



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>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes
Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources Procédés Produits et
Environnement

THESE

Présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

de

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Discipline : GENIE DES PROCEDES ET DES PRODUITS

par

Nadia GABSI WOLF

Ingénieur ENSIC

ETUDE ET MODELISATION DE LA PRECIPITATION DE LA SILICE SELON LE PROCEDE STÖBER EN PHASE HOMOGENE ET EN EMULSION

Soutenue publiquement le 4 juillet 2007 devant la commission d'examen

Rapporteurs : Christine FRANCES
Jean-Paul KLEIN

Examineurs : Danièle CLAUSSE
Véronique SADTLER
Eric SCHAEER
Lionel CHOPLIN, *Directeur de thèse*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Centre de Génie Chimique des milieux rhéologiquement complexes (GEMICO). Je remercie **Lionel CHOPLIN**, Professeur à l'ENSIC et Directeur du GEMICO, pour son accueil dans le laboratoire et pour avoir dirigé ce travail.

Eric SCHAEER, Professeur à l'ENSIC, a encadré ce travail de thèse. Je le remercie pour sa disponibilité durant ces trois ans et demi de recherches, pour ses précieux conseils aussi bien théoriques que pratiques, ainsi que la confiance qu'il m'a témoigné au cours de ce travail. Il a été d'une aide très efficace à la réalisation de ce doctorat.

Je remercie également, **Véronique SADTLER**, Maître de Conférence à l'ENSIC, qui a co-encadré ce travail, pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude, pour son soutien et pour les nombreux conseils qu'elle m'a donné au cours des discussions, scientifiques et « para » scientifiques, que nous avons eues.

J'adresse également mes remerciements à **Jaafar GHANBAJA**, Directeur du Service Commun de Microscopie Electronique à Transmission à la Faculté des Sciences et Techniques, pour son aide, sa gentillesse et sa grande disponibilité lors des séances d'observation.

Je souhaite également remercier **Emanuele FELLI** (stagiaire Erasmus) et **Thibaut MARTIN** (stagiaire IUT), pour la réalisation d'expériences en phase homogène, **Félicie THERON** (Master Procédés), pour la réalisation d'expériences en macroémulsion et **Nelly JARDRY** (Thèse Pharmacie), pour la réalisation d'expériences en nanoémulsion par inversion de phase.

Je remercie **Christine FRANCES**, Chargée de Recherche CNRS à l'ENSIACET de Toulouse et **Jean-Paul KLEIN**, Professeur à l'IUT de Lyon, pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie également **Danièle CLAUSSE**, Professeur à l'Université de Compiègne, qui a accepté de présider mon jury de thèse. Merci également à **Edouard PLASARI**, Professeur à l'ENSIC, pour avoir accepté de faire partie du jury en tant qu'invité officiel.

Merci à tous les permanents du laboratoire GEMICO pour leur soutien, leurs encouragements et les discussions partagées pendant les pauses café. Un grand merci à **Josiane BOURRE** et **Josiane MORAS** pour leur sympathie, leur bonne humeur et l'aide aussi bien technique qu'administrative qu'elles m'ont apporté tout au long de ma thèse. Je tiens également à remercier l'ensemble des doctorants du GEMICO, avec qui j'ai partagé d'agréables moments, gastronomiques notamment... et en particulier Johanna et Marianna pour leurs conseils, leur présence, leurs encouragements et leur soutien. Un grand merci les filles, vous êtes supers !!!

Je remercie également mes parents pour avoir toujours respecté mes choix et mes ami(e)s : Mamadou, Charbel, Valérie, Michel... pour leur soutien et leurs encouragements.

Enfin, de tout cœur, merci à mon mari Jean, qui a su me soutenir et m'encourager pendant les moments difficiles et à mon petit garçon Niels qui m'a donné la force d'aller jusqu'au bout de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION -----	13
--------------------	----

CHAPITRE I

ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

1. APERÇU THÉORIQUE DES PHÉNOMÈNES INTERVENANT EN PRÉCIPITATION -----	17
1.1. Notions générales-----	17
1.1.1. Définition de la précipitation -----	17
1.1.2. Solubilité -----	17
1.1.3. Sursaturation et force motrice -----	17
1.2. Dynamique de la cristallisation -----	19
1.2.1. La nucléation-----	19
1.2.2. La croissance-----	25
1.3. Autres phénomènes -----	27
1.3.1. Cas des polymorphes-----	27
1.3.2. Agrégation et agglomération -----	28
1.3.3. La brisure-----	29
1.3.4. Le mûrissement d'Ostwald -----	29
1.4. Conclusion -----	30
2. LES ÉMULSIONS -----	30
2.1. Qu'est ce qu'un tensioactif ?-----	30
2.2. Les émulsions -----	31
2.2.1. Définitions -----	31
2.2.2. Précipitation en émulsions -----	32
2.3. Choix des tensioactifs-----	33
2.3.1. Règle de Bancroft-----	33
2.3.2. Balance Hydrophile-Lipophile (HLB)-----	33
3. LA SILICE -----	35
3.1. La silice dans l'industrie -----	35

3.2. Les silices synthétiques	35
3.2.1. Les silices précipitées	35
3.2.2. Le gel de silice	36
3.2.3. Les sols de silice (silice colloïdale)	37
3.2.4. Les silices de pyrohydrolyse	37
3.2.5. Les silices à l'arc	37
3.2.6. La microsilice (fumée de silice)	37
3.2.7. Précipitation de la silice à partir d'alcoxysilanes	38
3.3. Précipitation de la silice en phase homogène selon le procédé Stöber	38
3.3.1. Etude de faisabilité	38
3.3.2. Etude et compréhension des phénomènes mis en jeu	40
3.3.3. Modélisation	41
3.4. Précipitation de la silice en émulsion	45
3.4.1. Synthèse en macroémulsion	46
3.4.2. Synthèse en microémulsion	48
4. CONCLUSION	54
Table des figures	55
Liste des tableaux	55

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

1. PRODUITS CHIMIQUES	57
1.1. Le TétraEthylOrthoSilicate (TEOS)	57
1.2. L'ammoniaque (NH ₄ OH)	57
1.3. L'heptane	57
1.4. Le Brij 30 [®]	57
1.5. L'éthanol absolu	57
1.6. Propriétés physico-chimiques des produits chimiques utilisés	57
2. MATERIEL UTILISE POUR LA FABRICATION DES MACROEMULSIONS	58
3. LES APPAREILS DE MESURE	59
3.1. Les Granulomètres Laser	59
3.1.1. Le Malvern PCS 4600 (Nanosizer)	59
3.1.2. Le Malvern Mastersizer 2000	60
3.1.3. Le Malvern HPPS (High Performance Particle Sizer)	61
3.2. Les microscopes	62
3.2.1. Le microscope optique Olympus BX51	62
3.2.2. Le Microscope Électronique à Balayage (MEB)	62
3.2.3. Le Microscope Électronique à Transmission (MET)	63
3.3. Le Spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)	65
4. CONCLUSION	66

CHAPITRE III**ETUDE DE LA PRECIPITATION DE LA SILICE
EN PHASE HOMOGENE**

1. SYNTHESE DE LA SILICE -----	69
2. PROTOCOLE OPERATOIRE DES EXPERIENCES DE PRECIPITATION -----	69
3. CALCUL DE LA TAILLE CARACTERISTIQUE MOYENNE DES PARTICULES -----	70
4. INFLUENCE DE LA VARIATION DES CONCENTRATIONS EN EAU, EN AMMONIAQUE ET EN TEOS SUR LA TAILLE CARACTERISTIQUE MOYENNE DES PARTICULES -----	71
5. ETUDE CINETIQUE -----	74
5.1. Etude de l'hydrolyse du TEOS -----	74
5.1.1. Principe -----	74
5.1.2. Résultats -----	76
5.2. Etude de la croissance des particules de silice -----	77
5.2.1. Principe -----	77
5.2.2. Résultats -----	78
5.3. Récapitulatif -----	80
6. CONCLUSIONS -----	82
Table des figures -----	84
Liste des tableaux -----	84

CHAPITRE IV

MODELISATION EN PHASE HOMOGENE

1. MÉTHODOLOGIE DE SIMULATION NUMÉRIQUE SELON L'APPROCHE DE LAMER PAR BILAN DE POPULATION	86
1.1. Détermination des cinétiques de nucléation et de croissance des particules de silice à partir des résultats expérimentaux	86
1.1.1. Détermination de la loi de nucléation	87
1.1.2. Détermination de la loi de croissance	90
1.1.3. Détermination des cinétiques de nucléation et de croissance des particules de silice dans le cas du système « pilote »	91
1.1.4. Récapitulatif des paramètres cinétiques expérimentaux des lois de nucléation et de croissance	92
1.2. Modèle numérique	93
1.2.1. Bilan de population dans un réacteur quelconque	93
1.2.2. Comparaison des solutions numériques et analytiques, cas d'un réacteur parfaitement agité (RPA) en régime transitoire	94
1.3. Application du modèle numérique au cas de la précipitation de la silice en phase homogène	97
1.3.1. Bilan de population	97
1.3.2. Bilan de matière	97
1.3.3. Algorithme	98
1.3.4. Détails concernant l'algorithme	100
1.3.5. Résultats des simulations numériques	102
1.4. Conclusions	106
2. MÉTHODOLOGIE DE SIMULATION NUMÉRIQUE DU PHÉNOMÈNE D'AGRÉGATION DE PARTICULES	106
2.1. Modèle numérique décrivant l'agrégation	106
2.1.1. Bilan de population de particules – Volume V continu	106
2.1.2. La théorie DLVO	108
2.1.3. Bilan de population de particules – Volume V discrétisé	109
2.2. Programme de simulation d'agrégation de particules	113
2.2.1. Détails concernant l'algorithme	114

2.2.2.	<i>Comparaison des solutions numériques et analytiques</i>	115
2.2.3.	<i>Méthode de comparaison des DTP numériques et analytiques</i>	116
2.2.4.	<i>Résultats de la comparaison numérique / analytique</i>	116
2.2.5.	<i>Conclusion</i>	118
2.3.	Programme de simulation d'agrégation de particules appliqué au cas particulier de la précipitation de la silice en phase homogène	118
2.3.1.	<i>Détails concernant l'algorithme</i>	121
2.3.2.	<i>Résultats des simulations</i>	122
3.	CONCLUSIONS	134
	Table des figures	135
	Liste des tableaux	136

CHAPITRE V
ETUDE DE LA PRECIPITATION DE LA SILICE
EN MACROEMULSION

1. PROCÉDE DE SYNTHÈSE	138
2. FORMULATION DES MACROEMULSIONS	139
2.1. Critères de sélection des émulsions	139
2.2. Méthodologie	139
2.3. Mode opératoire	140
2.4. Caractérisation des émulsions	140
2.4.1. Sens de l'émulsion	140
2.4.2. Taille des gouttes	141
2.4.3. Stabilité de l'émulsion	141
2.5. Résultats	141
3. EFFET DE L'AJOUT D'ETHANOL SUR UNE MACROEMULSION	143
4. PRECIPITATION DE LA SILICE EN MACROEMULSION	144
4.1. Suivi cinétique des réactions	145
4.2. Distribution de tailles et forme des particules de silice	147
5. CONCLUSIONS	149
Table des figures	151
Liste des tableaux	151

CHAPITRE VI

ETUDE DE LA PRECIPITATION DE LA SILICE EN MICROEMULSION

1. PROCEDE DE SYNTHÈSE	153
2. ETUDE DE LA MICROEMULSION SANS REACTION	154
2.1. Domaine d'existence de la microémulsion	154
2.2. Taille des gouttelettes	155
3. ETUDE DE LA MICROEMULSION APRES AJOUT DU TEOS	157
3.1. Effet de l'éthanol sur une microémulsion	157
3.2. Influence de l'ajout du TEOS sur la distribution de taille des gouttelettes d'une microémulsion	158
3.3. Evolution de la taille des microréacteurs après ajout du TEOS, en fonction des concentrations en tensioactif et en eau	159
4. EVOLUTION DE LA TAILLE MOYENNE FINALE DES PARTICULES DE SILICE EN FONCTION DES CONCENTRATIONS EN TENSIOACTIF, EN EAU ET EN TEOS	161
4.1. Variation de la taille des particules de silice	162
4.2. Evolution du nombre de gouttelettes et de particules	164
5. ETUDE CINETIQUE	167
5.1. Etude de l'hydrolyse du TEOS	167
5.2. Etude de la vitesse de croissance des particules de silice	172
5.3. Conclusion	174
6. SIMULATION NUMERIQUE DU PHENOMENE DE COALESCENCE DES GOUTTELETTES DE LA MICROEMULSION	175
6.1. Algorithme de simulation numérique	177
6.2. Résultats	182
7. CONCLUSIONS	186
Table des figures	188
Liste des tableaux	189

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	190
NOMENCLATURE	193
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	198
ANNEXES	216
Annexe 1 : Micrographies MET de l'évolution des particules de silice synthétisées en phase homogène	216
Annexe 2 : Micrographies MET de l'évolution des particules de silice synthétisées en microémulsion	223
Annexe 3 : Programmes de modélisation en phase homogène	226
Annexe 4 : Programmes de modélisation en microémulsion	248

INTRODUCTION

La conception de produits formulés fait fréquemment appel à l'utilisation d'adjuvants solides. Ceux-ci peuvent faire partie de la composition de base, ou être utilisés en tant que charge pour adapter les propriétés des produits. Dans tous les cas, afin d'obtenir des formulations spécifiques, les additifs doivent présenter des caractéristiques très précises, que ce soit en termes de distribution de tailles ou de morphologies.

De nombreuses études ont été menées ces dernières années afin de maîtriser les processus de mélange ou micromélange en solution qui gouvernent directement les cinétiques d'obtention des additifs pour les réactions de cristallisation ou précipitation. En effet, la distribution de taille des particules est principalement conditionnée par les cinétiques de nucléation et de croissance. Différents mélangeurs rapides, qui permettent de confiner les réactifs lors de leur mise en contact, ont été développés et appliqués avec plus ou moins de succès à l'échelle industrielle.

Dans cette étude, nous nous proposons de maîtriser les conditions hydrodynamiques lors de la mise en contact des réactifs, non plus par un dispositif physique, mais en limitant le volume de la réaction à celui d'une goutte au sein d'une émulsion ou d'une microémulsion. La gouttelette de l'émulsion jouant le rôle de microréacteur, l'objectif est la fabrication de particules sphériques, monodisperses, de tailles contrôlées, balayant l'ensemble de la gamme colloïdale.

Il existe actuellement deux principales voies de synthèse de particules par précipitation en émulsion eau-dans-huile, selon les affinités des phases réactives. L'une consiste à mettre en contact deux émulsions, contenant chacune l'un des réactifs, et dont le mélange conduira à la formation du produit recherché. L'autre concerne l'ajout d'un réactif qui va migrer à travers la phase continue de l'émulsion, puis réagir avec un deuxième composant au sein des gouttelettes.

Dans ce travail, nous appliquerons cette dernière méthode à la précipitation de la silice amorphe (SiO_2), catalysée par l'ammoniaque, à partir de Tétrahydroxyorthosilicate (TEOS) et d'eau, selon le procédé **Stöber** (1968). Nous étudierons ce procédé en phase homogène puis le transposerons en émulsion.

Dans un premier temps, nous réaliserons une étude en phase homogène, c'est-à-dire en absence d'émulsion, en prenant comme solvant commun aux réactifs, de l'éthanol absolu. Même si ce procédé sol-gel ne semble pas avoir été développé à l'échelle industrielle, il est largement décrit dans la littérature et a été étudié par de nombreux auteurs. Toutefois, des incertitudes subsistent encore sur les mécanismes de fabrication des particules.

L'objectif de cette première étude est de modéliser le processus de fabrication des particules de silice selon deux approches différentes décrites dans la littérature (LaMer (1950) et Bogush & Zukoski (1991)) et ainsi avoir une vision réaliste des phénomènes mis en jeu et qui interviennent lors de la précipitation de la silice. Nous en profiterons aussi pour décrire l'évolution de la taille des particules en fonction de la concentration des différents composants du système ainsi que la cinétique de la réaction (hydrolyse du TEOS, nucléation et croissance des particules).

Une meilleure compréhension du processus de fabrication des particules de silice en phase homogène nous permettra de transposer ce procédé aux émulsions et aux microémulsions, de type eau-dans-huile (E/H), afin de fabriquer des particules de silice de taille et de forme contrôlées.

L'intérêt de réaliser la synthèse de la silice en macroémulsion est la fabrication de particules de taille supérieure au micron, donc plus élevée qu'en phase homogène. Quant aux microémulsions, elles présentent l'avantage d'avoir des gouttelettes thermodynamiquement compartimentées par le tensioactif et inhibent ainsi l'agrégation des espèces polymériques en phase de réaction. De ce fait, la précipitation en microémulsion E/H génère des particules colloïdales de quelques dizaines de nanomètres, donc beaucoup plus petites que celle synthétisées en phase homogène ou en macroémulsion.

La majorité des études réalisées sur la synthèse en microémulsion s'intéressent uniquement à la faisabilité du procédé. A ce jour, peu de recherches réalisées dans ce domaine concernent l'aspect modélisation. Nous nous proposons, dans ce travail de thèse, d'apporter une réelle compréhension des processus mis en jeu lors de la synthèse de la silice par précipitation selon le procédé **Stöber**, *via* la modélisation en absence d'émulsion, c'est-à-dire en phase homogène. Par la suite, nous allons utiliser les résultats obtenus par cette étude afin de transposer le procédé Stöber aux émulsions. En effet, ces résultats vont nous permettre et nous aider à comprendre et à modéliser ce procédé en milieu hétérogène.

Ce mémoire de thèse s'organise ainsi en six parties. La première partie est consacrée aux études bibliographiques des phénomènes de précipitation et de cristallisation, de la formulation, de la chimie de la silice et de la précipitation de la silice en phase homogène et en émulsion (macro et micro). La seconde partie présente les appareils et méthodes utilisés pour caractériser les particules de silice ainsi que les émulsions. L'étude de la précipitation de la silice en phase homogène fera l'objet de la troisième partie. Dans la quatrième partie, nous aborderons la modélisation du processus de synthèse des particules de silice en phase homogène selon les deux approches basées pour l'une sur les hypothèses de **LaMer** (1950) et pour l'autre, sur les hypothèses de **Bogush** et **Zukoski** (1991). La cinquième partie est consacrée à l'étude de la précipitation de la silice en macroémulsion. Enfin, la sixième partie s'attache à l'étude de la précipitation de la silice en microémulsion. Dans cette dernière partie,

nous avons inclus une étude sur la modélisation de la coalescence partielle des gouttelettes de la microémulsion durant la phase de synthèse.

Tout au long de ce travail, qui consiste en la transposition du procédé **Stöber**, mis en œuvre en phase homogène, à un milieu plus complexe et hétérogène (macro ou microémulsion), nous comparerons les deux procédés et présenterons les éventuelles similitudes ou différences qui existent entre eux, afin de maîtriser les conditions de synthèse pour la fabrication de particules de silice de tailles contrôlées. Nous insisterons également sur l'aspect modélisation rarement abordé dans le cadre des études de précipitation en émulsion.

Chapitre I

ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

1. APERÇU THÉORIQUE DES PHÉNOMÈNES INTERVENANT EN PRÉCIPITATION

Dans cette première partie, nous définissons de manière simple et concise les principaux mécanismes intervenant lors des phénomènes de précipitation et cristallisation. Pour de plus amples détails sur les théories, le lecteur sera invité à consulter les références suivantes : Boistelle et Astier, 1988 ; Söhnle et Garside, 1992 ; Sherwood et Ristic, 1999 ; Mersmann, 2001 ; Mullin, 2001 ; Westhoff et coll., 2002 ; Veessler et coll., 2005.

1.1. Notions générales

La cristallisation est une opération unitaire de génie chimique présente dans de très nombreux procédés industriels. Lors de la cristallisation, deux processus concurrents du point de vue cinétique sont à prendre en considération : il s'agit de la **nucléation** (apparition de nouveaux cristaux en solution) et de la **croissance** (augmentation de leur taille). C'est la concurrence de ces deux mécanismes déterminants pour la distribution granulométrique finale du cristal, ainsi que la présence de plusieurs processus secondaires, qui rendent difficile toute étude sur la précipitation et plus généralement sur la cristallisation.

1.1.1. Définition de la précipitation

Söhnle et Garside (1992) définissent la précipitation comme une cristallisation très rapide, quasi - instantanée, conséquence de la forte sursaturation à laquelle elle a lieu c'est à dire de l'écart très élevé entre la solubilité et la concentration des réactifs mis en jeu. C'est pourquoi elle est aussi dénommée « cristallisation réactive ». Ce sont généralement des composés très insolubles qui donnent lieu à une précipitation.

1.1.2. Solubilité

La solubilité C^* désigne la quantité maximale de soluté qu'on peut dissoudre dans une quantité donnée de solvant à une température et une pression donnée, elle est généralement exprimée en mole de soluté par unité de volume de solution ou en kilogramme de soluté par kilogramme de solution.

1.1.3. Sursaturation et force motrice

Une solution est saturée en soluté à température et pression données lorsque sa concentration atteint la valeur maximale C^* .

Pour que la cristallisation se réalise, il faut se placer dans des conditions au-dessus de la saturation. En effet, comme tout processus de transfert de matière, la cristallisation nécessite une force motrice. Les toutes premières études menées sur la cristallisation ont rapidement révélé l'existence d'une zone dite métastable au-dessus de la courbe de saturation qui permet

de déclencher le processus (cf. Figure I.1). Dans cette zone métastable, la cristallisation a lieu uniquement en présence de cristaux de semence.

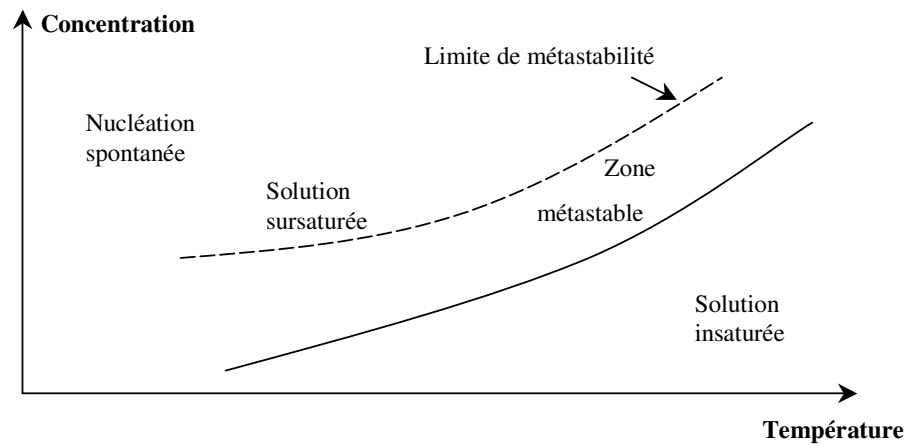


Figure I.1. Variation de la solubilité en fonction de la température.

La sursaturation est donc un état instable où la concentration du soluté est plus élevée que C^* dans les mêmes conditions de température et de pression. Cet état peut être atteint par refroidissement rapide, évaporation d'une partie du solvant ou addition d'un tiers corps.

La sursaturation peut s'exprimer de plusieurs façons :

$$(I.1) \quad \text{Sursaturation absolue : } s = C - C^*$$

$$(I.2) \quad \text{Sursaturation relative : } S_r = \frac{s}{C^*} = \frac{C}{C^*} - 1 = S - 1$$

$$(I.3) \quad \text{Rapport de sursaturation : } S = \frac{C}{C^*}$$

La sursaturation est la force motrice de la cristallisation. Tant que s sera positif, il y aura passage à l'état solide, sinon on aura une redissolution jusqu'à une valeur nulle de ces grandeurs, c'est-à-dire pour $C = C^*$. Ce paramètre de sursaturation est essentiel en ce qui concerne le rendement et la granulométrie du précipité obtenu. Plus sa valeur est grande, plus la précipitation est thermodynamiquement et cinétiquement favorable.

De façon rigoureuse, il est possible de définir la force motrice de la cristallisation comme une affinité chimique \mathcal{A} (Söhnel et Garside, 1992), c'est-à-dire comme la différence entre les potentiels chimiques μ_i des espèces constitutives du précipité dans la suspension de départ sursaturée et d'activité a_i , et ceux de la même suspension mais à l'équilibre de saturation, possédant une activité $a_{i,eq}$:

$$\mathcal{A} = n\mu_A + m\mu_B - n\mu_{A,eq} - m\mu_{B,eq}$$

avec, n et m sont les coefficients stœchiométriques ($nA + mB \rightarrow A_nB_m$) et $\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln(a_i)$.

où pour une espèce i , on désigne par μ_i son potentiel chimique à pression, température et composition donnée, $\mu_{i,eq}$ le même potentiel en équilibre avec le solide et μ_i^0 le potentiel chimique dans l'état de référence choisi. On rappelle qu'en phase liquide, les activités sont liées aux concentrations par la relation $a = \gamma C$.

Avec ces deux expressions, on peut réécrire :

$$\mathcal{A} = n.(\mu_A^0 + RT\ln(a_A)) + m.(\mu_B^0 + RT\ln(a_B)) - n.(\mu_{A,eq}^0 + RT\ln(a_{A,eq})) - m.(\mu_{B,eq}^0 + RT\ln(a_{B,eq}))$$

Soit
$$\mathcal{A} = R.T.\ln\left(\frac{a_A^n \cdot a_B^m}{a_{A,eq}^n \cdot a_{B,eq}^m}\right)$$

A l'équilibre, l'affinité est nulle et donc $a_A^n \cdot a_B^m = a_{A,eq}^n \cdot a_{B,eq}^m$ d'où l'on tire les expressions des produits de solubilité vraie K_S et apparente K_S' :

$$K_S = a_{A,eq}^n \cdot a_{B,eq}^m$$

$$K_S' = C_{A,eq}^n \cdot C_{B,eq}^m$$

La détermination des activités est souvent difficile et passe par la détermination des coefficients d'activité de chaque ion dans la solution. La plupart des modèles de la littérature sont des extensions du modèle de Debye-Hückel (Bromley, 1973). Ces méthodes passent par le calcul de la force ionique du système et nécessitent la connaissance des contributions ioniques de chaque entité, ce qui rend parfois difficile leur application.

1.2. Dynamique de la cristallisation

1.2.1. La nucléation

Pour que le précipité apparaisse en solution, il faut la présence de germes qui constituent les embryons des futurs cristaux. Or, lorsque la sursaturation est établie, ceux-ci sont formés après un temps plus ou moins long, appelé « temps de latence » ou « temps d'induction » qui varie selon la valeur de la sursaturation et le phénomène de nucléation mis en jeu. En effet, ces germes peuvent être formés de deux façons : soit à partir de la solution claire et on parle alors de « nucléation **primaire** », soit à partir de cristaux déjà formés et c'est la « nucléation **secondaire** ». Ces différents cas sont eux-mêmes subdivisés :

- Nucléation primaire : pas de contribution du précipité considéré.
 - Homogène : spontanée au sein du liquide.
 - Hétérogène : à la surface des parois ou d'impuretés.
- Nucléation secondaire : à partir du précipité considéré.
 - Apparentes : brisures de cristaux.
 - Vraie : proche de la nucléation primaire homogène.
 - De contact : collisions de cristaux.

La nucléation primaire est l'apparition de nucléi dans un milieu où il n'existe encore aucune particule de la phase qui précipite.

La nucléation secondaire résulte de la présence en solution de particules de même nature que les nuclei formés. Dans la plupart des cas industriels, c'est ce phénomène qui prédomine puisqu'il ne nécessite qu'une très faible sursaturation.

1.2.1.1. Nucléation primaire

On distingue deux types de nucléation primaire : une **homogène** si les nucléi se forment dans le volume de la solution, et une **hétérogène** si les nucléi prennent naissance sur les parois du cristalliseur, celles de l'agitateur ou sur des particules solides en suspension dans la solution.

1.2.1.1.1. Nucléation primaire homogène

La description de ce phénomène, fort bien détaillé dans la littérature, est basée sur des considérations thermodynamiques et cinétiques. En plus des ouvrages de référence présentés en début de chapitre, nous citerons le livre de Nielsen (1964) et les articles historiques de Volmer et Weber (1926) et Becker et Döring (1935).

Dans ce mécanisme de formation de germes, il n'existe encore aucun cristal solide formé. Les molécules ou ions précurseurs dans la solution ultra-pure sursaturée s'associent en amas de rayon r , correspondant à une population de n précurseurs, et se redispersent constamment.

En effet, la variation d'énergie libre ΔG du système lors du passage de l'état soluté à l'état solide est la somme de l'énergie de formation du solide, négative et proportionnelle à r^3 (force volumique) et de l'énergie de formation d'une interface liquide – solide, positive, qui varie en r^2 (force surfacique) :

$$(I.4) \quad \Delta G_{\text{homogène}} = \frac{-4\pi r^3}{3V_m} \cdot k_B T \cdot \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma$$

où, k_B est la constante de Boltzmann, V_m le volume moléculaire, γ la tension superficielle, T la température et S la sursaturation.

La variation d'énergie libre est illustrée ci-après par la Figure I.2.

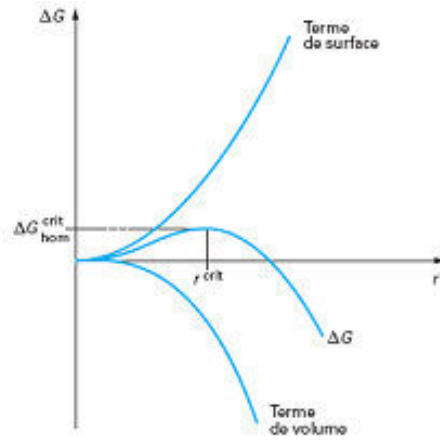


Figure I.2. Energie libre d'activation de la nucléation homogène en fonction du rayon du germe.

ΔG passe donc par un maximum ΔG^{crit} qui correspond à la barrière énergétique à franchir pour créer un germe ayant un rayon critique r^{crit} . En ce point, le germe est alors composé de n^{crit} précurseurs, fonction décroissante de la sursaturation, et a un rayon critique r^{crit} . Cette valeur r^{crit} est la taille critique des nucléi, obtenue lorsque $\partial\Delta G/\partial r = 0$:

$$(I.5) \quad r^{crit} = \frac{2 \cdot V_m \cdot \gamma}{k_B \cdot T} \cdot \frac{1}{\ln(S)} = \frac{C}{\ln(S)}$$

La valeur de r^{crit} est unique pour un système {solution, soluté, température} donné. A la taille critique r^{crit} , le germe est en équilibre instable. Il croît ou se dissout selon qu'on lui ajoute ($r > r^{crit}$) ou qu'on lui retire ($r < r^{crit}$) une molécule.

Ainsi ΔG^{crit} correspondante est :

$$(I.6) \quad \Delta G^{crit} = \frac{16\pi}{3} \cdot \left[\frac{V_m}{k_B T} \right]^2 \cdot \gamma^3 \cdot \frac{1}{(\ln(S))^2}$$

La vitesse de nucléation primaire homogène est fonction de l'énergie libre de formation des nucléi et est donnée par la relation suivante :

$$(I.7) \quad r_N = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^{crit}}{k_B T}\right)$$

En substituant ΔG^{crit} par son expression, on obtient :

$$(I.8) \quad r_N = A \cdot \exp\left[\frac{-16\pi V_m^2 \gamma^3}{3 \rho^2 (k_B T)^3 (\ln S)^2}\right]$$

D'où l'expression classique de la vitesse de nucléation primaire r_N de la forme :

$$(I.9) \quad r_N = A \cdot \exp \left[-\frac{B}{(\ln S)^2} \right]$$

Il est souvent difficile de connaître la tension superficielle, le volume moléculaire et la forme géométrique. Pour cette raison, on fait apparaître les constantes A et B qui englobent en une seule valeur l'influence de plusieurs grandeurs physico-chimiques et géométriques.

A partir de la valeur de B qui varie généralement entre 5 et 200 (Mersmann, 1988), on peut calculer la valeur de la tension superficielle γ :

$$(I.10) \quad \gamma = \left[\frac{27 \rho_C^2 \phi_V^2 R^2 k_B T^3}{4 M_C^2 \phi_S^3} \cdot B \right]^{\frac{1}{3}}$$

où, ϕ_V est le facteur de forme volumique, ϕ_S le facteur de forme surfacique, ρ_C la masse volumique du cristal et M_C la masse molaire du cristal.

Kind et Mersmann (1983) proposent pour A l'expression suivante :

$$(I.11) \quad A = 3/2 \cdot V_m D (CN_A)^{7/3} S^{7/3} \left(\frac{\gamma}{N_A RT} \right)^{1/2}$$

où, N_A est le nombre d'Avogadro et D la diffusivité volumique ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) calculée par Kind et Mersmann (1983) :

$$(I.12) \quad D = \frac{RT}{4\pi\mu N_A d_n}$$

d_n est le diamètre des nucléi et μ la viscosité de la solution ($\text{Pa} \cdot \text{s}$).

Les valeurs de A sont de l'ordre de $10^{33 \pm 3} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ (Nyvlt et coll., 1985). Dirksen et Ring (1991) indiquent quant à eux des valeurs de $10^{36} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.2.1.1.2. Nucléation primaire hétérogène

La nucléation primaire hétérogène est introduite artificiellement par des surfaces étrangères qui catalysent la germination des nucléi (poussières, impuretés, parois du réacteur, chicane, agitateur...).

Le mécanisme hétérogène requiert une sursaturation beaucoup plus faible. En effet, si dans le premier cas l'amas était sphérique, il se greffe ici sur le substrat et croît sous forme de calotte sphérique dont la courbure dépend de l'angle de contact θ entre les deux éléments, et donc de leur affinité.

$$(I.13) \quad \Delta G_{\text{hétérogène}} = \Delta G_{\text{homogène}} \cdot \frac{(1 - \cos \theta)^2 \cdot (2 + \cos \theta)}{4}$$

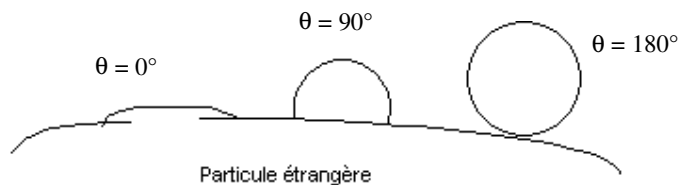


Figure I.3. Nucléation hétérogène sur une particule étrangère

Comme le rayon critique des nucléi reste approximativement le même qu'en nucléation homogène, il faut beaucoup moins de précurseurs pour l'atteindre, donc une plus faible sursaturation.

Cette propriété de catalyse de la nucléation par le substrat est très difficilement contrôlable et a des effets contradictoires : son principal désavantage est l'encroûtement parfois catastrophique des cristallisoirs, mais une application majeure est l'ensemencement de solutions par des particules solides (par exemple de micas pour provoquer la formation de neige ou d'iodure d'argent (AgI)). Cependant, des deux mécanismes de nucléation primaire, l'hétérogène est souvent prépondérant car il est presque impossible d'éviter les grains de poussière ou de particules résiduelles d'une opération de cristallisation précédente, et l'agitation elle-même introduit ces effets externes par rotation. Pour un ensemble de conditions données, il existe, généralement, un domaine de sursaturation au-delà duquel la nucléation est homogène, et en-deçà duquel elle est hétérogène, comme le montre la Figure I.4.

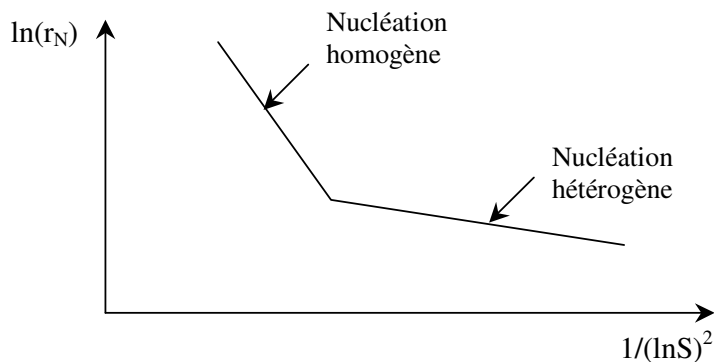


Figure I.4. Distinction des deux mécanismes de nucléation.

La vitesse de nucléation primaire hétérogène est exprimée par la même relation que la vitesse de nucléation homogène, mais les constantes A et B sont modifiées.

Souvent, la formule théorique (I.8) est approchée par une relation empirique du type :

$$(I.14) \quad r_N = k_N \cdot S^n$$

où k_N est une constante cinétique de la nucléation primaire, et n un exposant caractéristique qui prend approximativement des valeurs de 1 à 3 dans le cas de la nucléation primaire hétérogène et des valeurs supérieures à 3 dans le cas de la nucléation primaire homogène.

1.2.1.2. Nucléation secondaire

La nucléation secondaire résulte de la présence en solution de particules de même nature que les nucléi formés. Elle peut alors se produire à de bien plus faibles sursaturations que celles nécessaires pour la nucléation primaire. Ce phénomène de nucléation est aussi plus complexe que le précédent et donc moins bien maîtrisé.

On distingue trois types de nucléation secondaire : apparente, vraie et de contact.

1.2.1.2.1. Nucléation secondaire apparente

La nucléation secondaire apparente se fait par le détachement de petits fragments de la surface des particules dont la taille est supérieure à la taille critique. Ces fragments sont donc stables et deviennent des centres de croissances. Ce détachement peut avoir lieu spontanément à partir de particules introduites en solution (ensemencement), d'une particule polycristalline fragile, ou par micro-abrasion des coins et arrêtes des particules due à une agitation trop importante.

1.2.1.2.2. Nucléation secondaire vraie

La nucléation secondaire vraie consiste en la création de germes par interaction entre un cristal et un élément solide (paroi, mobile, chicane...), ou entre deux cristaux. Dans les deux cas, ce choc libère suffisamment d'énergie pour qu'il y ait création de nucléi.

1.2.1.2.3. Nucléation secondaire de contact

La nucléation secondaire de contact est provoquée par la collision d'un cristal en phase de croissance avec une autre surface solide de la même espèce.

1.2.1.2.4. Bilan

La difficulté du contrôle de la nucléation secondaire provient de sa dépendance en un nombre important de facteur : sursaturation, température, état de mélange...

D'une manière générale, la vitesse de nucléation secondaire peut se mettre sous la forme d'une relation empirique :

$$(I.15) \quad r_N = k_g . S^i . m_c^j . N^k$$

avec, kg est un facteur cinétique qui dépend de la puissance d'agitation, S la sursaturation absolue, m_c la masse totale des cristaux, N la vitesse d'agitation et i, j et k des exposants qui varient entre 0 et 2 dans la plupart des cas.

1.2.2. La croissance

Lorsque le germe a une taille supérieure à la taille critique, il se met à croître pour atteindre un état de plus grande stabilité, et cette croissance durera tant que le milieu restera sursaturé. Les mécanismes de croissance alors mis en jeu ne sont malheureusement pas bien connus pour la cristallisation. Ces mécanismes sont d'autant plus difficiles à étudier que les impuretés peuvent jouer un rôle inhibiteur ou accélérateur de la croissance.

L'étude de la croissance des cristaux nécessite une analyse de tous les faciès de croissance et par la suite la détermination d'une loi par faciès. Cette approche étant très compliquée, on travaille généralement avec une vitesse moyenne décrivant la croissance globale de l'ensemble des cristaux.

La vitesse linéaire de croissance cristalline G est définie comme l'augmentation de la taille caractéristique du cristal par unité de temps :

$$(I.16) \quad G = \frac{dL}{dt}$$

Généralement, on décompose la croissance cristalline en trois étapes successives :

- Etape de diffusion : transfert du soluté vers la surface du cristal.
- Etape d'intégration : intégration du soluté au réseau cristallin, ou réaction chimique.
- Dissipation de la chaleur libérée par intégration.

La troisième étape est très rapide en comparaison des deux autres, elle n'est donc pas limitante.

1.2.2.1. Mécanisme de croissance par intégration

Dans le cas d'une vitesse d'intégration faible, on parle de croissance réactionnelle ou de limitation par intégration de surface.

Plusieurs modèles théoriques sont proposés pour expliquer ce processus. Burton, Cabrera et Frank (1951) proposent le modèle suivant :

$$(I.17) \quad G = \alpha \cdot S_r^2 \tanh\left(\frac{\beta}{S_r}\right)$$

où, S_r est la sursaturation relative et α et β sont des constantes cinétiques à déterminer.

Pour des valeurs de sursaturation faible, $\tanh\left(\frac{\beta}{S_r}\right) \approx 1$ et $G \approx \alpha S_r^2$, tandis que pour des valeurs de sursaturation élevées, $\tanh\left(\frac{\beta}{S_r}\right) \approx \frac{\beta}{S_r}$ et $G \approx \alpha \beta S_r$.

A partir de ces résultats, on peut donc proposer une expression de la loi cinétique de croissance cristalline s'écrivant :

$$(I.18) \quad G = k_G \cdot s^g$$

où, s est la sursaturation absolue, k_G la constante cinétique de croissance et g l'ordre de la cinétique de croissance variant généralement de 1 à 2.

1.2.2.2. Mécanisme de croissance par limitation diffusionnelle

Lorsque le transfert du soluté au sein de la solution vers la surface de la particule est l'étape limitante, on dit que la croissance se produit par limitation diffusionnelle.

La vitesse de croissance est donnée par la relation suivante :

$$(I.19) \quad \frac{1}{M_C} \cdot \frac{dm_c}{dt} = k_d \cdot A \cdot (c_{sol} - c_i)$$

où, k_d est le coefficient de transfert de matière, c_i la concentration à l'interface cristal/solution, m_c la masse des cristaux, M_C la masse molaire du cristal formé, A la surface des cristaux et c_{sol} la concentration en soluté au sein de la solution.

Au niveau d'un seul cristal, on a :

$$m_c = \rho_C \cdot \phi_V \cdot L^3 \text{ et } A_c = \phi_S \cdot L^2$$

où, ρ_C est la masse volumique du cristal formé ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) et A_c la surface d'un cristal.

En remplaçant m_c et A_c par leurs expressions et après intégration, on obtient :

$$(I.20) \quad 3 \cdot \rho_C \cdot \frac{\phi_V}{\phi_S} \cdot G = k_d \cdot (c_{sol} - c_i)$$

Lorsque le processus de transfert est limitant, on a $c_i = C^*$.

Ce qui conduit à :

$$(I.21) \quad G = k_d \cdot \frac{\phi_S}{\phi_V} \cdot \frac{M_c}{3 \cdot \rho_C} \cdot (c_{sol} - C^*)$$

1.2.2.3. Régime intermédiaire

Souvent les deux processus précités ont des vitesses du même ordre. En général, il est possible de qualifier l'influence de chacun d'entre eux.

Garside (1985) a défini un facteur d'efficacité η comme le rapport de la vitesse de croissance réelle sur la vitesse maximale de croissance obtenue en cas d'absence de limitation diffusionnelle ($c_i = c_{sol}$).

$$(I.22) \quad \eta = \frac{k_g \cdot (c_i - C^*)^g}{k_g \cdot (c_{sol} - C^*)^g} = \frac{(c_i - C^*)^g}{(c_{sol} - C^*)^g}$$

c_i peut être déterminé à partir de l'équation d'égalité des flux de transfert et d'intégration.

$$(I.23) \quad 3 \cdot k_g \cdot \frac{\phi_v}{\phi_s} \cdot \frac{\rho_c}{M_c} \cdot (c_i - C^*)^g = k_d \cdot (c_{sol} - c_i)$$

Le facteur efficacité η renseigne sur le régime de croissance limitant. Quand le processus d'intégration contrôle la croissance cristalline, on a $c_i \approx c_{sol}$ et $\eta \approx 1$, tandis que quand le processus de transfert de matière est le processus limitant, on a $c_i \approx C^*$ et $\eta \approx 0$.

Le nombre adimensionnel de Damköhler (Da) définit le rapport de la vitesse maximale d'intégration à la vitesse maximale de diffusion.

$$(I.24) \quad Da = \frac{k_g \cdot (c_{sol} - C^*)^g}{\frac{\phi_s \cdot k_d \cdot M_c}{3 \cdot \phi_v \cdot \rho_c} \cdot (c_{sol} - C^*)}$$

Lorsque Da est faible, la croissance est limitée par la réaction chimique, c'est le régime chimique. Lorsque Da est grand, la croissance est limitée par la diffusion, c'est le régime diffusionnel.

1.3. Autres phénomènes

Il existe d'autres phénomènes qui ne sont pas observés systématiquement : l'existence de polymorphes, l'agglomération ou l'agrégation qui ont surtout lieu pendant la croissance lorsque la sursaturation est encore grande, la brisure et le mûrissement d'Ostwald qui, lui, intervient surtout lorsque l'équilibre entre les cristaux et la solution est globalement atteint.

1.3.1. Cas des polymorphes

Certaines espèces ont la possibilité de cristalliser sous forme de plusieurs variétés polymorphiques à partir d'une même solution, c'est-à-dire qu'ils correspondent au même soluté mais sous des formes cristallines différentes. Dans ce cas, la cristallisation donne toujours en premier lieu, pour des raisons cinétiques, le polymorphe dont l'énergie libre est la plus proche de celle du système initial, donc celui dont la solubilité est immédiatement inférieure à la concentration de départ. Le composé à énergie libre la plus faible (le plus stable thermodynamiquement) est alors formé dans un second temps. Le solide intermédiaire peut

ainsi rester des années sous forme métastable car les transitions de phase à l'état solide sont rares à température ambiante. En fait, la métastabilité durera aussi longtemps qu'aucun germe du polymorphe le plus stable n'apparaîtra en solution. Cependant, il est possible de contrôler le polymorphisme par ensemencement.

1.3.2. Agrégation et agglomération

Nous définissons ici **l'agrégation** comme la réunion de particules primaires qui sont ensuite cimentées entre elles par des ponts cristallins pour donner un édifice unique (Napper, 1983). En cristallisation ou en précipitation, la sursaturation peut en effet permettre de lier fortement entre elles des particules primaires. L'agrégation diffère ainsi de **l'agglomération** qui peut se produire en solution saturée ou sous-saturée et qui met en jeu des forces de liaison interparticulaires beaucoup plus faibles comme les forces de Van der Waals ou les forces hydrophobes. Ce phénomène est très important en précipitation et est pourtant généralement sous-estimé. C'est donc souvent une source d'erreur dans le dimensionnement cinétique des cristallisoirs industriels.

Il est nécessaire de distinguer **l'agrégation** ou **coagulation** de **l'agglomération** ou **floculation**. En effet, on parle de :

- **coagulation** ou **agrégation**, dans le cas d'une cimentation très forte entre les particules, assurée par des liaisons chimiques. Dans ce cas, **l'agrégat** ou **coagulum** est formé d'un groupe de particules primaires. La surface totale de l'agrégat est inférieure à la somme des surfaces des particules primaires qui le constituent.
- La **floculation** ou **agglomération** intervient lorsque les forces de cohésion sont faibles ou pour les processus intervenant en absence de sursaturation. Dans ce cas, le **floc** ou **agglomérat** est un groupe de particules primaires ou d'agrégats. La surface d'un agglomérat est égale à la somme des surfaces des particules primaires ou agrégats qui le constituent.

On peut distinguer deux types de mécanismes d'agglomération, classiquement désignés par **orthocinétique** et **péricinétique** : (i) l'agglomération « **orthocinétique** » est due à des gradients de vitesse imposés par l'agitation ou l'écoulement du fluide, (ii) l'agglomération « **péricinétique** » est due au mouvement brownien des particules.

En précipitation, l'agrégation se produit avec des cristaux de faible taille (inférieure à 1 à 10 μm) : il est ainsi très difficile d'obtenir des monocristaux bien développés dans le cristallisoir. Elle dépend de l'hydrodynamique (via la turbulence, la viscosité du milieu et la taille des particules) et de la physico-chimie des particules pour les forces d'attraction / répulsion. Elle est favorisée par les impuretés (surtout organiques), des concentrations de réactifs élevées (ce qui peut entraîner de très fortes sursaturations) et par l'agitation. Le pH du milieu y est également très influent puisqu'il peut modifier les charges superficielles des

molécules, les doubles couches électroniques et les potentiels zêta (ou potentiels électrocinétiques).

Nous aborderons de nouveau, dans le chapitre IV, les concepts d'agrégation et d'agglomération dans le cadre de la **théorie DLVO**. Cette théorie considère que l'énergie d'interaction totale entre deux particules résulte de la somme d'un terme répulsif, fonction de la longueur de Debye (répulsions électrostatiques entre particules de même charges) et d'un terme attractif, fonction de la constante de Hamaker (forces attractives de type Van Der Waals).

1.3.3. La brisure

La brisure est le processus par lequel un cristal se fragmente en plusieurs cristaux plus petits. Ce mécanisme s'applique préférentiellement aux particules agglomérées et en général seul les particules ou agglomérats de plus de 200 μm peuvent être brisés (David et coll., 1995). La brisure des particules est un phénomène **purement mécanique** induit soit par les **chocs** (particules – agitateur, particules – parois) soit par les contraintes de **cisaillement** exercées par le liquide sur le cristal ou l'agglomérat.

1.3.4. Le mûrissement d'Ostwald

Ce phénomène se produit dans les suspensions laissées longtemps au repos après la cristallisation ou la précipitation, même à température constante. En fait, lorsque la croissance est terminée, du moins en apparence, la concentration de la solution est revenue à la solubilité C^* . Or, dans le système, il y a de très nombreux cristaux formés à des moments différents et donc de tailles très différentes.

Si l'on reprend l'équation (I.5) de Gibbs – Thomson :

$$(I.5) \quad r^{crit} = \frac{2.V_m.\gamma}{k_B.T.\ln(S)}$$

On obtient la relation :

$$(I.25) \quad \ln\left(\frac{C}{C^*}\right) = \frac{2.M.\gamma}{\rho.R.T} \cdot \frac{1}{r}$$

Où M/ρ est le volume d'une mole de cristal.

Pour la particule de rayon r , il y aura donc une concentration $C(r)$ supérieure à C^* pour laquelle elle est stable. Pour une concentration C donnée, une particule de rayon supérieur à r va croître puisque pour elle, la solution est sursaturée. Et inversement : si la particule de taille inférieure à r va se dissoudre puisqu'elle aurait besoin d'une solution de concentration supérieure à C^* pour être stable ou grossir. Il y a donc sursolubilité des petits cristaux dans une solution qui est globalement à la concentration d'équilibre C^* .

Dans une même solution, les plus petits cristaux sont donc condamnés à se dissoudre. Le soluté ainsi généré va être récupéré par les plus gros cristaux qui vont, quant à eux, croître. Théoriquement, ce processus ne s'arrête que quand tous les cristaux ont rigoureusement la même taille ou qu'il ne reste qu'un unique cristal en solution. En pratique, on constate un déplacement de la distribution de taille vers les valeurs élevées.

1.4. Conclusion

Les mécanismes décrits précédemment sont très sensibles à la sursaturation S . Il est donc nécessaire de contrôler la sursaturation pour pouvoir maîtriser la taille des cristaux. De nombreuses recherches ont été menées ces dernières années afin de maîtriser les processus de mélange en solution qui gouvernent directement la formation des particules (Bénet et coll., 2002 ; Rousseaux et coll., 1999). Différents mélangeurs rapides (à jet d'impact), qui permettent de confiner les réactifs lors de leur mise en contact ont été développés et appliqués avec plus ou moins de succès à l'échelle industrielle (Salvatori et coll., 2002). Ces dispositifs physiques ont permis de maîtriser les conditions hydrodynamiques lors de la mise en contact des réactifs. Toutefois, il est possible d'atteindre ce but en limitant le volume de précipitation à celui d'une goutte au sein d'une émulsion. Les gouttelettes de l'émulsion sont alors des réacteurs pour la formation des particules.

2. LES ÉMULSIONS

2.1. Qu'est ce qu'un tensioactif ?

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles : ils sont composés d'une partie hydrophile (polaire) et d'une partie hydrophobe ou lipophile (apolaire). Ces deux parties bien qu'incompatibles en terme de solubilité, ne peuvent se séparer car elles sont reliées par une liaison chimique covalente. Ces molécules vont donc rechercher des milieux possédant à la fois des caractéristiques hydrophiles et lipophiles. Elles vont ainsi s'adsorber aux surfaces libres ou aux interfaces (liquide – liquide ou liquide – solide) et réduire l'énergie libre du système.

Les tensioactifs sont classés suivant la nature de la partie polaire. On distingue quatre groupes distincts :

- Les tensioactifs anioniques : le groupement polaire de la molécule porte une charge négative.
- Les tensioactifs cationiques : le groupement polaire de la molécule porte une charge positive.
- Les tensioactifs amphotères : ils s'ionisent en solution aqueuse pour former un cation en milieu acide et un anion en milieu basique.

- Les tensioactifs non ioniques : ils sont classés suivant la nature de la liaison unissant la partie hydrophile et la partie lipophile. L'avantage de ces tensioactifs est qu'ils sont insensibles au pH et ne présentent pas d'interactions avec les autres ions.

2.2. Les émulsions

L'étude scientifique des émulsions n'a commencé qu'au début du 20^{ème} siècle mais a pris très vite une ampleur extraordinaire. De nos jours, on retrouve les émulsions dans de nombreux domaines d'applications. Elles sont utilisées en peintures, bitumes, produits cosmétiques et d'hygiène, combustibles, fluides d'usinage ou de forage, produits phytosanitaires ou encore comme véhicules de conditionnement mixte aqueux-organiques...

2.2.1. Définitions

Une émulsion est un système hétérogène composé au moins de deux liquides non miscibles généralement de l'eau (E) et de l'huile (H). De ce fait, la dispersion est instable car il y a création d'une interface E/H qui est défavorable. En effet, le travail nécessaire pour générer un centimètre carré d'une nouvelle interface est :

$$(I.26) \quad W = \gamma_i \cdot \Delta A$$

où γ_i est la tension interfaciale entre les deux liquides et ΔA la modification de l'aire interfaciale (Becher, 1966).

Pour augmenter la stabilité du système tout en conservant la modification de surface ΔA , il faut donc diminuer la tension interfaciale γ_i . Pour ce faire, nous avons recours à l'ajout d'additifs tels que des tensioactifs afin de permettre la dispersion d'un liquide dans l'autre sous forme de gouttelettes.

On parle donc d'émulsion eau-dans-huile (E/H) ou huile-dans-eau (H/E), la première phase citée étant la phase dispersée. Le type d'émulsion formée peut être caractérisé par conductimétrie et la taille des gouttes est déterminée par granulométrie.

Au terme « émulsion », s'ajoute souvent un préfixe tel que macro, micro, mini ou nano (Solans et coll., 2005).

- On utilise le terme **macroémulsion** ou simplement émulsion pour désigner des émulsions dont le diamètre des gouttes excède le micromètre. Cette valeur correspondant à peu près à la dimension minimale accessible par agitation mécanique.
- En dessous d'une taille de gouttelette de 200 nm, on parle de **mini** ou **nanoémulsions**. Ce sont également des systèmes biphasiques, mais leur préparation exige des méthodes non conventionnelles, comme l'inversion de phase. Ces émulsions sont transparentes ou translucides pour des tailles de gouttes allant de 20 à 200 nm.

- Les **microémulsions** caractérisent des systèmes thermodynamiquement stables. Ce sont des émulsions dont le diamètre des gouttes est inférieur à 100 nm. L'obtention de ce type d'émulsion exige une formulation adaptée et ne nécessite aucun apport d'énergie extérieur. Une simple agitation manuelle suffit à former la microémulsion.

⊗ Attention à ne pas confondre ces systèmes avec les microémulsions bicontinues. En effet, ces dernières sont des systèmes monophasiques, généralement transparents ou translucides, de faible viscosité, qui contiennent des microdomaines labiles d'eau et d'huile séparés par un film souple de tensioactif.

Quelle que soit la dimension de leurs gouttelettes, les macro et les mini ou nano émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables qui se séparent, plus ou moins rapidement, en deux phases. En pratique, on constate cependant des stabilités qui peuvent atteindre plusieurs années, surtout dans le cas des nanoémulsions. La stabilisation du système dépend à la fois de sa formulation et de l'énergie dépensée pour disperser un liquide dans l'autre. Par contre, les microémulsions sont toujours thermodynamiquement stables. De plus, leur formulation est telle qu'une simple agitation manuelle suffit pour les former.

2.2.2. Précipitation en émulsions

On trouve actuellement deux principales voies de synthèse de particules par précipitation en émulsion, selon les affinités des phases réactives.

La première concerne l'ajout contrôlé d'un réactif B (voir Figure I.5, a) à une émulsion (ou microémulsion) eau-dans-huile contenant un réactif A. On se limite alors à des précipitations hétérogènes, les réactifs étant, au départ, immiscibles.

La seconde méthode consiste en la mise en contact de deux émulsions, ou deux microémulsions, contenant l'une le réactif A et l'autre le réactif B, dans le but d'obtenir le produit C recherché (voir Figure I.5, b).

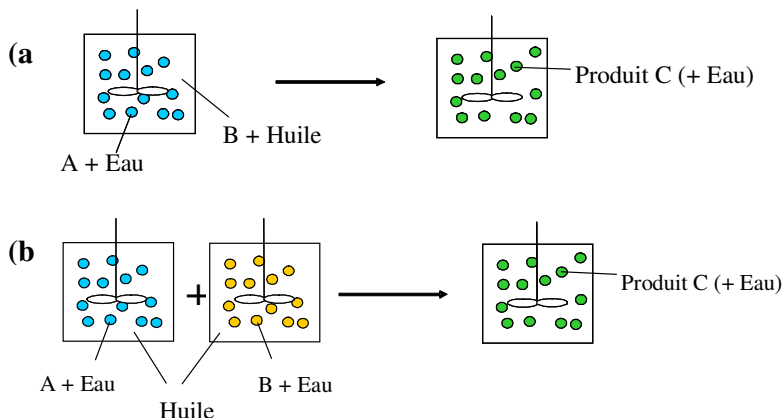


Figure I.5. Synthèse de particules par précipitation en émulsion.

Dans les deux cas, les tailles des particules sont limitées à celles des gouttes, mais de nombreuses difficultés subsistent quant à la mise en œuvre, la compréhension et la maîtrise de tels procédés. Ce travail de thèse a pour but de comprendre et de formaliser la précipitation en émulsions.

2.3. Choix des tensioactifs

Dans le cadre de la thèse, nous nous intéressons à la formulation d'émulsions (macro ou microémulsions). Les gouttelettes de ces émulsions seront ensuite le siège de la réaction de précipitation.

Le choix du tensioactif doit prendre en compte le type d'émulsion à préparer et la nature des phases. A ce jour, il n'existe pas de méthode absolue pour déterminer « le » tensioactif pour une émulsion donnée. Nous allons donc passer en revue les deux principales théories qui permettent de sélectionner le(s) tensioactif(s) pour une application précise.

2.3.1. Règle de Bancroft

La règle de Bancroft (1913) relie la solubilité du tensioactif au sens de l'émulsion. Ainsi, l'émulsion formée a pour milieu continu la phase dans laquelle le tensioactif est le plus soluble. Par exemple, si le tensioactif est hydrophile, l'émulsion est de type huile-dans-eau. Quelques années plus tard, cette règle a été confirmée par différents chercheurs (Harking et coll., 1917 ; Finkle et coll., 1923).

2.3.2. Balance Hydrophile-Lipophile (HLB)

La notion de HLB, de l'anglais hydrophilic-lipophilic balance, a été introduite par Griffin en 1949 et découle d'un souci de classement des tensioactifs, non par rapport à leur structure mais par rapport à leur utilisation. C'est la méthode la plus utilisée pour caractériser les tensioactifs et exprimer leur hydrophilie ou lipophilie.

La méthode consiste à attribuer à chaque tensioactif une valeur numérique qui caractérise cette balance entre les propriétés hydrophiles et lipophiles. Le choix de l'échelle fut arbitraire et compris entre 1 et 20. Les plus lipophiles sont en bas de l'échelle et les plus hydrophiles en haut, avec un point « neutre » qui se situe autour de 10.

2.3.2.1. Détermination du HLB

2.3.2.1.1. Cas des tensioactifs non ioniques

Une constatation expérimentale a montré que la valeur de la HLB est fonction de la proportion de la masse de la partie hydrophile ($M_{\text{hydrophile}}$) à la masse totale du tensioactif (M_{totale}). Ainsi, en 1954, Griffin a publié une équation permettant de calculer la valeur de la HLB pour les surfactifs non ioniques polyéthoxylés.

$$(I.27) \quad HLB = 20 \frac{M_{hydrophile}}{M_{totale}}$$

A partir de cette équation, les tensioactifs dont le HLB est supérieur à 10 ont une affinité plus importante pour la phase aqueuse et produisent des émulsions H/E. Les émulsions E/H peuvent être formées en utilisant des tensioactifs amphiphiles avec des HLB inférieurs à 10.

2.3.2.1.2. Cas des tensioactifs de type ester

Griffin (1954) a également proposé, à partir de données expérimentales, une équation qui permet de calculer le HLB de tensioactifs non ioniques de type ester :

$$(I.28) \quad HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right)$$

Où S est l'indice de saponification de l'ester et A est l'indice de l'acide gras présent.

2.3.2.1.3. Méthode des incréments

Davies a proposé en 1957 une méthode incrémentielle qui consiste à calculer le HLB des tensioactifs en utilisant la somme des contributions des différents groupes (hydrophiles et lipophiles) présents dans la molécule. La HLB du tensioactif est :

$$(I.29) \quad HLB = 7 + \sum(\text{valeurs des groupes hydrophiles}) - \sum(\text{valeurs des groupes lipophiles})$$

Une liste des incréments attribués est donnée dans le Tableau I.1.

Groupes hydrophiles		Groupes lipophiles	
-(CH ₂ CH ₂ O)-	0.33	-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ O)-	0.15
-O-	1.3	-CH-, -CH ₂ -, -CH ₃ -	0.475
-COOH-	2.1	-CF ₂ -, -CF ₃ -	0.87
-SO ₄ Na-	38.7		

Tableau I.1. Valeurs des groupements chimiques pour le calcul du HLB suivant Davies.

N.B. : Même si à l'origine la notion de HLB a été établie pour des tensioactifs non ioniques avec une échelle de 1 à 20, on peut aussi calculer une HLB pour les composés ioniques, dont la valeur peut aller jusqu'à 40, compte tenu de la très grande hydrophilie du groupement polaire ionisé.

2.3.2.2. *Limitations de la notion de HLB*

L'utilisation du HLB demeure toujours une des méthodes les plus utilisées pour le choix des tensioactifs afin de formuler des émulsions. Cependant, cette méthode est très simpliste et ne prend pas en compte un certain nombre de paramètres. En effet, elle ne considère pas l'ensemble de l'environnement physico-chimique du tensioactif. De même, elle ne prend pas en compte la température qui est un paramètre important surtout dans le cas des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés. Il ne s'agit donc pas de choisir « en aveugle » un composé uniquement sur la valeur de son HLB. Pour s'aider dans l'élaboration des macro et microémulsions, il existe un autre outil de choix plus complet basé sur la notion de HLD (acronyme anglais de Différence Hydrophile-Lipophile) (Salager et coll., 2006).

3. LA SILICE

3.1. La silice dans l'industrie

Les premières industries consommatrices de silice sont celles de la verrerie (verre plat, verre d'emballage, verre technique, fibres de verre) et de la fonderie (moules de fours). Ces industries représentent environ 80% de la consommation de silice. Un autre secteur d'utilisation est l'électrometallurgie pour la fabrication des ferro-alliages, dont le ferro-silicium, du silicium métal, des produits électro-fondus pour abrasifs et réfractaires, dont le carbure de silicium.

On utilise aussi la silice dans le bâtiment : enduits, mortiers, bétons ; comme charge minérale: peintures, plastiques ou encore comme dégraissant dans l'industrie céramique.

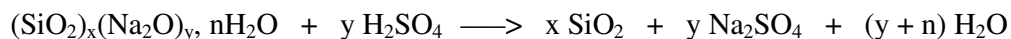
Les différentes qualités de silice correspondent aux différents usages. En particulier, la silice extra pure est demandée en électrometallurgie et dans les secteurs de haute technologie. En électronique, elle est utilisée pour prévenir l'oxydation des différents composants électroniques. Les prix varient en fonction des qualités de produits.

3.2. Les silices synthétiques

Ces silices sont, la plupart du temps, amorphes : SiO_2 , (Bergna, 1994 ; Carette et Pouchol, 1995 ; Hench, 1998).

3.2.1. Les silices précipitées

Elles représentent 80 % de la production mondiale des silices amorphes synthétiques. Elles sont obtenues par action d'un acide (principalement H_2SO_4 , mais aussi HCl , CO_2 ...) sur une solution de silicate de sodium (de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 3.5). Le pH est maintenu à une valeur supérieure à 7, la concentration de la solution est de 40 à 150 g de SiO_2 par litre.



Le silicate de sodium est préparé soit par fusion alcaline (avec Na_2CO_3) à 1050 – 1100°C du sable naturel, soit par attaque à 180 - 220°C du sable par la soude.

Le silicate de sodium est également utilisé dans les détergents, le collage des cartons ou encore pour la préparation des zéolithes.

Les silices précipitées sont principalement utilisées dans le renforcement des élastomères, ceci en remplacement des noirs de carbone qui présentent l'inconvénient de laisser des traces (noires). On les retrouve également dans les pneumatiques (pneus verts), en association avec le noir de carbone jusqu'à 50-50, où elles diminuent de 30 % leur résistance au roulement et ainsi entraînent une consommation moindre d'essence de 4.5 %. Leur adhérence au caoutchouc est assurée par un organosilane. Des pneus ne contenant que de la silice à la place du noir de carbone peuvent être colorés dans la masse.

Dans les dentifrices, elles apportent leur pouvoir polissant et nettoyant et permettent de régler la rhéologie des pâtes. De plus, grâce à leur pouvoir d'adsorption (elles peuvent adsorber 2 fois leur masse de liquide), elles sont utilisées comme support de liquides visqueux et hygroscopiques afin de les transformer en poudre sèche (vitamines A et E...). En fixant l'humidité, elles s'opposent à la prise en masse de poudres (antimottage) et ainsi sont utilisées comme fluidifiant du sel de table, de la poudre de café, du sucre glace...

Elles sont également utilisées dans la fabrication de papiers spéciaux : comme couche barrière pour éviter la pénétration du solvant de l'adhésif dans le papier des étiquettes autocollantes. Elles sont aussi utilisées comme activateur des bétons projetés à la place de l'aluminate de calcium.

3.2.2. Le gel de silice

Le gel de silice est obtenu de la même façon que les silices précipitées mais à pH inférieur à 7. La suspension d'hydrogel formé est filtrée, lavée et séchée. Sans frittage on obtient un aérogel, avec frittage, un xérogel. Le gel de silice est très poreux (surface spécifique : de 300 à 1000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, diamètre des pores : environ 2.5 nm) et très hydrophile (il peut adsorber de l'eau jusqu'à plus de 40 % de sa masse). La présence de sel de cobalt, qui change de couleur en fonction du taux d'adsorption (anhydre : bleu, hydraté : rose), facilite l'utilisation du gel de silice qui est régénéré par chauffage, à l'air, vers 120°C.

Le gel de silice est utilisé comme agent desséchant dans les laboratoires. L'industrie des dentifrices l'utilise comme abrasif et épaississant.

3.2.3. Les sols de silice (silice colloïdale)

Les sols de silice sont des suspensions stables, dans l'eau, de particules quasi sphériques (de 10 à 100 nm de diamètre), de concentration en SiO₂ en général inférieure à 50 % en masse. Elles sont obtenues habituellement par passage d'une solution de silicate de sodium sur des résines échangeuses de cations.

Les sols de silice sont utilisés comme support de catalyseurs et comme précurseurs pour la fabrication de fibres minérales de silice. On les retrouve également en tant qu'agent de polissage des plaquettes de silicium pour des applications en microélectronique. Après coagulation, ils sont utilisés comme liant de produits réfractaires. Les sols de silice sont aussi connus pour leur capacité à donner des propriétés antisalissantes et antistatiques aux revêtements de sols. Dans le domaine de l'alimentaire, la silice colloïdale sert à clarifier les boissons. Par exemple, elle est utilisée pour certains vins comme clarifiant à la place de l'ichtyocolle (vins blancs) et de la gélatine (vins rouges).

3.2.4. Les silices de pyrohydrolyse

Elles sont formées par hydrolyse de SiCl₄ à 1000°C selon la réaction suivante :



Ces silices sont de très haute pureté (99.7 %), et présentent un faible caractère hydrophile (pas de microporosité). Elles sont utilisées pour renforcer les élastomères silicones.

3.2.5. Les silices à l'arc

Elles sont obtenues par fusion à 1800 – 2100°C de sable de grande pureté, à l'arc électrique, pendant environ 15 heures. Le verre de silice est coulé en lingots qui sont ensuite broyés.

Elles présentent une résistance importante aux chocs thermiques et ont une faible conductibilité thermique. Elles sont utilisées pour l'encapsulation de composants électroniques.

3.2.6. La microsilice (fumée de silice)

La microsilice est un sous-produit de la fabrication du silicium, du ferro-silicium et des silico – alliages. Les particules, amorphes, ont des dimensions de 0.01 à 1 µm.

Jusqu'en 1985, cette silice n'était pas valorisée. Ces "poussières" étaient d'abord rejetées dans l'atmosphère puis, pour protéger l'environnement, récupérées par filtration des fumées et placées en décharge.

La fumée de silice est à présent utilisée dans le béton projeté où elle permet d'améliorer la résistance au lessivage. La fumée de silice améliore aussi les propriétés physiques du béton

comme la résistance en compression, la résistance au gel – dégel, la résistance à la pénétration des ions chlore et la résistance aux attaques par les sulfates (Neville, 2000). Elle est également utilisée pour stabiliser les émulsions qui portent alors le nom : émulsion de Pickering (Midmore, 1999).

3.2.7. Précipitation de la silice à partir d'alcoxysilanes

Nous nous intéressons, dans cette étude, à la précipitation de la silice à partir d'alcoxysilanes. Ce procédé a été mis au point en 1968 par Stöber et ses collaborateurs. C'est un nouveau procédé de fabrication de silice colloïdale qui, à ce jour, n'a pas encore été développé à l'échelle industrielle. Les particules de silice sont synthétisées par hydrolyse et condensation de tétraméthoxysilane (TMOS) ou de tétraéthoxysilane (TEOS) dans un mélange eau – ammoniac – alcool. Les particules obtenues sont monodisperses (c'est-à-dire uniformes en taille, forme et composition) et stables vis-à-vis de l'agglomération.

Après Stöber, plusieurs travaux ont été menés afin de mieux comprendre ce nouveau procédé (Matsoukas et Gulari ; Bogush et Zukoski, Van Blaaderen et coll., Bailey et coll.). D'autres chercheurs se sont inspirés de ce procédé et l'ont mis en œuvre dans des émulsions ou microémulsions inverses eau – dans – huile (Lindberg et coll., 1995 ; Chang et Fogler, 1996 ; Arriagada et Osseo – Asare, 1999, a, b et c ; Esquena et Solans, 2001).

Nous distinguerons donc, deux procédés pour la synthèse de la silice à partir d'alcoxysilanes. Le premier, dit procédé Stöber, est une précipitation en phase homogène. Le second, plus élaboré, est une précipitation en émulsion inverse (E/H).

3.3. Précipitation de la silice en phase homogène selon le procédé Stöber

Dans cette partie, nous allons exposer les principaux résultats décrits dans la littérature relatifs à la précipitation de la silice selon le procédé dit **Stöber**.

Le procédé Stöber est une méthode simple et élégante de synthèse de particules monodisperses, sphériques avec une gamme de taille couvrant presque la totalité du domaine colloïdal. En effet, la taille des colloïdes peut être ajustée facilement en changeant la composition du mélange initial. C'est ainsi que Lindberg et coll. (1995) ont pu synthétiser des particules dont la taille varie de 70 nm à 640 nm.

