UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

00 INPL 00SN

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

École Nationale Supérieure
de Géologie

Laboratoire Environnement
et Minéralurgie, UMR 7569 CNRS

Thèse

présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'I.N.P.L.

Discipline : Géosciences

Spécialité : Physico-chimie des interfaces

par

Manuel CHAMEROIS

Ingénieur E.N.S.G.

INTERACTIONS ENTRE TRISILOXANES FONCTIONNALISÉS ET SURFACES MINÉRALES : APPLICATIONS À L'HYDROFUGATION

Soutenue publiquement le 24 Janvier 2000 devant la commission d'examen

J. YVON	Président
P.G. ROUXHET	Rapporteur
	Rapporteur
	Examinateur
	Examinateur
	Directeur de Thèse
P. BRANLARD	Invité
J.M. CASES	Invité


D 136 019465 5

136019 4655
00INPL0099N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

École Nationale Supérieure
de Géologie

Laboratoire Environnement
et Minéralurgie, UMR 7569 CNRS

[T] 2000 CHAMEROIS M

Thèse

présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'I.N.P.L.

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Discipline : Géosciences

Spécialité : Physico-chimie des interfaces

par

Manuel CHAMEROIS

Ingénieur E.N.S.G.

INTERACTIONS ENTRE TRISILOXANES FONCTIONNALISÉS ET SURFACES MINÉRALES : APPLICATIONS À L'HYDROFUGATION

Soutenue publiquement le 24 Janvier 2000 devant la commission d'examen

J. YVON	Président
P.G. ROUXHET	Rapporteur
A. VIDAL	Rapporteur
J.E. POIRIER	Examinateur
D. QUÉRÉ	Examinateur
F. VILLIÉRAS	Directeur de Thèse
P. BRANLARD	Invité
J.M. CASES	Invité

La science, considérée comme un projet qui se réalise progressivement, est tout aussi subjective et psychologiquement conditionnée que n'importe quelle autre entreprise humaine.
Albert Einstein

> Le système éducatif commet la même erreur lorsqu'il met l'accent abusivement, et souvent exclusivement, sur l'acquisition des connaissances, et surtout lorsqu'il confond la science avec sa fille, la technique. En fait, ces deux termes sont abusivement liés l'un à l'autre. Certes, les progrès techniques découlent des connaissances apportées par la science, tandis que les progrès scientifiques sont souvent le fruit de procédés nouveaux d'investigation mis au point par la technique. Mais ces deux activités diffèrent fondamentalement par leur finalité. Pour la science, il s'agit de comprendre, pour la technique, d'être efficace. Le scientifique échafaude des modèles explicatifs, imagine des concepts, leur adjoint des paramètres décrivant le réel, et représente les liens entre ces paramètres au moyen d'équations. Le technicien construit des machines, invente des assemblages, met au point des procédés et transforme le monde réel. Confondre ces deux activités peut conduire à de graves contresens. La science est comme un torrent qui alimente le fleuve de la technique. Ce qui est vrai pour le torrent n'est pas nécessairement vrai pour le fleuve.
> Albert Jacquard

Cependant, le temps passait, toujours plus rapide; son rythme silencieux scande la vie, on ne peut s'arrêter même un seul instant, même pas pour jeter un coup d'œil en arrière. "Arrête! Arrête! " voudrait-on crier, mais on se rend compte que c'est inutile. Tout s'enfuit, les hommes, les saisons, les nuages; et il est inutile de s'aggripper aux pierres, de se cramponner au sommet d'un quelconque rocher, les doigts fatigués se desserrent, les bras retombent inertes et on est toujours entraîné dans ce fleuve qui semble lent, mais qui ne s'arrête jamais.
Dino Buzzati.

> C'est un homme honnête et scrupuleux dont la science m'inspire confiance dans la mesure où lui-même s'en méfie
> Michel Tournier

Estimer correctement son degré d'ignorance est une étape saine et nécessaire.
Hubert Reeves

> Un enfant de 5 ans comprendrait ça !
> Allez me chercher un enfant de 5 ans !
> Groucho Marx

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, qu'il me soit donné ici l'occasion de remercier Rhône Poulenc Silicones, devenu entre-temps Rhodia Silicones, à l'origine de ce sujet de recherche et du financement. Merci, donc, à Christian Fischer, à Martial Deruelle et à Paul Branlard (qui a bien voulu faire partie du jury de thèse).

Je tiens ensuite à adresser un grand merci "Au Chef", Jean Cases, pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire Environnement et Minéralurgie, il y a maintenant quelques années. Que la retraite à Manosque soit aussi bonne que méritée!

Jacques Yvon, a toujours montré une grande disponibilité durant le déroulement de ma thèse. Je suis sensible à la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de cette étude. J'ai apprécié ses conseils éclairés, et je suis, comme beaucoup, toujours impressioné par ses connaissances incommensurables.

Je remercie monsieur Paul Rouxhet, Professeur à l'Université Catholique de Louvain, et monsieur Alain Vidal, Directeur de recherches au CNRS, d'avoir accepté de rapporter ces travaux.

Que dire de Frédéric Villiéras, directeur de cette thèse, et compagnon infatigable des étapes de cette progression ? Ses connaissances scientifiques et ses qualités humaines lui ont permis de me guider tout au long de ce travail.

Que messieurs Jean Eric Poirier et David Quéré soient ici remerciés de me faire l'honneur d'examiner les résultats de mon travail.

Michèle François a réalisé la totalité du travail de verrerie nécessaire à la réalisation des expériences de texture. Plus que cela, je tiens à la remercier pour son soutien quotidien, pour m'avoir fait découvrir les joies du travail du verre et pour toute son amitié.

Je remercie Edith Bouquet de m'avoir initié à l'adsorption en phase liquide, mais aussi et surtout pour sa bonne humeur qui n'a d'égale que son franc-parler, pour avoir aussi enrichi mon vocabulaire de quelques termes physico-chimiques, tel les fameuses "paupiottes" (flocons particuliers, observés principalement en phase organique).

Odile Barrès a réalisé les spectres infrarouge en réflexion diffuse. J'implore son pardon, pour les bandes d'élongation des C-H apparaîssant bizarrement sur ses spectres lors de mes séjours au département Infrarouge.

Bruno Lartiges et Laurent Michot ont toujours été partant pour disserter joyeusement autour des nombreux problèmes scientifiques que je leur soumettais. Qu'ils en soient ici remerciés.

Je salue mes collègues de bureau, testeurs acharnés du réseau, Emmanuel Sauzéat et Manuel Pelletier.

Pour l'ambiance chaleureuse et familiale du laboratoire, que tous les thésards et permanents croisés durant ce travail soient remerciés :
Hélène Marchand, Elisabeth Sauzéat, Isabelle Bihannic, Céline Eypert, Stéphanie Lhuillier, Antoine El Samrani, François Lhote, Jean-Pierre Uriot, Dorothée Proffit, Yann Duval, Jérôme Labille, Marie-Claude Rouillet, Philippe Marion, Jdid El Aid., Emmanuelle Pelletier, Gilles Roy, Laurence Balavoine, Bénédicte Prélot, Raphaël Cristancho, Delphine Vantelon, Véronique Kaspard, Mukendi Kongolo, Jean-François Delon, Fabien Thomas, Jean-Luc Bersillon, Odile Barrès, Philippe de Donato, Bruno Sabot, Ella et Jerzy Mielczarski, Sylvain Paquin, Arnaud Labrosse, Lydie Leforestier.

Une pensée particulière va à tous ceux pour qui l'immersion rime plus avec palmes qu'avec microcalorimétrie, tout en restant dans l'eau...

Enfin, je terminerai par remercier mes parents pour leur soutien sans faille, et Frédérique Bardot pour m'avoir supporté, dans tous les sens du terme.

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION 1
II. MÉTHODES 4
II.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier 4
II.2. Analyse des propriétés structurales et morphologiques 7
II.3. Adsorption en phase liquide : méthode des restes 10
II.4. Caractérisation de propriétés interfaciales 11
III. CARACTÉRISATIONS 24
III.1. SILICE OX 50 25
III.2. Pyrophyllite 39
III.3. Carbonate de calcium Socal 31 60
III.4. Hydrates cimentaires 70
III.5. Comportement des adsorbants face à l'eau 88
III.6. Les trisiloxanes 89
IV. INTERACTIONS TRISILOXANES / SURFACES MINÉRALES 117
IV.1. Isothermes d'adsorption des hydrofugeants 117
IV.2. Désorption en phase cyclohexane 177
IV.3. Comportement face à l'eau 185
V. HYDROFUGATION ET PROPRIÉTÉS SUPERFICIELLES DES SOLIDES 189
V.1. Mouillabilité des solides : applications aux poudres 189
V.2. Évolution des propriétés superficielles du carbonate avec le recouvrement en anhydride 219
V.3. Comparaison de la thermodynamique de l'adsorption de vapeur d'eau sur le carbonate initial et sur le carbonate hydrofugé 248
VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 262
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 265
LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX 274
ANNEXES 284

TABLE DES MATIÈRES

I. INTRODUCTION 1
II. MÉTHODES 4
II.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER 4
II.1.1. Principe 4
II.1.2. Conditions expérimentales 5
II.1.2.1. Analyses en transmission 6
II.1.2.2. Analyses en réflexion diffuse 6
II.2. ANALYSE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET MORPHOLOGIQUES 7
II.2.1. Analyses chimiques 7
II.2.2. Diffraction des rayons X 8
II.2.3. Microscopie électronique en transmission 8
II.2.4. Microsonde électronique 9
II.3. ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE : MÉTHODE DES RESTES 10
II.4. CARACTÉRISATION DE PROPRIÉTÉS INTERFACIALES 11
II.4.1. Adsorption de gaz 11
II.4.1.1. Méthodes de traitement 11
II.4.1.1.1. Analyse des propriétés texturales 12
II.4.1.1.1.1. Calcul de la surface spécifique par la méthode BET 12
II.4.1.1.1.2. Étude de la microporosité 12
II.4.1.1.1.3. Étude de la mésoporosité 13
II.4.1.1.2. Analyse de l'hétérogénéité superficielle 14
II.4.1.2. Techniques expérimentales 17
II.4.1.2.1. Volumétrie d'adsorption d'azote 17
II.4.1.2.2. Volumétrie haute résolution d'adsorption d'azote et d'argon 18

II.4.1.2.3. Gravimétrie d'adsorption d'eau 18
II.4.2. Microcalorimétrie d'immersion 18
II.4.2.1. Principe 18
II.4.2.2. Bases théoriques 19
II.4.2.3. Mode opératoire 19
II.4.3. Détermination des indices de mouillabilité 22
II.4.3.1. Principe, définition 22
II.4.3.2. Obtention des solutions 22
II.4.3.3. Mesure 23
III. CARACTÉRISATIONS 24
III.1. SILICE OX 50 25
III.1.1. Présentation 25
III.1.2. Caractéristiques des silices de combustion 25
III.1.2.1. Synthèse 25
III.1.2.2. Propriétés des aérosils 25
III.1.3. Caractérisation de la silice OX50 27
III.1.3.1. Analyses structurales 27
III.1.3.1.1. Analyses chimiques 28
III.1.3.1.2. Diffraction des rayons X 28
III.1.3.1.3. Spectroscopie infrarouge 29
III.1.3.2. Caractérisations texturales 31
III.1.3.2.1. Adsorption-désorption d'azote point par point 31
III.1.3.2.2. Gravimétrie d'adsorption-désorption de vapeur d'eau 32
III.1.3.2.3. Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau 34
III.1.3.2.4. Volumétrie continue d'adsorption d'azote et d'argon 36
III.1.4. Conclusions 38
III.2. PYROPHYLLITE 39
III.2.1. Présentation 39
III.2.2. La pyrophyllite, pôle des argiles 2:1 39
III.2.2.1. Rappels sur la classification des argiles 39
III.2.2.2. Structure et propriétés de la pyrophyllite 42
III.2.3. Caractérisation de l'échantillon étudié 42
III.2.3.1. Préparation 42
III.2.3.2. Analyses structurales 43
III.2.3.2.1. Analyses chimiques en roche totale 43

III.2.3.2.2. Diffraction des rayons X 44
III.2.3.2.3. Spectroscopie infrarouge 45
III.2.3.2.4. Analyses ponctuelles par microsonde électronique 46
III.2.3.2.5. Détermination des formules structurales de la pyrophyllite et du mica 47
III.2.3.2.6. Constitution de l'échantillon 49
III.2.3.3. Caractérisations texturales 53
III.2.3.3.1. Adsorption-désorption d'azote point par point 53
III.2.3.3.2. Gravimétrie d'adsorption-désorption d'eau 54
III.2.3.3.3. Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau 56
III.2.3.3.4. Volumétrie continue d'adsorption d'azote et d'argon 56
III.2.4. Conclusions 58
III.3. CARBONATE DE CALCIUM SOCAL 31 60
III.3.1. Présentation 60
III.3.2. Caractéristiques de la calcite 60
III.3.3. Caractérisation du carbonate de calcium Socal 31 61
III.3.3.1. Analyses structurales 61
III.3.3.1.1 Analyses chimiques 61
III.3.3.1.2 Diffraction des rayons X 61
III.3.3.1.3. Spectroscopie infrarouge 62
III.3.3.1.4. Microscopie électronique à transmission 63
III.3.3.2. Caractérisations texturales 64
III.3.3.2.1 Adsorption-désorption d'azote point par point 64
III.3.3.2.2. Gravimétrie d'adsorption-désorption de vapeur d'eau 66
III.3.3.2.3. Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau 67
III.3.3.2.4. Volumétrie d'adsorption continue d'adsorption d'azote et d'argon 68
III.3.4. Conclusion 69
III.4. HYDRATES CIMENTAIRES 70
III.4.1. Présentation 70
III.4.2. Généralités sur la composition et l'hydratation des ciments 70
III.4.2.1. Composition du CPJ-CEM II/B 32.5 R 70
III.4.2.2. Hydratation des ciments 71
III.4.3. Synthèse des silicates de calcium hydratés 73
III.4.4. Caractérisation des hydrates cimentaires 74

III.4.4.1. Caractérisation structurale....74
III.4.4.1.1. Analyses chimiques....74
III.4.4.1.2. Apport de la diffraction des rayons X....75
III.4.4.1.3. Spectroscopie infrarouge....78
III.4.4.1.4. Modification structurale lors de l'hydratation de ciment en suspension diluée....82
III.4.4.2. Caractérisations texturales par adsorption-désorption d'azote....82
III.4.4.2.1. Ciment....83
III.4.4.2.2. Hydrates cimentaires CEMIIHe....84
III.4.4.2.3. Évolution de la texture avec le stockage....85
III.4.5. Conclusion....88
III.5. COMPORTEMENT DES ADSORBANTS FACE À L'EAU....88
III.6. LES TRISILOXANES....89
III.6.1. Généralités sur les silicones....89
III.6.1.1. Introduction....89
III.6.1.2. Définition....89
III.6.1.3. Classification....90
III.6.1.4. Propriétés....92
III.6.1.5. Applications en industrie du bâtiment....93
III.6.1.5.1. Les résines silicones....94
III.6.1.5.2. La consolidation....95
III.6.1.5.3. L'hydrofugation....96
III.6.2. Produits utilisés....97
III.6.2.1. Introduction....97
III.6.2.2. Formules....99
III.6.2.3. Caractéristiques des hydrofugeants....101
III.6.2.3.1. Masses molaires....101
III.6.2.3.2. Spectroscopie infrarouge en phase pure....101
III.6.2.3.2.1. Vibrations des groupements trisiloxanes....101
III.6.2.3.2.2.Vibrations propres aux fonctions Y....104
III.6.2.4. Propriétés des fonctions d'ancrage....108
III.6.2.5. Dosage des trisiloxanes en solution dans le cyclohexane....109
III.6.2.5.1. Principe....109
III.6.2.5.2. Choix de la bande d'absorption utilisée pour le dosage....109

III.6.2.5.3. Procédure expérimentale....110
III.6.2.6. Modélisations moléculaires....113
IV. INTERACTIONS TRISILOXANES / SURFACES MINÉRALES....117
IV.1. ISOTHERMES D'ADSORPTION DES HYDROFUGEANTS....117
IV.1.1. Mode opératoire....118
IV.1.2. Précision des isothermes....119
IV.1.3. Adsorption des produits pipéridiniques....121
IV.1.3.1. Interactions silice OX50 / produits pipéridiniques....121
IV.1.3.1.1. Silice OX50 / amine II....121
IV.1.3.1.2. Silice OX50 / amine III....122
IV.1.3.2. Interactions pyrophyllite / produits pipéridiniques....124
IV.1.3.2.1. Pyrophyllite / amine II....124
IV.1.3.2.2. Amine III / pyrophyllite....125
IV.1.3.3. Interactions carbonate / produits pipéridiniques....126
IV.1.3.3.1. Carbonate / amine II....126
IV.1.3.3.2. Carbonate / amine III....127
IV.1.3.4. Interactions hydrates cimentaires / produits pipéridiniques....129
IV.1.3.4.1. Hydrates cimentaires / amine II....129
IV.1.3.4.2. Hydrates cimentaires / amine III....130
IV.1.3.5. Interprétations des isothermes d'adsorption des produits pipéridiniques....131
IV.1.4. Adsorption des produits succiniques....134
IV.1.4.1. Interactions silice OX50 / produits succiniques....134
IV.1.4.1.1. Silice OX50 / anhydride....134
IV.1.4.1.2. Silice OX50 / diacide....135
IV.1.4.2. Interactions pyrophyllite / produits succiniques....137
IV.1.4.2.1. Pyrophyllite / anhydride....137
IV.1.4.2.2. Pyrophyllite / diacide....139
IV.1.4.3. Interactions carbonate / produits succiniques....140
IV.1.4.3.1. Carbonate / anhydride....140
IV.1.4.3.2. Carbonate / diacide....143
IV.1.4.4. Interactions hydrates cimentaires / produits succiniques....145
IV.1.4.4.1. Hydrates cimentaires / anhydride....145
IV.1.4.4.2. Hydrates cimentaires / diacide....147

IV.1.4.5. Interprétations des isothermes d'adsorption des produits succiniques : rôle des carboxylates 150

IV.1.4.5.1. Influence de solutions aqueuses sur le comportement des produits succiniques en phase cyclohexane 150

IV.1.4.5.1.1. Mode opératoire 150

IV.1.4.5.1.2. Résultats avec le diacide 151

IV.1.4.5.1.3. Résultats avec l'anhydride 153

IV.1.4.5.1.4 . Interprétations 154

IV.1.4.5.2. Hydrolyse de l'anhydride et dissociation du diacide observées lors des adsorptions 156

IV.1.4.5.2.1. Hydrolyse de l'anhydride 156

IV.1.4.5.2.2. Dissociation du diacide 159

IV.1.4.5.3. Mécanismes d'adsorption des produits succiniques 160

IV.1.4.5.3.1. Interactions silice / produits succiniques 160

IV.1.4.5.3.2. Interactions pyrophyllite / produits succiniques 163

IV.1.4.5.3.3. Interactions carbonate / produits succiniques. 167

IV.1.4.5.3.4. Interactions hydrates cimentaires / produits succiniques 172

IV.1.4.6. Conclusions sur l'adsorption des produits succiniques 175

V.1.5. Conlusions 176

IV.2. DÉSORPTION EN PHASE CYCLOHEXANE 177

IV.2.1. Mode opératoire 177

IV.2.2. Exploitation des résultats 178

IV.2.3. Amine II. 180

IV.2.4. Anhydride 182

IV.2.5. Conclusion 185

IV.3. COMPORTEMENT FACE À L'EAU 185

IV.3.1. Principe 185

IV.3.2. Résultats 186

IV.3.3. Conclusion 188

V. HYDROFUGATION ET PROPRIÉTÉS SUPERFICIELLES DES SOLIDES 189

V.1. MOUILLABILITÉ DES SOLIDES : APPLICATIONS AUX POUDRES 189

V.1.1. Notions préliminaires 190

V.1.1.1. Tension de surface 190

V.1.1.2. Angle de contact....193
V.1.2. Mouillabilité des solides divisés....200
V.1.2.1. Méthodes dérivées des concepts macroscopiques....201
V.1.2.1.1. Mesure directe sur poudres compactées ou déposées....201
V.1.2.1.2. Méthodes basées sur la pénétration de liquide dans des lits de poudres....201
V.1.2.1.3. Méthodes basées sur la technique de Wilhelmy....205
V.1.2.1.4. Détermination des index de mouillabilité....206
V.1.2.1.5. Conclusion....208
V.1.2.2. Méthodes utilisant la surface spécifique des poudres....208
V.1.2.2.1. Adsorption d'eau et mouillabilité....208
V.1.2.2.1.1. Influence de l'adsorption de vapeur sur l'énergie de surface du substrat....208
V.1.2.2.1.2. Comportement à pression proche de la saturation....210
V.1.2.2.1.3. Conclusions....213
V.1.2.2.2. Enthalpie d'immersion et mouillage....214
V.1.2.2.2.1. Microcalorimétrie d'immersion d'une poudre hydrophobe....214
V.1.2.2.2.2. Enthalpie d'immersion et d'adsorption....216
V.1.2.2.3. Conclusions....217
V.1.3. Conclusion....218
V.2. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS SUPERFICIELLES DU CARBONATE AVEC LE RECOUVREMENT EN ANHYDRIDE....219
V.2.1. Obtention des échantillons....219
V.2.2. Index de mouillabilité....222
V.2.3. Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau....224
V.2.4. Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau....227
V.2.5. Spectroscopie infrarouge sous atmosphère controlée....233
V.2.6. Volumétrie d'dasorption de gaz haute résolution....236
V.2.6.1. Description des courbes expérimentales....236
V.2.6.2. Analyse des courbes expérimentales par décomposition en isothermes locales....239
V.2.6.2.1. Adsorption d'argon....239
V.2.6.2.2. Adsorption d'azote....242
V.2.6.3. Influence du passage dans le cyclohexane....244
V.2.6.4. Conclusions....246
V.2.7. Conclusions....247

V.3. COMPARAISON DE LA THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU SUR LE CARBONATE INITIAL ET SUR LE CARBONATE HYDROFUGÉ.....248

V.3.1. Thermodynamique de l'adsorption de vapeur d'eau sur le carbonate initial.....249

V.3.1.1. Paramètres déductibles des expériences de gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau.....249

V.3.1.2. Paramètres déductibles des expériences de microcalorimétrie dans l'eau.....251

V.3.1.3. Comparaison des valeurs obtenues par les deux techniques.....254

V.3.2. Thermodynamique de l'adsorption de vapeur d'eau sur le carbonate hydrofugé.....256

V.3.2.1. Paramètres déductibles des expériences de gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau.....256

V.3.2.2. Paramètres déductibles des expériences de microcalorimétrie dans l'eau.....258

V.3.2.3. Comparaison des valeurs obtenues par les deux techniques.....260

V.3.3. Influence de l'hydrofugation sur l'adsorption de vapeur d'eau. 261

VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 262

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 265

LISTE DES TABLEAUX 274

LISTE DES FIGURES 276

ANNEXE A : PARAMÈTRES DE DÉCOMPOSITION DES FONCTIONS DE CONDENSATION **284**

ANNEXE B : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX D'ANALYSE EN MICROSONDE DE LA PYROPHYLLITE **289**

ANNEXE C : DROITES D'ÉTALONNAGE DES TRISILOXANES **290**

ANNEXE D : CORRECTION DE LA MÉTHODE DE DOSAGE **292**

ANNEXE E : SPECTRES INFRAROUGE SOUS ATMOSPHÈRE CONTRÔLÉE **296**

I. Introduction

I. INTRODUCTION

De manière générale, les formations géologiques naturelles sont soumises à des processus d'altération d'origines diverses, telles que météorologique, physico-chimique, biochimique... Ces phénomènes, à grande échelle, entraînent la formation des reliefs que nous connaissons, ils participent aussi à la formation de gisements de substances utiles.

