*(1), 84–90. (Cité pages 65 et 67)

Hu, Y., J. Beach, J. Raymer, et M. Gardner (2004). Disposable diaper to collect urine samples from young children for pyrethroid pesticide studies. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology 14*(5), 378–384. (Cité page 65)

Huber, K. (1993). Calcium-induced shrinking of polyacrylate chains in aqueous-solution. *Journal of Physical Chemistry 97*(38), 9825–9830. (Cité page 65)

Hyun, K., S. H. Kim, K. H. Ahn, et S. J. Lee (2002). Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 107*(1-3), 51–65. (Cité page 45)

Im, S. H., T. Herricks, Y. T. Lee, et Y. N. Xia (2005). Synthesis and characterization of monodisperse silica colloids loaded with superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chemical Physics Letters 401*(1-3), 19–23. (Cité page 88)

Johnson, A. C. J. H., P. Greenwood, M. Hagstrom, Z. Abbas, et S. Wall (2008). Aggregation of nanosized colloidal silica in the presence of various alkali cations investigated by the electrospray technique. *Langmuir 24*(22), 12798–12806. (Cité page 20)

Johnsson, A. C. J. H., M. C. Camerani, et Z. Abbas (2011a). Combined electrospray-scanning mobility particle sizer (es-smps) and time-resolved synchrotron radiation-small-angle x-ray scattering (sr-saxs) investigation of colloidal silica aggregation. part ii. influence of aggregation initiator on gel stability. *Journal of Physical Chemistry B 115*(31), 9547–9555. (Cité page 20)

Johnsson, A. C. J. H., M. C. Camerani, et Z. Abbas (2011b). Combined electrospray-smps and sr-saxs investigation of colloidal silica aggregation. part i. influence of starting material on gel morphology. *Journal of Physical Chemistry B 115*(5), 765–775. (Cité page 20)

Kara, S., C. Tamerler, H. Bermek, et O. Pekcan (2003). Cation effects on sol-gel and gel-sol phase transitions of kappa-carrageenan-water system. *International Journal of Biological Macromolecules 31*(4-5), 177–185. (Cité page 78)

Kimura, H., M. Sakurai, T. Sugiyama, A. Tsuchida, T. Okubo, et T. Masuko (2011). Dispersion state and rheology of hectorite particles in water over a broad range of salt and particle concentrations. *Rheologica Acta 50*(2), 159–168. (Cité page 20)

Kroell, M., M. Pridoehl, G. Zimmermann, L. Pop, S. Odenbach, et A. Hartwig (2005). Magnetic and rheological characterization of novel ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials 289*, 21–24. (Cité page 88)

Kuang, G. C., Y. Ji, X. R. Jia, Y. Li, E. Q. Chen, Z. X. Zhang, et Y. Wei (2009). Photoresponsive organogels : an amino acid-based dendron functionalized with p-nitrocinnamate. *Tetrahedron 65*(17), 3496–3501. (Cité page 88)

Labanda, J. et J. Llorens (2004). Rheology of laponite colloidal dispersions modified by sodium polyacrylates. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 249*(1-3), 127–129. (Cité pages 19 et 66)

Labanda, J. et J. Llorens (2005). Influence of sodium polyacrylate on the rheology of aqueous laponite dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science 289*(1), 86–93. (Cité pages 19 et 66)

Lach-hab, M., A. E. Gonzalez, et E. Blaisten-Barojas (1998). Structure function and fractal dimension of diffusion-limited colloidal aggregates. *Physical Review E 57*(4), 4520–4527. (Cité page 49)

Lallot, Y. (2004). *Nouveaux gels pour la décontamination nucléaire : formulation, propriétés et procédé*. Thèse de Doctorat. (Cité pages 11 et 75)

Lallot, Y., B. Fournel, P. Fuentes, et S. Faure (2003). Brevet : Procédé de traitement d'une surface par un gel de traitement, et gel de traitement. (Cité pages 2, 9 et 10)

Lallot, Y., P. Fuentes, et S. Faure (2007). Brevet : Gel aspirable pour la décontamination de surfaces et utilisation. (Cité pages 2, 9 et 10)

Lange, F. F. (1989). Powder processing science and technology for increased reliability. *Journal of the American Ceramic Society 72*(1), 3–15. (Cité page 17)

Lauger, J. et H. Stettin (2010). Differences between stress and strain control in the non-linear behavior of complex fluids. *Rheologica Acta 49*(9), 909–930. (Cité page 45)