3.3.1. Etude de faisabilité

Certaines des premières recherches menées sur les particules dites de Stöber concernaient principalement la prévision empirique de la taille finale des particules de silice. C'est ainsi que **Bogush et coll.** (1988) ont approfondi les résultats expérimentaux de Stöber et coll. (1968) et ont fourni une relation empirique pour prédire la taille finale des particules sur

une large gamme de concentrations (calculées sur un volume total après mélange) allant de 0.1 à 0.5 M pour le TEOS, de 0.5 à 17 M pour l'eau et de 0.5 à 3 M pour l'ammoniaque. La taille maximale des particules obtenues dans ces conditions à température ambiante (25 °C) est de 800 nm. Ils ont également décrit un procédé d'ensemencement qui permet de préparer de grandes quantités de particules de silice tout en maintenant la monodispersité et ont démontré que le nombre et la densité des particules dans la suspension reste constant pendant la phase de croissance (Bogush et coll., 1988).

Tan et coll. (1987) ont synthétisé des particules de silice uniformes et sphériques et couvrant un domaine de tailles allant de 0.2 à 2 µm en utilisant du TEOS commercial avec un solvant alcoolique à chaîne courte (C_2 ou C_3) et en changeant simplement la température (de -20°C à 60°C). Les particules de silice ainsi formées sont relativement monodisperses avec une distribution de taille plus large lorsque la température augmente. De même, pour une même quantité de TEOS, la taille moyenne des particules augmente lorsque la température diminue (Tan et coll., 1987). **Harris et coll.** se sont intéressés à l'effet de la nature du solvant (C_1 à C_4) sur les particules de silice synthétisées (Harris et coll., 1990). Ils ont démontré que la taille des particules tend à augmenter lorsque l'on augmente la masse moléculaire de l'alcool. Cependant, la monodispersité des particules de silice est très peu affectée par la nature du solvant (C_1 à C_4).

Pope et Mackenzie (1986) se sont intéressés au rôle du catalyseur dans la synthèse de la silice. Lorsque le catalyseur est un acide (ex : HCl), la réaction d'hydrolyse du TEOS est une réaction électrophile dont la vitesse est contrôlée par la concentration en ions hydronium (H_3O^+) dans la solution. Plus le pH est bas, plus la réaction est rapide. Lorsque le catalyseur est basique (ex : NH_4OH), l'hydrolyse du TEOS est une réaction de substitution nucléophile de l'ion hydroxyle (OH^-) par un groupement alkyle OR. De même que pour la catalyse acide, la vitesse de la réaction d'hydrolyse du TEOS catalysée par une base est fonction de la concentration en ions hydroxyles en solution (Aelion et coll., 1950). En accord avec les travaux de **Nogami et Moriya** (1980), Pope et Mackenzie ont trouvé que, contrairement à la catalyse acide, on obtient des particules sphériques et colloïdales denses, lorsque le catalyseur est une base. De même, et en accord avec Stöber, **Lindberg et coll.** (1995) ont démontré l'importance de la présence d'ammoniaque dans le système. En effet, en absence d'ammoniaque, la silice est irrégulière et non sphérique (Lindberg et coll., 1995). De ce fait, en plus de catalyser la réaction d'hydrolyse, l'ammoniaque est un catalyseur morphologique.

Les poudres de silice monodispersées sont si importantes en tant que matériau de base dans divers domaines d'application que les résultats expérimentaux doivent être parfaitement compris pour un bon contrôle du procédé de synthèse.

3.3.2. Etude et compréhension des phénomènes mis en jeu

Aelion et coll. ont étudié la cinétique d'hydrolyse du TEOS en milieu alcoolique en utilisant une base forte (NaOH) comme catalyseur. Ils ont montré que l'hydrolyse du TEOS est du premier ordre par rapport à la concentration en TEOS et en ions hydroxyles OH^- (Aelion et coll., 1950). **Byers et coll.** (1987), **Bogush et Zukoski** (1991) ainsi que **Van Blaaderen et coll.** (1992) ont réalisé la même étude mais en utilisant une base faible comme catalyseur (l'ammoniaque). Ils ont trouvé que la vitesse d'hydrolyse du TEOS dépend de la concentration en eau et en ammoniaque avec des ordres de réaction apparents respectivement égaux à 1.5 et 1.

Matsoukas et Gulari (1988) ont également étudié la croissance des particules de silice en milieu alcoolique à partir de l'hydrolyse du TEOS catalysée par l'ammoniaque. Selon eux, la croissance est caractérisée par une période d'induction après laquelle aucune nucléation significative n'a lieu. Les particules finales ont une structure uniforme avec une dimension fractale égale à 3. Ils ont également trouvé qu'en milieu alcoolique chacune des vitesses de croissance des particules de silice et d'hydrolyse du TEOS était du premier ordre avec plus ou moins la même constante cinétique. Ceci indique que la croissance des particules de silice est contrôlée par la réaction d'hydrolyse du TEOS. En d'autres termes, l'hydrolyse est l'étape limitante dans la synthèse de la silice.

Konno et coll. (1994) ont utilisé une méthode de croissance par compétition pour étudier la dépendance de la vitesse de croissance vis à vis de la taille des particules de silice (Konno et coll., 1994 ; Chen et coll., 1997). Ils ont trouvé que la variation du rayon des particules pendant la réaction est indépendante de la taille des particules et que la croissance est donc limitée par la réaction surfacique. En accord avec ceci, **Bogush et Zukoski** ont suggéré que la variation dans le temps de l'écart type des distributions de taille de particules est mieux expliquée par le modèle de croissance limitée par la réaction que celui limité par la diffusion (Bogush et Zukoski, 1991).

Van Blaaderen et coll. (1992) ont appliqué un modèle de croissance par agrégation des nucléi (cf. paragraphe suivant). Ils ont démontré que la force ionique peut être utilisée pour influencer la taille finale des particules de silice. En effet, le nombre d'ions en solution détermine la taille des particules à laquelle la stabilité colloïdale est atteinte et quand l'agrégation s'arrête. Les concentrations en ammoniaque et en eau ont ainsi une influence sur la stabilité des particules de silice. Une augmentation de ces concentrations augmente la charge surfacique par la dissolution des groupements silanols (Si-OH) et déstabilise les particules. Par contre, à de faibles concentrations en ammoniaque, la stabilité des particules est plus grande, mais c'est aussi la limite de formation des petites particules. Ainsi, si les particules sont très stables (exemple : à des concentrations faibles en ammoniaque), l'agrégation s'arrête relativement tôt et un nombre plus important de particules croît et atteint

une taille finale petite. Dans ce cas, la couche de silice déposée après agrégation est fine. Les particules finales ne seront donc pas parfaitement sphériques et auront une surface rugueuse. A de fortes concentrations en ammoniacque, l'agrégation continue plus longtemps, mais un nombre limité de particules devient stable. La quantité de TEOS disponible par particule est alors importante et les particules résultantes seront lisses et parfaitement sphériques. Ainsi, plus le nombre de particules croissantes sera petit, plus la taille finale des particules sera grande.

Les particules colloïdales sphériques et monodispersées d'oxydes métalliques sont importantes dans la fabrication contrôlée de matériaux céramiques de haute qualité. Leur synthèse par hydrolyse d'alcoxydes métalliques présente un intérêt particulier. De plus, il existe un besoin croissant pour la modélisation de la formation et de la croissance de ces particules.

3.3.3. Modélisation

Pour modéliser de tels systèmes et prédire la distribution de taille de particules, beaucoup de chercheurs ont résolu des équations de bilans de populations en utilisant soit :

(1) un modèle d'addition directe de monomères dissous sur les nucléi, qui sont générés uniquement pendant les premières étapes de la réaction (LaMer et Dinegar, 1950 ; LaMer et Pound, 1952 ; Matsoukas et Gulari, 1989 et 1991 ; Bailey et Mecartney, 1992).

Soit (2) un modèle d'agrégation contrôlée de nucléi générés de manière continue (Van Helden et coll., 1981 ; Feeney et coll., 1984 ; Bogush et Zukoski, 1991 ; Harris, 1992 ; Konishi et Doyle, 1994 ; Chen et coll., 1996 et 1997 ; Lee et coll., 1997 et 1998).

Ces modèles divisent la formation des particules de silice en deux événements qui sont la nucléation et la croissance.

On s'intéresse dans cette étude à la synthèse dite de Stöber où des particules sphériques de silice (5-2000 nm) sont synthétisées par hydrolyse du TEOS dans un mélange eau/ammoniacque/éthanol. Lorsqu'on change la concentration des réactifs, la formation des particules et les vitesses de croissances (par addition ou par agrégation) sont affectées et changent ainsi la distribution finale de taille de particules.

Les premiers modèles (Byers et coll., 1987 ; Matsoukas et Gulari, 1989 et 1991), où il est question uniquement de croissance, sont basés sur le modèle de **LaMer** (LaMer et Dinegar, 1950 ; LaMer et Pound, 1952). Ce modèle néglige l'agrégation et soutient qu'une distribution étroite de colloïdes est le résultat d'une période de nucléation très courte, suivie d'une croissance limitée par la diffusion. La croissance est définie ici comme l'addition d'espèces solubles directement à la surface des particules. Pour **LaMer**, chaque nucleus joue le rôle d'une graine qui va croître par la suite et sera présent à la fin de la réaction comme une

particule individuelle. **Matsoukas et Gulari** (Matsoukas et Gulari, 1989 et 1991) ont utilisé cette idée avec succès pour modéliser le procédé Stöber en considérant le monomère hydrolysé comme étant un monomère qui s'additionne au nucléus. Ils ont supposé que les premières particules étaient des oligomères de nature fractale. Ils ont approximé leur croissance par un terme de nucléation homogène qui définit la particule primaire comme étant la combinaison de deux monomères de TEOS partiellement hydrolysés et qui croît par incorporation d'autres i-mères (Matsoukas et Gulari, 1989). L'équilibre entre l'addition de monomères et la nucléation détermine la polydispersité et la taille finale des particules. De plus, la croissance des particules est limitée par l'hydrolyse lente des monomères.

Grâce à leurs analyses en cryo-MET, **Bailey et Mecartney** (1992) ont détecté la présence de monomères hydrolysés qui réagissent pour former des polymères. Ces derniers deviennent insolubles lorsqu'ils atteignent une certaine taille et densité réticulaire et forment des particules denses. Les particules les plus denses croissent par addition de monomères hydrolysés ou de polymères à leur surface. Ce résultat a également été établi par **Van Blaaderen et coll.** (1992). Dans leur modèle, la nucléation est contrôlée par l'agrégation d'espèces solubles qui ne se produit qu'en début de réaction, tandis que la croissance est contrôlée par la réaction surfacique. En effet, ces derniers ont démontré que la vitesse de croissance des particules de silice n'est pas influencée par des changements de force ionique dans le milieu de dispersion, ce qui a conforté le fait que la croissance ne se fait pas par agrégation. Dans leur modèle, toutes les particules croissent à la même vitesse ce qui est conforme à la taille moyenne finale et la variance des particules de Stöber (Bogush et coll., 1988 ; Matsoukas et Gulari, 1989 ; Bogush et Zukoski, 1991).

Par ailleurs, **Look et coll.** (1990) ont mené des études sur le système étudié par LaMer et Dinegar et l'ont pris comme base de leur modèle. Ils ont montré que la densité en nombre de particules passe par un maximum pendant la précipitation, ce qui est contraire au modèle de LaMer et suggère qu'un procédé d'agrégation ou de mûrissement ait lieu (Look et coll., 1990). De plus, l'agrégation induite par cisaillement (caractéristique des grandes tailles) n'est pas observée dans le cas de la précipitation de la silice où la distribution finale de la taille des particules est indépendante du degré d'agitation dans le réacteur.

Plusieurs hypothèses du modèle de LaMer se sont avérées fausses. Cela indique entre autres que la nucléation constitue une fraction non négligeable du temps réactionnel total (Look et coll., 1990 ; Harris et coll., 1990 ; Lee et coll., 1997 ; Boukari et coll., 2000). De plus, la taille finale des particules peut être modifiée sans changer les vitesses de réaction entre les espèces solubles (Van Blaaderen et coll., 1992). Pour expliquer le fait que des petites particules uniformes puissent être produites de manière continue, il est nécessaire que ces particules soient consommées par un mécanisme. L'agrégation répond à ce problème.

Dans le modèle d'agrégation contrôlée, on néglige l'addition de monomères et on suppose que les nucléi sont colloïdalement instables. De cette façon, toutes les particules (aussi bien les jeunes nucléi que les anciens agrégats) s'agrègent pour former des particules plus stables. Si l'agrégation pour les paires grosse/grosse est plus lente que pour les paires petite/petite ou petite/grosse, alors l'agrégation peut mener à une distribution de taille de particules étroite (Feeney et coll., 1984 ; Sampson et Ramkrishna, 1985 ; Kim et Zukoski, 1990 ; Bogush et Zukoski, 1991 a et b ; Harris, 1992 ; Konishi et Doyle, 1994). Une condition générale pour la précipitation de particules homogènes est qu'un nombre constant de particules colloïdalement stables soit formé tôt dans la réaction. Si les particules primaires sont instables et s'agrègent, l'uniformité peut être réalisée si la répulsion entre les particules semblables croît avec la taille des particules. De plus, étant donné que l'agglomération résulte souvent en des structures en flocc ouvertes et fortement ramifiées, on obtiendra des distributions de taille étroites lorsque le potentiel d'interaction entre les particules permettra aux réarrangements de maximiser la densité globale de l'agrégat. Pour réaliser l'uniformité du précipité, il est donc recommandé de s'intéresser au potentiel d'interaction entre les particules, en particulier entre les petites particules plutôt que de se focaliser sur les méthodes de contrôle de la durée de la période de nucléation (Look et coll., 1990). Dans ce modèle, la croissance, la taille finale des particules et la polydispersité sont influencées par des paramètres comme la charge surfacique et la taille des nucléi.

Bogush et Zukoski (1991 a et b) ainsi que **Harris** (1992) ont brillamment modélisé le procédé Stöber en utilisant uniquement la nucléation et l'agrégation et en supposant des interactions de type DLVO entre les particules. Les interactions hydrodynamiques ont été négligées comme l'ont suggéré **Kim et Zukoski** (1990). Dans chacun des deux modèles, plusieurs hypothèses ont été faites et méritent notre attention.

Dans le cas de **Bogush et Zukoski**, des mesures de conductivité ont été réalisées pour estimer la vitesse de nucléation. Ils ont supposé que la force ionique était constante tout au long de la réaction et ont utilisé une méthode approximative pour évaluer le facteur de stabilité. Dans leur modèle, la vitesse de nucléation dépend des quantités initiales en NH_3 et H_2O . Elle est déterminée par un bilan massique sur la silice, en permettant la variation de la taille des nucléi (Bogush et Zukoski, 1991 b). Ils avaient donc au final quatre variables à ajuster : la taille des nucléi, deux constantes de vitesse de réaction et un paramètre utilisé pour l'évaluation du facteur de stabilité.

Harris, quant à lui, a résolu le problème uniquement par rapport aux moments du bilan de population : il a estimé la vitesse de nucléation grâce à la vitesse de consommation du TEOS et a négligé la répulsion due à la solvation (Harris, 1992). Contrairement à Bogush et Zukoski, son modèle tient compte de la variation de la force ionique pendant toute la durée de

la réaction (Harris et coll., 1992). Il a donc utilisé trois paramètres ajustables : la vitesse de la réaction de condensation, le paramètre de nucléation et la constante de Hamaker.

Lee et coll. ont démontré que la résolution des équations de bilan de population ne faisant intervenir que les termes d'agrégation, peut modéliser l'évolution de la distribution de taille des particules tout au long de la réaction de synthèse dite de Stöber (Lee et coll., 1998). Ils ont enregistré la force ionique et la vitesse de précipitation pendant la réaction et les ont utilisés comme données d'entrée pour le modèle d'agrégation. Ils ont cependant utilisé deux paramètres ajustables semblables à ceux de Bogush et Zukoski : la taille des nucléi et le potentiel de surface.

Les résultats de Lee et coll. sont en accord avec ceux de Bogush et Zukoski et ceux de Harris. Cependant, la méthode utilisée par Lee et coll. offre deux nouveaux aspects : **(1)** ils ont utilisé des vitesses de nucléation expérimentales comme données d'entrée au programme d'agrégation et **(2)** ils ont examiné les caractéristiques des distributions de taille en fonction du temps de réaction. Leurs observations ont révélé que les systèmes donnant de grosses particules colloïdales suivent un chemin différent dans l'évolution de leur distribution de taille de particules. A savoir, leur distribution est dominée par les gros agrégats : les nouveaux nucléi s'ajoutent rapidement sur ces agrégats. Une telle dynamique est très similaire au modèle d'addition directe proposé par LaMer, la seule différence étant la matière qui s'ajoute aux particules croissantes (nucléi plutôt que monomères). De plus, les travaux réalisés par **Harris et coll.** (1990) ont montré qu'à de faibles concentrations en eau et en ammoniac, les particules de silice semblent croître par addition de monomères solubles. Une possible raison du succès du modèle de Matsoukas et Gulari (Matsoukas et Gulari, 1989 et 1991) est que la concentration en monomères hydrolysés est proportionnelle à la vitesse de nucléation (Lee et coll., 1997).

Green et coll. (2003 a et b) se sont intéressés à la détermination de la taille initiale des premiers nucléi ainsi qu'à leur évolution structurale. D'après eux, les différentes techniques utilisées dans ce but (DLS, SLS, MET...) ont des limitations. Par conséquent, les modèles d'addition de monomères et d'agrégation contrôlée incluent des hypothèses spéculatives concernant la taille des premiers nucléi ou particules primaires. Par exemple, le rayon d'une particule primaire dans le modèle d'addition de monomères est, par définition, dans le domaine moléculaire, soit de l'ordre de plusieurs Angströms, or le rayon d'une molécule de TEOS est de 3 Å. Bogush et Zukoski ont prédit une taille de particule primaire entre 1 et 2 nm sans s'intéresser à leur structure, ceci en ajustant leur modèle d'agrégation contrôlée à leurs données (Bogush et Zukoski, 1991 b). Le modèle proposé par Harris et coll. (Harris et coll., 1992) donne de très bons résultats, cependant l'une des principales hypothèses de leur modèle est que le diamètre des nucléi est égal à 20 nm si la synthèse se fait dans de l'éthanol ou du méthanol. Lee et coll. (1998), quant à eux, proposent que le rayon initial des nucléi dans

l'éthanol soit compris entre 5 et 10 nm. **Green et coll.** (2003 a) ont travaillé à de faibles concentrations en ammoniacale (0.01 à 0.1 M) et en eau (1.1 à 4.4 M) afin de déterminer la taille initiale des premiers nucléi et de suivre leur évolution structurale. La technique utilisée est la diffusion des rayons X aux petits angles (Small-Angle X-Ray Scattering : SAXS). Ils ont trouvé qu'après une période d'induction où il y a formation de monomères hydrolysés, les premiers nucléi sont fractals et ont une structure ouverte. De plus, dans l'éthanol, ils ont un rayon de giration R_g deux fois plus important que dans le méthanol ($R_g \approx 4$ nm contre ≈ 8 nm dans l'éthanol). Ce résultat indique que la formation des premières nanostructures est thermodynamiquement contrôlée par la sursaturation des monomères hydrolysés (Green et coll., 2003 b).

Malgré de nombreuses études, la synthèse des particules de silice par hydrolyse et condensation d'alcoxysilane n'a pas encore été commercialisée, car ce procédé ne permet de produire des dispersions de silice monodisperses qu'avec de très basses teneurs en particules (jusqu'à 3 % en masse) (Bogush et coll., 1988). De plus, le coût élevé de l'alcoxysilane rend ce procédé de synthèse moins prometteur. Afin de surmonter ces inconvénients, une technique de croissance par ensemencement a été mise au point et consiste à additionner les réactifs par étapes (Bogush et coll., 1988 ; So et coll., 2001). Les particules utilisées pour l'ensemencement sont soit de la silice commerciale (Ludox) (Coenen et de Kruif, 1988 ; So et coll., 2001), soit de la fumée de silice (So et coll., 2001) ou encore un alcosol obtenu en diluant une solution aqueuse de silicate de sodium dans un excès d'éthanol (Buining et coll., 1996).

D'autres particules uniformes comme le dioxyde de titane (TiO_2) (Jean et Ring, 1985 ; Okudera et Yokogawa, 2001), le titanate de baryum (BaTiO_3), l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de zirconium (ZrO_2) ont été synthétisées par hydrolyse, en solution alcoolique, de leur alcoxyde métallique correspondant. Ce procédé présente de nombreux avantages :

- 1 - La réaction est simple et rapide et a lieu à température ambiante.
- 2 - L'obtention facile d'un produit de grande pureté car exempt de toutes sortes d'anions inorganiques.
- 3 - Un rendement élevé en produit.

3.4. Précipitation de la silice en émulsion

Dans cette partie, nous allons exposer les principaux résultats décrits dans la littérature et relatifs à la précipitation de la silice en macro et en microémulsions.

L'avantage que présente de tels procédés est de maîtriser les conditions de mélange en limitant le volume réactionnel à celui d'une goutte au sein d'une macro ou d'une microémulsion.

La synthèse de la silice en macro ou microémulsion a déjà été mise en œuvre par différentes équipes de chercheurs, mais n'a pas été transposée à l'échelle industrielle tout comme le procédé en phase homogène. Les études publiées portent essentiellement sur les aspects expérimentaux et concernent la faisabilité du procédé.

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, la silice a de très nombreuses applications, par exemple, dans les supports de catalyseur, la chromatographie par perméation de gel (GPC), le matériel d'emballage, ou encore, les agents d'épaississement. Etant donné le grand nombre d'applications qu'elle présente, différentes méthodes ont été développées pour synthétiser des particules de silice, y compris plusieurs méthodes pour hydrolyser des alcoxydes de silicium pour former des particules sphériques de silice amorphe.

3.4.1. Synthèse en macroémulsion

L'objectif des synthèses en émulsion est de faire la réaction dans chaque gouttelette pour former une particule. Chaque gouttelette agit alors comme un microréacteur, qui permet de contrôler la forme des particules, leur taille et leur distribution de tailles.

Dans le cas de la synthèse de la silice par hydrolyse du TEOS, il est nécessaire d'utiliser une phase continue dans laquelle l'éthanol (sous produit de la réaction) n'est pas ou peu miscible, sinon l'émulsion commence à se séparer peu de temps après l'ajout du TEOS et avant la formation de la poudre. Il existe dans la littérature très peu d'études sur la synthèse de la silice en macroémulsion. **Hardy et coll.** (1988) ont démontré que la séparation de l'émulsion en deux phases macroscopiques était due à l'effet de l'éthanol généré par la réaction d'hydrolyse. En préparant une émulsion avec 60 % d'huile minérale et 40 % d'heptane, ils ont pu stabiliser l'émulsion par rapport à la génération d'éthanol, et les particules se sont formées sans que l'émulsion ne se sépare. Néanmoins, il faut bien choisir la concentration du catalyseur (dans leur cas HCl, dont la concentration doit être supérieure à 0.5 M) pour s'assurer que les particules se forment avant que l'émulsion ne se sépare.

Esquena et Solans (2001) ont étudié l'évolution du comportement de phase pendant la synthèse de la silice par hydrolyse et polycondensation de TEOS dans des macroémulsions (E/H). Ils ont attribué les changements observés à l'éthanol généré comme sous produit pendant la réaction. En effet, peu de temps après l'ajout de TEOS, des émulsions qui étaient initialement stables cinétiquement sont devenues très instables, en présence de HCl comme catalyseur. Les émulsions contenant de l'ammoniaque (NH_4OH) au lieu de l'acide chlorhydrique (HCl) sont plus stables car elles mettent plus de temps à se séparer. En effet, la catalyse acide génère de l'éthanol plus rapidement dans le système. Néanmoins, les différences de stabilité deviennent minimales lorsque la quantité d'éthanol est importante et les émulsions se déstabilisent quel que soit le catalyseur utilisé.

Esquena et Solans, ont démontré que l'éthanol peut affecter de manière significative les propriétés du système, en réduisant les tensions interfaciales, en diminuant la stabilité de l'émulsion et même en induisant une transition de phase dans le système (de 2 à 3 phases liquides). Selon eux, la taille finale des particules de silice est contrôlée essentiellement par la coalescence. Ainsi, les systèmes qui présentent une coalescence plus lente donnent naissance à des particules plus petites. De même, plus la stabilité sera grande, plus les particules seront petites (Esquena et coll., 1997 ; Esquena et Solans, 2001).

Esquena et coll. (1997) ont pu synthétiser des particules de silice monodispersées dans des macroémulsions inverses (E/H) en contrôlant la stabilité de l'émulsion pendant la réaction grâce à un mélange de tensioactifs. La taille moyenne des particules synthétisées en utilisant HCl comme catalyseur varie de 2 μm à 1000 μm alors qu'avec l'ammoniaque, la taille moyenne varie de 0.5 μm à 10 μm . La taille des particules était contrôlée par le rapport de mélange entre deux types de tensioactifs différents : $\text{C}_{12}(\text{EO})_5$ (NP5 ou pentaéthylèneglycol dodécyl éther) et un copolymère tensioactif à bloc A-B-A. Ce copolymère était capable d'accroître la stabilité du système et de réduire les tensions interfaciales.

L'avantage que présente la synthèse de la silice en macroémulsion par rapport à la synthèse en phase homogène est qu'il est possible de balayer une gamme de taille étendue allant de quelques centaines de nanomètres à quelques centaines de micromètres. En effet, la taille des particules dépend de la taille des gouttes de l'émulsion qui est contrôlée par le procédé d'agitation et par la concentration en émulsifiant (**Sager et coll.**, 1993).

Lindberg et coll. (1995) ont réalisé des synthèses de silice en macroémulsion en utilisant les tensioactifs NP4, NP6 et NP8 et ont testé différentes huiles pour la phase continue. Ils ont montré, avec la microscopie électronique, que lorsque la concentration en eau dépasse 20 % en masse, il y a des signes clairs d'agrégation et d'agglomération de particules. En effet, les petites particules vont s'agglomérer et de plus grandes et plus irrégulières sont formées. **Lindberg et coll.** (1995) soutiennent également que la quantité d'éthanol libérée pendant l'étape d'hydrolyse influence l'émulsion d'origine en la déstabilisant ce qui favorisera la formation d'agrégats irréguliers.

Toutefois, ils ont démontré que lorsque la teneur en eau est maintenue basse (en dessous de 15 % en masse), les systèmes produisent plus de particules individuelles mais leur taille et leur forme ne sont pas uniformes et ne sont pas entièrement contrôlées. Avec le vieillissement des échantillons (une semaine), la taille des particules augmente pour atteindre 10 à 40 μm . Les particules sont sphériques (avec des teneurs en TEOS inférieures à environ 7 % en masse) mais pas monodispersées. De plus, aucun changement n'a été observé sur la taille des particules en diminuant la concentration en tensioactifs.

Etant donné les difficultés que présente la synthèse de la silice en macroémulsion, les groupes de chercheurs qui s'y sont intéressés ne sont pas allés au-delà de l'étude de

faisabilité. Au meilleur de notre connaissance, il n'existe pas d'étude cinétique et aucune investigation n'a été effectuée jusqu'ici au sujet de la nucléation et de la croissance des particules de silice en macroémulsions.

3.4.2. Synthèse en microémulsion

Ici, le terme microémulsion signifie émulsion thermodynamiquement stable qui se crée spontanément sans apport d'énergie mécanique de l'extérieur.

Il y a plusieurs avantages à former des particules colloïdales dans les gouttelettes des microémulsions. En effet, sous des conditions de synthèse identiques, on forme une quantité plus importante de particules en microémulsion qu'en phase homogène. Par exemple, des particules d'or formées en microémulsion sont plus petites et plus uniformes que celles obtenues en solution homogène (**Kurihara et coll.**, 1983).

Boutonnet et coll. (1982) ont obtenu des particules métalliques monodisperses et ultra fines comprenant du platine (Pt), du rhodium (Rh), du palladium (Pd) et de l'iridium (Ir) par réduction de leur sel correspondant dans les noyaux aqueux de microémulsions E/H à l'aide d'hydrogène ou d'hydrazine. La taille moyenne des particules obtenues varie de 3 à 5 nm avec une distribution de tailles étroite. Ces particules ont un potentiel d'application industrielle élevé en tant que catalyseurs.

Gobe et coll. (1983) ont effectué l'hydrolyse de solutions mélangées d'ions ferreux et ferriques avec de l'ammoniaque dans des microémulsions E/H pour obtenir des particules uniformes et ultra fines de magnétite (Fe_3O_4). De manière similaire, des particules monodispersées et ultra fines de bromure d'argent (AgBr) (**Monnoyer et coll.**, 1995), de carbonate de baryum (BaCO_3) (**Karagiozov et Momchilova**, 2005), de dioxyde de germanium (GeO_2) (**Kawai et coll.**, 1999), de carbonate de calcium (CaCO_3) (**Kandori et coll.**, 1988 ; **Karagiozov et Momchilova**, 2005) et de silice amorphe (SiO_2) (**Arriagada et Osseo-Asare**, 1999, **Chang et Fogler**, 1997) ont été synthétisées en utilisant une variété de réactions chimiques en microémulsions inverses E/H.

3.4.2.1. Etude de faisabilité

Dans le cas de la synthèse de la silice amorphe en microémulsion, on obtient des particules ultra fines par hydrolyse du TEOS avec une solution aqueuse ammoniacale dans des microémulsions inverses eau-dans-huile (E/H). Dans ce système, le TEOS et la solution aqueuse ammoniacale sont séparés dans les phases organiques et aqueuses respectivement, évitant ainsi le mélange direct des deux réactifs. Selon **Sugimoto** (1987), la réaction d'hydrolyse est très lente. De cette façon, le mélange des réactifs ne donne aucun précipité appréciable, ce qui favorise la séparation entre la nucléation et la croissance. C'est, selon lui, la raison pour laquelle on synthétise des particules de silice très uniformes.

Généralement, les particules monodispersées préparées en microémulsion ont comme particularités d'avoir des tailles moyennes très petites, une distribution de tailles étroite et une stabilité élevée dans les systèmes. Cependant, le détail du mécanisme de formation des particules monodispersées de silice dans des microémulsions (E/H) est encore mal connu.

Par exemple, la masse de chaque particule obtenue par cette méthode est normalement beaucoup plus grande que la masse des espèces monomères dissoute dans les différents noyaux aqueux. Ceci signifie que chaque noyau aqueux n'est pas entièrement isolé mais que des associations et dissociations très rapides ont lieu entre eux. Ainsi, les espèces monomères sont librement échangées entre les noyaux aqueux ; cependant les particules résultantes sont monodispersées (**Sugimoto**, 1987).

La croissance des particules de silice est strictement limitée par l'adsorption forte du tensioactif qui est étroitement lié aux noyaux aqueux sous forme de micelles inverses. Il semblerait donc qu'une nucléation importante puisse se produire dans les noyaux aqueux pendant la première partie de la précipitation. Quand un nombre suffisant de nucléi est formé, afin de pouvoir absorber les espèces monomères par leur propre croissance, la nucléation s'arrête et l'étape de croissance s'ensuit par échange d'espèces monomères. Par conséquent, les particules ainsi obtenues sont très fines, et la séparation entre la nucléation et la croissance est idéalement réalisée. Ceci confère aux particules une excellente uniformité. De plus, l'adsorption de tensioactifs empêche l'agrégation des particules. Ainsi, les noyaux aqueux fonctionnent comme des réservoirs de monomères en plus d'être des sites de nucléation dispersés (**Sugimoto**, 1987).

Yanagi et coll. (1986) ont synthétisé des particules de silice à partir d'une solution ammoniacale à 29 % en masse, de cyclohexane et de NP6 [polyoxyéthylène (6) nonylphényl éther]. Ils ont obtenu des particules de silice uniformes avec une taille moyenne autour de 40 à 50 nm.

Arriagada et Osseo-Asare (1990, 1992 et 1999 b) ont utilisé le même système mais avec du NP5 [polyoxyéthylène (5) nonylphényl éther] comme tensioactif et ont étendu la gamme de tailles des particules qui varie entre 35 et 70 nm. Ils ont obtenu les plus petites particules de silice et la distribution de taille la plus étroite avec un rapport molaire $R = (\text{eau}/\text{tensioactif})$ de l'ordre de 1.4. Ils ont détecté la présence d'eau « non liée » ou « libre » pour des rapports molaires R supérieurs à 1 en réalisant des spectres de fluorescence des microémulsions. Ils ont également montré que la taille et la dispersité des particules de silice augmentent lorsque le rapport molaire eau/tensioactif est petit ou grand (0.5 et 3.5 respectivement). De plus, lorsque le rapport molaire eau/TEOS s'approche de la stœchiométrie (qui est égale à 2), les particules de silice deviennent instables et précipitent. Grâce à ce résultat, ils ont pu montrer que l'eau résiduelle est nécessaire à la stabilisation des particules de silice dans la microémulsion.

Lorsque R est petit, il y a peu d'eau « libre ». L'hydrolyse et la nucléation sont donc inhibées. Très peu de nucléi sont formés. Ces derniers croissent et deviennent de grosses particules. En revanche, lorsque R est grand, le nombre de molécules d'eau « libre » est important ce qui résulte en la production d'un grand nombre de nucléi et éventuellement, un grand nombre de petites particules. Or, ceci n'est pas le cas. En effet, **Arriagada et Osseo-Asare** (1999 b) ont observé expérimentalement que lorsque R augmente, la taille des particules augmente. Ils ont attribué ces observations à l'agrégation des particules associée aux échanges inter-micellaires. Lorsque le rapport molaire eau/TEOS est maintenu constant et que R augmente de 0.7 à 2.3, le nombre de molécules d'eau par agrégat et de TEOS par agrégat augmente. Donc les agrégats sont moins nombreux mais plus gros.

Lorsque la concentration en ammoniacale dans la phase aqueuse est faible (1.6 % en masse), la taille des particules décroît lorsque R augmente. Pour des concentrations en ammoniacale plus élevées (6.3 à 29.6 % en masse), on atteint un minimum de taille lorsque R augmente (Arriagada et Osseo-Asare, 1999 b).

Chang et Fogler (1996) ont utilisé de l'heptane pour la phase organique et du NP4 [polyoxyéthylène (4) nonylphényl éther] comme tensioactif. La taille des particules formées varie de 26 à 43 nm, selon la concentration en eau et en tensioactif dans le système. Ainsi, lorsque la concentration en tensioactif est maintenue constante, une augmentation de la concentration en eau produit une réduction significative de la taille et de l'uniformité des particules de silice. Donc, la diminution de la taille des particules est due à l'augmentation du nombre de particules de silice synthétisées. Selon **Chang et Fogler** (1996), le fait qu'il y ait plus de particules de silice stables produites à de plus grandes concentrations en eau suggère que la nucléation des particules de silice est accrue par l'eau située dans les gouttelettes de microémulsion. L'augmentation de la concentration en eau augmente directement l'hydratation des « espèces siliconées » et induit une plus grande adsorption de tensioactifs à la surface de la silice, ce qui aboutit à une stabilisation stérique importante des polymères siliconés pendant la phase de nucléation.

Chang et Fogler (1996) ont également montré qu'une variation de la concentration en tensioactif a une influence sur la taille et la dispersité des particules de silice synthétisées. Ainsi, à une concentration en eau donnée, les plus petites et plus uniformes particules de silice sont obtenues à un rapport molaire eau/tensioactif égal à 1.9. A ce rapport molaire, l'eau et le tensioactif sont à des concentrations suffisantes qui permettent de répartir les espèces réactives de silice dans les gouttelettes pendant la phase de nucléation des particules.

En clair et pour résumer, l'eau joue un double rôle en fournissant les réservoirs qui serviront de microréacteur pour les réactions de synthèse et en stabilisant les particules de silice pendant la phase de nucléation dans les microémulsions E/H.

Chang et Fogler (1997) ont également étudié l'influence de la structure des microémulsions sur la formation des particules de silice. Pour ce faire, ils ont fait varier le type et la concentration en tensioactif et le type d'huile utilisée pour la phase continue. Ils ont constaté que lorsqu'ils utilisent une huile de faible masse moléculaire ou qui présente une polarité plus importante, les gouttelettes de la microémulsion sont plus petites. En effet, les molécules d'huile pénètrent plus profondément dans le film de tensioactif entourant les gouttelettes de la microémulsion. C'est pour cette raison que les particules de silice synthétisées dans du cyclohexane sont plus petites que celles synthétisées dans de l'heptane. De même, la structure moléculaire du tensioactif affecte la taille, la connectivité et la stabilité des gouttelettes de microémulsions. Par exemple, le NP4 et le DP6 ($n\text{-H}(\text{CH}_2)_n\text{Ph}(\text{OC}_2\text{H}_4)_m\text{OH}$, $n = 6$ et $m = 12$) formeront des gouttelettes plus petites et mieux dispersées dans l'heptane que le NP5 qui aura tendance à s'associer et à former des ponts aqueux entre les gouttelettes. Par contre, le DP6 de part sa longue tête polaire et sa longue chaîne alkyle, fournit un film de barrière stérique qui limitera les échanges inter-micellaires. Par conséquent, il se formera plus de nucléi qui deviendront de petites particules. Ils ont également trouvé que la taille des particules de silice synthétisées est moins influencée par la concentration en NP5 en comparaison avec le NP4 et le DP6.

Arriagada et Osseo-Asare (1995) ont également étudié le système AOT/décane/ NH_4OH , où l'AOT [bis-(2-éthylhexylsulfosuccinate)] est un tensioactif anionique. Ils ont trouvé que pour un rapport molaire R inférieur à 4 aucune particule n'est synthétisée car la plupart des molécules d'eau sont « solidement » liées aux groupes sulfonates et aux ions sodium et sont de ce fait indisponibles pour la réaction d'hydrolyse. Ils ont observé que la taille des particules augmente lorsque R augmente (de 5 à 9) puis atteint un palier et se stabilise lorsque la quantité d'eau augmente. Ceci contrairement au système NP5- SiO_2 qui lui présente un minimum de taille lorsque R varie. De plus, ils ont constaté que les microémulsions préparées avec de l'AOT comme tensioactif présentent une polydispersité très supérieure à celles préparées avec du NP5.

3.4.2.2. Effet de l'éthanol

La composition de la microémulsion évolue et change en fonction du temps du fait de la génération de produits secondaires comme l'éthanol. Etant donné que ce dernier est connu pour ses effets de déstabilisation sur les émulsions, **Arriagada et Osseo-Asare** (1992) ont étudié ses effets sur les domaines de stabilité et d'existence des microémulsions et ont cherché ses domaines de solubilisation.

Ils ont démontré que lorsque la quantité d'éthanol augmente, les frontières d'existence de la microémulsion se déplacent vers de plus hautes températures. Ceci étant également valable pour de petits rapports molaires éthanol/eau. De plus, l'éthanol réduit l'association eau – tensioactif en étant en concurrence avec le tensioactif, pour les liaisons hydrogènes avec

l'eau. Il réduit de ce fait la solubilité de l'eau dans les microémulsions (**Chang et Fogler**, 1996).

Lorsque le rapport molaire $R = (\text{eau}/\text{tensioactif})$ est petit (peu d'eau), des études de fluorescence ont montré que peu d'éthanol était solubilisé dans les noyaux aqueux. Dans ce cas, les molécules d'éthanol se répartissent préférentiellement dans la phase organique (**Arriagada et Osseo-Asare**, 1992). Lorsque R est grand, les molécules d'éthanol sont principalement solubilisées dans les noyaux aqueux qui auront alors un fort ratio molaire éthanol/eau. Lorsque ce ratio augmente, la limite de solubilité peut être atteinte. La génération d'éthanol pendant l'hydrolyse du TEOS peut résulter en la transformation de la microémulsion monophasique en un système biphasique liquide-liquide. La séparation de phase (due à la production d'éthanol) est considérée, selon **Chang et Fogler** (1996), comme étant responsable de la formation de grosses particules (environ 2 % dans leur cas).

Néanmoins, **Arriagada et Osseo-Asare** (1992) ont observé que tous les échantillons qu'ils avaient préparés avec un rapport molaire eau/TEOS supérieur à la stœchiométrie, étaient stables même lorsque leur teneur totale en solide est très différente. En effet, le film de tensioactif contribue de manière significative à la stabilité colloïdale des dispersions de silice (stabilité stérique).

3.4.2.3. *Etude cinétique*

Les études antérieures menées sur la cinétique et les mécanismes de formation des particules de silice en milieu alcoolique en utilisant un catalyseur basique ont fourni des idées perspicaces et valables concernant la croissance des particules de silice dans les microémulsions.

Selon **Arriagada et Osseo-Asare** (1990), dans le cadre d'un modèle de nucléation et croissance où les particules croissent par addition de monomères aux espèces condensées, une augmentation de la vitesse de condensation entraînera la formation de moins de nucléi. Ainsi, ils ont attribué l'augmentation de la taille des particules obtenues en augmentant la concentration en ammoniaque à une vitesse de condensation (croissance) plus importante.

Lorsque le rapport molaire $R = (\text{eau}/\text{tensioactif})$ augmente de 0.9 à 1.8, les vitesses d'hydrolyse et de condensation sont plus importantes. Cet effet est attribué par les auteurs à la catalyse de la réaction d'hydrolyse et est expliqué en termes de plus grande disponibilité d'eau « libre » à de grandes valeurs de R . Il est probable que l'hydrolyse se produise dans chaque micelle inverse (procédé intra-micellaire) et que la condensation (croissance des particules) puisse se produire à l'intérieur d'une micelle inverse ou par contact inter-micellaire.

Arriagada et Osseo-Asare (1990, 1999 a) ont évalué le nombre de particules formées pour des rapports R variant entre 0.7 et 2.3. Ils ont ainsi pu avoir une idée sur le mécanisme

de croissance des particules. Ils ont considéré qu'il y avait une simple nucléation lors de l'addition du TEOS et que la croissance des particules ne se faisait que par addition de monomères aux espèces condensées. Ils ont ainsi trouvé que lorsque R est petit, chaque particule serait formée par environ 10^6 micelles inverses et que lorsque R est grand, il y a moins d'agrégats impliqués par particule. Selon eux, il est peu probable que la croissance des particules implique uniquement l'addition de monomères aux nucléi existants. En effet, dans ce cas, le nombre de particules résultantes correspondrait au nombre de nucléi initialement formés. Or, former un nucléus stable par 10^6 agrégats semble une probabilité trop basse, surtout si on considère qu'en moyenne il y a au moins deux molécules de TEOS hydrolysées par agrégat. Par contre, il est plus probable qu'en plus de l'addition de monomères aux particules existantes, la croissance des particules se fasse également par agrégation de nucléi pendant les collisions inter-micellaires. Dans ce cas, le nombre de nucléi initialement formé est considérablement supérieur au nombre de particules. Ils ont pu montrer que ce dernier mécanisme est favorisé à de faibles valeurs de R . En effet, dans ce cas, la concentration en agrégat est plus élevée. La vitesse de collisions inter-micellaires est donc plus importante et ils obtiennent au final des particules de plus grandes tailles.

Selon **Arriagada et Osseo-Asare** (1992, 1999 b), l'agrégation des nucléi a donc lieu par des interactions ou échanges inter-micellaires qui se produisent à des vitesses plus rapides pour des grandes valeurs de R ou pour des concentrations plus importantes en ammoniacque. De ce fait, la croissance par agrégation est une fonction complexe des propriétés de la microémulsion qui déterminent les vitesses des échanges inter-micellaires. La présence d'une phase aqueuse séparée induit la formation continue de nouveaux nucléi d'où l'importance de la stabilité du système micellaire inverse dans le contrôle de la nucléation et de la croissance des particules de silice. **Arriagada et Osseo-Asare** (1992) ont associé la remarquable monodispersité des particules de silice formées, au procédé d'agrégation des nucléi pendant la première étape de la réaction.

L'étude de la croissance des particules de silice a montré qu'il s'agit d'un processus lent qui suit une cinétique d'ordre 1. En effet, les particules de silice atteignent leur taille finale au bout de quelques jours. De plus, la constante de vitesse diminue lorsque R augmente (Arriagada et Osseo-Asare, 1999 c). Selon **Arriagada et Osseo-Asare** (1999 c) ainsi que **Chang et Fogler** (1996), la croissance des particules de silice est contrôlée par l'hydrolyse du TEOS (c'est-à-dire le relargage des monomères « actifs »), ceci au moins pendant les premières étapes de croissance. Plus tard, aux étapes finales de croissance, il semblerait qu'un mécanisme autre que l'hydrolyse (la condensation) devienne important et contrôle la vitesse (Arriagada et Osseo-Asare, 1999 c).

Chang et Fogler (1996) ont observé que la distribution de taille des particules de silice conserve pratiquement la même forme pendant la période de croissance. Ils en ont déduit que

les échanges inter-micellaires des espèces réactives de silice hydrolysées sont plus rapides que leur condensation à la surface des particules de silice croissantes. Ils ont également montré que la vitesse d'hydrolyse du TEOS en microémulsion est du premier ordre par rapport à la concentration en TEOS.

Les microémulsions préparées avec de l'AOT (Arriagada et Osseo-Asare, 1995) sont caractérisées par des échanges inter-micellaires faibles. La taille des particules est 5 à 10 fois supérieure aux noyaux aqueux. La croissance des particules requiert donc des échanges massiques entre les noyaux aqueux ce qui nécessite des collisions inter-micellaires et une fusion passagère des micelles inverses qui se heurtent.

3.4.2.4. *Modélisation*

Etant donné la complexité des phénomènes intervenant dans la synthèse de la silice en microémulsion (échanges inter-micellaires, croissance par agrégation...), il existe, à ce jour, peu d'études sur la modélisation de la précipitation en microémulsion. En effet, les groupes de chercheurs qui ont travaillé sur la précipitation en microémulsion se sont arrêtés, pour la plupart, à la description des phénomènes mis en jeu (Destrée et Nagy, 2006 ; Finnie et coll., 2007).

Les études réalisées en modélisation sont essentiellement basées sur des approches statistiques (Monte Carlo) ou globales (méthode des moments) et concernent le calcul de la taille finale de particules telles que le carbonate de calcium (CaCO_3) (Bandyopadhyaya et coll., 1997 ; Bandyopadhyaya et coll., 2000), le sulfate de baryum (BaSO_4) (Niemann et coll., 2006) ou encore le sulfure de cadmium (CdS) (Ethayaraja et coll., 2007). Dans chacun des cas, les réactifs sont initialement présents dans deux microémulsions et la coalescence s'accompagne d'une redispersion et a pour seul but un échange de matière sans modification de la taille du microréacteur. Enfin, les approches publiées reproduisent dans les microémulsions les aspects nucléation/croissance observées en phase homogène (Kumar et Ramkrishna, 1997).

4. CONCLUSION

Après une première partie consacrée aux études bibliographiques des phénomènes de précipitation et de cristallisation, de la formulation, de la chimie de la silice et de la précipitation de la silice en phase homogène et en émulsions (macro ou micro). Nous allons détailler, dans la seconde partie, les appareils et méthodes utilisés pour caractériser les particules de silice ainsi que les émulsions (macro et micro). L'étude de la précipitation de la silice en phase homogène fera l'objet des troisième et quatrième parties. Les cinquième et sixième parties seront consacrées, respectivement, à l'étude de la précipitation de la silice en macroémulsion et en microémulsion.

Table des figures

Figure I.1. Variation de la solubilité en fonction de la température. -----	18
Figure I.2. Energie libre d'activation de la nucléation homogène en fonction du rayon du germe -----	21
Figure I.3. Nucléation hétérogène sur une particule étrangère -----	23
Figure I.4. Distinction des deux mécanismes de nucléation. -----	23
Figure I.5. Synthèse de particules par précipitation en émulsion -----	32

Liste des tableaux

Tableau I.1. Valeurs des groupements chimiques pour le calcul du HLB suivant Davies. ----	34
---	----

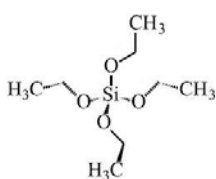
Chapitre II

MATERIELS ET METHODES

Ce second chapitre est consacré à l'étude des dispositifs expérimentaux. Dans un premier temps, nous listerons l'ensemble des produits chimiques que nous avons utilisés dans le cadre de ce travail de thèse. Nous décrirons également le matériel employé pour réaliser les macroémulsions. Enfin, nous nous intéresserons aux différents appareils que nous avons utilisés et aux techniques employées pour caractériser la taille et la forme des particules de silice, et pour quantifier la cinétique de réaction.

1. PRODUITS CHIMIQUES

1.1. Le TétraEthylOrthoSilicate (TEOS)



Avec l'eau distillée, le TEOS est le réactif utilisé pour la synthèse de la silice que ce soit en phase homogène ou en émulsions.

La formule chimique du TEOS est la suivante : $\text{Si}-(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$. Le TEOS utilisé est fourni par Aldrich® et a une pureté de 98 %.

1.2. L'ammoniaque (NH_4OH)

C'est le catalyseur de la réaction de précipitation de la silice. Dans le cas des émulsions, il se trouve dans la phase aqueuse où il en constitue un certain pourcentage.

Les solutions ammoniacales mères sont fournies par Merck® et sont concentrées à 32 %.

1.3. L'heptane

L'heptane (C_7H_{16}) est l'huile utilisée pour la phase continue des émulsions. Sa pureté est de 99 %. Il est fourni par Fluka®.

1.4. Le Brij30®

C'est un tensioactif non-ionique. Il est utilisé pour la fabrication des macro et des microémulsions. Son HLB est égal à 9. Il présente donc une tendance légèrement lipophile.

Sa formule chimique brute est $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ avec $n \sim 4$. Il est fourni par Fluka®.

1.5. L'éthanol absolu

L'éthanol absolu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) est utilisé dans la synthèse en phase homogène. Il joue le rôle de solvant commun entre les deux réactifs (eau et TEOS). Il est fourni par Carlo Erba reagents®.

1.6. Propriétés physico-chimiques des produits chimiques utilisés

La masse molaire, la densité et la température d'ébullition des différents composés utilisés sont présentées dans le Tableau II.1.

Nom	Masse molaire (g/mol)	Densité (20°C)	T _{éb} (°C)
TEOS	208.33	0.934	169
NH ₃	17.03	0.886	-33.3
Heptane	100	0.684	97-99
Brij 30	362	0.95	-
Ethanol	46.07	0.789	78.3

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques.

2. MATERIEL UTILISE POUR LA FABRICATION DES MACROEMULSIONS

Le procédé d'émulsification consiste à additionner sous cisaillement la phase aqueuse à la phase huileuse afin de créer une dispersion sous forme de fines gouttelettes présentant une grande aire interfaciale. L'addition d'un tensioactif permet de faciliter l'opération par une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases.

L'émulsification est réalisée à l'aide d'un Ultra – Turrax[®]. Il s'agit d'un système rotor - stator à haut cisaillement qui permet d'obtenir des émulsions, suspensions ou dispersions d'une excellente homogénéité, d'une grande stabilité et d'une finesse de l'ordre du micron. La gamme de vitesses de fonctionnement se situe entre 8000 et 24000 tours par minute.

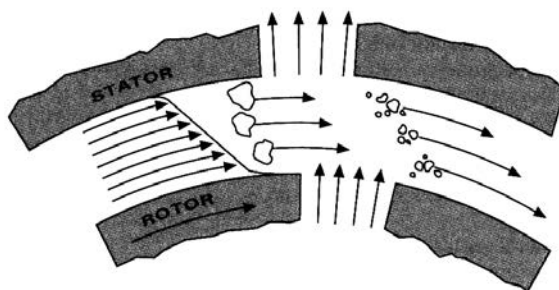


Figure II.1. Principe de fonctionnement du rotor-stator.

Le principe du fonctionnement du rotor-stator est schématisé sur la Figure II.1. Grâce au nombre élevé de tours du rotor, la matière à traiter est aspirée en direction axiale dans la tête dispersante et ensuite en direction radiale par pressage dans les rainures de l'agencement rotor-stator. Le matériau est soumis à de hautes contraintes d'efforts tranchants et de cisaillements à cause des forces d'accélération élevées. Dans l'entrefer à encoches entre le rotor et le stator, il apparaît une grande turbulence supplémentaire conduisant à un mélange optimal de la suspension.

3. LES APPAREILS DE MESURE

Nous distinguerons, dans ce paragraphe, les appareils permettant de mesurer les distributions de taille des particules (DTP) que ce soit en phase homogène ou en émulsion, les microscopes qui permettent d'apprécier la forme des particules et le spectromètre qui permet d'accéder à la cinétique de la réaction.

3.1. Les Granulomètres Laser

Les tailles des particules de silice varient de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns. Il est donc nécessaire d'utiliser plusieurs appareils afin de couvrir l'étendue de la gamme de tailles des particules de silice.

3.1.1. Le Malvern PCS 4600 (Nanosizer)

Cet appareil a été utilisé pour mesurer les tailles des particules de silice synthétisées en phase homogène. Il s'agit d'un spectroscopie à corrélation de photons (Figure II.2 et Figure II.3). Il est constitué d'une source laser qui génère un faisceau lumineux dans une cuve où se trouve l'échantillon à analyser. Ce dernier est ensuite collecté dans un photomultiplicateur, situé à 90° par rapport à la source laser, qui va détecter les variations de la direction de propagation du laser. Les informations mesurées sont ensuite analysées par un corrélateur et transmises à l'ordinateur (Figure II.3). Il est nécessaire que la solution à analyser ait toujours la même température afin de ne pas fausser les mesures. Pour cela, la cuve contenant l'échantillon est placée dans un bain thermostaté où la température est régulée grâce à un thermostat relié au photomultiplicateur. L'eau du bain est aussi filtrée par l'intermédiaire d'une pompe et d'une unité de filtration.



Figure II.2. Photographie du granulomètre MALVERN PCS 4600.

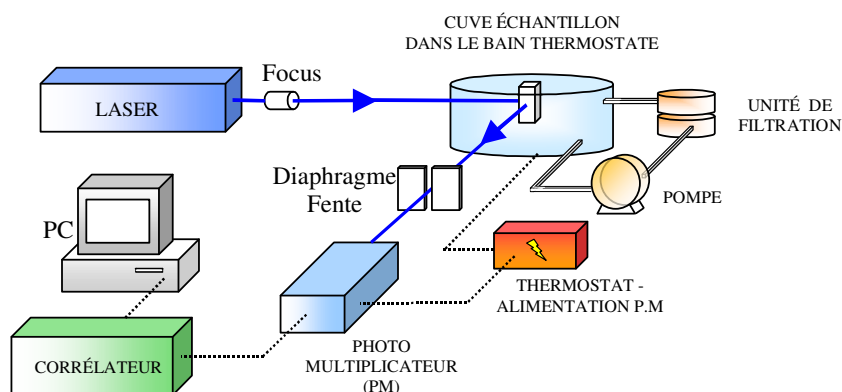


Figure II.3. Schéma du granulomètre MALVERN PCS 4600.

Le logiciel d'acquisition assimile les particules à des sphères et le diamètre L indiqué par l'appareil est celui de sphères ayant les mêmes volumes que les particules. Les tailles observables varient théoriquement de 5 Å à 1 μm . En pratique, nous verrons qu'il est difficile d'observer des particules de tailles inférieures à 100 nm.

3.1.2. Le Malvern Mastersizer 2000

Le Malvern Mastersizer 2000 est un instrument modulaire conçu pour la mesure de la distribution de taille des particules sur des échantillons liquides. Cet appareil, dont le principe s'appuie sur la diffraction d'un rayon laser, est capable de mesurer des particules de tailles comprises entre 20 nm et 2000 μm . En pratique, nous verrons qu'il est difficile d'observer des particules dont la taille est inférieure à 1 μm .



Figure II.4. Photographie du Malvern Mastersizer 2000.

Nous avons utilisé cet appareil pour mesurer la taille des particules de silice synthétisées en macroémulsions. Les particules séchées sont ensuite mises en suspension dans de l'éthanol absolu. La suspension circule grâce à une pompe en circuit fermé à travers une cellule de

verre éclairée par un faisceau laser. Les particules en suspension dévient la lumière, qui après focalisation sur une lentille convergente, fait apparaître un motif de diffraction. Chaque angle correspond à une taille cristalline et l'intensité lumineuse associée est fonction de la fraction de particules présentant cette taille.

Pour représenter ces phénomènes, la théorie de Mie permet de connaître à partir de la distribution d'intensité lumineuse et des caractéristiques optiques du milieu, la distribution volumétrique. La taille caractéristique donnée correspond à la plus grande dimension de la particule.

Le point essentiel dans la qualité d'une mesure de taille des particules est la capacité à présenter devant la partie optique de l'instrument un échantillon bien dispersé dans une concentration appropriée et avec une erreur d'échantillonnage minimale. Une dispersion efficace de l'échantillon est capitale pour réaliser une mesure optimale.

Pour cela, nous utilisons un préparateur d'échantillon manuel gros volume : l'Hydro MU. Cet appareil permet de créer une suspension de particules dans l'eau ou dans tout autre liquide grâce à une hélice et d'optimiser la préparation à l'aide d'ultrasons si nécessaire.

3.1.3. Le Malvern HPPS (High Performance Particle Sizer)

Le HPPS est un appareil qui permet, par diffusion dynamique de la lumière, de mesurer le diamètre des particules, sur une gamme comprise entre 0.6 nm et 6 μ m, contenues dans des solutions de concentration allant de 0.1 ppm jusqu'à 20 % du volume. La prise d'échantillon exigée est très petite et varie entre 12 μ l et 3 ml au maximum (Figure II.5).

Le HPPS optimise la qualité du signal en adaptant la position de la cellule de mesure sans entrer en contact avec la solution, évitant ainsi tout risque de pollution de celle-ci. Le contrôle de la température de la cellule est précis, sur une plage allant de 10 à 90 °C. Une de ses principales applications est la caractérisation de la taille de petites particules (protéines, polymères...) en milieux très concentrés. Mais il permet aussi de travailler sur des solutions très absorbantes comme les encres ou les colorants.

Le HPPS présente une sensibilité plus élevée que tous les autres systèmes de dispersion dynamique de la lumière déjà existants. Nous l'avons utilisé dans le cadre de l'étude en microémulsion, pour mesurer les diamètres des gouttelettes des microémulsions avant la réaction et la taille des microréacteurs après la réaction.

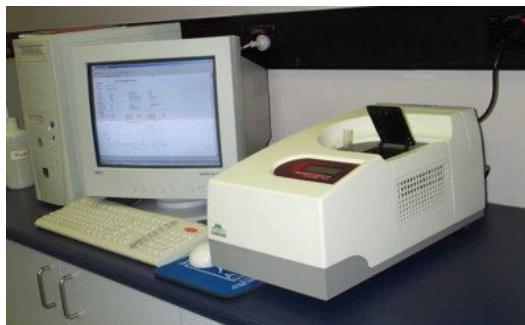


Figure II.5. Photographie du Malvern HPPS.

3.2. Les microscopes

Des observations ont été réalisées par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage et à transmission. Nous présentons ci-dessous ces différents microscopes.

3.2.1. Le microscope optique Olympus BX51

Le microscope optique BX51 (Figure II.6) est utilisé afin d'observer la taille des gouttes des macroémulsions destinées à être le siège des réactions de précipitation. Il peut également servir à observer l'aspect du milieu obtenu en fin de précipitation.

Dans le cadre de notre étude, il est utilisé avec un grossissement égal à 100, ce qui permet de voir des gouttes ou des particules dont la taille est supérieure au micron.



Figure II.6. Photographie du microscope optique BX51.

3.2.2. Le Microscope Électronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique basée sur le principe des interactions électrons – matière. Un électron balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Dans la pratique, une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La sonde électronique fine est produite par un canon à électrons qui joue le rôle d'une source réduite et focalisée par des lentilles électroniques qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, photoniques dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés en permettant de soumettre la sonde à un balayage du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique.



Figure II.7. Photographie du MEB.

Le MEB permet donc l'observation de surfaces, mais ne donne aucune information sur la structure de l'échantillon. Il est de plus limité à des tailles supérieures à 100 nm.

Le MEB disponible au laboratoire (JEOL JSM-T 330 A) (Figure II.7) nous permettra d'observer les particules de silice synthétisées en macroémulsions après les avoir séchées à l'étuve.

3.2.3. Le Microscopie Électronique à Transmission (MET)

Le principe consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons et de visualiser une image de l'objet. Cette image est formée grâce à des lentilles magnétiques qui captent les électrons qui interagissent fortement avec la matière traversée.

En effet, lorsqu'ils rencontrent de la matière organisée, ici des particules de silice, les électrons vont être diffractés, c'est-à-dire déviés dans certaines directions dépendant de l'organisation des atomes. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinaient pour former l'image, grâce aux lentilles magnétiques. Les électrons sont plus ou moins absorbés par la matière, et il y a donc un contraste qui varie selon l'épaisseur, la densité de la matière et la nature chimique des électrons (Figure II.8).

Le fait de travailler avec un faisceau d'électrons va imposer à ce type de microscope (MET) des contraintes dans son fonctionnement. Il faut d'abord former le faisceau d'électrons qui sert de source d'éclairage et pour cela générer de Très Hautes Tensions électriques (T.H.T), elles atteignent 200 000 V pour le microscope que nous avons utilisé.

De plus, les électrons ne pouvant voyager correctement que dans le vide, le MET doit être maintenu sous vide par un système de pompage à plusieurs étages.

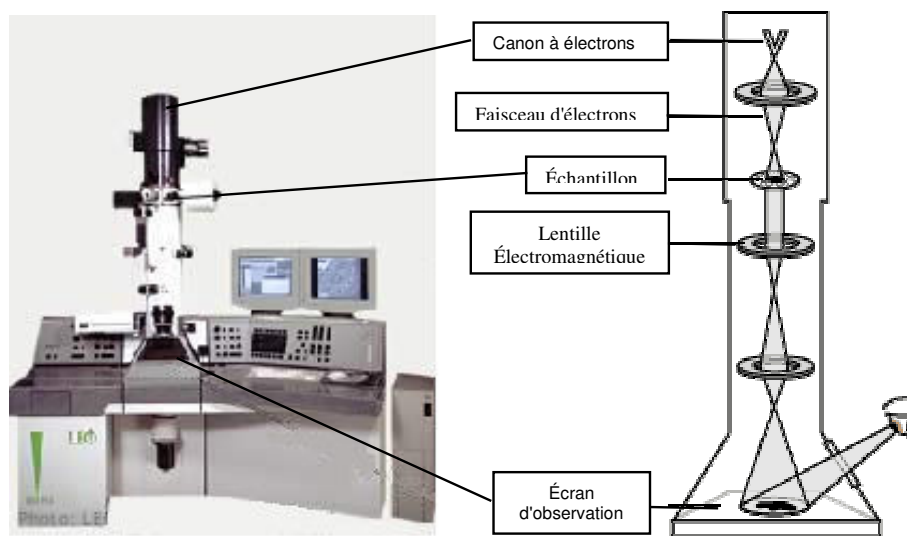


Figure II.8. Principales parties composant le MET.

La colonne du MET supporte à sa base un microscope binoculaire permettant l'examen des écrans fluorescents sur lesquels se forme l'image microscopique.

De part et d'autre de la colonne, l'opérateur dispose de poignées de commande agissant à distance pour déplacer l'échantillon en cours d'observation (Figure II.9).

Nous avons utilisé le MET pour la caractérisation des particules de silice synthétisées en phase homogène et en microémulsions.

Dans les deux cas, une goutte d'échantillon liquide est déposée sur une grille circulaire en carbone de trois millimètres de diamètre. Dans le cas des microémulsions, une goutte d'éthanol absolu est ensuite déposée sur la grille, ceci afin de se débarrasser du tensioactif qui

gêne l'observation. Le solvant s'évapore et les particules de silice se figent. L'échantillon est alors placé sur un porte échantillon et introduit dans le microscope.

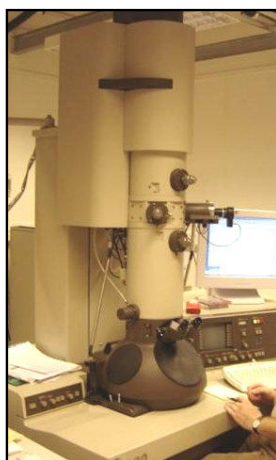


Figure II.9. Photographie du MET.

3.3. Le Spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet *via* la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque l'énergie (la longueur d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise est enregistrée. Le domaine Infrarouge est situé entre 4000 et 400 cm^{-1} , et correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption : cela dépend également de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Ainsi, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe les intensités.

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Le faisceau est ensuite réfléchi grâce à un miroir vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique (Figure II.10).

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par transformée de Fourier.

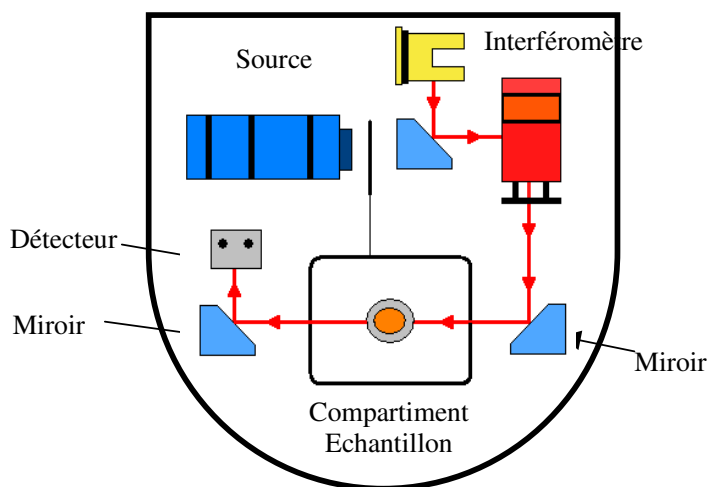


Figure II.10. Schéma du spectromètre infrarouge.

On accède ainsi à différents spectres, dont l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, qui nous permet de déterminer la concentration en TEOS.

Le spectromètre InfraRouge utilisé est un AVATAR 370 FT-IR (Figure II.11) de chez Thermo Nicolet (Figure II.11). L'échantillon à étudier est placé dans une petite cuvette dont le fond est en ZnSe (Sélénure de Zinc), afin de permettre l'observation en milieu aqueux.



Figure II.11. Photographie du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier utilisé.

4. CONCLUSION

Le traitement des données fournies par les différents appareils de mesures présentés dans ce chapitre sera présenté au fur et à mesure de leur utilisation dans les chapitres qui suivent.

Table des figures

Figure II.1. Principe de fonctionnement du rotor-stator.-----	58
Figure II.2. Photographie du granulomètre MALVERN PCS 4600.-----	59
Figure II.3. Schéma du granulomètre MALVERN PCS 4600. -----	60
Figure II.4. Photographie du Malvern Mastersizer 2000.-----	60
Figure II.5. Photographie du Malvern HPPS. -----	62
Figure II.6. Photographie du microscope optique.-----	62
Figure II.7. Photographie du MEB. -----	63
Figure II.8. Principales parties composant le MET. -----	64
Figure II.9. Photographie du MET. -----	65
Figure II.10. Schéma du spectromètre infrarouge.-----	66
Figure II.11. Photographie du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier utilisé. -----	66

Liste des tableaux

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques.-----	58
--	----

Chapitre III

ETUDE DE LA PRECIPITATION DE LA SILICE EN PHASE HOMOGENE

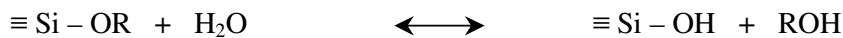
Le procédé **Stöber** de précipitation de la silice en phase homogène est largement décrit dans la littérature (Stöber et coll., 1968 ; Lindberg et coll., 1995). Le TEOS (TétraEthylOrthoSilicate) est additionné à un mélange éthanol – eau – ammoniacale. L'éthanol joue le rôle de solvant commun et l'ammoniacale catalyse la réaction. On obtient, après hydrolyse du TEOS, un milieu homogène, au sein duquel les particules de silice apparaissent.

Dans ce chapitre, on se propose d'étudier la synthèse des particules de silice selon le procédé **Stöber** en phase homogène, puis de quantifier la cinétique de ce procédé. L'intérêt de ce chapitre est de constituer une base de données qui nous permettra de modéliser ce procédé en phase homogène.

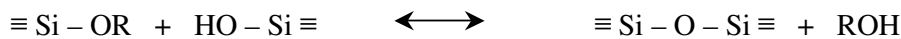
1. SYNTHÈSE DE LA SILICE

La synthèse de particules de silice à partir de TEOS se fait en deux étapes principales : une hydrolyse du TEOS, qui entraîne la production des groupes silanols, suivie d'une condensation, qui entraîne la formation des liaisons silicone – oxygène – silicone, comme le montre ci-dessous le schéma réactionnel.

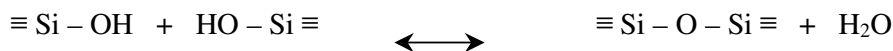
- Hydrolyse / Estérification :



- Condensation de l'alcool :



- Condensation de l'eau (Hydro condensation) :



Réaction globale :



2. PROTOCOLE OPÉRATOIRE DES EXPÉRIENCES DE PRÉCIPITATION

Les réactifs sont utilisés tels qu'ils sont fournis. La réaction est mise en œuvre à température ambiante dans un réacteur en verre de 125 ml fermé hermétiquement et « parfaitement » agité à l'aide d'un barreau magnétique, comme cela est traditionnellement fait pour la préparation des sols de silice (Stöber et coll., 1968 ; Van Helden et coll., 1981 ; Brinker et Scherer 1990 ; Bergna 1994).

Le TEOS est ajouté lentement à l'aide d'une pipette au mélange éthanol – eau – ammoniacale, comme le montre la Figure III.1. La réaction démarre alors instantanément. La solution est laissée sous agitation magnétique pendant 24 heures avant l'analyse au

granulomètre laser (Nanosizer *Malvern PCS 4600*). On obtient, au final, des particules monodisperses, dont les variations de tailles finales sont fonction des concentrations initiales du système.

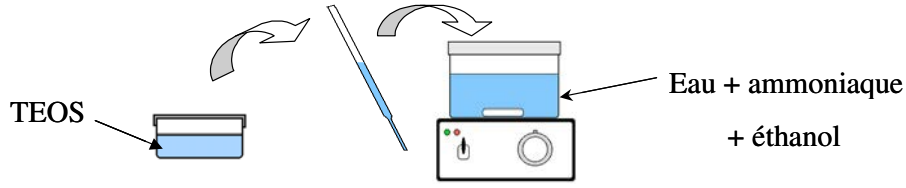


Figure III.1. Synthèse de particules de silice par précipitation en phase homogène.

3. CALCUL DE LA TAILLE CARACTERISTIQUE MOYENNE DES PARTICULES

Dans tout ce qui suit et sauf indication contraire, le diamètre caractéristique moyen des particules de silice sera égal au diamètre moyen en volume $D_{(4,3)}$. Il représente la moyenne des diamètres des sphères ayant le même volume que les vraies particules. Il est donné par le granulomètre laser, mais nous le recalculons à partir des distributions volumiques. Il se calcule à l'aide des moments comme suit :

Le moment d'ordre k de la distribution s'écrit :

$$(III.1) \quad m_k = \int_0^{\infty} L^k n(L) dL$$

où $n(L).dL$ représente le nombre de particules dont le diamètre est compris entre L et $(L+dL)$ par unité de volume. Ainsi, le moment d'ordre 0 représente le nombre total de particules rapporté au volume de la solution. Pour des particules appartenant à une classe de taille i , on écrit :

$$(III.2) \quad n(L_i) = \frac{C_S}{\phi_V \rho_C} \cdot \frac{g(L_i)}{\bar{L}_i^3}$$

avec C_S la concentration massique en silice dans la solution, ϕ_V le facteur de forme volumique, ρ_C la masse volumique de la silice, $g(L_i)$ la distribution de taille en volume et \bar{L}_i la moyenne géométrique des intervalles i et $i+1$. $g(L_i)$ se calcule à partir des distributions volumiques fournies par le granulomètre laser :

$$g(L_i) = \frac{\%V_i}{100} \cdot \frac{1}{\Delta L_i}$$

où $\Delta L_i = (L_{i+1} - L_i)$ et $\%V_i$ est la fraction volumique (indiquée par l'appareil de mesure) des particules appartenant à l'intervalle de taille ΔL_i .