De même, les matériaux de construction subissent ces processus. Afin d'assurer la pérennité des bâtiments, monuments et ouvrages d'art, il est nécessaire de les protéger, d'autant que la pollution liée au développement de l'ère industrielle entraîne une évolution exponentielle du degré d'altération depuis la deuxième guerre mondiale (Winkler, 1975).

La dégradation des matériaux mis en œuvre dans les bâtiments peut être due à plusieurs mécanismes, tant physiques (gel, dilatations, ...), physico-chimiques (dissolutions, recristallisations avec augmentation de volume, encroûtements, ...), que biologiques (développement de micro-organismes). Le résultat de telles dégradations peut aller jusqu'à la perte de cohésion des matériaux dans leurs parties superficielles. Le point commun de la quasi-totalité des phénomènes est l'intervention de l'eau, qui peut agir intrinsèquement comme lors des processus de gélifraction ou bien qui sert de vecteur pour les processus de dissolution/précipitation ou le transport de matières dissoutes.

Les différents traitements mis en œuvre dans le bâtiment ont pour but soit de retrouver la cohésion perdue par le matériau, on parle alors de consolidation, soit d'empêcher l'accès du réseau poreux à l'eau liquide, ce qui constitue l'hydrofugation. La consolidation consiste à restaurer les propriétés originales des matériaux, alors que l'hydrofugation vise à empêcher les dégradations futures. Elle constitue le sujet de cette étude.

Afin de limiter la présence et la circulation d'eau dans le réseau poreux des matériaux de construction, une solution consiste à appliquer sur les façades des bâtiments des composés à base de silicones. En effet, cette famille de produits possède de nombreuses propriétés qui leur conférent la capacité d'être d'excellents hydrofugeants. On peut noter parmi celles-ci, outre le pouvoir hydrofuge,

la stabilité chimique, la facilité d'étalement qui conduit à une structure filmogène dans le réseau poreux, la perméabilité aux gaz qui permet à la pierre de "respirer".

L'hydrofugation par imprégnation est préférée à une imperméabilisation des façades, en raison des remontées capillaires de l'eau dans la pierre. L'imperméabilisation, bloquant la circulation de la vapeur d'eau, entraînerait à terme l'augmentation de la pression interne, le cloquage du revêtement et la desquamation de la roche, alors que l'hydrofugation permettra cette circulation (figure **I.1**)

La mise en œuvre des traitements hydrofugeants est réalisée par pénétration d'une solution de prépolymères silicones en phase organique à l'intérieur du réseau poreux. L'évaporation du solvant entraîne la polymérisation des silicones, formant un revêtement filmogène à la surface du réseau poreux.

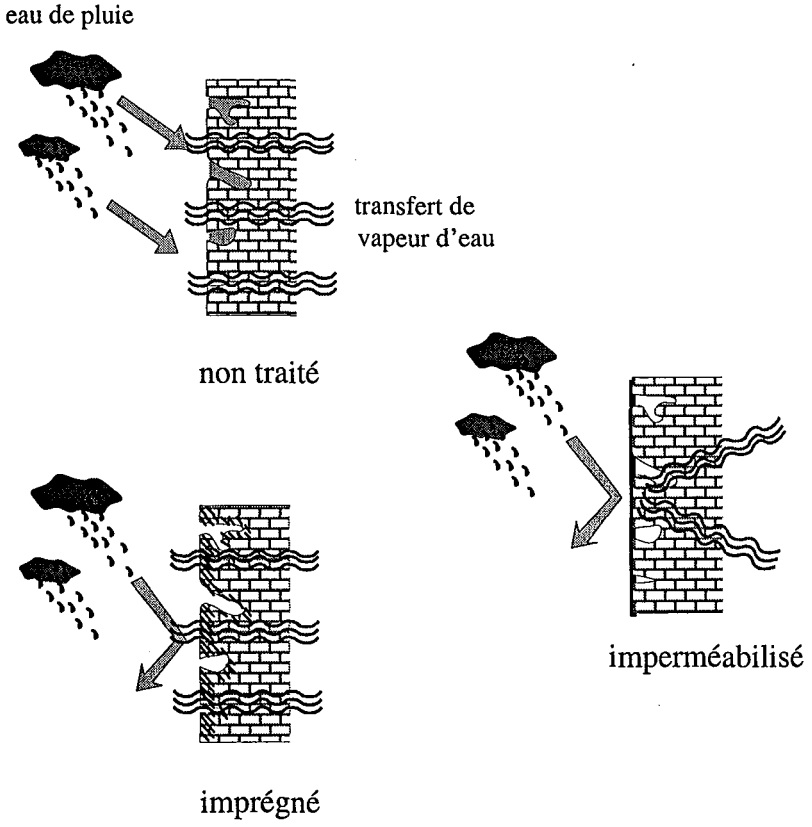


*Figure **I.1**: Représentation schématique des circulations d'eau dans le cas d'une imprégnation et d'une imperméabilisation (d'après Tomanek, 1995)*

L'efficacité de ces traitements dépend de nombreux facteurs, parmi lesquels les caractéristiques pétrophysiques du substrat sont prépondérantes (Fischer, 1993). En effet, elles conditionnent la répartition finale de l'hydrofugeant au cours des deux phases successives d'imbibition initiale et d'évaporation du solvant. Cette étude a permis en outre de mettre en évidence l'importance des phénomènes d'adsorption des molécules hydrofugeantes à la surface du réseau poreux au cours de la phase d'imbibition. Ce phénomène peut être gênant par le fait qu'il limite la profondeur effective d'hydrofugation, par baisse de la concentration en substances hydrofugeantes de la solution

progressant dans le réseau poreux. En revanche, il peut être utilisé pour augmenter les interactions entre ces substances et le substrat.

Ainsi, dans le but d'améliorer la spécificité des prépolymères vis à vis des substrats, afin notamment d'assurer localement des points d'ancrage des molécules sur les surfaces, la présente étude examine les potentialités d'interactions entre différentes fonctions d'accrochage et différentes surfaces minérales en solvant cyclohexane. S'agissant d'une étude prospective en terme d'application en hydrofugation de surfaces, les molécules et les surfaces étudiées sont des modèles.

Les fonctions d'accrochage sont étudiées dans un environnement proche de celui dans lequel elles seront potentiellement insérées : dans une fraction de chaîne polydiméthylsiloxane de trois silicium ou trisiloxanes. Elles sont constituées de fonctions amines (secondaires ou tertiaires), susceptibles d'interagir fortement avec les surfaces silicatées, ou de fonctions dicarboxyliques sous forme de diacide ou d'anhydride, potentiellement intéressantes pour les surfaces carbonatées.

Les surfaces minérales étudiées ont été choisies en raison de leur représentativité dans les matériaux de construction. Ainsi, les roches silicatées sont représentées par une silice, les roches carbonatées par un carbonate de calcium, les phyllosilicates par une pyrophyllite, et les bétons par leur phase liante : les hydrates cimentaires. Pour obtenir une sensibilité maximale lors des expériences d'adsorption, les solides utilisés ont été sélectionnés en fonction de leur grande surface spécifique.

Après un bref exposé des méthodes utilisées pour cette étude (chapitre II), les propriétés des quatre matériaux et des quatre molécules, ainsi que la méthode de dosage de ces molécules, sont décrites dans le chapitre III. Les interactions entre les différents trisiloxanes et les différentes surfaces en phase cyclohexane ont été réalisées principalement grâce à l'établissement des isothermes d'adsorption et font l'objet du chapitre IV. D'autre part, l'utilisation de molécules et de substrats modèles a été mise à profit pour étudier les propriétés interfaciales d'un solide recouvert de quantités croissantes d'hydrofugeant. La propriété principalement examinée concerne naturellement les interactions avec l'eau. Si la mouillabilité des surfaces planes peut être décrite par la mesure de l'angle θ_e observé au point de contact entre les trois phases solide liquide et vapeur (figure **I.2**), le cas des poudres nécessite le recours à des méthodes indirectes. Ainsi, l'analyse détaillée du système carbonate de calcium recouvert d'anhydride a été menée en s'intéressant notamment aux évolutions des propriétés interfaciales des échantillons déductibles des expériences utilisant la grande surface spécifique du carbonate. L'influence de l'hydrofugation sur l'adsorption de la vapeur d'eau a été particulièrement examinée. Ces différents aspects sont présentés dans le chapitre V.

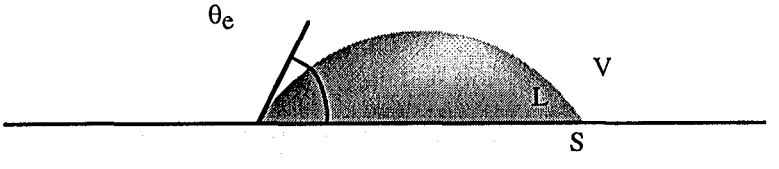


*Figure **I.2** : Représentation schématique de l'angle de contact sur surface plane.*

II. Méthodes

II. MÉTHODES

Les différentes méthodes utilisées dans le cadre de cette étude peuvent être classées en quatre catégories. La spectroscopie infrarouge a été largement utilisée, et ce, à diverses fins : caractérisation des solides, initiaux ou recouverts de différentes quantités de trisiloxanes, mais aussi pour le dosage des trisiloxanes en phase cyclohexane et l'examen des statuts des molécules en solution de cyclohexane. Ainsi, la première partie de ce chapitre est-elle consacrée à cette méthode. La deuxième partie concerne les méthodes utilisées pour caractériser les propriétés structurales des solides : diffraction des rayons X, analyses chimiques, microscopie électronique. La troisième partie présente succintement l'adsorption en phase liquide utilisée pour étudier les interactions entre les trisiloxanes et les surfaces. La quatrième partie traite des méthodes utilisées pour étudier les propriétés interfaciales des solides, principalement basées sur les techniques d'adsorption de gaz.

II.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER

La spectroscopie infrarouge est une technique basée sur les interactions rayonnement matière qui permet l'étude de la nature et de l'environnement local des liaisons chimiques. Elle est utilisée non seulement pour la détermination des groupements fonctionnels présents dans l'échantillon, mais aussi pour leur dosage lorsqu'un étalonnage convenable a été réalisé préalablement. La caractérisation des solides avant et après traitement hydrofugeant, ainsi que le dosage des adsorbats en phase solvant sont les deux principaux domaines d'application de la spectroscopie infrarouge employés dans le cadre de cette étude.

II.1.1. PRINCIPE

La spectroscopie infrarouge est une méthode sensible aux liaisons covalentes entre les atomes. Celles-ci possèdent des fréquences de vibrations propres. Lorsqu'elles sont soumises à un

rayonnement infrarouge selon une de ces fréquences, elles entrent en résonance, entraînant une absorption du rayonnement. L'analyse spectroscopique consiste à observer les quantités de rayonnement absorbées par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Il existe de nombreuses sortes de vibrations dans les molécules, toutefois, on en distingue principalement deux types : les vibrations de valence ou élongation (stretching), notées ν, pour lesquelles la distance entre deux atomes augmente ou diminue, l'axe de la liaison demeurant inchangé, et les vibrations de déformation angulaire (bending), notées δ, pour lesquelles la position des atomes varie par rapport à l'axe de la liaison originale.

Les vibrations de valence se décomposent en vibrations symétriques (position du centre de gravité du groupe d'atomes inchangée), ν_s, ou antisymétriques (variation de la position du centre de gravité), ν_a.

Les vibrations de déformation sont nombreuses, on distingue des vibrations de balancement (dans ou hors du plan considéré), de cisaillement et de torsion.

Le nombre de bandes d'absorption observées sur les spectres peut différer du nombre de modes de vibrations :

- les absorptions infrarouge ne sont observées que si les vibrations entraînent un changement de la polarisation totale de la molécule.

- le cas échéant, on observe des bandes supplémentaires dues à des harmoniques ou des combinaisons de bandes fondamentales.

Pour caractériser l'intensité des vibrations, on définit l'absorbance :

$$A = -\log\frac{I}{I_o} \qquad \textbf{(II.1)}$$

avec I : intensité lumineuse transmise

I_O : intensité lumineuse incidente

Un spectre d'absorption est présenté graphiquement en portant l'absorbance en fonction du nombre d'onde, qui est inverse de la fréquence, exprimé en cm^{-1}.

II.1.2. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Brucker* IFS 55). Les techniques permettant d'accéder aux absorptions des liaisons présentes dans l'échantillon varient en fonction des informations recherchées. Lorsqu'elles sont quantitatives, la transmission à travers l'échantillon est utilisée ; lors de l'étude des phases superficielles, on préfère la technique de réflexion diffuse, semi quantitative, mais qui possède une meilleure sensiblité aux phases superficielles.

---

* Brucker Analytische GmbH. Messtechnick D 76153 - Karlsruhe

II.1.2.1. ANALYSES EN TRANSMISSION

Ces analyses sont effectuées avec un détecteur à fenêtre en sulfate de triglycine deutérié : DTGS dont le domaine d'analyse s'étend de 400 à 7000 cm^{-1}. Ce type de détecteur est linéaire jusqu'à des absorbances de l'ordre de 1.3. Ainsi, les expériences sont menées de manière à ce que les domaines spectraux analysés ne présentent pas d'absorbance supérieure à 1.3.

Cette technique est utilisée pour le dosage des hydrofugeants en phase cyclohexane. La solution à analyser est placée dans une cellule à pas variable (de 0 à 6 mm) à fenêtres de ZnSe (Type 7509 de la société Graseby Specac[1]). La cellule est équipée d'un vernier permettant une précision de 5 µm. Les largeurs de cellule utilisées dépendent de la gamme de concentration. La technique de dosage mise au point pour cette étude est présentée au chapitre III.6.2.5.

Pour la réalisation des spectres d'absorption des produits hydrofugeants en phase pure (pour l'affectation des différentes bandes d'absorption) une goutte de liquide est placée entre deux lames de KBr. Lorsque la quantité de produit est trop importante (absorbance supérieure à 1.3), l'espace entre les deux lames est diminué.

Dans le cas des échantillons solides, ces analyses sont menées en diluant l'échantillon dans une matrice non absorbante (KBr) à raison de 2 mg pour 100 mg, avant de pastiller l'ensemble (5.10^8 Pa).

II.1.2.2. ANALYSES EN RÉFLEXION DIFFUSE

Cette technique est spécialement adaptée à l'étude des phases superficielles des solides (Kongolo *et al.* 1990). On peut schématiser le trajet optique comme suit : l'onde incidente pénétrant dans l'échantillon peut être réfléchie, réfractée et/ou absorbée avant d'être réémise dans un espace hémisphèrique (figure **II.1**).

On utilise un dispositif expérimental de réflexion diffuse (HARRICK Scientific Corporation[2]) permettant l'analyse de la quasi totalité de l'onde diffusée et éliminant géométriquement la composante réfléchie (ou spéculaire). Le signal est analysé par un détecteur large bande (6000-600 cm^{-1}) haute sensibilité, à fenêtre en mercure-cadmium-tellure (MCT) et refroidi à 77 K. L'échantillon est dilué dans du KBr (70 mg pour 370 mg de KBr) pour diminuer la composante spéculaire.

Les expériences réalisées sous atmosphère et température contrôlées font appel au même type d'accessoire, cependant, l'échantillon est placé dans une cellule à fenêtre de ZnSe, reliée à une rampe à vide et à un système de régulation de température.

---

[1] River House, 97, Cray Avenue, St. Mary Cray, Orpington, Kent BR5 4HE, United Kindom

[2] 88 Broadway. Box 88. Ossining, NY 10562, USA

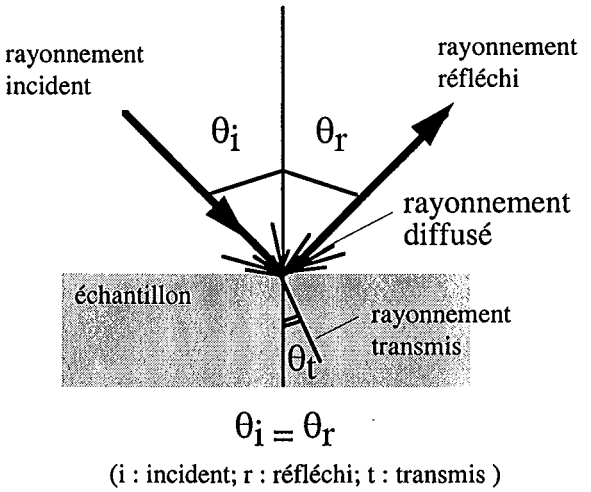


Figure II.1 : Cheminement des rayonnements lors d'une expérience de réflexion diffuse

Du fait de la complexité du trajet optique de l'onde, cette technique amplifie les bandes d'absorption de faibles intensités (fondamentales faibles, harmoniques et/ou combinaisons) et celles relatives à la partie superficielle des échantillons. En revanche, le traitement quantitatif des signaux ne peut être entrepris qu'avec parcimonie.

Afin d'identifier spécifiquement les contributions spectrales des phases adsorbées, la soustraction de spectres peut être réalisée. Elle consiste à soustraire le spectre de l'échantillon initial à celui des échantillons recouverts. Le logiciel utilisé (Opus/IR 3.0 de Brucker) permet soit de choisir le coefficient de soustraction en visualisant le résultat, on procède alors en annulant une contribution propre à l'échantillon initial, soit par soustraction automatique lorsque les essais par la première méthode n'ont pas donné de résultats concluants.

II.2. ANALYSE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET MORPHOLOGIQUES

Les caractéristiques structurales des adsorbants ont été étudiées grâce aux différentes méthodes d'analyse structurale présentées ci-dessous. La cristallité et la composition chimique des différents échantillons ont été analysées par diffraction des rayons X et analyses chimiques, la morphologie des particules élémentaires de carbonate de calcium a été observée par microscopie électronique en transmission.

II.2.1. ANALYSES CHIMIQUES

La détermination des éléments majeurs (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, Na_2O, CaO, K_2O, TiO_2, P_2O_5 et perte au feu) et des traces a été réalisée par spectrométrie d'émission au Centre de Recherches

Pétrographiques et Géochimiques de Nancy (CRPG) à l'aide d'un quantomètre JOBIN-YVON 70 équipé d'un plasma ICP (Inductively Coupled Plasma). Les éléments majeurs sont exprimés en pourcentage d'oxyde par rapport au poids de l'échantillon étuvé à 110°C afin d'éliminer l'eau d'hydratation ; l'incertitude relative de l'analyse quantométrique est de 1 % sur le total des majeurs, à répartir sur chaque élément proportionnellement à sa teneur.

L'eau disparaissant entre 25°C et 105°C, dite eau d'hydratation notée H_2O^- est déterminée par gravimétrie, alors que l'eau encore présente à 105°C, H_2O^+, est déterminée par oxydo-réduction (méthode de Karl-Fisher), pour être comparée à la perte au feu.

Ces analyses nous permettront de déterminer la pureté des échantillons ainsi que, le cas échéant, de quantifier les différentes phases minérales présentes dans les échantillons.

II.2.2. DIFFRACTION DES RAYONS X

L'utilisation de la diffraction des rayons X permet de vérifier la nature et la pureté des minéraux utilisés en analysant ceux-ci à l'échelle du réseau cristallin.

L'intensité diffusée par les objets périodiques n'est grande que dans certaines directions de l'espace correspondant à des interactions constructives. On parle alors de diffraction.

La relation liant l'angle de réflexion θ à la distance interréticulaire d est la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \lambda \qquad \textbf{(II.2)}$$

avec : n est l'ordre de la réflexion

λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé

Un spectre de diffraction est constitué des quantités de rayonnement diffracté en fonction de l'angle de réflexion. Ainsi, on accède aux équidistances caractéristiques du solide cristallisé examiné. Il permet en outre d'identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon et de réaliser une analyse semi-quantitative approchée.

Les mesures ont été réalisées au CRPG à l'aide d'un diffractomètre Jobin-Yvon Sigma 2080 opérant par réflexion sous incidence $K_{\alpha 1}$ du cuivre.

II.2.3. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION

Les observations des particules élémentaires de carbonate de calcium ont été effectuées au Service Commun de Microscopie Électronique par Transmission de l'Université Henry Poincaré de Nancy I.

Le microscope utilisé (Philips CM 20) opère sous une tension d'accélération de 200 kV, il est muni d'un canon à filament d'hexaborure de lanthane et dispose d'un pouvoir séparateur de 0,3 nm. Les observations sont effectuées sur des échantillons ultra-minces de quelques micromètres. Dans l'enceinte du microscope, le vide avoisine 10^{-5} à 10^{-6} torr.

Un microscope électronique comprend trois systèmes de lentilles :

- le système de condenseurs, dont le réglage change le mode d'éclaircissement de l'objet,
- l'objectif, dont le réglage assure la mise au point de l'image de l'objet,
- le système de projection, dont les lentilles transfèrent l'image donnée par l'objectif sur l'écran (ou le film) ; son réglage change le grandissement et assure le fonctionnement soit en mode image, soit en mode diffraction.

Le microscope est couplé à un spectromètre en dispersion d'énergie (EDS), ce qui permet l'analyse élémentaire semi-quantitative des objets pour les éléments de masse atomique supérieure ou égale à 12.

Les échantillons ont été préparés en dispersant le carbonate dans l'alcool pour l'échantillon brut, et dans le cyclohexane pour l'échantillon recouvert de trisiloxane. Une goutte de suspension est ensuite prélevée puis déposée sur un film de carbone supporté par une grille de cuivre rhodié (diamètre 3 mm).

II.2.4. MICROSONDE ÉLECTRONIQUE

Cette spectrométrie exploite l'émission de photons X issus de l'interaction rayonnement - matière, plus exactement de l'ionisation des niveaux profonds des noyaux atomiques par les électrons du faisceau incident (Claude, 1996). La longueur d'onde du rayonnement X émis est caractéristique de l'élément chimique dont il provient et pour une longueur d'onde donnée, le nombre de photons produits est fonction de l'abondance de l'élément dans l'échantillon.

Les échantillons sont pastillés. La surface est rendue conductrice par vaporisation de carbone (pour limiter l'absorption de photons X).

L'appareil utilisé, avec l'aide de M. Podor, au Service Commun d'Analyses de l'Université H. Poincaré est un microscope électronique Cameca SX50. Il a été réglé ici sur une intensité de 10 nA et une tension comprise entre 10 et 15 kV. Le volume de pénétration des électrons primaires dans l'échantillon de quelques microns cube.

Les analyses de microsonde seront considérées justes à l'erreur analytique près, en supposant résolus les problèmes expérimentaux relatifs :

- à l'adéquation des standards
- ou au choix des fenêtres de comptage.

Les teneurs des différents éléments sondés sont donnés en pourcentage de la masse totale analysée. Le pourcentage d'oxygène est déduit par la stœchiométrie.

II.3. ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE : MÉTHODE DES RESTES

La réalisation des isothermes d'adsorption a pour objet de déterminer la nature des interactions à l'interface trisiloxane-solide sur les différents solides utilisés. La méthode des restes, utilisée pour l'établissement des isothermes est présentée ici. Plusieurs types d'expérience d'adsorption ayant été menés, les différents modes opératoires sont spécifiés dans les paragraphes correspondants.

Le principe consiste à connaître la quantité de trisiloxane retenue à la surface du solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre (C_{eq}). L'évolution de cette quantité apporte des informations sur l'affinité du trisiloxane envers la surface.

Pour ce faire, on utilise la méthode des restes : on met en contact une quantité connue d'adsorbant et un volume "V" de solution à une concentration "C_i" dans un récipient propre.

Le récipient est mis en agitation à une température constante et, à l'équilibre thermodynamique d'adsorption, on sépare le surnageant du solide.