Liang, Y., N. Hilal, P. Langston, et V. Starov (2007). Interaction forces between colloidal particles in liquid : Theory and experiment. *Advances in Colloid and Interface Science 134-35*, 151–166. (Cité page 18)

Liao, W., Y. J. Zhang, Y. Guan, et X. X. Zhu (2012). Fractal structures of the hydrogels formed in situ from poly(n- isopropylacrylamide) microgel dispersions. *Langmuir 28*(29), 10873–10880. (Cité page 89)

Lim, S. T., M. S. Cho, I. B. Jang, et H. J. Choi (2004). Magnetorheological characterization of carbonyl iron based suspension stabilized by fumed silica. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials 282*, 170–173. (Cité pages 87 et 88)

Liu, J., P. L. He, J. L. Yan, X. H. Fang, J. X. Peng, K. Q. Liu, et Y. Fang (2008). An organometallic super-gelator with multiple-stimulus responsive properties. *Advanced Materials 20*(13), 2508–+. (Cité page 88)

Liu, M. Z. et T. H. Guo (2001). Preparation and swelling properties of crosslinked sodium polyacrylate. *Journal of Applied Polymer Science 82*(6), 1515–1520. (Cité page 65)

Liu, R. X., N. Tirelli, F. Cellesi, et B. R. Saunders (2010). Colloidal thermoresponsive gel forming hybrids. *Journal of Colloid and Interface Science 349*(2), 527–536. (Cité pages 35, 45 et 89)

Liu, S. X., X. Liu, F. Li, Y. Fang, Y. J. Wang, et J. Yu (2008). Phase behavior of temperature- and ph-sensitive poly(acrylic acid-g-n-isopropylacrylamide) in dilute aqueous solution. *Journal of Applied Polymer Science 109*(6), 4036–4042. (Cité page 89)

Ludwig, A., F. Goettmann, et F. Frances (2013). Brevet : Gel de décontamination pigmenté et procédé de décontamination de surfaces utilisant ce gel. (Cité pages 2 et 12)

Ludwig, A., F. Goettmann, F. Frances, C. Le Goff, et V. Tanchou (2013). Brevet : Gel alcalin oxydant de décontamination biologique et procédé de décontamination biologique de surfaces utilisant ce gel. (Cité page 12)

Merceille, A. (2012). *Etude d'échangeurs d'ions minéraux pour la décontamination liquide en strontium*. Thèse de Doctorat. (Cité page 9)

Millan, A. J., M. I. Nieto, C. Baudin, et R. Moreno (2002). Thermogelling polysaccharides for aqueous gelcasting - part ii : influence of gelling additives on rheological properties and gelcasting of alumina. *Journal of the European Ceramic Society 22*(13), 2217–2222. (Cité page 78)

Molnar, F. et J. Rieger (2005). "like-charge attraction" between anionic polyelectrolytes : Molecular dynamics simulations. *Langmuir 21*(2), 786–789. (Cité page 65)

Mourad, M. C. D., D. V. Byelov, A. V. Petukhov, et H. N. W. Lekkerkerker (2008). Structure of the repulsive gel/glass in suspensions of charged colloidal platelets. *Journal of Physics-Condensed Matter 20*(49). (Cité page 20)

Moussa Ragueh, D. (2011). *Filtration de silices précipitées : mise en évidence des relations entre propriétés macroscopiques et échelles locales caractéristiques dans les dépôts*. Thèse de Doctorat. (Cité page 54)

Murray, W. H. (1974). Microwave diffraction techniques from macroscopic crystal models. *American Journal of Physics 42*, 137–140. (Cité page 27)

Naota, T. et H. Koori (2005). Molecules that assemble by sound : An application to the instant gelation of stable organic fluids. *Journal of the American Chemical Society 127*(26), 9324–9325. (Cité pages 87 et 88)

O'Shea, J. P., G. G. Qiao, et G. V. Franks (2011). Temperature responsive flocculation and solid-liquid separations with charged random copolymers of poly(n-isopropyl acrylamide). *Journal of Colloid and Interface Science 360*(1), 61–70. (Cité pages xiv et 89)

Pagnoux, C., N. Tessier-Doyen, A. Pringuet, M. Cerbelaud, et P. Garcia-Perez (2009). Influence of the suspension flocculated state on the microstructure of alumina spheres elaborated by colloidal granulation. *Journal of the European Ceramic Society 29*(8), 1379–1385. (Cité page 17)

Pang, X. M., M. X. Xu, H. Liang, X. L. Li, et H. M. Ji (2008). Rheological properties and thixotropy model of concentrated aqueous silicon slurry

for gel casting. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 317*(1-3), 136–145. 278ET Times Cited :1 Cited References Count :25. (Cité page 20)