$D_{(4,3)}$ se calcule en faisant le rapport entre le moment d'ordre 4 et le moment d'ordre 3 :

$$(III.3) \quad D_{(4,3)} = \frac{m_4}{m_3}$$

Il se calcule donc à partir des distributions de taille de particules selon l'équation (III.4) :

$$(III.4) \quad D_{(4,3)} = \frac{\sum_{i=1}^m (n(i).L_m(i)^4)}{\sum_{i=1}^m (n(i).L_m(i)^3)}$$

où $L_m(i)$ est la taille moyenne des particules de silice dans l'intervalle considéré et m est le nombre de classe de tailles.

4. INFLUENCE DE LA VARIATION DES CONCENTRATIONS EN EAU, EN AMMONIAQUE ET EN TEOS SUR LA TAILLE CARACTERISTIQUE MOYENNE DES PARTICULES

La mise en œuvre de la réaction de précipitation de la silice en phase homogène nous a permis d'étudier la variation de la taille caractéristique moyenne des particules de silice en fonction de la concentration en eau, en ammoniacque et en TEOS (Figure III.2 à Figure III.4). L'étude de la reproductibilité des expériences a donné de bons résultats, avec environ 4 % d'erreur sur les tailles moyennes des particules. On représentera alors les points expérimentaux avec des barres d'erreur de 4 %.

N.B. : Les concentrations molaires présentées ci-après sont des concentrations initiales calculées après mélange et avant réaction. Dans tout ce qui suit et sauf indication contraire, il en sera de même pour toutes les concentrations.

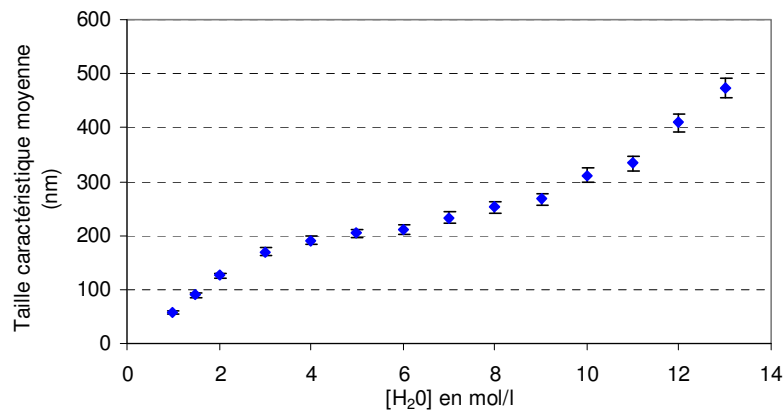


Figure III.2. Evolution de la taille caractéristique moyenne en fonction de la concentration en eau, [NH₃] = 0.55 mol/l et [TEOS] = 0.167 mol/l.

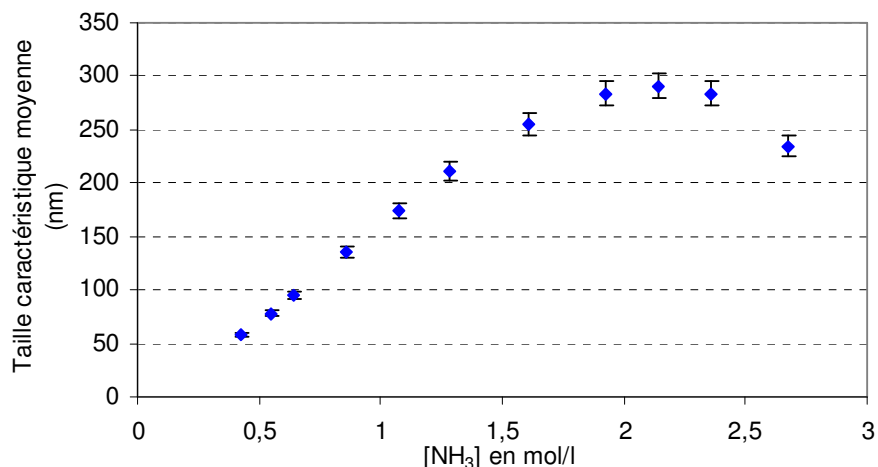


Figure III.3. Evolution de la taille caractéristique moyenne en fonction de la concentration en ammoniac, [H₂O] = 2 mol/l et [TEOS] = 0.167 mol/l.

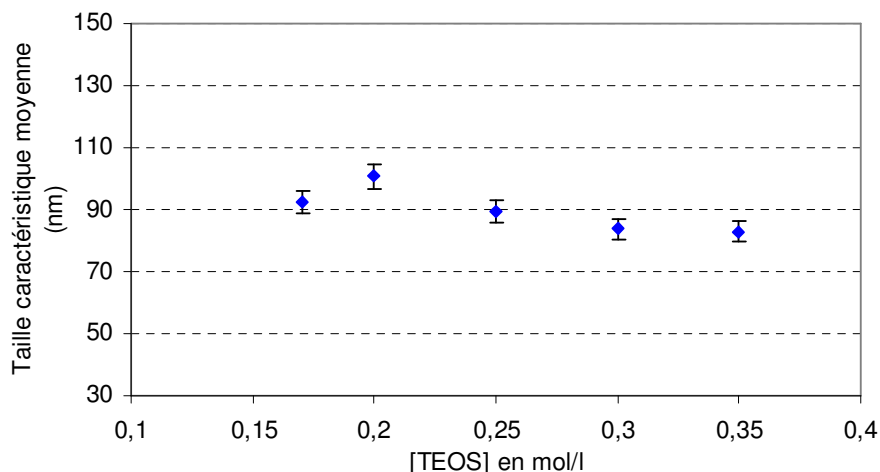


Figure III.4. Evolution de la taille caractéristique moyenne en fonction de la concentration en TEOS, [H₂O] = 2 mol/l et [NH₃] = 0.55 mol/l.

La taille caractéristique moyenne des particules de silice synthétisées par précipitation en phase homogène selon le procédé **Stöber** varie entre **50** et **500 nm** selon les conditions opératoires.

Le modèle le plus simple qui explique la formation de la silice dans ces conditions reprend le schéma proposé par **LaMer** (1950) : l'hydrolyse du TEOS produit des molécules Si(OH)₄ considérées comme les monomères de la silice. Leur concentration augmente, dépasse le point de saturation avant d'atteindre une valeur pour laquelle une nucléation spontanée a lieu. Les germes qui se forment croissent ensuite au fur et à mesure que des monomères s'ajoutent. Selon **LaMer** (1950), les particules obtenues sont monodisperses parce que la nucléation se produit pendant un temps court et que le nombre de germes qui se

forment reste constant au cours de la croissance. Afin d'expliquer l'influence de la concentration en eau et en ammoniacque dans le cadre de ce modèle, Matsoukas et Gulari (1988) ont supposé que la taille finale des particules dépend des cinétiques d'hydrolyse et de condensation.

Un second modèle proposé par **Bogush et Zukoski** (1991, a et b), suppose qu'il y a nucléation pendant toute la synthèse, et que les particules s'agrègent au fur et à mesure de leur formation pour former des particules plus stables. Si l'agrégation pour les paires grosses/grosses est plus lente que pour les paires petites/grosses, alors l'agrégation peut mener à une distribution de tailles étroite. Selon cette seconde approche, la taille finale des particules serait alors influencée par les concentrations ou les charges surfaciques.

Ainsi, l'augmentation des concentrations en eau et en ammoniacque (qui joue le rôle de catalyseur) entraîne une augmentation des silanols (Si-OH), ce qui peut favoriser la croissance des nuclei selon le modèle de **LaMer** ou leur formation puis leur agrégation selon le modèle développé par **Bogush et Zukoski**. Ceci est vérifié expérimentalement sur les Figure III.2 et Figure III.3.

La partie décroissante de la Figure III.3 a rarement été décrite dans la littérature et semble difficile à analyser (Lindberg et coll. 1995). La variation de la concentration en TEOS n'a pratiquement pas d'influence, dans la gamme étudiée, sur la taille finale des particules de silice (cf. Figure III.4).

Enfin, pour une concentration donnée en TEOS et pour une concentration en ammoniacque fixe et égale à 0.55 mol/l, la taille finale des particules de silice est supérieure pour un rapport molaire $R = \text{Eau/TEOS}$ plus important, comme le montre la Figure III.5. On retrouve ici le résultat suivant : les particules de silice sont d'autant plus grandes que la quantité d'eau est importante dans le milieu réactionnel.

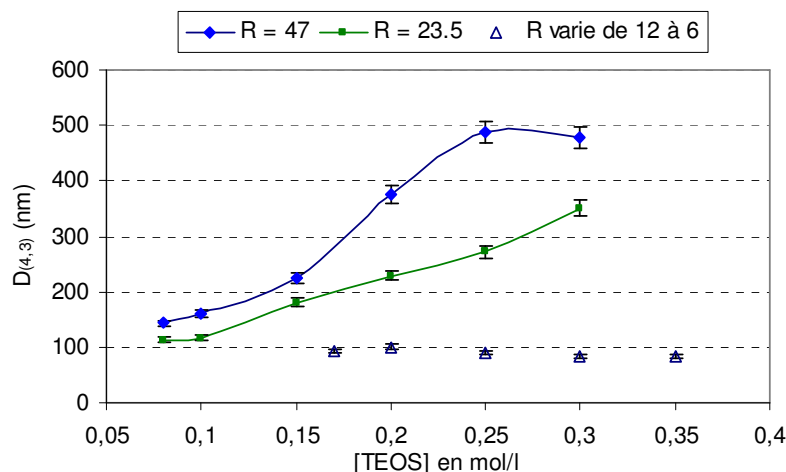


Figure III.5. Evolution de la taille caractéristique moyenne en fonction de la concentration en TEOS pour différents rapport molaire Eau/TEOS, $[\text{NH}_3] = 0.55$ mol/l.

Bogush et coll. (1988) ont établi, à partir d'une centaine d'expériences, une relation empirique qui permet de prédire la taille finale des particules de silice synthétisées en fonction des concentrations initiales du système. Nous avons utilisé cette relation afin de la confronter à nos résultats expérimentaux (Figure III.6).

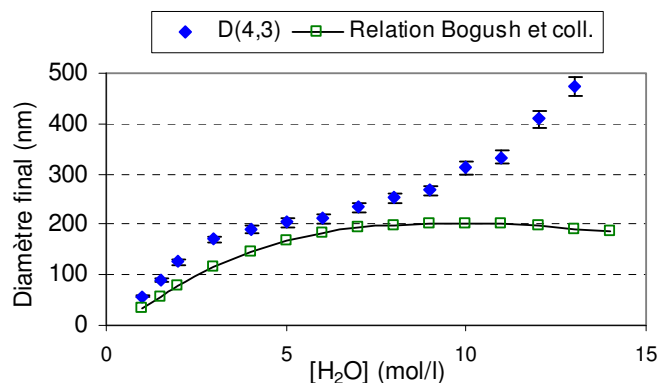


Figure III.6. Comparaison entre les diamètres expérimentaux et les diamètres calculés par la relation empirique de Bogush et coll.

Comme on peut le constater, cette relation trouve ses limites très rapidement lorsque la concentration en eau devient importante (à partir de 7 mol/l). Ceci n'est pas étonnant, car cette relation est empirique, elle n'est basée sur aucun modèle physique ou physio-chimique et ne fait intervenir aucune donnée concernant la cinétique de la réaction par exemple.

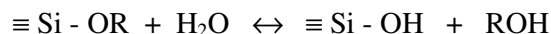
5. ETUDE CINETIQUE

Dans cette partie, on se propose d'étudier la cinétique d'hydrolyse du TEOS, ainsi que la croissance des particules de silice synthétisées selon le procédé **Stöber**.

5.1. Etude de l'hydrolyse du TEOS

5.1.1. Principe

L'hydrolyse du TEOS est la première étape dans la formation des particules de silice. Le TEOS va réagir avec l'eau pour former des groupes silanols (Si-OH), qui sont les précurseurs des particules de silice :



L'étude de l'hydrolyse du TEOS est réalisée grâce à un spectromètre Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF). Le principe de fonctionnement et la description de cet appareil sont présentés dans le chapitre II.

Nous réalisons des prélèvements dans le milieu réactionnel à différents temps de réaction. Ces prélèvements vont nous permettre de suivre la concentration en TEOS tout au

long de la réaction. En effet, cette concentration est calculée à partir de l'intensité de la bande d'absorption du TEOS (Si – O – C) localisée à la longueur d'onde de 965 cm^{-1} (Figure III.7) (Chang et Fogler, 1996). Cette bande d'absorption décroît avec le temps de réaction puis disparaît. L'évolution de la concentration du TEOS va nous permettre de calculer la constante de vitesse spécifique apparente d'hydrolyse du TEOS (notée k_h).

Dans toutes les synthèses que nous avons effectuées en phase homogène, l'eau est en excès par rapport au TEOS. La concentration en eau est donc pratiquement constante au cours du temps.

On peut alors écrire, en supposant, comme de nombreux auteurs, une cinétique du premier ordre par rapport à chacun des réactifs, et en présence d'un excès d'eau :

$$(III.5) \quad \frac{d[TEOS]}{dt} = k.[TEOS][H_2O] = k_h[TEOS]$$

Après intégration, on obtient :

$$(III.6) \quad [TEOS] = [TEOS]_0 \cdot \exp(-k_h t)$$

C'est ce que nous allons vérifier expérimentalement.

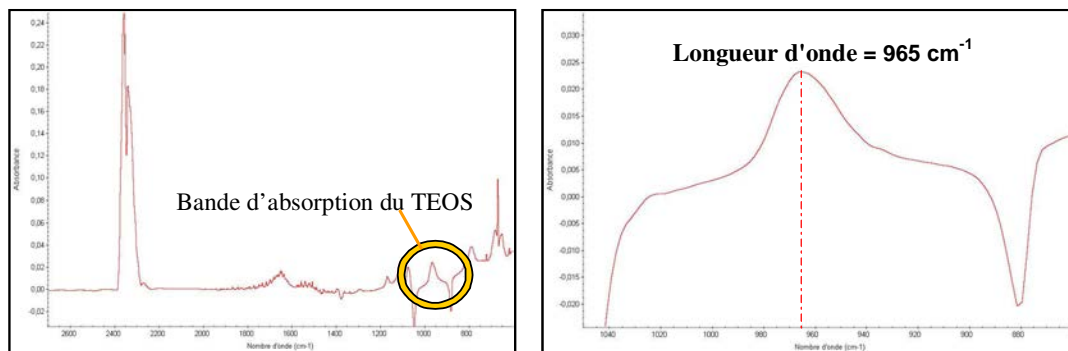


Figure III.7. Absorbance en fonction de la longueur d'onde, bande d'absorption du TEOS.

A un instant t quelconque, l'aire du pic du TEOS est proportionnelle à sa concentration. Le coefficient de proportionnalité entre l'aire du pic et la concentration en TEOS est obtenu à partir d'une mesure effectuée à l'instant initial. En effet, connaissant la concentration initiale en TEOS dans le réacteur, nous effectuons une première mesure à $t = 0$ juste après ajout du TEOS et homogénéisation du système. A cette concentration initiale, nous pouvons ainsi faire correspondre une aire de pic initiale et ensuite déduire les concentrations en TEOS tout au long de la réaction.

5.1.2. Résultats

L'étude cinétique en phase homogène a été réalisée pour différents systèmes de concentrations, listés dans le Tableau III.1.

Système n°	[H ₂ O] en mol/l	[NH ₃] en mol/l	[TEOS] en mol/l
1	2	0.55	0.167
2	4	0.55	0.167
3	7	0.55	0.167
4	10	0.55	0.167
5	2	0.43	0.167
6	2	1	0.167
7	2	2	0.167
8	2	0.55	0.3

Tableau III.1. Systèmes de concentrations étudiés.

5.1.2.1. Détermination de la constante de vitesse d'hydrolyse k_h

Les différents prélèvements et mesures effectués par IRTF nous ont permis de suivre la consommation du TEOS au cours de la réaction pour tous les systèmes étudiés.

Nous avons représenté, sur la Figure III.8, l'évolution de la concentration en TEOS au cours du temps pour deux essais correspondants au système n° 2 : [H₂O] = 4 mol/l, [NH₃] = 0.55 mol/l, [TEOS] = 0.167 mol/l. Comme on peut le constater, la reproductibilité des mesures est très satisfaisante.

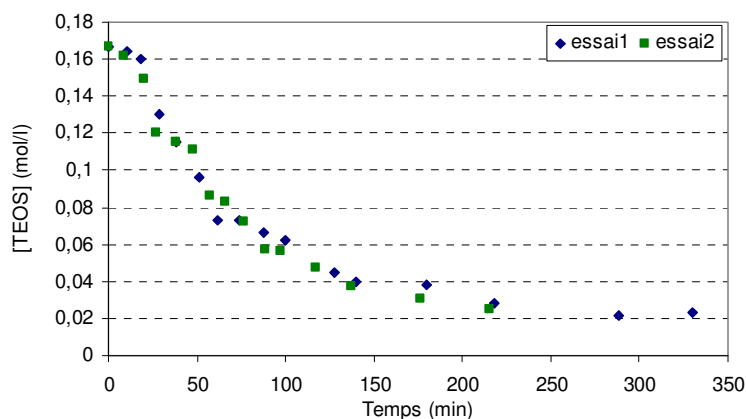


Figure III.8. Evolution de la concentration en TEOS au cours du temps pour le système n° 2, étude de la reproductibilité.

En supposant une cinétique du premier ordre par rapport au TEOS, le tracé de $\ln([TEOS])$ en fonction du temps (Figure III.9), qui conduit à une droite, permet de vérifier

notre hypothèse. La pente de cette droite correspond à la constante de vitesse spécifique apparente de l'hydrolyse du TEOS, notée k_h .

L'étude de la reproductibilité donne de bons résultats avec 8 % d'erreur (Figure III.9), ce qui est inférieur à la reproductibilité maximale observée en spectrométrie, qui est de 10 %.

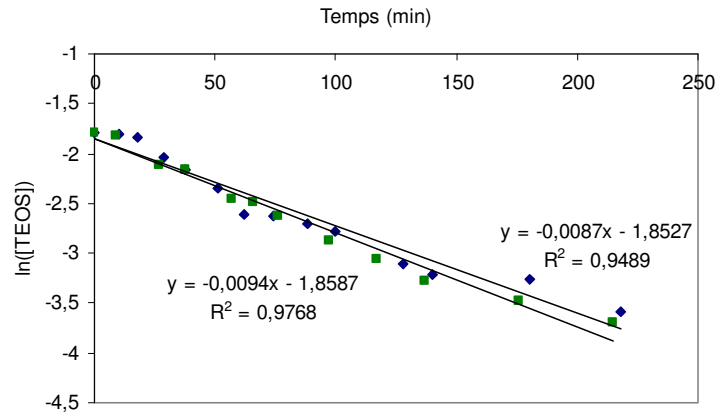


Figure III.9. Détermination de la constante de vitesse d'hydrolyse k_h , étude de la reproductibilité.

Nous avons donc une constante de vitesse d'hydrolyse égale en moyenne à $9.10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dans le cas du système n° 2. Les valeurs des constantes de vitesse pour les autres systèmes seront présentées dans le paragraphe 5.3.

5.2. Etude de la croissance des particules de silice

5.2.1. Principe

Afin d'étudier l'évolution de la croissance des particules de silice en fonction du temps, nous effectuons des prélèvements tout au long de la réaction. Ces prélèvements vont être analysés dans un premier temps à l'aide du granulomètre laser (nanosizer), puis nous effectuerons des clichés au Microscope Electronique à Transmission (MET). Le but est d'observer l'évolution du diamètre des particules de silice au cours de la réaction de précipitation.

L'intérêt de réaliser des clichés au MET est double. D'une part, la microscopie Electronique à Transmission offre une très bonne précision, égale à 3 %. Elle va ainsi nous permettre de comparer, de compléter et de valider les résultats obtenus au granulomètre. D'autre part, nous pourrons observer la forme des particules de silice synthétisées.

5.2.2. Résultats

5.2.2.1. *Forme des particules de silice*

Nous avons réalisé des clichés de suivi dans le temps pour les systèmes n° 2, 4, 5, 7 et 8. Dans tous les cas, comme le montre la Figure III.10 qui rassemble les micrographies relatives au système n° 2, les particules obtenues sont monodisperses, denses et sphériques tout au long de la réaction. On pourra donc supposer que leur masse volumique est constante.

Dans le cas du système n° 2, les particules de silice atteignent leur taille finale en un peu moins de 5 heures. De manière générale, les particules de silice synthétisées en phase homogène atteignent leur taille finale en quelques heures. Selon le système de concentrations étudié, la croissance des particules de silice est achevée entre 3 à 5 heures de réaction. Les clichés MET réalisés pour tous les systèmes de concentrations étudiés sont présentés en annexe.

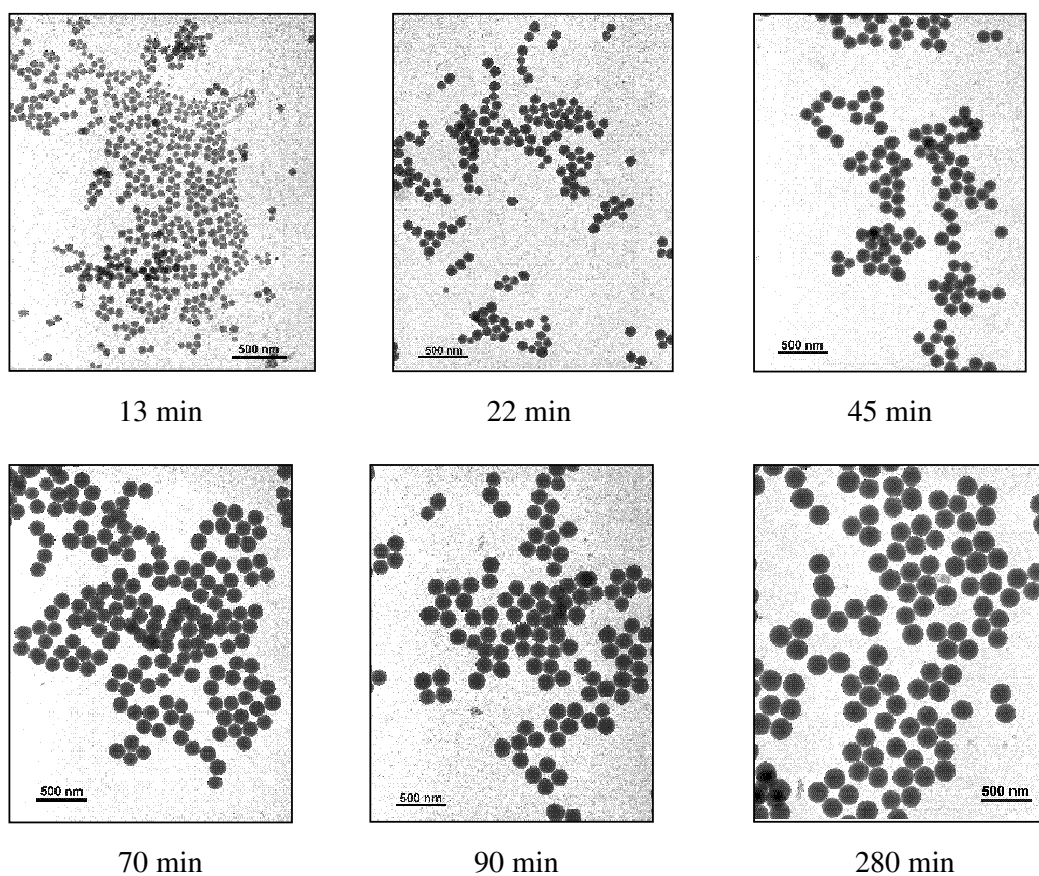


Figure III.10. Micrographies des particules de silice à différents temps de réaction, cas du système n° 2.

5.2.2.2. Evolution du diamètre des particules de silice au cours de la réaction

Le suivi de l'évolution de la DTP au cours du temps a été effectué par granulométrie et par MET pour certains essais. Nous avons représenté, Figure III.11, l'évolution du diamètre moyen des particules de silice au cours du temps pour le système n° 2 : $[\text{H}_2\text{O}] = 4 \text{ mol/l}$, $[\text{NH}_3] = 0.55 \text{ mol/l}$ et $[\text{TEOS}] = 0.167 \text{ mol/l}$.

Quand il s'agit de clichés MET, le diamètre moyen est calculé en faisant la moyenne arithmétique de quelques dizaines de diamètres mesurés sur les micrographies. La comparaison des résultats obtenus par les deux dispositifs a permis de valider les mesures effectuées par granulométrie (Figure III.11).

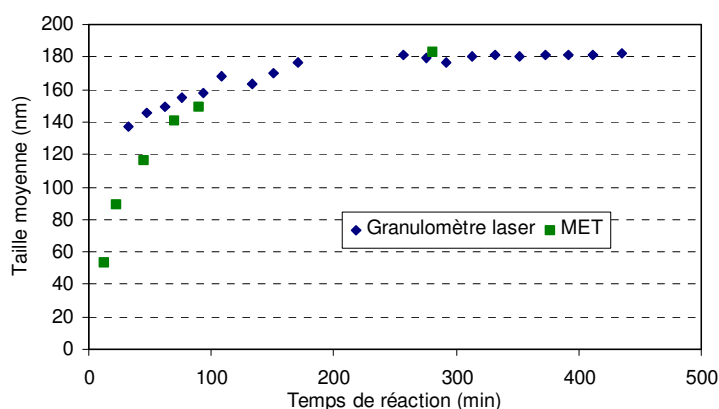


Figure III.11. Evolution du diamètre des particules de silice en fonction du temps de réaction.

Le granulomètre laser n'est pas assez précis et ne permet pas d'effectuer des mesures lorsque la solution n'est pas assez trouble, c'est-à-dire pendant les premières minutes de réaction. L'avantage d'utiliser le MET pour la caractérisation des particules de silice, est que nous avons accès à l'évolution des tailles de particules durant toute la durée de la réaction, y compris au cours des premières minutes (Cf. Figure III.11).

5.2.2.3. Détermination de la constante de croissance k_C

La vitesse de croissance des particules de silice peut se calculer à partir de l'augmentation du volume des particules de silice mesurée par MET. Pour les systèmes n° 1 et 6, on utilisera les données fournies par le granulomètre laser afin de calculer le volume des particules de silice au cours du temps, car pour ces deux systèmes, nous n'avons pas réalisé de suivi MET au cours du temps.

La vitesse de croissance des particules de silice peut être déduite de l'augmentation en volume des particules de silice mesurée par MET et granulométrie. Pour une réaction de premier ordre, la vitesse de croissance des particules de silice s'écrit (Chang et Fogler, 1996) :

$$(III.7) \quad 1 - \frac{V(t)}{V_f} = \exp(-k_C t)$$

où k_C est la constante de vitesse spécifique pour la croissance des particules de silice, $V(t)$ est le volume des particules de silice à un instant t de la réaction et V_f est le volume des particules de silice à la fin de la réaction.

On trace ainsi $-\ln(1-V/V_f)$ en fonction du temps. L'équation de cette droite passant par l'origine a pour pente k_C (Figure III.12).

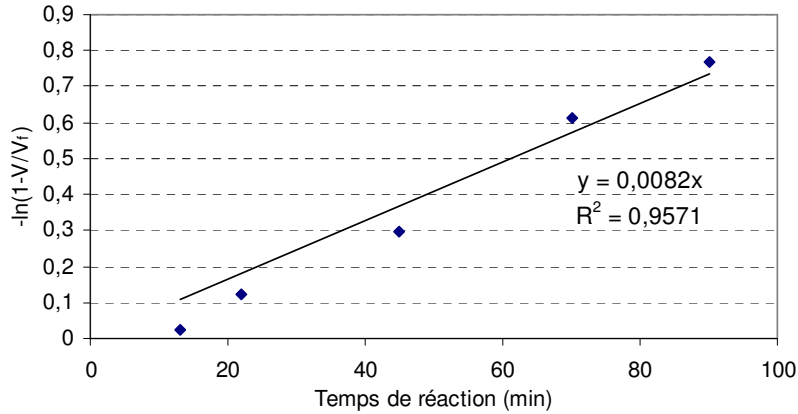


Figure III.12. Détermination de la constante de vitesse de croissance, cas du système n° 2.

Nous trouvons donc une constante de vitesse de croissance égale à $8.2.10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dans le cas du système n° 2. L'hypothèse d'une réaction de premier ordre est donc justifiée.

5.3. Récapitulatif

Les valeurs des constantes de vitesse k_h et k_C déterminées pour tous les systèmes de concentrations étudiés sont rassemblés dans le Tableau III.2.

Système n°	[H ₂ O] mol/l	[NH ₃] mol/l	[TEOS] mol/l	k_h min ⁻¹	k_C min ⁻¹
1	2	0.55	0.167	0.0043	0.0095
2	4	0.55	0.167	0.0087	0.0082
3	7	0.55	0.167	0.0116	-
4	10	0.55	0.167	0.0634	0.033
5	2	0.43	0.167	0.0068	0.0086
6	2	1	0.167	0.0079	0.0105
7	2	2	0.167	0.0839	0.0227
8	2	0.55	0.3	0.0072	0.0344

Tableau III.2. Valeurs des constantes de vitesses pour tous les systèmes de concentrations étudiés.

Nous avons représenté, respectivement, sur la Figure III.13 et la Figure III.14, l'évolution des constantes de vitesse k_h et k_C en fonction des concentrations en eau et en ammoniacque. Comme on peut le constater, l'augmentation des concentrations en eau et en ammoniacque accélère les vitesses de réaction. En effet, lorsque l'on augmente la concentration en eau, en gardant constante la concentration en TEOS, cela entraîne une consommation plus rapide du TEOS donc des vitesses de réaction plus rapides. De même, l'ammoniacque étant le catalyseur de la réaction, l'augmentation de sa concentration entraîne logiquement l'augmentation des vitesses de réaction.

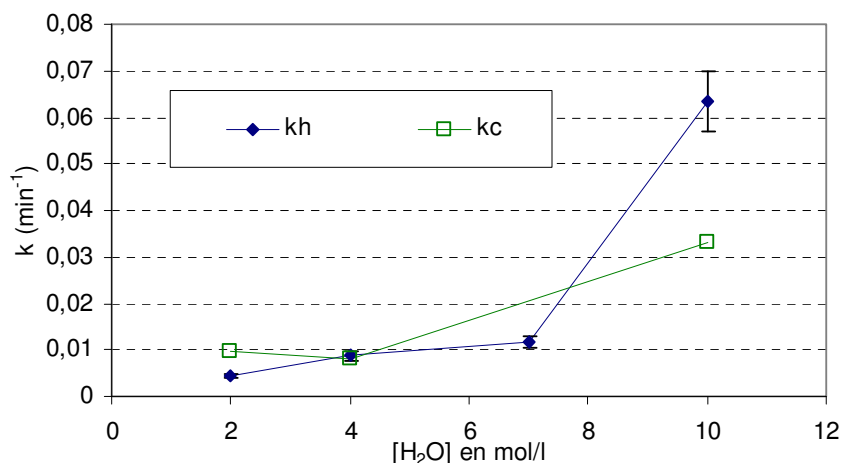


Figure III.13. Evolution des constantes de vitesse k_h et k_C en fonction de la concentration en eau.

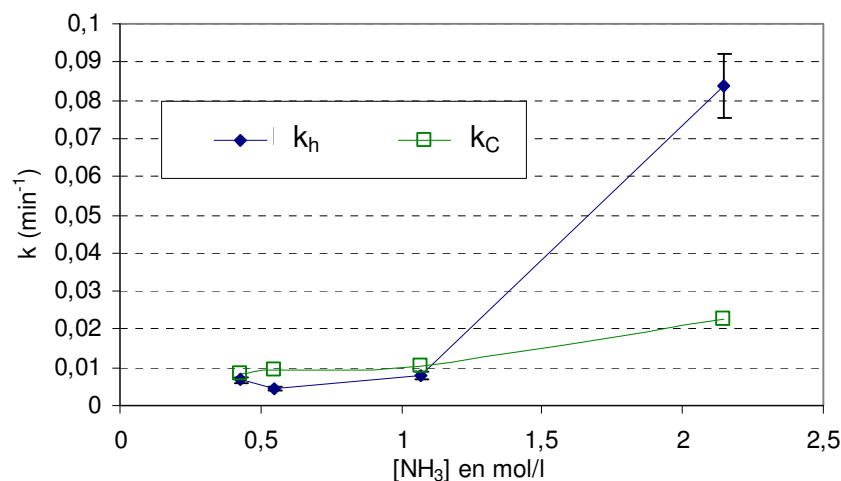


Figure III.14. Evolution des constantes de vitesse k_h et k_C en fonction de la concentration en ammoniacque.

Pour des concentrations élevées en eau ou en ammoniacque (cas des systèmes n°4 et n° 7 du Tableau III.1 correspondant aux points à droite des Figure III.13 et Figure III.14), la réaction est très rapide et il est difficile de quantifier la cinétique d'hydrolyse du TEOS. Dans le cas de ces deux systèmes, la valeur de la constante d'hydrolyse k_h est supérieure à la valeur

de la constante de croissance k_C . La croissance, proportionnelle au volume des particules de silice selon un ordre 1, dépend alors de la concentration en espèces hydrolysées. Le fait que k_h soit supérieure à k_C signifie que les espèces hydrolysées apparaissent plus vite qu'elles ne sont consommées par la production de particules. On a donc, dans le cas de réactions d'hydrolyses très rapides, une accumulation de matière sous forme hydrolysée.

Pour des concentrations plus faibles, les constantes sont du même ordre de grandeur, ce qui implique que les deux processus se font à la même vitesse. On n'observe jamais une constante de croissance supérieure à une constante d'hydrolyse, car la matière ne peut pas être consommée par croissance plus vite qu'elle n'apparaît par hydrolyse.

D'une manière générale, on remarque que, pour des concentrations initiales en eau et en ammoniacale pas trop élevées, les constantes de vitesse k_h et k_C ont des valeurs très proches (du même ordre de grandeur, pour un système de concentrations donné, cf. Figure III.13 et Figure III.14), ce qui indique que les deux processus se font à la même vitesse. La croissance des particules de silice est contrôlée par l'hydrolyse très lente du TEOS. L'hydrolyse du TEOS est donc l'étape limitante dans la synthèse de la silice pour les faibles concentrations (Chang et Fogler, 1996).

6. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse des particules de silice par précipitation en phase homogène dans un milieu composé d'éthanol, d'eau, d'ammoniacale et de TEOS, selon le procédé **Stöber**. Nous avons pu étudier l'évolution de la taille moyenne des particules de silice en fonction des concentrations en eau, en ammoniacale et en TEOS. Les analyses au granulomètre laser nous ont permis de montrer que l'augmentation de la concentration en eau et en ammoniacale favorise la croissance et augmente la taille des particules. La variation de la concentration en TEOS n'a pas d'influence sur les tailles moyennes des particules.

L'étude cinétique réalisée au spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier nous a permis de montrer que l'augmentation de la concentration en eau, en ammoniacale et en TEOS accélère la vitesse d'hydrolyse du TEOS.

La croissance des particules de silice observées au MET, nous a permis de compléter et de vérifier les tailles mesurées au granulomètre laser, ainsi que de calculer la constante de vitesse de croissance des particules de silice. Nous avons ainsi montré que l'hydrolyse du TEOS est l'étape limitante de la synthèse de la silice.

Enfin, dans ce chapitre, nous avons constitué une base de données composée de résultats concernant la taille des particules de silice mais aussi leur croissance ainsi que leur

cinétique d'hydrolyse. Ces données vont nous permettre d'aborder le chapitre IV qui concerne la modélisation du processus de formation des particules de silice en phase homogène.

Table des figures

Figure III.1. Synthèse de particules de silice par précipitation en phase homogène. -----	70
Figure III.2. Evolution de la taille caractéristique moyenne en fonction de la concentration en eau, $[\text{NH}_3] = 0.55 \text{ mol/l}$ et $[\text{TEOS}] = 0.167 \text{ mol/l}$.-----	71
Figure III.3. Evolution de la taille caractéristique moyenne en fonction de la concentration en ammoniacque, $[\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ mol/l}$ et $[\text{TEOS}] = 0.167 \text{ mol/l}$.-----	72
Figure III.4. Evolution de la taille caractéristique moyenne en fonction de la concentration en TEOS, $[\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ mol/l}$ et $[\text{NH}_3] = 0.55 \text{ mol/l}$. -----	72
Figure III.5. Evolution de la taille caractéristique moyenne en fonction de la concentration en TEOS pour différents rapport molaire Eau/TEOS, $[\text{NH}_3] = 0.55 \text{ mol/l}$.-----	73
Figure III.6. Comparaison entre les diamètres expérimentaux et les diamètres calculés par la relation empirique de Bogush et coll.-----	74
Figure III.7. Absorbance en fonction de la longueur d'onde, bande d'absorption du TEOS. -	75
Figure III.8. Evolution de la concentration en TEOS au cours du temps pour le système n° 2, étude de la reproductibilité. -----	76
Figure III.9. Détermination de la constante de vitesse d'hydrolyse k_h , étude de la reproductibilité. -----	77
Figure III.10. Micrographies des particules de silice à différents temps de réaction, cas du système n° 2. -----	78
Figure III.11. Evolution du diamètre des particules de silice en fonction du temps de réaction. -----	79
Figure III.12. Détermination de la constante de vitesse de croissance, cas du système n° 2.--	80
Figure III.13. Evolution des constantes de vitesse k_h et k_C en fonction de la concentration en eau.-----	81
Figure III.14. Evolution des constantes de vitesse k_h et k_C en fonction de la concentration en ammoniacque. -----	81

Liste des tableaux

Tableau III.1. Systèmes de concentrations étudiés.-----	76
Tableau III.2. Valeurs des constantes de vitesses pour tous les systèmes de concentrations étudiés. -----	80

Chapitre IV

MODELISATION EN PHASE HOMOGENE

Il existe dans la littérature deux groupes de modèles utilisés pour décrire la fabrication de particules monodisperses. La première approche repose sur l'hypothèse de LaMer (1950). Selon lui, la distribution étroite de taille finale est le résultat d'une courte période de nucléation, suivie d'une croissance par addition d'espèces hydrolysées solubles, de type $\text{Si}(\text{OH})_4$, directement à la surface des particules. La taille finale des particules serait alors fonction principalement de la cinétique d'hydrolyse d'apparition du monomère.

La seconde approche, proposée par Bogush et Zukoski, (1991b) suppose qu'il y a nucléation durant toute la synthèse, et que les particules s'agrègent au fur et à mesure de leur formation pour former des particules plus stables. Si l'agrégation pour les paires grosses/grosses est plus lente que pour les paires petites/grosses (cas de l'agrégation lente, modélisée par la théorie DLVO), alors l'agrégation peut mener à une distribution de tailles étroite. Selon cette seconde approche, la taille finale des particules serait alors influencée par les concentrations ou les charges surfaciques.

On se propose dans ce chapitre de modéliser la synthèse des particules de silice en phase homogène selon l'une et l'autre de ces approches.

1. MÉTHODOLOGIE DE SIMULATION NUMÉRIQUE SELON L'APPROCHE DE LAMER PAR BILAN DE POPULATION

Dans cette partie, on s'intéresse à reproduire numériquement le processus de formation des particules de silice par l'intermédiaire du bilan de population et de la détermination des cinétiques de nucléation et de croissance des particules de silice. Pour ce faire, nous nous inspirons des hypothèses de l'approche proposée par LaMer.

La masse volumique des particules ρ_C sera considérée constante et indépendante de la taille des particules. Dans ces conditions, une particule peut être indifféremment caractérisée par sa masse ou son volume.

Dans un premier temps, nous allons déterminer les cinétiques de nucléation et de croissance des particules de silice, puis nous nous intéresserons au bilan de population.

1.1. Détermination des cinétiques de nucléation et de croissance des particules de silice à partir des résultats expérimentaux

Nous avons étudié sept systèmes de concentrations différentes. Ces systèmes, présentés au chapitre III, sont listés dans le tableau ci-après.

Système n°	[H ₂ O] en mol/l	[NH ₃] en mol/l	[TEOS] en mol/l
1	2	0.55	0.167
2	4	0.55	0.167
3	10	0.55	0.167
4	2	0.43	0.167
5	2	1	0.167
6	2	2	0.167
7	2	0.55	0.3

Tableau IV.1. Systèmes de concentrations étudiés.

1.1.1. Détermination de la loi de nucléation

Dans un réacteur fermé, la vitesse de nucléation r_N est reliée à la concentration en nombre de particules par la relation :

$$(IV.1) \quad \frac{dN}{dt} = r_N$$

où, r_N est le nombre de particules par unité de temps et de volume de solution.

De plus, la concentration totale en nombre de particules est telle que :

$$(IV.2) \quad N(t) = \int_0^{\infty} n(L,t) dL$$

où $n(L,t)$ est la distribution de taille en nombre telle que $n(L,t).dL$ correspond au nombre de particules au temps t , par unité de volume, dont la taille est comprise entre L et $L + dL$.

Pendant la précipitation, la concentration de la phase solide est donnée par la relation suivante :

$$(IV.3) \quad C_s(t) = \frac{\rho_c}{M_c} \int_0^t \phi_v L^3 n(L,t) dL$$

$$(IV.4) \quad \text{Soit } n(L,t) = \frac{C_s M_c}{\phi_v \rho_c} \frac{g(L,t)}{L^3}$$

où $g(L,t)$ est la fonction de distribution volumique.

Après substitution de l'équation (IV.4), (IV.2) devient :

$$(IV.5) \quad N(t) = \frac{C_s M_c}{\phi_v \rho_c} \int_0^{\infty} \frac{g(L,t)}{L^3} dL \approx \frac{C_s M_c}{\phi_v \rho_c} \sum \frac{g(\bar{L}_i, t) \Delta L_i}{\bar{L}_i^3} = \frac{C_s M_c}{\phi_v \rho_c} \sum \frac{\frac{\Delta M_i}{M}}{\bar{L}_i^3}$$

où $\bar{L}_i = (L_i \cdot L_{i+1})^{1/2}$ est la moyenne géométrique des longueurs données par le granulomètre laser, $\Delta M_i/M$ est le pourcentage donné par le granulomètre, ϕ_v est le facteur de forme

volumique, ρ_C est la masse volumique de la silice et M_C sa masse molaire et C_S est la concentration de la phase solide en solution.

Dans cette dernière équation, la variation de la distribution de taille des particules et la concentration de la phase solide en solution peuvent être mesurées expérimentalement pendant la réaction de précipitation. Pour ce faire, nous avons réalisé une série de prélèvements et de mesures au cours du temps pendant toute la durée de l'expérience afin d'enregistrer l'évolution des distributions de taille des particules de silice.

Ainsi, en ayant la variation du nombre de particules au cours du temps, on peut remonter à la vitesse de nucléation par la relation (IV.1). Cette méthode porte également le nom de méthode dérivative car elle utilise la dérivée (calculée numériquement) du nombre de particules au cours du temps pour déterminer les différents paramètres de la vitesse de nucléation.

Les théories classiques de la nucléation (Söhnel et Garside, 1992) décrivent les différents processus élémentaires de nucléation : primaire homogène, primaire hétérogène et secondaire. La nucléation primaire homogène est spontanée, la nucléation primaire hétérogène est initiée par des surfaces étrangères qui « catalysent » la formation des nucléi et la nucléation secondaire nécessite la présence d'autres cristaux.

La vitesse de nucléation primaire peut s'écrire en fonction du rapport de sursaturation S , comme suit :

$$r_N = k_N (S - 1)^n \text{ ou encore } r_N = A \exp \left[-\frac{B}{(\ln S)^2} \right]$$

La nucléation secondaire se développe pour des sursaturations beaucoup plus faibles que celles nécessaires à la nucléation primaire. D'une manière générale, la vitesse de nucléation secondaire peut se mettre sous la forme :

$$r_N = k_N (S - 1)^n C_S^m$$

Ainsi, selon les cas et l'expression de la vitesse de nucléation choisie, on détermine les constantes adéquates.

Dans ce qui suit, nous travaillerons avec une vitesse de nucléation de la forme :

$$(IV.6) \quad r_N = A \exp \left[-\frac{B}{(\ln S)^2} \right]$$

Les paramètres, cinétique A et thermodynamique B , sont à déterminer et S est le rapport de sursaturation :

$$(IV.7) \quad S = \frac{[SiO_2]_{soluble}}{C^*} \text{ avec } C^*, \text{ la solubilité de la silice amorphe.}$$

Or, la concentration en silice soluble dans la solution est égale à la concentration de toutes les espèces de silice hydrolysées $((RO)_{4-j}\text{-Si}(\text{OH})_j$ avec $j = \{1,2,3,4\}$ et $R = C_2H_5$). Ces concentrations ne peuvent être mesurées que par des mesures de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), de plus il existe un très grand nombre d'espèces intermédiaires (Bailey et Mecartney, 1992 ; Van Blaaderen et Kentgens, 1992 ; Green et coll., 2003 a et b), ce qui rend les mesures d'autant plus délicates. Nous travaillerons donc avec un rapport de sursaturation S qui est une concentration relative en TEOS :

$$(IV.8) \quad S = \frac{[TEOS]}{C^*}$$

Le solvant utilisé pour la réaction de précipitation de la silice en phase homogène est l'éthanol absolu. C^* est alors la solubilité de la silice amorphe dans l'éthanol.

La solubilité de la silice amorphe dans l'éthanol à 25°C est égale à 5 mg/l, c'est cette valeur que nous prendrons pour nos calculs.

On sait que $r_N = \frac{dN}{dt}$, c'est l'équation (IV.1).

Or $\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dS} \times \frac{dS}{dt}$, où S est le rapport de sursaturation.

$$(IV.9) \quad \frac{dS}{dt} = \frac{1}{C^*} \times \frac{d[TEOS]}{dt} = \frac{1}{C^*} \times \frac{d([TEOS]_0 \cdot \exp(-k_h t))}{dt} = \frac{-[TEOS]_0 k_h \cdot \exp(-k_h t)}{C^*}$$

N est calculé numériquement à l'aide de la formule (IV.5), rappelée ci-après, et grâce aux mesures effectuées au granulomètre laser pour déterminer les distributions de taille des particules (DTP).

$$(IV.5) \quad N(t) = \frac{C_s(t) M_c}{\phi_V \cdot \rho_c} \cdot \sum \frac{\Delta M_i}{L_i^3}$$

$C_s(t)$ est la concentration en silice à l'instant t :

$$(IV.10) \quad C_s(t) = [TEOS](t=0) - [TEOS](t) - C^* = [TEOS]_0 (1 - \exp(-k_h t)) - C^*$$

Ainsi, pour obtenir numériquement r_N , il reste à déterminer numériquement dN/dS . Pour ce faire, il suffit de tracer N en fonction de S . L'équation de la courbe obtenue est ici un polynôme du second degré que l'on dérive afin d'obtenir dN/dS numériquement :

$$(IV.11) \quad \frac{dN}{dS} = \frac{d(a \cdot S^2 + b \cdot S + c)}{dS} = 2 \cdot a \cdot S + b$$

Une fois les valeurs de r_N calculées, la dernière étape consiste en la détermination de la cinétique de nucléation c'est-à-dire la relation donnant la vitesse de nucléation en fonction de la sursaturation. Afin de déterminer les paramètres cinétiques A et B de la loi de nucléation, on trace r_N en fonction de $1/\ln(S^2)$. Le traitement mathématique des résultats expérimentaux donne enfin la loi de nucléation.

1.1.2. Détermination de la loi de croissance

Le bilan de population dans un réacteur parfaitement agité et pour une distribution exprimée en fonction du volume s'écrit :

$$(IV.12) \quad \frac{\partial n(V,t)}{\partial t} + G(t) \frac{\partial n(V,t)}{\partial V} = N_{\text{nucléation}} + N_{\text{agglomération}} + N_{\text{brisure}}$$

avec $G(t) = dV/dt$ et $n(V,t)$ est la distribution de volume en nombre telle que $n(V,t).dV$ représente le nombre de particules de volume compris entre V et $(V + dV)$ par unité de volume à l'instant t .

Selon l'hypothèse de LaMer, il y a nucléation pendant une période très courte au début de la réaction. Pour déterminer la vitesse de croissance, nous allons donc négliger le terme de nucléation. Nous négligeons également les termes d'agrégation et de brisure. Nous pouvons alors écrire :

$$(IV.13) \quad \frac{\partial n(V,t)}{\partial t} + G(t) \frac{\partial n(V,t)}{\partial V} = 0$$

Soit μ_k le moment d'ordre k de la densité de population :

$$(IV.14) \quad \mu_k(t) = \int_0^{\infty} V^k \cdot n(V,t) dV$$

En multipliant chaque terme du bilan de population par V^k et après intégration il vient :

$$(IV.15) \quad \frac{\partial \mu_k(t)}{\partial t} = kG(t)\mu_{k-1}(t)$$

En considérant l'expression (IV.3) donnant C_S en fonction du temps, on a :

$$(IV.16) \quad C_S(t) = \frac{\phi_V \cdot \rho_C}{M_C} \cdot \mu_1(t)$$

En dérivant par rapport au temps et d'après la relation (IV.15), on obtient :

$$(IV.17) \quad \frac{dC_S}{dt} = \frac{\phi_V \cdot \rho_C}{M_C} \cdot G \cdot \mu_0(t)$$

$$(IV.18) \quad \text{avec } \mu_0(t) = \int_0^{\infty} n(V,t) dV = N(t)$$

Soit en remplaçant dans la relation (IV.17), on en déduit la vitesse de croissance cristalline :

$$(IV.19) \quad G(t) = \frac{dC_S}{dt} \cdot \frac{M_C}{\phi_V \rho_C}$$

$N(t)$ est déterminé grâce à l'équation (IV.5) et dC_S/dt à partir de l'équation (IV.10) :

$$(IV.20) \quad \frac{dC_S}{dt} = [TEOS]_0 \cdot k_h \cdot \exp(-k_k \cdot t)$$

Ainsi, en remplaçant dans l'équation (IV.19), nous avons accès numériquement à l'évolution de la vitesse de croissance G en fonction du temps.

De plus, la vitesse de croissance des particules de silice s'exprime classiquement en fonction du rapport de sursaturation S selon l'expression suivante :

$$(IV.21) \quad G = k_G \cdot (S - 1)^g$$

Le rapport de sursaturation S est calculé à l'aide de l'équation (IV.8).

Afin de déterminer les paramètres cinétiques k_G et g de la loi de croissance, on trace G en fonction de $(S - 1)$. Le traitement mathématique des résultats expérimentaux nous donne la loi de croissance.

1.1.3. Détermination des cinétiques de nucléation et de croissance des particules de silice dans le cas du système « pilote »

Nous allons présenter les résultats obtenus dans le cas du système « pilote » qui est le système n° 2 du Tableau IV.1.

Un rappel des caractéristiques de ce système est présenté ci-après :

$[\text{TEOS}] = 0.167 \text{ mol/l}$, $[\text{NH}_3] = 0.55 \text{ mol/l}$, $A = 24$ est le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$.

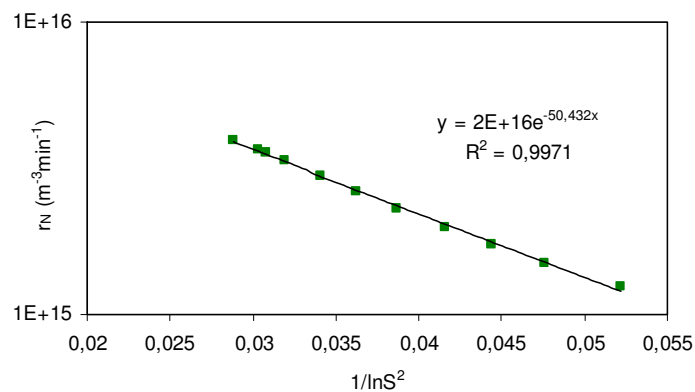


Figure IV.1. Détermination de la cinétique de nucléation de la silice, cas du système « pilote ».

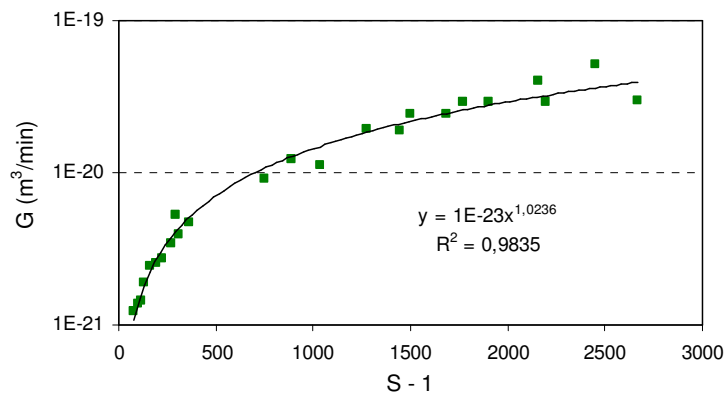


Figure IV.2. Détermination de la cinétique de croissance de la silice, cas du système « pilote ».

Ainsi, pour notre système pilote, nous avons une loi de nucléation r_N (Figure IV.1) qui s'écrit :

$$r_N (\text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}) = 2.10^{16} \cdot \exp(-50.4/\ln(S^2)), A = 2.10^{16} \text{ m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1} \text{ et } B = 50.4.$$

Ainsi qu'une loi de croissance G (Figure IV.2) :

$$G (\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}) = 10^{-23} \cdot (S - 1)^{1.02}, k_G = 10^{-23} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1} \text{ et } g = 1.02.$$

N.B. : Comme on peut le constater sur la Figure IV.1, la loi de nucléation n'a pu être déterminée que pour des rapports de sursaturations relativement faibles allant de 80 à 400. Or, d'après l'hypothèse de LaMer, la nucléation se produit essentiellement au début de la réaction pour de fortes sursaturations que nous pouvons calculer à partir des concentrations en TEOS en fonction du temps et des clichés MET. Nous ne pouvons donc pas tenir compte de la loi de nucléation déterminée expérimentalement. Les paramètres cinétiques (A et B) de cette loi sont donc à déterminer autrement, comme nous allons le voir dans le paragraphe qui suit.

1.1.4. Récapitulatif des paramètres cinétiques expérimentaux des lois de nucléation et de croissance

Nous avons représenté dans le Tableau IV.2, l'ensemble des paramètres cinétiques de la loi de croissance déterminés pour les sept systèmes étudiés.

Système n°	[H ₂ O] en mol/l	[NH ₃] en mol/l	[TEOS] en mol/l	k_G $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	g
1	2	0.55	0.167	2.10^{-26}	1.6537
2	4	0.55	0.167	10^{-23}	1.0236
3	10	0.55	0.167	3.10^{-21}	0.7251
4	2	0.43	0.167	2.10^{-25}	1.24
5	2	1	0.167	10^{-23}	1.0542
6	2	2	0.167	5.10^{-22}	0.7828
7	2	0.55	0.3	2.10^{-25}	1.3174

Tableau IV.2. Paramètres cinétiques de la loi de croissance pour tous les systèmes étudiés.

Pour la suite de notre étude, nous calculons la moyenne arithmétique du paramètre cinétique g afin de le fixer et qu'il soit indépendant du système de concentrations étudié.

La valeur moyenne sur l'ensemble des essais réalisés conduit à : $g = 1$.

En ce qui concerne la loi de nucléation, nous allons calculer le paramètre cinétique B . Ontiveros a développé en 1983 un modèle mathématique qui décrit précisément la cinétique de précipitation de la silice en milieu dilué. La vitesse de nucléation est basé sur la théorie classique de la nucléation :

$$(IV.6) \quad r_N = A \exp \left[-\frac{B}{(\ln S)^2} \right]$$

$$(IV.22) \quad \text{où } B = \frac{16\pi\gamma^3 NV_m^2}{3(RT)^3}$$

avec γ la tension superficielle de la silice, N le nombre d'Avogadro, V_m le volume molaire de la silice, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Connaissant les valeurs de la tension superficielle γ de la silice ($\gamma = 45.10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$ – Weres et coll., 1981) et du volume molaire de la silice ($V_m = 2.71.10^{-5} \text{ m}^3$ – Makrides et coll., 1980) on en déduit la valeur du coefficient B à 25°C : $B = 45$. Cette valeur n'est pas si différente de celle déterminée expérimentalement et qui n'est valable que pour les faibles sursaturations (cf. Figure IV.1).

Nous prendrons donc **$B = 45$** et **$g = 1$** pour la modélisation. Les paramètres A et k_G seront les paramètres libres du modèle. La variation de ces deux paramètres (A et k_G) nous permettra d'ajuster au mieux les lois cinétiques aux résultats expérimentaux.

1.2. Modèle numérique

Dans cette partie, nous écrivons le bilan de population et nous vérifions la validité du modèle numérique en le testant avec une solution analytique.

1.2.1. Bilan de population dans un réacteur quelconque

Le bilan de population pour des cristaux de tailles comprises entre L et $(L + dL)$, pour une zone parfaitement agitée, donc homogène, de volume V_S , par unité de temps s'écrit (Klein et coll., 1994) :

$$\begin{aligned} & \left(\begin{array}{c} \text{cristaux entrant dans} \\ \text{le volume } V_S \\ \text{par l'alimentation} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{cristaux produits} \\ \text{par nucléation} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{flux net de} \\ \text{cristaux produits} \\ \text{par agglomération} \end{array} \right) \\ &= \left(\begin{array}{c} \text{cristaux sortant du} \\ \text{volume } V_S \\ \text{par soutirage} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{cristaux de taille } L \text{ qui} \\ \text{croissent et dépassent} \\ \text{la taille } (L + dL) \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{cristaux de taille } (L - dL) \\ \text{qui croissent et} \\ \text{dépassent la taille } L \end{array} \right) \\ & \quad + \left(\begin{array}{c} \text{flux net de cristaux} \\ \text{détruits par brisure} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{cristaux s'accumulant} \\ \text{dans le volume } V_S \end{array} \right) \end{aligned}$$

Ce qui se traduit mathématiquement par :

$$\begin{aligned} & Q_E \cdot n_E(L) \cdot dL \cdot dt + r_N(L) \cdot V_S \cdot dL \cdot dt + r_A(L) \cdot V_S \cdot dL \cdot dt \\ (IV.23) \quad &= Q_S \cdot n(L) \cdot dL \cdot dt + \frac{\partial(n(L)G_L)}{\partial L} \cdot dL \cdot dt + r_B(L) \cdot V_S \cdot dL \cdot dt + \frac{\partial(n(L)V_S)}{\partial t} \cdot dL \cdot dt \end{aligned}$$

où, n_E est la densité de population de l'alimentation, Q_E est le débit volumique de l'alimentation et Q_S le débit volumique de soutirage. $r_N(L).dL$ représente le nombre de germes de tailles comprises entre L et $(L + dL)$ générés par unité de temps et de volume. G_L est la vitesse de croissance, calculée en fonction de la taille des particules et égale à dL/dt . $r_A(L).dL$ représente le nombre net de particules produites par agrégation par unité de temps et de volume, de taille comprise entre L et $(L + dL)$ et $r_B(L).dL$ représente le nombre net de particules produites par brisure par unité de temps et de volume, de taille comprise entre L et $(L + dL)$.

L'équation (IV.23) se transforme aisément :

$$(IV.24) \quad \frac{1}{V_S} \cdot \frac{\partial(nV_S)}{\partial t} + \frac{\partial(nG_L)}{\partial L} + \frac{Q_S \cdot n - Q_E \cdot n_E}{V_S} = r_N + r_A - r_B$$

Cette dernière équation constitue l'équation macroscopique de bilan de population pour un réacteur parfaitement agité (RPA) quelconque.

1.2.2. Comparaison des solutions numériques et analytiques, cas d'un réacteur parfaitement agité (RPA) en régime transitoire

L'objectif de cette partie est de valider le modèle de résolution numérique en utilisant une solution analytique et ceci avant de l'appliquer au cas de la précipitation de la silice en phase homogène.

1.2.2.1. Bilan de population

Pour un réacteur parfaitement agité en régime transitoire, en l'absence de brisure et d'agrégation, en admettant que son alimentation ne contient pas de cristaux, et pour une vitesse de croissance indépendante de la taille des cristaux, le bilan de population s'écrit :

$$(IV.25) \quad G_L(t) \cdot \frac{\partial n(L,t)}{\partial L} + \frac{\partial n(L,t)}{\partial t} = -\frac{n(L,t)}{\tau} + r_N \cdot \delta(L - L^*)$$

où, L^* est la taille des nucléi et δ est la fonction de Dirac : $\delta = 1$ si $L = L^*$ et $\delta = 0$ si $L \neq L^*$. $r_N \cdot \delta(L - L^*)$ est une distribution de vitesse de nucléation homogène à celle de la relation (IV.24). $n(L,t)$ est la distribution de taille en nombre telle que $n(L,t).dL$ correspond au nombre de cristaux au temps t , par unité de volume, dont la taille est comprise entre L et $(L + dL)$. Enfin, $\tau = V/Q$, où V est le volume de la solution et Q le débit volumique.

1.2.2.2. Equation des moments

Le moment d'ordre k de la densité de population en nombre est défini par :

$$(IV.26) \quad m_k(t) = \int_0^{\infty} L^k n(L,t) dL$$

En multipliant chaque terme du bilan de population par L^k , et après intégration et simplification, on a :

$$(IV.27) \quad G_L(t) \int_0^\infty L^k \frac{\partial n(L,t)}{\partial L} dL + \int_0^\infty L^k \frac{\partial n(L,t)}{\partial t} dL = -\frac{1}{\tau} \int_0^\infty L^k n(L,t) dL + r_N \int_0^\infty L^k \delta(L-L^*) dL$$

$$(IV.28) \quad \text{où } \int_0^\infty L^k \delta(L-L^*) dL = L^{*k}$$

$$(IV.29) \quad \text{et } \int_0^\infty L^k \frac{\partial n(L,t)}{\partial L} dL = \left[L^k n(L,t) \right]_0^\infty - k \int_0^\infty L^{k-1} n(L,t) dL = 0 - k.m_{k-1}(t)$$

En remplaçant les équations (IV.28) et (IV.29) dans (IV.27), nous obtenons l'équation dite des moments :

$$(IV.30) \quad -k G_L m_{k-1} + \frac{dm_k}{dt} = -\frac{m_k}{\tau} + r_N L^{*k}$$

On a $L^{*k} \approx 0$ pour $k \neq 0$, car la taille des nucléi (L^*) est très petite.

1.2.2.3. Bilan de matière

Pour un réacteur parfaitement agité en mode transitoire, le bilan de matière s'écrit :

Entrée (E) + Production (P) = Sortie (S) + Accumulation (A)

Si on considère les espèces solubles, on écrit :

$$(IV.31) \quad Q.C_E - K = Q.C_S + V \cdot \frac{dC}{dt}$$

où, Q est le débit volumique (m^3/s) et C est la concentration massique instantanée (kg/m^3). C_E est la concentration massique à l'entrée et C_S à la sortie (on a $C_S = C$).

Ici, K est la consommation de matière par la nucléation et la croissance ($K = -P$)

Si on considère à présent la matière solide, le bilan de matière nous permet d'écrire :

$$(IV.32) \quad 0 + K = Q(m_3 \cdot \rho_C \cdot \phi_V) + \frac{dm_3}{dt} \cdot V \cdot \rho_C \cdot \phi_V$$

où, ϕ_V est le facteur de forme volumique ($\phi_V = \pi/6$ pour des particules sphériques), ρ_C est la masse volumique du solide et V est le volume de la solution.

D'après l'équation (IV.30), et pour $k = 3$, on a :

$$(IV.33) \quad \frac{dm_3}{dt} = 3.G_L.m_2 - \frac{m_3}{\tau}$$

En remplaçant l'équation (IV.33) dans l'équation (IV.32) et après combinaison des équations (IV.31) et (IV.32), on obtient :

$$(IV.34) \quad \frac{dC}{dt} = \frac{(C_E - C)}{\tau} - \frac{\pi}{2} \cdot \rho_C \cdot G_L \cdot m_2$$

Nous sommes donc en présence d'un système d'équations différentielles composé des équations (IV.25), (IV.30) et (IV.34). Le vecteur des variables à calculer est donc :

$$U = [n(L), m_0, m_1, m_2, m_3, C].$$

1.2.2.4. Méthode de comparaison des Distributions de Taille des Particules (DTP) numériques et analytiques

La résolution de ce système d'équations différentielles est effectuée sous Matlab® (le programme est fourni en annexe), avec la sous routine « pdepe » et sera détaillée au paragraphe suivant. Elle nous donne accès numériquement à la fonction de distribution $n(L)$. Cette solution peut être comparée au temps t final, suffisamment long, à la solution analytique de l'équation (IV.25) en régime permanent, ceci afin de vérifier l'exactitude des résultats obtenus par le modèle numérique.

La solution analytique de l'équation (IV.25) en régime permanent est (Randolph et Larson, 1988) :

$$(IV.35) \quad n = \frac{r_N}{G_L} \cdot \exp\left(-\frac{L}{G_L \cdot \tau}\right)$$

Nous prendrons $\tau = 1$, $C_E = 1$, $r_N = r_{N0} \cdot s$ et $G_L = G_{0L} \cdot s$, avec $r_{N0} = 10^{14}$, $G_0 = 2 \cdot 10^{-7}$ et s est la sursaturation absolue telle que $s = C - C^*$ où C^* est la solubilité que l'on prendra égale à 0.9.

Les résultats numériques et analytiques sont comparés graphiquement ci-après. On constate un très bon accord entre eux.

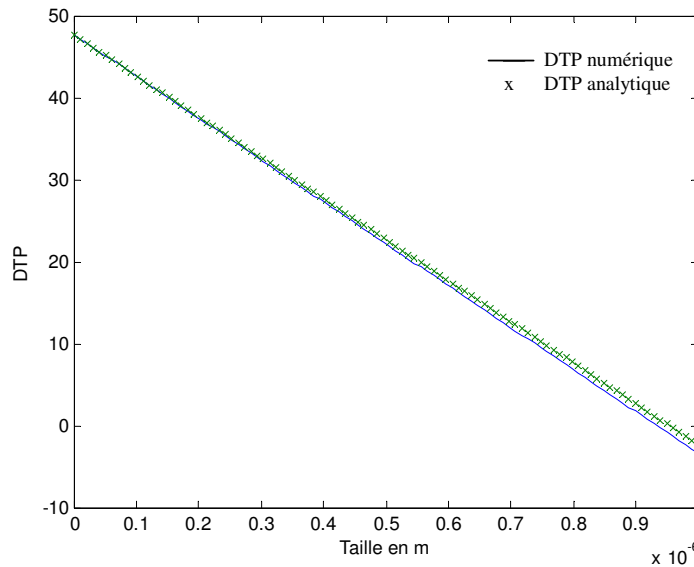


Figure IV.3. Comparaison des DTP numériques et analytiques au temps t final.

1.2.2.5. Conclusion

Nous avons pu vérifier l'exactitude des résultats obtenus numériquement en les comparant au temps t final à la solution analytique en régime permanent. En effet, l'accord entre les deux est très bon, ce qui permet de valider le modèle numérique.

Nous allons à présent appliquer ce modèle au cas de la précipitation de la silice en phase homogène. Pour ce faire, nous disposons d'une base de données expérimentales décrivant l'évolution de la DTP au cours du temps ainsi que l'évolution du diamètre moyen des particules déterminé à l'aide de clichés réalisés par Microscopie Electronique à Transmission (MET).

1.3. Application du modèle numérique au cas de la précipitation de la silice en phase homogène

1.3.1. Bilan de population

Pour un réacteur fermé parfaitement agité, en négligeant les termes d'agréation et de brisure, et pour une vitesse de croissance indépendante du volume des particules, le bilan de population s'écrit :

$$(IV.36) \quad G(t) \cdot \frac{\partial n(V,t)}{\partial V} + \frac{\partial n(V,t)}{\partial t} = r_N \cdot \delta(V - V^*)$$

où, $n(V,t)$ est la distribution de volume en nombre telle que $n(V,t) \cdot dV$ correspond au nombre de cristaux au temps t , par unité de volume, dont le volume est compris entre V et $(V + dV)$. $G(t)$ est la vitesse globale de croissance des particules de silice ($G(t) = dV/dt$) et r_N est la vitesse de nucléation des particules de silice ($r_N = dN/dt$).

1.3.2. Bilan de matière

D'après l'équation (IV.18), on a $\mu_0(t) = N(t)$. Or, $r_N = dN/dt$ (IV.1). On peut alors écrire:

$$(IV.37) \quad \frac{\partial \mu_0}{\partial t} = r_N$$

où, μ_0 est le moment d'ordre 0 de la densité de population et r_N est la vitesse de nucléation des particules de silice :

$$(IV.38) \quad r_N = A \exp \left[-\frac{45}{(\ln S)^2} \right]$$

Un bilan de matière sur la silice s'écrit :

$$(IV.39) \quad [TEOS]_0 = [TEOS]_t + [SiO_2]_t + C^*$$

La dérivée de l'équation (IV.39) permet d'écrire :

$$(IV.40) \quad \frac{d[TEOS]}{dt} + \frac{d[SiO_2]}{dt} = 0$$

Or, la concentration en silice amorphe SiO_2 est égale à :

$$(IV.41) \quad [SiO_2] = \int \rho_C . V . n(V) . dV = \rho_C . \mu_1$$

où ρ_C est la masse volumique de la silice amorphe.

En remplaçant la relation (IV.41) dans l'équation (IV.40), on obtient :

$$(IV.42) \quad \frac{d[TEOS]}{dt} + \rho_C \frac{d\mu_1}{dt} = 0$$

D'après l'équation (IV.15), on a $\frac{\partial \mu_1}{\partial t} = G(t) . \mu_0(t)$.

$$(IV.43) \quad \text{avec } G(t) = k_G . (S-1)$$

Finalement, en remplaçant cette dernière relation dans l'équation (IV.42), on obtient une relation entre la concentration en TEOS, la vitesse de croissance et le moment d'ordre 0 :

$$(IV.44) \quad \frac{d[TEOS]}{dt} = -\rho_C . G(t) . \mu_0(t)$$

1.3.3. Algorithme

Nous sommes donc en présence d'un système d'équations différentielles composé des équations (IV.36), (IV.37) et (IV.44). Le vecteur des variables U que nous souhaitons décrire est le suivant :

$$U = [n(V) , \mu_0 , C], \text{ avec } C = [TEOS].$$

L'algorithme de simulation numérique de formation des particules de silice en phase homogène par la méthode du bilan de population en utilisant la sous routine « pdepe » de Matlab[®] est détaillé ci-après. Le programme est fourni en annexe.