La concentration d'équilibre C_{eq} en trisiloxane dans le surnageant est déterminée par spectroscopie infrarouge (cf. § III.6.2.5), et permet de calculer la quantité de trisiloxane retenue par le solide selon la relation :

$$Q_{ads} = \frac{V(C_i - C_{eq})}{m\,S} \qquad \textbf{(II.3)}$$

avec : Q_{ads} : quantité adsorbée en µmol/m^2

V : volume de solution en millilitre

C_i : concentration initiale en mmol/l

C_{eq} : concentration à l'équilibre en mmol/l

m : masse d'adsorbant en milligramme

S : surface spécifique de l'échantillon en m^2/g

L'incertitude concernant la quantité adsorbée est déduite d'un rapide calcul d'erreur :

$$\frac{\Delta Q_{ads}}{Q_{ads}} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta C_i}{C_i - C_{eq}} + \frac{\Delta C_{eq}}{C_i - C_{eq}} \qquad \textbf{(II.4)}$$

Il apparaît ainsi que si les trois premiers termes sont constants au cours de l'adsorption, les deux derniers termes varient en fonction de la différence entre les concentrations initiales et d'équilibre : plus cette différence sera faible, plus l'erreur sur la quantité adsorbée sera importante. Cette situation se produit pour les concentrations d'équilibre les plus élevées.

II.4. CARACTÉRISATION DE PROPRIÉTÉS INTERFACIALES

Les propriétés interfaciales des échantillons ont été analysées, tant pour caractériser les solides initiaux, que pour étudier les modifications de ces propriétés lors du recouvrement du carbonate par l'anhydride. Les méthodes utilisées sont principalement basées sur les adsorptions de gaz, mais aussi sur les interactions à l'interface solide-liquide, par microcalorimétrie d'immersion dans l'eau et mesure des index de mouillabilité. Les problèmes relatifs aux poudres hydrophobes sont plus amplement détaillés dans le chapitre V.

II.4.1. ADSORPTION DE GAZ

Les interactions entre les molécules gazeuses et les surfaces peuvent être utilisées à deux fins :

- étudier l'étendue de la surface par analyse des quantités adsorbées lorsqu'une couche monomoléculaire de gaz, aussi appelée monocouche, est présente à la surface,

- examiner les interactions au niveau énergétique entre les molécules et les surfaces.

II.4.1.1. MÉTHODES DE TRAITEMENT

L'adsorption traduit la rétention de molécules de gaz à la surface d'un solide. En effet, lorsque des molécules de gaz rencontrent une surface solide, deux cas peuvent se présenter : soit elles rebondissent sur la surface suivant un choc élastique, soit elles demeurent un certain temps sur la surface, avant de retourner dans la phase gazeuse. Dans ce dernier cas, la concentration de molécules est plus importante sur la surface que dans la phase gazeuse, ce qui constitue le phénomène d'adsorption.

La description complète de ce phénomène devrait résider dans l'établissement de la relation entre les n molécules adsorbées, la pression et de la température. Néanmoins, la pratique de l'adsorption de gaz est dans notre cas limitée à l'étude à température constante. L'outil de travail est constitué par l'isotherme d'adsorption. Elle relie le nombre de moles adsorbées à la pression relative du gaz : P/P_0, P_0 étant la pression de saturation du gaz, c'est à dire pression du gaz en équilibre avec sa propre phase condensée.

Les bases théoriques ne seront pas reprises ici, le lecteur intéressé pourra se référer à Michot (1990), Villiéras (1993) ou Bardot (1998).

Les données expérimentales d'adsorption sont principalement utilisées pour obtenir des paramètres géométriques des surfaces (surface spécifique, porosités). L'analyse des phénomènes se produisant lors du remplissage de la monocouche permet, en outre, de décrire l'hétérogénéité énergétique superficielle des échantillons.

II.4.1.1.1. Analyse des propriétés texturales

II.4.1.1.1.1. Calcul de la surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique S d'un échantillon peut être obtenue par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller, 1938) qui permet de déterminer le volume *Vm* nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche. Bien que les hypothèses de base de cette théorie correspondent rarement à la réalité, cette méthode donne des résultats cohérents.

La transformée B.E.T. est donnée par l'équation :

$$\frac{P}{Va.(P_o - P)} = \frac{1}{Vm.C} + \frac{C-1}{Vm.C}.\frac{P}{P_o} \qquad \textbf{(II.5)}$$

avec Va : volume adsorbé à la pression relative P/P_0

Vm : volume adsorbé à la monocouche

C : constante énergétique fonction exponentielle de l'énergie d'adsorption de la première couche adsorbée.

Si le système étudié suit ce modèle B.E.T., la "transformée BET" : courbe (P/P_0, $\frac{P/P_o}{V_a.[1-(P/P_o)]}$) est une droite. La pente et l'ordonnée à l'origine donnent accès à Vm et C (éq. II.5).

La relation entre le volume adsorbé à la monocouche et la surface spécifique fait intervenir l'encombrement de la molécule d'adsorbat sur la surface. Celui-ci est assimilé à l'encombrement de la molécule dans la phase condensée. Ainsi, l'encombrement de la molécule d'azote, à 77K, pris égal à 16,26 Å^2, donne :

$$S\ (m^2/g) = 4.37\ Vm\ (cm^3/g) \qquad \textbf{(II.6)}$$

Les encombrements retenus pour l'eau, à 303 K, diffèrent suivant l'intensité des liaisons hydrogène au sein de la couche adsorbée. Ainsi, une eau liquide (liaisons hydrogène moyennes) a un encombrement de 10.6 Å^2, alors qu'une eau en forte interaction avec le support, sans liaisons latérales (liaisons hydrogène nulles ou faibles) possède un encombrement de 14.8 Å^2. Ainsi :

pour un encombrement de 10.6 Å^2 $\qquad S\ (m^2/g) = 2.85\ Vm\ (cm^3/g)$ **(II.7)**

pour un encombrement de 14.8 Å^2 $\qquad S\ (m^2/g) = 3.98 Vm\ (cm^3/g)$ **(II.8)**

II.4.1.1.1.2. Étude de la microporosité

Les micropores sont les pores dont le diamètre est compris entre 8 et 20 Å. La microporosité d'un solide peut être étudiée par la méthode de De Boer (1966), connue sous le nom de méthode du t-plot. Le fondement de cette méthode repose sur le fait que l'adsorption multimoléculaire idéale d'un gaz (en pratique limitée au plus à 5 ou 6 couches) dépend peu de la nature physico-chimique de la surface de l'adsorbant, si aucune porosité ne modifie le processus d'adsorption physique en provoquant la condensation capillaire. La comparaison de l'adsorption, d'un même adsorbat, sur le

solide étudié et sur un solide non poreux de même constante énergétique C, peut alors renseigner sur la porosité de ce dernier. En effet, tout écart de l'isotherme par rapport à la courbe standard relative au solide non poreux, s'interprète comme le signe de condensation capillaire ou de microporosité.

La méthode du t-plot, consiste à porter le volume du gaz adsorbé par gramme de solide (en cm^3/g) à la pression relative P/P_0 en fonction de l'épaisseur statistique t (en Å) de la couche adsorbée sur le solide de référence non poreux à cette même pression relative (figure **II.2**).

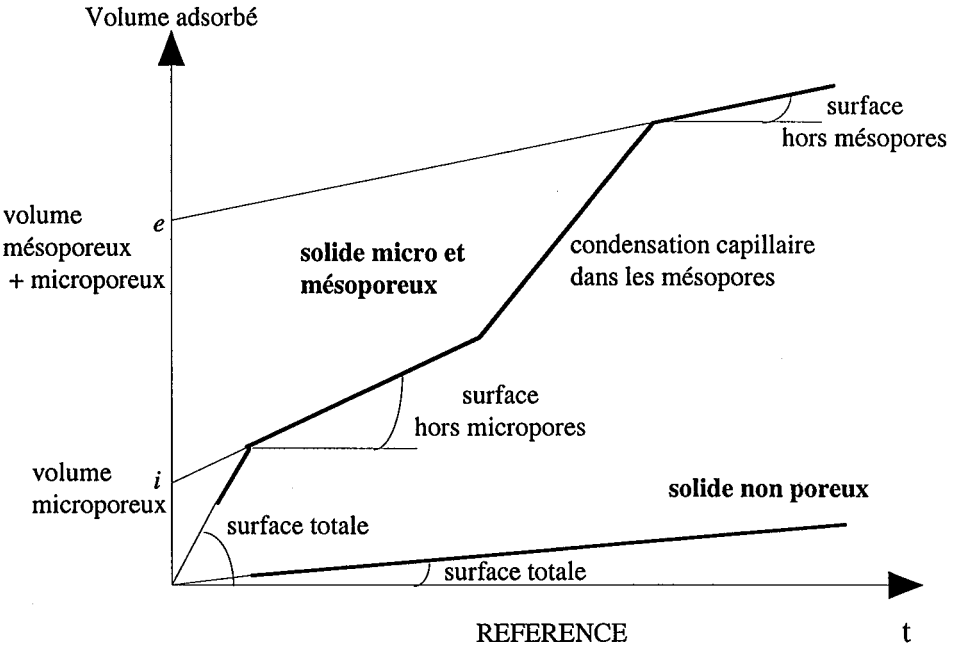


Figure II.2 : Schéma de principe de la comparaison d'isotherme

La relation entre les pentes observées sur les "t-plot" et les surfaces correspondantes,notées figure **II.2,** est basée sur l'épaisseur d'une couche d'azote de 3.54 Å, soit, en considérant l'équation **II.6** :

$$S = 15.47 \frac{V_a}{t} \qquad \textbf{(II.9)}$$

La méthode du t-plot peut de même être utilisée pour l'adsorption de vapeur d'eau, à partir des valeurs données par Hagymassy *et al.* (1969), mais les conclusions tirées dans le cadre de cette étude ne seront que qualitatives.

II.4.1.1.1.3. Étude de la mésoporosité

Les mésopores correspondent aux pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å. L'étude de la mésoporosité repose sur une nouvelle méthode développée par F.Villiéras au LEM. Rappelons que la pression relative de désorption d'un capillaire infini est liée à son ouverture r_k selon la loi de Kelvin :

$$\ln\frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V_L}{RT}\frac{\cos\beta}{r_k} \qquad \textbf{(II.10)}$$

avec γ : tension superficielle du liquide

V_L : volume molaire du liquide

β : angle de contact entre le ménisque et la surface

r_k : rayon du pore

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

Lors de la désorption, il reste à la surface du pore un film adsorbé d'épaisseur t. En outre, l'ouverture réelle du pore dépend de sa géométrie :

- pour des pores cylindriques, celle-ci correspond à $2(r_k + t)$
- pour des pores à parois parallèles, elle est de $r_k + 2t$.

Si l'on considère le volume adsorbé à une pression relative donnée comme la somme des volumes adsorbés dans les pores de différentes ouvertures, on peut alors décrire l'isotherme d'adsorption par le système matriciel suivant :

$$[V_{exp}(P/P_o)] = [\theta(r_k,P/P_o)].[V(r_k)] \qquad \textbf{(II.11)}$$

avec $\theta(r_k,P/Po)$: isotherme d'adsorption théorique des pores de rayon r_k qui devient constante pour les pressions supérieures à la pression de Kelvin correspondante

$V(r_k)$: volume de pores de rayons r_k, $Vr_{ki} \geq 0$

L'inversion du système permet d'accéder à la distribution des mésopores, ainsi qu'à la surface spécifique totale, et au volume de micropores.

De plus, on peut faire intervenir dans le calcul des fonctions $\theta(r_k,P/Po)$ la fraction α des pores situés derrière une constriction, et qui se vident à la pression de Kelvin de cette ouverture et non à celle correspondant à leur rayon.

II.4.1.1.2. Analyse de l'hétérogénéité superficielle

Approche expérimentale :

L'acquisition d'isothermes précises dans une large gamme d'énergies d'adsorption est obtenue par l'emploi de la volumétrie continue haute résolution.

L'utilisation d'une microfuite de très faible débit et de capteurs de pression de haute précision permet d'acquérir, dans des conditions de quasi-équilibre, de nombreux points expérimentaux (2000 à 3000), pour des pressions relatives inférieures à 0.15 (domaine de formation de la monocouche). Ce très grand nombre de points autorise le calcul de la dérivée expérimentale d'adsorption par rapport à l'axe énergétique (logarithme de la pression relative, gradué en unité kT). Cette nouvelle représentation permet d'augmenter considérablement la résolution sur les différentes étapes d'adsorption et donc d'envisager la modélisation dans de bonnes conditions (cf figure **II.3**).

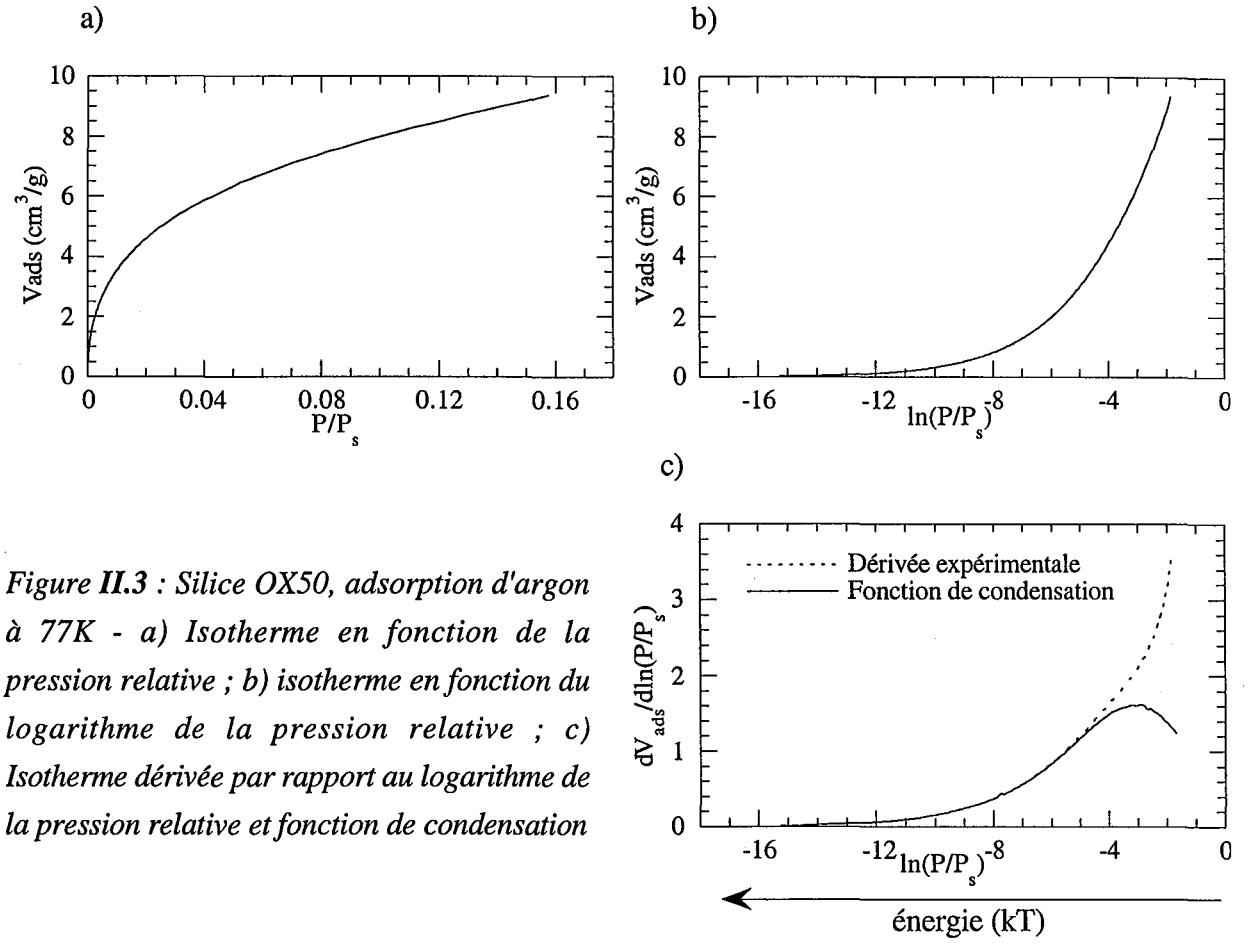


Figure II.3 : Silice OX50, adsorption d'argon à 77K - a) Isotherme en fonction de la pression relative ; b) isotherme en fonction du logarithme de la pression relative ; c) Isotherme dérivée par rapport au logarithme de la pression relative et fonction de condensation

Les bases de la modélisation (méthode DIS modifiée) :

Les isothermes dérivées expérimentales présentent des pics d'adsorption. L'emploi de méthodes de modélisation similaires à celles rencontrées en spectroscopie (IR, XPS, ...) est donc envisageable. Dans le cas de l'adsorption de gaz, il est possible d'utiliser des isothermes théoriques dérivées. La méthode mise au point (dite méthode DIS : *Derivative Isotherm Summation*) est totalement interactive et ne met pas en œuvre les techniques de décomposition automatique (Villiéras *et al.*, 1992, 1997b).

Initialement, cette méthode a été développée dans le cas de minéraux argileux, présentant une hétérogénéité géométrique évidente.

L'isotherme d'adsorption θ_t se décompose en l'adsorption sur les différentes faces du minéral étudié :

$$\theta_t = \sum_{i=1}^{n} X_i \, \theta_{it} \qquad \textbf{(II.12)}$$

avec n : nombre de faces différentes

θ_{it} : isotherme d'adsorption sur la $i^{ième}$ face

X_i : fraction de surface de la $i^{ième}$ face, avec $\sum_{i=1}^{n} X_i = 1$ **(II.13)**

Chacun des domaines d'adsorption *i* pouvant présenter une hétérogénéité énergétique, θ_{it} s'écrit :

$$\theta_{it}(P,T) = \int_{\Omega} \theta_i(\varepsilon,P,T)\, \chi_i(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad \textbf{(II.14)}$$

avec $\theta_i(\varepsilon)$: isotherme locale

$\chi_i(\varepsilon)$: dispersion locale de l'énergie d'adsorption ε du $i^{ième}$ domaine, définie par :

$$\int_{\Omega} \chi_i(\varepsilon)\, d\varepsilon = 1 \qquad \textbf{(II.15)}$$

Ω : ensemble des énergies ε à prendre en compte.

Pour résoudre cette équation intégrale, on peut utiliser des modèles d'isothermes d'adsorption sur surfaces hétérogènes, d'après la méthode proposée par Rudzinski et Jagiello (Rudzinski *et al.*, 1982). Cette méthode dite *DIS modifiée* est une variante de la version initiale de la méthode DIS qui supposait, à première vue, homogènes les différentes domaines *i* (Villiéras *et al.*, 1992). Elle consiste à calculer une première approche de la fonction de distribution d'énergie χ à partir de l'approximation de condensation (Villiéras *et al.*, 1997a). Cette dernière considère que :

$$\theta_i(\varepsilon,P,T) = 0 \text{ pour } \varepsilon < \varepsilon_{ci} \qquad \textbf{(II.16)}$$

$$= 1 \text{ pour } \varepsilon \geq \varepsilon_{ci}$$

où ε_{ci} : énergie de condensation i.e. énergie à laquelle toutes les molécules sont supposées s'adsorber.

Il vient que :

$$\theta_{it}(P,T) = \int_{\varepsilon_{ci}}^{\infty} \chi_i(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad \textbf{(II.17)}$$

Aux effets de multicouche près, l'isotherme dérivée $\frac{d\theta_t}{d\ln(P/P_s)}$ est donc une mesure expérimentale de la fonction de distribution des énergies de condensation ε_{ci}. P_s est la pression à laquelle tous les sites de la surface sont saturés, généralement, on prend $P_s = P_o$.

Pour résoudre l'équation **II.12**, il est maintenant nécessaire de définir les isothermes θ_{it}. Pour l'adsorption limitée à une couche, l'équation de Dubinin-Astakov donne l'expression des isothermes sur surfaces hétérogènes sous la forme :

$$\theta_{it}(P,T) = e^{-\left[\left(\varepsilon_{ci}-\varepsilon_{0i}\right)/E_i\right]^{r_i}} = e^{-\left[(kT/E_i)\ln(P_{si}/P)\right]^{r_i}} \qquad \textbf{(II.18)}$$

où r_i : paramètre permettant de décrire la symétrie de la fonction de distribution,

$r_i < 3$: fonction de type gaussienne élargie vers les faibles énergies

$r_i > 3$: fonction de type gaussienne élargie vers les fortes énergies

$r_i = 3$: fonction de type gaussienne symétrique

E_i : variance de la distribution du domaine *i*.

La fonction de distribution des énergies de condensation, pour le domaine *i*, s'écrit alors :

$$\chi_i(\varepsilon_{c_i}) = \frac{d\theta_{it}}{d\ln(P/P_{s_i})} \qquad \textbf{(II.19)}$$

où P_{si} : pression pour laquelle tous les sites du domaine *i* sont saturés.

L'équation **II.18** a également été généralisée à l'adsorption multicouche. L'isotherme d'adsorption multicouches peut s'écrire :

$$\theta_{it}(P) = (1+ P).\ \theta_{i1}(P) \qquad \textbf{(II.20)}$$

avec θ_{i1} : isotherme d'adsorption de la première couche, calculée par l'équation **II.18**

$$P = \frac{P/P_s}{1-k'(P/P_s)} \quad \text{où k' est généralement pris égal à 1.} \qquad \textbf{(II.21)}$$

Pour chaque domaine *i*, il est désormais possible de passer de la distribution de condensation à la distribution réelle, en appliquant la correction proposée par Rudzinski-Jagiello (Bardot, 1998).

Elimination des multicouches :

Lorsque les solides étudiés présentent de faibles interactions avec l'adsorbat, les isothermes dérivées ne montrent aucun pic, rendant la modélisation délicate. Certains solides utilisés dans le cadre de cette étude appartenant à cette catégorie, la démarche suivie est d'éliminer l'effet de l'adsorption des multicouches en utilisant les équations **II.20** et **II.21**. Ceci permet de faire apparaître sur l'isotherme dérivée, un pic d'adsorption à faible énergie (cf figure **II.3.c**).

Pour assurer l'homogénéité du document, cette démarche est appliquée à l'ensemble des isothermes dérivées expérimentales d'adsorption. Les courbes dérivées correspondantes se nomment **fonctions de condensation**, et sont décomposées en somme d'isothermes dérivées locales issues de l'équation de Dubinin-Astakov (**II.18**). Les paramètres des différentes décompositions des fonctions de condensation figurent dans l'annexe A.

II.4.1.2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.4.1.2.1. Volumétrie d'adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption de gaz sont réalisées à l'aide d'un adsorbomètre automatique conçu et réalisé au LEM-GRESD. Il est équipé d'un groupe à vide turbomoléculaire afin d'assurer un vide dynamique de l'ordre de 10^{-4} Pa. La mesure de pression est réalisée à l'aide de deux capteurs absolus 0-10^3 Pa et 0-10^5 Pa Edwards. La mesure de pression de saturation à l'azote à 77K est effectuée par un capteur 0-10^5 Pa Edwards indépendant. Le gaz utilisé est de l'azote de qualité C (pureté > 99,995 %) fourni par Alphagaz. Les conditions de dégazage seront spécifiées pour chacune des expériences.

II.4.1.2.2. Volumétrie haute résolution d'adsorption d'azote et d'argon

Le principe et l'intérêt de cette technique pour l'étude de l'hétérogénéité de surface ont été présentés au II.4.1.1.2. La pression de quasi-équilibre (comprise entre 10^{-4} et 3.10^{4} Pa), enregistrée en fonction du temps, permet le calcul de l'isotherme d'adsorption dans le domaine de remplissage de la monocouche. Les deux appareils utilisés ont été construits au laboratoire. Le premier est équipé de deux capteurs de pressions différentielles 0-1.3 10^{3} Pa et 0-1.3 10^{5} Pa Datametrics (Edwards) tandis que le second possède trois capteurs 0-1.3 10^{1} Pa, 0-1.3 10^{3} Pa et 0-1.3 10^{5} Pa (Baratron type 698). La précision sur la pression lue est de 0.05%. Dans les deux cas, le vide secondaire (10^{-7} Pa) est assuré par une pompe turbomoléculaire Balzers. Les gaz utilisés sont de l'argon N56 (pureté > 99.9996%) et de l'azote (pureté > 99.99990%) fournis par Alphagaz. Les mesures sont réalisées à la température de l'azote liquide et la pression de saturation est mesurée par l'appareil de volumétrie point par point. Les conditions de dégazage seront spécifiées pour chacune des expériences.