Parsons, D. F., M. Bostrom, T. J. Maceina, A. Salis, et B. W. Ninham (2010). Why direct or reversed hofmeister series ? interplay of hydration, non-electrostatic potentials, and ion size. *Langmuir 26*(5), 3323–3328. (Cité pages 19, 39 et 66)

Paulusse, J. M. J., D. J. M. van Beek, et R. P. Sijbesma (2007). Reversible switching of the sol-gel transition with ultrasound in rhodium(i) and iridium(i) coordination networks. *Journal of the American Chemical Society 129*(8), 2392–2397. (Cité page 87)

Piau, J. M. (2007). Carbopol gels : Elastoviscoplastic and slippery glasses made of individual swollen sponges meso- and macroscopic properties, constitutive equations and scaling laws. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 144*(1), 1–29. (Cité page 71)

Piepenbrock, M. O. M., G. O. Lloyd, N. Clarke, et J. W. Steed (2010). Metal- and anion-binding supramolecular gels. *Chemical Reviews 110*(4), 1960–2004. (Cité pages 87 et 88)

Pignon, F., M. Abyan, C. David, A. Magnin, et M. Sztucki (2012). In situ characterization by saxs of concentration polarization layers during cross-flow ultrafiltration of laponite dispersions. *Langmuir 28*(2), 1083–1094. (Cité page 17)

Ponton, A. et G. Ovarlez (2010). Systèmes évolutifs. *Rhéologie 17*, 8–35. (Cité page 26)

Pujala, R. K., N. Pawar, et H. B. Bohidar (2011). Universal sol state behavior and gelation kinetics in mixed clay dispersions. *Langmuir 27*(9), 5193–5203. (Cité pages 35 et 45)

Quemada, D. (2006). *Modélisation rhéologique structurelle : dispersions concentrées et fluides complexes*. Paris : Lavoisier. (Cité page 18)

Robbes, A.-S. (2011). *Nanocomposites a base de particules magnétiques : synthèse et contribution de la dispersion des charges et de la conformation des chaines sur les propriétés de renforcement*. Thèse de Doctorat. (Cité page 48)

Russel, W. B. (2011). Mechanics of drying colloidal dispersions : Fluid/solid transitions, skinning, crystallization, cracking, and peeling. *Aiche Journal 57*(6), 1378–1385. (Cité page 12)

Ruzicka, B., E. Zaccarelli, L. Zulian, R. Angelini, M. Sztucki, A. Moussaid, T. Narayanan, et F. Sciortino (2011). Observation of empty liquids and equilibrium gels in a colloidal clay. *Nature Materials 10*(1), 56–60. (Cité page 20)

Salis, A., D. F. Parsons, M. Bostrom, L. Medda, B. Barse, B. W. Ninham, et M. Monduzzi (2010). Ion specific surface charge density of sba-15 mesoporous silica. *Langmuir 26*(4), 2484–2490. (Cité pages 19 et 66)

Schott, J., O. S. Pokrovsky, O. Spalla, F. Devreux, A. Gloter, et J. A. Mielczarski (2012). Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution : The example of wollastonite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta 98*, 259–281. (Cité page 53)

Schweins, R., J. Hollmann, et K. Huber (2003). Dilute solution behaviour of sodium polyacrylate chains in aqueous nacl solutions. *Polymer 44*(23), 7131–7141. (Cité page 65)

Schweins, R. et K. Huber (2001). Collapse of sodium polyacrylate chains in calcium salt solutions. *European Physical Journal E 5*(1), 117–126. (Cité page 65)

Sellberg, J. A. (2012). *Temperature-dependent X-ray Scattering of Liquid Water*. Thèse de licence. (Cité page 46)

Sennett, P. et J. P. Olivier (1965). Colloidal dispersions, electrokinetic effects, and the concept of zeta potential. *Industrial & Engineering Chemistry 57*(8), 32–50. (Cité pages x, 18, 19 et 20)

Shchipunov, Y. A. (2003). Sol-gel-derived biomaterials of silica and carrageenans. *Journal of Colloid and Interface Science 268*(1), 68–76. (Cité pages 78 et 79)

Shih, W. Y., W. H. Shih, et I. A. Aksay (1999). Elastic and yield behavior of strongly flocculated colloids. *Journal of the American Ceramic Society 82*(3), 616–624. (Cité pages 20 et 30)

Singh, B. P., R. Menchavez, C. Takai, M. Fuji, et M. Takahashi (2005). Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science 291*(1), 181–186. (Cité page 19)