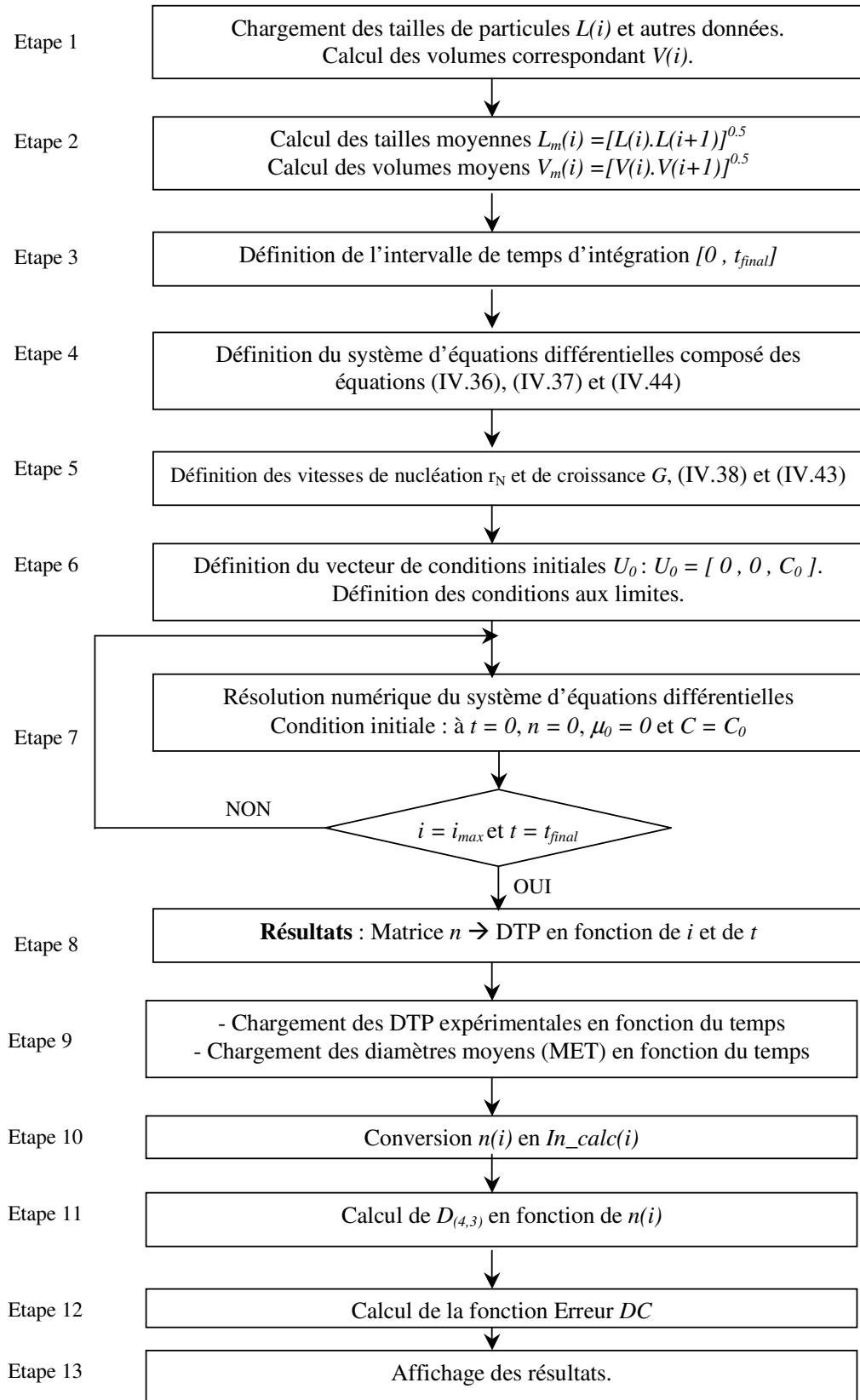


Figure IV.4. Algorithme de simulation numérique de formation des particules de silice en phase homogène par la méthode du bilan de population.

1.3.4. Détails concernant l'algorithme

Cet algorithme est mis en place sur Matlab[®]. On le détaille ci-après.

▪ Etape 1 :

La grille des tailles de particules L du Malvern contient 121 diamètres de particules s'échelonnant de 2 nm à 2000 μm . A chaque taille est associé un volume de particule $V(i) = (\pi/6)L^3$.

▪ Etape 2 :

La taille moyenne L_m (respectivement, le volume moyen V_m) est la moyenne géométrique des 2 bornes L_i et L_{i+1} (respectivement, V_i et V_{i+1}) de la classe i .

Dans notre étude, nous nous limiterons aux premières 55 classes car la taille des particules est inférieure à 1 μm . Ceci permet de limiter le temps de calcul.

▪ Etape 3 :

Définition de l'intervalle de temps d'intégration $[0, t_{final}]$ ainsi que du nombre de pas de temps $ntemps$.

▪ Etape 4 :

Définition du système d'équations différentielles, composé des équations (IV.36), (IV.37) et (IV.44), rappelé ci-dessous et dont le vecteur des variables est $U = [n, \mu_0, C]$.

$$(IV.45) \quad \begin{cases} G(t) \cdot \frac{\partial n(V,t)}{\partial V} + \frac{\partial n(V,t)}{\partial t} = r_N \cdot \delta(V - V^*) \\ \frac{\partial \mu_0}{\partial t} = r_N \\ \frac{\partial C}{\partial t} = -\rho_C \cdot G(t) \cdot \mu_0(t) \end{cases}$$

▪ Etape 5 :

Définition des cinétiques de nucléation r_N et de croissance G .

$$(IV.38) \quad \text{si } S > 3000, r_N = A \cdot \exp\left[-\frac{45}{(\ln S)^2}\right] \text{ sinon } r_N = 0$$

La condition sur la vitesse de nucléation permet de vérifier l'hypothèse de LaMer, à savoir qu'il y a nucléation uniquement pendant une courte période au début de la réaction. La valeur limite du rapport de sursaturation (prise égale à 3000) est déterminée grâce aux clichés MET qui montrent qu'il y a présence de nombreux germes pendant les premières minutes de réaction. Il suffit ensuite de voir la concentration correspondante en TEOS à cet instant et de calculer le rapport S .

$$(IV.43) \quad G = k_G (S - I)$$

A et k_G sont les deux paramètres libres du modèle, que nous ferons varier pour chaque condition expérimentale.

▪ Etape 6 :

Définition du vecteur de conditions initiales U_0 : $U_0 = [0, 0, C_0]$.

En effet, au temps $t = 0$, la concentration initiale en TEOS est égale à C_0 . De plus, à l'instant initial, nous n'avons pas de particules de silice, donc la distribution initiale ainsi que le moment d'ordre 0 initial sont nuls : $n(t = 0) = 0$ et $\mu_0(t = 0) = 0$.

Définition des conditions aux limites :

La limite en $V = V^*$ de la fonction $n(V)$ est égale à la vitesse de nucléation r_N .

Lorsque le volume V tend vers $+\infty$, la fonction $n(V)$ tend vers zéro.

Les fonctions μ_0 et C ne dépendent pas du volume V , leurs limites en V^* et en $+\infty$ sont nulles.

▪ Etape 7 :

Résolution numérique du système d'équations différentielles (IV.45) en utilisant la fonction « pdepe » de Matlab[®]. Cette fonction résout les systèmes d'équations différentielles aux dérivées partielles (PDEs) par rapport au temps et à l'espace avec des conditions initiales (au temps $t = 0$) et des conditions aux limites

▪ Etape 8 :

Les résultats de l'intégration numérique sont regroupés sous forme d'un vecteur solution à 3 dimensions : $sol(t, i, j)$. Ce vecteur est tel que : la première dimension « t » représente le temps d'intégration. La seconde « i » représente la classe de taille. La troisième « j » représente le vecteur de variables U . En effet, pour $j = 1$, on a $sol(t, i, 1) = n(V)$, pour $j = 2$, $sol(t, i, 2) = \mu_0$ et pour $j = 3$, $sol(t, i, 3) = C$.

▪ Etape 9 :

Chargement des données expérimentales :

- Distributions de tailles des particules en fonction du temps.
- Diamètres moyens déterminés par MET en fonction du temps.

▪ Etape 10 :

Conversion des résultats numériques $n(i)$ en pourcentage volumique $In_calc(i)$, tels que ceux indiqués par le Malvern, ceci afin de faciliter la comparaison avec les résultats expérimentaux :

$$(IV.46) \quad In_calc(i) = 100. \frac{n(i).V_m(i)}{\sum_{j=1}^M n(j).V_m(j)}$$

▪ Etape 11 :

Calcul de la taille caractéristique moyenne des particules $D_{(4,3)}$ à partir des distributions $n(i)$ numériques afin de les comparer avec les résultats obtenus en MET.

$$(IV.47) \quad D_{(4,3)} = \frac{\sum_{j=1}^{nt} (n(i, j).L_m(i)^6)}{\sum_{j=1}^{nt} (n(i, j).L_m(i)^5)}$$

▪ Etape 12 :

Afin d'avoir un critère mathématique en plus du critère visuel qu'est la simple comparaison graphique des résultats expérimentaux et numériques, on calcule une fonction erreur DC .

DC est la différence des moindres carrés entre les valeurs numériques et les valeurs expérimentales des diamètres moyens des particules de silice ainsi que des concentrations en TEOS.

$$(IV.48) \quad DC = \sum_i \left(\frac{D_{(4,3)}(numérique) - D(expérimental)}{D(expérimental)} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{C(numérique) - C(expérimental)}{C(expérimental)} \right)^2$$

▪ Etape 13 :

Tracer :

- ✓ en fonction du temps, l'évolution des concentrations en TEOS et en silice, expérimentales et numériques.
- ✓ en 3 dimensions, les DTP expérimentales et numériques, $In_exp(i)$ et $In_calc(i)$ en fonction de la taille moyenne L_m et du temps.
- ✓ en fonction du temps, le diamètre expérimental moyen déterminé par MET ainsi que la taille caractéristique des particules $D_{(4,3)}$ calculée numériquement.
- ✓ en fonction du temps, l'évolution du moment d'ordre 0 (μ_0) qui est aussi le nombre de particules.

1.3.5. Résultats des simulations numériques

La résolution du système d'équations différentielles (IV.45) nécessite la connaissance des cinétiques de nucléation et de croissance des particules de silice. Ces dernières sont déterminées par les équations (IV.38) et (IV.43). Les constantes cinétiques A et k_G sont les

paramètres libres du système que nous allons faire varier afin de minimiser la fonction erreur DC .

Lorsqu'on augmente la valeur du paramètre A (k_G étant maintenu constant), on remarque que la période de nucléation est plus courte et que le nombre de nucléi est plus important. Ceci aura alors, à vitesse de croissance donnée, une influence sur la variation de la concentration en TEOS en fonction du temps.

L'augmentation de la valeur de k_G (A étant maintenu constant), entraîne l'augmentation de la vitesse de croissance. Les particules finales seront plus grosses. La variation du paramètre k_G a donc une influence sur la taille caractéristique moyenne des particules $D_{(4,3)}$ calculée numériquement.

1.3.5.1. Résultats des simulations numériques dans le cas du système « pilote »

La distribution des particules en fonction de leur taille est exprimée en pourcentage volumique (comme l'indique le granulomètre laser) et non en nombre de particules n_i . Ceci afin de faciliter la comparaison avec les résultats expérimentaux.

La minimisation de la fonction erreur DC , permet d'obtenir les paramètres cinétiques A et k_G .

Dans le cas du système « pilote », nous trouvons, pour A , une valeur égale à $3.10^{18} \text{ m}^{-3}.\text{min}^{-1}$ et pour k_G une valeur égale à $10^{-26} \text{ m}^3.\text{min}^{-1}$. Les résultats de la simulation sont présentés dans les figures suivantes : Figure IV.5 à Figure IV.8.

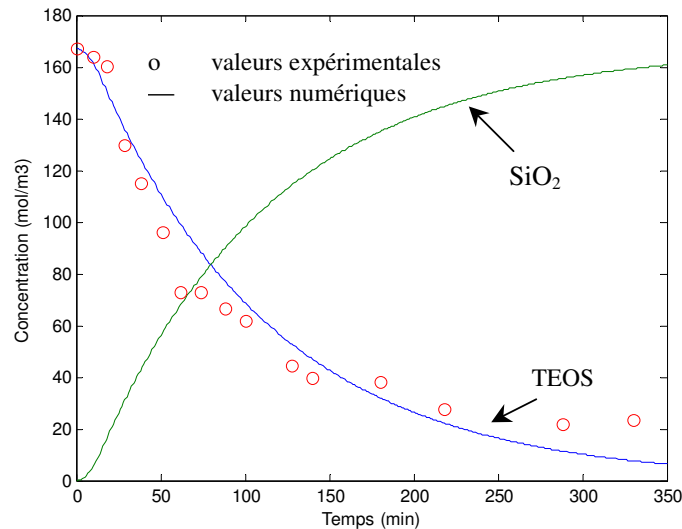


Figure IV.5. Evolution des concentrations en TEOS et en silice au cours du temps.

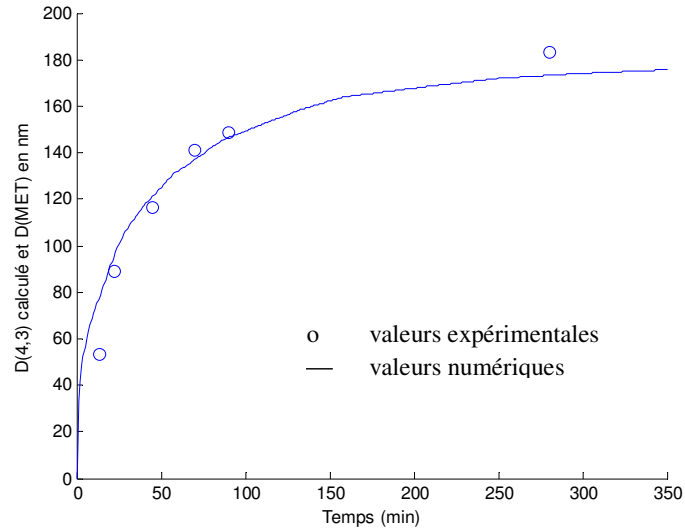


Figure IV.6. Evolution de la taille caractéristique moyenne des particules en fonction du temps de réaction.

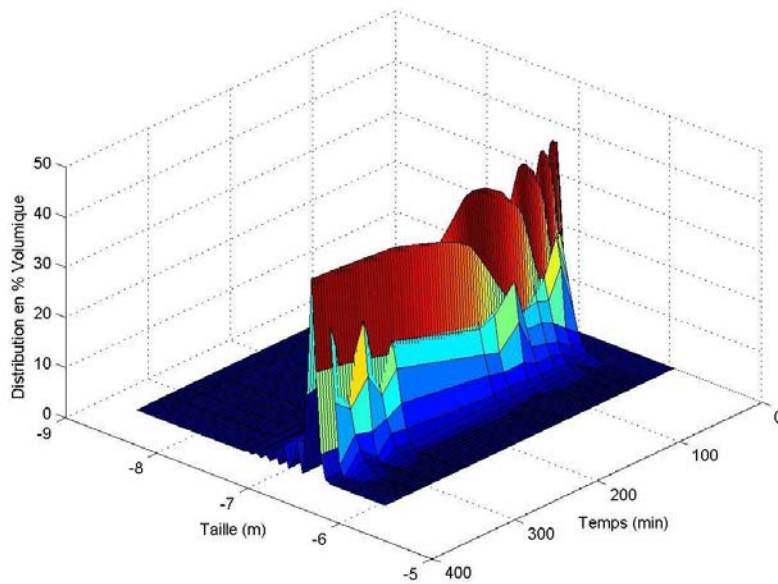


Figure IV.7. Distributions de taille des particules expérimentales et numériques.

Il y a un très bon accord entre les valeurs des concentrations en TEOS simulées et mesurées (cf. Figure IV.5). Le modèle numérique fournit donc une cinétique d'hydrolyse identique à celle mesurée expérimentalement. On constate également un très bon accord entre les tailles mesurées et calculées (cf. Figure IV.6). On retrouve donc la même cinétique de croissance. Il y a enfin un très bon accord entre les variations des DTP expérimentales et mesurées (Figure IV.7).

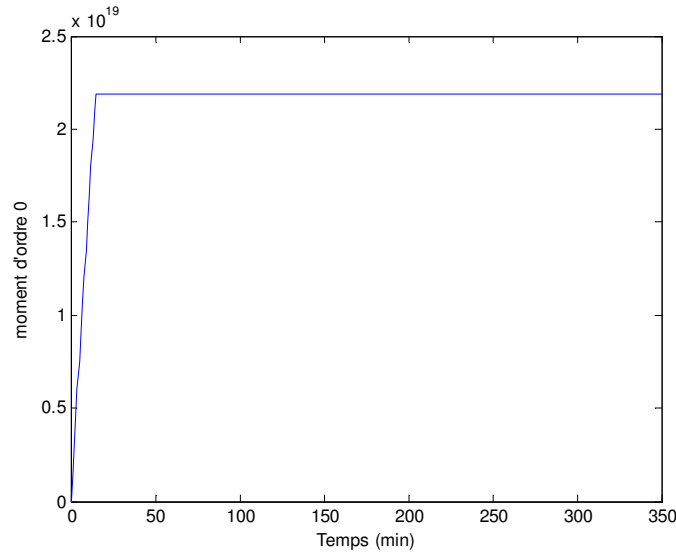


Figure IV.8. Evolution du moment d'ordre 0 de la densité de population (μ_0) en fonction du temps.

Ce modèle a été appliqué aux autres systèmes de concentrations du Tableau IV.1. Il permet une bonne description des variations expérimentales, mais ne semble pas représenter la réalité en ce qui concerne l'évolution du nombre de particules dans le temps (moment d'ordre 0). En effet, dans ce modèle, on considère qu'il y a nucléation au début de la réaction puis que les nucléi grossissent au cours du temps pour devenir des particules. C'est ce qui explique l'évolution (croissante puis constante) du nombre de particules simulé selon l'approche de **LaMer** (cf. Figure IV.8). Or, en réalité, ce n'est pas le cas. En effet, nous avons constaté, en se basant sur des observations réalisées au MET que le nombre de particules décroît en fonction du temps pour tendre vers une valeur constante finale (cf. Figure IV.9). Ce qui remet en cause l'approche de **LaMer**.

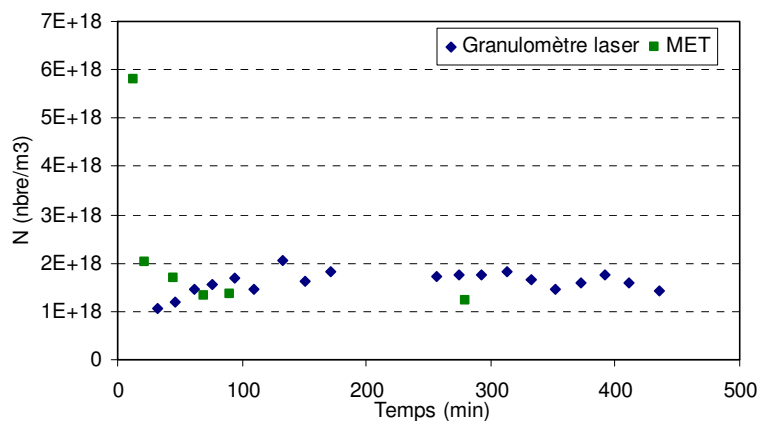


Figure IV.9. Evolution du nombre de particules au cours de la réaction de précipitation, cas du système pilote.

1.4. Conclusions

La simulation par une approche de type nucléation **puis** croissance selon l'approche proposée par **LaMer**, et la comparaison avec les mesures expérimentales, que ce soit le suivi de la concentration en TEOS ou de la Distribution de Taille des Particules, nous a permis de montrer qu'une telle approche permet de rendre compte des variations (de concentration en TEOS et de tailles moyennes) observées mais ne correspond pas à la réalité, notamment en ce qui concerne l'évolution du nombre de particules (moment d'ordre 0) dans le temps. L'approche proposée par **LaMer** ne semble donc pas représenter la réalité du processus de précipitation de la silice en phase homogène.

Nous allons, à présent, nous intéresser à l'approche proposée par **Bogush et Zukoski**, selon laquelle il y a nucléation durant toute la synthèse et agrégation des nuclei pour former les particules finales.

2. MÉTHODOLOGIE DE SIMULATION NUMÉRIQUE DU PHÉNOMÈNE D'AGRÉGATION DE PARTICULES

On s'intéresse à décrire l'évolution du nombre de particules de volume V au cours du temps. Ce modèle repose sur l'approche proposée par **Bogush et Zukoski**, selon laquelle il y a nucléation durant toute la synthèse et agrégation des nucléi pour former les particules finales (cas de l'agrégation lente, modélisée par la théorie DLVO). La masse volumique des particules ρ_C sera considérée constante et indépendante de la taille des particules. Dans ces conditions, une particule peut être indifféremment caractérisée par sa masse ou son volume.

2.1. Modèle numérique décrivant l'agrégation

2.1.1. Bilan de population de particules – Volume V continu

L'équation de bilan de population de particules (EBP) décrivant l'évolution temporelle de la densité de population de particules de volume V s'écrit (Randolph et Larson, 1988) :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial n(V, t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^V n(V - V', t) n(V', t) \beta(V - V', V') dV' \\
 & - \int_0^\infty n(V, t) n(V', t) \beta(V, V') dV' \\
 & + \int_0^\infty P(V, V') \Gamma(V') n(V', t) dV' \\
 & - \Gamma(V) n(V, t) \\
 & + r_{N2} \delta(V - V^*)
 \end{aligned}
 \tag{IV.49}$$

$n(V,t)$ est la densité de population de particules de volume V . Le produit $n(V,t)dV$ est donc le nombre de particules de volume compris entre V et $(V+dV)$ à l'instant t .

r_{N2} est la vitesse de nucléation secondaire et δ la fonction de Dirac.

$\beta(V,V')$ est la fréquence d'agrégation d'une particule de volume V et d'une particule de volume V' pour former une particule de volume $(V+V')$.

$\Gamma(V)$ représente la fréquence de brisure d'une particule de volume V .

$P(V,V')dV$ est le nombre de particules de volume compris entre V et $(V+dV)$ formées par brisure d'une particule de volume V' .

Les deux premiers termes de l'équation ci-dessus sont respectivement les termes de naissance et de disparition de particules de volume V par agrégation ou agglomération. Les deux derniers termes décrivent respectivement la naissance et la disparition de particules de volume V par brisure.

Bien que dans la suite nous ne tenions pas compte de la brisure de particules, nous décrivons ci-dessous brièvement la signification de chaque terme :

- Le premier terme (« positif » car correspondant à l'apparition de particules de volume V) décrit tous les événements où une particule de volume $(V-V')$ s'agrège avec une autre particule de volume V' pour donner une particule unique de volume V .

En effet, les particules de volume $(V-V')$ et V' ont une fréquence d'agrégation $\beta(V-V',V')$ pendant l'intervalle de temps dt . **Le produit $n(V-V',t).n(V',t).\beta(V-V',V')$ est donc bien la densité de population de particules de volume V apparaissant par agrégation des particules de volume V' et $(V-V')$.** L'intégrale entre 0 et V permet de sommer le nombre de particules de volume V provenant de l'agrégation de toutes les particules de volume V' inférieur à V . Le facteur $1/2$ permet d'éviter de compter deux fois le même événement.

- Le second terme (« négatif » car correspondant à la disparition de particules de volume V) décrit tous les cas où une particule de volume V s'associe avec une autre de volume V' en une particule de volume $(V+V')$. Les particules de volume V ont une probabilité de s'agréger avec les particules de volume V' égale à $\beta(V,V')$. **La densité de population des particules de volume V disparaissant par agrégation avec les particules de volume V' est donc bien le produit $n(V,t).n(V',t).\beta(V,V')$.**
- Le troisième terme (« positif ») prend en compte tous les cas où une particule de volume V' supérieur à V se brise pour donner une ou plusieurs particules de volume V .
- Le dernier terme (« négatif ») décrit tous les cas où une particule de volume V se brise en particules de volume plus faible.

L'équation de bilan de population de particules prenant uniquement en compte les termes d'agrégation s'écrit alors :

$$(IV.50) \quad \frac{\partial n(V,t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^V n(V-V',t) n(V',t) \beta(V-V',V') dV' - \int_0^\infty n(V,t) n(V',t) \beta(V,V') dV' + r_{N2} \delta(V-V^*)$$

On supposera que la cinétique de nucléation est liée à la disparition du TEOS par hydrolyse et que les particules de silice apparaissent à une taille fixée L^* qui est la taille des nucléi. Pour cette raison, nous ne chercherons pas à exprimer la vitesse de nucléation secondaire r_{N2} .

2.1.2. La théorie DLVO

La théorie DLVO du nom de ses auteurs, Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek, a été initialement développée pour des colloïdes. Elle décrit l'énergie d'interaction totale entre particules comme résultant de la somme d'un terme répulsif, fonction de la longueur de Debye (répulsions électrostatiques entre particules de même charges) et d'un terme attractif, fonction de la constante de Hamaker (forces attractives de type Van Der Waals) (Figure IV.10). Son domaine d'application a été ensuite étendu à des systèmes allant jusqu'à 10 μm , soit au moins 100 fois plus grands que la gamme colloïdale.

La résultante de ces forces est fonction de la distance entre les interfaces en approche. A l'infini, ce qui peut signifier quelques microns dans plusieurs cas, la résultante est nulle. A une distance très courte, c'est-à-dire, essentiellement zéro, les deux interfaces sont en contact et la force est toujours répulsive. A une distance intermédiaire, qui peut aller jusqu'à 100 Å, la résultante peut être attractive ou répulsive, ceci dépendra de la nature de la matière concernée, du solvant, de l'état de l'interface (charge, tensioactif adsorbé)...

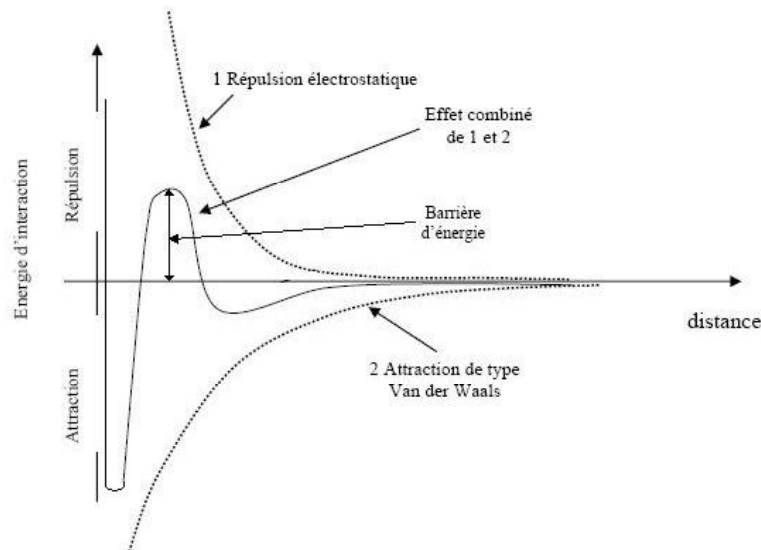


Figure IV.10. Représentation de la théorie DLVO.

Comme on peut le voir sur la Figure IV.10, il existe deux minima. Le plus lointain minimum est « peu profond » et à une distance de séparation assez grande. A ce minimum secondaire, lorsque deux particules se rapprochent, le potentiel est légèrement attractif et les particules se collent. Cela correspond à la **floculation** ou **agglomération**. Ce phénomène est réversible. En effet, l'énergie attractive correspondant à ce minimum est faible, de ce fait, un faible apport d'énergie (par agitation par exemple) suffit pour séparer les deux particules.

Le minimum principal est, quant à lui, associé à une courte distance et une énergie attractive très forte. Cette situation est appelée **agrégation** ou **coagulation** et est essentiellement irréversible car il faudra fournir autant d'énergie pour séparer le système qu'il en a fallu pour le former et le disperser. Plus ce minimum est profond, plus l'adhésion sera forte et plus il faudra fournir d'énergie pour que la séparation puisse se produire.

Les deux minima sont séparés par un maximum qui correspond à une barrière d'énergie. Plus la barrière est haute, plus le système dispersé est stable. Cette barrière augmente avec les charges interfaciales et diminue lorsqu'on ajoute des électrolytes. Cette barrière doit être surmontée si les deux interfaces doivent adhérer.

Si la phase dispersée est un fluide, les bulles ou les gouttes coalescent généralement comme une conséquence instantanée de la coagulation. Si la phase dispersée est un solide, alors les particules commencent à croître lors de la coagulation ou agrégation. Dans tous les cas, la coagulation a comme conséquence un changement du système dispersé qui est généralement interprété comme étant une instabilité. D'autre part, les systèmes agglomérés ou floculés sont dans un certain état métastable faible et peuvent être stabilisés avec l'apport d'un peu d'énergie.

2.1.3. Bilan de population de particules – Volume V discrétisé

L'EBP introduite au paragraphe 2.1.1 est valable à condition de considérer la variable volume de particule V comme étant continue. Or, les appareils de mesures, granulomètre laser par exemple, fournissent des distributions de taille de particules (DTP) pour lesquels le volume est discrétisé. Nous allons donc considérer des classes de volumes telles que la classe i regroupe toutes les particules de volume compris entre V_i et V_{i+1} . Cette classe sera représentée par un volume moyen $x_i = \sqrt{V_i \cdot V_{i+1}}$, moyenne géométrique des deux volumes V_i et V_{i+1} .

L'échelle des volumes V_i est dans notre cas une échelle croissante en suite géométrique de raison $\sqrt{2}$. Schématiquement, elle se représente de la manière suivante :

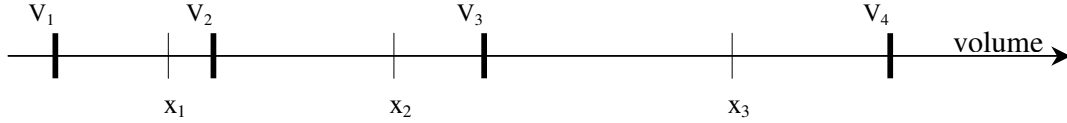


Figure IV.11. Classes de volume de particules.

$N_i(t)$ est le nombre total de particules de la classe i à l'instant t , c'est-à-dire le nombre de particules dont le volume est compris entre V_i et V_{i+1} :

$$(IV.51) \quad N_i(t) = \int_{V_i}^{V_{i+1}} n(V, t) dV$$

Ainsi, en considérant que la population de particules attribuée à la classe x_k est concentrée au voisinage du volume x_k , il est possible d'écrire la densité de population de particules comme suit :

$$(IV.52) \quad n(V', t) dV' = \sum_{k=1}^M N_k(t) \cdot \delta(V' - x_k)$$

où δ est la fonction de DIRAC.

La variation de $N_i(t)$ au cours du temps s'obtient en intégrant l'équation (IV.50) entre V_i et V_{i+1} :

$$(IV.53) \quad \begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} &= \int_{V_i}^{V_{i+1}} \frac{dn(V, t)}{dt} dV \\ &= \frac{1}{2} \int_{V_i}^{V_{i+1}} \int_0^V n(V - V', t) n(V', t) \beta(V - V', V') dV dV' \\ &\quad - \int_{V_i}^{V_{i+1}} \int_0^\infty n(V, t) n(V', t) \beta(V, V') dV dV' + r_{N2} \delta(V - V^*) \end{aligned}$$

Il est possible de choisir une gamme linéaire d'observation des particules qui suit alors une progression arithmétique. Dans ce cas, l'inconvénient majeur de cette technique est qu'elle nécessite un grand nombre de classes de particules pour couvrir l'ensemble de la gamme d'observation avec une bonne résolution (Kumar et Ramkrishna, 1996). D'où l'intérêt de la progression géométrique que nous avons choisie pour la simulation et qui apporte un gain de temps considérable pour la résolution numérique.

2.1.3.1. Ecriture du terme d'apparition de particules de volume V par agrégation – Méthode de Kumar et Ramkrishna

Le terme de naissance de particules de volume V par agrégation R_{Na} est le premier terme de l'équation (IV.53) :

$$(IV.54) \quad R_{Na} = \frac{1}{2} \int_{V_i}^{V_{i+1}} \int_0^V n(V - V', t) n(V', t) \beta(V - V', V') dV dV'$$

Lorsqu'une nouvelle particule de volume V est générée entre 2 classes représentées par x_i et x_{i+1} , il est préférable d'en affecter une fraction $a(V, x_i)$ à la classe représentée par x_i et une autre fraction $b(V, x_{i+1})$ à la classe représentée par x_{i+1} .

Cette stratégie permet de répartir les particules de volume intermédiaires entre deux classes plutôt que de les affecter complètement et systématiquement à la classe i ou à la classe $i+1$ selon que V est plus proche de l'un ou de l'autre des volumes représentatifs x_i ou x_{i+1} . Cette façon de faire a également l'intérêt de s'affranchir de la distinction entre les événements intra et inter classes.

Le terme de naissance de particules par agrégation peut alors se réécrire de la façon suivante :

$$(IV.55) \quad R_{Na} = \frac{1}{2} \int_{x_i}^{x_{i+1}} a(V, x_i) dV \cdot \int_0^V n(V-V', t) n(V', t) \beta(V-V', V') dV' \\ + \int_{x_i}^{x_{i+1}} b(V, x_i) dV \cdot \int_0^V n(V-V', t) n(V', t) \beta(V-V', V') dV'$$

Pour calculer $a(V, x_i)$ et $b(V, x_i)$, Kumar et Ramkrishna proposent de considérer deux propriétés f_1 et f_2 qui se conservent. Par exemple, la masse des particules (ou leur volume si la masse volumique des particules est considérée comme constante : la masse des particules est proportionnelle à leur volume) et le nombre de particules. Evidemment, le nombre de particules n'est pas constant mais on s'assure simplement que les affectations relatives aux classes de volume correspondent bien au nombre de particules générées.

Dans ce cas, il est possible d'écrire le système d'équation suivant :

$$(IV.56) \quad a(V, x_i) \cdot f_1(x_i) + b(V, x_{i+1}) \cdot f_1(x_{i+1}) = f_1(V) \\ a(V, x_i) \cdot f_2(x_i) + b(V, x_{i+1}) \cdot f_2(x_{i+1}) = f_2(V)$$

$a(V, x_i)$ et $b(V, x_i)$ deviennent alors accessibles. Il a été démontré qu'en considérant la conservation de la masse (ou du volume pour une masse volumique constante) et la conservation du nombre de particules, on aboutissait à :

$$(IV.57) \quad \eta = \begin{cases} a(V, x_i) = \frac{x_{i+1} - V}{x_{i+1} - x_i} & \text{si } x_i \leq V \leq x_{i+1} \\ b(V, x_i) = \frac{V - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} & \text{si } x_{i-1} \leq V \leq x_i \end{cases}$$

Dans ce cas, l'équation (IV.55) devient :

$$(IV.58) \quad R_{Na} = \sum_{\substack{j \geq k \\ x_{i-1} \leq x_j + x_k \leq x_{i+1}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k} \right) \eta \cdot \beta_{j,k} \cdot N_j(t) \cdot N_k(t)$$

avec $\beta_{j,k} = \beta(x_j, x_k)$

2.1.3.2. Ecriture du terme de disparition des particules de volume V par agrégation

Le terme de disparition des particules de volume V par agrégation R_{Da} est le deuxième terme de l'équation (IV.53). En utilisant la fonction DIRAC pour décrire la densité de population de particules de classe i , on a :

$$(IV.59) \quad R_{Da} = -N_i(t) \cdot \sum_{k=1}^M \beta_{i,k} \cdot N_k(t)$$

Le calcul du terme de disparition des particules de volume v est plus simple car on ne cherche pas à connaître le devenir des particules filles (c'est-à-dire leur répartition en classes).

2.1.3.3. Bilan de population de particules – Expression discrétisée

L'expression discrétisée de l'équation (IV.53) s'obtient en sommant les termes R_{Na} et R_{Da} :

$$(IV.60) \quad \frac{dN_i(t)}{dt} = \sum_{\substack{j,k \\ x_{i-1} \leq x_j + x_k \leq x_{i+1}}}^{j \geq k} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k} \right) \eta \cdot \beta_{j,k} \cdot N_j(t) \cdot N_k(t) - N_i(t) \cdot \sum_{k=1}^M \beta_{i,k} \cdot N_k(t) + r_{N2} \delta(V - V^*)$$

Cette équation décrit la variation au cours du temps du nombre de particules de la classe i . Pour pouvoir l'utiliser, il faudra postuler la fonction $\beta_{j,k}$, la fréquence d'agrégation pour les tailles x_j et x_k .

6.1. Programme de simulation d'agrégation de particules

Ce programme est mis en place sur Matlab[®]. Il est fourni en annexe et répond à l'algorithme suivant :

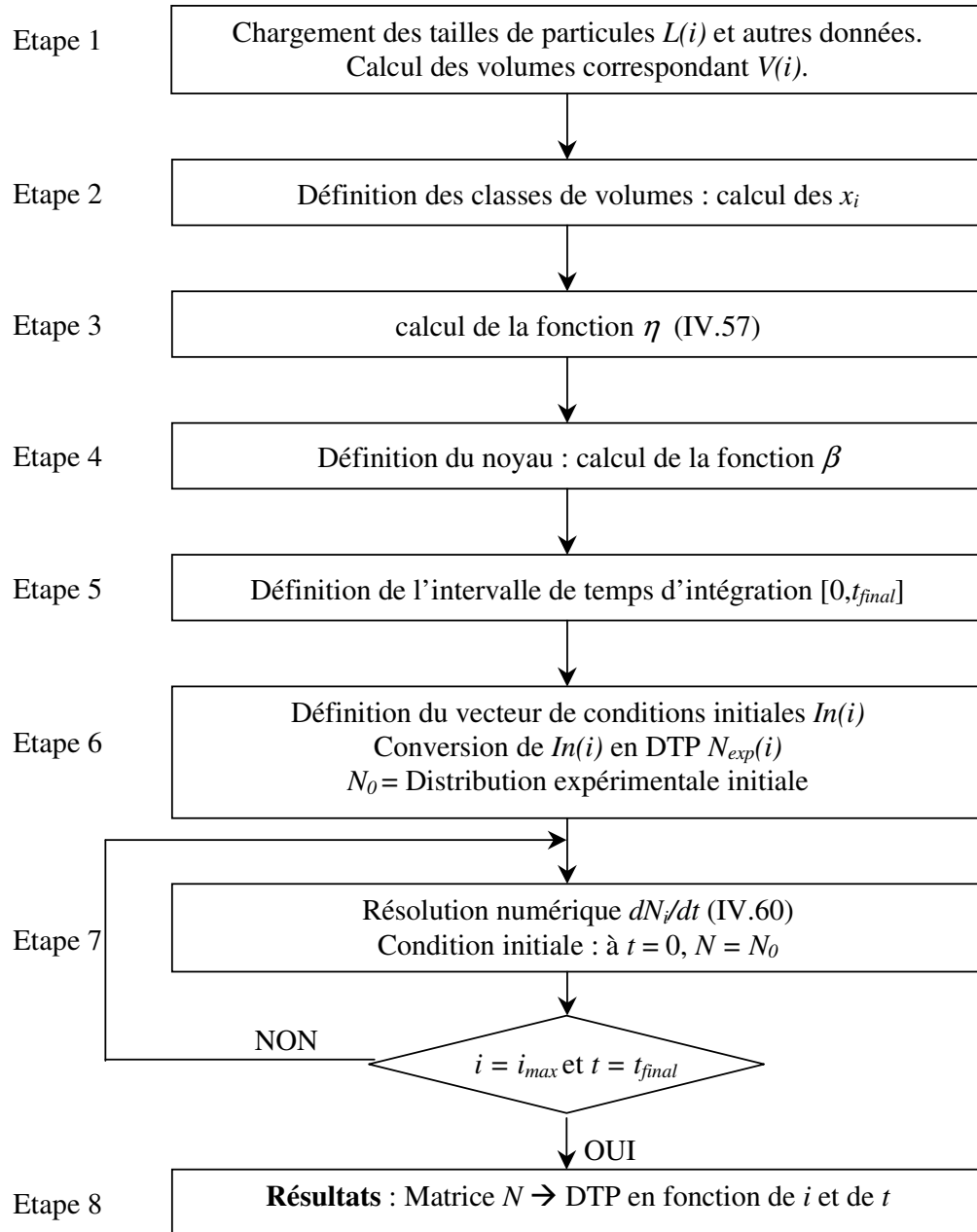


Figure IV.12. Algorithme de simulation numérique d'agrégation des particules.

2.2.1. Détails concernant l'algorithme

▪ Etape 1 :

La grille des tailles de particules L contient 121 diamètres de particules s'échelonnant de 2 nm à 2000 μm . A chaque taille est associé un volume de particule $V(i) = (\pi/6) L^3$.

▪ Etape 2 :

Chaque classe de volume i est représenté par un volume moyen x_i . x_i est la moyenne géométrique des 2 bornes V_i et V_{i+1} de la classe i . Nous avons ainsi 120 classes de volume. Dans notre étude, nous nous limiterons aux premières 55 classes car la taille des particules est inférieure à 1 μm .

▪ Etape 3 :

Calcul de la fonction η .

▪ Etape 4 :

Définition et calcul du noyau d'agrégation β .

▪ Etape 5 :

Définition de l'intervalle de temps d'intégration $[0, t_{\text{final}}]$ ainsi que du nombre de pas nt .

▪ Etape 6 :

A chaque classe i , est associée une valeur expérimentale mesurée au granulomètre laser de la distribution de particule $In(i)$. Ces données expérimentales sont exprimées par l'appareil de mesure en pourcentage de volume occupé par les particules de classe i par rapport au volume total de particules, toutes classes confondues, c'est à dire :

$$(IV.61) \quad In(i) = \frac{\text{Volume particules compris entre } V_i \text{ et } V_{i+1}}{\text{Volume total des particules}} = \frac{\int_{V_i}^{V_{i+1}} V \cdot n(V) dV}{\int_0^{\infty} V \cdot n(V) dV}$$

Une conversion des mesures expérimentales doit être effectuée pour avoir la DTP exprimée en nombre de particules par classe i , $N_i(t=0) = N_{\text{exp}}(i)$.

Rappelons que le nombre de particules de la classe i s'écrit : $N_i = \int_{V_i}^{V_{i+1}} n(V, t) dV$.

D'après l'équation (IV.61), il est possible d'écrire :

$$(IV.62) \quad \int_{V_i}^{V_{i+1}} V \cdot n(V) dV = In(i) \cdot \int_0^{\infty} V \cdot n(V) dV$$

Une forme approchée de cette équation s'écrit, en considérant que le volume des particules de la classe i est bien représenté par x_i (en reprenant la relation (IV.52)):

$$(IV.63) \quad \int_{V_i}^{V_{i+1}} V.n(V).dV = \int_{V_i}^{V_{i+1}} V \sum_{k=1}^M N_k . \delta(V - x_k) = x_i . N_i = In(i) . \int_0^{\infty} V.n(V).dV$$

D'autre part, la concentration molaire de silice présente dans la solution, à un instant donné, s'exprime comme suit :

$$(IV.64) \quad C_{silice} = \frac{\phi_V}{M_{silice}} . \int_0^{\infty} \rho . V . n(V).dV = \frac{\phi_V . \rho}{M_{silice}} . \int_0^{\infty} V . n(V).dV \Leftrightarrow \int_0^{\infty} V . n(V).dV = \frac{C_{silice} . M_{silice}}{\phi_V . \rho}$$

D'après (IV.63) et (IV.64), $N_i(t=0)$ s'écrit :

$$(IV.65) \quad N_i(t=0) = \frac{In(i, t=0)}{x_i} . \frac{C_{silice} . M_{silice}}{\phi_V . \rho}$$

▪ Etape 7 :

La résolution numérique de l'équation (IV.60), décrivant la variation de la DTP N_i au cours du temps, se fait par une méthode de Gear (fonction *ode15s* de Matlab).

▪ Etape 8 :

Les résultats de l'intégration numérique sont regroupés sous forme d'une matrice N comportant 55 lignes qui correspondent aux 55 classes de taille considérées et où chaque colonne représente les N_i à un temps t de l'intervalle d'intégration $[0, t_{final}]$.

2.2.2. Comparaison des solutions numériques et analytiques

Afin de vérifier l'exactitude des résultats obtenus par le modèle numérique (équation (IV.60)), nous allons les comparer à des résultats obtenus par des solutions analytiques. En effet, lorsque :

- ✓ la forme mathématique de la distribution initiale est connue,
- ✓ et que la fonction β est postulée (c'est-à-dire que le processus d'agrégation est explicitement défini),

il est possible de trouver analytiquement une fonction décrivant la DTP à n'importe quel instant t pour quelques valeurs de β .

Les solutions analytiques sont rares lorsqu'il s'agit d'agrégation, surtout pour une DTP initiale arbitraire. Cependant, Scott (1968) ainsi que Hounslow et coll. (1988) proposent des solutions analytiques dans quelques conditions.

On s'intéressera au cas idéal où la fréquence d'agrégation β ne dépend pas de la taille des particules, c'est-à-dire $\beta = \beta_0$, et où la densité en nombre de particules à $t = 0$ est une exponentielle qui s'écrit (solution proposée par Hounslow et coll., 1988):

$$(IV.66) \quad n(V,0) = \frac{N_0}{V_0} \cdot \exp\left(-\frac{V}{V_0}\right) \text{ où } N_0 \text{ et } V_0 \text{ sont des constantes}$$

Le nombre de particules par classe i à $t = 0$, $N_0(i)$, se calcule par intégration de l'équation (IV.66) entre V_i et V_{i+1} :

$$(IV.67) \quad N_i(t=0) = \frac{N_0}{V_0} \int_{V_i}^{V_{i+1}} \exp\left(-\frac{V}{V_0}\right) \cdot dV = N_0 \cdot \left[\exp\left(-\frac{V_i}{V_0}\right) - \exp\left(-\frac{V_{i+1}}{V_0}\right) \right]$$

La solution analytique exprimée ici aussi en densité de nombre de particule à un instant t quelconque est :

$$(IV.68) \quad n(V,t) = \frac{4N_0}{V_0(\tau+2)^2} \exp\left(-\frac{2V/V_0}{\tau+2}\right) \text{ où } \tau = N_0\beta_0 t$$

Soit en terme de nombre de particules par classe i , N_i (intégration entre V_i et V_{i+1}) :

$$(IV.69) \quad \begin{aligned} N_i(t) &= \int_{V_i}^{V_{i+1}} \frac{4N_0}{V_0(\tau+2)^2} \exp\left(-\frac{2V/V_0}{\tau+2}\right) \cdot dV \\ &= \frac{2}{2+\tau} \left[\exp\left(-\frac{2V_i/V_0}{2+\tau}\right) - \exp\left(-\frac{2V_{i+1}/V_0}{2+\tau}\right) \right] \end{aligned}$$

2.2.3. Méthode de comparaison des DTP numériques et analytiques

Afin de comparer les DTP obtenues par simulation numérique avec les solutions analytiques, nous nous basons sur un algorithme comparable à celui de la Figure IV.12. Les deux algorithmes diffèrent en deux points :

- A l'étape 6, une distribution de taille de particules fictive, dont la **forme mathématique est connue**, est introduite. Dans notre cas, il s'agit de l'équation (IV.67).
- L'algorithme compte une étape supplémentaire où la distribution de taille des particules obtenue analytiquement à $t = t_{final}$ est tracée en fonction de la distribution de tailles des particules obtenue numériquement à $t = t_{final}$.

2.2.4. Résultats de la comparaison numérique / analytique

Nous prendrons $N_0 = 1$, $\beta_0 = 1 \text{ s}^{-1}$ et $V_0 = 10^{-21} \text{ m}^3$. La distribution des particules en pourcentage volumique en fonction du temps et du volume est reportée sur la Figure IV.13. L'agrégation des particules est clairement visible : on voit un déplacement de la distribution au cours du temps vers des volumes plus élevés et un élargissement du pic traduisant une augmentation de la distribution des tailles.

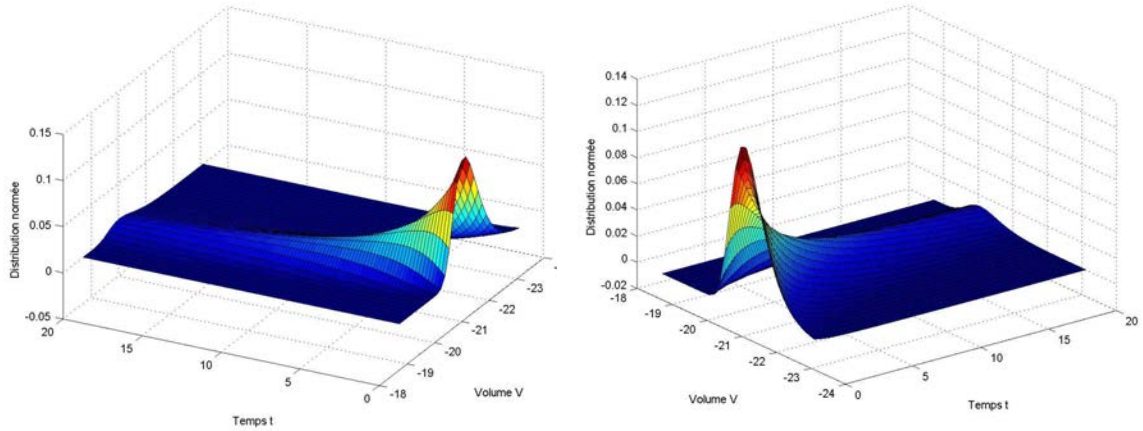


Figure IV.13. DTP en fonction du temps et du volume des particules, vue en 3D selon 2 angles différents.

Les résultats numériques et analytiques sont comparés graphiquement ci-après. On constate un très bon accord entre les DTP obtenues analytiquement et numériquement :

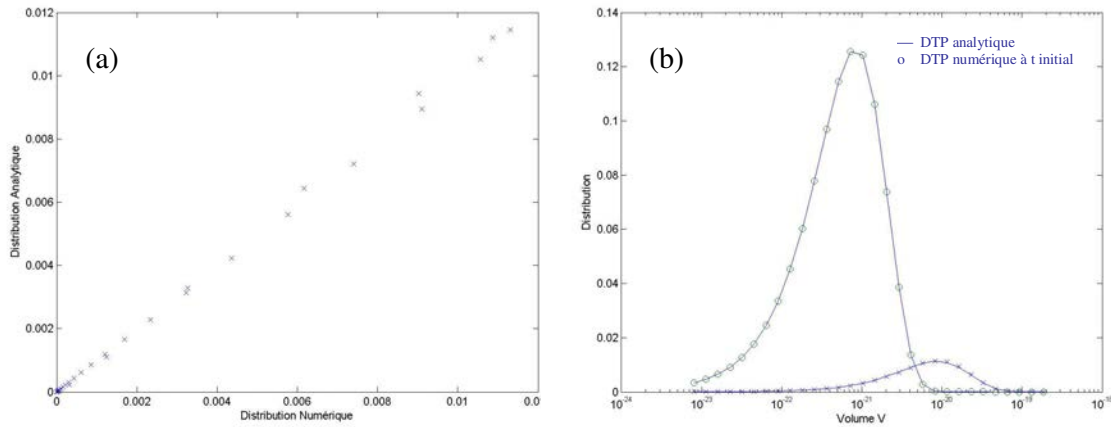


Figure IV.14. Comparaison des résultats numériques et analytiques pour une distribution initiale exponentielle et un noyau d'agrégation constant.

Sur la Figure IV.14-(a), sont reportés, au temps final et pour chaque classe i , en abscisse les N_i numériques et en ordonnée, les N_i analytiques. Il y a un bon accord entre les valeurs puisque les points représentés s'alignent approximativement selon la première bissectrice.

Sur la Figure IV.14-(b), les N_i numériques et analytiques sont représentés en fonction du volume des particules. Les valeurs numériques au temps final (croix) se superposent très bien aux valeurs analytiques (ligne). Afin d'apprécier l'importance du processus d'agrégation, la distribution initiale a également été représentée (ronds).

2.2.5. Conclusion

Nous avons pu vérifier l'exactitude des résultats obtenus numériquement en les comparant à des solutions analytiques (cas d'une DTP exponentielle et d'un noyau d'agrégation indépendant de la taille des particules). En effet, l'accord entre les deux est très bon.

Nous allons maintenant appliquer ce modèle d'agrégation pour représenter des résultats expérimentaux de précipitation de la silice en phase homogène. Pour ce faire, nous disposons d'une base de résultats expérimentaux décrivant l'évolution de la DTP au cours du temps ainsi que l'évolution au cours du temps du diamètre moyen des particules déterminé à l'aide de clichés réalisés par Microscopie Electronique à Transmission (MET).

2.3. Programme de simulation d'agrégation de particules appliqué au cas particulier de la précipitation de la silice en phase homogène

L'algorithme diffère de celui de la Figure IV.12 en plusieurs points. En effet, on s'intéressera ici à la comparaison des résultats numériques avec ceux obtenus expérimentalement à l'aide des appareils de mesure. De plus, dans notre étude, la silice est synthétisée par précipitation donc à $t = 0$, nous n'avons pas de particules en solution. Les conditions initiales sont alors $In(i) = 0$ et par suite $N_0(i) = 0$.

La silice apparaît suite à la réaction d'hydrolyse du TEOS. Il y a formation de nucléi de taille L^* qui vont croître en s'agréant au cours du temps selon une fréquence d'agrégation β à définir. Un terme de production sera donc ajouté au système d'équations différentielles dN_i/dt .

En reprenant une apparition des particules selon un processus d'ordre 1, un bilan de matière sur le TEOS conduit à :

$$(IV.70) \quad r = k_h \cdot [TEOS] = \frac{dn_{silice}}{dt} = \frac{\phi_V \cdot \rho \cdot L^{*3}}{M_{silice}} \cdot \frac{dN_0}{dt}$$

D'après l'équation (IV.70), on déduit le terme de production :

$$(IV.71) \quad \frac{dN_0}{dt} = \frac{k_h \cdot M_{silice}}{\phi_V \cdot \rho \cdot L^{*3}} \cdot [TEOS]$$

Ce terme sera introduit dans la classe $i = 2$ correspondant à une taille de 2.2 nm du système d'équations différentielles.

Une dernière équation est introduite dans le système d'équations différentielles : l'équation cinétique de l'hydrolyse du TEOS :

$$(IV.72) \quad \frac{d[TEOS]}{dt} = -k_h [TEOS]$$

La résolution numérique de cette équation nous permet de tracer la concentration en TEOS en fonction du temps, ainsi que la concentration en silice calculée comme suit :

$$(IV.73) \quad [SiO_2]_t = [TEOS]_0 - [TEOS]_t - C^*$$

où C^* est la solubilité de la silice dans l'éthanol.

L'algorithme de simulation numérique d'agrégation des particules de silice en phase homogène est détaillé ci-après. Le programme mis en place sur Matlab[®] est fourni en annexe.

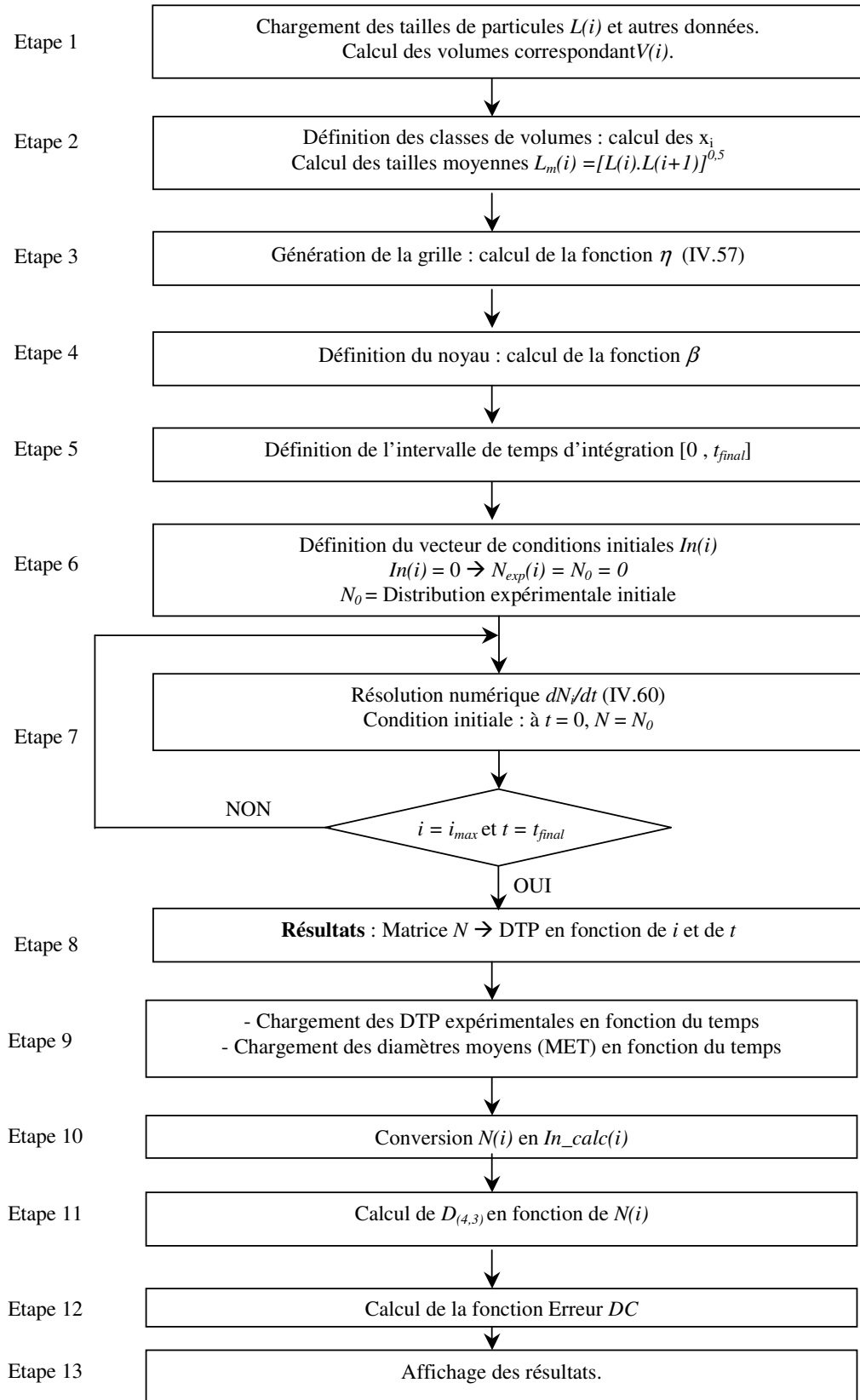


Figure IV.15. Algorithme de simulation numérique d'aggrégation de particules de silice en phase homogène.

2.3.1. Détails concernant l'algorithme

Les étapes 1 à 5 sont similaires à celles décrites pour le premier algorithme (page 113).

▪ Etape 6 :

Définition du vecteur de conditions initiales $In(i)$. Dans notre cas d'étude, à $t = 0$, $In(i) = 0$ car nous n'avons pas de particules de silice à l'instant initial. La distribution expérimentale initiale s'écrit alors, $N_{exp}(i) = N_0 = 0$.

▪ Etape 7 :

Résolution du système d'équations différentielles (IV.60) en ayant introduit, dans la classe $i = 2$, le terme de production (IV.71). L'équation (IV.72) est également introduite dans ce système d'équations différentielle en tant que dernière équation du système.

▪ Etape 8 :

Les résultats de l'intégration numérique sont regroupés sous forme d'une matrice N dont la dernière ligne représente la concentration en TEOS en fonction du temps.

▪ Etape 9 :

Chargement des données expérimentales :

- Distributions de tailles de particules en fonction du temps.
- Diamètres moyens déterminés par MET en fonction du temps.

▪ Etape 10 :

Conversion des résultats numériques $N(i)$ en pourcentage volumique $In_calc(i)$, ceci afin de faciliter la comparaison avec les résultats expérimentaux :

$$(IV.74) \quad In_calc(i) = 100. \frac{N(i).x(i)}{\sum_{j=1}^M N(j).x(j)}$$

▪ Etape 11 :

Calcul de la taille caractéristique moyenne des particules $D_{(4,3)}$ à partir des distributions $N(i)$ numériques afin de les comparer avec les résultats obtenus en MET.

$$(IV.75) \quad D_{(4,3)} = \frac{\sum_{j=1}^{nt} (N(i, j).L_m(i)^4)}{\sum_{j=1}^{nt} (N(i, j).L_m(i)^3)}$$

▪ Etape 12 :

Afin d'avoir un critère mathématique en plus du critère visuel qu'est la simple comparaison graphique des résultats expérimentaux et numériques, on calcule une fonction erreur DC .

DC est la différence des moindres carrés entre les valeurs numériques et les valeurs expérimentales des diamètres moyens des particules de silice.

$$(IV.76) \quad DC = \sum_i \left(D(\text{numérique}) - D_{(4,3)}(\text{expérimental}) \right)^2$$

▪ Etape 13 :

Tracer :

- ✓ en fonction du temps, l'évolution des concentrations en TEOS et en silice, expérimentales et numériques à partir de la résolution de l'équation (IV.72).
- ✓ en 3 dimensions, les DTP expérimentales et numériques, $In_{exp}(i)$ et $In_{calc}(i)$ en fonction de la taille moyenne L_m et du temps.
- ✓ en fonction du temps, le diamètre expérimental moyen déterminé par MET ainsi que la taille caractéristique des particules $D_{(4,3)}$ calculée numériquement.

2.3.2. Résultats des simulations

La résolution de l'équation (IV.60) permet de suivre l'évolution de la DTP en fonction du temps. Il faut pour cela y introduire une fonction décrivant la fréquence d'agrégation des particules représentée par la fonction β qu'on appelle également noyau du processus d'agrégation. De nombreuses formes de noyau ont été proposées en fonction du mécanisme qui provoque l'agrégation. Le noyau est toujours produit de deux facteurs. Le premier, β_0 , correspond aux conditions opératoires (agitation, température, concentration en électrolyte...) et affecte la vitesse d'agrégation. Le second est fonction de la taille des particules et affecte la forme de la distribution de tailles des particules.

Les noyaux sont exprimés en fonction des tailles L et λ de particules. Les formes de noyau les plus communément utilisés sont rassemblés dans le Tableau IV.3.

Noyau $\beta(L,\lambda)$	Commentaires	Source
β_o	Indépendant de la taille	Smit et coll. 1994
$\beta_o(L\lambda)^{3w}$	Produit	Smit et coll. 1994
$\beta_o(L^3 + \lambda^3)$	Somme	Smit et coll. 1994
$\beta_o \frac{(L + \lambda)^2}{L\lambda}$	Mouvement Brownien (régime continu)	Smoluchovski 1917
$\beta_o (L + \lambda)^2 (L^{-3} + \lambda^{-3})^{1/2}$	Mouvement Brownien (régime moléculaire libre)	Friedlander 1966
$\beta_o (L + \lambda)^3$	Cisaillement (profil de vitesse linéaire)	Low 1975
$\beta_o (L + \lambda)^{7/3}$	Cisaillement (profil de vitesse non linéaire)	Tobin et coll. 1990
$\beta_o (L + \lambda)^2 / L - \lambda /$	Décantation gravitationnelle ($L > 50$ m)	Berry 1967
$\beta_o \frac{(L^3 - \lambda^3)^2}{(L^3 + \lambda^3)}$	Noyau de Berry analytique (approximation)	Thompson 1968
$\beta_o (L + \lambda)^2 / L^2 - \lambda^2 /$	Décantation gravitationnelle et inertielle ($L < 50$ m)	Schuman 1940 Drake 1972
$\beta_o (L^3 + 2)(\lambda^3 + 2)$	Polymérisation en chaîne ramifiée	Stockmayer 1943
$\beta_o \frac{(L + \lambda)(L\lambda)^{3/2}}{(L^3 + \lambda^3)^{3/2}}$	Basée sur la théorie cinétique	Schuman 1940

Tableau IV.3. Noyaux d'agrégation communément utilisés.

Nous rappelons dans le Tableau IV.4 ci-dessous, la liste des 7 systèmes étudiés en phase homogène :

Système n°	[H ₂ O] en mol/l	[NH ₃] en mol/l	[TEOS] en mol/l
1	2	0.55	0.167
2	4	0.55	0.167
3	10	0.55	0.167
4	2	0.43	0.167
5	2	1	0.167
6	2	2	0.167
7	2	0.55	0.3

Tableau IV.4. Systèmes de concentrations étudiés.

2.3.2.1. Choix du noyau décrivant l'agrégation des particules

Dès l'ajout du TEOS, l'hydrolyse commence. La concentration en TEOS diminue et il y a formation d'acide silicique. La nucléation a lieu lorsque la concentration en acide silicique

atteint une valeur critique. Il y a formation d'un grand nombre de nucléi ($N_{initial}$, (IV.65)) qui vont s'agréger progressivement pour former des particules de silice de taille d (Figure IV.16 et Figure IV.17). Ce phénomène ne se produit que pendant les premières minutes de la réaction. Au-delà de cette période, il y aura toujours nucléation mais les particules de silice présentes vont croître individuellement jusqu'à atteindre leur taille finale D (Figure IV.17).

Ces observations expérimentales nous ont donc permis de mieux comprendre le processus d'agréation et de croissance des particules de silice car elles sont un témoignage direct de ce qui se passe tout au long du processus de synthèse des particules de silice.

Le noyau décrivant l'agréation des particules de silice doit donc prendre en compte l'agréation des petites particules entre elles ainsi que des petites avec les plus grosses. Ce noyau doit également empêcher l'agréation des grosses particules entre elles. En effet, comme on peut le constater sur les micrographies MET (Figure IV.17), pendant les premières minutes de la réaction, il existe de très petites particules qu'on peut appeler des germes qui entourent les plus grandes. Après 23 minutes de réaction (cas du système n° 3), ces germes n'existent plus et les particules continuent leur croissance par addition de nucléi jusqu'à épuisement du TEOS. Au final, les particules de silice ont une surface lisse et sont parfaitement sphériques.

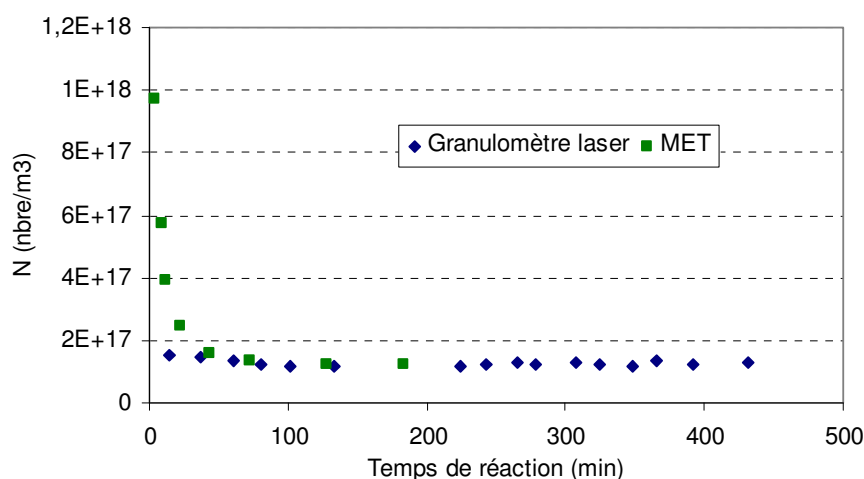


Figure IV.16. Evolution du nombre de particules N au cours de la réaction de précipitation, cas du système n° 3.

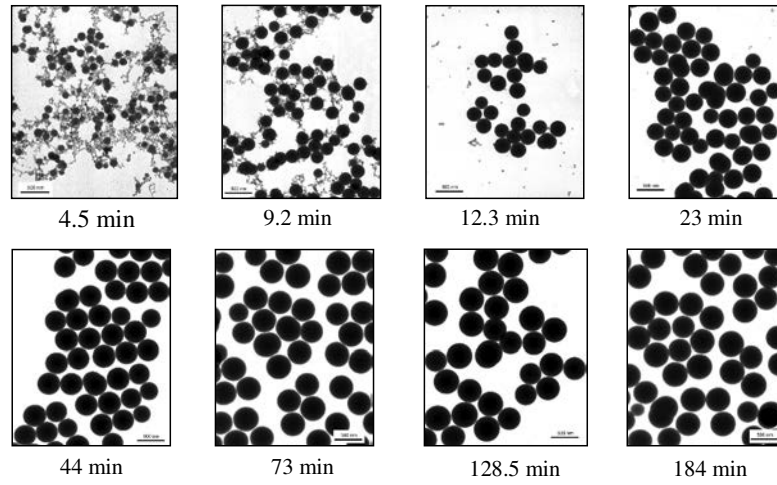


Figure IV.17. Evolution de la taille des particules de silice au cours du temps, cas du système n° 3.

Afin de décrire numériquement l'agrégation des particules de silice, on s'intéresse alors au noyau de Smoluchovski, rappelé ci-après, relation (IV.77). Ce noyau décrit l'agrégation lente des colloïdes. Nous divisons ce noyau par la stabilité W de la dispersion, calculée par la relation (IV.78). En effet, la probabilité d'efficacité des collisions est inversement proportionnelle à la stabilité W . Lorsque la barrière d'énergie a disparu, W tend vers 1, et toutes les collisions sont efficaces (Reerink et Overbeek, 1954).

$$(IV.77) \quad \beta_{i,j} = \beta_0 \frac{(r_i + r_j)^2}{r_i r_j}$$

$$(IV.78) \quad W = 4(r_i + r_j) \int_0^{\infty} \left[\frac{\exp\left(\frac{V}{k_B T}\right)}{(h + r_i + r_j)^2} \right] dh$$

Avec, k_B la constante de Boltzman ($k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T la température, h la distance entre deux particules et V le potentiel d'interaction.

Dans le cas de la silice, la théorie DLVO doit être étendue, comme l'ont montré de nombreux auteurs (Yotsumoto et Yoon, 1993 ; Allen et Matijevic, 1969), en tenant compte d'un potentiel d'interaction supplémentaire de répulsion structurelle V_S lié aux forces de solvation. Le potentiel d'interaction est alors calculé en tenant compte des forces de Van der Waals, de potentiel V_A , relation (IV.79), des forces de répulsion électrostatiques, liées aux charges superficielles, de potentiel V_R , relation (IV.80), et du potentiel de répulsion structurelle V_S , relation (IV.81) (Israelachvili, 1985 ; Levine et coll., 1989).

$$(IV.79) \quad V_A = -\frac{A_h}{6} \left[\frac{2r_i r_j}{h^2 + 2h(r_i + r_j)} + \frac{2r_i r_j}{h^2 + 2h(r_i + r_j) + 4r_i r_j} + \ln \left(\frac{h^2 + 2h(r_i + r_j)}{h^2 + 2h(r_i + r_j) + 4r_i r_j} \right) \right]$$

$$(IV.80) \quad V_R = 4\pi \epsilon_r \epsilon_0 \psi_0^2 \cdot \frac{r_i r_j}{r_i + r_j} \cdot \ln[1 + \exp(-\kappa h)]$$

$$(IV.81) \quad V_S = \pi A_S l \cdot \frac{2r_i r_j}{r_i + r_j} \cdot \exp(-h/l)$$

Où A_h est la constante de Hamaker, ψ_0 est le potentiel de surface des particules en interaction, ϵ_r est la constante diélectrique relative du milieu et ϵ_0 est la constante diélectrique absolue du vide ($= 8.85 \text{ pF.m}^{-1}$). Le paramètre de Debye-Huckel κ a la dimension de l'inverse d'une longueur, et peut s'exprimer en phase aqueuse par la relation (IV.82) (Elimelech et coll., 1995). A_S est un potentiel d'interaction, estimé à $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$ et l une longueur d'affaiblissement estimée à 1 nm.

$$(IV.82) \quad \kappa = 2.32 \cdot 10^9 \left(\sum_i C_i z_i^2 \right)^{1/2}$$

où C_i sont les concentrations en mol/l et z_i les charges des ions présents en solution.

Harris (1992) a effectué plusieurs mesures pour déterminer la constante diélectrique relative ϵ_r pour différents mélanges Eau/Ethanol. Il a trouvé que ϵ_r n'est pas très sensible à la composition et varie entre 30 et 42 (Harris, 1992 ; Lee et coll., 1998). Nous prendrons donc une valeur moyenne pour ϵ_r égale à 35 et garderons ce paramètre constant pour tous nos systèmes (Bogush et Zukoski, 1990).

Concernant le potentiel de surface ψ_0 des particules de Stöber, il varie entre -13 mV (valeur déterminée par Bogush et Zukoski (1990)) et -40 mV (valeur déterminée par Harris (1992)). Nous prendrons donc une valeur fixe et égale à -20 mV pour tous nos systèmes de concentrations.

Les variations du potentiel d'interaction $V/k_B T$ en fonction de la distance h pour différentes tailles de particules sphériques sont présentées Figure IV.18. On remarque que la barrière d'énergie augmente avec la taille, favorisant ainsi la stabilité de la suspension et diminuant la probabilité d'agrégation entre les grosses particules de mêmes tailles. Toutefois, lorsque les particules ont des tailles très différentes, la stabilité est largement diminuée ce qui favorise l'agrégation entre petites et grosses particules.