II.4.1.2.3. Gravimétrie d'adsorption d'eau

Les isothermes expérimentales d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sont réalisées par gravimétrie en mode de quasi-équilibre (Poirier *et al.*, 1987) à 303K. La prise de masse est mesurée à l'aide d'une microbalance à compensation électromagnétique MTB 10-8 Sétaram, sensible au microgramme. La pression de vapeur d'eau est mesurée à l'aide d'une jauge de Bourdon Texas. La vapeur d'eau est introduite à flux constant et à faible débit par l'intermédiaire d'une microvanne ajustable. Les échantillons sont dégazés in situ à la température spécifiée pour chacune des expériences pendant 18h sous un vide résiduel de 10^{-2} Pa.

II.4.2. MICROCALORIMÉTRIE D'IMMERSION

Les expériences de microcalorimétrie d'immersion ont été utilisées dans le cadre de cette étude d'une part pour caractériser les matériaux, d'autre part pour comparer les phénomènes d'adsorption de vapeur d'eau sur la calcite initiale et recouverte d'hydrofugeant. Les innovations inhérentes à cette comparaison sont présentées en V.3.

II.4.2.1. PRINCIPE

Le principe de cette technique, relativement simple d'un point de vue théorique, est la mesure de la chaleur dégagée lors de l'immersion d'un échantillon solide *i.e.* lors de la transition entre le solide sec (dégazé) et le solide immergé. Dans le but de différencier les phénomènes se produisant à l'intérieur de l'ampoule lors de l'immersion, il est possible, avant d'effectuer la mesure, de prérecouvrir l'échantillon de vapeur d'eau.

II.4.2.2. BASES THÉORIQUES

La chaleur d'immersion $-\Delta H_{imm}$ d'un solide hydrophile préalablement recouvert d'un film duplex *i.e.* d'épaisseur suffisamment importante pour posséder les propriétés superficielles du liquide est égale à :

$$-\Delta H_{imm} = A\left(\gamma_{LV} - T\frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T}\right) \qquad \textbf{(II.22)}$$

avec A : étendue de la surface

γ_{LV} : tension superficielle du liquide

T : température absolue de l'expérience.

Or, la valeur entre parenthèses représente l'enthalpie superficielle du liquide. A la température de l'expérience (30°C) et lorsque le liquide est de l'eau, cette quantité est égale à 119 mJ/m^2. Ainsi, par mesure de la chaleur dégagée lors de l'immersion d'un solide à l'équibre avec la vapeur d'eau à pression de vapeur saturante, il est possible de calculer l'étendue A de la surface du film d'eau adsorbé à la surface. Cette distinction entre la surface du film adsorbé et la surface réelle du solide est d'importance. En effet, après le remplissage des mésopores, la surface du film adsorbé sera beaucoup plus faible que la surface du solide, mesurée par exemple par adsorption d'azote.

De plus, il est possible de mesurer la chaleur dégagée par un solide préalablement recouvert de vapeur d'eau à un pression donnée, appelée pression de prérecouvrement. L'évolution de la chaleur dégagée avec la pression de prérecouvrement donne accès à :

- l'aspect énergétique de l'adsorption de vapeur d'eau,

- à la pression de prérecouvrement à partir de laquelle la chaleur d'immersion n'évolue plus.

II.4.2.3. MODE OPÉRATOIRE

Le mode opératoire présenté ici est relativement détaillé, les interprétations des mesures du chapitre V y faisant référence.

La réalisation des ampoules de mesure est effectuée par soufflage d'un tube de pyrex de 8 mm de diamètre. Une ampoule sphérique est tout d'abord soufflée en fondant l'extrémité du tube. La confection de la pointe fragile est réalisée en chauffant la périphérie du tube avant d'enfoncer une tige de verre à l'endroit chauffé, tige qui est retirée vivement, afin que le verre de cette zone "suive" la tige de verre. La dernière phase consiste à courber cette pointe fragile, de manière à ce que son extrémité soit presque perpendiculaire à l'allongement du tube.

Le solide (l'équivalent d'une surface de 10 m^2 en règle générale) est tout d'abord placé dans l'ampoule à pointe fragile. Le tube est ensuite allongé pour rétrécir le diamètre environ 5 cm au-dessus de l'ampoule pour faciliter la phase de scellement postérieure. L'ensemble est placé sur une rampe de dégazage pendant une nuit, sous un vide résiduel de 0.1 Pa. Le solide est ensuite

prérecouvert de vapeur d'eau à l'aide du dispositif présenté figure **II.4**. L'ampoule encore placée dans le bain thermostaté à 30°C est alors scellée.

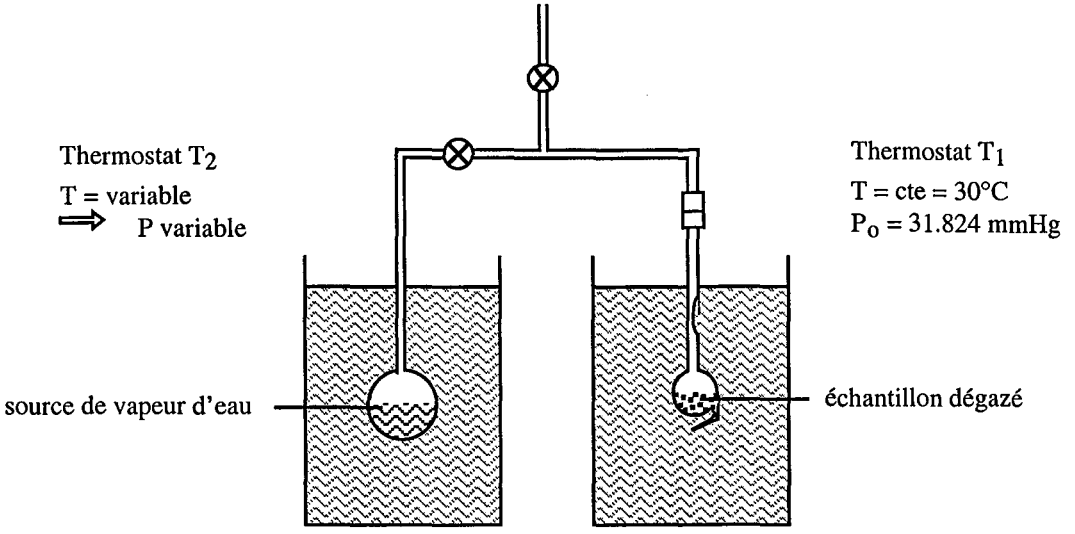


Figure II.4 : Dispositif de prérecouvrement en vapeur d'eau des solides

L'ampoule est ensuite soudée sur la canne de mesure par l'intermédiaire d'une tige de verre. La cellule de mesure proprement dite est un cylindre d'inox d'une capacité de 100 ml tarodé dans sa partie supérieure. Elle est remplie de 50 ml du liquide d'immersion puis vissée sur la canne de mesure. La tige de verre est placée de telle sorte que la pointe fragile soit très proche de la base de la cellule de mesure. L'étanchéité est assurée par un joint torique s'écrasant lors de la fermeture.

L'ensemble est placé dans un microcalorimètre différentiel Sétaram MS70. Une fois l'équilibre thermique atteint (après une nuit environ), la pointe fragile est rompue par pression sur la tige de verre (figure **II.5**).

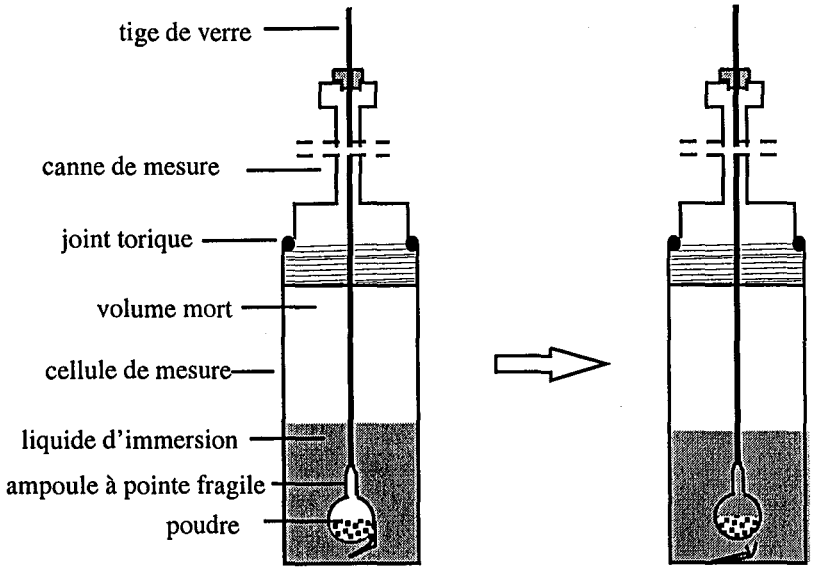


Figure II.5 : Principe de l'immersion

La rupture de la pointe fragile se manifeste par une "sensation" caractéristique lors de l'enfoncement de la tige. Pour éviter les effets thermiques dus à l'enfoncement d'un volume v de la tige de verre (compression de l'air, liquéfaction de la vapeur à pression saturante contenue préalablement dans le volume v), celle-ci est remontée de la même amplitude que celle appliquée lors de l'enfoncement.

Ainsi le liquide pénètre dans l'ampoule et les variations de température entre la cellule étudiée et la cellule de référence (contenant une ampoule identique) sont enregistrées en fonction du temps (figure **II.6**). L'enregistrement est double, acquisition informatique et sur table traçante. L'intégration du signal est généralement réalisée par traitement informatique, le cas échéant, on a recours à la planimétrie de la "sortie papier".

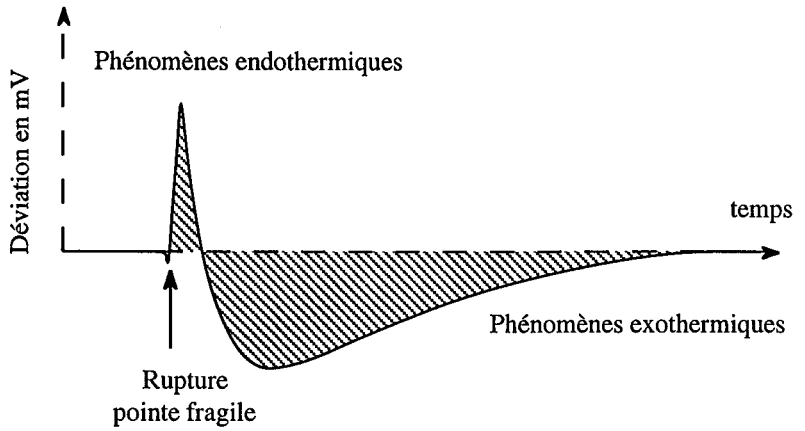


Figure II.6 : Enregistrement type d'une expérience d'immersion

Ces enregistrements contiennent la somme des différents phénomènes se produisant dans l'ampoule, résumés dans le tableau **II.1** et sur lesquels nous reviendrons au chapitre V.

Expression	Ordre de grandeur	Signification physique
Q_B	-10 ± 5 mJ exothermique	rupture de la pointe fragile
Q_{vap}	endothermique	vaporisation de n molécules dans l'ampoule
Q_{cond}	$Q_{cond} = - Q_{vap}$ exothermique	liquéfaction des n molécules préalablement vaporisées : l'eau est entrée dans la cellule
$\Delta h_{vap} \frac{P_o v'}{RT}$	+ 76 mJ endothermique	vaporisation de l'eau dans le volume mort, consécutif à l'abaissement du liquide dû à la rentrée d'un volume v dans l'ampoule
ΔH_{imm}	de l'ordre de - 1000 mJ exothermique	adsorption et formation de l'eau liée à l'interface

Tableau II.1 : Décomposition des phénomènes se produisant lors de l'expérience d'immersion.

Notons que la vaporisation des n molécules est compensée par la liquéfaction de ces mêmes molécules lorsque l'eau est complètement rentrée dans l'ampoule.

On dispose donc de la chaleur expérimentale, à laquelle on applique une correction contenant la chaleur de rupture de l'ampoule, ainsi que la chaleur de vaporisation du liquide dans le volume mort de la cellule. Cette correction est réalisée par soustraction des chaleurs expérimentales mesurées pour des cellules vides de solide, contenant des pressions relatives de vapeur d'eau connues.

Les résultats ΔH_{imm} sont exprimés en joule par gramme de solide dégazé.

La représentation de la chaleur en fonction du prérecouvrement est constituée par les couples de points ΔH_{imm} en fonction de la pression relative de prérecouvrement ou en fonction des quantités de vapeur d'eau adsorbées, qui sont déterminées grâce à l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau.

Les problèmes spécifiques aux poudres hydrophobes seront examinés dans le chapitre V.

II.4.3. DÉTERMINATION DES INDICES DE MOUILLABILITÉ

Cette technique est utilisée pour caractériser de manière relativement simple la mouillabilité d'une poudre d'un point de vue macroscopique. Elle est basée sur l'observation du comportement d'une poudre lorsqu'un aliquot de cette dernière est placé à la surface d'un liquide de tension de surface connue. Dans le cas d'une poudre homogène, soit la totalité de la poudre coule dans le liquide, étant mouillée par celui-ci, soit elle flotte.

II.4.3.1. PRINCIPE, DÉFINITION

La technique utilisée ici, développée par Stevens *et al.* (1974), consiste à étudier le comportement de la poudre lorsqu'elle est saupoudrée sur des liquides de tension de surface différente. Par définition, l'indice de mouillabilité correspond à la tension superficielle (en mJ/m^2) la plus élevée des solutions mouillant l'échantillon. C'est un nombre sans dimension.

II.4.3.2. OBTENTION DES SOLUTIONS

Les liquides sont obtenus par mélange d'isopropanol et d'eau. La relation entre le pourcentage volumique V d'isopropanol et la tension de surface γ (exprimée en mJ/m^2) de tels mélanges a été déterminée expérimentalement par Stevens :

$$\gamma = -11.34 \ln V + 68.97 \qquad \textbf{(II.11)}$$

Les différents pourcentages et les tensions superficielles des liquides sont présentés tableau **II.2.**

% isopropanol	γ liquide (mJ/m^2)
100	22
31.1	30
20	35
12.9	40
8.3	45
5.3	50
3.4	55
2.2	60
1.4	65
0	72

*Tableau **II.2** : Tensions superficielles des mélanges isopropanol-eau.*

II.4.3.3. MESURE

Les différentes solutions sont tout d'abord placées dans des récipients et laissées au repos une dizaine de minutes. On dispose alors d'une surface de liquide rigoureusement immobile. Les aliquots de poudre sont ensuite saupoudrés sur chacune des solutions, en veillant à déposer une fine couche plutôt qu'un amas. Après environ une minute, les solutions sont examinées, et l'indice est déterminé.

L'expression des résultats consiste en l'écart entre les tensions superficielles des liquides mouillant la poudre ou ne la mouillant pas. Par exemple, un indice compris entre 40 et 45 signifie que la poudre coule dans la solution de tension de surface 45 mJ/m^2, et flotte sur celle de tension de surface de 40 mJ/m^2.

III.
Caractérisations

III. CARACTÉRISATIONS

Envisager l'étude des interactions entre des adsorbats et des adsorbants ne peut se concevoir sans posséder les caractéristiques de chacun de ces éléments. A ce titre, ce chapitre présente les différentes investigations menées sur les solides et sur les trisiloxanes.

Afin de couvrir autant que possible la diversité des matériaux de construction, le choix des solides utilisés s'est porté sur des pôles représentatifs des grandes familles de roches : les silicates, les carbonates et les phyllosilicates. La nécessité d'utiliser des solides de grande surface spécifique, afin d'obtenir une sensibilité maximale des expériences d'adsorption, a entraîné la sélection des représentants de chacune des familles. Ainsi, les silicates sont-ils représentés par une silice de synthèse de combustion, la silice OX50 de la société Degussa ; les carbonates par un carbonate de calcium de précipitation, le Socal 31, de la société Solvay ; les phyllosilicates par une pyrophyllite naturelle. En plus de ces solides décrivant les roches naturelles, une partie de l'étude s'est portée sur les bétons, constituant une part non négligeable des constructions modernes. Les solides choisis pour examiner les interactions entre les bétons et les molécules hydrofugeantes sont les hydrates cimentaires, phase liante de ces solides hétérogènes. Pour chacun des solides, les caractéristiques générales seront présentées avant de s'intéresser à la caractérisation structurale et texturale des échantillons étudiés.

Les études des solides ayant fait apparaître des problématiques pour chacun d'eux, leur caractérisations ont été détaillées, sans toutefois être exhaustives, puisque celles-ci constituent des thèmes de recherche à part entière.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la présentation de la vaste famille des silicones, et plus particulièrement aux trisiloxanes étudiés. Les bandes d'absorption infrarouge de ces composés seront détaillées, et la méthode de dosage mise au point pour les études d'adsorption sera exposée.

III.1. SILICE OX 50

III.1.1. PRÉSENTATION

La silice, SiO_2, existe sous de nombreuses formes, qu'elles soient d'origine naturelle ou synthétique. A l'état naturel, elle est le plus fréquemment rencontrée sous forme de quartz, constituant de nombreuses roches : sédimentaires (grès, graviers, sables), métamorphiques (gneiss, schistes) ou ignées (granites au sens large). Les silices de synthèse peuvent être classées en trois familles : les silices de combustion ou de pyrohydrolyse, auxquelles appartient la silice OX50, les silices obtenues par hydrolyse-précipitation (acidification de solutions aqueuses de silicates alcalins solubles), et celles obtenues par hydrolyse-condensation de tétraalkoxysilanes en milieu hydroalcoolique.

Les applications des silices synthétiques sont extrêmement vastes, elles couvrent une large gamme, allant du renforcement de polymères jusqu'à la synthèse des boucliers thermiques couvrant les engins spatiaux. Citons pour les silices de combustion, l'utilisation en tant qu'épaississant de liquides, support de catalyseur, matières premières de silicates de haute pureté, charge de polymères pour l'amélioration des propriétés mécaniques, thermiques ou d'isolation électrique.

La silice Aerosil OX50, produite par combustion par la société Degussa est utilisée comme adsorbant dans le cadre de cette étude.

III.1.2. CARACTÉRISTIQUES DES SILICES DE COMBUSTION

III.1.2.1. SYNTHÈSE

Les silices de combustion sont obtenues par hydrolyse en flamme du tétrachlorure de silicium $SiCl_4$ en présence d'hydrogène et d'oxygène à environ 1000°C :

$$SiCl_4 + 2H_2 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 4HCl$$

Les solides issus de cette combustion sont constitués de chapelets de grains. La taille des grains peut être modulée par les conditions de combustion entre 5 et 50 nm.

III.1.2.2. PROPRIÉTÉS DES AÉROSILS

Les grains constitutifs des aérosils sont formés de tétraèdres $(SiO_4)^{4-}$ disposés de manière irrégulière, chaque atome d'oxygène étant lié à deux atomes de silicium. Cette irrégularité confère aux

silices de combustion un caractère amorphe (d'où leur appartenance au groupe des "Synthetic Amorphous Silicas" ou SAS).

Macroscopiquement, la silice OX50 se présente sous la forme d'un solide très pulvérulent, blanc. Cette pulvérulence entraîne une densité apparente après tassement faible, de l'ordre de 130 g/l . Le solide est constitué de sphères de diamètre moyen de 40 nm. Ces particules s'agrègent en amas de 100 nm de taille moyenne (Michael et Ferch, 1995).

L'aire développée par ces silices dépend des conditions de combustion, une température basse entraînant des tailles de grains élémentaires plus petites, et donc une surface spécifique plus importante.

L'analyse par absorption infrarouge révèlent des liaisons Si-O-Si :

- déformation $\partial_{O\text{-}Si\text{-}O}$: vers 470 cm^{-1},

- élongation $\nu_{Si\text{-}O}$: symétrique vers 800 cm^{-1}, antisymétrique vers 1100 cm^{-1},

et dans une moindre mesure des groupements silanols Si-OH, les vibrations de ces derniers groupements diffèrent en fonction de leur environnement et seront examinés dans le § III.1.3.1.3.

Les silices de combustion sont celles qui présentent les taux de silanols de surface les plus faibles. Ces derniers peuvent être quantifiés en terme de densité de silanols (nombre de groupements Si-OH par unité de surface, en général nm^2), ou de concentration (mmol/g de solide). Les densités de silanols de surface sont de l'ordre de 3 OH/nm^2 (Legrand *et al.*, 1990). Le fabricant indique une valeur de 2.2 OH/nm^2, correspondant à 0.18 mmol/g pour la silice OX50 (Michael et Ferch, 1995).

Les silices de précipitation présentent des valeurs variant de 8 à 15 OH/nm^2, selon la méthode de mesure. Les silices de précipitation génèrent en effet des hydroxyles internes à la structure. Ainsi, si la méthode de mesure est d'ordre global (analyse thermique, infrarouge), elle permet d'accéder à la totalité des groupements silanols, alors que les méthodes dérivées de techniques d'adsorption (estérification par le méthanol, adsorption de $LiAlH_4$) dépendent uniquement des silanols de surface et de leur accessibilité.

Les différents types de silanols rencontrés à la surface des silices sont représentés figure **III.1**, ils dépendent de la multiplicité du site (a) ou des types d'association (b). La situation des silanols vicinaux est donnée ici dans le cas des silanols simples.

Les caractères opposés des deux types de groupements de surface, hydrophiles pour les silanols, et hydrophobes pour les siloxanes, confèrent aux silices des caractères composites en terme d'interaction avec l'eau. Ce caractère, relevé seulement pour les silices de combustion (Legrand *et al* 1990) semble être dû plus à la faible densité de silanols qu'à la coexistence seule des deux types de groupements, également présents pour les silices précipitées. La réactivité des silanols vis à vis de l'eau a été étudiée selon plusieurs approches : soit en considérant des silices d'origines différentes, soit en déshydroxylant des silices par chauffage.

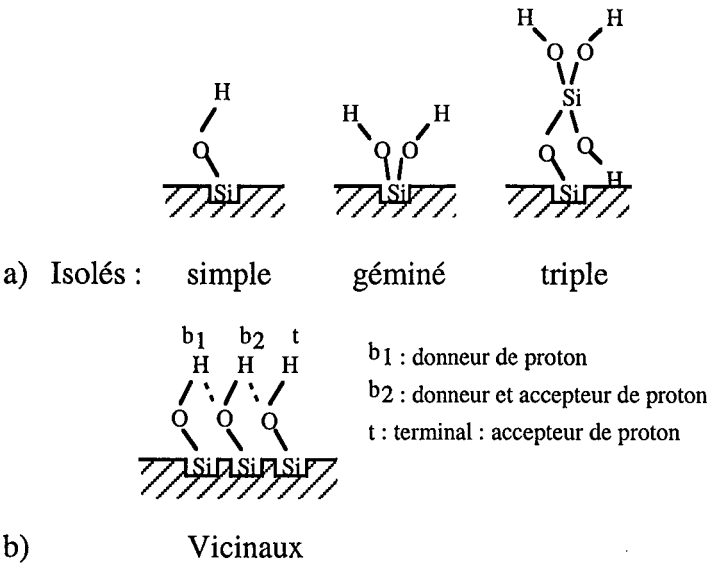


*Figure **III.1** : Types d'hydroxyles des silices (d'après Legrand et al., 1990)*

La première démarche conduit de nombreux auteurs[1] à conclure à une plus forte réactivité des silanols engagés dans des liaisons hydrogène (géminés ou vicinaux). La deuxième démarche, menée sur des silices présentant initialement des taux d'hydroxyles élevés, met en évidence la condensation de silanols en "ponts siloxane tendus" de surface, hautement réactifs, qui se réhydroxylent rapidement lors d'un contact avec l'eau[2].