Sohn, O. et D. Kim (2003). Theoretical and experimental investigation of the swelling behavior of sodium polyacrylate superabsorbent particles. *Journal of Applied Polymer Science 87*(2), 252–257. (Cité page 65)

Sposito, G. (1989). *The environmental chemistry of aluminum*. Boca Raton, Fla. : CRC Press. (Cité page 41)

Sprycha, R. (1989). Electrical double-layer at alumina electrolyte interface .1. surface-charge and zeta potential. *Journal of Colloid and Interface Science 127*(1), 1–11. (Cité page 38)

Sun, W. X., Y. R. Yang, T. Wang, X. X. Liu, C. Y. Wang, et Z. Tong (2011). Large amplitude oscillatory shear rheology for nonlinear viscoelasticity in hectorite suspensions containing poly(ethylene glycol). *Polymer 52*(6), 1402–1409. (Cité page 45)

Taboada-Serrano, P., C. J. Chin, S. Yiacoumi, et C. Tsouris (2005). Modeling aggregation of colloidal particles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science 10*(3-4), 123–132. (Cité page 19)

Tadros, T. F. (2011). *Rheology of Dispersions*. e-book : Wiley. (Cité page 77)

Tan, B. H., R. H. Pelton, et K. C. Tam (2010). Microstructure and rheological properties of thermo-responsive poly (n-isopropylacrylamide) microgels. *Polymer 51*(14), 3238–3243. (Cité page 89)

Tanaka, F., T. Koga, H. Kojima, et F. M. Winnik (2011). Hydration and phase separation of temperature-sensitive water-soluble polymers. *Chinese Journal of Polymer Science 29*(1), 13–21. (Cité page 89)

Tauer, K., D. Gau, S. Schulze, A. Volkel, et R. Dimova (2009). Thermal property changes of poly(n-isopropylacrylamide) microgel particles and block copolymers. *Colloid and Polymer Science 287*(3), 299–312. (Cité page 89)

Teixeira, J. (1988). Small-angle scattering by fractal systems. *Journal of Applied Crystallography 21*, 781–785. (Cité page 48)

Thrimawithana, T. R., S. Young, D. E. Dunstan, et R. G. Alany (2010). Texture and rheological characterization of kappa and iota carrageenan in the presence of counter ions. *Carbohydrate Polymers 82*(1), 69–77. (Cité page 78)

Velamakanni, B. V., J. C. Chang, F. F. Lange, et D. S. Pearson (1990). New method for efficient colloidal particle packing via modulation of repulsive lubricating hydration forces. *Langmuir 6*(7), 1323–1325. Dp789 Times Cited :157 Cited References Count :15. (Cité page 20)

Wagner, N. J. et J. F. Brady (2009). Shear thickening in colloidal dispersions. *Physics Today 62*(10), 27–32. (Cité pages 18 et 30)

Weng, W. G., J. B. Beck, A. M. Jamieson, et S. J. Rowan (2006). Understanding the mechanism of gelation and stimuli-responsive nature of a class of metallo-supramolecular gels. *Journal of the American Chemical Society 128*(35), 11663–11672. (Cité pages xiv et 88)

Wildemuth, C. R. et M. C. Williams (1984). Viscosity of suspensions modeled with a shear-dependent maximum packing fraction. *Rheologica Acta 23*(6), 627–635. (Cité page 18)

Wilhelm, M. (2011). New methods for the rheological characterization of materials. *Chemical Engineering and Processing 50*(5-6), 486–488. (Cité page 45)

Wyss, H. M., A. M. Deliormanli, E. Tervoort, et L. J. Gauckler (2005). Influence of microstructure on the rheological behavior of dense particle gels. *Aiche Journal 51*(1), 134–141. (Cité page 29)

Wyss, H. M., E. Tervoort, L. P. Meier, M. Muller, et L. J. Gauckler (2004). Relation between microstructure and mechanical behavior of concentrated silica gels. *Journal of Colloid and Interface Science 273*(2), 455–462. (Cité pages 20 et 29)

Yanez, J. A., E. Laarz, et L. Bergstrom (1999). Viscoelastic properties of particle gels. *Journal of Colloid and Interface Science 209*(1), 162–172. (Cité pages 35 et 45)

Yang, J. et K. S. Schweizer (2011). Glassy dynamics and mechanical response in dense fluids of soft repulsive spheres. ii. shear modulus, relaxation-elasticity connections, and rheology. *Journal of Chemical Physics 134*(20). (Cité page 43)