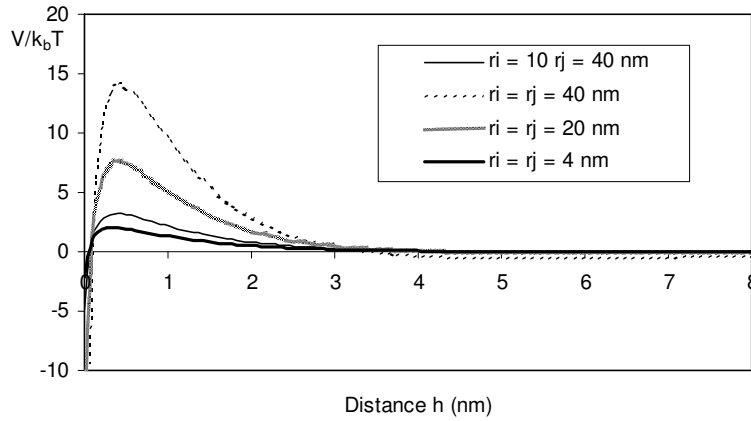


Figure IV.18. Potentiel d'interaction en fonction de la taille des particules.

$A_h = 10^{-20} \text{ J}$, $A_s = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$, $\epsilon_r = 35$, $\psi_0 = -20 \text{ mV}$, $\kappa = 4.10^9 \text{ m}^{-1}$, $l = 10^{-9} \text{ m}$.

Les variations du noyau d'agrégation ainsi déduit du noyau de Smoluchovski divisé par le facteur de stabilité W sont présentées Figure IV.19.

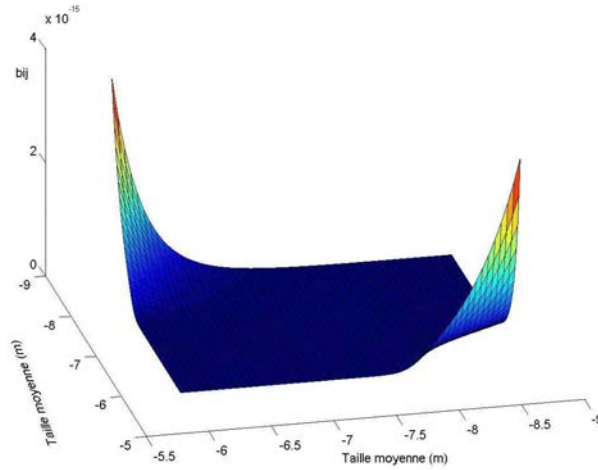


Figure IV.19. Noyau d'agrégation de Smoluchovski divisé par la stabilité W de la solution.

On remarque que ce noyau favorise l'agrégation des grosses avec les fines. Par contre, l'agrégation des grosses particules entre elles est rendue impossible. Ce noyau dépend, bien évidemment, de la taille des particules et des différents paramètres explicités en légende de la Figure IV.18. Ces paramètres sont extraits de la littérature (Bogush et Zukoski, 1991a ; Israelchivili, 1985 ; Levine et coll., 1989). Seul le paramètre de Debye-Huckel κ semble dépendre des concentrations en réactifs. Dans notre cas, il est fonction de la concentration en ammoniacque dans la solution :

$$(IV.83) \quad \kappa = 2.32 \cdot 10^9 \left([NH_4^+] z_{NH_4^+}^2 + [OH^-] z_{OH^-}^2 \right)^{1/2}$$

Nous calculons alors κ en utilisant la relation (IV.83). Pour les systèmes n° 1, 2, 3 et 7, $\kappa = 2.43.10^9 \text{ m}^{-1}$. Pour le système n° 4, $\kappa = 2.15.10^9 \text{ m}^{-1}$, pour le système n° 5, $\kappa = 3.28.10^9 \text{ m}^{-1}$ et pour le système n° 6, $\kappa = 4.64.10^9 \text{ m}^{-1}$.

En se basant sur des considérations géométriques, Smoluchovski a montré que la constante du noyau d'agrégation est donnée par la relation suivante :

$$(IV.84) \quad \beta_0 = \frac{2k_B T}{3\mu}$$

où μ est la viscosité de la phase continue, T est la température et k_B est la constante de Boltzmann.

Lee et coll. (1998) ont choisi de fixer la valeur de β_0 et de faire varier la taille des nucléi L^* (entre 4 nm et 20 nm environ) ainsi que le potentiel de surface ψ_0 (entre -13 mV et -40 mV). Ils ont ainsi pu modéliser le processus de formation des particules de silice mais n'ont pas pu fournir une relation donnant l'évolution de ces deux paramètres en fonction des conditions opératoires (concentrations du système).

En ce qui nous concerne, nous fixons la taille des nucléi L^* à 2 nm et la valeur du potentiel de surface ψ_0 à -20 mV. Le paramètre libre du modèle, que nous avons choisi pour décrire l'influence des conditions expérimentales sur l'évolution de la taille des particules de silice est alors la constante β_0 du noyau d'agrégation.

Ce noyau sera testé dans un premier temps sur un seul système de concentrations. La comparaison par rapport à l'expérience portera sur les distributions de tailles des particules obtenues par granulométrie laser et sur l'évolution des diamètres moyens calculés à partir des clichés MET. La comparaison graphique sera confortée mathématiquement en minimisant la fonction erreur DC . Par la suite, nous effectuerons la simulation sur les autres systèmes de concentrations en adoptant le même principe que pour le système pilote.

2.3.2.2. Présentation du système « pilote »

Le système pilote choisi a les caractéristiques suivantes :

$[\text{TEOS}] = 0.167 \text{ mol/l}$, $[\text{NH}_3] = 0.55 \text{ mol/l}$, $A = 24$ est le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$.

Le solvant est l'éthanol. C'est le système n° 2 du Tableau IV.4.

La Figure IV.20 illustre l'évolution dans le temps de la distribution de taille des particules de silice synthétisées en phase homogène pour ce système. Les mesures sont effectuées au granulomètre laser.

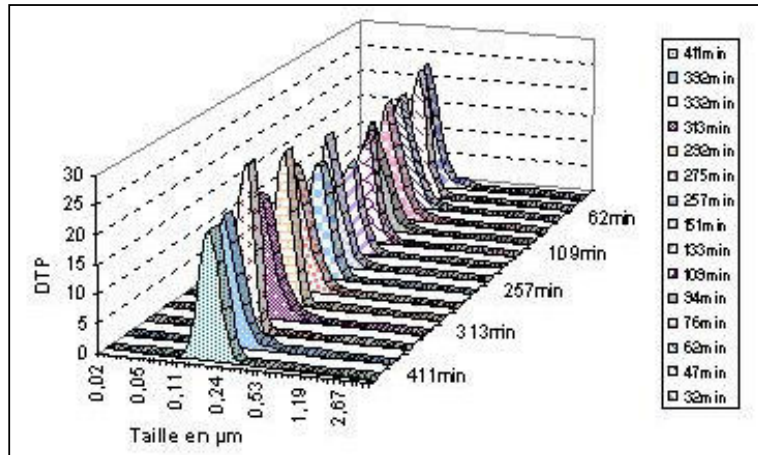


Figure IV.20. Evolution de la DTP de la silice au cours du temps.

La première mesure au granulomètre laser est effectuée après 32 minutes de réaction (dans le cas de ce système). Ceci est due aux limites d'utilisation de l'appareil. En effet, pour que la mesure soit réalisable, il faut que la solution ait une turbidité minimale. Si nous nous limitons aux mesures effectuées au granulomètre laser, nous perdons toute l'information concernant l'évolution des particules de silice pendant les premières minutes de réaction.

Afin de compléter ces résultats, nous avons donc décidé de réaliser des micrographies au microscope électronique à transmission (MET) (Figure IV.21). Ces micrographies nous permettent de déterminer les diamètres moyens des particules de silice dès les premières minutes de réaction.

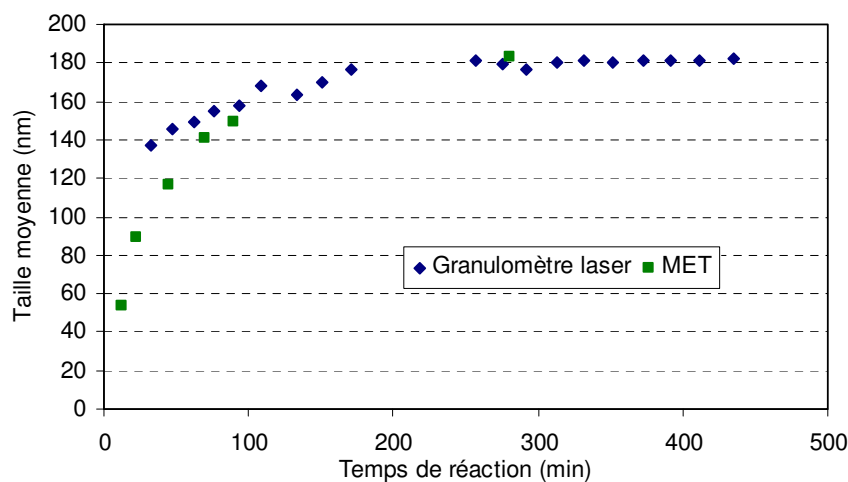


Figure IV.21. Evolution de la taille moyenne des particules de silice au cours du temps.

2.3.2.3. Principaux résultats de simulation d'agrégation de particules pour le système pilote

La distribution des particules en fonction de leur taille est exprimée en pourcentage volumique (comme l'indiquent les appareils de mesure) et non en nombre de particules N_i , ceci afin de faciliter la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans ce qui suit, on s'intéresse à la comparaison des résultats issus de la simulation avec les résultats expérimentaux obtenus par granulométrie laser et par des clichés MET.

Nous avons représenté sur les Figure IV.22 à Figure IV.25, les résultats de la simulation pour la valeur β_0 optimale obtenue en minimisant la fonction erreur DC . Dans le cas du système pilote, on trouve $\beta_0 = 4.5 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. La simulation donne de très bons résultats (Figure IV.22). En effet, il y a un très bon accord entre les tailles simulées et mesurées en fonction du temps. De plus, la variation des DTP ainsi que les DTP finales simulées et mesurées concordent parfaitement.

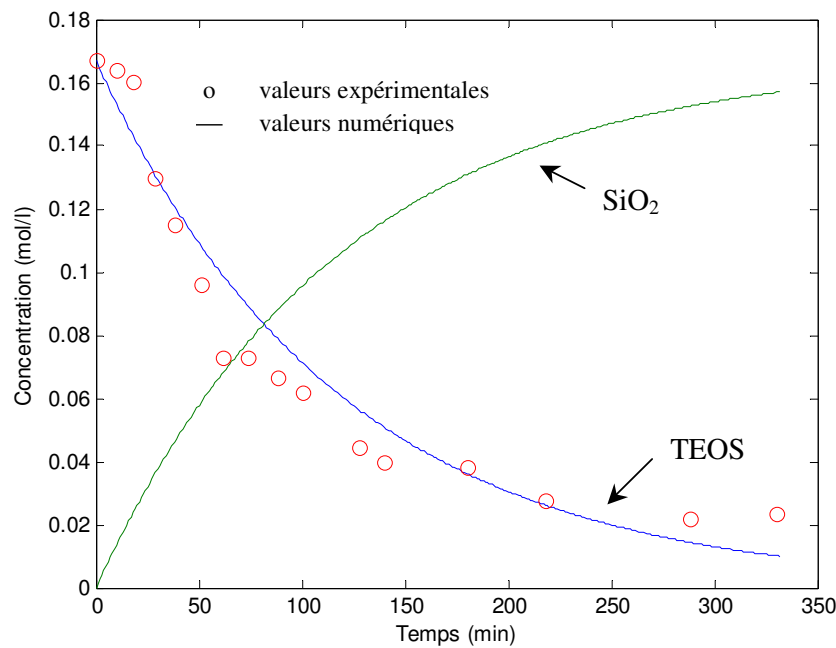


Figure IV.22. Evolution de la concentration en TEOS (calculée et mesurée) et en silice en fonction du temps, cas du système « pilote ».

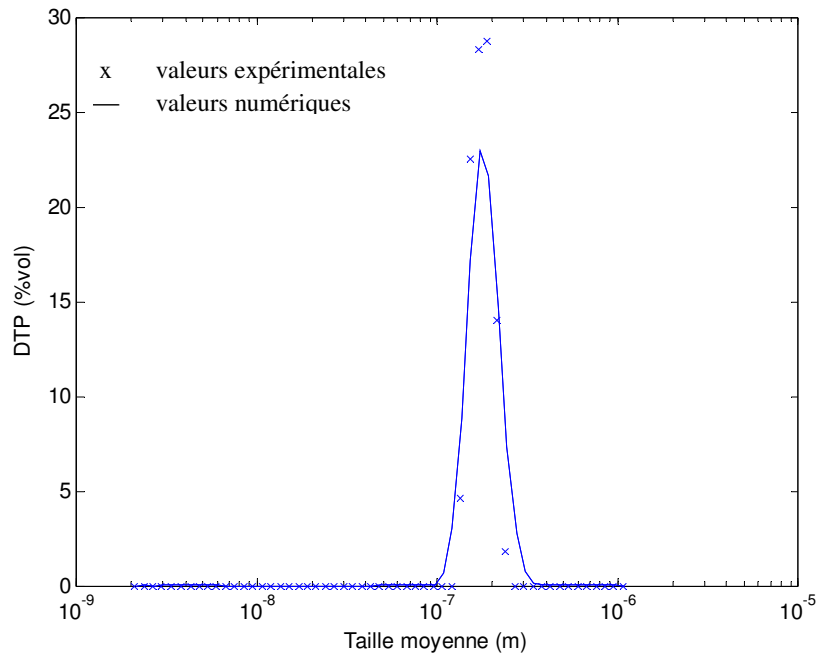


Figure IV.23. DTP finales calculées et mesurées, cas du système « pilote ».

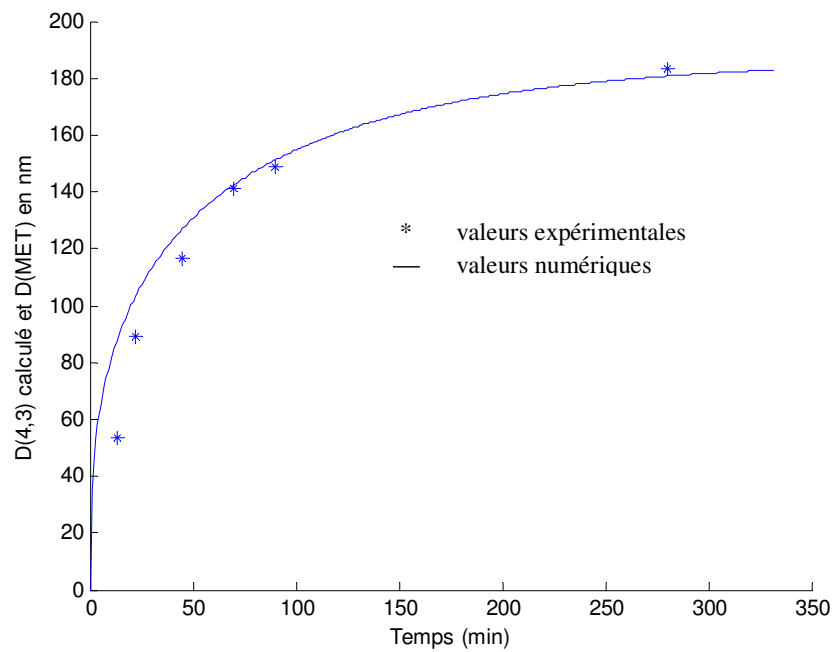


Figure IV.24. Tailles moyennes calculées ($D_{(4,3)}$) et mesurées (MET) en fonction du temps, cas du système « pilote ».

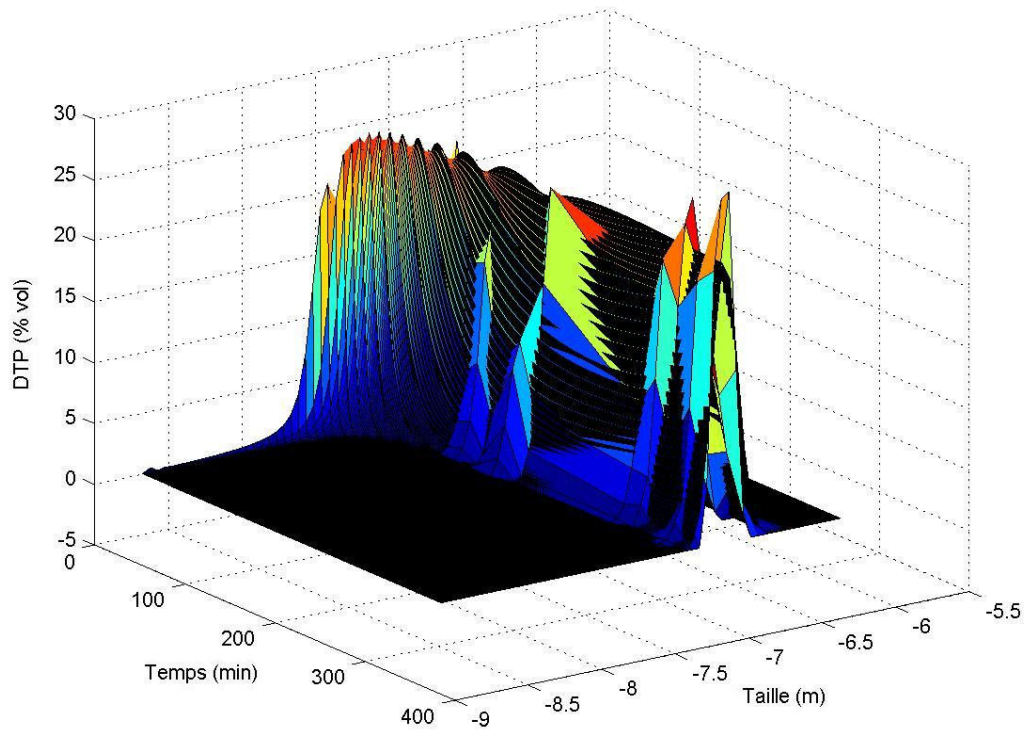


Figure IV.25. Evolution des DTP expérimentales et numériques.

De plus, nous pouvons vérifier que l'évolution du nombre de particules dans le temps correspond bien à la réalité (Figure IV.26) c'est-à-dire décroît dans le temps puis se stabilise.

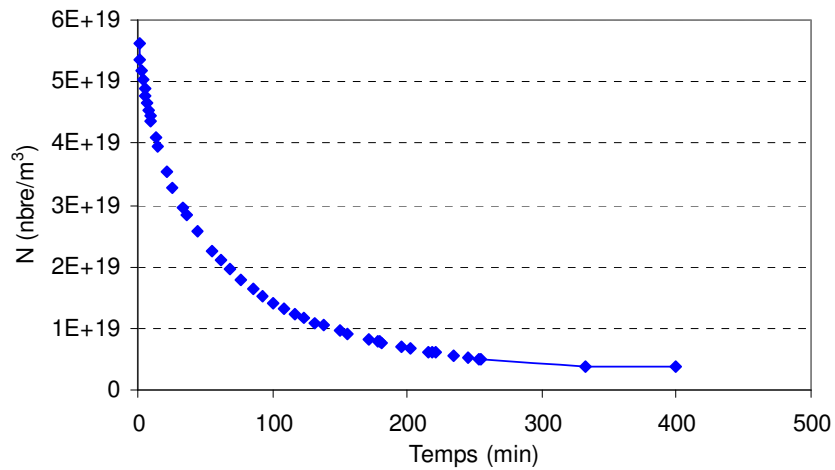


Figure IV.26. Simulation de l'évolution du nombre de particules dans le temps, cas du système n° 2.

Nous avons appliqué la même méthode pour les 6 autres systèmes étudiés expérimentalement (Tableau IV.4). Ci-après (Tableau IV.5), le récapitulatif des β_0 qui minimisent la fonction DC pour chacun des 7 systèmes étudiés.

Système n°	[H ₂ O] en mol/l	[NH ₃] en mol/l	[TEOS] en mol/l	β_0 en m ³ .min ⁻¹
1	2	0.55	0.167	$3.8.10^{-19}$
2	4	0.55	0.167	$4.5.10^{-18}$
3	10	0.55	0.167	$3.8.10^{-15}$
4	2	0.43	0.167	$2.25.10^{-21}$
5	2	1	0.167	9.10^{-18}
6	2	2	0.167	9.10^{-17}
7	2	0.55	0.3	$4.5.10^{-20}$

Tableau IV.5. Récapitulatif des β_0 pour les 7 systèmes étudiés.

N.B. : Pour des raisons pratiques, nous n'avons pas effectué de micrographies MET sur l'ensemble des 7 systèmes étudiés. Pour les systèmes n° 1 et 5 où il n'y a pas eu d'études en MET, on utilise, en remplacement, la taille caractéristique $D_{(4,3)}$ calculée expérimentalement à partir des mesures réalisées au granulomètre laser. Dans ce cas, la fonction erreur DC est optimisée sur les points $D_{(4,3)}$.

Si on prend comme **référence le système n° 1** pour discuter des valeurs que prend la constante d'agrégation β_0 pour les différents systèmes, on peut dire que (cf. Tableau IV.5) :

- Lorsque l'on augmente la concentration en eau (systèmes n° 2 et 3), β_0 augmente.
- Lorsque l'on augmente la concentration en TEOS (système n° 7), β_0 diminue.
- Lorsque l'on augmente la concentration en ammoniacque (systèmes n° 5 et 6), β_0 augmente. Lorsque l'on diminue la concentration en ammoniacque (système n° 4), β_0 diminue.

En effet, l'augmentation des concentrations en eau ou en ammoniacque entraîne une augmentation des silanols (Si-OH), ce qui favorise la formation des nucléi puis leur agrégation selon le modèle proposé par **Bogush** et **Zukoski**, d'où l'obtention d'un noyau d'agrégation plus important qui conduit à la formation de plus grosses particules.

Nous avons vu au chapitre III, que l'augmentation de la concentration en TEOS favorise son hydrolyse et donc la formation de nucléi. Or, la variation de la concentration en TEOS n'a pratiquement pas d'influence sur la taille finale des particules de silice. L'augmentation de la concentration en TEOS est donc compensée par la diminution du noyau d'agrégation afin de garder constante la taille des particules.

En conclusion, nous avons modélisé avec succès la synthèse des particules de silice selon l'approche proposée par **Bogush** et **Zukoski** pour nos systèmes de concentrations. Cependant, le modèle reste compliqué et fait intervenir plusieurs paramètres qui sont difficiles

à mesurer (L^* , ψ_0, \dots). De plus, en réalisant le modèle numérique, nous avons choisi de faire varier la constante du noyau d'agrégation β_0 , contrairement à Lee et coll. (1998) qui ont fait varier la taille des nucléi ainsi que le potentiel de surface. La valeur du noyau d'agrégation semble dépendre des concentrations du système étudié. On retiendra que celle-ci augmente avec les concentrations en eau et en ammoniacque et diminue avec la concentration en TEOS.

3. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons modélisé la précipitation de la silice en phase homogène, selon le procédé **Stöber**, en utilisant deux approches différentes.

La première est une approche de type bilan de population basée sur l'hypothèse de **LaMer** (1950) qui suppose que la nucléation se produit pendant une courte période au début de la réaction puis que les particules grossissent ensuite en absence de nucléation. Ce modèle nous a permis de décrire une partie des résultats concernant la précipitation de la silice, notamment, l'évolution au cours du temps des DTP, de la concentration en TEOS ainsi que de la taille caractéristique moyenne des particules. Cependant, cette approche ne permet pas de représenter la réalité en ce qui concerne l'évolution du nombre de particules au cours du temps (Figure IV.8 et Figure IV.9). C'est ce qui la remet en cause. Nous lui préférons donc l'approche proposée par **Bogush et Zukoski**, selon laquelle il y a nucléation durant toute la synthèse, et agrégation des nucléi pour former les particules finales, car elle semble plus réaliste, notamment à la vue de l'évolution du nombre de particules dans le temps (Figure IV.26).

Une des perspectives de ce travail pourrait consister à coupler les deux approches, en proposant un modèle d'agrégation des particules, mais avec une génération des nucléi par la vitesse de nucléation (et non à partir de la concentration) ainsi qu'une taille des nucléi qui dépend des conditions opératoires comme dans la théorie classique de nucléation.

Une telle approche nécessiterait toutefois de pouvoir mesurer précisément les tailles des nucléi, d'avoir accès à la vitesse de nucléation ainsi que les différentes constantes relatives au procédé d'agrégation, ce qui semble difficile actuellement.

Table des figures

Figure IV.1. Détermination de la cinétique de nucléation de la silice, cas du système « pilote ».	91
Figure IV.2. Détermination de la cinétique de croissance de la silice, cas du système « pilote ».	91
Figure IV.3. Comparaison des DTP numériques et analytiques au temps t final.	96
Figure IV.4. Algorithme de simulation numérique de formation des particules de silice en phase homogène par la méthode du bilan de population.	99
Figure IV.5. Evolution des concentrations en TEOS et en silice au cours du temps.	103
Figure IV.6. Evolution de la taille caractéristique moyenne des particules en fonction du temps de réaction.	104
Figure IV.7. Distributions de taille des particules expérimentales et numériques.	104
Figure IV.8. Evolution du moment d'ordre 0 de la densité de population (μ_0) en fonction du temps.	105
Figure IV.9. Evolution du nombre de particules au cours de la réaction de précipitation, cas du système pilote.	105
Figure IV.10. Représentation de la théorie DLVO.	108
Figure IV.11. Classes de volume de particules.	110
Figure IV.12. Algorithme de simulation numérique d'agrégation des particules	113
Figure IV.13. DTP en fonction du temps et du volume des particules, vue en 3D selon 2 angles différents.	117
Figure IV.14. Comparaison des résultats numériques et analytiques pour une distribution initiale exponentielle et un noyau d'agrégation constant.	117
Figure IV.15. Algorithme de simulation numérique d'agrégation de particules de silice en phase homogène.	120
Figure IV.16. Evolution du nombre de particules N au cours de la réaction de précipitation, cas du système n° 3.	124
Figure IV.17. Evolution de la taille des particules de silice au cours du temps, cas du système n° 3.	125
Figure IV.18. Potentiel d'interaction en fonction de la taille des particules.	127

Figure IV.19. Noyau d'agrégation de Smoluchovski divisé par la stabilité W de la solution.	127
Figure IV.20. Evolution de la DTP de la silice au cours du temps.	129
Figure IV.21. Evolution de la taille moyenne des particules de silice au cours du temps.	129
Figure IV.22. Evolution de la concentration en TEOS (calculée et mesurée) et en silice en fonction du temps, cas du système « pilote ».	130
Figure IV.23. DTP finales calculées et mesurées, cas du système « pilote ».	131
Figure IV.24. Tailles moyennes calculées ($D_{(4,3)}$) et mesurées (MET) en fonction du temps, cas du système « pilote ».	131
Figure IV.25. Evolution des DTP expérimentales et numériques.	132
Figure IV.26. Simulation de l'évolution du nombre de particules dans le temps, cas du système n° 2.	132

Liste des tableaux

Tableau IV.1. Systèmes de concentrations étudiés.	87
Tableau IV.2. Paramètres cinétiques de la loi de croissance pour tous les systèmes étudiés.	92
Tableau IV.3. Noyaux d'agrégation communément utilisés.	123
Tableau IV.4. Systèmes de concentrations étudiés.	123
Tableau IV.5. Récapitulatif des β_0 pour les 7 systèmes étudiés.	133

Chapitre V

ETUDE DE LA PRECIPITATION DE LA SILICE EN MACROEMULSION

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la synthèse de la silice amorphe en macroémulsion. L'objectif est de transposer la synthèse des particules de silice selon le procédé **Stöber**, de la phase homogène aux macroémulsions. Les macroémulsions sont des émulsions dont le diamètre des gouttes excède le micromètre. Notre but est donc de synthétiser des particules sphériques et denses dont la taille est contrôlée et supérieure au micron.

1. PROCEDE DE SYNTHESE

Il existe actuellement deux principales voies de synthèse de particules par précipitation en émulsion (ou microémulsion) (Niemann et coll., 2006), selon les affinités des phases réactives, comme le montre la Figure V.1. L'une consiste en la mise en contact de deux émulsions, contenant chacune l'un des réactifs *A* et *B*, et dont le mélange conduira à la formation du produit recherché *C*. L'autre concerne l'ajout d'un réactif *B* qui va migrer à travers la phase continue de l'émulsion, pour pénétrer à l'intérieur des gouttelettes et réagir avec *A* pour donner un produit *C* (Figure V.1). Ce dernier se trouvera confiné à l'intérieur des gouttelettes de l'émulsion. La taille des particules est ainsi limitée à celle des gouttes.

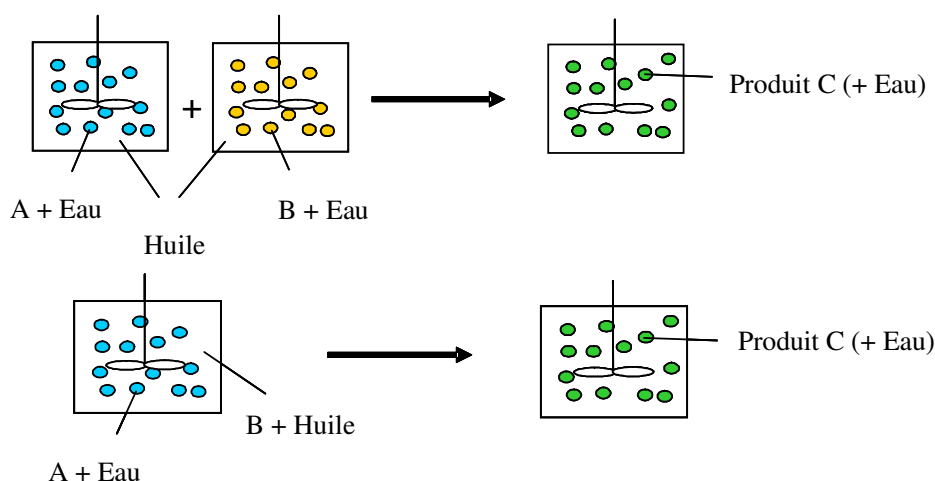


Figure V.1. Synthèse de particules par précipitation en émulsion E/H.

C'est le deuxième procédé que nous utiliserons pour la synthèse des particules de silice en macroémulsion.

Les macroémulsions sont préparées dans les mêmes réacteurs en verre que ceux utilisés pour la synthèse en phase homogène. Les volumes préparés sont égaux à 50 ml environ.

Nous avons choisi de travailler avec des macroémulsions composées d'heptane pour la phase huileuse et d'une solution aqueuse ammoniacale pour la phase dispersée. L'heptane a été choisi en raison de sa faible toxicité et de son utilisation fréquemment reportée pour la synthèse de particules de silice en émulsion (macro et micro). Le tensioactif utilisé est le

Brij30[®]. Le choix du tensioactif a été basé sur les notions de HLB. En effet, les tensioactifs utilisés dans la littérature pour préparer des émulsions inverses E/H, dont la phase continue est constituée d'heptane, sont des nonylphénols (NP4, NP5...) avec des HLB se situant entre 8 et 10. Le Brij30[®], présente un HLB égal à 9, de plus et contrairement aux nonylphénols il n'est pas cancérigène. Nous avons également ciblé des tensioactifs non-ioniques, afin que la microémulsion soit moins affectée par la composition de la phase aqueuse. Enfin, le Brij30[®] est un tensioactif de la famille des éthers. La liaison éther est plus résistante à une hydrolyse en milieu ammoniacale que ne le serait une liaison ester (famille des Spans), ce qui permet d'éviter une déstabilisation de l'émulsion par dégradation du tensioactif.

Remarque préliminaire : Dans tout ce qui suit, les pourcentages indiqués sont des pourcentages massiques, calculés par rapport au volume total de l'émulsion.

2. FORMULATION DES MACROEMULSIONS

Il s'agit dans un premier temps de préparer des macroémulsions inverses (E/H) stables. En effet, contrairement aux microémulsions qui sont thermodynamiquement stables, les macroémulsions ne le sont pas et leur stabilité peut être affectée par la coalescence des gouttes. De plus, leur préparation nécessite l'apport d'énergie extérieure. Notre objectif consiste alors en la préparation de macroémulsions stables cinétiquement, au moins sur la durée concernée par la synthèse.

2.1. Critères de sélection des émulsions

Les caractéristiques auxquelles doit répondre l'émulsion sont les suivantes :

- L'émulsion, préparée à température ambiante, doit être de type inverse : eau-dans-huile (E/H).
- La taille des gouttes doit être de l'ordre du micromètre.
- Elle doit être stable, au moins durant vingt-quatre heures après la fin de l'émulsification, en étant maintenue sous agitation par un barreau aimanté.

2.2. Méthodologie

On choisit une émulsion de formulation de départ donnée dont on observe les caractéristiques. En fonction des résultats obtenus, on peut alors s'orienter vers de nouveaux essais. Lorsque l'on a trouvé une formulation satisfaisante, on réalise d'autres tests en faisant varier les critères suivants :

- la concentration en tensioactif, en gardant le rapport $m_{\text{phase aqueuse}} / m_{\text{phase huileuse}}$ constant.
- le rapport $m_{\text{phase aqueuse}} / m_{\text{phase huileuse}}$, pour une concentration en tensioactif donnée.

2.3. Mode opératoire

Pour chaque essai, nous procédons de la manière suivante :

- Les masses d'heptane et de Brij30[®] sont pesées dans le réacteur (les masses sont calculées en considérant une masse totale de l'émulsion égale à **40 g**).
- La masse de phase aqueuse nécessaire (solution aqueuse à **29 %** en masse d'ammoniaque) est pesée séparément.
- Une fois que l'**Ultra-Turrax[®]** est plongé dans le réacteur, il est mis en marche à **8000 tr/min** en démarrant le chronomètre. La phase aqueuse est additionnée (en environ 2 minutes) à l'aide d'une pipette Pasteur.
- L'émulsification se poursuit pendant **40 minutes**.
- L'émulsion est ensuite placée sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté et le réacteur est fermé hermétiquement.

2.4. Caractérisation des émulsions

Il s'agit ensuite de vérifier les caractéristiques de l'émulsion obtenue :

2.4.1. Sens de l'émulsion

Plusieurs tests permettent de déterminer si l'émulsion obtenue est de type directe huile-dans-eau ou inverse eau-dans-huile.

- Le premier consiste à faire tomber une goutte de l'émulsion dans un petit volume de phase dispersante (l'heptane dans notre cas), et d'observer le comportement de la goutte. Si elle se redissout dans la phase dispersante, l'émulsion est bien de type eau-dans-huile (E/H), sinon elle est de type huile-dans-eau (H/E). Il est également possible de réaliser le même test en faisant tomber la goutte dans un volume de phase dispersée (l'eau en l'occurrence). Dans ce cas, si la goutte ne se dissout pas, l'émulsion est de type eau-dans-huile (E/H).
- Un second test repose sur l'observation d'un éventuel phénomène de crémage ou de sédimentation. Ces deux mécanismes interviennent à partir du moment où il y a une différence de densité entre les deux phases en présence. Il y a crémage si la phase dispersée est plus légère que le milieu continu, et sédimentation lorsque le liquide dispersé est plus lourd.

Il est ainsi possible de déterminer le sens d'une émulsion en observant son comportement dans le temps, au repos. En effet, l'huile étant moins dense que l'eau, si la concentration des gouttes diminue avec la hauteur, jusqu'à ce que l'on obtienne un culot de sédimentation, il s'agit d'une émulsion de type eau-dans-huile. Dans le cas contraire, si l'on observe une accumulation de gouttelettes dans la partie supérieure (phénomène de crémage), il s'agit d'une émulsion de type huile-dans-eau.

- Un troisième test met en œuvre une mesure de conductivité électrolytique afin de déterminer le type d'émulsion auquel nous avons affaire.

La loi de **Bruggeman** est utilisée comme référence pour indiquer la conductivité attendue d'une émulsion de type huile-dans-eau :

$$(V.1) \quad k = k_w \cdot f_w^{3/2}$$

Où k est la conductivité de l'émulsion, k_w la conductivité de la phase aqueuse (qui pour une émulsion de type huile-dans-eau est la phase dispersante) et f_w la fraction massique de la phase aqueuse.

Dans la pratique, il suffit de mesurer la conductivité de la phase aqueuse ainsi que celle de l'émulsion. Si la conductivité de l'émulsion suit la loi de Bruggeman, l'émulsion est de type direct huile-dans-eau.

2.4.2. Taille des gouttes

Elle est évaluée au microscope optique sans dilution, qui nous donne également des renseignements sur la polydispersité des gouttes, ainsi que sur l'évolution des gouttelettes après vingt-quatre heures d'agitation. L'utilisation du granulomètre laser n'est pas possible ici en raison de l'opacité des émulsions et de l'impossibilité de les diluer.

2.4.3. Stabilité de l'émulsion

Nous prêtons également attention à l'évolution dans le temps (pendant environ vingt-quatre heures) de l'émulsion maintenue sous agitation magnétique.

2.5. Résultats

Les formulations que nous avons testées et qui contiennent de **1 à 5 %** de tensioactif, avec un rapport $m_{\text{phase aqueuse}} / m_{\text{phase huileuse}}$ inférieur à **0.5**, donnent des émulsions de type huile-dans-eau. En effet, le Brij30[®] est un tensioactif qui présente une valeur de HLB égale à **9**, c'est une valeur intermédiaire qui peut expliquer le fait que sous certaines conditions, il se forme des émulsions directes.

Les différents essais effectués ont permis d'obtenir plusieurs formulations répondant aux critères fixés (cf. paragraphe 2.1) pour procéder à la précipitation des particules de silice. Ainsi, des formulations pour lesquelles le rapport massique $m_{\text{phase aqueuse}} / m_{\text{heptane}}$ varie entre **0.55 et 0.7** et dont le pourcentage massique en Brij30[®] varie entre **7 % et 10 %** permettent de préparer des émulsions eau-dans-huile (E/H) stables.

Il est difficile de différencier les caractéristiques de ces émulsions. Par exemple, leur aspect se situe généralement entre translucide (faisant penser à une microémulsion) et blanc opaque. De plus, la variation du rapport massique $m_{\text{phase aqueuse}} / m_{\text{heptane}}$ ne permet pas de

dégager de tendance particulière. Pour réaliser la précipitation des particules de silice, la valeur intermédiaire de **0.6** sera retenue.

On peut néanmoins noter que l'augmentation de la concentration en tensioactif pour une série de formulations de même rapport massique $m_{\text{phase aqueuse}} / m_{\text{heptane}}$ conduit à un phénomène d'agglomération des gouttes, que l'on observe au microscope optique, plus prononcé, mais à une meilleure stabilité dans le temps.

Un diagramme de phase partiel récapitulatif est présenté ci-après, Figure V.2.

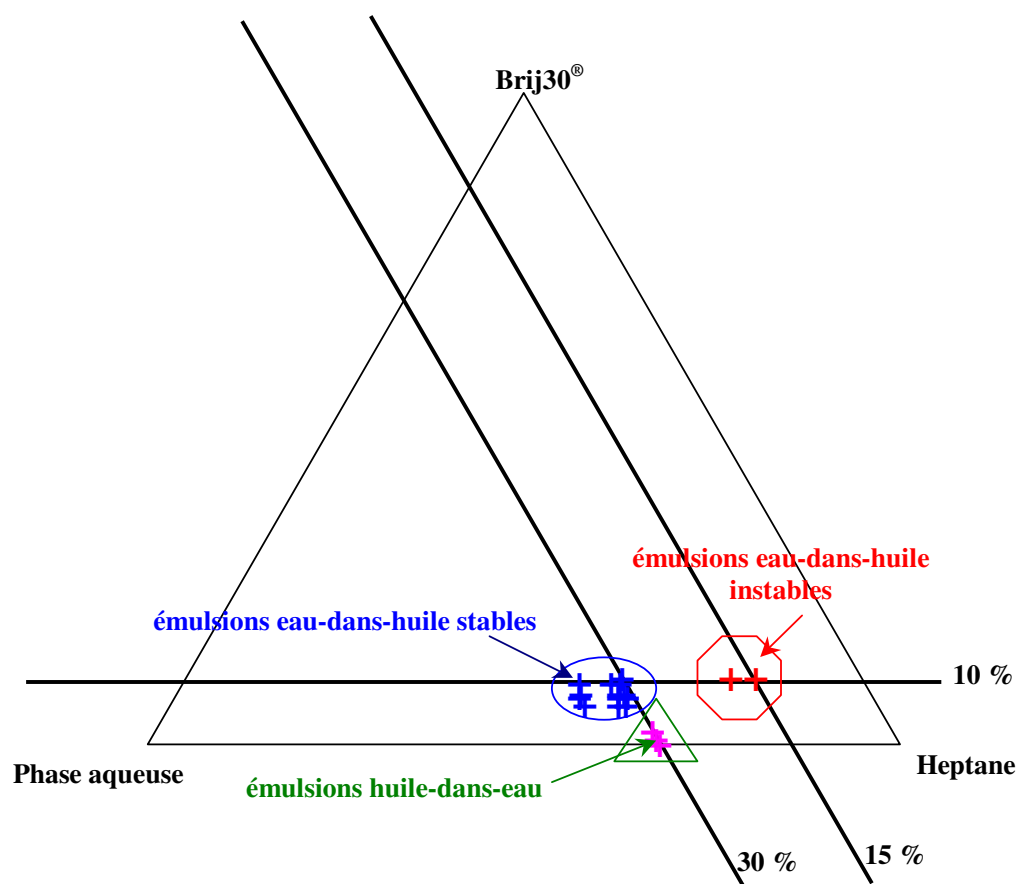


Figure V.2. Diagramme de phases partiel, récapitulatif des résultats obtenus avec les différentes formulations testées.

Les émulsions stables sont observées au microscope optique. La taille des gouttes de ces émulsions varie entre **1 μm** et **4 μm** . Nous avons représenté sur la Figure V.3, l'émulsion préparée avec 10 % de Brij30® et un rapport massique $m_{\text{phase aqueuse}} / m_{\text{heptane}}$ égal à 0.6. Les gouttes de cette émulsion sont monodisperses et leur taille varie entre 1 μm et 3 μm .

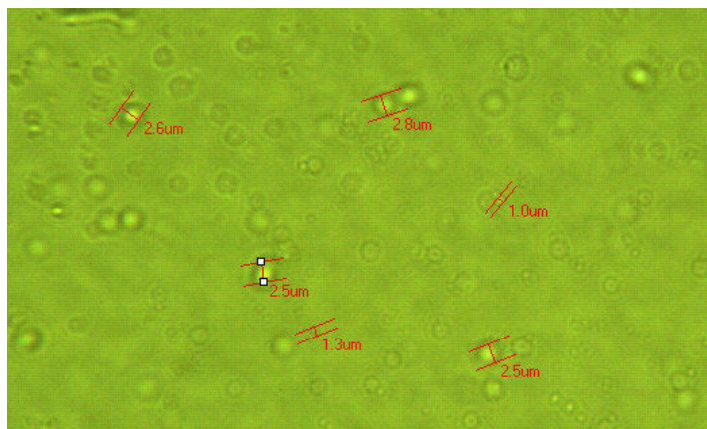


Figure V.3. Emulsion préparée avec 10 % de Brij30® et $m_{\text{phase aqueuse}} / m_{\text{heptane}} = 0.6$.

3. EFFET DE L'AJOUT D'ETHANOL SUR UNE MACROEMULSION

Plusieurs études (Hardy et coll., 1988 ; Lindberg et coll., 1995 ; Esquena et Solans, 2001) ont montré que l'éthanol produit lors des étapes d'hydrolyse du TEOS et de condensation alcoolique de la réaction de précipitation de la silice, était responsable d'un phénomène de déstabilisation des émulsions. C'est pourquoi, nous avons décidé dans un premier temps de procéder à l'ajout d'éthanol à une macroémulsion stable afin d'observer son effet sur l'émulsion.

L'émulsion sur laquelle nous avons réalisé le test est composée de 10 % de Brij30® et présente un rapport massique $m_{\text{phase aqueuse}} / m_{\text{heptane}}$ égal à 0.6. La quantité d'éthanol introduite est la quantité qui se serait formée à la fin de la réaction, après ajout du TEOS, et pour un rapport molaire Eau/TEOS égal à 7.

Avant ajout de l'éthanol, l'émulsion est blanche et opaque. Après ajout de l'éthanol, et dans les secondes qui suivent l'arrêt de l'agitation magnétique, une séparation de phase est observée. Nous distinguons très clairement la présence de 3 phases. La phase supérieure est la moins dense, elle est constituée d'heptane. La phase qui se trouve au fond du réacteur est la phase la plus dense, elle est constituée de la solution aqueuse ammoniacale. La phase intermédiaire, qui contient l'essentiel du tensioactif et qui solubilise à la fois de l'eau et de l'huile est une microémulsion bicontinue (eau et huile interpénétrées). Elle est aisément détectée à l'aide d'un laser de poche dont le faisceau devient visible par effet Tyndall (cf. Figure V.4).

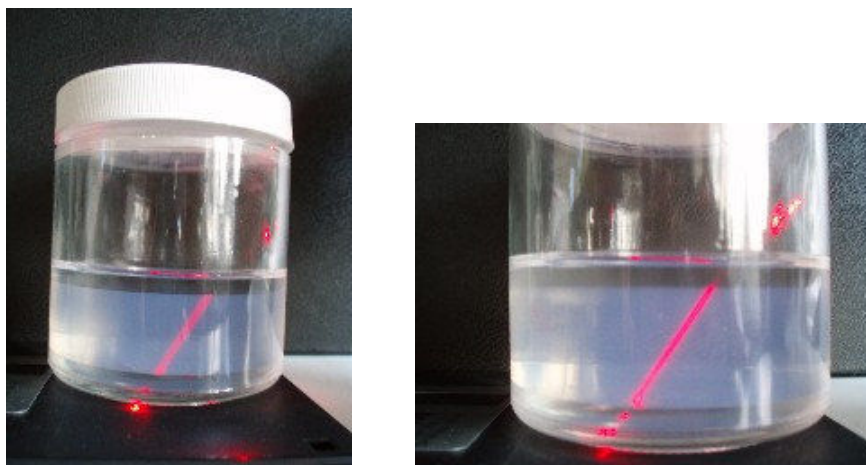


Figure V.4. Macroémulsion après ajout d'éthanol.

Malgré l'effet déstabilisateur de l'éthanol sur les macroémulsions, nous allons effectuer la synthèse de la silice dans ce système complexe. En effet, compte tenu de la structure particulière de la microémulsion bicontinue, il apparaît intéressant de regarder l'effet de cette structure sur celle des particules de silice.

Le TEOS sera additionné à l'émulsion sous agitation magnétique, la synthèse se fera alors très probablement dans la phase intermédiaire qui est celle où il y a contact intime entre l'eau et l'huile. Les particules obtenues seront par la suite observées au Microscope Electronique à Balayage (MEB).

4. PRECIPITATION DE LA SILICE EN MACROEMULSION

Dans cette partie, nous allons réaliser la précipitation de la silice dans les macroémulsions formulées au paragraphe 2, et qui se sont révélées stables, sous agitation magnétique et 24 heures après leur préparation. Cependant, nous garderons en tête le fait que la génération d'éthanol dans le milieu déstabilise l'émulsion. A terme, la synthèse aura lieu dans un système complexe, composé de trois phases non dispersées.

Nous avons listé dans le Tableau V.1, l'ensemble des systèmes étudiés :

Système n°	Brij30® en %	$m_{\text{disp}}/m_{\text{cont}}$	$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}}$
1	10	0.6	7
2	10	0.6	14
3	9	0.6	7
4	8	0.6	7
5	7	0.6	7

Tableau V.1. Liste des systèmes étudiés en macroémulsion.

Au cours de toutes les synthèses réalisées en macroémulsion, nous observons sensiblement le même comportement du système réactionnel. En effet, lorsque l'introduction de TEOS dans le milieu commence, on note l'apparition d'un phénomène de coalescence des gouttelettes conduisant à la formation de « paquets » observables à l'œil nu. Quelques minutes plus tard, la viscosité augmente significativement, et la couleur du milieu devient blanche opaque. Le système réactionnel a alors l'aspect d'un gel.

Environ trois quarts d'heures après la fin de l'ajout du TEOS, l'émulsion commence à se déstabiliser. Ce phénomène s'explique par la génération d'éthanol lors des étapes d'hydrolyse du TEOS et de condensation alcoolique. En fin de réaction, le système semble complètement déstabilisé.

4.1. Suivi cinétique des réactions

Le suivi cinétique par Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) permet de suivre la consommation en TEOS au cours de la réaction, et d'accéder à la constante d'hydrolyse k_h du TEOS.

Pour chaque expérience, le suivi est effectué sur une durée de quatre à sept heures. Cependant, au bout de quatre heures, la réaction est quasiment terminée (pic du TEOS presque inexistant). La constante d'hydrolyse sera alors calculée par rapport aux mesures réalisées durant ces quatre premières heures.

Il est également important de souligner que la déstabilisation des émulsions engendre un problème d'échantillonnage. En effet, au cours de certaines expériences, des prélèvements rapprochés dans le temps ont été effectués dans les différentes phases du système et conduisent à des valeurs de l'aire du pic à 965 cm^{-1} correspondant au TEOS très différentes. C'est pourquoi, nous avons décidé d'effectuer les prélèvements dans la partie intermédiaire, contenant les particules de silice, et donc en fait là où a lieu la réaction.

L'eau est en large excès par rapport au TEOS pour tous les systèmes étudiés. Le traitement des spectres obtenus et la détermination de la constante d'hydrolyse k_h se fait comme nous l'avons précédemment détaillé dans le chapitre III.

Nous avons représenté dans la Figure V.5 et la Figure V.6, les résultats relatifs au système n° 3 du Tableau V.1.

La constante cinétique de vitesse d'hydrolyse de ce système est égale à $8.5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (cf. pente de la droite Figure V.6).

Une étude de reproductibilité des résultats a été réalisée pour les systèmes n° 1 et 3. L'erreur de reproductibilité est supérieure à 10 %, ce qui n'est pas étonnant au vu de la complexité du système dans lequel est réalisé la synthèse.

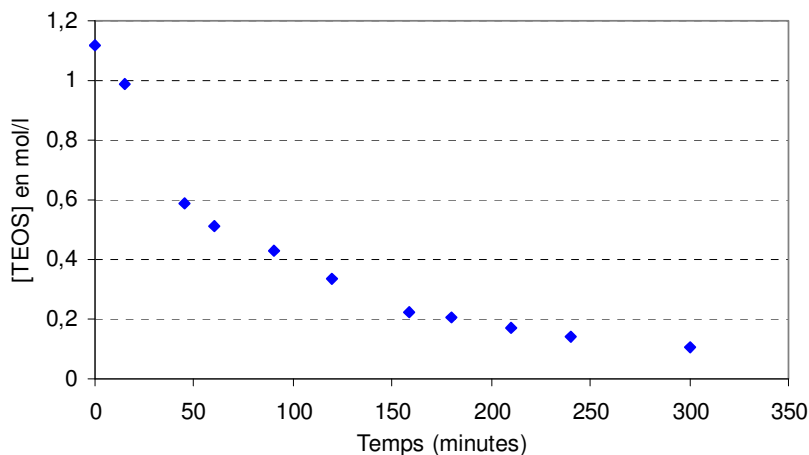


Figure V.5. Evolution de la concentration en TEOS au cours du temps, cas du système n° 3.

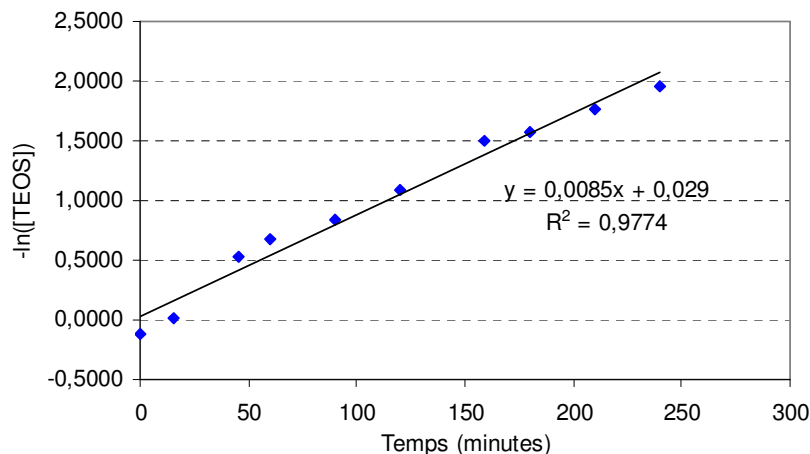


Figure V.6. Détermination de la constante de vitesse d'hydrolyse k_h , cas du système n° 3.

Nous avons déterminé les constantes d'hydrolyse k_h pour tous les systèmes du Tableau V.1. Les résultats sont présentés Tableau V.2.

Système n°	Brij30® en %	$m_{\text{disp}}/m_{\text{cont}}$	$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}}$	k_h min^{-1}
1	10	0.6	7	$6.1 \cdot 10^{-3}$
2	10	0.6	14	$7.6 \cdot 10^{-3}$
3	9	0.6	7	$8.5 \cdot 10^{-3}$
4	8	0.6	7	$6.9 \cdot 10^{-3}$
5	7	0.6	7	$5 \cdot 10^{-3}$

Tableau V.2. Récapitulatif des constantes de vitesse d'hydrolyse pour les systèmes étudiés.

La première remarque que nous pouvons faire en examinant les valeurs de ces constantes est qu'elles sont du même ordre de grandeur que celles déterminées en phase homogène. Ceci est peut être dû au fait que l'émulsion se déstabilise peu de temps après

l'ajout du TEOS. De plus, comme la réaction a lieu dans un système complexe de phases interpénétrées et bicontinues, et où les frontières définies par le tensioactif évoluent constamment, la synthèse de la silice dans ce système se rapproche de celle réalisée en phase homogène et donc en absence d'émulsion.

De plus, les résultats obtenus pour les systèmes n° 1, 3, 4 et 5 ne permettent pas de dégager de tendance quant à l'influence de la composition en tensioactif.

En tenant compte des erreurs de reproductibilité et du fait que les synthèses ont lieu dans un milieu complexe, nous pouvons dire, en conclusion, que ces expériences nous ont renseigné sur l'ordre de grandeur de la constante d'hydrolyse k_h du TEOS, pour les synthèses dans un système dispersé particulier.

4.2. Distribution de tailles et forme des particules de silice

Vingt-quatre heures après le début de la réaction, des échantillons d'émulsions contenant les particules de silice sont séchés à l'étuve. Les particules séchées sont dispersées dans de l'éthanol absolu. Des ultrasons sont appliqués à la solution afin de casser les éventuels agglomérats de particules. Nous pouvons ainsi procéder à leur analyse au granulomètre laser (Malvern Mastersizer 2000) afin de déterminer leur taille caractéristique moyenne en volume ($D_{(4,3)}$) ainsi que la DTP.

Nous avons présenté Figure V.7, la DTP obtenue pour le système n° 1. La distribution de taille est monodisperse. L'étude de la reproductibilité de ce système fournit de bons résultats quant à la monodispersité mais une erreur non négligeable concernant la détermination du $D_{(4,3)}$. En effet, le diamètre moyen en volume $D_{(4,3)}$ déterminé pour ces 3 essais vaut respectivement **8.5 μm** , **10 μm** et **13.8 μm** . Le même problème de reproductibilité a été observé pour le système n° 3.

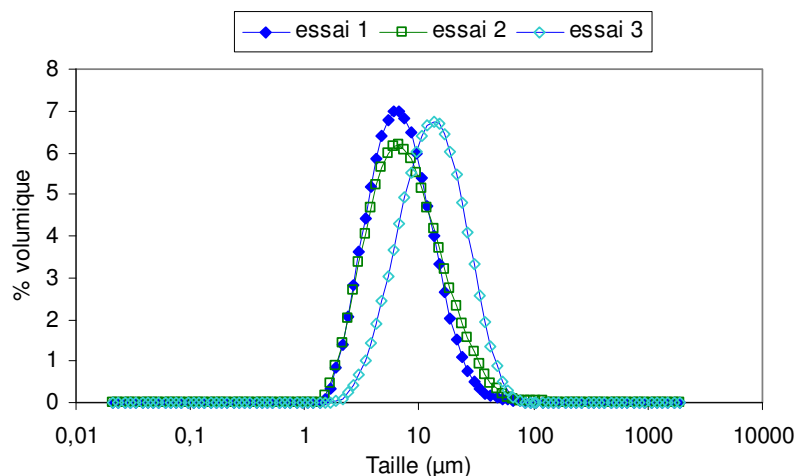


Figure V.7. Distribution de taille des particules de silice, étude de la reproductibilité, cas du système n° 1.

Les diamètres mesurés pourraient être ceux d'agglomérats de particules élémentaires. Ce phénomène serait confirmé par la mauvaise reproductibilité des distributions de tailles, qui bien que monodisperses présentent des diamètres moyens en volume très différents.

En ce qui concerne les autres systèmes étudiés (n° 2, 4 et 5 du Tableau V.1), nous obtenons le même type de résultats avec des distributions monodisperses. Les diamètres moyens en volume, calculés pour tous les systèmes étudiés, sont globalement du même ordre de grandeur et varient entre **7 μm** et **14 μm** .

Ces résultats ne permettent pas de mettre en évidence une tendance relative à l'influence de la concentration en tensioactif sur la taille des particules formées.

Toutefois, nous obtenons des tailles finales plus importantes que celles des gouttes initiales. Il existerait donc une coalescence des gouttes durant la synthèse, qui pourrait correspondre à ce que nous observons à l'œil nu au début de la synthèse.

Enfin, même si la synthèse a lieu dans un milieu complexe, elle ne se fait pas en phase homogène, car dans ce cas, nous aurions obtenu des particules dont la taille est inférieure au micron.

On comprend ici la nécessité d'observer la forme de ces particules. En effet, l'observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) des particules de silice synthétisées va nous fournir des informations concrètes sur l'aspect des particules obtenues, sur leur taille, et leur organisation les unes par rapport aux autres.

Comme le montrent les images relatives au système n° 1 (cf. Figure V.8), les particules de silice obtenues sont composées d'agrégats de particules élémentaires, elles ont la forme d'une « éponge ». Ceci peut expliquer la non reproductibilité des DTP obtenues. De plus, il ne faut pas oublier que le milieu dans lequel la synthèse a lieu n'est pas constitué de gouttes stabilisées par le tensioactif mais est un système complexe. La structure « éponge » des particules de silice obtenues, peut être expliquée par la nature bicontinue de la phase dans laquelle se ferait principalement la réaction et est également caractéristique des procédés d'agglomération rapide de particules élémentaires.

Les observations réalisées sur les autres systèmes étudiés sont similaires à ceux présentées Figure V.8.

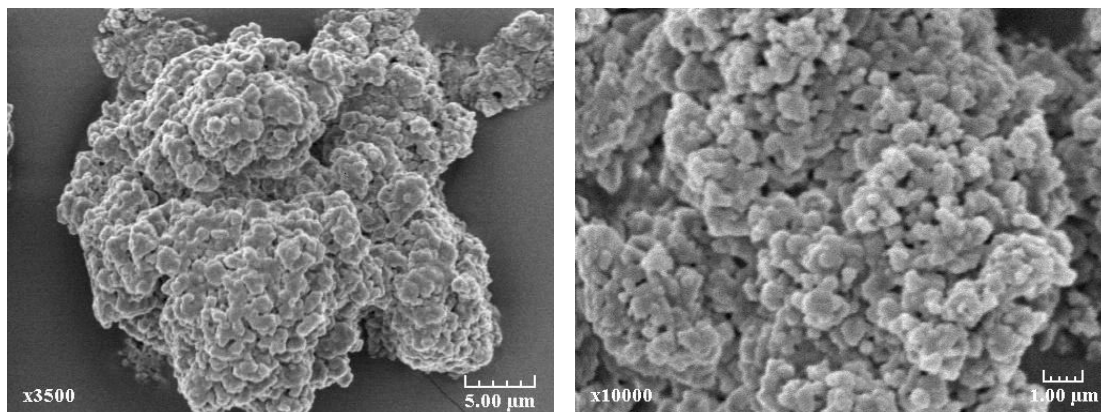


Figure V.8. Observation au MEB des particules de silice obtenues, cas du système n° 1.

D'après les résultats présentés dans cette partie, on comprend toute l'importance de travailler dans un milieu stable afin de permettre la synthèse de particules de silice sphériques. Le tensioactif que nous avons utilisé dans cette partie (le Brij30[®]), ne permet pas la stabilisation de l'émulsion en présence d'éthanol. Il faudrait plutôt s'orienter vers des mélanges de tensioactifs ou même utiliser des polymères de tensioactif ou des stabilisants afin de préparer des macroémulsions résistantes à l'alcool et donc stables lors de la synthèse de la silice (Esquena et coll., 1997 ; Esquena et Solans, 2001 ; Lee et coll. ; 2005).

5. CONCLUSIONS

Dans cette partie, nous avons essayé de transposer le procédé **Stöber** de synthèse des particules de silice en phase homogène, aux macroémulsions.

La première étape a consisté en la formulation de macroémulsions stables de type eau-dans-huile. Plusieurs formulations intéressantes ont été obtenues en faisant varier le rapport massique entre la phase aqueuse et la phase huileuse ainsi que la concentration en tensioactif.

La seconde étape a consisté en l'ajout d'éthanol aux macroémulsions retenues. Nous avons ainsi pu vérifier l'effet déstabilisateur de l'éthanol sur les macroémulsions. Nous avons, tout de même, décidé de mettre en œuvre la réaction de précipitation au sein de ces macroémulsions tout en sachant que la synthèse aura lieu dans des conditions mal contrôlées.

Ces réactions ont été caractérisées en termes de cinétique, de distribution de tailles et de forme des particules obtenues. Nous avons ainsi obtenu un ordre de grandeur de la constante de vitesse d'hydrolyse du TEOS, qui s'est avérée être du même ordre de grandeur que pour la synthèse en phase homogène. Les particules obtenues ont des tailles moyennes en volume comprises entre 7 et 14 µm, avec des distributions de tailles monodisperses mais ne sont pas sphériques. En effet, les clichés réalisés au MEB montrent que les particules obtenues sont spongieuses et composés d'agrégats de particules élémentaires dont la forme globale est caractéristique des procédés d'agglomération rapide. Les résultats obtenus sont peu

reproductibles. Ceci n'est pas surprenant, car le système dans lequel est réalisé la synthèse évolue constamment au fur et à mesure de la génération d'éthanol par le système. De plus, le tensioactif utilisé pour préparer les émulsions (le Brij30[®]) gagnerait à être modifié. Ceci pourrait se faire avec d'autres tensioactif, en particulier des polymères tensioactifs, comme le décrivent certains auteurs. Ceci nous renseigne sur les difficultés qui existent quant à la mise en œuvre d'un tel procédé pour la production de particules de tailles supérieures au micron.

Enfin, cette étude nous a permis de noter l'importance de procéder à la précipitation de la silice dans des systèmes stables, afin de permettre la synthèse de particules sphériques de manière reproductible. L'utilisation de macroémulsions stabilisées par des tensioactifs polymères n'a pas été abandonnée, ce travail fait actuellement l'objet d'un Master au GEMICO. En ce qui concerne notre étude, nous avons opté pour les microémulsions, qui sont des systèmes thermodynamiquement stables. C'est l'objectif du prochain chapitre.

Table des figures

Figure V.1. Synthèse de particules par précipitation en émulsion E/H. -----	138
Figure V.2. Diagramme de phases partiel, récapitulatif des résultats obtenus avec les différentes formulations testées. -----	142
Figure V.3. Emulsion préparée avec 10 % de Brij30 [®] et $m_{\text{phase aqueuse}} / m_{\text{heptane}} = 0.6$. -----	143
Figure V.4. Macroémulsion après ajout d'éthanol. -----	144
Figure V.5. Evolution de la concentration en TEOS au cours du temps, cas du système n° 3. -----	146
Figure V.6. Détermination de la constante de vitesse d'hydrolyse k_h , cas du système n° 3.-	146
Figure V.7. Distribution de taille des particules de silice, étude de la reproductibilité, cas du système n° 1. -----	147
Figure V.8. Observation au MEB des particules de silice obtenues, cas du système n° 1. --	149

Liste des tableaux

Tableau V.1. Liste des systèmes étudiés en macromulsion. -----	144
Tableau V.2. Récapitulatif des constantes de vitesse d'hydrolyse pour les systèmes étudiés. -----	146

Chapitre VI

ETUDE DE LA PRECIPITATION DE LA SILICE EN MICROEMULSION

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la synthèse de la silice amorphe en microémulsion. Il s'agit ici de maîtriser les conditions hydrodynamiques lors de la mise en contact des réactifs, en limitant le volume de précipitation à celui d'une goutte au sein d'une microémulsion. Les gouttelettes de la microémulsion jouent alors le rôle de microréacteurs.

1. PROCEDE DE SYNTHESE

Le procédé utilisé pour la synthèse de la silice amorphe (SiO_2) en microémulsion est le même que celui utilisé pour les macroémulsions. Il consiste en l'ajout contrôlé d'un réactif *B* (le TEOS) à une microémulsion eau-dans-huile (E/H). Les gouttelettes de l'émulsion contiennent un réactif *A* (l'eau et l'ammoniaque). On se limite toujours à des précipitations hétérogènes, l'eau et le TEOS étant, au départ, immiscibles. Le TEOS va migrer progressivement de la phase huileuse pour pénétrer à l'intérieur des gouttelettes de la microémulsion. Lorsque l'hydrolyse a lieu, la molécule portant le groupement $-\text{SiOH}$ va devenir soluble dans l'eau et par conséquent, la réaction de condensation va se dérouler dans la goutte aqueuse, produisant des espèces polymères. Après avoir atteint une taille critique, ces espèces vont devenir des noyaux et vont grossir par adsorption de molécules de TEOS hydrolysées et d'espèces polymères de silice. On obtient au final des particules de silice (produit *C*) confinées à l'intérieur des gouttes de la microémulsion. La taille des particules est ainsi limitée à celle des gouttelettes.

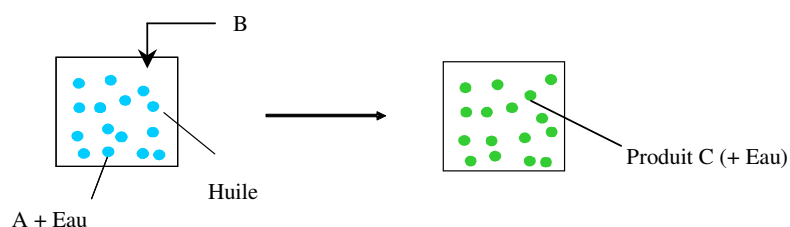


Figure VI.1. Synthèse de particules par précipitation en microémulsion.



Les microémulsions sont préparées dans des tubes à essai en verre que l'on pourra fermer hermétiquement à l'aide d'un bouchon (voir photo ci-contre). Le volume préparé est de 14 ml environ.

La première étape importante du procédé est de déterminer le domaine d'existence et de stabilité des microémulsions inverses eau-dans-huile. Par analogie avec les macroémulsions et pour les mêmes raisons évoquées au chapitre V, nous avons choisi de travailler avec des microémulsions composées d'heptane pour la phase huileuse et d'une solution aqueuse ammoniacale pour la phase dispersée. Le tensioactif utilisé est le Brij30[®].

Nous nous intéresserons ensuite à la synthèse des particules de silice au sein de ces microémulsions.

Remarque préliminaire : dans tout ce qui suit, les pourcentages indiqués sont des pourcentages massiques calculés par rapport à la masse totale de la microémulsion. Les concentrations indiquées sont des concentrations molaires calculées avant réaction et par rapport au volume total de la microémulsion.

2. ETUDE DE LA MICROEMULSION SANS REACTION

2.1. Domaine d'existence de la microémulsion

Afin de déterminer le domaine d'existence et de stabilité des microémulsions, nous réalisons un balayage de formulation.

Le balayage de formulation consiste à préparer, dans des tubes à essai, plusieurs mélanges Eau-Huile-Brij30[®] identiques, à l'exception d'une variable de formulation.

Dans cette étude, la variable de formulation choisie est le pourcentage massique en tensioactif, calculé par rapport à la masse totale de la microémulsion (10 g). L'ammoniaque étant le catalyseur de la réaction, il est indispensable à la synthèse de la silice. Nous l'incluons donc dans la composition de la phase aqueuse. La phase aqueuse sera alors composée de 29 % d'ammoniaque (Chang et Fogler, 1996).

Après l'ajout des différents composants, les tubes sont fermés et agités manuellement. Ils sont ensuite laissés à température ambiante jusqu'à atteindre l'équilibre, normalement un ou deux jours plus tard. Les tubes sont ensuite observés. Nous retiendrons les tubes qui présentent une seule phase homogène, transparente ou légèrement bleutée, qui correspond à une microémulsion (Figure VI.2).

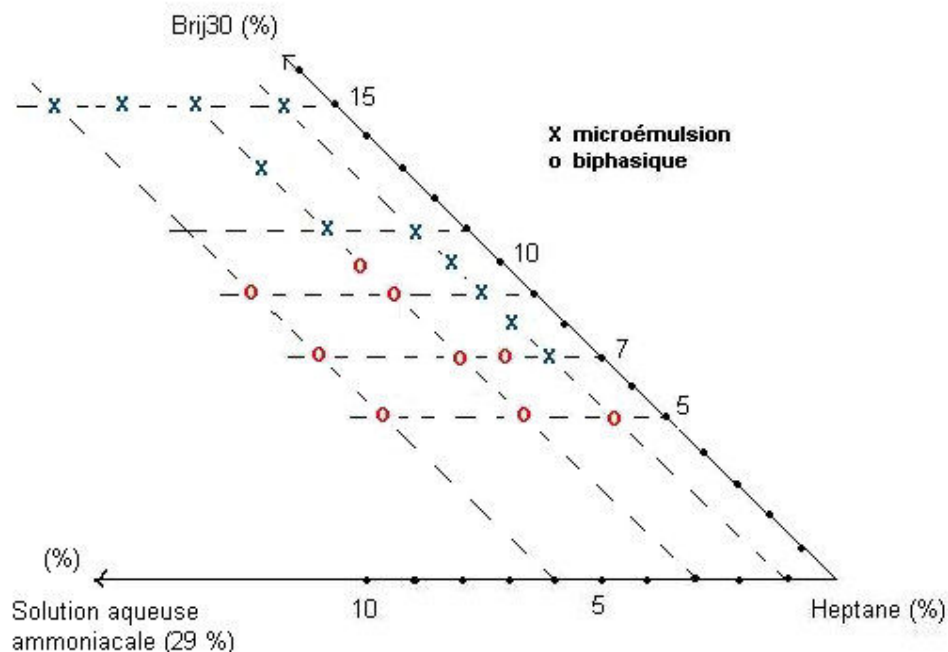


Figure VI.2. Domaine d'existence des microémulsions inverses (eau + 29 % ammoniacale)/heptane/Brij30.

On définit ainsi une zone d'existence des microémulsions pour des pourcentages en Brij30[®] supérieurs ou égaux à 7 % (0.13 mol/l), avec 1 % de phase aqueuse ammoniacale. Pour une teneur plus importante en eau (3 % de phase dispersée), il faut avoir au moins 11 % de tensioactif (0.21 mol/l).

2.2. Taille des gouttelettes

Nous allons à présent étudier l'influence de la variation de la concentration en Brij30[®] et en eau (en gardant la concentration en ammoniacale constante et égale à 0.044 M) sur la taille moyenne des gouttelettes de la microémulsion. Les mesures sont réalisées au granulomètre laser HPPS. Le calcul du diamètre moyen en volume $D_{(4,3)}$, à partir des données de l'appareil, se fait comme expliqué précédemment au chapitre III. La taille des gouttelettes, calculée à partir des mesures réalisées au HPPS, varie entre **6** et **16 nm**.

L'étude de la reproductibilité de l'expérience a donné une erreur d'environ 15 %. Nous représenterons donc les résultats avec des barres d'erreurs de 15 %.

L'influence de la concentration en Brij30[®] sur la taille moyenne des gouttelettes des microémulsions a été étudié pour des pourcentages massiques allant de 7 % à 17 % en Brij30[®], ce qui correspond à des concentrations allant de 0.13 mol/l à 0.34 mol/l. Nous avons fixé la quantité de phase aqueuse ammoniacale à 1 % puis à 3 % (Figure VI.3). Ceci correspond à 0.3 mol/l pour l'eau et 0.04 mol/l pour l'ammoniaque lorsque la phase aqueuse est à 1 %, et respectivement 0.9 mol/l et 0.13 mol/l pour 3 % de phase aqueuse.