III.1.3. CARACTÉRISATION DE LA SILICE OX50.

Si les propriétés structurales des silices de combustion sont relativement peu variables, les propriétés texturales, quant à elles, peuvent varier en fonction des conditions de synthèse. Les différentes études menées sur l'échantillon de silice ont donc pour but d'une part de confirmer la structure d'amas amorphe de tétraèdres $(SiO_4)^{4-}$, d'autre part de connaître les caractéristiques texturales : étendue et propriétés énergétiques de la surface.

III.1.3.1. ANALYSES STRUCTURALES.

Afin de caractériser les propriétés structurales de la silice, les analyses effectuées comprennent l'analyse chimique, la diffraction des rayons X et les études par absorption infrarouge.

---

[1]Takei et al (1998), Legrand et al (1990) et références incluses

[2]Naono et al. (1979), Feng et al. (1996), Grabbe et al. (1995)

III.1.3.1.1. Analyses chimiques

Les résultats de l'analyse chimique de l'échantillon de silice OX50, exprimés en pourcentage d'oxyde, sont présentés tableau **III.1**.

Oxyde	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	Perte au feu	Total	H_2O^+
%	94.72	0.03*	0.04*	0.37	95.17	0.35

* : Valeurs inférieures à la limite de détermination

*Tableau **III.1** : Analyse chimique élémentaire de la silice OX50*

La silice est le seul oxyde déterminé par analyse chimique. La somme de ce pourcentage d'oxyde et de la perte au feu n'est pas égale à 100. Un des éléments présents dans le solide n'est donc pas dosé. Le mode de synthèse de la silice laisse présager que le chlore est responsable de cette différence. D'autre part, la similitude de $\%H_2O^+$ et de la perte au feu montre que cette dernière est uniquement constituée par de la vapeur d'eau. Elle traduit la teneur en hydroxyles. En considérant les teneurs en eau et en SiO_2 mesurées, et que deux silanols engendrent une molécule d'eau, on obtient une concentration globale de silanols de 0.4 mmol/g. Cette valeur est plus élevée que celle donnée par le fournisseur (0.18 mmol/g). La différence peut correspondre à l'existence de silanols internes et/ou à ce qu'il subsiste des molécules d'eau adsorbées à la surface de la silice à la température de l'analyse de l'eau de constitution (105°C).

III.1.3.1.2. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme (figure **III.2**) montre le caractère amorphe de l'échantillon. En effet, on ne note aucun pic de diffraction caractéristique des solides cristallisés. Le dôme présent aux alentours de $\theta = 11°$ est relatif à des phénomènes de diffraction au sens de Fraunhofer. Ils trouvent leur origine dans la nature désordonnée du réseau de tétraèdres.

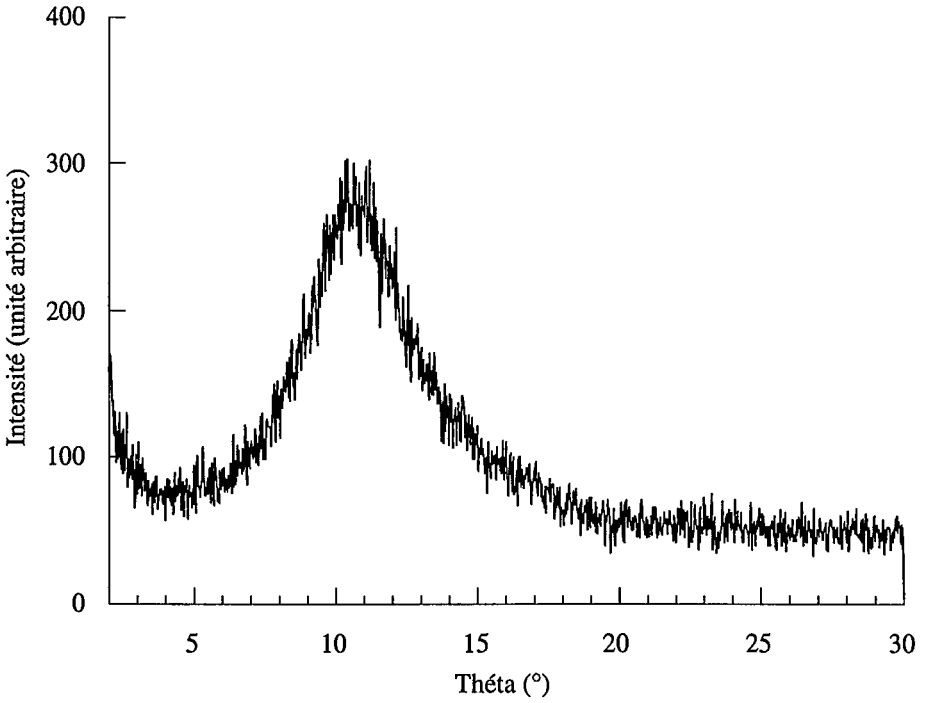


*Figure **III.2** : Diffractogramme X de la silice OX50*

III.1.3.1.3. Spectroscopie infrarouge

La silice OX50 présente les bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des silices. La comparaison des spectres acquis en transmission, en pastille de KBr (figure **III.3**) et en réflexion diffuse (figure **III.4**) permet d'apprécier la nature superficielle ou non des groupements chimiques responsables des absorptions. On note plus précisément :

a) la déformation $\delta_{O\text{-}Si\text{-}O}$ à 478 cm^{-1} visible sur le spectre en transmission

b) les élongations ν_{SiO} : symétrique à 809 cm^{-1}, asymétrique à 1119 cm^{-1} en transmission, respectivement 811 cm^{-1} et 1126 cm^{-1} en réflexion diffuse.

c) des combinaisons et harmoniques, ici entre 1600 et 1900 cm^{-1}. La bande d'absorption située vers 1630 cm^{-1} doit contenir une contribution de la déformation de l'eau. Cependant, cette dernière n'est pas responsable de la totalité de la bande, en effet, dans ce cas le massif dû à l'élongation des O-H de l'eau serait plus important.

Les absorptions relatives aux silanols sont visibles sur le spectre réalisé en réflexion diffuse : l'absorption ν_{OH} à 3746 cm^{-1} est caractéristique des silanols isolés de silice pyrogénique. Un agrandissement de la zone 3000-4000 cm^{-1} (figure **III.5**) montre la présence, dans une moindre mesure d'autres types de silanols. Le massif centré à 3660 cm^{-1} correspond à des silanols internes : non échangeables par adsorption d'eau deutériée (Burneau *et al.*, 1990; Barrès, 1990). La bande située à 3714 cm^{-1} est affectée à des silanols terminaux (t sur la figure **III.1**). Ces derniers sont

uniquement accepteurs de protons, et leurs protons ne sont pas engagés dans des liaisons hydrogène (Barrès, 1990). Le pic à 3612 cm^{-1} n'a pas été rencontré dans la littérature.

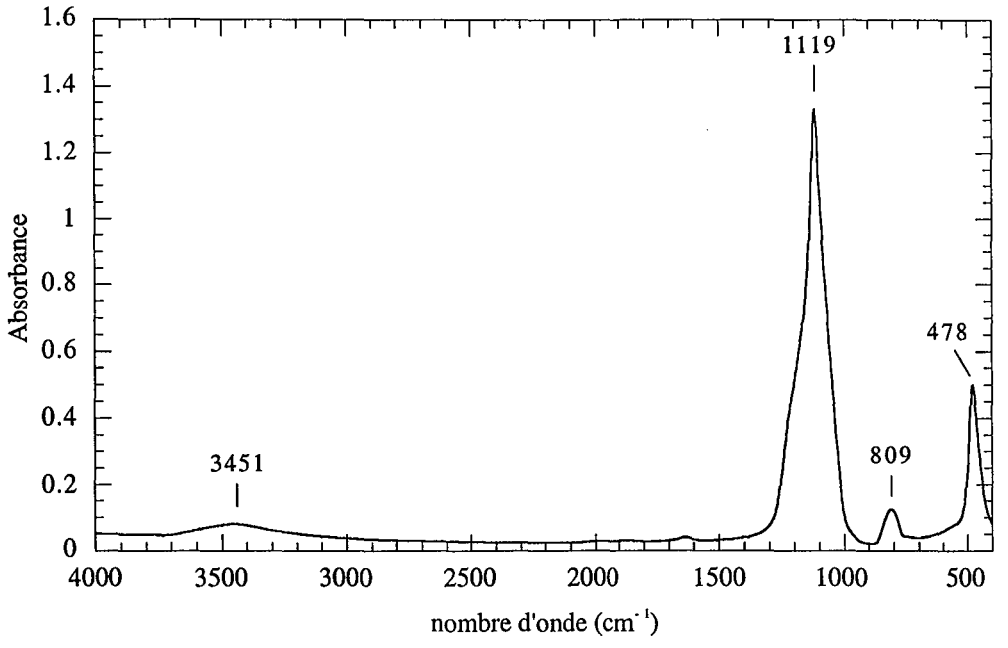


*Figure **III.3** : Spectre IR en transmission de la silice OX50*

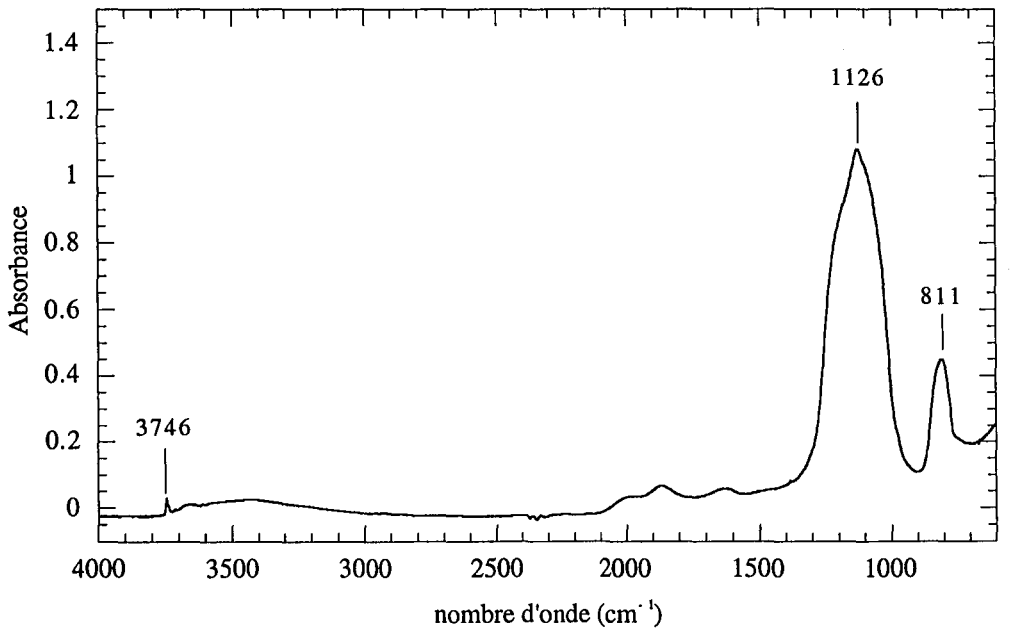


*Figure **III.4** : Spectre IR en réflexion diffuse de la silice OX50*

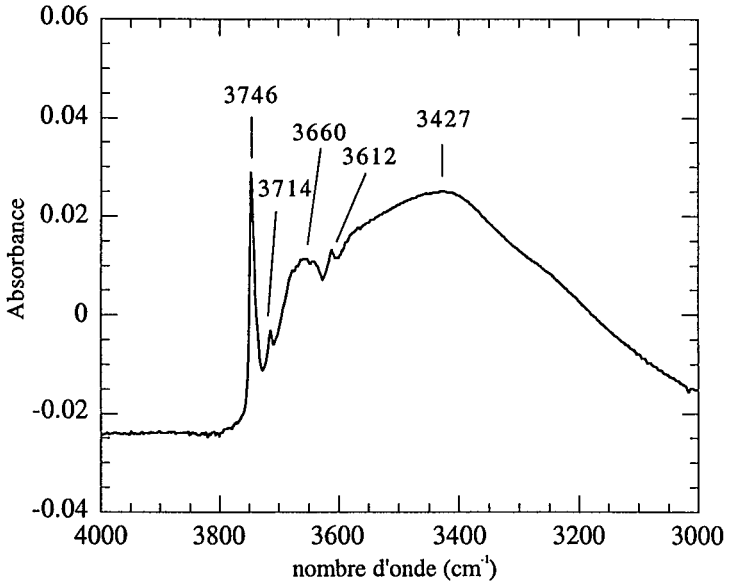


*Figure **III.5** : Spectre IR en réflexion diffuse de la silice OX50 : domaine d'élongation des silanols*

III.1.3.2. CARACTÉRISATIONS TEXTURALES

La surface de la silice, est donc constituée de deux sortes de groupements chimiques potentiellement très différents en terme d'énergie, de réactivité, ... Les études de caractérisation texturale décrites dans cette partie vont, autant que faire se peut, chercher à déceler l'expression expérimentale de la coexistence de ces deux groupements.

III.1.3.2.1. Adsorption-désorption d'azote point par point

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote a été réalisée après un dégazage de 120°C, pendant 18 h, sous un vide résiduel de 10^{-2} Pa. La superposition des branches d'adsorption et de désorption montre l'absence de mésoporosité interne de l'échantillon (figure **III.6**). Le traitement BET indique une constante énergétique de 95 pour un volume adsorbé à la monocouche de 9.74 cm^3/g, conduisant à une surface spécifique de 42.6 m^2/g .

Le t-plot, qui présente le volume adsorbé sur la silice en fonction de l'épaisseur statistique *t* de la couche adsorbée selon la référence de De Boer *et al.*, 1966 possède une forme inhabituelle. Néanmoins l'intersection de la droite tracée pour des valeurs de t comprises entre 5 et 10 Å avec l'axe des ordonnées semble conduire à un volume adsorbé par des micropores de 4.13 cm^3STP/g, correspondant à 0.184 mmol/g. Cette valeur est similaire à la quantité de silanols donnée par le fabricant, 0.18 mmol/g. On peut ainsi penser que les premières molécules d'azote sont en interaction importante avec ces groupements de surface, mais apparaissent selon cette méthode comme des

micropores. Une fois les sites les plus énergétiques occupés, les molécules d'azote se comporteraient comme vis à vis d'une surface plane de moindre étendue.

La surface hors micropores calculée à partir de la pente du t-plot est de l'ordre de 28 m^2/g.

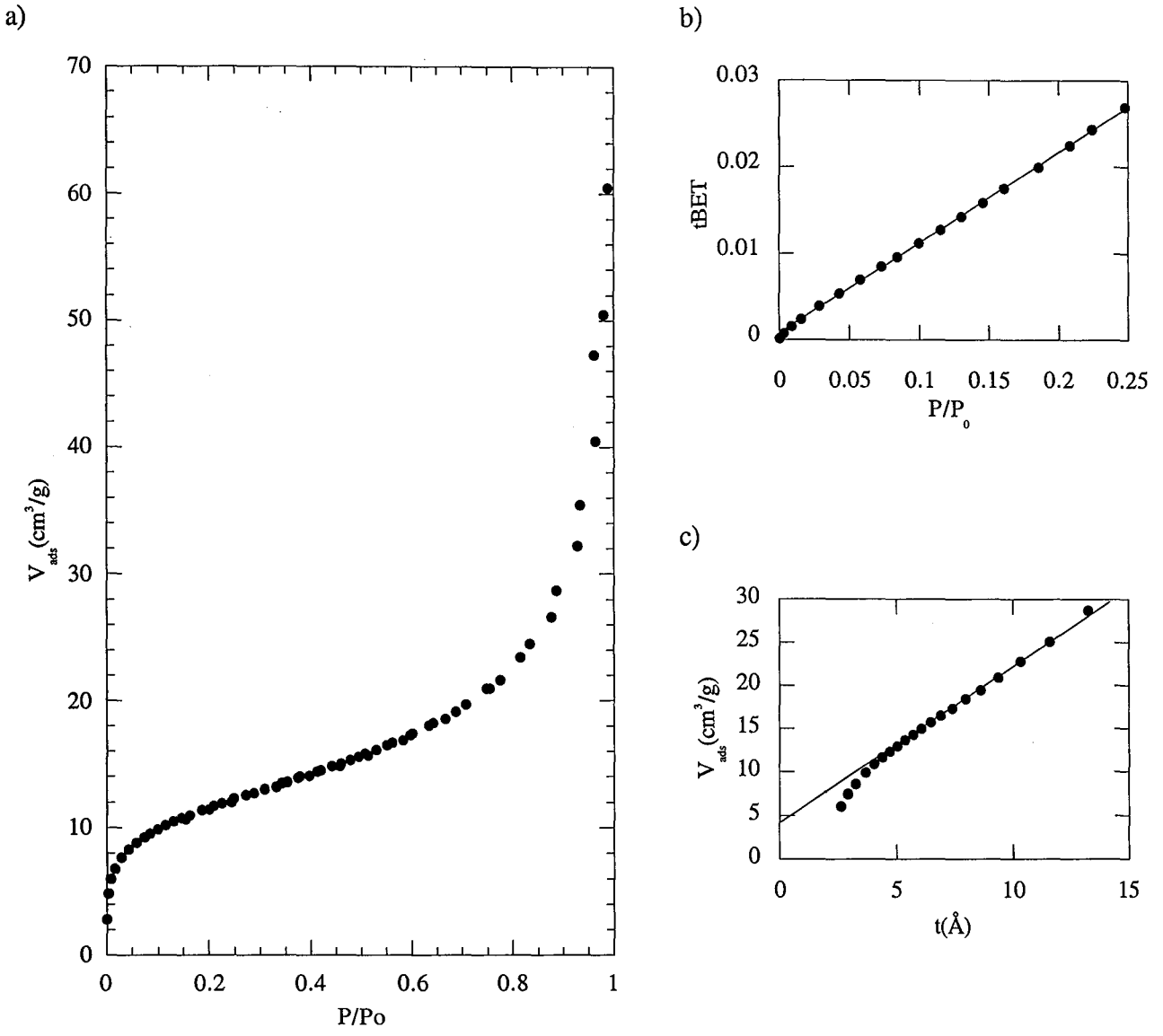


*Figure **III.6** : Volumétrie point par point d'adsorption désorption d'azote sur la silice OX50 : a) isotherme; b) droite B.E.T.; c) t-plot.*

III.1.3.2.2. Gravimétrie d'adsorption-désorption de vapeur d'eau

L'isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau, réalisée après un dégazage de 20 heures à 120°C est présentée figure **III.7**. Les quantités de vapeur d'eau adsorbée demaurent faible quand la pression relative augmente. Ceci met en évidence le caractère peu hydrophile de la silice.

On peut noter que la précision de cette expérience est faible. Du fait de la faible densité apparente de la poudre, la masse totale de solide dans la nacelle est réduite (de l'ordre de 170 mg, soit moins de 10 m^2).

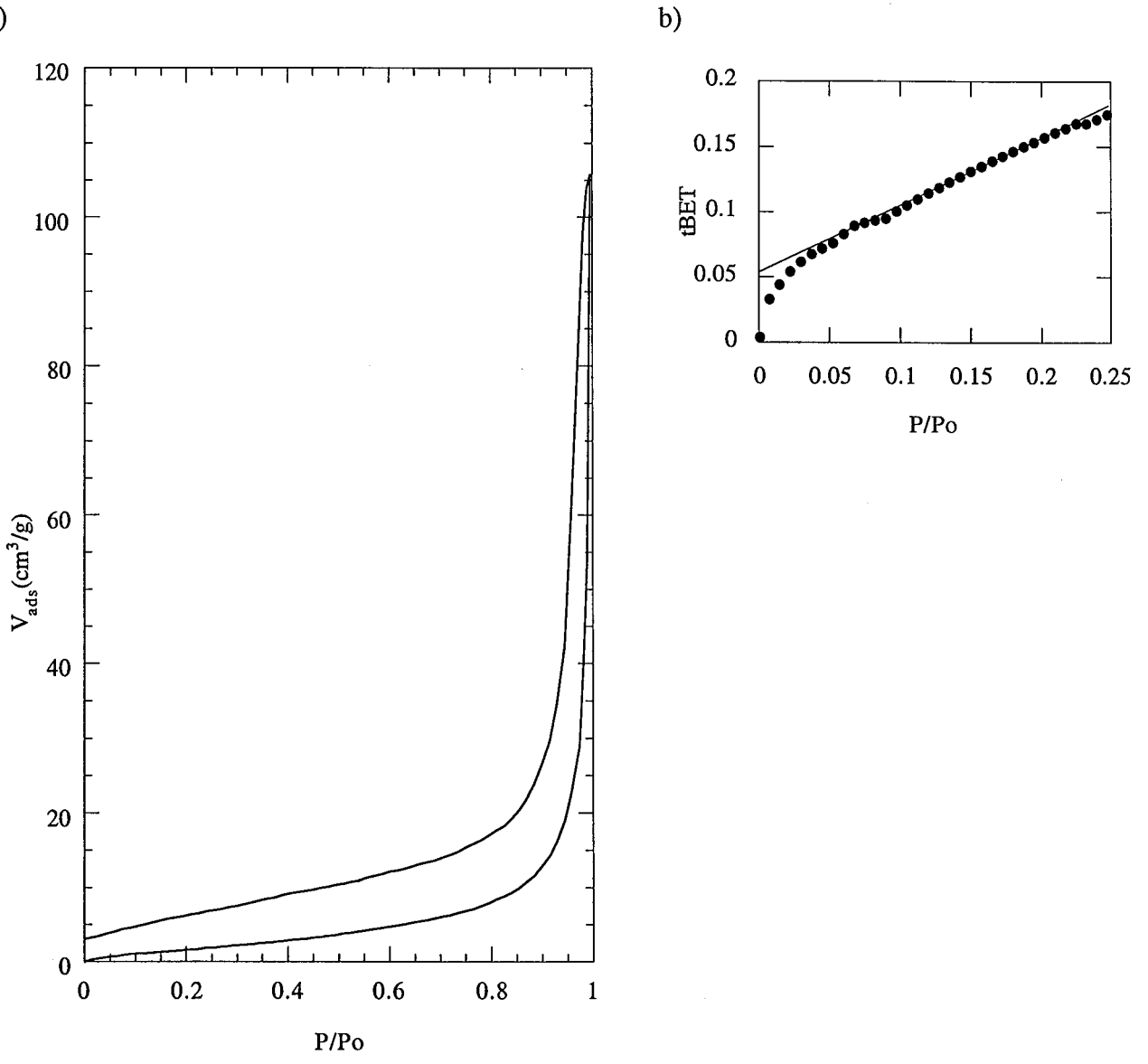


*Figure **III.7** : Gravimétrie continue d'ad*sorption-dés*orption de vapeur d'eau sur la silice OX50 : a) isotherme; b) droite B.E.T.*

Le domaine de remplissage de la première couche est difficilement exploitable selon le modèle BET, la courbe ne présentant de portion linéaire qu'à partir de P/P_o = 0.1. Néanmoins, les coordonnées de la meilleure droite indique une monocouche à 1.72 cm^3/g. Cette valeur n'étant atteinte que pour des pressions partielles supérieures à 0.2, soit au delà de la limite de validité de la méthode BET. De plus, quelle que soit la valeur prise en compte pour l'encombrement de l'eau

(10.6 $Å^2$ ou 14.8 $Å^2$), la surface équivalente est faible (4.9 ou 6.9 m^2/g) comparée à la valeur obtenue par adsorption d'azote (42.6 m^2/g).