Yim, H., M. S. Kent, S. Mendez, S. S. Balamurugan, S. Balamurugan, G. P. Lopez, et S. Satija (2004). Temperature-dependent conformational change of pnipam grafted chains at high surface density in water. *Macromolecules 37*(5), 1994–1997. (Cité page 89)

Yin, D. W., F. Horkay, J. F. Douglas, et J. J. de Pablo (2008). Molecular simulation of the swelling of polyelectrolyte gels by monovalent and divalent counterions. *Journal of Chemical Physics 129*(15). (Cité page 65)

Yoshimura, T., I. Uchikoshi, Y. Yoshiura, et R. Fujioka (2005). Synthesis and characterization of novel biodegradable superabsorbent hydrogels based on chitin and succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers 61*(3), 322–326. (Cité page 64)

Acronymes et notations

Acronymes

ANDRA	Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs
ASN	Autorité de Sureté Nucléaire
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
DLVO	Modèle Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeck (du nom de ses auteurs)
DLS	Dynamic Light Scattering
INB	Installation Nucléaire de Base
LCFI	Laboratoire de Chimie des Fluides complexes et d'Irradiation
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
NRBC	Nucléaire, Radiologique, Biologique, Chimique
MEB – SEM	Microscope Électronique à Balayage – Scanning Electron Microscope
MET – TEM	Microscopie Électronique en Transmission – Transmission Electron Microscopy
wet-STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy en voie humide
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscopy
(U)SAXS	(Ultra) Small Angle X-ray Scattering
PAANa	Polyacrylate de sodium
PNIPAAm	Poly(N-isopropylacrylamide)

Notations

Gy	Gray (J/kg)
Sv	Sievert (J/kg)
Pa	Pascal (N/m^2)
Φ	fraction volumique
Φ_c	fraction massique critique
Φ_m	fraction massique
Φ_{mc}	fraction massique critique
σ, τ	contrainte (Pa.s) normale ou tangentielle
τ_y	contrainte seuil (Pa)
ϵ, γ	déformation élongationnelle ou de cisaillement simple
γ_c	déformation critique
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement/gradient de vitesse (s^{-1})
η	Viscosité (Pa.s)
ω	pulsation ($rad.s^{-1}$)
G' et G''	modules élastique et visqueux (Pa)
C	couple (N.m)
$\dot{\theta}$	vitesse de rotation ($rad.s^{-1}$)

q	vecteur de diffusion (ici en Å^{-1})
λ	longueur d'onde (m)
g	accélération de la pesanteur (m.s^{-2})
ρ	masse volumique (kg.m^{-3})
M_n	masse molaire en nombre (g/mol)
M_w	masse molaire en masse (g/mol)

Ce mémoire a été préparé à l'aide de MiKTEX, distribution libre du système de composition de documents LATEX. ©2013, Romain Castellani.

Titre Caractérisation rhéologique et structurale de gels colloïdaux utilisés pour la décontamination nucléaire

Résumé Au cours de la vie d'une installation dans laquelle est utilisée de la matière radioactive, des étapes de maintenance, ou bien à terme de démantèlement, sont nécessaires afin d'assurer une protection convenable des travailleurs et de l'environnement. Parmi les procédés existants, des gels de décontamination ont été développés au CEA afin de pallier aux inconvénients des méthodes classiquement utilisées. Ces gels colloïdaux, formulés à l'origine de façon plutôt empirique, ont une structure qu'il convient de connaitre, celle-ci étant la clef de voute du comportement rhéologique du matériau. La façon dont ils s'écoulent est en effet un paramètre important du procédé, et les mesures en laboratoire qui sont effectuées sur ces systèmes permettent d'en améliorer l'implémentation. En outre, de nombreux raffinements du procédé, par le biais notamment d'additifs, en étendent le champ d'utilisation, et l'efficacité.

Mots-clés colloïdes, procédés, gels, décontamination, rhéologie.

Title Rheological and structural characterization of colloidal gels used for nuclear decontamination

Abstract During the exploitation of a nuclear plant, or all other installation which uses radioactive materials, maintenance tasks or decommissioning operations are mandatory in order to preserve people health and environment. Among existing processes, decontaminating gels have been development by CEA in order to overcome the drawbacks of the traditionally used methods. These colloidal gels were originally formulated in an empirical way; however, the knowledge of their structures is important as it rules all the rheological behaviors of the material. The way these gels flow is an important parameter to the process and our laboratory measurements can be transposed to the industrial world. Moreover, other composition refinements have been developed in order to extend their field of use and efficiency.

Keywords colloids, processes, gels, decomissioning, rheology.