Lorsque la concentration en tensioactif augmente, la taille des gouttelettes de la microémulsion diminue, ce qui est logique car il y a plus de tensioactif disponible pour stabiliser les interfaces Eau/Huile et il se forme alors des gouttelettes plus petites. De même, on constate que lorsque l'on augmente la quantité de phase dispersée (de 1 % à 3 %), à concentration constante en tensioactif, la taille des gouttelettes augmente.

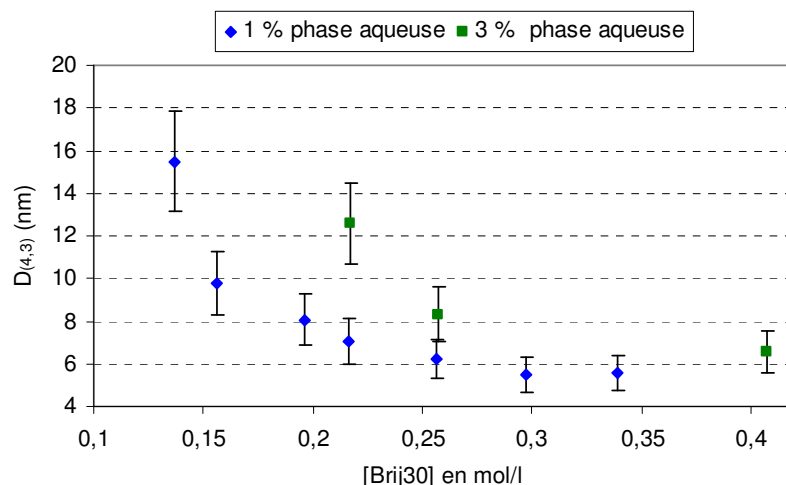


Figure VI.3. Evolution de la taille des gouttelettes de la microémulsion en fonction des concentrations en tensioactif.

On étudie également l'influence de la concentration en eau sur la taille moyenne des gouttelettes des microémulsions (Figure VI.4). Les concentrations en ammoniacque et en eau sont fixes et égales respectivement à 0,044 mol/l et 0,2 mol/l (10,7 % massique). Les pourcentages massiques en eau varient de 1 % à 2,6 %, ce qui correspond à des concentrations allant de 0,3 mol/l à 0,9 mol/l.

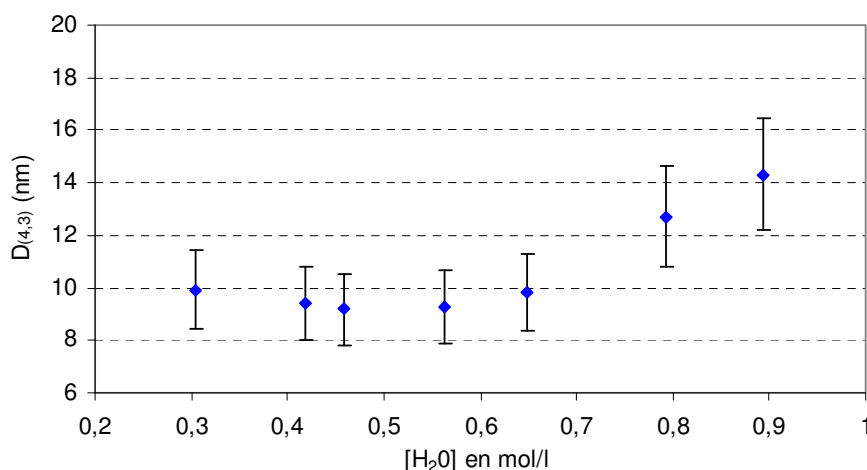


Figure VI.4. Evolution de la taille des gouttelettes de la microémulsion en fonction des concentrations en eau.

Pour des concentrations en eau comprises entre 0.3 mol/l et 0.7 mol/l, la taille des gouttelettes ne varie pratiquement pas et oscille aux alentours de **9 nm**. Ceci est probablement dû au fait que les micelles s'hydratent progressivement au fur et à mesure que la concentration en eau augmente. Puis à partir d'une concentration en eau égale à 0.7 mol/l, elles se remplissent de phase aqueuse et on observe une augmentation logique de la taille des gouttelettes, pour une même quantité de tensioactif disponible. Les gouttelettes de la microémulsion seront donc plus grandes.

Dans les deux cas, il existe une taille minimale des gouttelettes de la microémulsion, que l'on atteint lorsque l'on fait varier la concentration en tensioactif ou en eau. Ce minimum vaut **6 nm** pour une concentration en Brij30[®] égale à 0.3 mol/l (soit 15 %, cf. Figure VI.3) et **9 nm** pour une concentration en eau égale à 0.46 mol/l (soit 1.5 %, cf. Figure VI.4).

Après avoir étudié les microémulsions (eau+ammoniaque)/heptane/Brij30[®] et déterminé leur domaine d'existence et de stabilité, nous pouvons à présent réaliser la synthèse de la silice dans les gouttelettes de la microémulsion qui joueront le rôle de microréacteurs.

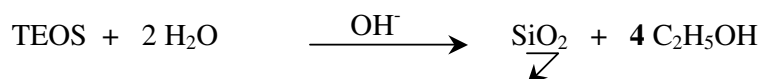
3. ETUDE DE LA MICROEMULSION APRES AJOUT DU TEOS

Pour réaliser la synthèse des particules de silice en microémulsion, il suffit d'ajouter du TEOS à la microémulsion préalablement préparée (cf. paragraphe 2). Le TEOS, soluble dans l'heptane, va alors migrer progressivement de la phase huileuse vers les gouttelettes de la microémulsion. Dès que le TEOS entre en contact avec l'eau, l'hydrolyse commence.

Tout comme pour la synthèse en phase homogène, l'eau est en excès par rapport au TEOS. Le rapport molaire Eau/TEOS varie entre 7 et 18, selon les essais.

3.1. Effet de l'éthanol sur une microémulsion

L'équation globale de la réaction est rappelée ci-dessous. Comme on peut le constater, l'éthanol (C₂H₅OH) est un sous-produit de la réaction. Pour une mole de silice formée, il se forme 4 moles d'éthanol. Or, l'éthanol joue le rôle de solvant commun lorsque le procédé est mis en œuvre en phase homogène. Ce produit est de plus connu pour son action déstabilisante sur les émulsions (Esquena et Solans, 2001). Nous allons donc, dans un premier temps, étudier l'effet de l'éthanol sur la microémulsion.



Pour ce faire, nous préparons une microémulsion (10 g) composée de 11 % de Brij30[®] et 1 % de phase aqueuse (dont 29 % d'ammoniaque). A cette microémulsion, nous effectuons deux ajouts successifs d'une quantité « *m* » d'éthanol. Cette quantité (« *m* ») est équivalente à

celle qui se serait formée à la fin de la réaction après ajout du TEOS, et telle que le rapport molaire Eau/TEOS soit égal à 7.

Afin d'évaluer l'influence de l'éthanol sur la microémulsion, nous déterminons la distribution de taille et mesurons le diamètre moyen $D_{(4,3)}$ des gouttelettes au HPPS, avant et après chaque ajout d'éthanol.

Comme on peut le constater sur la Figure VI.5, l'éthanol n'a aucun effet sur la distribution de taille des gouttelettes de la microémulsion, même lorsque l'on double la quantité maximale d'éthanol formée à la fin de la réaction (ajout de « 2m »). De plus, le calcul du diamètre moyen en volume ($D_{(4,3)}$) reste inchangé. En effet, avant l'ajout d'éthanol à la microémulsion, le diamètre moyen est égal à **8.6 nm**. Après ajout de la quantité « m » d'éthanol, $D_{(4,3)} = 7.6 \text{ nm}$ et après ajout de « 2m », $D_{(4,3)} = 8.3 \text{ nm}$. Notons, de plus, qu'il n'y a pas de changement visible macroscopiquement de la microémulsion.

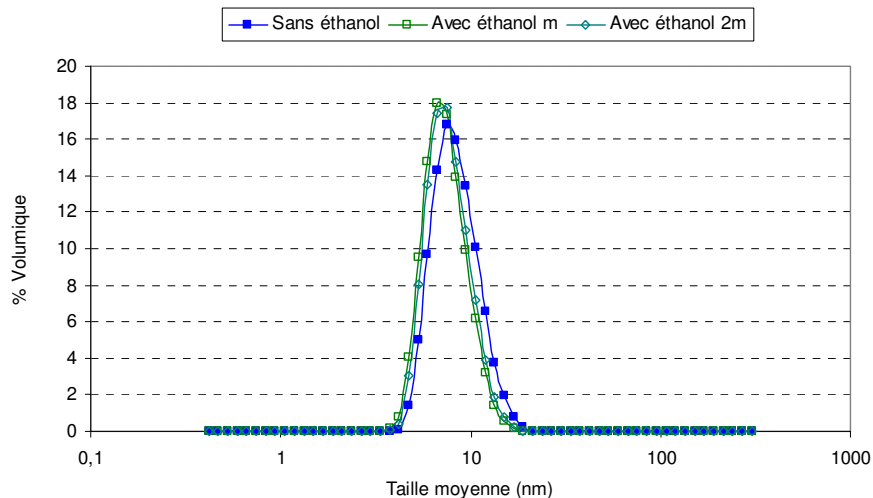


Figure VI.5. Influence de l'ajout d'éthanol sur une microémulsion.

En conclusion, nous pouvons dire que la génération d'éthanol par la réaction n'affectera pas la taille caractéristique moyenne des microréacteurs ainsi que leur distribution de tailles. En effet, dans notre domaine de travail, il y a très peu d'eau présente dans les microémulsions (entre 1 % et 2.6 %). De plus, le tensioactif étant présent en grande quantité dans la microémulsion, relativement à l'eau (7 % pour 1 %), l'ajout de l'éthanol ne se traduit pas par un gonflement mesurable des micelles.

3.2. Influence de l'ajout du TEOS sur la distribution de taille des gouttelettes d'une microémulsion

Nous allons à présent étudier l'effet de l'ajout du TEOS sur les gouttelettes des microémulsions. La microémulsion étudiée présente les caractéristiques suivantes : 11 % de Brij30®, 1 % de phase aqueuse (dont 29 % d'ammoniaque). A cette microémulsion, nous

ajoutons du TEOS tel que le rapport molaire Eau/TEOS soit égal à 7, ce qui correspond à une concentration molaire égale à 0.042 mol/l. La distribution de taille des microréacteurs est ensuite observée au HPPS, 4 heures puis 24 heures après ajout du TEOS. Les distributions obtenues sont ensuite confrontées à la distribution de taille des gouttelettes de la microémulsion avant ajout du TEOS ($t = 0$).

Comme on peut le constater sur la Figure VI.6, la distribution de taille des microréacteurs évolue progressivement vers des tailles plus grandes. En effet, on passe d'un diamètre moyen en volume $D_{(4,3)} = 8 \text{ nm}$ avant ajout de TEOS ($t = 0$), à un diamètre moyen égal à **69 nm**, 24 heures après ajout de TEOS, *via* une étape intermédiaire (représentée par la distribution de taille à $t = 4$ heures) correspondant à l'incorporation progressive du TEOS dans les gouttelettes de la microémulsion.

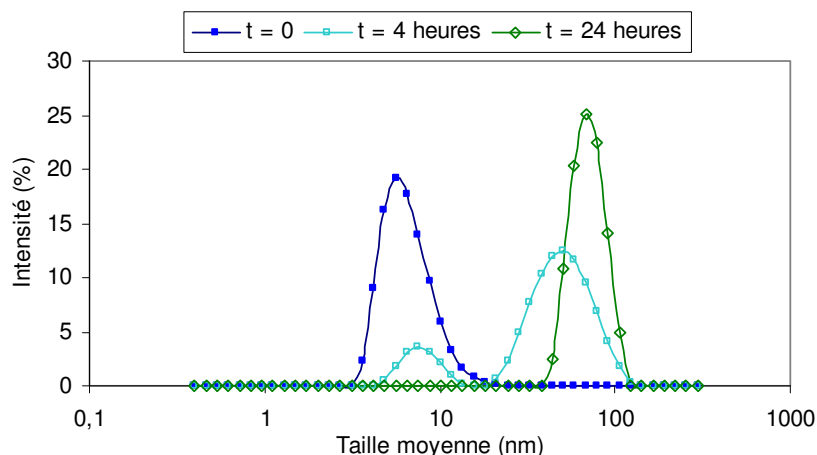


Figure VI.6. Evolution de la distribution de taille des gouttelettes après ajout du TEOS.

Nous avons contrôlé la distribution de taille des microréacteurs jusqu'à 10 jours après ajout du TEOS, elle reste inchangée et identique à la distribution obtenue après 24 heures.

Nous détaillerons davantage les phénomènes dynamiques mis en jeu lors de l'incorporation du TEOS dans les paragraphes qui suivent. Dans un premier temps, nous allons étudier l'évolution de la taille des microréacteurs, 24 heures après ajout du TEOS, en fonction des concentrations en Brij30® et en eau.

3.3. Evolution de la taille des microréacteurs après ajout du TEOS, en fonction des concentrations en tensioactif et en eau

Nous avons vu, au paragraphe précédent, que l'ajout de TEOS à une microémulsion entraîne l'augmentation de la taille caractéristique moyenne des gouttelettes. Nous allons donc étudier l'évolution de la taille des microréacteurs, 24 heures après ajout du TEOS, en fonction des concentrations en Brij30® et en eau.

Les microémulsions étudiées sont les mêmes qu'au paragraphe 2. A ces microémulsions, nous ajoutons lentement à l'aide d'une pipette, du TEOS tel que le rapport molaire eau/TEOS soit égal à 7, ce qui correspond à une concentration molaire égale à 0.042M. Les tubes sont ensuite légèrement agités manuellement puis analysés 24 heures plus tard. Les mesures sont effectuées au granulomètre laser HPPS.

Les gouttelettes de la microémulsion sont soumises au mouvement brownien qui crée des collisions entre elles. Ces collisions peuvent conduire à une coalescence entre les gouttelettes, associée à des échanges de matière entre elles.

Lorsque l'on augmente les concentrations en Brij30[®] ou en TEOS, on remarque une augmentation de la taille finale des microréacteurs, entre **54** et **102 nm** (Figure VI.7). Nous pouvons attribuer ces observations à la coalescence des gouttelettes de la microémulsion associée à des échanges inter-micellaires, ou encore des échanges entre les gouttelettes ayant lieu durant l'étape d'incorporation du TEOS au sein de la phase aqueuse. En effet, lorsque la concentration en Brij30[®] augmente pour une même quantité d'eau et de TEOS, les gouttelettes initiales de microémulsion sont plus petites et plus nombreuses. La fréquence des collisions inter-micellaires est donc plus élevée, ce qui peut, selon Arriagada et Osseo-Asare (1999), expliquer l'augmentation de la taille finale des microréacteurs obtenues.

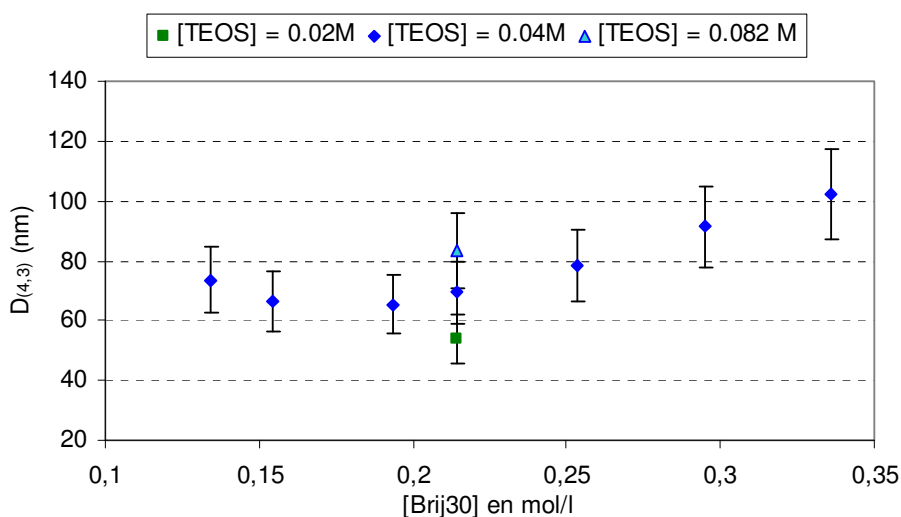


Figure VI.7. Evolution de la taille des microréacteurs, 24 heures après ajout du TEOS, en fonction des concentrations en tensioactif. $[\text{NH}_3] = 0.04 \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.3 \text{ mol/l}$.

Lorsqu'on augmente la concentration en eau, il n'y a pratiquement pas d'effet sur la taille des microréacteurs, comme le montre la Figure VI.8. En effet, la taille moyenne finale varie entre **64 nm** et **70 nm** lorsque la concentration en eau passe de 0.3 mol/l à 0.75 mol/l. Cela n'est pas étonnant. En effet, dans ce domaine de concentrations et comme nous l'avons vu précédemment (cf. Figure VI.4, paragraphe 2.2), l'augmentation de la concentration en eau n'a pas d'influence sur les gouttelettes de la microémulsion. De ce fait, l'ajout d'une même

quantité de TEOS à ces microémulsions aura le même effet sur la taille finale des microréacteurs.

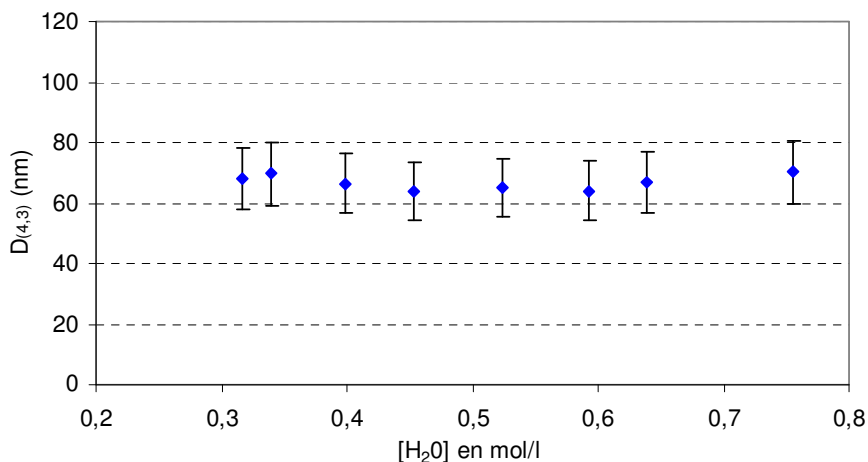


Figure VI.8. Evolution de la taille des microréacteurs, 24 heures après ajout du TEOS, en fonction des concentrations en eau. [Brij30] = 0.2 mol/l, [NH₃] = 0.045 mol/l, [TEOS] = 0.04 mol/l.

Ainsi, en utilisant le granulomètre laser HPPS, nous avons pu observer l'évolution de la taille moyenne finale des microréacteurs en fonction des concentrations en tensioactif, en TEOS et en eau. Nous devons, pour cette raison, faire appel à d'autres techniques d'analyse pour accéder à la taille réelle des particules de silice contenues dans les microréacteurs.

4. EVOLUTION DE LA TAILLE MOYENNE FINALE DES PARTICULES DE SILICE EN FONCTION DES CONCENTRATIONS EN TENSIOACTIF, EN EAU ET EN TEOS

La détermination de la taille moyenne finale des particules de silice synthétisées par précipitation en microémulsion se fait par Microscopie Electronique à Transmission (MET). En effet, les analyses effectuées au HPPS ne nous donnent aucun renseignement sur la taille réelle qu'atteignent les particules de silice à la fin de la réaction. Le HPPS nous renseigne uniquement sur la taille du microréacteur (gouttelette de la microémulsion) qui contient la particule de silice (Figure VI.9).

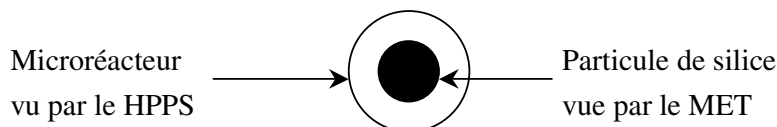


Figure VI.9. Schéma d'une particule de silice dans son microréacteur.

Les particules de silice grossissent à l'intérieur des gouttelettes qui sont elles-mêmes entourées par le tensioactif. Une fois la réaction terminée, une goutte de la microémulsion est

déposée sur une grille en carbone de 3 mm de diamètre qui sera ensuite introduite dans le MET. Pour éviter que le tensioactif ne gêne l'observation, on dépose également sur la grille « échantillon », quelques gouttes d'éthanol. L'observation des particules de silice se fait ainsi aisément.

4.1. Variation de la taille des particules de silice

Le détermination de la taille moyenne finale des particules de silice se fait à partir des micrographies réalisées au MET. Le diamètre moyen est calculé en faisant la moyenne arithmétique de plusieurs dizaines de diamètres mesurés sur les micrographies. Dans tous les cas, comme le montre la Figure VI.10, les particules de silice obtenues sont monodisperses, denses et sphériques. On pourra donc supposer que leur masse volumique est constante.

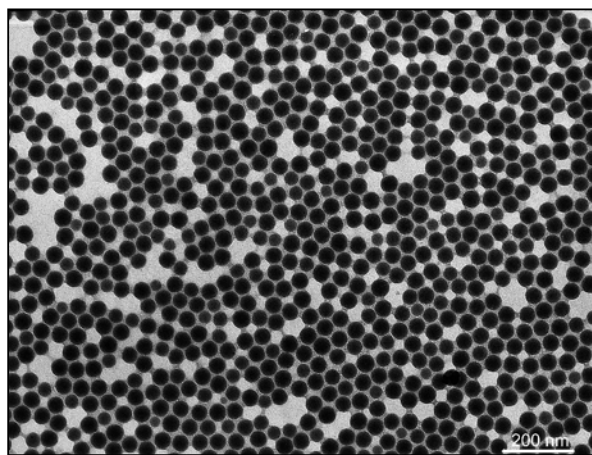


Figure VI.10. Micrographie de particules de silice synthétisées dans la microémulsion 1 % phase aqueuse (à 29 % d'ammoniaque) et 13 % de tensioactif, avec $[TEOS] = 0.04$ M.

L'étude de la reproductibilité des expériences et mesures effectuées au MET a donné d'excellents résultats avec moins de 1 % d'erreur sur les tailles. Pour cette raison, nous ne représenterons pas de barre d'erreur sur les graphiques concernés.

La taille finale des particules de silice varie entre **32 nm** et **49 nm** (Figure VI.11 et Figure VI.12). D'une manière générale, les tailles moyennes des particules de silice sont inférieures aux tailles caractéristiques moyennes des microréacteurs (qui varient entre 54 nm et 102 nm).

Lorsque la concentration en eau augmente de 0.3 M à 0.75 M, le diamètre moyen des particules de silice décroît graduellement de **45 nm** à **39 nm** (Figure VI.11). Nous avons présenté dans le Tableau VI.1, le nombre de particules de silice synthétisées pour chaque expérience, en prenant une masse volumique de silice amorphe SiO_2 égale à 2.27 g/ml. La quantité de TEOS et de tensioactif étant la même pour tous les systèmes étudiés, la diminution

de la taille moyenne finale des particules de silice est alors due à l'augmentation du nombre de particules de silice synthétisées.

[H ₂ O] mol/l	[NH ₃] mol/l	[Brij30®] mol/l	[TEOS] mol/l	Particules No. × 10 ¹⁴
0.316	0.044	0.208	0.041	3.4
0.399	0.044	0.208	0.041	3.9
0.524	0.044	0.208	0.041	4.2
0.593	0.044	0.208	0.041	4.7
0.756	0.044	0.208	0.041	5.2

Tableau VI.1. Evolution du nombre de particules de silice synthétisées en fonction de différentes concentrations initiales en eau.

Lorsque la concentration en eau augmente, il se forme davantage de particules de silice (Arriagada et Osseo-Asare, 1991 ; Chang et Fogler, 1996). Ceci suggère que la nucléation des particules de silice est favorisée par l'eau présente dans les gouttelettes de la microémulsion. L'augmentation de la concentration en eau revient à augmenter l'hydratation des « espèces siliconées » et induit une adsorption plus importante du tensioactif à la surface de la particule, ce qui aboutit à une stabilisation stérique plus importante des polymères siliconés pendant la phase de nucléation (Chang et Fogler, 1996). Il se crée donc plus de particules élémentaires et il y a moins de coalescence associée aux échanges inter-micellaires, ce qui abouti à la formation de particules de silice plus petites lorsque la concentration en eau augmente.

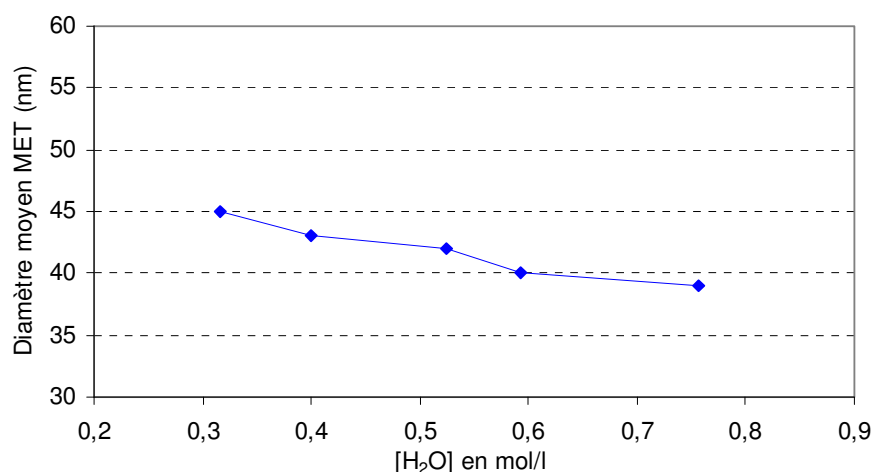


Figure VI.11. Evolution de la taille moyenne des particules de silice en fonction des concentrations en eau. [Brij30] = 0.2 mol/l, [NH₃] = 0.045 mol/l, [TEOS] = 0.04 mol/l.

L'effet de la concentration en Brij30® sur la taille moyenne finale des particules de silice est illustré Figure VI.12. La taille moyenne des particules de silice décroît de **49 nm**, à une concentration molaire en tensioactif égale à 0.13 mol/l, pour atteindre un minimum égal à

37 nm à 0.21 mol/l de Brij30[®]. Elle croît ensuite jusqu'à **46 nm** lorsque la concentration en tensioactif vaut 0.33 mol/l. Les particules de silice atteignent donc une taille minimale à une concentration intermédiaire en tensioactif, correspondant à un rapport molaire Eau/Brij30[®] égal à **1.4**, ce qui est en accord avec les résultats de Chang et Fogler (1996) qui ont obtenu le même type d'influence pour leur système. A ce rapport molaire, l'eau et le tensioactif sont à des concentrations telles qu'elles permettent la répartition des espèces réactives de silice dans les gouttelettes pendant la phase de nucléation.

Lorsque la concentration en Brij30[®] diminue (pour des rapports molaires Eau/Brij30[®] supérieurs à 1.4), les gouttelettes de la microémulsion sont moins nombreuses mais contiennent plus d'eau. La condensation de la silice hydrolysée se trouve alors davantage facilitée par les réactions intra-micellaires que par les échanges inter-micellaires d'espèces de silice. Il se forme ainsi un plus petit nombre de nucléi lorsque la concentration en tensioactif diminue. Ces nucléi vont par la suite croître pour former des particules de silice d'autant plus grosses que la concentration en tensioactif sera petite.

Lorsque la concentration en Brij30[®] augmente (pour des rapports molaires Eau/Brij30[®] inférieurs à 1.4), la plupart des molécules d'eau sont associées avec les molécules de tensioactif, ce qui réduit l'hydratation de la surface des espèces siliconées ainsi que l'adsorption du tensioactif à leur surface. La stabilisation stérique par le tensioactif est alors plus faible et les espèces siliconées s'échangent plus facilement entre les gouttelettes de la microémulsion et par conséquent, il se forme moins de nucléi lorsque la concentration en tensioactif augmente. Ces nucléi vont ensuite croître et deviennent des particules de silice d'autant plus grosses que le nombre initial de nucléi est petit, c'est-à-dire que la concentration en tensioactif est importante.

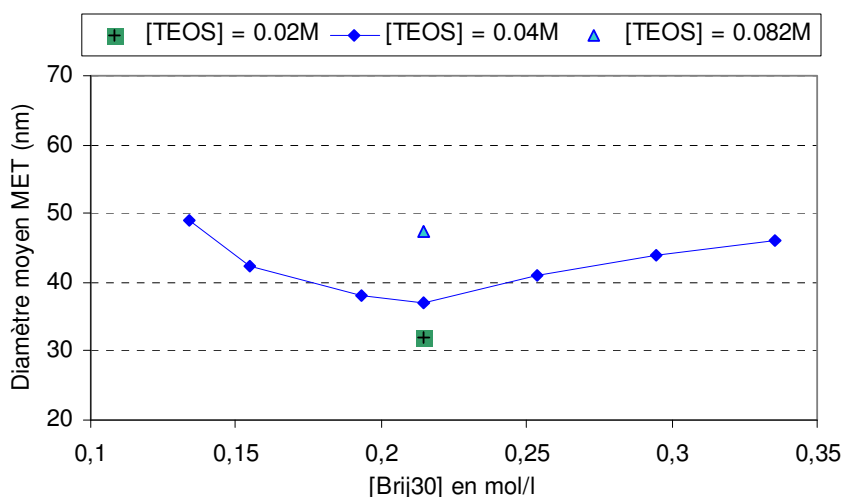


Figure VI.12. Evolution de la taille moyenne des particules de silice en fonction des concentrations en Brij30[®]. [Eau] = 0.3 mol/l, [NH₃] = 0.04 mol/l.

On remarque également que lorsque la concentration en TEOS augmente, on obtient des particules de silice plus grosses (cf. Figure VI.12). En effet, les particules de silice sont formées au sein des microréacteurs. Or, la taille des microréacteurs augmente lorsque la quantité de TEOS augmente (cf. Figure VI.7), il va donc se former un plus grand nombre de nucléi lorsque la quantité de TEOS augmente. Ces nucléi vont ensuite croître et former des particules d'autant plus grosses que leur nombre est important.

4.2. Evolution du nombre de gouttelettes et de particules

Nous avons calculé le nombre de gouttelettes présentes dans la microémulsion avant ajout du TEOS (relation (VI.1)) ainsi que le nombre de microréacteurs après ajout du TEOS, en fin de réaction (relation (VI.2)). Nous avons également calculé le nombre de particules de silice synthétisées pour différents systèmes étudiés (relation (VI.4)). Les résultats sont regroupés dans le Tableau VI.2.

$$(VI.1) \quad N_{Gouttes\ initiales} = \frac{V_{phase\ dispersée}}{V_{goutte}} = \frac{V_{eau} + V_{ammoniaque}}{\pi/6 \cdot D_g^3}$$

où $V_{phase\ dispersée}$ est le volume totale de la phase dispersée, c'est à dire, le volume d'eau ainsi que le volume d'ammoniaque et V_{goutte} est le volume d'une goutte de la microémulsion calculée à partir de son diamètre moyen en volume D_g mesuré au HPPS.

$$(VI.2) \quad N_{Microréacteurs} = \frac{V_{phase\ dispersée\ AVEC\ éthanol}}{V_{Microréacteur}} = \frac{V_{f_eau} + V_{f_ammoniaque} + V_{f_silice} + V_{f_éthanol}}{\pi/6 \cdot D_M^3}$$

$$(VI.3) \quad avec \quad V_{f_silice} = n_{f_SiO_2} \cdot M_{silice} / \rho_{silice} = n_{0_TEOS} \cdot M_{silice} / \rho_{silice}$$

Comme nous l'avons déjà vu (cf. paragraphe 3.1), l'éthanol ne modifie ni la taille moyenne, ni la distribution de taille des gouttelettes de la microémulsion.

Pour calculer le volume final des microréacteurs, nous considérerons donc le volume de la phase dispersée à la fin de la réaction en supposant que la quantité d'éthanol générée par la réaction se trouve dans la phase dispersée ($V_{phase\ dispersée\ AVEC\ éthanol}$). En négligeant les termes de mélange, nous considérerons ce volume égal à la somme des volumes d'eau, d'ammoniaque, de silice et d'éthanol à la fin de la réaction. $V_{Microréacteur}$ est le volume du microréacteur après ajout du TEOS et calculé à partir de son diamètre moyen en volume D_M , mesuré au HPPS. $n_{f_SiO_2}$ est le nombre de moles finales de silice qui est égal au nombre de moles initiales de TEOS (n_{0_TEOS}), M_{silice} est la masse molaire de la silice et ρ_{silice} , sa masse volumique.

$$(VI.4) \quad N_{particules} = \frac{V_{f_silice}}{V_{particule}} = \frac{n_{f_SiO_2} \cdot M_{silice} / \rho_{silice}}{\pi/6 \cdot D_p^3} = \frac{n_{0_TEOS} \cdot M_{silice} / \rho_{silice}}{\pi/6 \cdot D_p^3}$$

où V_{f_silice} est le volume de la silice à la fin de la réaction et calculé par la relation (VI.3) et $V_{particule}$ est le volume d'une particule de silice de diamètre D_p , mesuré par MET.

N.B. : le calcul du nombre de gouttes initiales et de microréacteurs est à prendre avec beaucoup de précautions. En effet, les diamètres mesurés au HPPS présentent une incertitude de **15 %** due à la reproductibilité. Vu que le calcul du nombre de gouttes initiales et finales passe par le calcul du volume, l'erreur de calcul devient plus importante, avec **45 %** d'erreur relative sur le nombre de gouttes initiales et de microréacteurs.

[H ₂ O] mol/l	[NH ₃] mol/l	[Brij30®] mol/l	[TEOS] mol/l	Gouttes initiales No. × 10 ¹⁷	Micro réacteurs No. × 10 ¹⁴	Particules No. × 10 ¹⁴
0.3	0.041	0.134	0.042	0.6 ± 0.27	6.8 ± 3	2.5
0.3	0.041	0.155	0.042	2.2 ± 1	9.2 ± 4	3.8
0.3	0.041	0.193	0.042	3.9 ± 1.7	10 ± 4.5	5.3
0.3	0.041	0.214	0.042	6.4 ± 2.8	8.2 ± 3.7	5.9
0.3	0.041	0.254	0.042	8.7 ± 4	5.7 ± 2.5	4.4
0.3	0.041	0.295	0.042	14.2 ± 6.4	3.6 ± 1.6	3.5
0.3	0.041	0.336	0.042	11.8 ± 5.3	2.6 ± 1	3
0.316	0.044	0.208	0.041	2.3 ± 1	9 ± 4	3.4
0.399	0.044	0.208	0.041	3.4 ± 1.5	10.8 ± 4.9	3.8
0.524	0.044	0.208	0.041	4.4 ± 2	13 ± 5.9	4.2
0.593	0.044	0.208	0.041	4.2 ± 1.9	14.4 ± 6.5	4.7
0.756	0.044	0.208	0.041	2.3 ± 1	12.5 ± 5.6	5.2

Tableau VI.2. Calcul du nombre de gouttelettes avant ajout du TEOS, du nombre de microréacteurs après ajout du TEOS et du nombre de particules de silice à la fin de la réaction.

La comparaison des colonnes n° 5 et n° 7 du Tableau VI.2, montre que chaque particule serait formée en moyenne à partir de **1500** micelles inverses. Lorsque le rapport molaire eau/Brij30® est grand, il y a moins d'agrégats impliqués par particule. Or, il est très peu probable qu'un nucléus stable se forme par 1500 agrégats. Ceci nous renseigne donc sur le fait qu'en plus de l'addition de monomères aux particules existantes, la croissances des particules de silice se fait également par agrégation des nucléi au cours des collisions inter-micellaires. Dans ce cas, le nombre de nucléi initialement formé est considérablement supérieur au nombre final de particules. Lorsque le rapport molaire eau/Brij30® est faible, la vitesse des collisions inter-micellaires est plus importante car la concentration en agrégats est

plus élevée, les particules synthétisées sont par conséquent de plus grandes tailles (Arriagada et Osseo-Asare, 1990).

En examinant les résultats des colonnes n° 6 et n° 7, on constate que le nombre de particules de silice synthétisées est pratiquement égal ou est inférieur au nombre de microréacteurs. Compte tenu des erreurs liées au calcul du nombre de microréacteurs, nous pouvons émettre deux hypothèses :

❶ Si nous avons autant de particules que de microréacteurs, cela voudrait dire qu'à la fin de la réaction, chaque gouttelette de la microémulsion contient une particule de silice.

❷ Si en revanche, il y a plus de microréacteurs que de particules, cela voudrait dire qu'à la fin de la réaction, certaines gouttelettes seraient « vides » de particules et ne contiendraient que de la phase dispersée (eau, ammoniacale, éthanol).

A ce stade de notre étude nous ne pouvons pas confirmer si l'une ou l'autre des hypothèses est la bonne. Pour ce faire, il faudrait multiplier les expériences de reproductibilité pour évaluer correctement l'impact des erreurs cumulées sur le nombre de microréacteurs.

Plusieurs chercheurs ont travaillé sur les mécanismes de formation de nanoparticules inorganiques ou organiques en microémulsion (Lopez-Quintela et Rivas, 1993 ; Debuigne et coll., 2000 ; Lopez-Quintela, 2003 ; Destrée et Nagy, 2006). Cependant, leurs études restent descriptives, c'est-à-dire qu'ils proposent des mécanismes de formation de particules mais ne démontrent pas quantitativement et ne précisent pas s'il se forme une particule par microréacteur ou s'il reste des gouttelettes « vides » de particules à la fin de la synthèse. Néanmoins, ce qui apparaît certain, c'est que les collisions inter-micellaires, après ajout du TEOS, vont entraîner la coalescence des gouttelettes de la microémulsion et l'obtention d'une nouvelle distribution de tailles finales de microréacteurs, qui accueillent la réaction de précipitation de la silice (Finnie et coll., 2007). De plus, nous pensons qu'il est très peu probable qu'il reste des microréacteurs « vides » de particules, car les distributions finales des microréacteurs obtenues sont monodisperses. Nous avons donc une seule population de microréacteurs qui ont tous été concernés par les échanges inter-micellaires.

5. ETUDE CINETIQUE

Nous nous proposons d'étudier dans cette partie, la cinétique d'hydrolyse du TEOS ainsi que la croissance des particules de silice.

5.1. Etude de l'hydrolyse du TEOS

Le principe est le même que celui expliqué au chapitre III. L'étude de l'hydrolyse du TEOS est réalisée à l'aide du spectromètre Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF). La

concentration en TEOS en fonction du temps est déterminée en suivant la diminution de l'aire du pic située à la longueur d'onde de 965 cm^{-1} .

L'étude cinétique en microémulsion a été réalisée pour différents systèmes de concentrations. Nous avons fait varier la concentration en Brij30®, en eau et en ammoniacque, afin d'observer leur influence sur la constante d'hydrolyse k_h .

Nous avons représenté, sur la Figure VI.13, l'évolution de la concentration en TEOS au cours du temps dans le cas d'une microémulsion à 1 % de phase aqueuse ($[\text{H}_2\text{O}] = 0.3\text{ M}$ et $[\text{NH}_3] = 0.041\text{ M}$), 11 % de tensioactif ($[\text{Brij30}^\circ] = 0.208\text{ M}$), 0.042 mol/l de TEOS initial et pour deux concentrations différentes en ammoniacque : 0.04 M et 0.095 M .

L'eau est présente en excès par rapport au TEOS dans toutes les microémulsions étudiées. En supposant une cinétique de premier ordre par rapport au TEOS, on peut écrire :

$$(VI.5) \quad \frac{d[\text{TEOS}]}{dt} = k_h [\text{TEOS}]$$

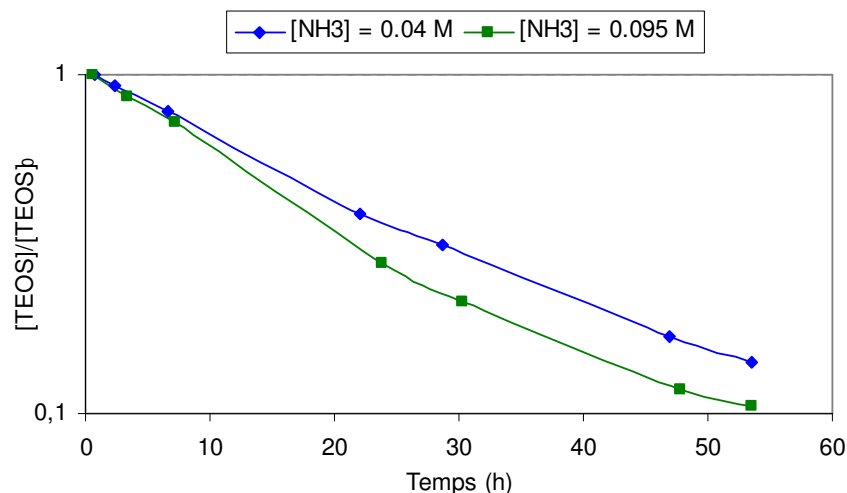


Figure VI.13. Evolution de la concentration en TEOS au cours du temps, pour deux concentrations différentes en ammoniacque.

Le tracé de $\ln([\text{TEOS}])$ en fonction du temps, conduit à une droite (Figure VI.14) et permet de vérifier notre hypothèse. La pente de la droite correspond à la constante de vitesse spécifique apparente de l'hydrolyse du TEOS : k_h .

L'ammoniacque est le catalyseur de la réaction de précipitation de la silice. L'augmentation de sa concentration entraîne logiquement l'augmentation de la cinétique d'hydrolyse du TEOS, comme le montre la Figure VI.13. En effet, pour une concentration en ammoniacque égale à 0.04 M , nous avons $k_h = 5.7 \cdot 10^{-4}\text{ min}^{-1}$. Lorsqu'on augmente la concentration en ammoniacque à 0.095 M , k_h vaut $7 \cdot 10^{-4}\text{ min}^{-1}$ (cf. Figure VI.14).

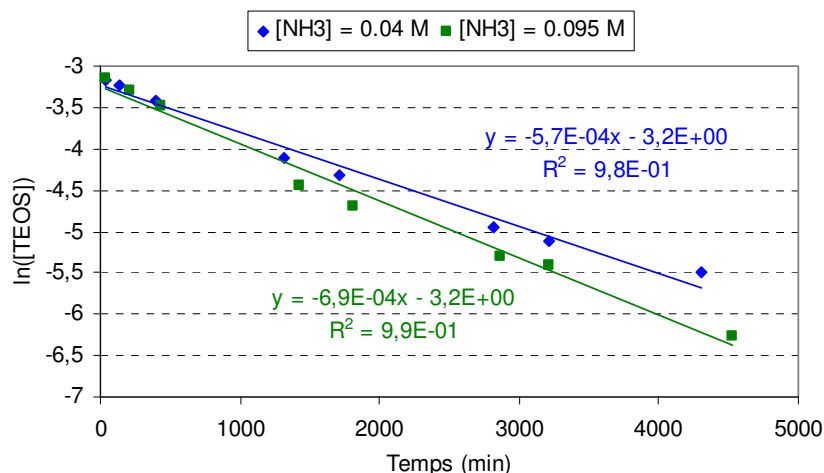


Figure VI.14. Détermination de la constante de vitesse d'hydrolyse k_h , pour deux concentrations différentes en ammoniacque.

Nous avons vu, dans le chapitre III, que l'hydrolyse du TEOS en phase homogène dure entre 3 et 5 heures et que les constantes d'hydrolyse varient entre $4.10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et $8.10^{-2} \text{ min}^{-1}$. En microémulsion, l'hydrolyse est beaucoup plus lente et dure entre 3 à 4 jours selon les concentrations du système étudié. Les constantes d'hydrolyse varient entre $3.8.10^{-4} \text{ min}^{-1}$ et $9.10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

Il est utile ici de se rappeler que les microréacteurs atteignent leur taille finale au bout de 24 heures environ (cf. Figure VI.6, paragraphe 3.2). Cela signifie qu'à l'intérieur de ces microréacteurs la réaction n'est pas terminée et que l'hydrolyse du TEOS ainsi que la croissance des particules de silice se poursuit encore quelques jours.

Nous avons étudié l'effet de la concentration en tensioactif sur la constante d'hydrolyse du TEOS. Les systèmes étudiés sont composés de : $[\text{H}_2\text{O}] = 0.3 \text{ M}$, $[\text{NH}_3] = 0.041 \text{ M}$ et $[\text{TEOS}] = 0.042 \text{ M}$. Lorsque la concentration en Brij30[®] augmente de 0.13 M à 0.34 M, la constante apparente de vitesse d'hydrolyse k_h augmente de $3.8.10^{-4} \text{ min}^{-1}$ à $9.10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (Figure VI.15). Le tensioactif a donc un effet sur l'hydrolyse du TEOS en microémulsion.

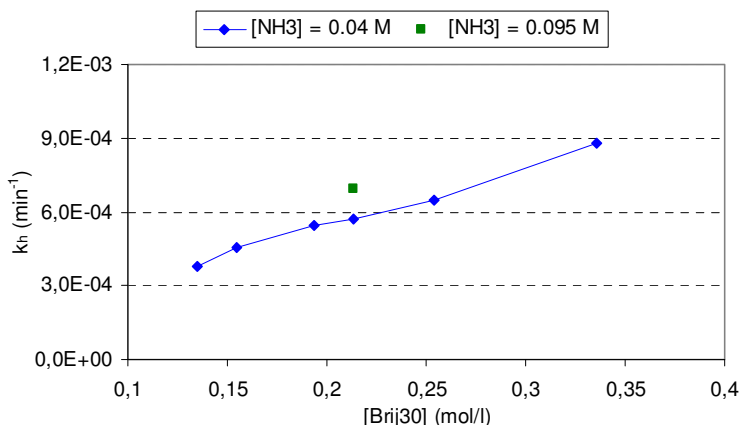


Figure VI.15. Evolution de la constante d'hydrolyse k_h en fonction de la concentration en Brij30[®].

Le mécanisme le plus probable selon lequel le tensioactif influence la vitesse d'hydrolyse du TEOS est que les molécules de tensioactif entretiennent le contact moléculaire entre le TEOS et les ions hydroxyles (OH^-). En effet, la partie polaire du tensioactif contient des groupes éthers (-O-) ainsi qu'un groupe hydroxyle (-OH). Ces groupes peuvent créer une liaison hydrogène, respectivement avec les ions hydroxyles (OH^-) et l'atome d'oxygène (Si-O-C) du TEOS. L'augmentation de la concentration en tensioactif augmente par conséquent le taux de contacts moléculaires réussis entre le TEOS et les ions hydroxyles à l'intérieur des gouttelettes de la microémulsion, ce qui conduit à l'hydrolyse du TEOS (Chang et Fogler, 1996). De plus, lorsque la concentration en tensioactif augmente, cela diminue la taille des gouttelettes initiales de la microémulsion (cf. Figure VI.3) et augmente leur nombre (colonne n° 5 du Tableau VI.2). Ainsi, l'interface eau/heptane, lieu de l'hydrolyse du TEOS, augmente, ce qui peut également expliquer l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse.

Nous avons également étudié l'effet de la concentration en eau sur l'hydrolyse du TEOS pour des systèmes tels que : $[\text{Brij30}^{\text{®}}] = 0.208 \text{ M}$, $[\text{NH}_3] = 0.044 \text{ M}$ et $[\text{TEOS}] = 0.041 \text{ M}$. Comme on peut le voir sur la Figure VI.16, l'eau n'a pratiquement pas d'influence sur la vitesse d'hydrolyse du TEOS. En effet, la constante de vitesse k_h augmente légèrement de $4.10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour une concentration en eau égale à 0.3 M à $5.10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour 0.77 M. Ceci n'est pas le cas en phase homogène, où l'augmentation de la concentration en eau, augmente significativement la vitesse d'hydrolyse.

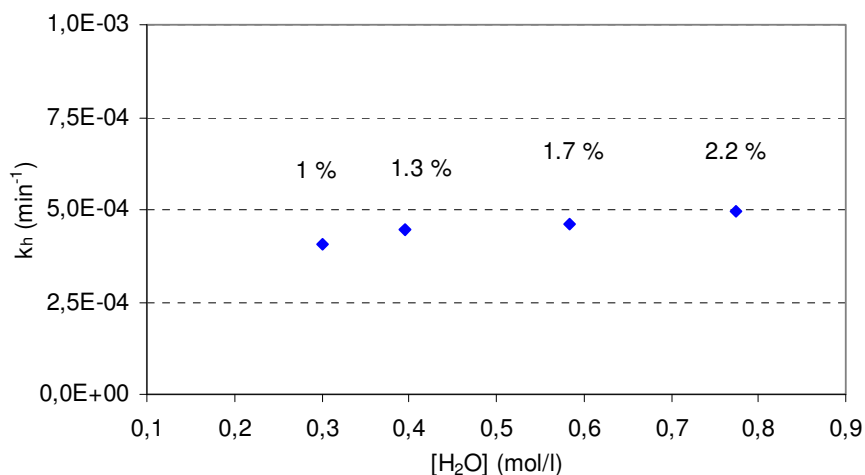


Figure VI.16. Evolution de la constante d'hydrolyse k_h en fonction de la concentration en eau.

Nous pouvons expliquer ceci par le fait qu'en microémulsion E/H, l'eau et l'ammoniaque sont associés au sein des gouttelettes de la microémulsion (cf. Figure VI.17, a). L'ammoniaque a donc un micro-environnement virtuellement semblable au milieu aqueux et indépendant de la concentration en eau au sein de la microémulsion. Cependant, en phase homogène, l'eau et l'ammoniaque ne sont plus associés. Ils sont dilués dans le milieu par les molécules d'éthanol qui favorisent les fortes interactions dues aux liaisons hydrogènes (cf.

Figure VI.17, b). Pour cette raison, la concentration en eau sur le volume total de la solution est équivalente à la concentration en eau réellement présente autour de chaque molécule d'ammoniaque. Par conséquent, la génération d'ions hydroxyles en milieu alcoolique, qui nécessite que l'ammoniaque soit en contact avec l'eau pour s'hydrolyser, dépend de la concentration en eau dans la solution. De plus, l'hydrolyse du TEOS nécessite le transfert du groupe éthyle ($-C_2H_5$) du TEOS vers l'eau, pour former l'éthanol et l'ion hydroxyle, ce qui augmente encore plus la dépendance de l'hydrolyse du TEOS sur la concentration en eau, en milieu alcoolique (Harris et coll., 1990 ; Chang et Fogler, 1996).

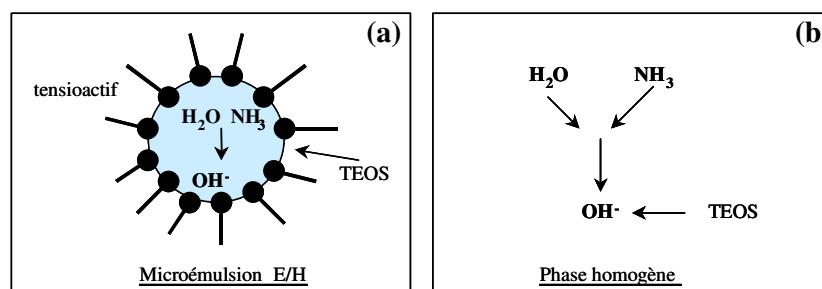


Figure VI.17. Hydrolyse du TEOS, catalysée par l'ammoniaque, en microémulsion (a) et en phase homogène (b).

La précipitation de la silice en microémulsion est bien plus lente qu'en phase homogène. Le schéma réactionnel de synthèse des particules de silice en microémulsion passerait ainsi par une hydrolyse des groupements TEOS à l'interface des gouttelettes. C'est cette étape lente d'hydrolyse du TEOS à la surface des gouttelettes qui pourrait entraîner leur coalescence partielle, par interaction directe des molécules de TEOS entre deux (ou plus) gouttelettes, ou par interaction avec les molécules de tensioactif, présentes en surface. Cette approche a été suggérée par certains auteurs (Chang et Fogler, 1996 et 1997 ; Osseo-Asare et Arriagaga, 1999).

Peu d'études ont été menées sur la modélisation de la précipitation en microémulsion. Les études réalisées dans ce domaine sont essentiellement basées sur des approches statistiques (Monte Carlo) ou globales (méthode des moments) et concernent le calcul de la taille finale des particules tels que le carbonate de calcium ($CaCO_3$) (Bandyopadhyaya et coll., 1997 ; Bandyopadhyaya et coll., 2000), le sulfate de baryum ($BaSO_4$) (Niemann et coll., 2006) ou encore le sulfure de cadmium (CdS) (Ethayaraja et coll., 2007). De plus, les réactifs sont initialement présents dans deux microémulsions différentes et la coalescence s'accompagne d'une redispersion et a pour seul but un échange de matière sans modification de la taille du microréacteur. Enfin, les approches publiées reproduisent dans les microémulsions les aspects nucléation/croissance observés en phase homogène.

Aucune attention particulière n'a été donnée à la modélisation de la coalescence des gouttelettes, qui est une étape essentielle dans le cas de la synthèse de la silice en

microémulsion, ni sur la silice amorphe (SiO_2) en particulier. En effet, dans le cas de la silice et comme nous l'avons vérifié précédemment, la coalescence des gouttelettes dure au maximum 24 heures. Au terme de cette étape, la distribution finale des microréacteurs déterminera la distribution finale des particules de silice. C'est pour cette raison que nous nous intéresserons à la modélisation de la coalescence des gouttelettes. Par la suite, le processus de précipitation au sein des gouttelettes semble identique à celui observé en phase homogène. Ainsi, la croissance des particules de silice se fait par agrégation des nucléi au sein d'une gouttelette de microémulsion, comme cela est le cas en phase homogène, mais aussi par agrégation et coalescence inter-micellaire, comme nous venons de le voir (Figure VI.18).

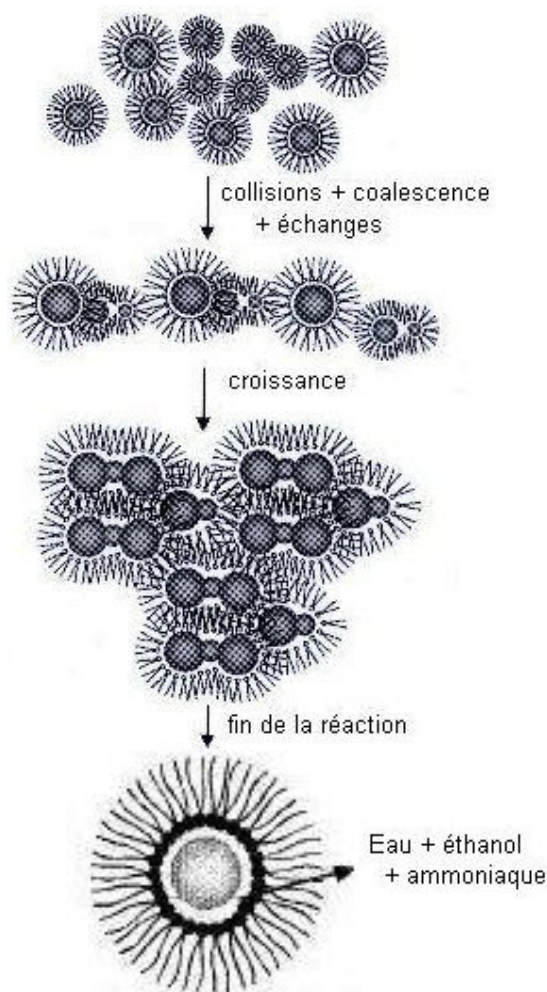


Figure VI.18. Mécanisme de formation des particules de silice en microémulsions.

5.2. Etude de la vitesse de croissance des particules de silice

L'étude de la croissance par agrégation des particules de silice synthétisées en microémulsion se fait selon le même principe précédemment détaillé au chapitre III. Contrairement à la synthèse en phase homogène, le suivi de l'évolution de la taille moyenne des particules de silice synthétisées en microémulsion ne peut se faire que par MET. Nous

effectuons des prélèvements au sein de la microémulsion, après ajout de TEOS, régulièrement tout au long de la réaction. Les particules sont observées au MET afin de déterminer l'évolution de leur taille moyenne dans le temps.

Nous avons réalisé des clichés de suivi de la taille moyenne des particules dans le temps pour deux microémulsions différentes par leur concentration en tensioactif :

- 1 % de phase aqueuse (dont 29 % d'ammoniaque), 11 % de tensioactif (0.21 mol/l) et [TEOS] = 0.042 mol/l.
- 1 % de phase aqueuse (dont 29 % d'ammoniaque), 17 % de tensioactif (0.34 mol/l) et [TEOS] = 0.042 mol/l.

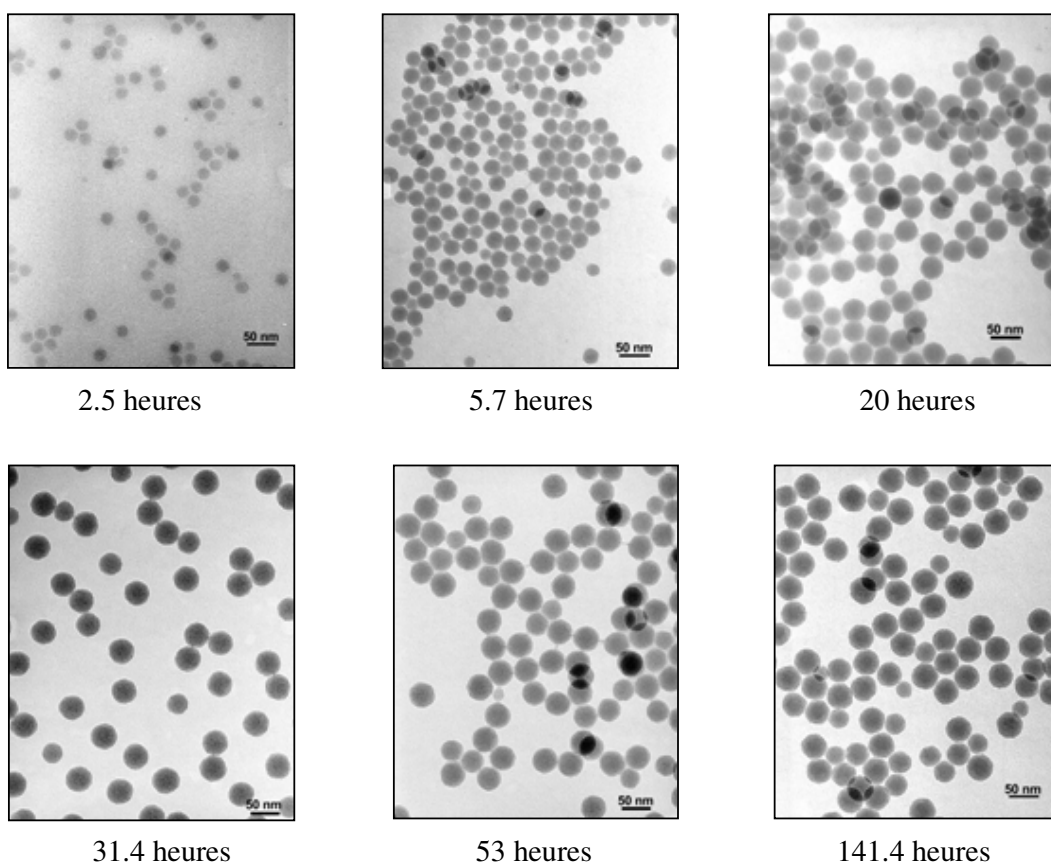


Figure VI.19. Micrographies des particules de silice à différents temps de réaction, cas de la microémulsion 1 % phase aqueuse, 11 % de tensioactif et [TEOS] = 0.042 M.

Nous avons présenté, Figure VI.19, les micrographies relatives à la première microémulsion : 1 % phase aqueuse, 11 % de Brij30[®] et [TEOS] = 0.042 M. Les particules obtenues sont monodisperses, denses et sphériques tout au long de la réaction.

Dans le cas de ce système, les particules de silice atteignent leur taille finale (**37 nm**) après environ 3 jours.

La détermination de la constante de vitesse de croissance par agrégation k_C se calcule à partir de l'augmentation du volume des particules de silice mesurée par MET, et en supposant une réaction de premier ordre (Chang et Fogler, 1996), comme ce qui a été fait dans le cas de la synthèse en phase homogène :

$$(VI.6) \quad 1 - \frac{V(t)}{V_f} = \exp(-k_C t)$$

Le tracé de $-\ln(1-V/V_f)$ en fonction du temps, pour les deux systèmes étudiés, donne une droite qui passe par l'origine et de pente k_C (Figure VI.20). L'hypothèse d'une réaction de premier ordre est alors justifiée. Dans le cas du système « 1 % de phase aqueuse et 11 % de tensioactif », k_C est égal à $5.10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Pour le système « 1 % de phase aqueuse et 17 % de tensioactif », k_C vaut $8.4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

Ces constantes de vitesse de croissance par agrégation sont à comparer avec les constantes de vitesse d'hydrolyse k_h , calculées précédemment et qui valent, respectivement, $5.7 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ et $9 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

L'augmentation de la concentration en tensioactif (de 11 % à 17 %), augmente le nombre de gouttelettes initiales de la microémulsion. Il y aura ainsi d'avantage de collisions et d'échanges inter-micellaires. Ceci aura pour conséquence l'augmentation des vitesses d'hydrolyse du TEOS et de croissance par agrégation des particules de silice.

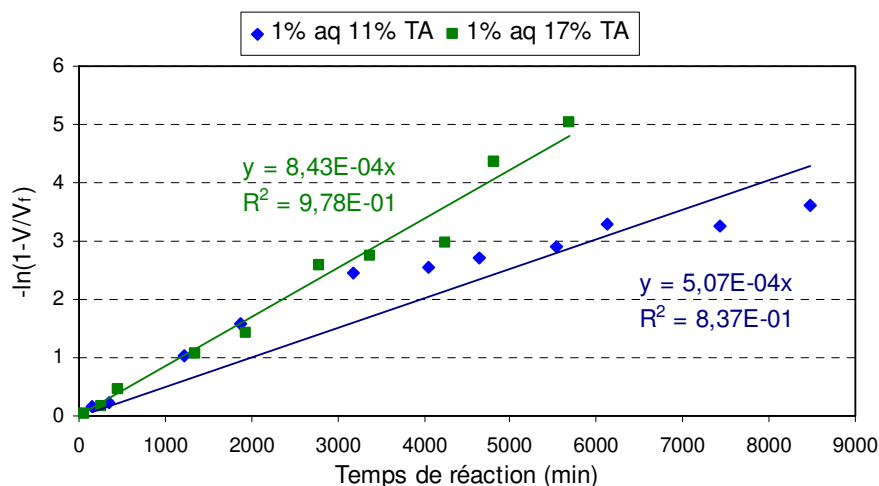


Figure VI.20. Détermination de la constante de vitesse de croissance par agrégation, k_C .

5.3. Conclusion

Pour chacun des deux systèmes étudiés ci-dessus, les valeurs des constantes de vitesse d'hydrolyse k_h et de croissance par agrégation k_C sont pratiquement identiques. Ceci démontre que la croissance des particules de silice est contrôlée par l'hydrolyse très lente du TEOS. Cette hydrolyse s'effectue par le transfert massique des molécules de TEOS de la phase

huileuse vers les gouttelettes de la microémulsion. Le contact qui s'ensuit, entre les molécules de TEOS et l'eau, forme les monomères de silice hydrolysés. Ces derniers vont ensuite se condenser avec d'autres espèces de silice.

On constate également que la modification de la formulation des microémulsions modifie le nombre de gouttelettes initiales, ce qui a un impact sur la cinétique d'hydrolyse du TEOS et de croissance par agrégation des particules de silice *via* les collisions et échanges inter-micellaires.

6. SIMULATION NUMERIQUE DU PHENOMENE DE COALESCENCE ET CROISSANCE DES GOUTTELETTES DE LA MICROEMULSION

Dans ce qui précède, nous avons établi expérimentalement, qu'à la fin de la réaction de précipitation, les particules de silice présentaient des tailles inférieures à celles des microréacteurs. Le rapport moyen entre les tailles finales des particules de silice et celles des microréacteurs est égal à **0.6**. La taille finale des particules est donc liée à celle des gouttelettes de la microémulsion. En effet, il est possible de déduire le volume de la particule à partir de celui du microréacteur en retirant le volume d'eau n'ayant pas réagi ainsi que le volume d'ammoniaque et d'éthanol final généré par la réaction. On comprend donc la nécessité de décrire l'évolution de la taille des microréacteurs, d'autant plus que, comme nous l'avons vu, la croissance des particules de silice se fait par agrégation et coalescence inter-micellaire.

Dans cette partie, nous nous intéressons à décrire la coalescence des gouttelettes de la microémulsion. Pour ce faire, nous utilisons le même modèle de coalescence que celui développé pour la modélisation de l'agrégation des particules de silice en phase homogène. La méthode utilisée pour la résolution du bilan de population (rappelé ci-après, cf. (VI.7)) est celle de Kumar et Ramkrishna (1996), que nous avons longuement développée dans le Chapitre III, paragraphe 2.

$$(VI.7) \quad \frac{\partial n(V, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^V n(V - V', t) n(V', t) \beta(V - V', V') dV' - \int_0^\infty n(V, t) n(V', t) \beta(V, V') dV'$$

Cependant, nous apportons ici quelques modifications au modèle décrit précédemment, à savoir :

- Il ne s'agit plus ici de modéliser la formation des particules de silice mais de modéliser la coalescence des gouttelettes de la microémulsion et leur grossissement lors de la réaction. En effet, la coalescence, associée aux échanges inter-micellaires, est à l'origine de

l'agrégation des particules de silice. Par la suite, le processus de précipitation au sein des gouttelettes semble identique à celui observé en phase homogène.

- L'éthanol généré par la réaction contribue au grossissement des gouttelettes. Il faudra, donc, prendre en compte un terme de croissance qui sera fonction de la vitesse d'apparition de l'éthanol dans les gouttelettes de la microémulsion. Le terme de croissance contribuera donc, avec le terme de coalescence (ou d'agrégation), à l'évolution de la distribution de tailles et au grossissement des microréacteurs.
- L'équation de bilan de population est la même que celle présentée au chapitre III, paragraphe 2 et décrit l'évolution temporelle de la densité de population des **gouttelettes** de volume V ($n(V,t)$).
- La vitesse de croissance G des gouttelettes, associée à la génération d'éthanol par la réaction, s'exprime en fonction de la vitesse d'hydrolyse du TEOS. Une mole de TEOS consommée contribue à la formation de 4 moles d'éthanol, on écrit alors :

$$(VI.8) \quad \int_0^{\infty} G \cdot n(V) dV = 4 \cdot k_h \cdot [TEOS] \cdot M_{\text{éthanol}} / \rho_{\text{éthanol}}$$

Or, la vitesse de croissance G est ici supposée indépendante du volume des microréacteurs, l'équation (VI.8), s'écrit alors :

$$(VI.9) \quad G(t) = \frac{4 \cdot k_h \cdot [TEOS] \cdot M_{\text{éthanol}}}{\sum N \cdot \rho_{\text{éthanol}}}$$

où k_h est la constante de vitesse d'hydrolyse du TEOS, $[TEOS]$ est la concentration molaire instantanée en TEOS, $M_{\text{éthanol}}$ est la masse molaire de l'éthanol (46 g/mol) et $\rho_{\text{éthanol}}$ est la masse volumique de l'éthanol (789 g/l) et $\sum N$ est le nombre total de gouttelettes par mètre cube, à un instant t .

- Les gouttelettes de volume V grossissent dans le temps. Vu que les classes de volumes x_i sont également considérées comme n'importe quelles autres tailles de gouttelettes, elles doivent également évoluer dans le temps (cf. Figure VI.21), selon l'équation (VI.10), (Kumar et Ramkrishna, 1997) :

$$(VI.10) \quad \frac{dx_i}{dt} = G$$

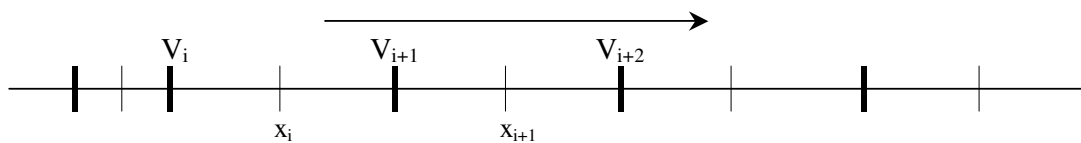


Figure VI.21. Classes de volume de gouttelettes mobile.

- A l'instant initial ($t = 0$), la distribution de tailles initiales des gouttelettes est celle de la microémulsion **avant** ajout du TEOS.
- A l'instant initial ($t = 0$), les classes de volumes x_i sont représentées par un volume moyen $x_i = \sqrt{V_i \cdot V_{i+1}}$, moyenne géométrique des deux volumes V_i et V_{i+1} , qui correspondent aux tailles fournies par le granulomètre laser HPPS.
- Après ajout du TEOS, la taille des gouttelettes va augmenter, selon une fréquence d'agrégation β , ceci suite à la coalescence et aux échanges inter-micellaires.

Le noyau d'agrégation β est le noyau de Smoluchovski pour l'agrégation Brownienne. Suite à nos observations expérimentales et à nos interprétations concernant les interactions entre le TEOS et le tensioactif, le noyau dépendra des concentrations en tensioactif et en TEOS, selon la relation (VI.11).

$$(VI.11) \quad \beta = \beta_0 \cdot [Brij30] [TEOS] \frac{(L + \lambda)^2}{L\lambda}$$

avec, β_0 la constante du noyau d'agrégation, L et λ la taille des gouttelettes de la microémulsion, $[Brij30]$ la concentration molaire en tensioactif et $[TEOS]$ la concentration molaire en TEOS.

β_0 est le paramètre libre du modèle, qui sera ajusté en fonction du système étudié.

- Un terme de production sera ajouté au système d'équations différentielles décrivant l'évolution du nombre de gouttelettes. Il s'agit de l'équation cinétique de l'hydrolyse du TEOS :

$$(VI.12) \quad \frac{d[TEOS]}{dt} = -k_h [TEOS]$$

6.1. Algorithme de simulation numérique

Le programme est mis en place sur Matlab[®]. Il répond à l'algorithme présenté Figure VI.22. Le programme est fourni en annexe. Nous présentons ci-après, le détail des étapes concernant cet algorithme.

- Etape 1 :

La grille des tailles de gouttelettes L contient 41 diamètres de gouttelettes s'échelonnant, initialement, de **2 nm** à **203 nm**. A chaque taille est associé un volume de gouttelette $V(i) = (\pi/6) \cdot L^3$.

- Etape 2 :

Chaque classe de volume i est représentée, à $t = 0$, par un volume moyen x_i . x_i est la moyenne géométrique des deux bornes V_i et V_{i+1} de la classe i . Nous avons ainsi 40 classes de volume.

▪ Etape 3 :

Définition de l'intervalle de temps d'intégration $[0, t_{\text{final}}]$ ainsi que du nombre de pas de temps nt .

▪ Etape 4 :

Définition du vecteur de conditions initiales X_0 .

A $t = 0$, on définit la distribution initiale des classes de volume qui est égale à celle calculée à l'étape 2. A chaque classe i , est associée une valeur expérimentale de la distribution de gouttelette $In(i)$, mesurée au granulomètre laser HPPS. Ces données expérimentales sont exprimées par l'appareil de mesure en pourcentage de volume occupé par les gouttelettes de classe i par rapport au volume total de gouttelettes, toutes classes confondues, c'est-à-dire :

$$(VI.13) \quad In(i) = \frac{\text{Volume gouttelettes compris entre } V_i \text{ et } V_{i+1}}{\text{Volume total des gouttelettes}} = \frac{\int_{V_i}^{V_{i+1}} V \cdot n(V) dV}{\int_0^{\infty} V \cdot n(V) dV}$$

Une conversion des mesures expérimentales doit être effectuée pour avoir la distribution de tailles exprimée en nombre de gouttelettes par classe i , $N_i(t = 0) = N_{\text{exp}}(i)$.