Ces deux derniers points, ainsi que le caractère peu hydrophile de la majorité des sites superficiels (siloxanes) laissent à penser que l'adsorption de vapeur d'eau procède par croissance de cluster, autour des sites de plus forte énergie : les silanols superficiels. La notion de monocouche continue semble donc peu adaptée à l'étude de ce type de système. En outre, il est possible de déterminer la densité de silanols présents à la surface à partir de la quantité de molécules d'eau adsorbées à la monocouche. Si on considère des interactions 1:1 entre les molécules d'eau adsorbées et les silanols, on obtient 0.077 mmol/g de silanols, soit 1.1 silanols par nm^2 avec la surface calculée à l'azote par la méthode B.E.T. Les silanols considérés ici sont bien évidemment les silanols accessibles à l'eau.

La figure **III.7** met en évidence une hystérèse à la désorption sur toute la gamme de pression relative. Ce phénomène n'a pas été observé à l'azote, il n'a donc pas une origine géométrique, comme l'existence de mésopores internes par exemple. Le fait le plus marquant est qu'à l'issue de l'expérience, il reste de l'ordre de 3 cm^3/g de vapeur d'eau adsorbée de manière irréversible. Ceci traduit la tendance qu'a la silice à s'hydroxyler au cours de l'expérience (Legrand *et al.*, 1990). Ainsi, la chimisorption dissociative de l'eau entraînerait la transformation de liaisons siloxanes de surface en silanols, selon :

$$Si - O - Si + H_2O \rightarrow 2\,Si - OH$$

Cette transformation nécessiterait une forte activité de l'eau, c'est à dire une pression relative proche de 1. L'hypothèse selon laquelle la totalité de ces molécules participerait à des processus de chimisorption dissociative, avec création de 2 silanols par molécules d'eau parait improbable, vu les quantités d'eau en jeu : cela correspondrait à l'apparition en surface de 3.8 silanols par nm^2. Cette quantité serait nettement supérieure aux 2.2 silanols par nm^2 initiaux annoncés par le fabriquant (§III.1.2.2). On peut plutôt penser que les nouveaux sites posséderaient une forte affinité pour l'eau, l'hystérèse à la désorption correspondant à la fois aux molécules "consommées" lors de la chimisorption et à des molécules fortement adsorbées sur ces nouveaux sites.

III.1.3.2.3. Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau

L'évolution de la chaleur d'immersion dans l'eau, de la silice OX50, dégazée à 120°C, en fonction du prérecouvrement en vapeur d'eau est présentée figure **III.8.** L'adsorption de vapeur d'eau ne modifie que peu l'interaction entre la surface et l'eau liquide. En effet, la variation entre l'enthalpie d'immersion à prérecouvrement nul et à prérecouvrement élevé est faible.

La chaleur d'immersion à prérecouvrement nul est de l'ordre de 6.15 J/g, soit en considérant la surface totale déduite de l'adsorption d'azote, 145 mJ/m^2. Cette valeur est en accord avec la valeur publiée par Takei *et al.* (1998), 157 mJ/m^2, pour l'immersion à 25°C de l'Aerosil 200 dégazée à

200°C. La valeur de Legrand *et al.* (1990), pour la même Aerosil 200, mais dégazée à 120°C est plus faible : 126 mJ/m^2.

La surface déduite de la moyenne des valeurs à forte pression relative conduit à une surface Harkins et Jura de 5.35/0.119 = 45 m^2/g. La concordance avec la valeur déterminée par adsorption d'azote (42.6 m^2/g) parait étonnante, vu la faible affinité pour l'eau décelée par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau.

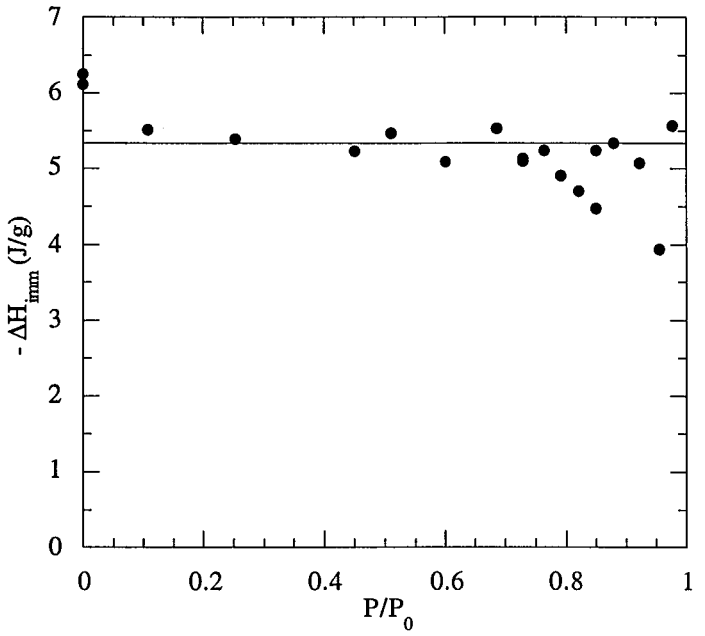


*Figure **III.8** : Variation de la chaleur d'immersion de la silice OX50 dans l'eau avec l'état de prérecouvrement en vapeur d'eau de la surface*

La gravimétrie d'adsorption d'eau ayant mis en évidence des phénomènes de chimisorption de l'eau, il convient d'examiner les résultats de microcalorimétrie d'immersion en tenant compte de ceux-ci. En effet, lors de l'immersion, le solide est à l'équilibre avec de l'eau liquide. Ce phénomène peut se produire soit pendant la phase de prérecouvrement, soit pendant l'immersion proprement dite.

La dispersion des points expérimentaux parait importante, néanmoins l'hypothèse d'une chimisorption exothermique pourrait expliquer l'évolution singulière observée sur la figure **III.8** pour les pressions relatives de prérecouvrement comprises entre 0.7 et 1.

La baisse de la chaleur d'immersion observée entre 0.75 et 0.85 irait de pair avec une chimisorption se produisant lors de la phase de prérecouvrement ; celle-ci n'aurait donc pas lieu pendant l'immersion dans le calorimètre. De plus, l'augmentation de la chaleur aux pressions relatives plus élevées pourrait trouver alors son explication dans l'augmentation de la densité de silanols résultant de la chimisorption durant la phase de prérecouvrement.

Selon ce modèle, la valeur de surface de la méthode d'Harkins et Jura ne serait fiable que dans la limite des énergies dégagées par les processus de chimisorption.

III.1.3.2.4. Volumétrie continue d'adsorption d'azote et d'argon

Les isothermes d'adsorption d'argon puis d'azote haute résolution ont été menées sur la silice après un dégazage à 120°C, pendant 10 h, sous un vide résiduel de 10^{-7} Pa.

La fonction de condensation d'argon sur la silice OX50 (figure **III.9**) dessine un pic à -3 kT, celle à l'azote (figure **III.10**) présente seulement l'amorce d'un pic à très faible énergie (-1.7 kT) et des épaulements vers -5.5, - 11.3 et -14.3 kT.

La fonction de condensation d'argon est modélisée par une isotherme locale majeure centrée à -3 kT, d'une capacité de 7.9 cm^3/g, et une autre de contribution plus modeste, centrée à -8.6 kT, de capacité 0.7 cm^3/g. La surface spécifique déduite de cette décomposition, dite surface DIS, est de 31.7 m^2/g. Elle est obtenue à partir de la somme sur les différentes isothermes locales des volumes d'argon adsorbés à la monocouche (notés en annexe A).

La modélisation de la fonction de condensation d'azote conduit à deux isothermes locales principales, situées à -5.5 et -1.7 kT, de capacité respective de 7.6 et 3.9 cm^3/g, et deux autres à plus faible énergie, d'une capacité globale de 0.3 cm^3/g. La surface DIS calculée est de 51.6 m^2/g alors que celle obtenue par traitement B.E.T. des données de volumétrie point par point (cf III.1.3.2.1) est de 42.6 m^2/g. La figure **III.10** permet d'expliquer cette différence. Le site de plus faible énergie n'est pas complètement saturé lorsque la pression avoisine la pression de saturation. Le modèle BET ne prend en compte que le partie de plus forte énergie de l'isotherme locale à -1.7 kT. Ceci se traduit par un volume apparent à la monouche statistique plus faible. Le calcul de la surface DIS au contraire extrapole sur l'ensemble des sites de cette isotherme locale. Ce phénomène permet également de comprendre la différence entre la surface DIS obtenue à l'argon (31.7 m^2/g) et celle à l'azote. Une telle différence est fréquemment rencontrée dans le cas de solides de faible énergie. A 77K, l'argon atteint sa pression de vapeur saturante avant que l'azote ne l'ait atteinte.

La différence de forme entre les deux fonctions de condensation d'argon et d'azote, ainsi que la différence des surfaces DIS calculées, indiquent la présence de sites en interaction spécifique avec les molécules d'azote (Villiéras *et al.*, 1999a).

L'existence des deux types de sites de surface, silanol ou siloxane, n'apparaît pas au travers de ces modélisations, en considérant des interactions 1:1 entre les molécules sondes et les silanols.

En effet, si l'on se réfère à la surface DIS calculée à l'azote, la densité de sites calculée à partir des quantités adsorbées sur les sites principaux à l'argon (-3 kT) ou à l'azote (-5.5 kT) est de l'ordre de 4 silanols par nm^2, trop élevée par rapport aux données du fabriquant. Si en revanche, on considère les sites les plus énergétiques à l'azote, on obtient une valeur de 0.17 silanols par nm^2.

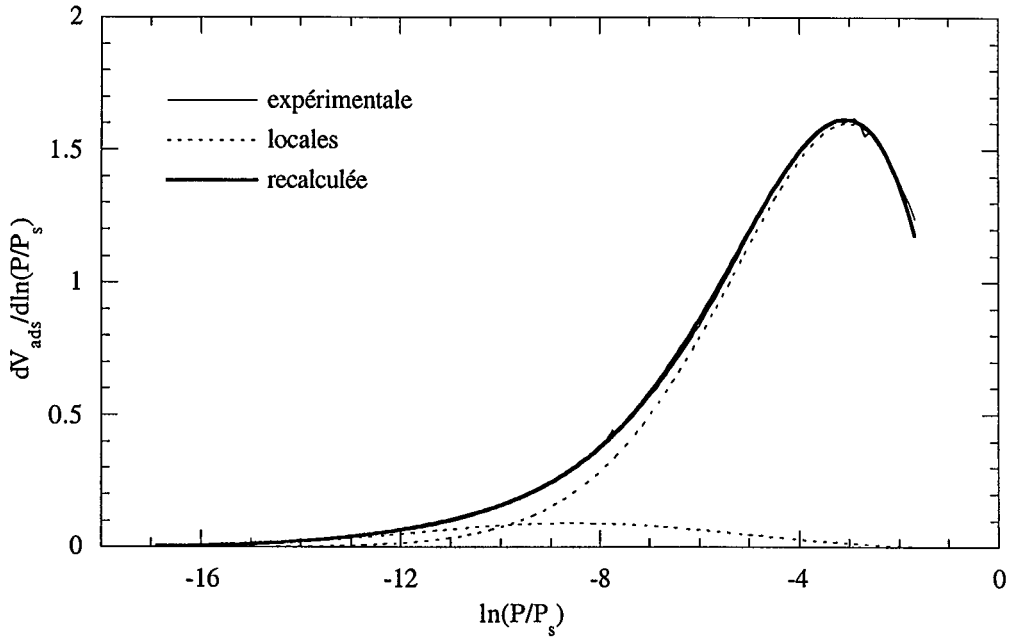


*Figure **III.9** : Fonction de condensation de l'argon sur la silice OX50 et décomposition par la méthode DIS*

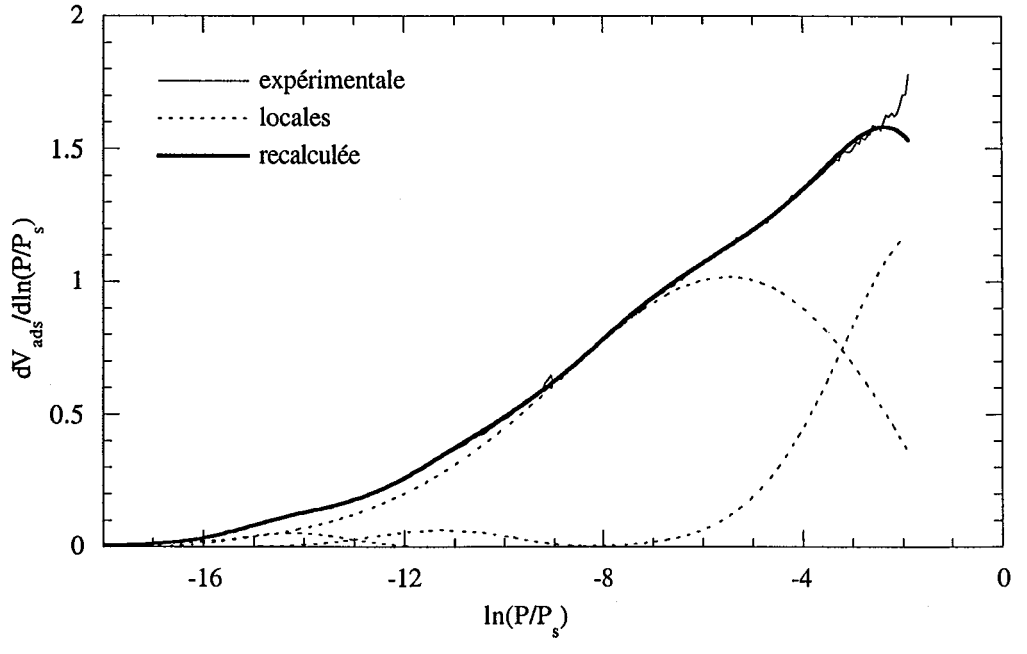


*Figure **III.10** : Fonction de condensation de l'azote sur la silice OX50 et décomposition par la méthode DIS*

III.1.4. CONCLUSIONS

Les différentes études menées sur la silice OX50 indiquent la présence à sa surface de deux types de groupements : les silanols et les siloxanes, lui conférant un caractère composite hydrophile-hydrophobe. Ce caractère entraîne un comportement adsorptif singulier au matériau, avec une variation notable des résultats en fonction des molécules sondes utilisées, et même en fonction des méthodes de traitement des données en ce qui concerne l'azote.

La présence des groupements hydrophiles, fortement polarisés, est détectée par spectroscopie infrarouge. Ces groupements provoquent des différences significatives en fonction de la polarisabilité des molécules sondes, ainsi l'adsorption d'argon ne traduit aucune hétérogénéité de la surface, alors que l'azote s'adsorbe sur les sites polaires à des pressions relatives plus faibles. L'adsorption de vapeur d'eau est quant à elle conditionnée par le caractère apolaire et hydrophobe des liaisons siloxanes, interdisant la formation d'une monocouche structurée à la surface. L'utilisation de l'hypothèse d'une interaction 1:1 entre les molécules d'eau et les silanols de surface conduit à une densité de silanols de l'ordre de 1.1 par nm^2. Le fait le plus marquant des expériences conduites avec l'eau est la tendance qu'a la silice à se réhydroxyler après dégazage. Cette chimisorption conduit à une évolution particulière de la chaleur d'immersion avec le degré de prérecouvrement.

Les valeurs de surface spécifique dépendent de la méthode de détermination. Pour la suite de l'étude, il convient de choisir une de ces valeurs. La valeur obtenue par adsorption d'eau est rejetée pour la raison énoncée plus haut (impossibilité de formation d'une couche d'eau structurée), celle de Harkins et Jura l'est de même, mais pour l'intervention potentielle des phénomènes de chimisorption. La valeur de surface choisie est celle déterminée par la méthode BET, soit 42.6 m^2/g, en effet, si cette dernière sous-estime probablement la surface réelle, elle a le mérite d'être utilisée de manière importante dans la communauté scientifique.

Divers points restent en suspend concernant cette silice, et il conviendrait de suivre, dans le cadre d'une étude sur cette dernière, les diverses voies de recherche suivantes :

- d'un point de vue structural :

  l'affectation des 5 % non déterminées par ICP, avec l'aide d'un dosage du chlore par exemple

- d'un point de vue textural :

  - le dosage des hydroxyles superficiels par estérification par le méthanol par exemple,

  - l'éclaircissement de la similitude du volume adsorbé attribué aux micropores par la méthode du t-plot à l'azote avec la densité de silanols,

  - la détermination précise des phénomènes attribués ici à une chimisorption de l'eau, comprenant la caractérisation de ce phénomène en termes énergétiques par calorimétrie d'adsorption par exemple.

III.2. PYROPHYLLITE

III.2.1. PRÉSENTATION

La pyrophyllite appartient à la famille des argiles, et plus précisement des phyllosilicates. Cette famille est extrêmement vaste et sera présentée succintement dans le paragraphe suivant. Elle sont présentes dans de nombreuses roches d'origine sédimentaire (marnes), métamorphiques (schistes, ardoises), ou ignées (granits, diorites).

Les applications industrielles des minéraux argileux sont aussi anciennes que nombreuses. À l'heure actuelle, on peut dénombrer trois grandes familles d'argiles industrielles : les kaolins et argiles kaoliniques, avec en particulier leur utilisation en tant que charge (papier, caoutchoucs, peintures...), matières premières des céramiques ; la vaste famille des smectites industrielles, largement utilisées en fonderie (liant des moules du type "sables à vert"), minéralurgie (boulettage des minerais), boues de forage, parois moulées, charges diverses ; la famille de la sépiolite et de la palygorskite, utilisées pour leurs propriétés adsorbantes en cosmétologie, ou comme base d'adsorbants spécifiques.

La pyrophyllite possédant à la fois la propriété d'être stable à haute température et usinable, son utilisation principale est la réalisation de pièces réfractaires.

Le choix de la pyrophyllite a été dicté par son caractère de pôle dioctaédrique non substitué de la famille des argiles 2:1, permettant notamment de s'affranchir au maximum des problèmes relatifs aux ions compensateurs.

L'échantillon utilisé ici provient d'Afrique du Sud et a été fourni la société Stumatt, Saint Uze (26).

III.2.2. LA PYROPHYLLITE, PÔLE DES ARGILES 2:1

III.2.2.1. RAPPELS SUR LA CLASSIFICATION DES ARGILES

Une argile est constituée de particules, formées par l'empilement de feuillets élémentaires. Celui des argiles 2:1 est composé d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques, d'où leur autre dénomination : TOT (figure **III.11**). Le feuillet des argiles 1:1 ou TO est constitué d'une couche tétraédrique et d'une octaédrique.

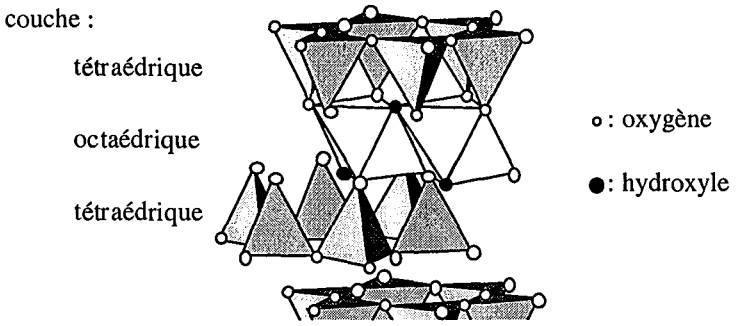


*Figure **III.11** : Schéma structural des argiles 2:1*

Les tétraèdres sont d'une manière générale occupés par des atomes de silicium.

Dans chacune des séries, plusieurs critères existent pour classer les différents minéraux argileux :

- l'occupation des cavités octaèdriques :

On distingue les argiles dioctaèdriques (deux cavités sur trois occupées) des trioctaèdriques (la totalité des cavités occupées). Pour un minéral électriquement neutre, cette distinction va de pair avec la nature trivalente ou divalente du cation occupant les cavités, les cations divalents (généralement Mg^{2+}) occupant les cavités octaédriques des trioctaédriques, les cations trivalents (généralement Al^{3+}) celles des dioctaédriques.

- les substitutions isomorphiques :

Les cations occupant les différentes cavités peuvent être remplacés par des cations de nature différente, mais de taille voisine, sans entraîner de modification structurale majeure. Dans les tétraèdres, la substitution la plus fréquemment rencontrée est celle du silicium par l'aluminium. Les substitutions octaédriques sont diverses : on note principalement Al^{3+} remplacé par Mg^{2+}, Fe^{2+}, et Mg^{2+} remplacé par Li^{+}. Le taux de substitution sert aussi de base à la classification.

Lorsque ces substitutions entraînent des déficits de charge, ces derniers sont compensés par des cations alcalins ou alcalino-terreux situés entre les feuillets. L'hydratation de ces cations interfoliaires, lorsqu'elle est possible, est à l'origine du caractère gonflant de certaines argiles, ce qui se traduit par une variation de l'équidistance d'empillement.

La classification des argiles dépend donc de ces différents paramètres : le tableau **III.2** donne un aperçu de la diversité des argiles 2:1.

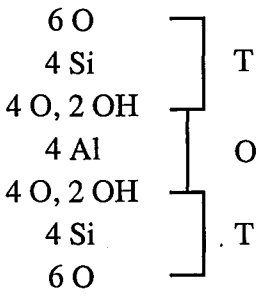
La pyrophyllite constitue ce que l'on peut nommer un pôle pur : elle est constituée de couches tétraédriques sans substitution (occupés par du silicium), et deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par de l'aluminium (argile 2:1 dioctaédrique sans défaut de charge).

type de feuillet	charge du feuillet par 1/2 maille, localisation du défaut de charge	groupe	sous-groupe (nature de la couche octaédrique)	état de l'espace interfoliaire	exemples
1:1	x~0	kaolins - antigorites	kandites (diocta) serpentines (triocta)	vide	kaolinite, dickite ... chrysotile, lizzardite ...
2:1	x~0	pyrophyllites-talcs	pyrophyllites (diocta) talcs (triocta)	vide	**pyrophyllite**, ferripyrophyllite talc, willemseite
	0,2≤ x ≤0,6 téta ou octa	smectites	diocta triocta	cations échangeables hydratés	beidellite, montmorillonite ... saponite, hectorite ...
	0,6≤ x ≤ 0,9 téta ou octa	vermiculites	diocta triocta	cations échangeables hydratés	vermiculite diocta vermiculite triocta
	0,5 ≤ x ≤1,0 téta	micas s.s.	micas diocta micas triocta	cations anhydres	muscovite, illite, paragonite phlogopite, biotite, lepidolite
	x~2 téta	micas durs	micas diocta micas triocta	cations anhydres	margarite clinotite, anandite
2:1:1	x variable, téta (1)feuillet hydroxyde	chlorites	diocta di-triocta triocta	feuillet hydroxyde	dombassite cookeite, sudoite clinochlore, chamoisite, nimite
2:1 rubans	x variable	palygorskite sépiolite			palygorskite sépiolite

*Tableau **III.2.** : Classification des phyllosilicates, x représente la charge du feuillet par 1/2 maille, (1) : charge en excès dans le feuillet hydroxyde.*

III.2.2.2. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE LA PYROPHYLLITE

La formule de la maille de la pyrophyllite peut donc être schématisée comme suit :



La formule de la demi-maille est $Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$. La répartition en pourcentage de masse d'oxyde est donc : 66.37 % de SiO_2, 28.3 % d'Al_2O_3 et 5 % de perte au feu.

La pyrophyllite est le minéral utilisé par Giese en 1973 pour étudier l'orientation des hydroxyles dans les minéraux dioctaédriques : ils sont dirigés vers la cavité octaédrique vide et forment un angle de 26° avec le plan du feuillet.

L'équidistance des feuillets est de 9.2 Å.

III.2.3. CARACTÉRISATION DE L'ÉCHANTILLON ÉTUDIÉ

À la différence de la silice synthétique, l'échantillon de pyrophyllite est naturel, il contient donc potentiellement des phases associées. L'étude des propriétés de l'échantillon, tant structurales que texturales, sont présentées dans ce qui suit.

III.2.3.1. PRÉPARATION

L'échantillon initial étant constitué de chute d'usinage, il se présente sous forme de poudre grossière, de teinte grise, avec une granulométrie très variable, comprenant des fragments centimétriques. L'échantillon étudié ici est obtenu par broyage à sec pendant deux minutes dans un vibrobroyeur Aurec T100.

III.2.3.2. ANALYSES STRUCTURALES

Les différentes analyses structurales effectuées sur l'échantillon de pyrophyllite comprennent des analyses chimiques (globale pour l'analyse chimique en roches totale, ponctuelle pour les analyses par microsonde électronique), la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge. Ces différentes expériences permettent de déterminer la composition minéralogique de l'échantillon.

III.2.3.2.1. Analyses chimiques en roche totale

L'analyse chimique de l'échantillon de pyrophyllite a été effectuée au CRPG. Les résultats sont résumés dans le tableau **III.3.** Les résultats s'écartant de manière importante de la composition théorique, l'analyse a été doublée. Les données disponibles sur le site internet du distributeur sud africain figurent dans la troisième colonne (Wonderstone, 1999), la quatrième représentant une pyrophyllite de référence, tirée de Newman et Brown (1987).

Oxydes	Pyrophyllite analyse (a)	Pyrophyllite analyse (b)	Données distributeur	Pyrophyllite de référence
SiO_2	58.2	58.42	58.0	64.9
Al_2O_3	32.05	31.66	29.7	26.6
Fe_2O_3	0.33	0.31	1.4	0.48
MnO	Traces	Traces	n. d.	0.02
MgO	0.04	Traces	< 0.5	0.08
CaO	0.08	0.02	< 0.5	0.03
Na_2O	0.26	0.24	0.3	0.03
K_2O	0.89	0.91	0.8	0.04
TiO_2	1.78	1.75	1.9	0.02
P_2O_5	0.19	0.22	n.d.	
Perte au feu	5.96	6.28	6.7	5.56
Total	99.78	99.81	98.8< <99.8	99.78

Tableau III.3 : Analyses chimiques élémentaires de l'échantillon de pyrophyllite étudié, comparées aux données du distributeur, et à un échantillon de référence.

Il apparaît que l'échantillon étudié présente un déficit de silicium, ainsi qu'un excédent d'aluminium. **Au moins une phase associée, possédant un rapport silicium sur aluminium plus faible que la pyrophyllite, doit être présente dans cet échantillon.** En outre, la présence de potassium en quantité non négligeable laisse présager l'existence au sein de l'échantillon d'un porteur spécifique de cet élément.

III.2.3.2.2. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme des rayons X (figure **III.12**) permet de reconnaître les raies caractéristiques de la pyrophyllitte. Les plus intenses correspondent aux distances interréticulaires de 9.20, 4.60, 4.42, 3.07 et 1.84 Å, relatives respectivement aux plans hkl 001, 002, 110 et $1\bar{1}0$, 003 et 005. Les raies non relatives à la pyrophyllite sont les suivantes : 9.87, 7.16, 3.57, 3.33 et 3.24 Å. **Ces données indiqueraient la présence, dans l'échantillon, de kaolinite (7.16 Å, 3.57 Å) et d'un mica (épaulement à 9.87 Å, pic à 3.33 Å).** La présence de ce dernier allant de pair avec la valeur de potassium de l'analyse en roche totale. Ces deux phases possèdent en outre des proportions d'aluminium plus importantes que la pyrophyllite : la kaolinite étant une argile 1:1, le mica présentant de nombreuses substitutions dans la couche tétraèdrique (un aluminium pour quatre silicium).

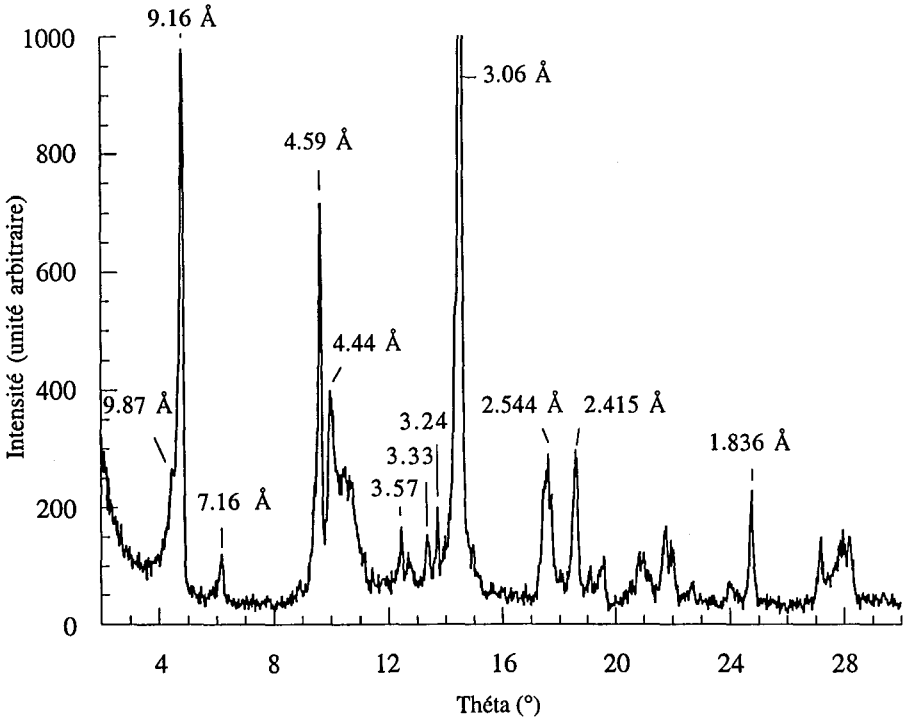


*Figure **III.12** : Diffractogramme X de la pyrophyllite*

III.2.3.2.3. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge de l'échantillon, enregistrés en transmission (figure **III.13**) et en réflexion diffuse (figure **III.14**) présentent les bandes d'absorption caractéristiques de la pyrophyllite (Van der Marel, 1976, p112). On distingue principalement, en transmission comme en réflexion diffuse, les élongations des liaisons O-H, à 3675 cm^{-1}, les élongations des liaisons Si-O à 1119 cm^{-1} et entre 1000 et 1100 cm^{-1}, la déformation des O-H à 950 cm^{-1}. Le spectre enregistré en transmission permet la visualisation des vibrations de déformations des liaisons Si-O-Si à 541 cm^{-1} et 484 cm^{-1} principalement. Les bandes d'absorption observées à 1984 cm^{-1} et 1884 cm^{-1} en réflexion diffuse sont dues à des combinaisons ou harmoniques; la bande située à 1637 cm^{-1} (ou 1627 cm^{-1} en transmission) étant quant à elle relative à la déformation de l'eau adsorbée. La bande située à 835 cm^{-1} est présente dans tous les spectres de références de pyrophyllite*, mais son attribution précise n'est pas connue.

La bande d'absorption située à 3620 cm^{-1} en transmission comme en réflexion diffuse n'est pas relative à la pyrophyllite. **L'affectation de cette bande à l'élongation des hydroxyles de la kaolinite corrobore la présence de ce phyllosilicate 1:1 dans l'échantillon.** De plus, l'examen attentif du spectre de réflexion diffuse révèle l'existence d'un épaulement situé à 3695 cm^{-1}, expression de la bande d'absorption accompagnant toujours celle située à 3620 cm^{-1} dans ce minéral (Farmer, 1974).

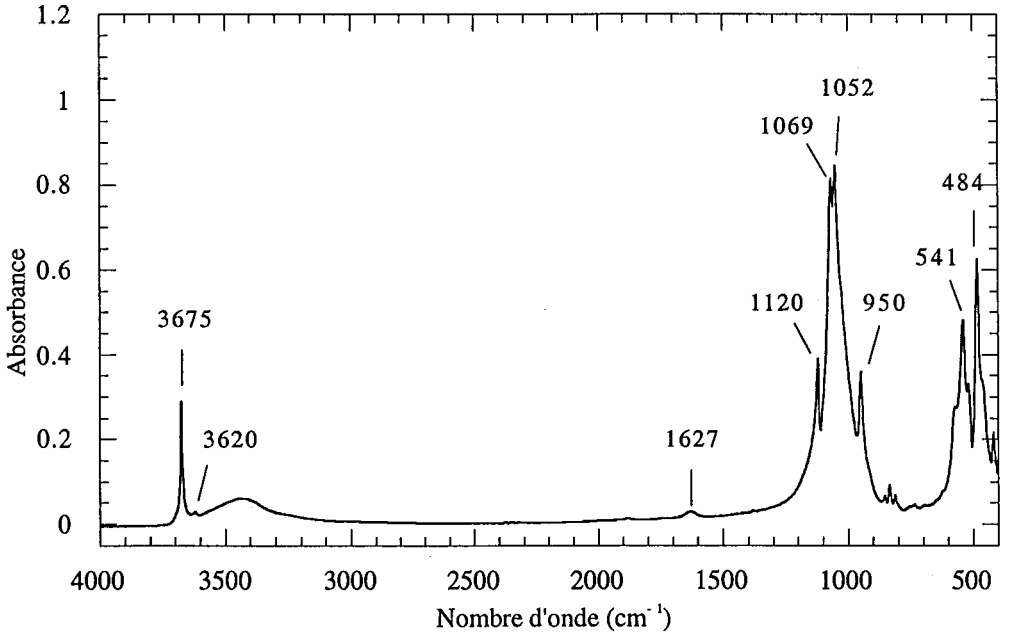


*Figure **III.13** : Spectre IR en transmission de la pyrophyllite*

* Farmer (1974), Van der Marel et Beutelspacher (1976)

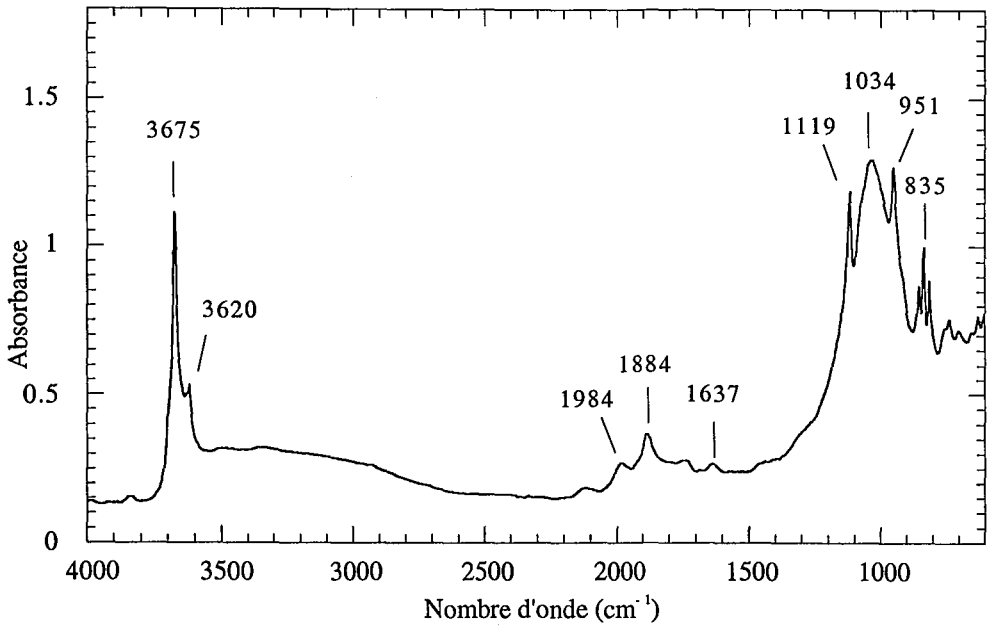


*Figure **III.14** : Spectre IR en réflexion diffuse de la pyrophyllite*

III.2.3.2.4. Analyses ponctuelles par microsonde électronique

Afin de connaître la composition en pourcentage d'oxyde des différentes phases présentes dans l'échantillon, des analyses en microsonde ont été éffectuées. Cette technique, d'une part révèle l'hétérogénéité de l'échantillon, et d'autre part confirme que la phase majeure est bien constituée d'une pyrophyllite de composition proche de la composition théorique.

Les résultats des analyses, exprimés en pourcentage d'oxydes permettent de différencier les constituants de l'échantillon. **La phase majeure (pyrophyllite), ainsi que le mica ont ainsi pu être distingués**, les compositions moyenne figurent dans le tableau **III.4**. Les différents points d'analyse utilisés pour l'établissement de ces moyennes (11 points pour la pyrophyllite et 3 pour le mica) figurent dans l'annexe B. La kaolinite n'a pas été détectée par cette analyse. De plus, de l'oxyde de titane a été discerné.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2
Pyrophyllite	65.032	28.160	0.061	0.024	0.046	0.196	0.326	0.028
Mica	45.178	33.095	1.925	0.567	0.017	0.154	10.861	0.124

*Tableau **III.4** : Compositions moyennes des phases de pyrophyllite et du mica déterminées par microsonde (en pourcentage d'oxydes)*

Les compositions en pourcentages d'oxyde de ces deux phases permettent le calcul de leur formules structurales.

III.2.3.2.5. Détermination des formules structurales de la pyrophyllite et du mica

Ces déterminations sont basées sur un calcul matriciel portant sur les rapports des pourcentages d'oxyde. Préalablement, différentes hypothèses doivent être posées de manière à localiser les éléments en substitution dans la maille.

Pyrophyllite :

Par analogie avec les substitutions habituellement observées dans les phyllosilicates, les hypothèses de calcul de la formule de la pyrophyllite sont les suivantes :

- le potassium et le sodium sont présents pour compenser le déficit de charge dues à des substitutions de silicium par de l'aluminium dans les sites tétraédriques.
- le fer est quant à lui présent sous forme Fe^{3+}, en substitution de l'aluminium dans la couche octaédrique.
- les autres oxydes ne sont pas pris en compte dans le calcul

Ainsi, la formule de la demi maille de la pyrophyllite recherchée est :

$$(Al_{2-x}Fe_x)\ (Si_{4-y}Al_y)\ O_{10}OH_2\ (K_{y-z}Na_z)$$

Si l'on exprime les pourcentages d'oxyde de cette phase en fonction des variables x, y et z, on obtient :

$$SiO_2 = [(4-y)\ M_{SiO_2}]/M_t$$

$$Al_2O_3 = [(2-x+y)/2\ M_{Al_2O_3}]/M_t$$

$$Fe_2O_3 = [x/2\ M_{Fe_2O_3}]/M_t$$

$$K_2O = [(y-z)/2\ M_{K_2O}]/M_t$$

$$Na_2O = (z/2\ M_{Na_2O})/M_t$$

avec M_t : masse molaire de la demi maille de la phase

X : pourcentage de l'oxyde X

M_X : masse molaire de l'oxyde X

On utilise les rapports d'oxyde, notés Si/Al, Si/Fe, Si/K, Si/Na, pour s'affranchir de la variable masse molaire de la demi-maille. On obtient le système matriciel suivant :

$$2\ Si/Al\ M_{Al_2O_3} - 8\ M_{SiO_2} = Si/Al\ M_{Al_2O_3}\ x + (-2\ M_{SiO_2} - Si/Al\ M_{Al_2O_3})\ y$$

$$8\ M_{SiO_2} = Si/Fe\ M_{Fe_2O_3}\ x + 2\ M_{SiO_2}\ y$$

$$8\ M_{SiO_2} = 2\ M_{SiO_2}\ y + Si/Na\ M_{Na_2O}\ z$$

$$8\ M_{SiO_2} = (Si/K\ M_{K_2O} + 2\ M_{SiO_2})y - Si/K\ M_{K_2O}\ z$$

Ce système matriciel peut être exprimé comme suit :

A = B X

La matrice résultat est alors $X=(B'.B)^{-1}.B'.A$, avec B' transposée de B et B^{-1} matrice inverse.

On obtient les taux de substitution suivants :

x= 0.00278

y = 0.04837

z = 0.02314

La formule de la demi maille de la pyrophyllite issue des points d'analyse considérés est donc :

$$(Al_{1.997}Fe_{0.003})\ (Si_{3.952}Al_{0.048})\ O_{10}OH_2\ (K_{0.025}Na_{0.023})$$

A l'issue des calculs, il convient de vérifier leur vraisemblance en recalculant la composition de la phase trouvée en pourcentage d'oxyde (tableau **III.5**).

Oxyde	Analyses Microsonde	Calcul matriciel
SiO_2	65.03	65.61
Al_2O_3	28.16	28.82
Fe_2O_3	0.061	0.061
Na_2O	0.196	0.198
K_2O	0.326	0.328

*Tableau **III.5** : Comparaison des compositions en pourcentage d'oxyde de la pyrophyllite mesurée par microsonde et recalculée*

Mica :

La formule considérée pour le mica est celle d'une muscovite, ce choix étant dicté par l'analogie entre la formule de ce minéral et les analyses microsonde : dans ce phyllosilicate 2:1 dioctaédrique, on trouve majoritairement des substitutions dans la couche tétraédrique, de l'ordre d'un aluminium pour quatre silicium, le déficit de charge étant compensé par du potassium en position interfoliaire.

On prend ici comme hypothèse de calcul que le magnésium et le fer sous forme de Fe^{3+} sont présents en substitution de l'aluminium octaédrique et que le sodium accompagne le potassium en compensateur de charge. Ainsi la formule de la demi maille de muscovite est-elle :

$$(Al_{2-y-x}Mg_yFe_x)\ (Si_{4-z}Al_z)\ O_{10}OH_2\ (K_{z-y-t}Na_t)$$

La même procédure de calcul que celle décrite précédemment conduit à :

$$(Al_{1.846}Mg_{0.056}Fe_{0.097})\ (Si_{3.03}Al_{0.97})\ O_{10}OH_2\ (K_{0.893}Na_{0.02})$$

La comparaison des pourcentages d'oxyde des analyses microsonde et du calcul matriciel est donnée tableau **III.6**.

Oxyde	Analyses Microsonde	Calcul matriciel
SiO_2	45.18	46.20
Al_2O_3	33.09	36.42
Fe_2O_3	1.925	1.974
Na_2O	0.154	0.157
K_2O	10.86	10.67
MgO	0.567	0.578

*Tableau **III.6** : Comparaison des compositions en pourcentage d'oxyde de la muscovite mesurée par microsonde et recalculée*

III.2.3.2.6. Constitution de l'échantillon

La cristallochimie de la pyrophyllite et de la muscovite étant déterminée, la composition globale de l'échantillon en terme de pourcentages des différentes phases peut être calculée par comparaison avec les résultats d'analyse en roche totale.

La détermination est basée sur le fait que les résultats de chaque élément de l'analyse en roche totale (tableau **III.3**) sont l'expression de l'assemblage minéral de l'échantillon. Ainsi, pour chaque élément, on peut écrire :

$$\%Ox = \%Ox_1\ \%1 + \%Ox_2\ \%2 + \%Ox_3\ \%3 + \%Ox_4\ \%4 + \ldots$$

avec %Ox : pourcentage de l'oxyde considéré dans l'assemblage

$\%Ox_i$: pourcentage de l'oxyde considéré dans la phase i

%i : pourcentage de phase i dans l'assemblage

Il est donc possible de construire un système matriciel du type :

$$A = B\ X$$

avec A : matrice colonne des résultats de l'analyse en roche totale

B : matrice de compositions des phases

X : matrice colonne des pourcentages de chacune des phases

La résolution de ce système, identique à celle énoncée au § III.2.3.1.5, permet d'obtenir les pourcentages de chacune des phases.

Les hypothèses de calcul sont ici les suivantes :

- <u>concernant les éléments pris en compte :</u> les oxydes considérés sont SiO_2, Al_2O_3, K_2O, Fe_2O_3, Na_2O. Les quantités de MgO et CaO sont estimées négligeables. L'oxyde de titane constituant une phase pure, il n'est pas pris en compte dans les calculs.

- concernant la matrice A : les teneurs globales sont constituées par la moyenne des deux points d'analyses chimiques en roche totale (tableau **III.3**). Les pourcentages des oxydes retenus sont renormés à 100

- concernant la matrice B : les compositions en oxydes de la pyrophyllite et de la muscovite sont celles déterminées paragraphe III.2.3.1.5, celle de la kaolinite est théorique : 46.55 % de SiO_2, 39.50 % d'Al_2O_3, et 13.96 % d'H_2O. Les pourcentages de chacune des phases sont renormés à 100 en prenant en compte les oxydes spécifiés ci-dessus et l'eau. Cette dernière n'est pas considérée dans le calcul, pour éviter d'éventuels artéfacts dus à l'eau potentiellement physisorbée.

La résolution de ce système est présentée tableau **III.7**. De la même manière que précédemment, on vérifie la cohérence du système en recalculant a posteriori les pourcentages de chaque oxyde dans l'assemblage final (tableau **III.8**). A ce stade, les teneurs en eau mesurée et calculée sont comparées.

	% dans l'assemblage
Pyrophyllite	67.99
Muscovite	5.35
Kaolinite	27.01

*Tableau **III.7** : Pourcentage des phases Pyrophyllite - Muscovite - Kaolinite dans l'assemblage*

	Teneurs de l'échantillon	Teneurs recalculées
SiO_2	59.96	59.66
Al_2O_3	32.76	32.21
Fe_2O_3	0.329	0.147
Na_2O	0.257	0.143
K_2O	0.925	0.794
H_2O	5.77	7.40

*Tableau **III.8** : Comparaison des teneurs mesurées et recalculées pour l'assemblage Pyrophyllite - Muscovite - Kaolinite*

Cette répartition présente d'une part une incohérence pour l'eau (tableau **III.8**), elle est de plus démentie par les résultats des autres caractérisations structurales, notamment par la diffraction des rayons X. Un tel pourcentage de kaolinite (tableau **III.7**) donnerait des pics de diffraction de ce minéral d'intensité plus importante.

C'est le rapport silicium sur aluminium qui "entraîne", d'un point de vue mathématique, la forte teneur en kaolinite. Celle-ci induit une forte teneur en eau dans l'assemblage reconstitué, la teneur en eau dans la kaolinite étant plus élevée que celle dans les autres minéraux.

Deux hypothèses sont alors envisageables : toute deux nécessitent un chauffage de l'échantillon : soit une partie de la kaolinite est transformée en métakaolinite, désordonnée et donc non visible par diffraction des rayons X, soit il existe dans l'assemblage initial de un (oxy)hydroxyde d'aluminium, qui, par chauffage, serait transformé en alumine Al_2O_3. Le fournisseur du matériau n'a malheureusement pas pu nous renseigner sur la question d'un chauffage. La déshydroxylation de la kaolinite a lieu vers 500 °C (Delineau, 1994), celle des (oxy)hydroxydes d'aluminium vers 300°C (Castel, 1990).

Dans le cas de la présence de métakaolinite, les pourcentages de chacune des phases sont présentés tableau **III.9**, les teneurs calculées tableau **III.10**.