Rappelons que le nombre de gouttelettes de la classe i s'écrit : $N_i = \int_{V_i}^{V_{i+1}} n(V, t) dV$.

D'après l'équation (VI.13), il est possible d'écrire :

$$(VI.14) \quad \int_{V_i}^{V_{i+1}} V \cdot n(V) dV = In(i) \cdot \int_0^{\infty} V \cdot n(V) dV$$

En considérant que le volume des gouttelettes de la classe i est bien représenté par x_i :

$$(VI.15) \quad n(V', t) dV' = \sum_{i=1}^M N_k(t) \cdot \delta(V' - x_k), \text{ où } \delta \text{ est la fonction de DIRAC.}$$

Une forme approchée de l'équation (VI.14) s'écrit :

$$(VI.16) \quad \int_{V_i}^{V_{i+1}} V \cdot n(V) dV = \int_{V_i}^{V_{i+1}} V \sum_{k=1}^M N_k \cdot \delta(V - x_k) = x_i \cdot N_i = In(i) \cdot \int_0^{\infty} V \cdot n(V) dV$$

D'autre part, la concentration massique de la phase aqueuse (eau + ammoniacale) notée C_{aq} , à un instant donné, s'exprime comme suit :

$$(VI.17) \quad C_{aq} = \int_0^{\infty} \rho_e \cdot V \cdot n(V) dV = \rho_e \cdot \int_0^{\infty} V \cdot n(V) dV \Leftrightarrow \int_0^{\infty} V \cdot n(V) dV = \frac{C_{aq}}{\rho_e}$$

D'après (VI.16) et (VI.17), $N_i(t = 0)$ s'écrit :

$$(VI.18) \quad N_i(t=0) = \frac{C_{aq}}{\rho_e} \cdot \frac{In(i, t=0)/100}{x_i}$$

où ρ_e est la masse volumique de l'eau, car à $t = 0$, l'eau est présente en excès dans les gouttelettes.

▪ Etape 5 :

- Calcul de la vitesse de croissance des gouttelettes G , qui s'exprime en fonction de la concentration instantanée en TEOS, selon la relation (VI.9).
- Calcul de la fonction η .
- Définition et calcul du noyau d'agrégation β .
- Résolution numérique du système d'équations différentielles dX/dt , décrivant l'évolution des classes de volume en fonction du temps (équation (VI.10)), la variation de la Distribution de Tailles des Gouttelettes (DTG), N_i , au cours du temps (équation (VI.7)), ainsi que l'évolution de la concentration en TEOS au cours du temps (équation (IV.72)).

La résolution du système d'équations différentielles se fait par une méthode de Runge-Kutta (fonction *ode45* de Matlab®).

▪ Etape 6 :

Les résultats de l'intégration numérique sont regroupés sous forme d'une matrice X comportant 81 lignes. Les 40 premières lignes correspondent aux 40 classes de volumes x_i calculées à un temps t . Les 40 lignes suivantes (de la ligne n° 41 à la ligne n° 80), correspondent à la distribution du nombre de gouttelettes par mètre cube (N_i) pour les 40 classes de taille considérées. La dernière ligne est la concentration en TEOS. Chaque colonne représente les valeurs à un temps t de l'intervalle d'intégration $[0, t_{final}]$.

▪ Etape 7 :

Chargement des données expérimentales :

- Distribution finale de tailles de gouttelettes.
- Concentrations en TEOS en fonction du temps.

▪ Etape 8 :

Conversion des résultats numériques $N(i)$ en pourcentage volumique $In_calc(i)$, ceci afin de faciliter la comparaison avec les résultats expérimentaux :

$$(VI.19) \quad In_calc(i) = 100 \cdot \frac{N(i) \cdot x(i)}{\sum_{j=1}^M N(j) \cdot x(j)}$$

▪ Etape 9 :

Calcul de la taille caractéristique moyenne des gouttelettes $D_{(4,3)}$ à partir des distributions $N(i)$ numériques.

$$(VI.20) \quad D_{(4,3)} = \frac{\sum_{j=1}^{nt} (N(i, j).L_m(i)^4)}{\sum_{j=1}^{nt} (N(i, j).L_m(i)^3)}$$

▪ Etape 10 :

Afin d'avoir un critère mathématique en plus du critère visuel qu'est la simple comparaison graphique des résultats expérimentaux et numériques, nous calculons une fonction erreur DC .

DC est la différence des moindres carrés entre les valeurs numériques et les valeurs expérimentales des distributions finales de tailles des gouttelettes.

$$(VI.21) \quad DC = \sum_i (In_calc(i) - In_exp(i))^2$$

▪ Etape 11 :

Tracer :

- ✓ en fonction du temps, l'évolution des concentrations en TEOS et en silice, expérimentales et numériques à partir de la résolution de l'équation (VI.12).
- ✓ au temps t_{final} , les DTG expérimentales et numériques, $In_exp(i)$ et $In_calc(i)$ en fonction de la taille moyenne finale L_m .
- ✓ en fonction du temps, la taille caractéristique des gouttelettes $D_{(4,3)}$ calculée numériquement.
- ✓ en fonction du temps, l'évolution du nombre de gouttelettes par mètre cube.

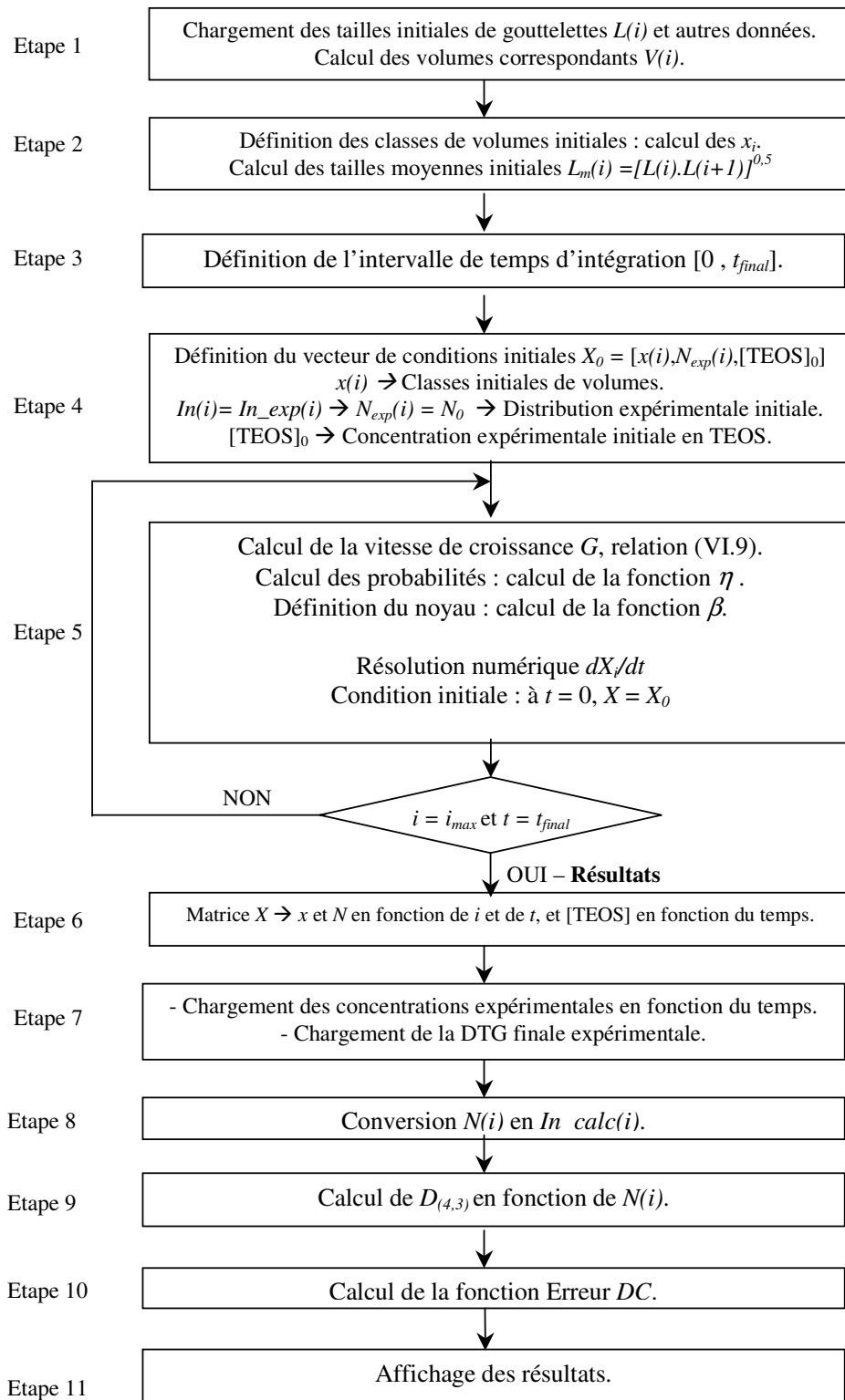


Figure VI.22. Algorithme de simulation numérique de coalescence des gouttelettes de la microémulsion.

6.2. Résultats

Nous avons regroupé dans le Tableau VI.3, l'ensemble des systèmes étudiés dans cette partie.

Système n°	[H ₂ O] mol/l	[NH ₃] mol/l	[Brij30®] mol/l	[TEOS] mol/l
1	0.3	0.041	0.134	0.042
2	0.3	0.041	0.155	0.042
3	0.3	0.041	0.193	0.042
4	0.3	0.041	0.214	0.042
5	0.3	0.041	0.254	0.042
6	0.316	0.044	0.208	0.041
7	0.396	0.044	0.208	0.041
8	0.583	0.044	0.208	0.041
9	0.774	0.044	0.208	0.041

Tableau VI.3. Liste des systèmes étudiés.

Nous présentons ci-dessous (Figure VI.23 à Figure VI.26), les résultats obtenus pour le système n° 5. Ce système correspond à la microémulsion composée de 1 % de phase aqueuse (dont 29 % d'ammoniaque) et 13 % de tensioactif, avec un rapport molaire eau/TEOS égal à 7. Ces résultats ont été obtenus pour un β_0 optimal égal à $1.5 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

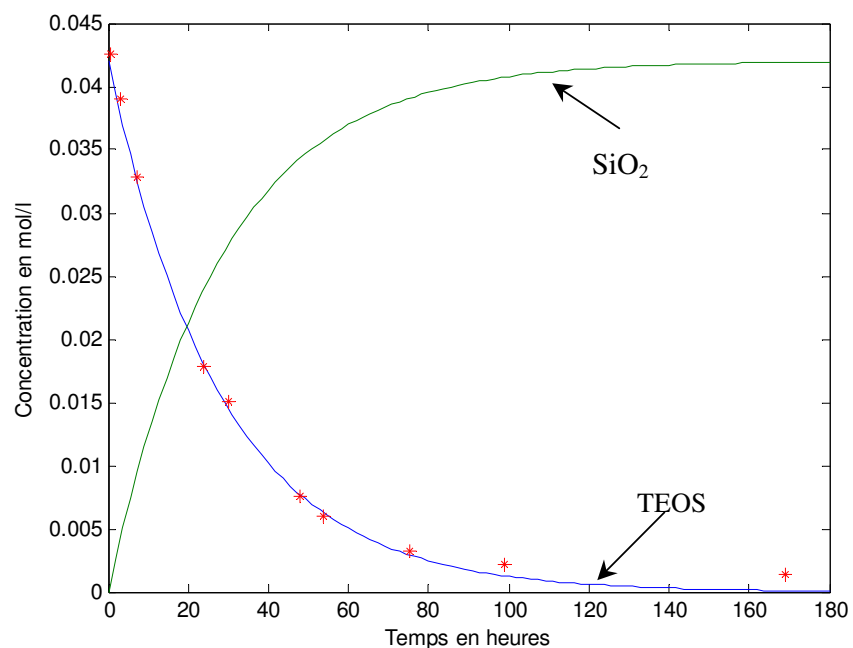


Figure VI.23. Evolution de la concentration en TEOS (calculée et mesurée) et en silice en fonction du temps, cas du système n° 5.

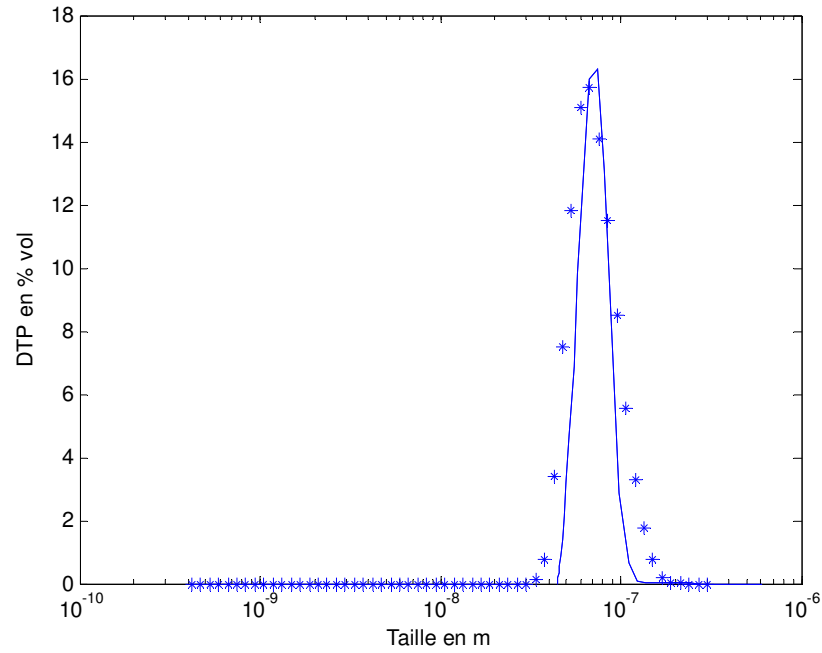


Figure VI.24. DTP finales calculées et mesurées, cas du système n° 5.

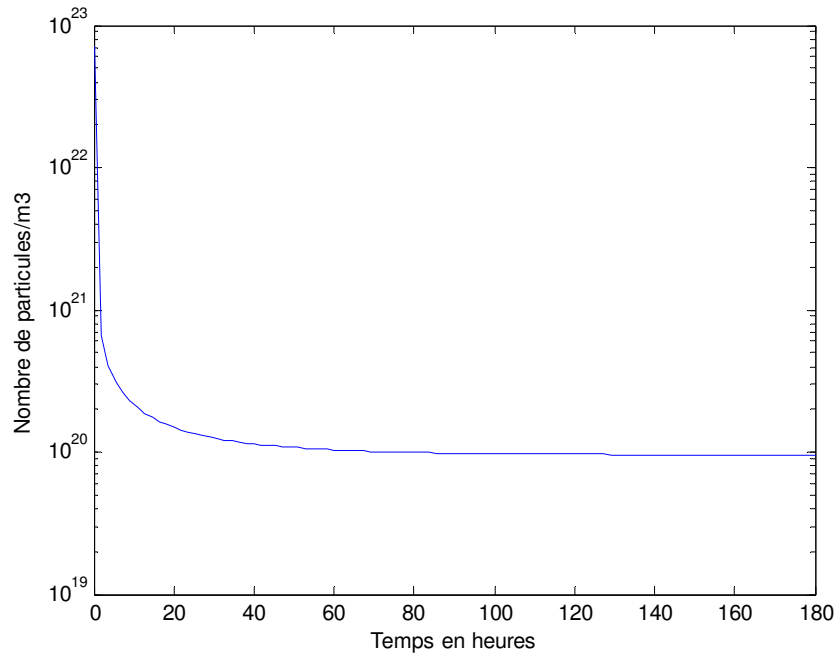


Figure VI.25. Evolution du nombre de gouttelettes de la microémulsion en fonction du temps, cas du système n° 5.

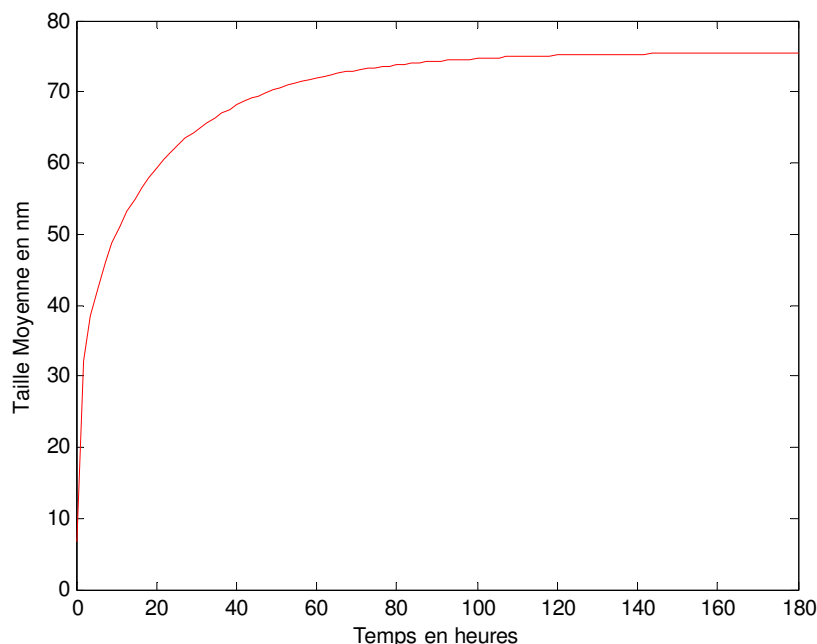


Figure VI.26. Tailles caractéristique moyenne ($D_{(4,3)}$) calculées en fonction du temps, cas du système n° 5.

La simulation donne de bons résultats. En effet, il y a un très bon accord entre les concentrations en TEOS simulées et mesurées en fonction du temps (Figure VI.23). De plus, les distributions de tailles finales des microréacteurs, simulées et mesurées concordent parfaitement (Figure VI.24). La taille moyenne finale simulée des microréacteurs est égale à **75.5 nm** (cf. Figure VI.26) alors que la taille expérimentale finale est égale à **78 ± 11.7 nm** (mesurée au HPPS et en prenant en compte les **15 %** d'erreurs liées à la reproductibilité). Le résultat fourni par la simulation est tout à fait satisfaisant, car il se situe bien dans la gamme de taille mesurée à l'aide du granulomètre laser HPPS.

Nous avons obtenu des résultats semblables à ceux présentés ci-dessus, pour l'ensemble des systèmes étudiés. Nous avons regroupé l'ensemble de ces résultats dans le Tableau VI.4, la Figure VI.27 et la Figure VI.28.

En comparant les résultats obtenus pour les diamètres simulés et mesurés au temps t final et ce, pour l'ensemble des systèmes, on remarque que les diamètres fournis par la simulation se situent toujours dans la gamme de taille mesurée au HPPS (cf. Figure VI.27).

De plus, les nombres de microréacteurs par mètre cube simulés, sont légèrement surestimés par rapport à ceux calculés à partir des résultats expérimentaux (cf. Figure VI.28). Malgré ce léger écart, ils restent du même ordre de grandeur et dans la limite supérieure par rapport aux barres d'erreurs représentées sur la figure, ce qui est satisfaisant.

N.B. : Le nombre de microréacteurs par mètre cube « mesuré » (dernière colonne du Tableau VI.4) est calculé à partir de la relation (VI.2) en divisant le résultat par le volume total de la

microémulsion, après ajout du TEOS. Les barres d'erreurs présentes sur la Figure VI.28, sont des barres d'erreurs relatives de **45 %** dues à l'erreur de mesure sur les diamètres qui est de 15%.

Système n°	β_0 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ $\times 10^{-27}$	$D_{(4,3)}$ (nm) simulé	$D_{(4,3)}$ (nm) mesuré au HPPS	Micro Réacteurs $\text{No.} \cdot \text{m}^{-3} \times 10^{19}$ simulé	Micro Réacteurs $\text{No.} \cdot \text{m}^{-3} \times 10^{19}$ mesuré
1	1.5	71.7	73.5 ± 11	11	7.2 ± 3.3
2	1	63.8	67 ± 10	15	10 ± 4.4
3	1	64.5	65 ± 9.7	15	11 ± 5
4	1	66.4	69.5 ± 10.4	14	9 ± 4
5	1.5	75.5	78 ± 11.7	9.5	6.2 ± 3
6	0.8	67.2	68 ± 10.2	13.5	9.5 ± 4.3
7	0.7	65.7	66 ± 10	16.5	11.3 ± 5
8	0.55	63.3	64 ± 9.6	21	15 ± 7
9	0.7	69	70 ± 10.5	19.8	13 ± 6

Tableau VI.4. Résultats (au temps t final) de la simulation numérique pour l'ensemble des systèmes étudiés.

Enfin, les valeurs optimales des β_0 , pour l'ensemble des systèmes étudiés, ne varient pratiquement pas et oscillent entre $0.55 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et $1.5 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (cf. colonne n° 2 du Tableau VI.4). Nous pouvons alors dire que β_0 est constant dans la gamme étudiée et vaut en moyenne $10^{-27} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

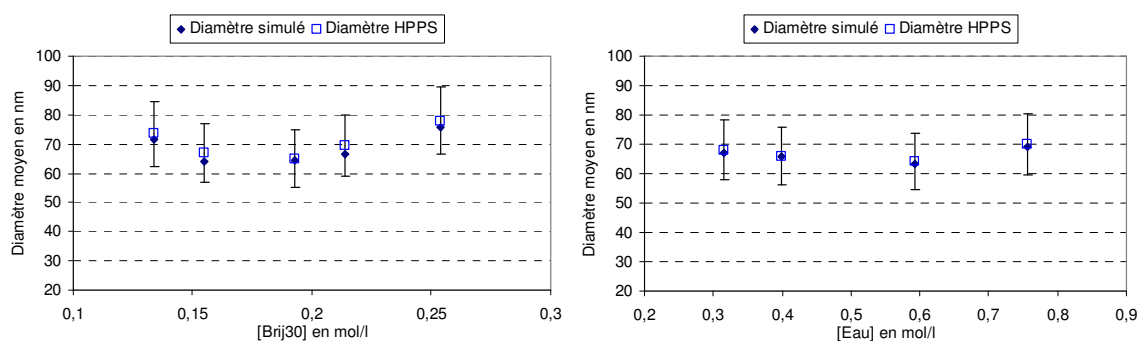


Figure VI.27. Diamètres simulés et mesurés en fonction des concentrations en eau et en tensioactif.

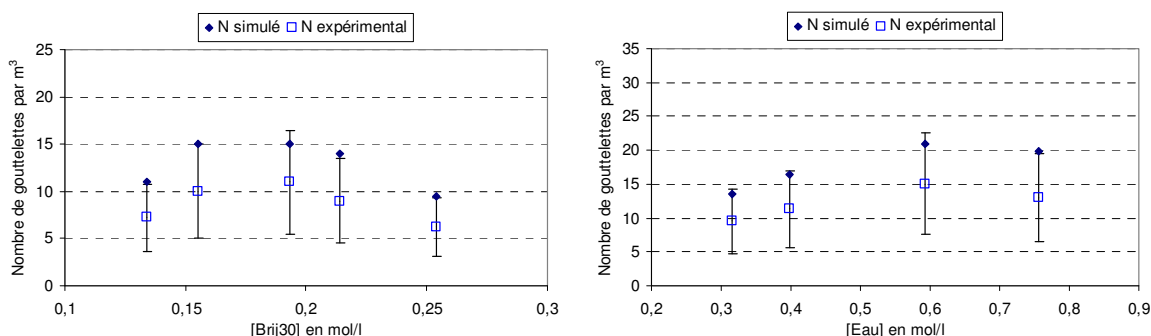


Figure VI.28. Nombre de microréacteurs simulés et calculés en fonction de la concentration en eau et en tensioactif.

Si on considère qu'il y a autant de microréacteurs que de particules, cela revient à dire qu'il y a une particule par microréacteur. Pour un système donné de concentrations, les résultats de la simulation nous donnent accès au nombre de microréacteurs ainsi qu'aux distributions de tailles de microréacteurs. Nous avons donc accès au nombre de particules synthétisées ainsi que, par bilan de matière, à la distribution finale de tailles de particules. Nous avons représenté sur la Figure VI.29, le cas du système n° 8. Les distributions de tailles de particules simulée et expérimentale concordent assez bien. La taille moyenne finale simulée est légèrement inférieure à celle déterminée par le MET (environ 3 nm d'écart). Les autres systèmes présentent des résultats semblables à ceux du système n° 8, avec des tailles finales simulées légèrement inférieures à celles déterminées expérimentalement.

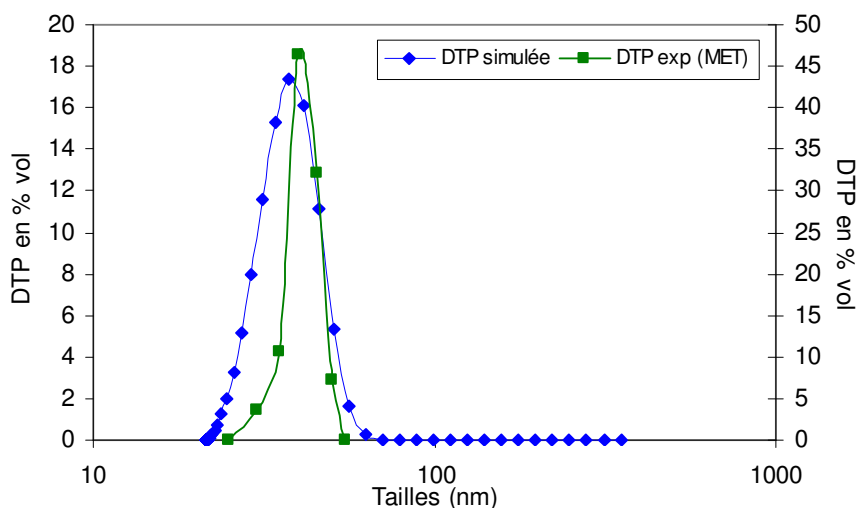


Figure VI.29. DTP finale, expérimentale et simulée, cas du système n° 8.

7. CONCLUSIONS

Nous avons mis en œuvre et quantifié la synthèse de la silice à partir de TEOS en microémulsion inverse eau-dans-huile stabilisée par du Brij30®. Nous avons montré qu'en modifiant la formulation de la microémulsion, il était possible d'adapter la taille des

gouttelettes de phase dispersée qui jouent le rôle de microréacteurs et de contrôler ainsi la taille des particules synthétisées.

D'un point de vue quantitatif, nous avons montré que l'hydrolyse du TEOS est l'étape limitante de la synthèse de la silice. Cette hydrolyse est plus lente qu'en phase homogène et entraîne une coalescence des gouttelettes de la microémulsion.

Nous avons développé un modèle numérique de coalescence et croissance de gouttelettes par interaction des molécules de TEOS avec celles du tensioactif à la surface des gouttelettes de la microémulsion. Les résultats obtenus sont satisfaisant et nous permettent de prédire la taille finale des microréacteurs ainsi que leur nombre avec une précision acceptable et ainsi de remonter à la distribution de tailles des particules de silice.

Table des figures

Figure VI.1. Synthèse de particules par précipitation en émulsion.-----	153
Figure VI.2. Domaine d'existence des microémulsions inverses (eau + 29 % ammoniacale)/heptane/Brij30.-----	155
Figure VI.3. Evolution de la taille des gouttelettes de la microémulsion en fonction des concentrations en tensioactif.-----	156
Figure VI.4. Evolution de la taille des gouttelettes de la microémulsion en fonction des concentrations en eau.-----	156
Figure VI.5. Influence de l'ajout d'éthanol sur une microémulsion.-----	158
Figure VI.6. Evolution de la distribution de taille des gouttelettes après ajout du TEOS.---	159
Figure VI.7. Evolution de la taille des microréacteurs, 24 heures après ajout du TEOS, en fonction des concentrations en tensioactif. $[\text{NH}_3] = 0.04 \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.3 \text{ mol/l}$.-----	160
Figure VI.8. Evolution de la taille des microréacteurs, 24 heures après ajout du TEOS, en fonction des concentrations en eau. $[\text{Brij30}] = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{NH}_3] = 0.045 \text{ mol/l}$, $[\text{TEOS}] = 0.04 \text{ mol/l}$.-----	161
Figure VI.9. Schéma d'une particule de silice dans son microréacteur.-----	161
Figure VI.10. Micrographie de particules de silice synthétisées dans la microémulsion 1 % phase aqueuse (à 29 % d'ammoniacale) et 13 % de tensioactif, avec $[\text{TEOS}] = 0.04 \text{ M}$.----	162
Figure VI.11. Evolution de la taille moyenne des particules de silice en fonction des concentrations en eau. $[\text{Brij30}] = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{NH}_3] = 0.045 \text{ mol/l}$, $[\text{TEOS}] = 0.04 \text{ mol/l}$.---	163
Figure VI.12. Evolution de la taille moyenne des particules de silice en fonction des concentrations en Brij30 [®] . $[\text{Eau}] = 0.3 \text{ mol/l}$, $[\text{NH}_3] = 0.04 \text{ mol/l}$.-----	164
Figure VI.13. Evolution de la concentration en TEOS au cours du temps, pour deux concentrations différentes en ammoniacale.-----	168
Figure VI.14. Détermination de la constante de vitesse d'hydrolyse k_h , pour deux concentrations différentes en ammoniacale.-----	169
Figure VI.15. Evolution de la constante d'hydrolyse k_h en fonction de la concentration en Brij30 [®] .-----	169
Figure VI.16. Evolution de la constante d'hydrolyse k_h en fonction de la concentration en eau.-----	170
Figure VI.17. Hydrolyse du TEOS, catalysée par l'ammoniacale, en microémulsion (a) et en phase homogène (b).-----	171

Figure VI.18. Mécanisme de formation des particules de silice en microémulsions.-----	172
Figure VI.19. Micrographies des particules de silice à différents temps de réaction, cas de la microémulsion 1 % phase aqueuse, 11 % de tensioactif et [TEOS] = 0.042 M. -----	173
Figure VI.20. Détermination de la constante de vitesse de croissance par agrégation, k_C . --	174
Figure VI.21. Classes de volume de gouttelettes mobile.-----	176
Figure VI.22. Algorithme de simulation numérique de coalescence des gouttelettes de la microémulsion.-----	181
Figure VI.23. Evolution de la concentration en TEOS (calculée et mesurée) et en silice en fonction du temps, cas du système n° 5.-----	182
Figure VI.24. DTP finales calculées et mesurées, cas du système n° 5.-----	183
Figure VI.25. Evolution du nombre de gouttelettes de la microémulsion en fonction du temps, cas du système n° 5.-----	183
Figure VI.26. Tailles caractéristique moyenne ($D_{(4,3)}$) calculées en fonction du temps, cas du système n° 5. -----	184
Figure VI.27. Diamètres simulés et mesurés en fonction des concentrations en eau et en tensioactif. -----	185
Figure VI.28. Nombre de microréacteurs simulés et calculés en fonction de la concentration en eau et en tensioactif. -----	186
Figure VI.29. DTP finale, expérimentale et simulée, cas du système n° 8. -----	186

Liste des tableaux

Tableau VI.1. Evolution du nombre de particules de silice synthétisées en fonction de différentes concentrations initiales en eau.-----	163
Tableau VI.2. Calcul du nombre de gouttelettes avant ajout du TEOS, du nombre de microréacteurs après ajout du TEOS et du nombre de particules de silice à la fin de la réaction. -----	166
Tableau VI.3. Liste des systèmes étudiés. -----	182
Tableau VI.4. Résultats (au temps t final) de la simulation numérique pour l'ensemble des systèmes étudiés.-----	185

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié et modélisé la synthèse de particules de silice, selon le procédé **Stöber**, en phase homogène et en émulsion. L'objectif était de maîtriser les conditions de synthèse des particules de silice et de balayer, du point de vue de la taille, l'ensemble de la gamme colloïdale.

L'étude de la synthèse des particules de silice par précipitation en phase homogène, selon le procédé **Stöber**, a permis, en jouant sur les concentrations en eau, en ammoniac ou en TEOS, de synthétiser des particules de silice dont la taille varie entre **50 et 500 nm**. Nous avons montré par une étude cinétique que l'hydrolyse du TEOS est l'étape limitante de la synthèse de la silice.

A partir de l'étude en phase homogène, nous nous sommes constitués une base de données composée de résultats concernant non seulement la taille des particules de silice, mais aussi leur croissance ainsi que leur cinétique d'hydrolyse. L'ensemble de ces informations nous a permis de modéliser la précipitation de la silice en phase homogène (sous Matlab®) en utilisant deux approches différentes. La première, basée sur les hypothèses de **LaMer** (1950), est une approche de type bilan de population, où l'on suppose qu'il y a nucléation pendant une courte période au début de la réaction, puis que les particules grossissent ensuite en absence de nucléation. La seconde approche proposée par **Bogush et Zukoski** (1991), également basée sur les bilans de population, suppose qu'il y a nucléation durant toute la synthèse, et agrégation des nuclei pour former les particules finales. En nous aidant de nos résultats et observations expérimentales, nous avons mis en défaut l'approche de LaMer et avons retenu la seconde approche qui semble bien correspondre et représenter la réalité des processus de précipitation de la silice en phase homogène.

L'originalité de ce travail de modélisation consiste en une étude rigoureuse des deux approches qui existent dans la littérature. Leur confrontation aux résultats expérimentaux nous a permis de cibler le modèle qui représente le mieux le processus de synthèse de la silice en phase homogène.

Une des perspectives de ce travail de modélisation en phase homogène pourrait consister à coupler les deux approches, en proposant un modèle d'agrégation des particules, mais avec une génération des nucléi liée à la vitesse de nucléation (et non à partir de la concentration en TEOS, comme nous l'avons fait), ainsi qu'une taille des nucléi qui dépend des conditions opératoires, comme dans la théorie classique de nucléation. Cependant, une telle approche nécessiterait de pouvoir mesurer précisément les tailles des nucléi, d'avoir accès à la vitesse de nucléation ainsi qu'aux différentes constantes relatives au procédé d'agrégation, ce qui semble difficile à réaliser actuellement.

Malgré l'effet déstabilisateur de l'éthanol produit lors de la réaction, nous avons transposé le procédé **Stöber** aux macroémulsions eau-dans-huile. La présence d'une phase bicontinue eau/heptane/tensioactif a conduit à la formation de particules de silice spongieuses, composées d'agglomérats de particules élémentaires, dont la forme globale est caractéristique d'un procédé d'agrégation rapide, avec des tailles moyennes en volume comprises entre **7 et 14 μm** .

L'étude en macroémulsion nous a permis de noter l'importance de procéder à la précipitation de la silice dans des systèmes stables, afin de permettre la synthèse de particules sphériques de manière reproductible. Ceci nous renseigne sur les difficultés qui existent quant à la mise en œuvre d'un tel procédé pour la production de particules sphériques de tailles supérieures au micron. La continuité de ce travail consisterait à modifier la formulation de l'émulsion en changeant de tensioactif ou en ajoutant des stabilisants. En effet, certains auteurs utilisent des polymères tensioactifs pour préparer des macroémulsions plus résistantes à la présence d'alcool et dont les gouttes sont capables d'être le siège des réactions.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons choisi de travailler avec des microémulsions, qui sont des systèmes thermodynamiquement stables. Ces microémulsions ne sont pas altérées par la présence d'éthanol. Nous avons donc transposé le procédé **Stöber** aux microémulsions inverses eau-dans-huile stabilisées par du Brij30[®]. Nous avons montré qu'en modifiant la formulation initiale de la microémulsion, il était possible d'adapter la taille des gouttelettes de phase dispersée qui jouent le rôle de microréacteurs et de contrôler ainsi la taille des particules synthétisées. Les particules de silice obtenues sont sphériques, denses et monodispersées avec des tailles finales comprises entre **32 et 49 nm**.

D'un point de vue quantitatif, nous avons montré que l'hydrolyse du TEOS est l'étape limitante de la synthèse de la silice tout comme cela est le cas en phase homogène. Cette hydrolyse est plus lente qu'en phase homogène et entraîne une coalescence des gouttelettes de la microémulsion accompagnée d'un accroissement supplémentaire de la taille des gouttelettes lié à la génération d'éthanol par la réaction.

Nous avons développé un modèle numérique de coalescence des gouttelettes par interaction des molécules de TEOS avec celles du tensioactif à la surface des gouttelettes de la microémulsion, couplée à la croissance des gouttelettes par coalescence et génération d'éthanol. Les résultats obtenus sont satisfaisants et nous permettent de prédire la taille finale des microréacteurs ainsi que leur nombre avec une précision acceptable. Ces résultats nous permettent ensuite de remonter à la distribution de taille des particules de silice par bilan de matière et donc à leur taille moyenne finale.

Notre travail sur la modélisation de la coalescence couplée à la croissance des gouttelettes de la microémulsion, est inédit. En effet, les quelques équipes de chercheurs qui se sont intéressées à l'aspect modélisation en microémulsion n'ont jamais modélisé et mis en

avant le mécanisme de coalescence et croissance des gouttelettes. Enfin, la transposition réussie du procédé **Stöber** pour la synthèse de la silice, de la phase homogène aux microémulsions, ainsi que sa modélisation, est un travail complet qui améliore significativement la compréhension du processus de synthèse de la silice.

Une perspective actuelle de ce travail de thèse consiste à la préparation de nano ou miniémulsions par un processus d'inversion de phase transitionnelle, induite par la température (PIT). Ce procédé nécessite l'utilisation d'un tensioactif sensible à la température et permet la fabrication d'émulsions stables cinétiquement et dont la taille des gouttes est de l'ordre de 50 à 200 nm.

Nous pouvons également envisager la récupération des particules de silice notamment pour les synthèses réalisées en microémulsion.

Enfin, il est possible d'envisager l'utilisation du procédé **Stöber** pour la fabrication d'autres particules comme le TiO_2 et de réaliser une étude complète en phase homogène et en émulsion afin de se rendre compte des éventuelles similitudes ou différences qui existent avec la silice par rapport aux mécanismes de synthèse et aux différents aspects abordés dans ce travail de thèse.

NOMENCLATURE

Lettres grecques

β	noyau d'agrégation ou d'agglomération ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
β_0	constante de noyau d'agrégation ou d'agglomération ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
δ	fonction de Dirac (-)
ϵ_0	constante diélectrique absolue du vide ($= 8.85 \text{ pF} \cdot \text{m}^{-1}$)
ϵ_r	constante diélectrique relative du milieu (-)
ϕ_s	facteur de forme surfacique (-)
ϕ_v	facteur de forme volumique (-)
κ	paramètre de Debye-Huckel (m^{-1})
Γ	fréquence de brisure (s^{-1})
γ	tension superficielle ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)
γ_i	tension interfaciale ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)
η	facteur d'efficacité (-)
μ	viscosité de la solution ou de la phase continue ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)
μ	potentiel chimique ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
μ_k	moment (en volume) d'ordre k (m^{3k-3})
θ	angle de contact ($^\circ$)
ρ_c	masse volumique du cristal ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
ρ_e	masse volumique de l'eau ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
$\rho_{\text{éthanol}}$	masse volumique de l'éthanol ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
ρ ou ρ_{silice}	masse volumique de la silice ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
τ	temps de séjour (s)
ψ_0	potentiel de surface des particules en interaction (V)

Lettres latines

a	activité ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
\mathcal{A}	affinité chimique ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
A	paramètre cinétique de la loi de nucléation ($\text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$)
A	indice de l'acide gras (-)

A	surface des cristaux (m^2)
A	rapport molaire (eau/TEOS) (-)
A_C	surface d'un cristal (m^2)
A_h	constante de Hamaker (J)
A_S	potentiel d'interaction (J.m^{-2})
B	paramètre thermodynamique de la loi de nucléation (-)
C^*	solubilité (mol.m^{-3})
C	concentration à un instant t (mol.m^{-3})
C_0	concentration à l'état initial (mol.m^{-3})
C_{aq}	concentration massique de la phase aqueuse (kg.m^{-3})
C_E	concentration massique à l'entrée (kg.m^{-3})
C_S	concentration massique à la sortie (kg.m^{-3})
C_S	concentration de la phase solide en solution (mol.m^{-3})
C_{silice}	concentration de la silice en solution (mol.m^{-3})
c_i	concentration à l'interface cristal/solution (mol.m^{-3})
c_{sol}	concentration du soluté dans la solution (mol.m^{-3})
D	diffusivité volumique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
Da	nombre de Damköler (-)
D_g	diamètre moyen en volume d'une goutte (m)
D_M	diamètre moyen en volume d'un microréacteur (m)
D_p	diamètre moyen d'une particule de silice (m)
$D_{(4,3)}$	diamètre moyen en volume (m)
d_n	diamètre des nucléi (m)
f_w	fraction massique de la phase aqueuse (-)
$g(L,t)$	fonction de distribution volumique (m^{-1})
g	ordre cinétique de croissance cristalline (-)
G	vitesse de croissance linéaire ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
G	vitesse de croissance des gouttelettes ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
h	distance entre deux particules (m)
i	classe de particules ou de gouttelettes (-)
I	force ionique (mol.m^{-3})

k	conductivité de l'émulsion (mS.cm^{-1})
k_B	constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
k_C	constante de croissance (s^{-1})
k_d	coefficient de transfert de matière (m.s^{-1})
k_G	constante cinétique de croissance cristalline (m.s^{-1})
kg	facteur cinétique qui dépend de la puissance d'agitation (-)
k_h	constante d'hydrolyse du TEOS (s^{-1})
k_N	constante cinétique de nucléation ($\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
k_w	conductivité de la phase aqueuse (mS.cm^{-1})
K_S	produit de solubilité vraie ($\text{mol}^2.\text{l}^{-2}$)
K_S'	produit de solubilité apparente ($\text{mol}^2.\text{l}^{-2}$)
l	longueur d'affaiblissement (m)
L	taille caractéristique de particules (m)
L	taille caractéristique de gouttelettes (m)
L_m	taille moyenne (m)
$\overline{L_i}$	moyenne arithmétique des longueurs pour la classe i (m)
L^*	taille des nucléi (nm)
M_C	masse molaire du cristal formé (kg.mol^{-1})
$M_{\text{éthanol}}$	masse molaire de l'éthanol (kg.mol^{-1})
M_{silice}	masse molaire de la silice (kg.mol^{-1})
m	nombre de classes de tailles (-)
m_k	moment de la distribution d'ordre k (m^{k-3})
m_s	masse des cristaux par unité de volume (kg.m^{-3})
m_C	masse totale des cristaux (kg)
N	vitesse d'agitation (tr.min^{-1})
N	nombre de particules (-)
N_0	distribution expérimentale initiale (-)
N_A	nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$)
N_i	nombre de particules de la classe i (-)
N_{exp}	distribution expérimentale (-)
$N_{\text{Gouttes initiales}}$	nombre de gouttelettes initiales (-)

$N_{\text{Microréacteurs}}$	nombre de microréacteurs (-)
$N_{\text{particules}}$	nombre de particules (-)
$n(V,t)$	densité de population de particules de volume V (nbre.m ⁻⁶)
n	ordre cinétique de nucléation (-)
n	nombre de particules par unité de volume (m ⁻³ .s ⁻¹)
n_E	densité de population de l'alimentation (m ⁻³ .s ⁻¹)
n_{silice}	nombre de moles de silice (mol)
n_{f_SiO2}	nombre de moles finales de silice (mol)
nt	nombre de pas de temps (-)
$ntemps$	nombre de pas de temps (-)
n_{0_TEOS}	nombre de moles initiales de TEOS (mol)
Q	débit volumique (m ³ .s ⁻¹)
Q_E	débit volumique de l'alimentation (m ³ .s ⁻¹)
Q_S	débit volumique de soutirage (m ³ .s ⁻¹)
r_A	vitesse d'agrégation (m ⁻³ .s ⁻¹)
r_B	vitesse de brisure (m ⁻³ .s ⁻¹)
r_N	vitesse de nucléation primaire (m ⁻³ .s ⁻¹)
r_{N2}	vitesse de nucléation secondaire (m ⁻³ .s ⁻¹)
R	constante des gaz parfaits (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
R	rapport molaire (eau/tensioactif) (-)
r	rayon de la particule (m)
r^{crit}	rayon critique (m)
S	rapport de sursaturation (-)
S	indice de saponification de l'ester (-)
s	sursaturation absolue (mol.m ⁻³)
S_r	sursaturation relative (-)
T	température (K)
t	temps (s)
t_{final}	temps final (s)
V	volume des particules de silice (m ³)
V	volume des gouttelettes (m ³)

V	volume de la solution (m^3)
V	potentiel d'interaction total (V)
$V_{\text{ammoniaque}}$	volume d'ammoniaque (m^3)
V_{eau}	volume d'eau (m^3)
V_{goutte}	volume de la goutte (m^3)
$V_{\text{Microréacteur}}$	volume d'un microréacteur (m^3)
$V_{\text{f_ammoniaque}}$	volume final d'ammoniaque (m^3)
$V_{\text{f_eau}}$	volume final d'eau (m^3)
$V_{\text{f_éthanol}}$	volume final d'éthanol (m^3)
$V_{\text{f_silice}}$	volume de silice (m^3)
$V_{\text{phase dispersée}}$	volume de la phase dispersée (m^3)
$V_{\text{phase dispersée AVEC éthanol}}$	volume de phase dispersée en incluant l'éthanol (m^3)
V_A	potentiel des forces attractives de Van der Walls (V)
V_R	potentiel des forces de répulsion électrostatiques (V)
V_S	potentiel de répulsion structurelle (V)
V_m	volume moléculaire (m^3)
V_m	volume moyen (m^3)
V_f	volume final des particules (m^3)
W	stabilité de la dispersion (-)
W	travail (J)
x_i	classe de volume i (m^3)
X_0	vecteur de conditions initiales (-)
Z_i	charges des ions présents en solution (-)

Abréviations

DC	fonction erreur, Différence des moindres Carrés (-)
HLB	Balance Hydrophile Lipophile (-)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

Aelion R., Loebel A. et Eirich F., “*Hydrolysis of ethyl silicate*”, Journal of the American chemical society, **72**, 5705-5712, 1950.

Allen L. H. et Matijevic E., “*Stability of colloidal silica : I. Effect of simple electrolytes*”, Journal of colloid and interface science, **31**, n° 3, 287-296, 1969.

Arriagada F. J. et Osseo-Asare K., “*Preparation of SiO₂ nanoparticles in a non-ionic reverse micellar system*”, Colloids and Surfaces, **50**, 321-339, 1990.

Arriagada F. J. et Osseo-Asare K., “*Phase and dispersion stability effects in the synthesis of silica nanoparticles in a non-ionic reverse microemulsion*”, Colloids and surfaces, **69**, 105-115, 1992.

Arriagada F. J. et Osseo-Asare K., “*Synthesis of nanosize silica in Aerosol OT reverse microemulsions*”, Journal of colloid and interface science, **170**, 8-17, 1995.

Arriagada F. J. et Osseo-Asare K., “*Controlled hydrolysis of tetraethoxysilane in a non-ionic water-in-oil microemulsion : a statistical model of silica nucleation*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **154**, 311-326, 1999a.

Arriagada F. J. et Osseo-Asare K., “*Synthesis of nanosize silica in a non-ionic water-in-oil microemulsion : effects of water/surfactant molar ratio and ammonia concentration*”, Journal of colloid and interface science, **211**, 210-220, 1999b.

Arriagada F. J. et Osseo-Asare K., “*Growth kinetics of nanosize silica in a non-ionic Water-in-Oil microemulsion : a reverse micellar pseudophase reaction model*”, Journal of colloid and interface science, **218**, 68-76, 1999c.

B

Bailey J. K., Macosko C. W. et Mecartney M. L., “*Modeling the gelation of silicon alkoxides*”, Journal of non – crystalline solids, **125**, 208-223, 1990.

Bailey J. K. et Mecartney M. L., “*Formation of colloidal silica particles from alkoxides*”, Colloids and surfaces, **63**, 151-161, 1992.

Bailey J. K., Nagase T., Broberg S. M. et Mecartney M. L., “*Microstructural evolution and rheological behaviour during the gelation of ceramic sols*”, Journal of non – crystalline solids, **109**, 198-210, 1989.

Bandyopadhyaya R., Kumar R. et Gandhi K.S., “*Simulation of precipitation reactions in reverse micelles*”, Langmuir, **16**, n° 18, 7139-7149, 2000.

- Bandyopadhyaya R., Kumar R., Gandhi K.S. et Ramkrishna D., “*Modelling of precipitation in reverse micellar systems*”, *Langmuir*, **13**, 3610-3620, 1997.
- Bancroft W. D., “*The theory of emulsification, V*”, *Journal of Physical Chemistry*, **17**, n° 6, 501-519, 1913.
- Becher P., “*Emulsions : Theory and Practice*”, 2^{ème} édition, Reinhold publishing corporation, New York, USA, 1966.
- Becker R. R. et Döring W., “*Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten. Dampfern*”, *Analytische Physik*, **24**, 719-752, 1935.
- Bergna H. E., *The colloid chemistry of silica*, Advances in chemistry series 234, The American chemical society, Washington, 1994.
- Berry E. X., “*Cloud droplets by collection*”, *Journal of the atmospheric sciences*, **24**, n° 6, 688-701, 1967.
- Bogush G. H., Tracy M. A. et Zukoski C. F., “*Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction*”, *Journal of non-crystalline solids*, **104**, 95-106, 1988.
- Bogush G. H. et Zukoski C. F., “*Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides*”, *Journal of colloid and interface science*, **142**, n° 1, 1-18, 1991a.
- Bogush G. H. et Zukoski C. F., “*Uniform silica particle precipitation : an aggregative growth model*”, *Journal of colloid and interface science*, **142**, n° 1, 19-34, 1991b.
- Boistelle R. et Astier J. P., “*Crystallisation mechanism in solution*”, *Journal of crystal growth*, **90**, 14-30, 1988.
- Boukari H., Long G. G. et Harris M. T., “*Polydispersity during the formation and growth of the Stöber silica particles from small-angle X-Ray scattering measurements*”, *Journal of colloid and interface science*, **229**, 129-139, 2000.
- Boutonnet M., Kizling J., Stenius P. et Maire G., “*The preparation of monodisperse colloidal particles from microemulsions*”, *Colloids and Surface*, **5**, n° 3, 209-225, 1982.
- Brinker C. J. et Scherer G. W., *Sol – Gel science : The physics and chemistry of sol – gel processing*, Academic Press, Boston, 1990.
- Bromley L. A., “*Thermodynamics properties of strong electrolytes in aqueous solution*”, *AIChE*, **19**, n° 2, 313-320, 1973.
- Buining P. A., Liz-Marzan L. M. et Philipse A. P., “*A simple preparation of small, smooth silica spheres in a seed alcocol for Stöber Synthesis*”, *Journal of colloid and interface science*, **179**, 318-321, 1996.

Burton W. K., Cabrera N. et Frank F. C., “*The growth of crystals and the equilibrium structure of their surface*”, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, **243**, n° 866, 299-358, 1951.

Byers C. H., Harris M. T. et Williams D. F., “*Controlled microcrystalline growth studies by dynamic laser-light-scattering methods*”, Industrial & Engineering Chemistry Research, **26**, 1916-1923, 1987.

C

Carette L. et Pouchol J. M., “*SiliconesSI*”, Techniques de l'ingénieur, **A3475**, 1995.

Chang C. L. et Fogler S., “*Kinetics of silica particle formation in non-ionic W/O microemulsions from TEOS*”, AIChE journal, **42**, n° 11, 3153-3163, 1996.

Chang C. L. et Fogler S., “*Controlled formation of silica particles from TetraEthylOrthoSilicate in non-ionic water-in-oil microemulsions*”, Langmuir, **13**, 3295-3307, 1997.

Chen S. L., Dong P. et Yang G. H., “*The size dependence of growth of monodisperse silica particles from tetraalkoxysilane*”, Journal of colloid and interface science, **189**, 268-272, 1997.

Chen S. L., Dong P., Yang G. H. et Yang J. J., “*Characteristic aspects of formation of new particles during the growth of monosize silica seeds*”, Journal of colloid and interface science, **180**, 237-241, 1996.

Coenen S. et De Kruif C. G., “*Synthesis and growth of colloidal silica particles*”, Journal of colloid and interface science, **124**, 104-110, 1988.

D

David R., Marchal P. et Marcant B., “*Modelling of agglomeration in industrial crystallization from solution*”, Chemical engineering technology, **18**, 1-8, 1995.

Davies J. T., “*A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent*”, Proceedings of the second international congress of surface activity, 426-438, London 1957.

Debuigne F., Jeunieu L., Wiame M. et Nagy J. B., “*Synthesis of organic nanoparticles in different W/O microemulsions*”, Langmuir, **16**, 7605-7611, 2000.

Destrée C. et Nagy J. B., “*Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions*”, Advances in colloid and interface science, **123-126**, 353-367, 2006.

Dirksen J. A. et Ring T. A., “*Fundamentals of crystallization : kinetic effects on particle size distributions and morphology*”, Chemical engineering science, **45**, 2389-2427, 1991.

Drake R. L., “*The scalar transport equation of coalescence theory : moments et kernels*”, Journal of the atmospheric sciences”, **29**, 533-547, 1972.

E

Elimelech M., Gregory J., Jia X. et Williams R., “*Particle deposition and aggregation – Measurement, modelling and simulation*”, Colloid and surface engineering series, Oxford : Butterworth-Heinemann Ltd, 1995.

Esquena J., Pons R., Azemar N., Caelles J. et Solans C., “*Preparation of monodisperse silica particles in emulsion media*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **123-124**, 575-586, 1997.

Esquena J. et Solans C., “*Phase changes during silica particle formation in water-in-oil emulsions*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **183-185**, 533-540, 2001.

Esquena J., Tadros Th. F., Kostarelos K. et Solans C., “*Preparation of narrow size distribution silica particles using microemulsions*”, Langmuir, **13**, 6400-6406, 1997.

Ethayaraja M., Dutta K., Muthukumaran D. et Bandyopadhyaya R., “*Nanoparticle formation in water-in-oil microemulsions : Experiments, mechanism, and Monte Carlo simulation*”, Langmuir, **23**, 3418-3423, 2007.

F

Feeney P. J., Napper D. H. et Gilbert R. G., “*Coagulative nucleation and particles size distributions in emulsion polymerisation*”, Macromolecules, **17**, 2520-2529, 1984.

Finkle P., Draper H. D., Hildebrand J. H., “*The theory of emulsification*”, Journal of the American Chemical Society, **45**, n° 12, 2780-2788, 1923.

Friedlander S. K. et Wang C. S., “*The self-preserving particle size distribution for coagulation by Brownian motion*”, Journal of Colloid and Interface Science, **22**, 126-132, 1966.

Finnie K. S., Bartlett J. R., Barbé J.-C. A. et Kong L., “*Formation of silica nanoparticles in microemulsions*”, Langmuir, **23**, 3017-3024, 2007.

G

Garside J., “*Industrial crystallization from solution*”, Chemical engineering science, **40**, n° 1, 3-26, 1985.

Gobe M., Kon-No K., Kandori K. et Kitahara A., “*Preparation and characterization of monodisperse magnetite sols in W/O microemulsion*”, Journal of colloid and interface science, **93**, 293-295, 1983.

Green D. L., Lin J. S., Lam Y. F., Hu M. Z., Schaefer D. W. et Harris M. T., “*Size, volume fraction, and nucleation of Stöber silica nanoparticles*”, Journal of colloid and interface science, **266**, 346-358, 2003a.

Green D. L., Jayasundara S., Lam Y. F. et Harris M. T., “*Chemical reaction kinetics leading to the first Stöber silica nanoparticles – NMR and SAXS investigation*”, Journal of non-crystalline solids, **315**, 166-179, 2003b.

Griffin W.C., “*Classification of surface active agents by HLB*”, Journal of the society of cosmetic chemists, **1**, 311-326, 1949.

Griffin W.C., “*Calculations of HLB values of non-ionic surfactant*”, Journal of the society of cosmetic chemists, **5**, 249-256, 1954.

H

Hardy A. B., Gowda G., Mc Mahon T. J., Riman R. E., Rhine W. E. et Bowen H. K., “*Preparation of oxide powders*”, in J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich (Eds), Ultrastructure processing of advanced ceramics, Wiley – Interscience, New York, 407-428, 1988.

Harking W. D., Davies E. C. H., Clark G. L., “*The orientation of molecules in the surfaces of liquids, the energy relations at surfaces, solubility, adsorption, emulsification, molecular association and the effect of acids and bases on interfacial tension (Surface energy VI.)*”, Journal of the American Chemical Society, **39**, n° 4, 541-596, 1917.

Harris M. T., “*Ultrafine precursor powders by homogeneous precipitation and electrodispersion*”, Ph.D. dissertation, University of Tennessee, 1992.

Harris M. T., Brunson R. R. et Byers C. H., “*The base-catalysed hydrolysis and condensation reactions of dilute and concentrated TEOS solutions*”, Journal of non – crystalline solids, **121**, 397-403, 1990.

Hench L. L., “*Sol – Gel silica : properties, processing and technology transfer*”, Westwood, New Jersey, 1998.

Hounslow M. J., Ryall R. L. et Marshall V. R., “*A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation*”, AIChE Journal, **34**, n° 11, 1821-1832, 1988.

I

Israelachvili J. N., “*Intermolecular and surface forces*”, Academic Press, New York, 1985.

J

Jean J. H. et Ring T. A., “*Nucleation and growth of monosized TiO_2 powders from alcohol solution*”, *Langmuir*, **2**, 251-255, 1986.

K

Kandori K., Kon-No K. et Kitahara A., “*Formation of ionic water/oil microemulsions and their application in the preparation of CaCO_3 particles*”, *Journal of colloid and interface science*, **122**, n° 1, 78-82, 1988.

Karagiozov C. et Momchilova D., “*Synthesis of nano-sized particles from metal carbonates by the method of reversed micelles*”, *Chemical engineering and processing*, **44**, 115-119, 2005.

Kawai T., Usui Y. et Kon-No K., “*Synthesis and growth mechanism of GeO_2 particles in AOT reversed micelles*”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **149**, 39-47, 1999.

Kim S. et Zukoski C. F., “*A model of growth by hetero-coagulation in seeded colloidal dispersions*”, *Journal of colloid and interface science*, **139**, n° 1, 198-212, 1990.

Kind M. et Mersmann A., “*Methode zur Berechnung der homogenen Keimbildung aus wässerigen Lösungen*”, *Chemie Ingenieur Technik*, **55**, n° 9, 720-721, 1983.

Klein J. P., Boistelle R. et Dugua J., “*Cristallisation industrielle – Aspects pratiques*”, *Techniques de l'ingénieur - traité Génie des procédés*, **J 2 788**, 1-32, 1994.

Konishi Y. et Doyle F. M., “*Kinetics of hydrolysis and precipitation in aqueous-organic systems. I Analysis of homogeneous nucleation and agglomeration*”, *Hydrometallurgy*, **35**, n° 2, 203-222, 1994.

Konno M., Inomata H., Matsunaga T. et Saito S., “*Growth rate of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicate*”, *Journal of chemical engineering of Japan*, **27**, n° 1, 134-136, 1994.

Kumar S. et Ramkrishna D., “*On the solution of population balance equations by discretization – I. A fixed pivot technique*”, *Chemical engineering science*, **51**, n° 8, 1311-1332, 1996.

Kumar S. et Ramkrishna D., “*On the solution of population balance equations by discretization – III. Nucleation, growth and aggregation of particles*”, *Chemical engineering science*, **52**, n° 24, 4659-4679, 1997.

Kurihara K., Kizling J., Stenius P. et Fendler J. H., “ *Laser and pulse radiolytically induced colloidal gold formation in water and in water-in-oil microemulsions*”, Journal of the American chemical society, **105**, n° 9, 2574-2579, 1983.

ℒ

LaMer V. K. et Dinegar R. H., “*Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols*”, Journal of the American chemical society, **72**, n° 11, 4847-4854, 1950.

LaMer V. K. et Pound G. M., “*Kinetics of crystalline nucleus formation in supercooled liquid Tin^{1,2}*”, Journal of the American chemical society, **74**, n° 9, 2323-2332, 1952.

Lee K., Look J. L., Harris M. T. et McCormick A. V., “*Assessing extreme models of the Stöber synthesis using transients under a range of initial composition*”, Journal of colloid and interface science, **194**, 78-88, 1997.

Lee K., Sathyagal A. N. et McCormick A. V., “*A closer look at an aggregative model of the Stöber process*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **144**, 115-125, 1998.

Lee Y. G., Oh C., Yoo S. K., Koo S. M. et Oh S. G., “*New approach for the control of size and surface characteristics of mesoporous silica particles by using mixed surfactants in W/O emulsion*”, Microporous and mesoporous materials, **86**, 134-144, 2005.

Levine S., Bowen B. D. et Partridge S. J., “*Stabilization of emulsions by fine particles II. capillary and van der Waals forces between particles*”, Colloids and Surfaces, **38**, n° 2, 345-364, 1989.

Lindberg R., Sjöblom J. et Sundholm G., “*Preparation of silica particles utilizing the sol-gel and the emulsion-gel processes*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **99**, 79-88, 1995.

Look J. L., Bogush G. H. et Zukoski C. F., “*Colloidal interactions during the precipitation of uniform submicrometre particules*”, Faraday discussion of the chemical society, **90**, 345-357, 1990.

Lopez-Quintela M. A., “*Synthesis of nanoparticles in microemulsions : formation mechanisms and growth control*”, Current opinion in colloid and interface science, **8**, 137-144, 2003.

Lopez-Quintela M. A. et Rivas J., “*Chemical reactions in microemulsions : a powerful method to obtain ultrafine particles*”, Journal of colloid and interface science, **158**, 446-451, 1993.

Low G. C., “*Agglomeration effects in Aluminium Trihydroxyde precipitation*”, Ph. D. thesis, University of Queensland, Australia, 1975.

M

Makrides A. C., Turner M. et Slaughter J., “*Condensation of silica from supersaturated silicic acid solutions*”, Journal of colloid and interface science, **73**, n° 2, 345-367, 1980.

Matsoukas T. et Gulari E., “*Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalysed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate*”, Journal of colloid and interface science, **124**, n° 1, 252-261, 1988.

Matsoukas T. et Gulari E., “*Monomer-addition growth with a slow initiation step : a growth model for silica particles from alkoxides*”, Journal of colloid and interface science, **132**, n° 1, 13-21, 1989.

Matsoukas T. et Gulari E., “*Self-sharpening distributions revisited – polydispersity in growth by monomer addition*”, Journal of colloid and interface science, **145**, n° 2, 557-562, 1991.

Mersmann A., “*Design of crystallizers*”, Chemical engineering and processing, **23**, n° 4, 213-228, 1988.

Mersmann A., Crystallization Technology Handbook, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 2001.

Midmore B. R., “*Effect of Aqueous Phase Composition on the Properties of a Silica-Stabilized W/O Emulsion*”, Journal of Colloid and Interface Science, **213**, n° 2, 352-359, 1999.

Monnoyer Ph., Fonseca A. et Nagy J. B., “*Preparation of colloidal AgBr particles from microemulsions*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **100**, 233-243, 1995.

Mullin J. W., Crystallization, 4^{ème} édition, Butterworth and Heinemann Edition, Oxford, 2001.

N

Napper D. H., Polymeric stabilization of colloidal dispersions, colloid science, Academic Press, 1983.

Neville A.M., *Propriété des bétons*, Éditions Eyrolles, 806 pages, 2000.

Nielsen A. E., “*Kinetics of precipitation*”, Pergamon Press, Oxford, 1964.

Niemann, B., F. Rauscher, D. Adityawarman, A. Voigt, K. Sundmacher, “*Microemulsion assisted precipitation of particles: experimental and model-based analysis*”, Chemical Engineering and Processing, **45**, 917-935, 2006.

Nogami M. et Moriya Y., “*Glass formation through hydrolysis of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ with NH_4OH and HCl solution*”, Journal of non-crystalline solids, **37**, 191-201, 1980.

Nyvt J. O., Söhnle O., Matuchova M. et Broul M., “*The kinetics of industrial crystallization*”, Elsevier, Amsterdam, 1985.

O

Okudera H. et Yokogawa Y., “*Formation of TiO_2 thin films by hydrolysis of Ti-tetraethoxide in ethanol : kinetics, surface morphology, constituent phases and their formation mechanism*”, Thin solids films, **401**, 124-130, 2001.

Ontiveros C., “*Polymerisation and deposition of silica in aqueous solutions*”, PhD. Thesis, Princeton University, 1983.

P

Pope E. J. A. et Mackenzie J. D., “*Sol-gel processing of silica II. The role of the catalyst*”, Journal of non – crystalline solids, **87**, 185-198, 1986.

R

Randolph A. D. et Larson M. A., “*Theory of particulate processes*”, Second edition, Academic Press, New York, 1988.

Reerink H. et Overbeek J. T. G., “*The rate of coagulation as a measure of the stability of silver iodide sols*”, Discussions of the Faraday Society, **18**, 74-84 , 1954.

Rousseaux J. M., Falk L., Muhr H., Plasari E., “*Micromixing efficiency of a novel sliding-surface mixing device*”, AIChE journal, **45**, n° 10, 2203-2213, 1999.

Rouvière J., Couret J. M., Lindheimer M., Dejardin J. L. et Marrony R., “*Structure des agrégats inverses d'AOT. I. Forme et taille des micelles*”, Journal de chimie physique, **76**, n° 3, 289-296, 1979.

S

Sager W., Eicke H. F. et Sun W., “*Precipitation of nanometre-sized uniform ceramic particles in emulsions*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **79**, 199-216, 1993.

Salager J. L., Anton R. et Aubry J. M., Formulation des émulsions par la méthode du HLD, Techniques de l'ingénieur, **J 2158**, 2006.

Sampson K. J. et Ramkrishna D., “A new solution to the Brownian coagulation equation through the use of root-shifted problem-specific polynomials”, Journal of colloid and interface science, **103**, n° 1, 245-254, 1985.

Schuman T. E. W., “Theoretical aspects of fog particles”, Journal of the royal meteorological society, **66**, 195-207, 1940.

Scott W. T., “Analytic studies of cloud droplet coalescence I”, Journal of the atmospheric sciences, **25**, 54-65, 1968.

Sherwood J. N. et Ristic R. I., “The influence of mechanical stress on the growth and dissolution of crystals”, Chemical engineering science, **56**, n° 7, 2267-2280, 1999.

Smit D. J., Hounslow M. J. et Paterson W. R., “Aggregation and gelation – I. Analytical solutions for CST and Batch operation”, Chemical engineering science, **49**, n° 7, 1025-1035, 1994.

Smit D. J., Hounslow M. J. et Paterson W. R., “Aggregation and gelation – III. Numerical classification of kernels and case studies of aggregation and growth”, Chemical engineering science, **50**, n° 5, 849-862, 1995.

Smoluchowski M. V., “Versuch eine matematischen theorie der koagulationskinetik kolloider lösungen”, Zeitschrift für physikalische chemie, **92**, 129-168, 1917.

So J. H., Bae S. H., Yang S. M. et Kim D. H., “Preparations of silica slurry for wafer polishing via controlled growth of commercial silica seeds”, Korean journal of chemical engineering, **18**, n° 4, 547-554, 2001.

Söhnel O. et Garside J., Precipitation – Basic principles and industrial applications, Butterworth and Heinemann Edition, Oxford, 17-27, 1992.

Solans C., Izquierdo P., Nolla J., Azemar N. et Garcia-Celma M. J., “Nano-emulsions”, Current Opinion in Colloid and Interface Science, **10**, 102-110, 2005.

Sugimoto T., “Preparation of monodispersed colloidal particles”, Advances in colloid and interface science, **28**, 65-108, 1987.

Stöber W., Fink A. et Bohn E., “Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range”, Journal of colloid and interface science, **26**, 62-69, 1968.

Stockmayer W. H., “Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers”, Journal of Chemical Physics, **11**, n° 2, 45-55, 1943.

T

Tan C. G., Bowen B. D. et Epstein N., “Production of monodisperse colloidal silica spheres: effect of temperature”, Journal of colloid and interface science, **118**, n° 1, 290-293, 1987.

Thompson P. D., dans *“Proceedings International Conference Cloud Physics”*, p. 115, Toronto, 1968.

Tobin T., Muralidhar R., Wright H., Ramkrishna D., *“Determination of coalescence frequencies in liquid-liquid dispersions: effect of drop size dependence”*, Chemical Engineering science, **45**, 3491-3504, 1990.

V

Van Blaaderen A., Van Geest J. et Vrij A., *“Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes : particle formation and growth mechanism”*, Journal of colloid and interface science, **154**, n° 2, 481-501, 1992a.

Van Blaaderen A. et Kentgens A. P. M., *“Particle morphology and chemical microstructure of colloidal silica spheres made from alkoxysilanes”*, Journal of non-crystalline solids, **149**, 161-178, 1992b.

Van Blaaderen A. et Vrij A., *“Synthesis and characterisation of monodisperse colloidal organo-silica spheres”*, Journal of colloid and interface science, **156**, n° 1, 1-18, 1993.

Van Helden A. K., Jansen J. W. et Vrij A., *“Preparation and characterisation of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents”*, Journal of colloid and interface science, **81**, n° 2, 354-368, 1981.

Veesler S., Puel F. et Fevotte G., Polymorphisme dans les procédés de cristallisation en solution, STP pharma pratiques, 1er trimestre 2005.

Volmer M. et Weber A., *“Keimbildung in übersättigten Gebilden”*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, **119**, 277-301, 1926.

W

Weres O., Yee A. et Tsao L., *“Kinetics of silica polymerisation”*, Journal of colloid and interface science, **84**, 379-402, 1981.

Westhoff G. M., Butler B. K., Kramer H. J. et Jansens P. J., *“Growth behaviour of crystals formed by primary nucleation on different crystalliser scales”*, Journal of crystal growth, **V 237-239**, n° 3, 2136-2141, 2002.

Y

Yanagi M, Asano Y., Kandori K., Kon-no K. et Kitahara A., 1986 Shikizai Technical Conference, Osaka Japan, p. 86, 1986.

Yotsumoto H. et Yoon R. H., *“Application of Extended DLVO Theory: II. Stability of Silica Suspensions”*, Journal of colloids and interface science, **157**, n° 2, 434-441, 1993.

Pour en savoir plus...

A

Artaki I., Bradley M., Zerda T. W. et Jonas J., “*NMR and Raman study of the hydrolysis reaction in sol – gel processes*”, Journal of physical chemistry, **89**, 4399-4404, 1985.

Aubry J. M. et Schorsch G., “*Formulation : présentation générale*”, Techniques de l'ingénieur - traité Génie des procédés, **J 2 110**, 1-20, 1999.

B

Barnickel P., Wokaun A., Sager W. et Eike H. F., “*Size tailoring of silver colloids by reduction in W/O microemulsions*”, Journal of colloid and interface science, **148**, n° 1, 80-90, 1992.

Binks B. P. et Dong J., “*Emulsions and equilibrium phase behaviour in silicone oil + water + non-ionic surfactant mixtures*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **132**, 289-301, 1998.

Binks B. P. et Whitby C. P., “*Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions : improving emulsion stability*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **253**, 105-115, 2005.

Bognolo G., “*Tensioactifs non ioniques, propriétés : tableaux comparatives*”, Techniques de l'ingénieur - traité Génie des procédés, **J 2 266**, 1-8, 2004.

Bommarius A. S., Holzwarth J. F., Wang D. I. C. et Hatton T. A., “*Coalescence and solubilize exchange in a cationic four-component reversed micellar system*”, Journal of physics and chemistry, **94**, 7232-7239, 1990.

Bradford E. B., Vanderhoff J. W. et Alfrey T., “*The use of monodisperse latexes in an electron microscope investigation of the mechanism of emulsion polymerisation*”, Journal of colloid science, **11**, 135-149, 1956.

Brinker C. J., Keefer K. D., Schaefer D. W. et Ashley C. S., “*Sol-gel transition in simple silicates*”, Journal of non-crystalline solids, **48**, 47-64, 1982.

Brinker C. J., Keefer K. D., Schaefer D. W., Assink D. W., Kay B. D. et Ashley C. S., “*Sol-gel transition in simple silicates II. Basic investigations on hydrolysis, condensation and densification*”, Journal of non-crystalline solids, **63**, 45-59, 1984.

Brochette P., “*Emulsification : élaboration et étude des émulsions*”, Techniques de l'ingénieur - traité Génie des procédés, **J 2 150**, 1-18,

Burneau A. et Humbert B., "Aggregative growth of silica from an alkoxysilane in a concentrated solution of ammonia", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **75**, 111-121, 1993.

Butler M. A. et James P. F., "Preparation of amorphous silica powder by sol-gel methods", Topical issues in glass, **1**, 59-60, 1993.

Butler M. A., James P. F. et Jackson J. D., "An emulsion method for producing fine, low density, high surface area silica powder from alkoxides", Journal of materials science, **31**, 1675-1680, 1996.

C

Caldararu H., Caragherorgheopol A., Vasilescu M., Dragutan I. et Lemmetyinen H., "Structure of the polar core in reverse micelles of non-ionic poly(oxyethylene) surfactants, as studied by spin probe and fluorescence probe techniques", Journal of physics and chemistry, **98**, 5320-5331, 1994.

Chanamai R., Horn G. et Mc Clements D. J., "Influence of oil polarity on droplet growth in oil-in-water emulsions stabilized by a weakly adsorbing biopolymer or a non-ionic surfactant", Journal of colloid and interface science, **247**, 167-176, 2002.

Clark S., Fletcher P. D. I. et Ye X., "Interdroplet exchange rates of water-in-oil and oil-in-water microemulsion droplets stabilized by $C_{12}E_5$ ", Langmuir, **6**, 1301-1309, 1990.

D

De Gennes P. G., "Some remarks on coalescence in emulsions or foams", Chemical engineering science, **56**, 5449-5450, 2001.

Devreux F., Boilot J.P. et Chaput F., "Sol-gel condensation of rapidly hydrolysed silicon alkoxides : a joint ^{29}Si NMR and small-angle x-ray scattering study", The American physical society, **41**, No. 12, 6901-6909, 1990.

Dunn A. S., "Latex particle nucleation in emulsion polymerisation", European polymer journal, **25**, No. 7-8, 691-694, 1989.

E

Enomoto N., Koyano T. et Nakagawa Z., "Effect of ultrasound on synthesis of spherical silica", Ultrasonics sonochemistry, **3**, S105-S109, 1996.

Esquena J., Ravi Sankar GSR et Solans C., "Highly concentrated W/O emulsions prepared by the PIT method as templates for solid foams", Langmuir, **19**, 2983-2988, 2003.

Esquena J. et Solans C., “*Study of low energy emulsification methods for the preparation of narrow size distribution W/O emulsions*”, Progress in colloid and polymer science, **110**, 235-239, 1998.

Everett D. H., “*Basic principles of colloid science*”, London : The Royal Society of Chemistry, 1988.

F

Fornasieri G., Badaire S., Backov R., Mondain-Monval O., Zakri C. et Poulin P., “*Mesoporous and homothetic silica capsules in reverse – emulsion microreactors*”, Advanced materials, **16**, n° 13, 1094-1097, 2004.

G

Gan L. M., Zhang K. et Chew C. H., “*Preparation of silica nanoparticles from sodium orthosilicate in inverse microemulsions*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **110**, 199-206, 1996.

Goldszal A. et Bourrel M., “*Demulsification of crude oil emulsions : correlation to microemulsion phase behaviour*”, Industrial engineering chemical results, **39**, 2746-2751, 2000.

Granasy L., Pusztai T. et James P. F., “*A critical assessment of the classical kinetic approach to nucleation and growth*”, International congress on glass 19th, Edinburgh, United Kingdom, 1-6 July 2001, Phys. Chem. Glasses, **43C**, 270-280, 2002.

H

Härelind Ingelsten H., Bagwe R., Palmqvist A., Skoglundh M., Svanberg C., Holmberg K. et Shah D. O., “*Kinetics of the formation of nano-sized platinum particles in water-in-oil microemulsions*”, Journal of colloid and interface science, **241**, 104-111, 2001.

Harpur G., Wayth N. J., Bailey A. G., Thew M. T., Williams T. J. et Urdahl O., “*Destabilisation of water-in-oil emulsions under the influence of an A.C. electric field : experimental assessment of performance*”, Journal of electrostatics, **40 & 41**, 135-140, 1997.

Hiemenz P. C. and Rajagopalan R., “*Principles of colloid and surface chemistry*”, 3^{ème} édition, Marcel Dekker, Inc., New York, 1997.

I

Ichinohe D., Arai T. et Kise H., “*Synthesis of soluble polyaniline in reversed micellar systems*”, Synthetic Metals, **84**, 75-76, 1997.

Iler R. K., *The chemistry of silica : solubility, polymerisation, colloid and surface properties, and biochemistry*, Wiley, New York, 1979.

Ivanov I. B., Danov K. D. et Kralchevsky P. A., “*Flocculation and coalescence of micron-size emulsion droplets*”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **152**, 161-182, 1999.

Iveson S. M., Litster J. D., Hapgood K. et Ennis B. J., “*Nucleation, growth and breakage in agitated wet granulation processes : a review*”, *Powder Technology*, **117**, 3-39, 2001.

Izquierdo P., Esquena J., Tadros Th. F., Dederen C., Garcia M. J., Azemar N. et Solans C., “*Formation and stability of nano-emulsions prepared using the phase inversion temperature method*”, *Langmuir*, **18**, 26-30, 2002.

J

Jada A., Lang J. et Zana R., “*Relation between electrical percolation and rate constant for exchange of material between droplets in water in oil microemulsions*”, *Journal of physics and chemistry*, **93**, 10-12, 1989.

James P. F., “*Sol – Gel silica : Properties, processing and technology transfer by Larry L. Hench*”, *Glass Technology*, **40**, n° 5, 147, 1999.

Jones W. M. et Fischbach D. B., “*Novel processing of silica hydrosols and gels*”, *Journal of non – crystalline solids*, **101**, 123-126, 1988.

K

Kawagushi T. et Ono K., “*Spherical silica gels precipitated from acid catalysed TEOS solutions*”, *Journal of non – crystalline solids*, **121**, 383-388, 1990.

Kay B. D. et Assink R. A., “*Sol – gel kinetics II. Chemical speciation modelling*”, *Journal of non – crystalline solids*, **104**, 112-122, 1988.

Kim D. W., Oh S. G. et Lee J. D., “*Preparation of ultrafine monodispersed Indium-Tin oxide particles in AOT-Based reverse microemulsions as nanoreactors*”, *Langmuir*, **15**, 1599-1603, 1999.

Kimijima K. et Sugimoto T., “*Effects of the water content on the growth rate of AgCl nanoparticles in a reversed micelle system*”, *Journal of colloid and interface science*, **286**, 520-525, 2005.

Kind M., “*Colloidal aspects of precipitation processes*”, *Chemical engineering science*, **57**, 4287-4293, 2002.

Klemperer W. G. et Ramamurthi S. D., “*A Flory – Stockmayer analysis of silica sol-gel polymerisation*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **121**, 16-20, 1990.

Koh A., Gillies G., Gore J. et Saunders B. R., "*Flocculation and coalescence of Oil-in-Water poly(dimethylsiloxane) emulsions*", Journal of colloid and interface science, **227**, 390-397, 2000.

L

Leung R. et Shah D. O., "*Solubilization and phase equilibria of water-in-oil microemulsions*", Journal of colloid and interface science, **120**, n° 2, 330-344, 1987.

Lopez-Quintela M. A., Tojo C., Blanco M. C., Garcia Rio L. et Leis J. R., "*Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions*", Current opinion in colloid and interface science, **9**, 264-278, 2004.

M

Mackenzie J. D., "*Applications of the sol-gel process*", Journal of non-crystalline solids, **100**, 162-168, 1988.

McCoy B. J., "*A population balance framework for nucleation, growth and aggregation*", Chemical engineering science, **57**, 2279-2285, 2002.

Midmore B. R., "*Effect of aqueous phase composition on the properties of a silica-stabilized W/O emulsion*", Journal of colloid and interface science, **213**, 352-359, 1999.

Miller D. J., Henning T. et Grünbein W., "*Phase inversion of W/O emulsions by adding hydrophilic surfactant – a technique for making cosmetics products*", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **183-185**, 681-688, 2001.

N

Nagy J.B., Gourgue A. et Derouane E. G., "*Third international symposium on scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts*", Lowan – La – Neuve, Elsevier, Amsterdam, 1982.

O

Ohshima H., "*Effective surface potential and double-layer interaction of colloidal particles*", Journal of colloid and interface science, **174**, 45-52, 1995.

Okudera H. et Hozumi A., "*The formation and growth mechanisms of silica thin film and spherical particles through the Stöber process*", Thin solids films, **434**, 62-68, 2003.

Ono H. et Takahashi K., "*Preparation of silica microcapsules by sol-gel method in W/O emulsion*", Journal of chemical engineering of Japan, **31**, n° 5, 808-812, 1998.

P

Park J. H., Oh C., Shin S. I., Moon S. K. et Oh S. G., “*Preparation of hollow silica microspheres in W/O emulsions with polymers*”, Journal of colloid and interface science, **266**, 107-114, 2003.

Pena A. et Salager J. L., “*Effect of stirring energy upon the dynamic inversion hysteresis of emulsions*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **181**, 319-323, 2001.

Porras M., Martinez A., Solans C., Gonzalez C. et Gutiérrez J. M., “*Ceramic particles obtained using W/O nano-emulsions as reaction media*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **270-271**, 189-194, 2005.

Porras M., Solans C., Gonzalez C., Martinez A., Guinart A. et Gutiérrez J. M., “*Studies of formation of W/O nano-emulsions*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **249**, 115-118, 2004.

Pouxviel J. C. et Boilot J. P., “*NMR study of the sol/gel polymerization*”, Journal of non – crystalline solids, **89**, 345-360, 1987.

Pouxviel J. C. et Boilot J. P., “*Kinetic simulations and mechanisms of the sol-gel polymerisation*”, Journal of non – crystalline solids, **94**, 374-386, 1987.

R

Ramkrishna D., “*Population balances – Theory and applications to particulate systems in Engineering*”, Academic Press, San Diego, USA, 2000.

Ravey J. C., Buzier M. et Picot C., “*Micellar structures of nonionic surfactants in apolar media*”, Journal of colloid and interface science, **97**, n° 1, 9-25, 1984.

Rios G., Pazos C. et Coca J., “*Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **138**, 383-389, 1998.

S

Sakka S. et Kamiya K., “*The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films*”, Journal of non – crystalline solids, **48**, 31-46, 1982.

Salager J. L., Anton R., Anderez J. M. et Aubry J. M., “*Formulation des microémulsions par la méthode du HLD*”, Techniques de l'ingénieur - traité Génie des procédés, **J 2 157**, 1-20, 2001.

Schwarzer H. C. et Peukert W., “*Prediction of aggregation kinetics based on surface properties of nanoparticles*”, Chemical engineering science, **60**, 11-25, 2005.

Sherif F. G. et Shyu L.J., “*Emulsion precipitation of Yttria-stabilized zirconia for plasma spray coatings*”, Journal of the American ceramic society, **74**, n° 2, 375-380, 1991.

Sims S. D., Walsh D. et Mann S., “*Morphosynthesis of macroporous silica frameworks in bicontinuous microemulsions*”, Advanced Materials, **10**, n° 2, 151-154, 1998.

T

Tadros T., Izquierdo P., Esquena J. et Solans C., “*Formation and stability of nano-emulsions*”, Advances in colloid and interface science, **108-109**, 303-318, 2004.

Takahashi M., Yui H., Ikezoe Y. et Sawada T., “*Anomalous change in interfacial tension induced by collapses of AOT microemulsions at heptane/water interface*”, Chemical Physics Letters, **390**, 104-109, 2004.

Tao C. et Li J., “*Morphosynthesis of microskeletal silica spheres templated by W/O microemulsion*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **256**, 57-60, 2005.

U

Ulrich D. R., “*Prospects of sol-gel processes*”, Journal of non-crystalline solids, **100**, 174-193, 1988.

V

Vainrub A., Devreux F., Boilot J.P., Chaput F. et Sarkar M., “*Sol-gel polymerisation in alkoxysilanes : ²⁹Si NMR study and simulation of chemical kinetics*”, Materials science and engineering, **B37**, 197-200, 1996.

W

Wells J. D., Koopal L. K. et de Keizer A., “*Monodisperse, nonporous, spherical silica particles*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **166**, 171-176, 2000.

Wines T. H., Dukhin A. S. et Somasundaran P., “*Acoustic spectroscopy for characterizing Heptane/H₂O/AOT reverse microemulsions*”, Journal of colloid and interface science, **216**, 303-308, 1999.

Wu J., Xu Y., Dabros T. et Hamza H., “*Effect of demulsifier properties on destabilization of water-in-oil emulsion*”, Energy & Fuels, **17**, 1554-1559, 2003.

Annexe 1

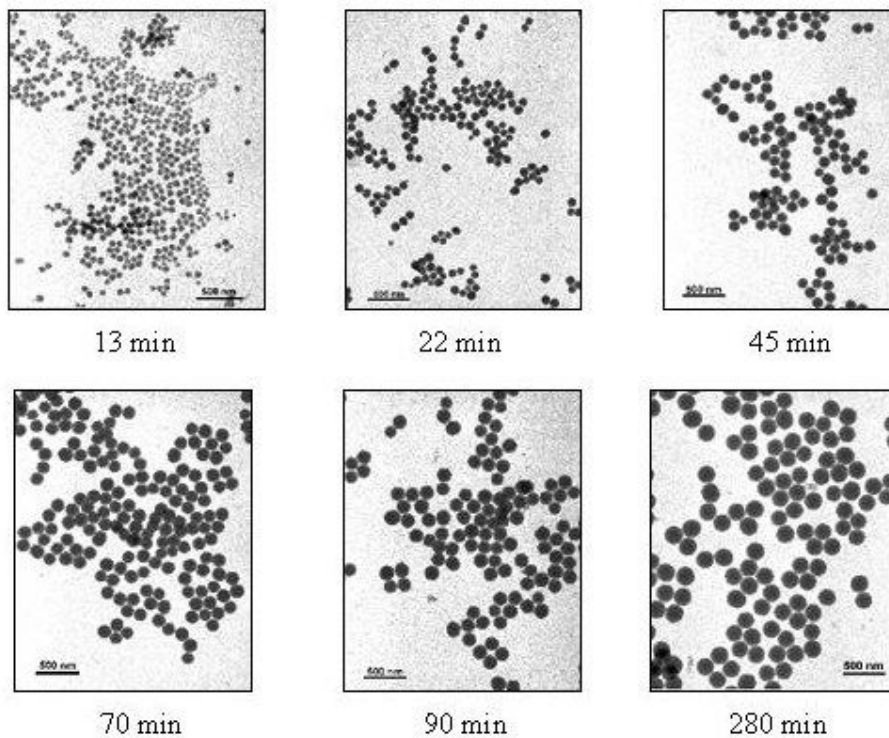
MICROGRAPHIES MET DE L'EVOLUTION

DES PARTICULES DE SILICE SYNTHETISEES EN

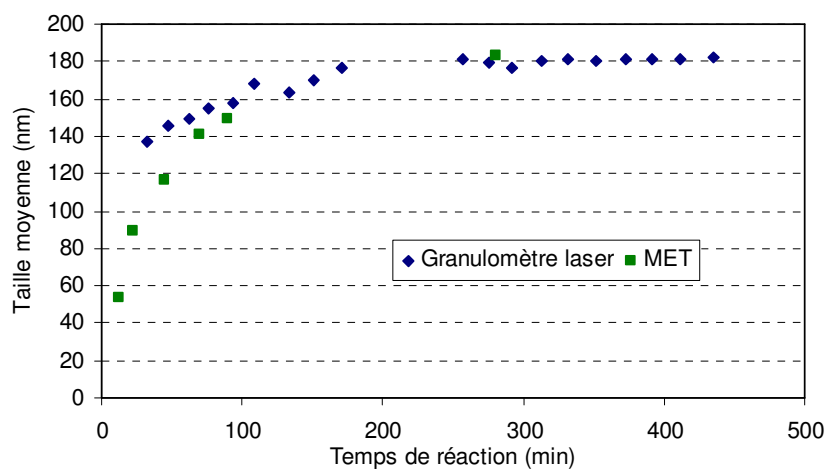
PHASE HOMOGENE

Suivi de l'évolution de la taille des particules de silice dans le temps pour le système de concentrations initiales suivant : $[\text{H}_2\text{O}] = 4 \text{ M}$, $[\text{NH}_3] = 0.55 \text{ M}$, $[\text{TEOS}] = 0.167 \text{ M}$.

▪ Micrographies réalisées au MET



▪ Evolution de la taille des particules dans le temps

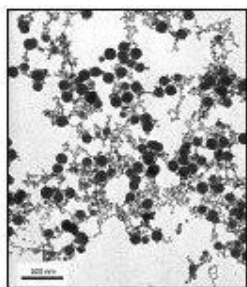


Taille finale des particules de silice au MET = 183 nm.

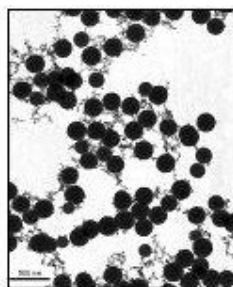
Taille finale des particules de silice au granulomètre laser = 182 nm.

Suivi de l'évolution de la taille des particules de silice dans le temps pour le système de concentrations initiales suivant : $[\text{H}_2\text{O}] = 10 \text{ M}$, $[\text{NH}_3] = 0.55 \text{ M}$, $[\text{TEOS}] = 0.167 \text{ M}$.

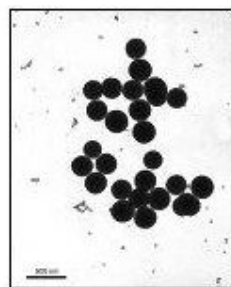
▪ Micrographies réalisées au MET



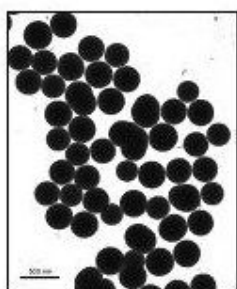
4.5 min



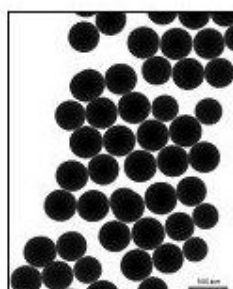
9 min



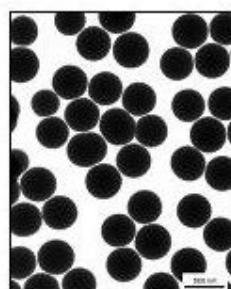
12 min



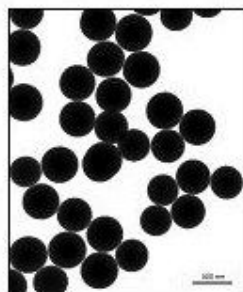
23 min



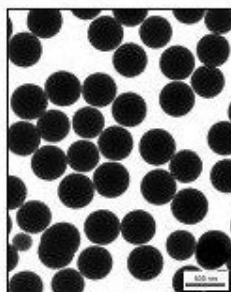
44 min



73 min

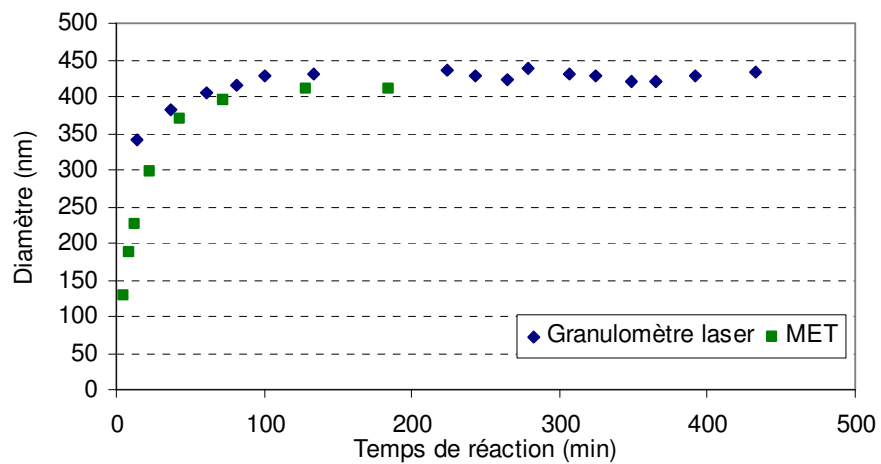


129 min



184 min

▪ **Evolution de la taille des particules dans le temps**

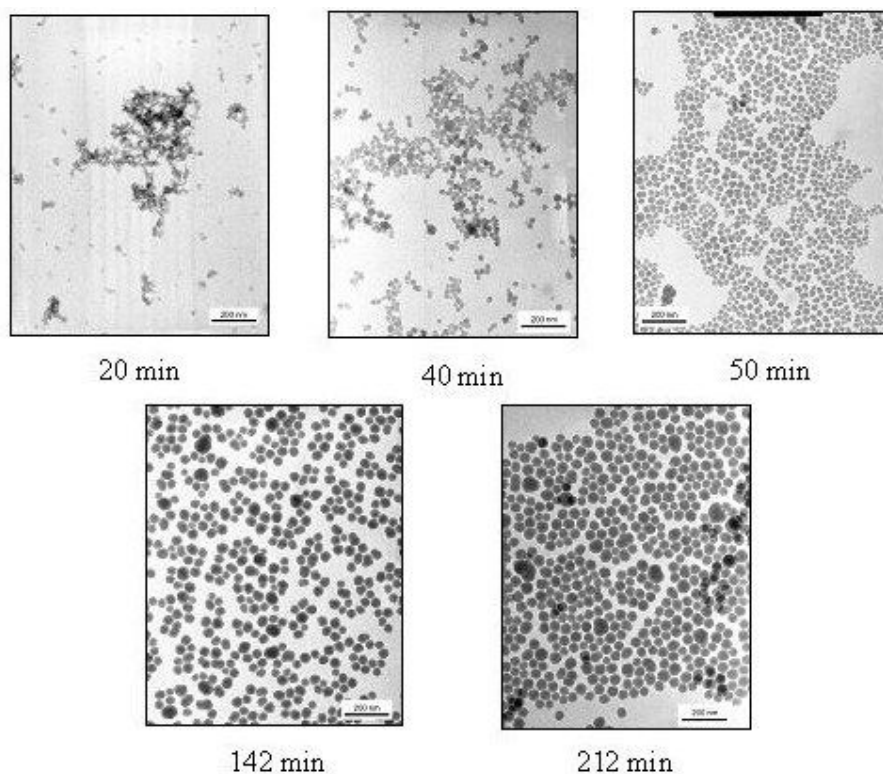


Taille finale des particules de silice au MET = 411 nm.

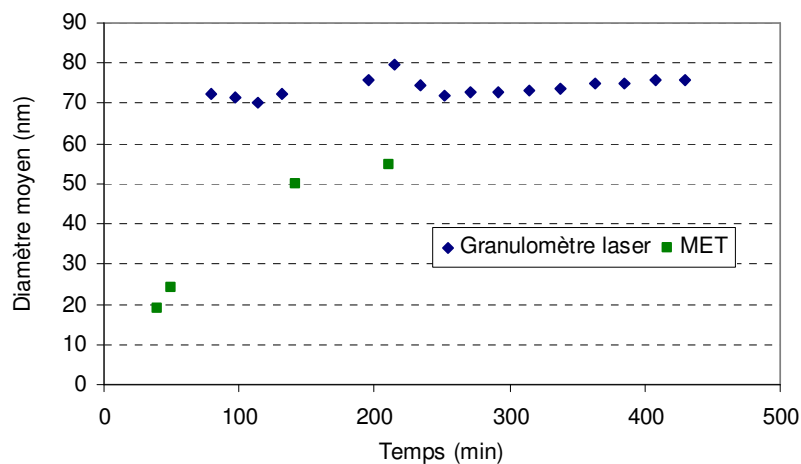
Taille finale des particules de silice au granulomètre laser = 433 nm.

Suivi de l'évolution de la taille des particules de silice dans le temps pour le système de concentrations initiales suivant : $[\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ M}$, $[\text{NH}_3] = 0.43 \text{ M}$, $[\text{TEOS}] = 0.167 \text{ M}$.

▪ Micrographies réalisées au MET



▪ Evolution de la taille des particules dans le temps

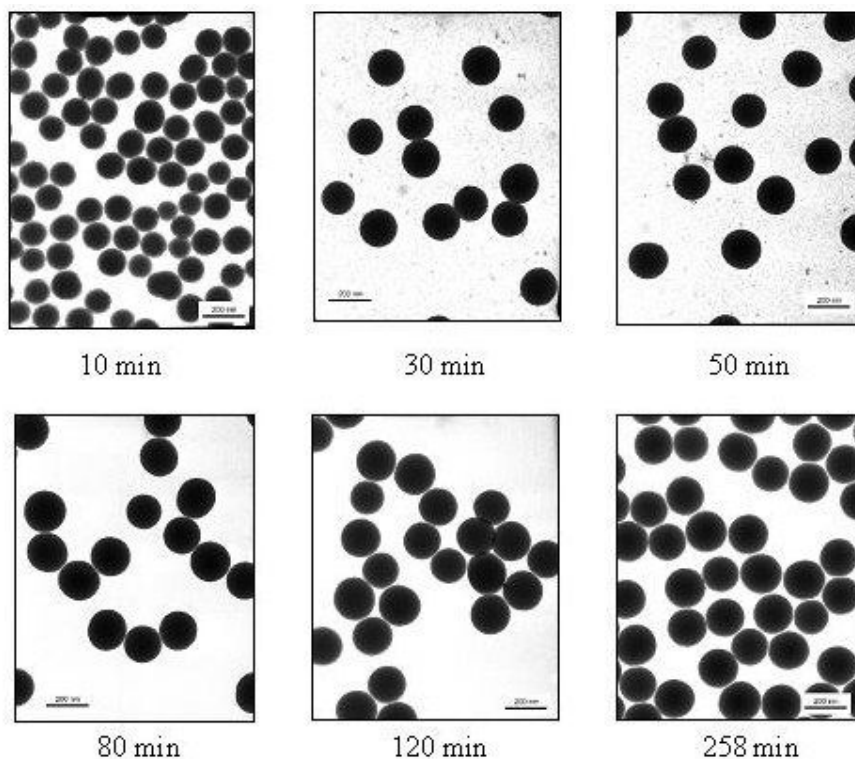


Taille des particules de silice au MET au bout de 212 minutes de réaction = 55 nm.

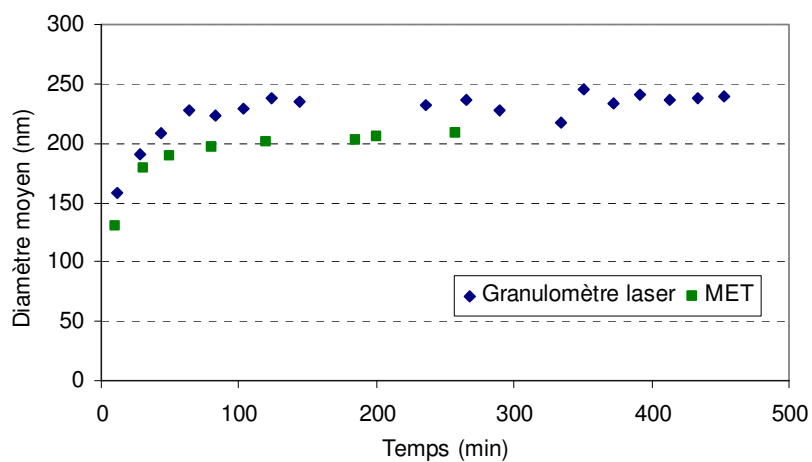
Taille finale des particules de silice au granulomètre laser = 76 nm.

Suivi de l'évolution de la taille des particules de silice dans le temps pour le système de concentrations initiales suivant : $[\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ M}$, $[\text{NH}_3] = 2 \text{ M}$, $[\text{TEOS}] = 0.167 \text{ M}$.

▪ Micrographies réalisées au MET



▪ Evolution de la taille des particules dans le temps

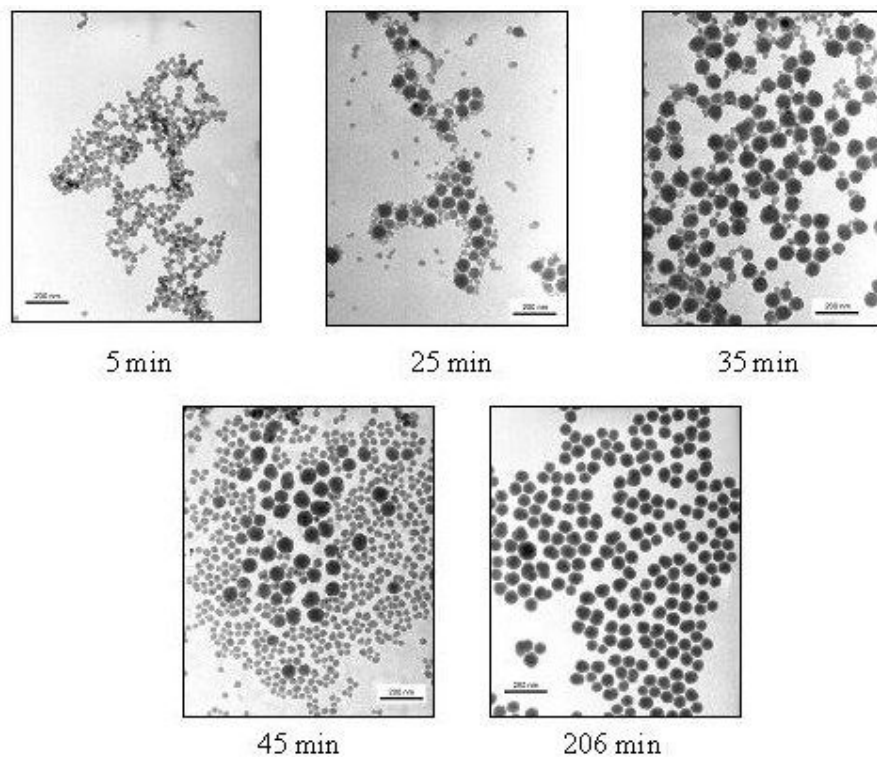


Taille finale des particules de silice au MET = 209 nm.

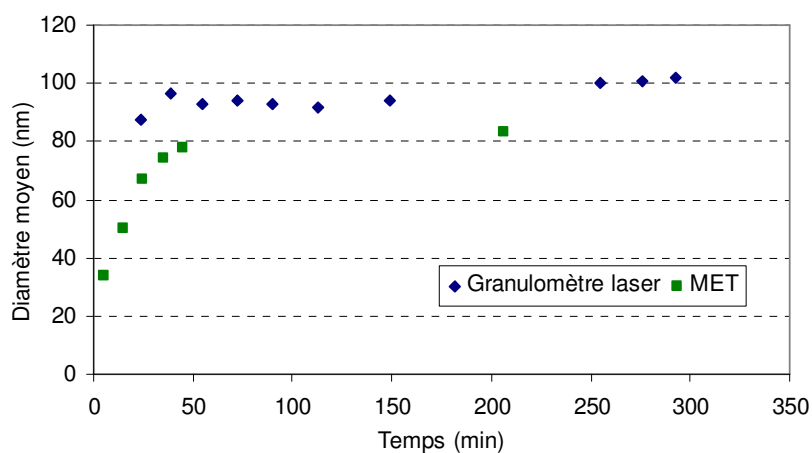
Taille finale des particules de silice au granulomètre laser = 239 nm.

Suivi de l'évolution de la taille des particules de silice dans le temps pour le système de concentrations initiales suivant : $[\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ M}$, $[\text{NH}_3] = 0.55 \text{ M}$, $[\text{TEOS}] = 0.3 \text{ M}$.

▪ Micrographies réalisées au MET



▪ Evolution de la taille des particules dans le temps



Taille finale des particules de silice au MET = 83 nm.

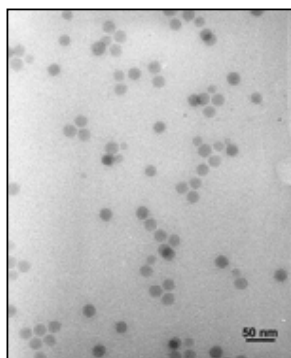
Taille finale des particules de silice au granulomètre laser = 102 nm.

Annexe 2

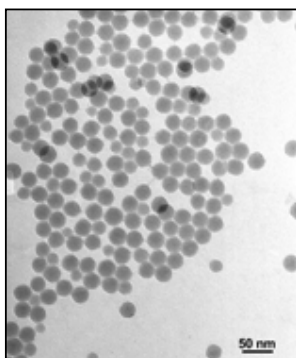
**MICROGRAPHIES MET DE L'EVOLUTION
DES PARTICULES DE SILICE SYNTHETISEES EN
MICROEMULSION**

Suivi de l'évolution de la taille des particules de silice dans le temps pour la microémulsion « 1 % de phase aqueuse et 11 % tensioactif »

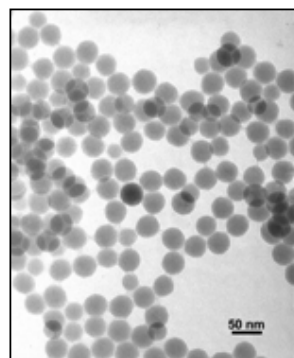
▪ Micrographies réalisées au MET



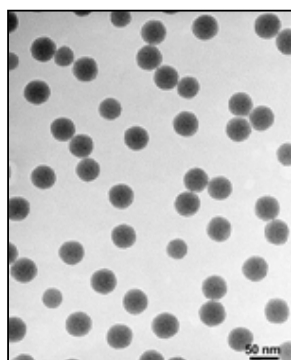
2.5 h



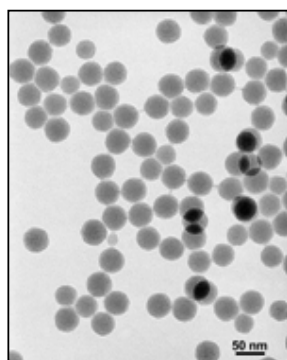
5.7 h



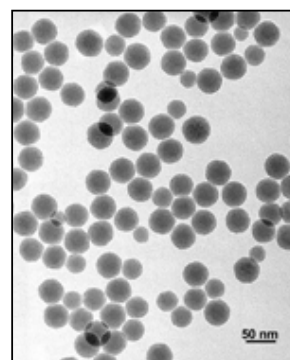
20 h



31.4 h

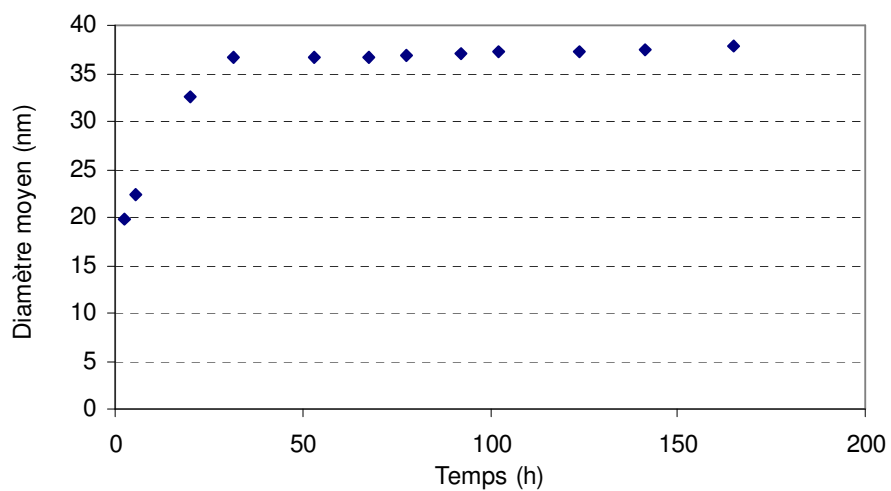


53 h



141.4 h

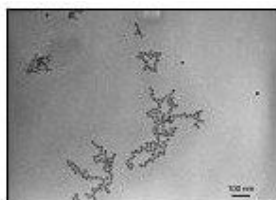
▪ Evolution de la taille des particules dans le temps



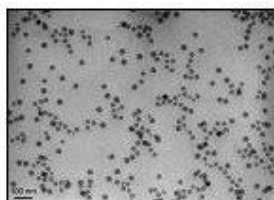
Taille finale des particules de silice = 37 nm.

Suivi de l'évolution de la taille des particules de silice dans le temps pour la microémulsion « 1 % de phase aqueuse et 17 % de tensioactif »

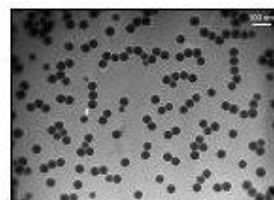
▪ **Micrographies réalisées au MET**



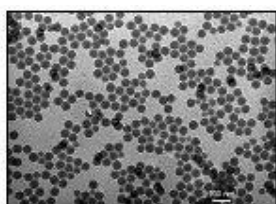
1.25 h



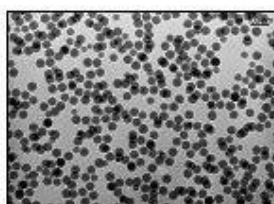
4.3 h



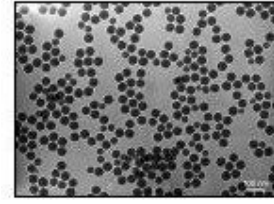
22.4 h



32.2 h

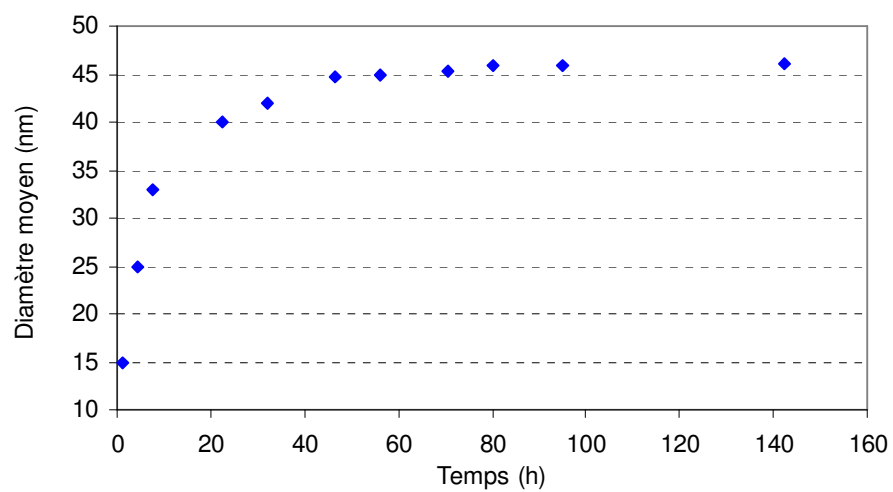


56 h



142 h

▪ **Evolution de la taille des particules dans le temps**



Taille finale des particules de silice = 46 nm.

Annexe 3
PROGRAMMES DE MODELISATION EN PHASE
HOMOGENE

PROGRAMMES DE SIMULATION NUMERIQUE SELON L'APPROCHE DE LAMER PAR BILAN DE POPULTION

PROGRAMME DE COMPARAISON DES SOLUTIONS NUMERIQUES ET ANALYTIQUES

```

%%%%%%%%%%
% PROGRAMME PRINCIPAL
%%%%%%%%%%

clear all;
p=path;
path('C:\Matlab\RPA',p);
%
% Déclaration des variables communes
global rn0 rn G0 G C0 tau Cstar solub;
% Déclaration des variables
m=0;
rn0=1e14;
G0=20e-8;
C0=1;
Cstar=0.9;
tau=1;
% nombre de points le long des vecteurs espace et temps
nx=100;
nt=100;
%
% écriture du vecteur espace
% xmesh=logspace(-9,-6,nx);
xmesh=linspace(1e-9,1e-6,nx);
% écriture du vecteur temps
tspan=linspace(0,60*tau,nt);
% appel du sous programme de résolution
sol=pdepe(m,@bpfun,@bpic,@bpbc,xmesh,tspan);
%
% tracé de la fonction de distribution
n=rn/G*exp(-xmesh/G/tau);
plot(xmesh,log(sol(nt, :, 1)),xmesh,log(n),'x');
xlabel('Taille L');
```

```

ylabel('DTP');
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Affichage des résultats
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
figure (1)
u=sol(:,1);
u=u';
surf(tspan,xmesh,u);
xlabel('Temps t');
ylabel('Taille L');
zlabel('Distribution');
%
figure (2)
plot(tspan, sol(:,1,5));
xlabel('Temps t');
ylabel('m3');
%
figure (3)
plot(tspan, sol(:,1,6));
xlabel('Temps t');
ylabel('Concentration');

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Définition de la fonction
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [c,f,s]=bpfun(x,t,u,dudx)
global rn0 rn G0 G C0 tau Cstar solub;
% écriture du vecteur c
c=[1;1;1;1;1;1];
% calcul de la solubilité et des vitesses
solub = max(u(6)-Cstar,0);    % sursaturation
rn = rn0*solub;
G = G0*solub;
% écriture du vecteur f
f=[-u(1)*G;0;0;0;0;0];
% écriture du vecteur source s
s=[-u(1)/tau
    -u(2)/tau+rn

```

```

G*u(2)-u(3)/tau
2*G*u(3)-u(4)/tau
3*G*u(4)-u(5)/tau
(C0-u(6))/tau-pi*2270*G*u(4)/2];
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Conditions aux limites
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [pl,ql,pr,qr]=bpbcc(xl,ul,xr,ur,t)
global rn0 rn G0 G C0 tau Cstar solub;
%
% écriture de la condition de la limite à gauche
pl=[rn;0;0;0;0;0];
ql=[1;1;1;1;1;1];
%
% écriture de la condition de la limite à droite
pr=[G*ur(1);0;0;0;0;0];
qr=[1;1;1;1;1;1];
function sd=dirc(x)
% ce sous programme simule une impulsion de Dirac
global rn G C0 tau;
if x>=0
    sd=rn;
end
if x>=1e-8
    sd=0;
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Conditions initiales
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function u0=bpic(x)
global rn0 rn G0 G C0 tau Cstar solub;
u0=[0;0;0;0;0;0];

```

PROGRAMME DE SIMULATION NUMERIQUE – APPROCHE DE LAMER APPLIQUE AU CAS DE LA PREIPITITATION DE LA SILICE

```

%%%%%%%%%%
% PROGRAMME PRINCIPAL
%%%%%%%%%%
clear all;
p=path;
path('C:\Matlab\Thèse\BP\4M_H20',p);
global rn rn0 G G0 C0 Cs kh rho mu0 S Cstar
%
% Données diverses
Mmolaire = 0.09633;      % masse molaire du Si(OH)4 en Kg/mol
Mmol = 0.06009;         % masse molaire du SiO2 en Kg/mol
kh = 0.0085;            % constante d'hydrolyse du TEOS en min-1
rho = 2270;             % masse volumique de la silice Kg/m3
% Constantes de vitesse
rn0 = 3e18;
G0 = 1e-26;
%
% Concentration initiale en TEOS en mol/m3
C0=167;
%
% Conditions initiales
temps = 350;           % en minutes
%
% RESOLUTION
m=0;
nclases=55;
ntemps=351;
%
v(1)=pi/6*8e-27;       % m
L(1)=2e-9;             % m
for i=2:nclases+1;
    v(i)=(v(1))*2^((i-1)/2);
    L(i)=(L(1))*2^((i-1)/6);
end
for i=1:nclases;
    vm(i)=(v(i)*v(i+1))^(1/2)/G0; % volume normé par Go
    Lm(i)=(L(i)*L(i+1))^(1/2);   % m
end
v=v';
L=L';
Lm=Lm';
vm=vm';
tspan=linspace(0,temps,ntemps);
sol=pdepe(m,@BPfun,@BPic,@BPbc,vm,tspan);
%%%%%%%%%%
% Conversion de la DTP en In_calc
%%%%%%%%%%

```

```

for j=1:ntemps;
    for i=1:nclasses;
        if u(i,j)<0
            u(i,j)=0;
        end
    end
end
for j=2:ntemps
    somme(j) = sum(u(:,j).*Lm(:).*Lm(:).*Lm(:));
    for i=1:nclasses
        In_calc(i,j) = 100*u(i,j)*(Lm(i))^3/somme(j);
    end
end
for i=1:nclasses
    In_calc(i,1) = 0;
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%          Calcul de D(4,3)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
for i=1:nclasses;
    for j=1:ntemps;
        N(i,j) = u(i,j);
    end;
end;
addi(1)=0;
add(1)=1;
for j=2:ntemps;
    addi(j)=sum(N(:,j).*(Lm(:).^6));
    add(j)=sum(N(:,j).*(Lm(:).^5));
end;
for j=1:ntemps;
    D43(j) = addi(j)/add(j); % m
    L43(j) = D43(j)*1e9; % nm
end;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Chargement des données expérimentales
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
fopen('distributions.m');
In_exp = load('distributions.m');
tps_exp = [32 47 62 76 94 109 133 151 257 275 292 313 332];
% Données expérimentales du MET
fopen('MET.m');
Don=load('MET.m');
t_met(:,1)=Don(:,1);
D_met(:,1)=Don(:,2);
% Données expérimentales du TEOS
fopen('C_TEOS_exp.m');
Val=load('C_TEOS_exp.m');
t_exp(:,1)=Val(:,1);
C_exp(:,1)=1000*Val(:,2); % mol/m3

```

```

% Concentration en silice
Cs = C0-sol(:,1,3);
% Chargement des tailles moyennes expérimentales (du Malvern)
fopen('tailles.m');
Lmalvern=load('tailles.m'); % en µm
for i=1:55;
    Lm_exp(i)=1e-6*(Lmalvern(i)*Lmalvern(i+1))^(1/2); % m
end;
Lm_exp=Lm_exp';
%%%%%%%%%%%%%
% Calcul de l'erreur
%%%%%%%%%%%%%
DC1 = ((L43(14)-D_met(1))).^2+((L43(23)-D_met(2))).^2+((L43(46)-
D_met(3))).^2+((L43(71)-D_met(4))).^2+((L43(91)-D_met(5))).^2+((L43(281)-
D_met(6))).^2
DC11 = ((L43(91)-D_met(5))).^2+((L43(281)-D_met(6))).^2 % 2 derniers points
DC2 = ((In_calc(:,33)-In_exp(1))).^2+((In_calc(:,48)-In_exp(2))).^2+((In_calc(:,63)-
In_exp(3))).^2+((In_calc(:,77)-In_exp(4))).^2+((In_calc(:,95)-
In_exp(5))).^2+((In_calc(:,110)-In_exp(6))).^2+((In_calc(:,134)-
In_exp(7))).^2+((In_calc(:,152)-In_exp(8))).^2+((In_calc(:,258)-
In_exp(9))).^2+((In_calc(:,276)-In_exp(10))).^2+((In_calc(:,293)-
In_exp(11))).^2+((In_calc(:,314)-In_exp(12))).^2+((In_calc(:,333)-In_exp(13))).^2;
DC = DC1 + DC2
%%%%%%%%%%%%%
% Affichage des résultats
%%%%%%%%%%%%%
figure(1)
clf;
plot(tspan,sol(:,1,3),tspan,Cs,t_exp(:,1),C_exp(:,1),'o');
xlabel('Temps (min)');
ylabel('Concentration (mol/m3)');
%
figure(2)
clf;
hold on;
plot(t_met,D_met,'o');
plot(tspan,L43);
xlabel('Temps (min)');
ylabel('D(4,3) calculé et D(MET) en nm');
% courbe 3D
figure(3)
clf;
hold on;
surf(tspan,log10(Lm),In_calc);
surf(tps_exp,log10(Lm_exp),In_exp);
grid on;
xlabel('Temps (min)');
ylabel('Taille (m)');
zlabel('Distribution en % Volumique');
%
```

```

figure(4)
clf;
semilogx(Lm,In_calc(:,ntemps));
xlabel('Taille moyenne (m)');
ylabel('Distribution');
hold on;
plot(Lm,In_calc(:,ntemps));      % dernière distribution numérique
plot(Lm_exp,In_exp(:,13),'x');  % distribution finale exp. des particules
%
figure (6)
plot(tspan,sol(:,1,2)); % Nbre de particules/m3 => m0
xlabel('Temps (min)');
ylabel('moment d"ordre 0');

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%   SYSTEME D EQUATIONS DIFFERENTIELLES
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [c,f,s] = cristfun(x,t,u,DuDx)
global rn rn0 G G0 C0 S Cs kh rho mu0 Cstar
% Calcul des concentrations et sursaturations
%
Cstar = 5e-3/(96.33e-3); % = 0.0519 mol/m3
S = u(3)/Cstar;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Vitesses de nucléation et de croissance
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
if u(3)/Cstar > 3000 rn = exp(-45/log(u(3)/Cstar)/log(u(3)/Cstar));
else rn=0;
end
G = (S-1); % normé par G0 et g = 1
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% FONCTIONS CFS
% on décrit l'évolution de 3 fonctions
% u(1) = n(V)
% u(2) = m0  nbre de particules par m3, moment d'ordre 0
% u(3) = C  concentration en TEOS en mol/m3
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

c=[1;1;1];
f=[-u(1)*G;0;0];
s=[0;rn*rn0;-rho*G*G0*u(2)];

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% CONDITIONS AUX LIMITES
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [pl,ql,pr,qf]=cristbc(xl,ul,xr,ur,t)
global rn rn0 G G0 C0
% Prise en compte de la nucleation pour L=0
pl=[rn;0;0];
ql=[1;1;1];

```

```
% Aucune condition a droite
pr=[G*ur(1);0;0];
qr=[1;1;1];

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% CONDITIONS INITIALES
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function u0=cristic(x)
global rn rn0 G G0 C0
% Pour une taille x donnee, valeur de n(x), m0, C a t=0
u0=[0;0;C0];
```

PROGRAMMES DE SIMULATION NUMERIQUE DU PHENOMENE D'AGREGATION DES PARTICULES DE SILICE

PROGRAMME DE COMPARAISON DES SOLUTIONS NUMERIQUES ET ANALYTIQUES

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% PROGRAMME PRINCIPAL DE SUIVI D'AGGLOMERATION PAR LE MODELE DE
KUMAR
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

clear all;

p=path;

path('C:\Matlab\Agglo_Kumar\Analytique',p);

global b eta delta nclasses

%

nclasses=30;

v(1)=8e-24; % 20nm

for i=2:nclasses;

    v(i)=(v(1))*2^((i-1)/2);

end;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% DEFINITION DU NOYAU

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

bo=1;

for i=1:nclasses;

    for j=1:nclasses;

        b(i,j)=bo;

    end;

end;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% DEFINITION DU TEMPS D'INTEGRATION

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
nt=101;

temps=20;

tspan=linspace(0,temps,nt);

tau=bo*temps;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%           CONDITIONS INITIALES

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

VO=1e-21;

for i=1:nclasses-1;

    N0(i)=exp(-v(i)/VO)-exp(-v(i+1)/VO);

    Nf(i)=(2/(2+tau))*(exp(-2*(v(i)/VO)/(2+tau))-exp(-2*(v(i+1)/VO)/(2+tau)));

end;

N0(nclasses)=0.;

Nf(nclasses)=0.;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%   DEFINITION DES DIRAC ET GENERATION DE LA GRILLE

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

for i=1:nclasses;

    for j=1:nclasses;

        delta(i,j)=0.;

    end

    delta(i,i)=1.;

end

%Generation de la grille

for i=2:nclasses-1;

    for j=1:nclasses;

        for k=1:j;

            if (v(i-1)<=(v(j)+v(k)))&&((v(j)+v(k))<=v(i));

```

```

        eta(i,j,k)=(v(j)+v(k)-v(i-1))/(v(i)-v(i-1));
    elseif (v(i)<=(v(j)+v(k)))&&((v(j)+v(k))<=v(i+1));
        eta(i,j,k)=(v(i+1)-(v(j)+v(k)))/(v(i+1)-v(i));
    else eta(i,j,k)=0.;
    end
end
end
end
for j=1:nclasses;
    for k=1:j;
        if (v(nclasses-1)<=(v(j)+v(k)))&&((v(j)+v(k))<=v(nclasses));
            eta(nclasses,j,k)=(v(j)+v(k)-v(i-1))/(v(i)-v(i-1));
        else eta(nclasses,j,k)=0.;
        end
    end
end
end

%%%%%%%%%%%%%%
%      INTEGRATION DU SYSTEME
%%%%%%%%%%%%%%

[t,N] = ode45('equa',tspan,N0);
N=N';

%%%%%%%%%%%%%%
%      AFFICHAGE DES RESULTATS
%%%%%%%%%%%%%%

figure(1)
clf;
surf(tspan,log10(v),N);
ylabel('Volume V');
xlabel('Temps t');

```

```

xlabel('Distribution normée');

%
figure(2)
clf;
semilogx(v,N(:,nt));
xlabel('Volume V');
ylabel('Distribution');
hold on;
plot(v,N(:,1),v,N0(:),'o')
hold on;
plot(v,Nf(:),'x')
%
figure(3)
clf;
plot(N(:,nt),Nf(:),'x');
xlabel('Distribution Numérique');
ylabel('Distribution Analytique');
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% SYSTEME DEQUATIONS DIFFERENTIELLES
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function sd = equation(t,N)
global b eta delta nclasses
for j=1:nclasses;
dum(j)=b(1,j)*N(j);
end
dNdt(1)=-N(1)*sum(dum);
M1=0;
M4=0;
for i=2:nclasses;

```

```
for j=1:nclasses;
    for k=1:j;
        M1(j,k)=(1-1/2*delta(j,k))*eta(i,j,k)*b(j,k)*N(k)*N(j);
    end
end;
for j=1:nclasses;
    M4(j)=b(i,j)*N(j);
end;
dNdt(i)=sum(sum(M1))-N(i)*sum(M4);
end;
sd=[dNdt]';
```

PROGRAMME DE SIMULATION NUMERIQUE D'AGREGATION DE PARTICULES SELON BOGUSH ET ZUKOSKI APPLIQUE AU CAS DE LA PRECIPITATION DE LA SILICE EN PHASE HOMOGENE

```

%%%%%%%%%%

% PROGRAMME PRINCIPAL
%%%%%%%%%%

clear all;
p=path;
path('C:\Matlab\4Meau',p);
global b eta delta Cs s Kh Mmol V phiv rho nbre_class Lm
%%%%%%%%%%

% LECTURE DE DONNES DIVERSES
%%%%%%%%%%

% Toutes les données sont en unités SI.
fopen('donnees.m');
Divers=load('donnees.m');
% masse volumique de la silice
rho=Divers(1);
% concentration massique en silice
Csilice=Divers(2);
% masse molaire de la silice
Mmol=Divers(3);
% Facteur de forme volumique
phiv=Divers(4);
% concentration initiale en TEOS
C0=Divers(5);
% Constante de vitesse d'hydrolyse du TEOS
Kh=Divers(6);
% Nombre de classes
nbre_class = 55;
%%%%%%%%%%

% LECTURE DES TAILLES
%%%%%%%%%%

% Lmalvern correspond à la taille de l'instrument de mesure
% il y a en tout 121 tailles de mesure,
% avec une progression géométrique en  $2^{(1/6)}$ 
% v est le volume correspondant  $v=phiv*L^3$ 
% encore une fois, 121 volumes en tout,

```

```

% progression géométrique en 2^(1/2)
%
% x correspond à la taille moyenne (v(i)*v(i+1))^(1/2)
%
% x et v SONT ICI EN METRES
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
L(1)=2e-9; % m
v(1)=pi/6*8e-27; % m
s=2;
for i=2:nbre_class+1;
    v(i)=(v(1))*2^((i-1)/s);
    L(i)=(L(1))*2^((i-1)/(3*s)); % m
end;
for i=1:nbre_class;
    vm(i)=(v(i)*v(i+1))^(1/2);
    Lm(i)=(L(i)*L(i+1))^(1/2); % m
end;
L=L';
v=v';
vm=vm';
Lm=Lm';
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% DEFINITION DES DIRAC ET GENERATION DE LA GRILLE
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% DIRAC
for i=1:nbre_class;
    for j=1:nbre_class;
        delta(i,j)=0.;
    end
    delta(i,i)=1.;
end
% Génération de la grille (les 'éta's)
for i=2:nbre_class-1;
    for j=1:nbre_class;
        for k=1:j;
            if (vm(i-1)<=(vm(j)+vm(k)))&&((vm(j)+vm(k))<=vm(i));
                eta(i,j,k)=(vm(j)+vm(k)-vm(i-1))/(vm(i)-vm(i-1));
            elseif (vm(i)<=(vm(j)+vm(k)))&&((vm(j)+vm(k))<=vm(i+1));

```

```

        eta(i,j,k)=(vm(i+1)-(vm(j)+vm(k)))/(vm(i+1)-vm(i));
    else eta(i,j,k)=0.;
    end
end
end
end
for j=1:nbre_class;
    for k=1:j;
        if (vm(nbre_class-1)<=(vm(j)+vm(k)))&&((vm(j)+vm(k))<=vm(nbre_class));
            eta(nbre_class,j,k)=(vm(j)+vm(k)-vm(nbre_class-1))/(vm(nbre_class)-
vm(nbre_class-1));
        else eta(nbre_class,j,k)=0.;
        end
    end
end
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%               DEFINITION DU NOYAU
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Il s'agit en fait d'un terme qui définit la fréquence d'agrégation
% pour des particules de tailles Li et Lj
%
r=Lm./2;
kbT=8.314/6.02e23*298; % 25°C
bo=2*2*kbT/(3*1.22e-3); % viscosite de l'ethanol = 1.22e-3 Pas
Ah=1e-20;
As=1.5e-3;
eps=35;      % constante diélectrique
eps0=1/36/pi/1e9;
psi0=-20e-3;
kapa=2.43e9;
lol=1e-9;    % decay length = 1nm
%
for i = 1:nbre_class;
    for j = 1:nbre_class;
        for k=1:1000
            h=1e-10*k;

```

```

    Va(i,j,k)=-
    Ah/6*(2*r(i)*r(j))/(h*h+2*h*(r(i)+r(j)))+2*r(i)*r(j)/(h*h+2*h*(r(i)+r(j))+4*r(i)*r(j))+log((h*h
    +2*h*(r(i)+r(j)))/(h*h+2*h*(r(i)+r(j))+4*r(i)*r(j)))/kbT;
    Vr(i,j,k)=(4*pi*eps*eps0*psi0*psi0*(r(i)*r(j)/(r(i)+r(j)))*log(1+exp(-kapa*h)))/kbT;
    Vs(i,j,k)=(pi*As*lol*(2*r(i)*r(j)/(r(i)+r(j)))*exp(-h/lol))/kbT;
    potentiel(i,j,k)=exp(Va(i,j,k)+Vr(i,j,k)+Vs(i,j,k))/(h+r(i)+r(j))/(h+r(i)+r(j));
    end
    W(i,j)=4*(r(i)+r(j))*sum(potentiel(i,j,:)*1e-10);
    b(i,j)=bo*(r(i)+r(j))*(r(i)+r(j))/W(i,j)/r(i)/r(j);
    end
end
%
%% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %%
%      DEFINITION DU TEMPS D'INTEGRATION
%% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %%
%
nt=331;
temps=332;
tspan=linspace(0,temps,nt);
%% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %%
%
%      CONDITIONS INITIALES
%% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %%
% Définition du vecteur de conditions initiales
for i=1:nbre_class;
    In(i)=0.0;
end
In=In';
for i=1:nbre_class;
    Nexp(i)=0;
end
Nexp(nbre_class+1)=C0;
N0=Nexp(:);
%% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %%
%
%      INTEGRATION DU SYSTEME
%% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %%
[t,N] = ode15s('equa',tspan,N0);
N=N';
%% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %%
%  CONVERSION ET AFFICHAGE

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Calcul des fractions volumiques In_calc = f(classe,temps)
for i=1:nbre_class;
    for j=1:nt;
        M(i,j)=N(i,j); % pour ne pas prendre la dernière ligne qui correspond au TEOS
    end
end;
somme(1)=1;
for j=2:nt;
    somme(j)=sum(M(:,j).*vm(:));
    for i=1:nbre_class;
        In_calc(i,j) = 100*M(i,j)*vm(i)/somme(j);
    end
end;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Calcul de L(4,3)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
for i=1:nbre_class;
    for j=1:nt;
        M(i,j)=N(i,j);
    end
end;
numérateur(1)=0;
dénominateur(1)=1;
for j=2:nt;
    numérateur(j)=sum(M(:,j).*(Lm(:).^4));
    dénominateur(j)=sum(M(:,j).*(Lm(:).^3));
end;
for j=1:nt;
    D43(j) = numérateur(j)/dénominateur(j); % m
    L43(j) = D43(j)*1e9; % nm
end;
% Chargement des données expérimentales
fopen('distributions4M.m');
In_exp = load('distributions4M.m');
tps_exp = [32 47 62 76 94 109 133 151 257 275 292 313 332];
% Données expérimentales du MET
fopen('MET.m');

```

```

Don=load('MET.m');
t_met(:,1)=Don(:,1);
D_met(:,1)=Don(:,2);
% Données expérimentales du TEOS
fopen('C_TEOS_exp_4M.m');
Val=load('C_TEOS_exp_4M.m');
t_exp(:,1)=Val(:,1);
C_exp(:,1)=Val(:,2);
% Concentration en silice
Cs = C0-N(nbre_class+1,:);
% Chargement des tailles moyennes expérimentales (du Malvern)
fopen('tailles.m');
Lmalvern=load('tailles.m');
for i=1:55;
    Lm_exp(i)=((Lmalvern(i)*Lmalvern(i+1))^(1/2))*1e-6; % µm
end;
Lm_exp=Lm_exp';
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Calcul de l'erreur
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
DC1 = (100.*(L43(14)-D_met(1))./D_met(1)).^2+(100.*(L43(23)-
D_met(2))./D_met(2)).^2+(100.*(L43(46)-D_met(3))./D_met(3)).^2+(100.*(L43(71)-
D_met(4))./D_met(4)).^2+(100.*(L43(91)-D_met(5))./D_met(5)).^2+(100.*(L43(281)-
D_met(6))./D_met(6)).^2
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Affichage des résultats
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
figure(1)
clf;
plot(t,N(nbre_class+1,:),t,Cs,t_exp(:,1),C_exp(:,1),'o');
Title('Evolution de la concentration en TEOS et en silice au cours du temps');
xlabel('Temps (min)');
ylabel('Concentration (mol/l)');
%
figure(2)
clf;
hold on;
plot(t_met,D_met,'o');

```

```

plot(tspan,L43);
Title('Tailles calculées et mesurées en fonction du temps');
xlabel('Temps (min)');
ylabel('D(4,3) calculé et D(MET) en nm');
%
figure(3)
clf;
hold on;
surf(tspan,log10(Lm),In_calc);
surf(tps_exp,log10(Lm_exp),In_exp);
Title('Variations de la DTP');
xlabel('Temps (min)');
ylabel('Taille moyenne (m)');
zlabel('DTP (%vol)');
%
figure(4)
clf;
semilogx(Lm,In_calc(:,nt));
Title('DTP finales calculées et mesurées');
xlabel('Taille moyenne (m)');
ylabel('DTP (%vol)');
hold on;
plot(Lm,In_calc(:,nt));      % dernière distribution numérique
plot(Lm_exp,In_exp(:,13),'x'); % distribution finale exp. des particules
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%          SYSTEME DEQUATIONS DIFFERENTIELLES
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function sd = equation(t,N)
global b eta delta Cs s Kh Mmol V phiv rho nbre_class Lm
%
dNdt(1)=0.0;
%
for j=1:nbre_class;
dum(j)=b(2,j)*N(j);
end
dNdt(2)=-N(2)*sum(dum)+((Mmol*Kh)/(phiv*rho*(Lm(1))^3))*(N(nbre_class+1)*1e3);
%
for i=3:nbre_class;

```

```
for j=1:nbre_class;
    for k=1:j;
        S1(j,k)=(1-1/2*delta(j,k))*eta(i,j,k)*b(j,k)*N(k)*N(j);
    end
end;
for j=1:nbre_class;
    S2(j)=b(i,j)*N(j);
end;
dNdt(i)=sum(sum(S1))-N(i)*sum(S2);
end;
% Résolution de l'équation différentielle du TEOS
dNdt(nbre_class+1)=-Kh*N(nbre_class+1);
%
sd=[dNdt]';
```

Annexe 4
PROGRAMME DE MODELISATION EN
MICROEMULSION

PROGRAMMES DE SIMULATION NUMERIQUE DE COLESCENCE DES GOUTTELETTES DE LA MICROEMULSION

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% PROGRAMME PRINCIPAL DE SUIVI D'AGGLOMERATION PAR LE MODELE DE
KUMAR
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
clear all;
p=path;
path('c:\Matlab\microemulsions',p);
global delta nclasses TA ntemps
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%      Données brutes, à modifier éventuellement
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
C_aq=8;    % concentration de la phase aqueuse (eau+NH3) à t=0 en kg/m3
nclasses=50;
rho = 1000;
ntemps=100;    % nombre de points dans le vecteur temps
temps_final=180;    % en heures
TEOS=0.0421;    % en mol/l
TA=0.21;    % en mol/l

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% TAILLES VOLUMES MASSES ET MASSES VOLUMIQUES
% Bornes, nclasses+1
% L(i) = Diamètre de la goutte (en µm)
% v(i) = volume de la goutte
%
% Classes, nclasses
% Lmy(i) = taille moyenne = (L(i)*L(i+1))^0.5
% x(i) = volume moyen = (v(i)*v(i+1))^0.5
%
%
% x(i), Lmy(i) représentent la classe i
% v(i), x(i), sont en USI
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
v(1)=pi/6*8e-27;

```

```

L(1)=2e-9;    % taille des nucléi
for i=2:nclasse+1;
    v(i)=(v(1))*2^((i-1)/2);
    L(i)=(L(1))*2^((i-1)/6);
end
%
for i=1:nclasse;
    x(i)=(v(i)*v(i+1))^(1/2);
    Lmy(i)=(L(i)*L(i+1))^(1/2);
end
%
v=v';
L=L';
Lmy=Lmy';
x=x';
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%   LECTURE DES FRACTIONS VOLUMIQUES INDIQUEES PAR LES MALVERN
%
%   ET CONVERSION EN DONNEES UTILISEES POUR LE CALCUL
%
%   NORMATION PAR UN FACTEUR NORME, A PRENDRE EN COMPTE
%       DANS LA SUITE DES CALCULS
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
for i=1:nclasse;
    Nexp(i)=x(i);
end;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Distribution Initiale
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
fopen('emulsionSANSteos_11TA.m');
Don=load('emulsionSANSteos_11TA.m');
L_exp=Don(:,1).*1e-6;  % µm
In_exp=Don(:,2);
In=interp1(L_exp,In_exp,Lmy,'linear','extrap');
for i=1:nclasse;
    if In(i)<0 In(i)=0;
    end
end
end

```

```

somme=sum(In(:));
for i=nclasses+1:2*nclasses;
    Nexp(i)=(In(i-nclasses)/x(i-nclasses))*(C_aq/(rho*somme));
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Distribution Finale
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
fopen('emulsion_11TA.m');
Donf=load('emulsion_11TA.m');
L_expf=Donf(:,1).*1e-6; % µm
In_expf=Donf(:,2);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Ajout d'une "2*nclasses+1" ligne
% pour prendre en compte la concentration en TEOS
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Nexp(2*nclasses+1)=TEOS;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Vecteur des conditions initiales
X0=Nexp(:);
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% DEFINITION DES DIRAC
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
for i=1:nclasses;
    for j=1:nclasses;
        delta(i,j)=0.;
    end
    delta(i,i)=1.;
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% DEFINITION DU TEMPS D'INTEGRATION
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
tspan=linspace(0,temps_final,ntemps);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% INTEGRATION DU SYSTEME
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
[t,X] = ode45('equation_11TA',tspan,X0);
X=X';

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%   CONVERSION ET AFFICHAGE
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% récupération des tailles xi en fonction du temps
for i=1:nclasses;
    for j=1:ntemps
        x(i,j)=X(i,j);
        Lm(i,j)=(6*x(i,j)/pi)^(1/3);
    end
end
% Calcul des fractions volumiques In_calc=f(nclasse,temps)
for i=1:nclasses;
    for j=1:ntemps
        N(i,j)=X(i+nclasses,j);
    end
end
%
for j=1:ntemps;
    Intos(j)=sum(N(:,j).*x(:,j));
    for i=1:nclasses;
        In_calc(i,j)=100*N(i,j)*x(i,j)/Intos(j);
    end
end
% 3D
figure(1)
clf;
surf(tspan,log10(Lm),In_calc);
hold on
xlabel('Temps en heures');
ylabel('Taille en m');
zlabel('Distribution');
%
figure(2)
clf;
semilogx(Lm(:,ntemps),In_calc(:,ntemps));
title('DTP finales calculées et mesurées')
xlabel('Taille L');
ylabel('DTP (% vol)');

```

```

hold on;
plot(L_expf,In_expf,'o');
plot(Lm(:,ntemps),In_calc(:,ntemps));
%
for j=1:ntemps;
    num43(j)=sum(N(:,j).*(Lm(:,j).^4));
    denom43(j)=sum(N(:,j).*(Lm(:,j).^3));
    denom10(j)=sum(N(:,j));
    L43(j) = num43(j)/denom43(j)*1e9;    % nm
end;
%
figure(4)
clf;
plot(tspan,L43,'red');
title('Tailles calculées et mesurées en fonction du temps')
xlabel('Temps en heures');
ylabel('Taille Moyenne en nm');
% TEOS
% Données expérimentales du TEOS
fopen('C_TEOS_exp_11TA.m');
Val=load('C_TEOS_exp_11TA.m');
t_exp(:,1)=Val(:,1);
C_exp(:,1)=Val(:,2);
% Concentration en silice
Cs = TEOS-X(2*nclases+1,:);
%
figure(5)
clf;
plot(tspan,X(2*nclases+1,:),tspan,Cs,t_exp(:,1),C_exp(:,1),'o')
xlabel('Temps en heures');
ylabel('Concentration en mol/l');
%
figure(6)
clf
semilogy(tspan,denom10)
xlabel('Temps');
ylabel('Nombre de particules/m3');

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% SYSTEME DEQUATIONS DIFFERENTIELLES
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function sd = equation_11TA(t,X)
global delta nclasses TA ntemps
kh=0.034;
for i = 1:2*nclasses+1;
    if X(i)<0 X(i)=0.0;;
end;
end;
v=X(1:nclasses);
N=X(nclasses+1:2*nclasses);
Ceos=X(2*nclasses+1);
% vitesse de croissance des gouttes
G = (4*kh*X(2*nclasses+1)*46)/(789*sum(N(:)));
%
for i = 1:nclasses;
    dXdt(i)=G;
end;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%      DEFINITION DU NOYAU
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
bo=1e-27;
for i=1:nclasses;
    for j=1:nclasses;
        b(i,j)=bo*TA*(1/((6.*v(i)./pi).^(1/3))+1/((6.*v(j)./pi).^(1/3))));
    end;
end;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%      DEFINITION DES DIRAC ET DES PROBABILITES
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Calcul des etas
%
for i=2:nclasses-1;
    for j=1:nclasses;
        for k=1:j;
            if (v(i-1)<=(v(j)+v(k)))&&((v(j)+v(k))<=v(i));
                eta(i,j,k)=(v(j)+v(k)-v(i-1))/(v(i)-v(i-1));
            end;
        end;
    end;
end;

```



```
    end
  end
end
%
% la ligne nclasses+1 est le TEOS
%
dcdt=-kh*Ceos;
%
sd=[dXdt';dNdt';dcdt];
```

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Jean-Paul KLEIN, Professeur, LAGEP, Université Claude Bernard Lyon1, Villeurbanne

Madame Christine FRANCES, Chargée de recherche, LGC, ENSIACET, Toulouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame GABSI Nadia épouse WOLF

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Etude et modélisation de la précipitation de la silice selon le procédé Stöber en phase
homogène et en émulsion"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 19 juin 2007

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDOEUVRE CEDEX