	% dans l'assemblage
Pyrophyllite	66.76
Muscovite	6.89
Kaolinite	16.99
Métakaolinite	9.35

*Tableau **III.9** : Pourcentage des phases Pyrophyllite - Muscovite - Kaolinite - Métakaolinite dans l'assemblage*

	Teneurs de l'échantillon	Teneurs recalculées
SiO_2	59.96	59.96
Al_2O_3	32.76	32.75
Fe_2O_3	0.329	0.177
Na_2O	0.257	0.143
K_2O	0.925	0.955
H_2O	5.77	6.01

*Tableau **III.10** : Comparaison des teneurs mesurées et recalculées pour l'assemblage Pyrophyllite - Muscovite - Kaolinite - Métakaolinite*

L'autre hypothèse est la présence dans l'assemblage d'une alumine Al_2O_3. Cette hypoythèse est dictée par le taux élevée d'aluminium dans l'environnement de formation de la pyrophyllite (Farmer, 1974), pouvant conduire à la coexistence d'espèces d'(oxy)hydroxydes d'aluminium et de pyrophyllite. Un chauffage subséquent pourrait avoir déshydroxylé les (oxy)hydroxydes d'aluminium, les rendant invisibles en infrarouge et par diffraction des X. Le résultat de la modélisation de l'assemblage, incluant une phase d'oxydes d'aluminium est présenté tableau **III.11**, les teneurs recalculées selon ce modèle figurant dans le tableau **III.12.**

	% dans l'assemblage
Pyrophyllite	77.47
Muscovite	6.57
Alumine	2.87
Kaolinite	13.10

*Tableau **III.11** : Pourcentage des phases Pyrophyllite - Muscovite - Alumine - Kaolinite dans l'assemblage*

	Teneurs de l'échantillon	Teneurs recalculées
SiO_2	59.96	59.96
Al_2O_3	32.76	32.76
Fe_2O_3	0.329	0.177
Na_2O	0.257	0.164
K_2O	0.925	0.9554
H_2O	5.77	5.98

*Tableau **III.12** : Comparaison des teneurs mesurées et recalculées pour l'assemblage Pyrophyllite - Muscovite - Alumine - Kaolinite*

Cette constitution de l'échantillon pose une fois encore le problème de la forte proportion de kaolinite. Il semble en effet peu probable que 13 % de kaolinite bien cristallisée soit d'une part invisible par la technique de microsonde, et d'autre part présente des pics de diffraction des rayons X si peu marqués. Ce minéral doit donc se trouver sous une forme mal cristallisée et diffuse. Le chauffage envisagé pourrait avoir entraîné la déshydroxylation partielle de la kaolinite en métakaolinite, expliquant ainsi la faiblesse des pics de diffraction des rayons X, et le fait que l'assemblage recalculé présente une teneur en eau légèrement supérieure à celle de l'échantillon.

Il convient, à ce stade, de prendre en considération le pourcentage d'oxyde de titane. Compte tenu des différentes hypothèses, **les pourcentages des différentes phases seraient ainsi dans le cas de l'hypothèse métakaolinite, de l'ordre de 65 % de pyrophyllite, de 17 % de kaolinite mal cristallisée, de 9 % de métakaolinite, de 7 % de muscovite et de 2 % d'oxyde de titane. Dans le cas de l'hypohthèse alumine, les pourcentages seraient de l'ordre de 76 % de pyrophyllite, de 13 % de kaolinite mal cristallisée, 6 % de muscovite, de 3 % d'alumine et de 2 % d'oxyde de titane.**

III.2.3.3. CARACTÉRISATIONS TEXTURALES

Les phyllosilicates sont des matériaux étudiés de longue date au Laboratoire Environnement et Minéralurgie. Solides cristallins pouvant présenter des surfaces spécifiques importantes, ils constituent des matériaux de choix pour les études texturales, permettant notamment la validation de modèle d'adsorption par la coexistence de deux types de surface : latérales et basales, aux chimies différentes. L'échantillon de pyrophyllite a été caractérisé grâce à l'utilisation de plusieurs sondes, azote, argon et eau.

III.2.3.3.1. Adsorption-désorption d'azote point par point

L'isotherme d'adsorption désorption d'azote (figure **III.15**) sur la pyrophyllite après dégazage à 120°C, pendant une nuit, sous un vide résiduel de 10^{-2} Pa, présente une légère hystérèse à la désorption, traduisant une mésoporosité peu importante.

Le traitement B.E.T. conduit à une constante énergétique de 210 et à un volume adsorbé à la monocouche de 4.62 cm^3/g, correspondant à une surface spécifique de 20.3 m^2/g.

Le traitement par la méthode du t-plot conduit à la même valeur de surface. Il est intéressant de noter que l'évolution des points expérimentaux quitte la droite du t-plot à partir d'une épaisseur statistique de l'ordre de 10 Å. Cette épaisseur peut être rapprocher de l'origine de la mésoporosité des minéraux phylliteux : celle-ci est due à des effets de bordure de l'empilement des feuillets élémentaires (Delon et Dellyes, 1967). L'équidistance de la pyrophyllite étant égale à 9.2 Å, le t-plot indiquerait que les volumes de mésoporosité engendrés par ces empilements sont décelables pour des lacunes de l'épaisseur de deux feuillets élémentaires.

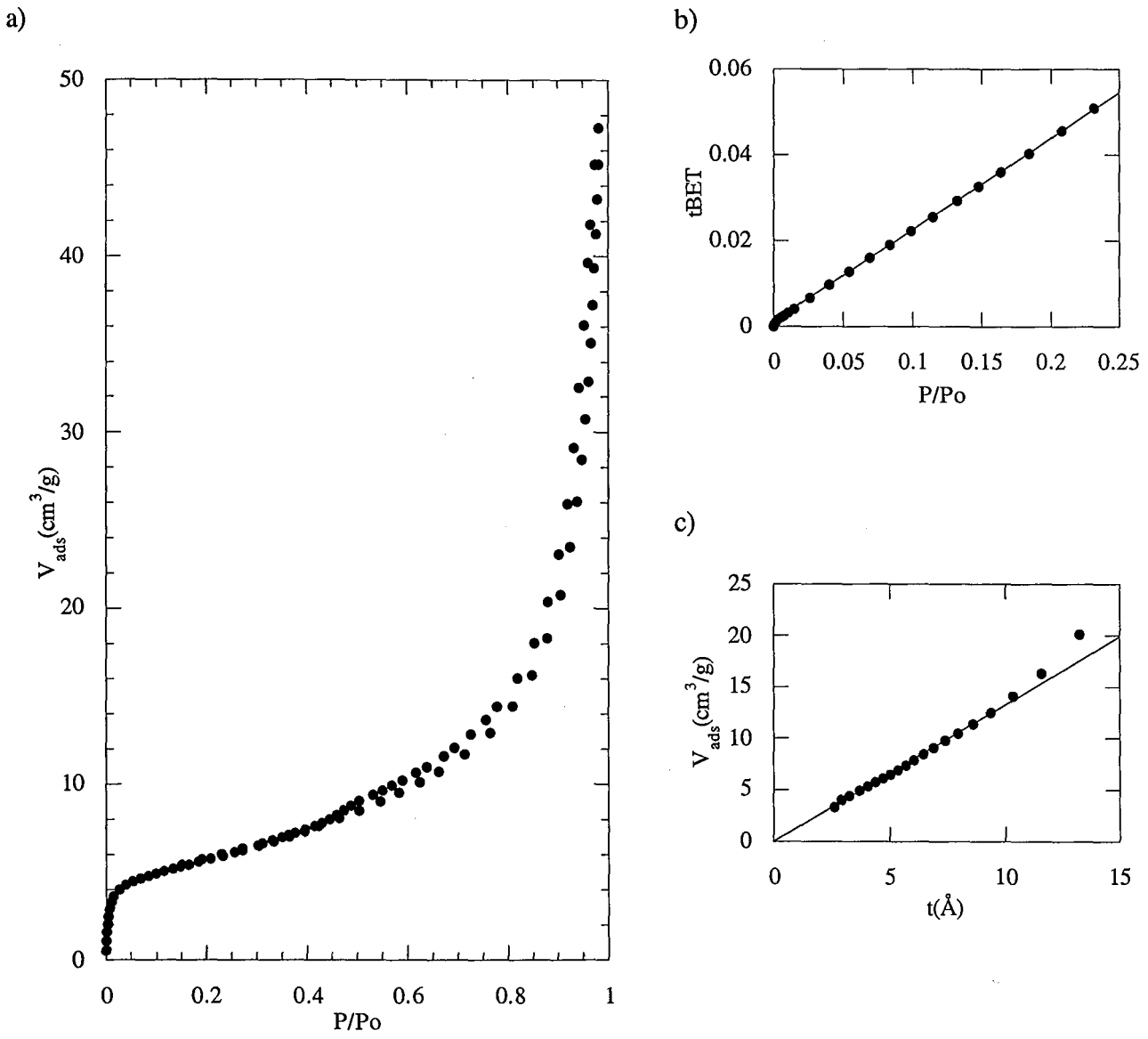


*Figure **III.15** : Volumétrie point par point d'adsorption-désorption d'azote sur la pyrophyllite : a) isotherme; b) droite B.E.T.; c) t-plot.*

III.2.3.3.2. Gravimétrie d'adsorption-désorption d'eau

L'isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau, réalisée après un dégazage de 18 heures à 120°C présente une hystérèse bien marquée (figure **III.16**).

Le traitement B.E.T. conduit à une valeur de volume adsorbé à la monocouche de 4.53 cm^3/g, pour une valeur de C de 30. La surface recalculée est de 12.9 m^2/g ou 18 m^2/g pour des encombrements de la molécule d'eau respectivement de 10.6 ou 14.8 $Å^2$.

La forme équivalente entre les branches d'adsorption et de désorption peut correspondre à une "consommation" d'eau pour des pressions relatives élevées, ne changeant pas l'état de surface du

solide, ainsi, la constitution de l'échantillon répondait plus à l'hypothèse "alumine", la déshydroxylation de la métakaolinite étant irréversible. Le volume adsorbé équivalent est important : de l'ordre de 3 cm^3/g. Le t-plot, s'il montre un comportement singulier dans le domaine des faibles quantités adsorbées, présente toutefois une portion linéaire située des épaisseurs de couche adsorbée de 3 à 8 Å, ce qui correspond à des pressions relatives situées entre 0.3 et 0.75 environ. On observe ensuite la signature d'une adsorption dans des mésopores.

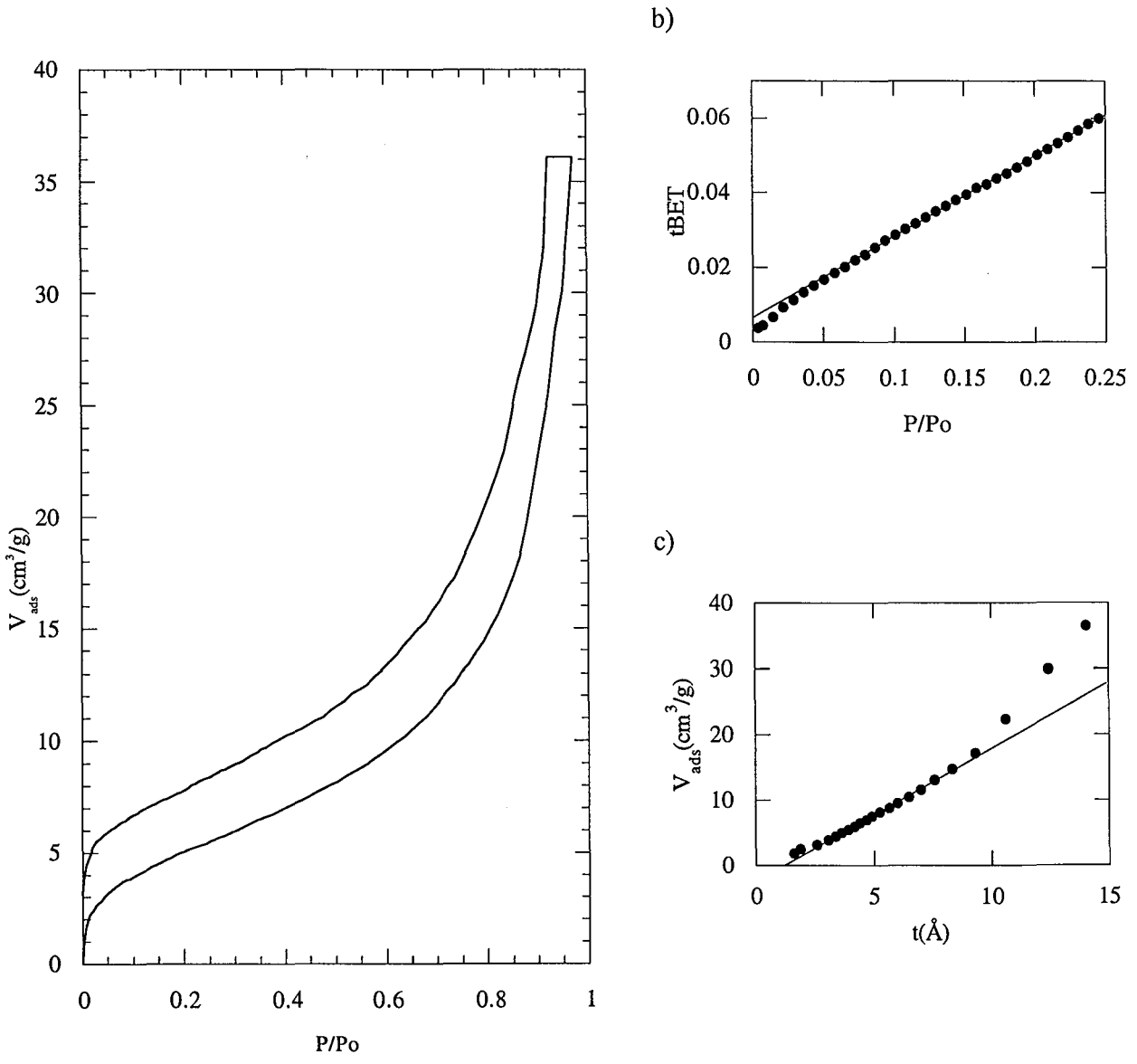


*Figure **III.16** : Gravimétrie continue d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la pyrophyllite : a) isotherme; b) droite B.E.T.; c) t-plot*

III.2.3.3.3. Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau

L'évolution des chaleurs d'immersion dans l'eau de la pyrophyllite, dégazée une nuit à 120°C, en fonction de la pression de prérecouvrement en vapeur d'eau est présentée figure **III.17**. La chaleur est relativement élevée pour un prérecouvrement nul. Elle chute de manière très importante dès que la pression de prérecouvrement est non nulle. Ceci traduit une énergie d'interaction entre les premières molécules d'eau adsorbées et la surface très forte. La chaleur baisse ensuite graduellement. Il est possible de distinguer un pseudo-plateau situé entre les pressions relatives 0.4 et 0.6, pour une valeur de chaleur d'immersion moyenne de 1.745 J/g, suivi par une baisse de cette dernière.

Le comportement du t-plot à l'eau est cohérent avec cette baisse : l'adsorption dans la mésoporosité allant de pair avec une réduction de la surface externe du film adsorbé, elle se traduit par une baisse de la chaleur d'immersion (Bardot, 1998).

La surface Harkins et Jura recalculée par rapport au plateau est de 14.7 m^2/g. Cette valeur est plus faible que la valeur de surface spécifique calculée à l'azote par la méthode BET, elle traduit le caractère hydrophobe de l'échantillon.

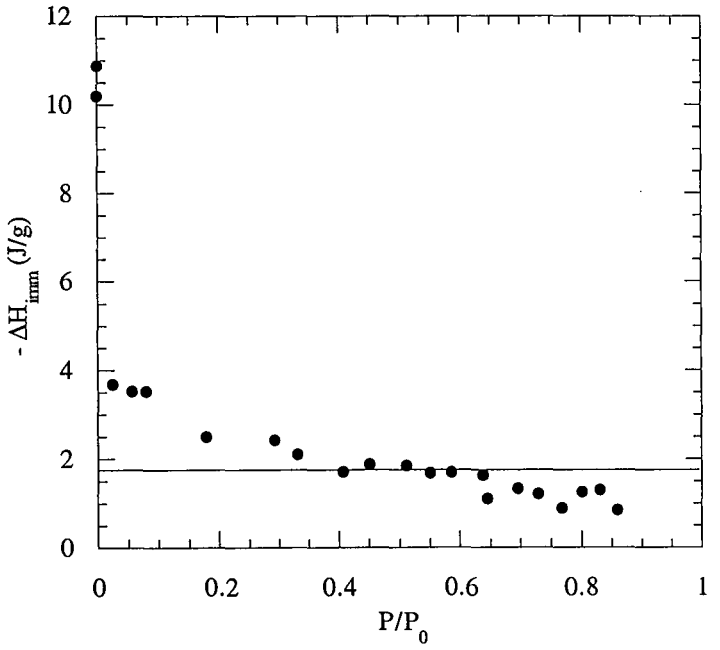


*Figure **III.17** : Variation de la chaleur d'immersion de la pyrophyllite dans l'eau avec l'état de prérecouvrement en vapeur d'eau de la surface*

III.2.3.3.4. Volumétrie continue d'adsorption d'azote et d'argon

Les isothermes haute résolution d'adsorption d'argon et d'azote ont été obtenues après dégazage 10h, à 120°C, sous un vide résiduel 10^{-7} Pa. Les figures **III.18** et **III.19** présentent les

fonctions de condensation de l'argon et de l'azote sur l'échantillon de pyrophyllite. Elles ont toute deux un profil voisin, décalé à l'azote, vers les plus fortes énergies. Elles présentent un pic marqué à faible énergie vers -3.6kT à l'argon et -5.1 kT à l'azote. On note également deux épaulements à moyenne énergie (entre -6 et -8 kT à l'argon et -8 et -10 kT à l'azote). Un maximum à forte énergie (-13.2 kT) est observé à l'azote, de façon plus nette qu'à l'argon.

Le caractère composite de l'échantillon entraîne un nombre important d'isothermes dérivées locales pour décomposer les fonctions de condensation d'argon et d'azote (6 et 8 respectivement).

Par analogie avec les valeurs trouvées pour différents phyllosilicates (Villiéras *et al.*, 1997b), le pic de plus faible énergie (à l'argon comme à l'azote) est associé à l'adsorption sur les faces basales des phyllosilicates présents dans l'assemblage (pyrophyllite, kaolinite, muscovite). De même, les épaulements à plus forte énergie correspondent à l'adsorption sur les faces latérales de ces phyllosilicates. Toutefois, leur affectation cristallographique précise est rendue impossible par le nombre de constituants.

La surface DIS à l'argon est de 21.5 m^2/g celle à l'azote de 28.5 m^2/g. Cette différence est principalement due, comme dans le cas de la silice, au fait que les sites de plus faible énergie sondé à l'azote ne l'est pas à l'argon.

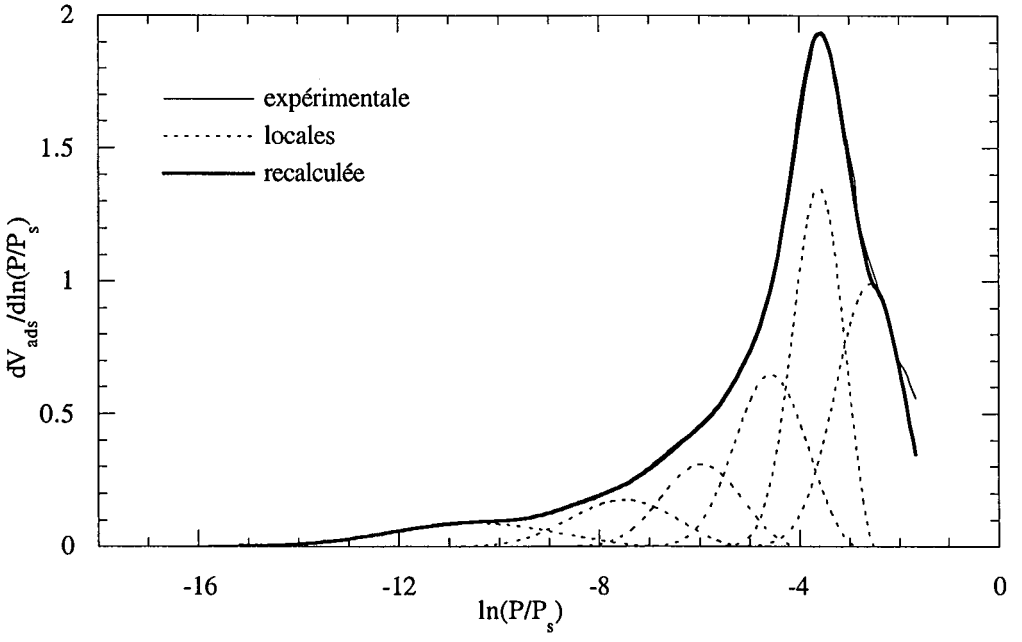


*Figure **III.18** : Fonction de condensation de l'argon sur la pyrophyllite et décomposition par la méthode DIS*

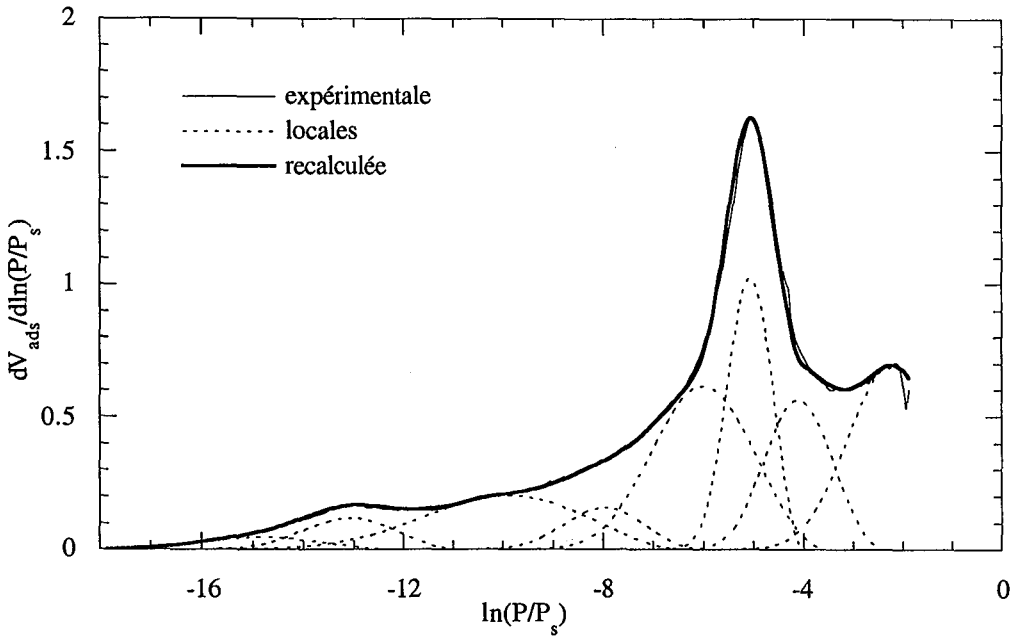


Figure III.19 : Fonction de condensation de l'azote sur la pyrophyllite et décomposition par la méthode DIS

III.2.4. CONCLUSIONS

L'échantillon étudié est donc composite, la nature et les proportions des différentes phases proposées reposant de plus sur de nombreuses hypothèses. Néanmoins, celui-ci est bien caractérisé d'un point de vue textural, les différentes expérimentations ne posant pas, à la différence de la silice, de problèmes d'interprétation en terme d'utilisation de modèles descriptifs.

Ainsi, les surfaces calculées selon les différentes méthodes sont les suivantes :

- 20.3 m^2/g par méthode BET de l'adsorption d'azote
- 12.9 m^2/g ou 18 m^2/g par la même méthode appliquée à l'adsorption de vapeur d'eau, selon l'encombrement de la molécule d'eau utilisé
- 14.7 m^2/g par la méthode de Harkins et Jura
- 21.5 m^2/g par volumétrie d'adsorption d'argon
- 28.5 m^2/g par volumétrie d'adsorption d'azote.

Les plus faibles valeurs constatées lors de l'utilisation de la molécule d'eau sont vraisemblablement dues au caractère hydrophobe des surfaces basales de tel phyllosilicate, déjà observé pour le talc. On considérera, pour la suite de l'étude la valeur calculée par méthode BET, appliquée à la volumétrie d'adsorption d'azote.

Il est intéressant de constater que le comportement vis à vis de l'eau de la pyrophyllite dégazée à 120°C est proche de celui du talc dégazé à 400°C étudié par Michot *et al.* en 1994. Les branches d'adsorption et de désorption sont semblabes, mais décalées. Une chute importante des chaleurs d'immersion est observée dès que la pression de prérecouvrement est non nulle. Selon cette étude, une température de dégazage de 400°C est nécessaire pour désorber diverses molécules (dioxyde de carbone, eau, azote) adsorbées à la surface de l'échantillon et libérer des sites d'interaction de haute énergie vis à vis de l'azote et de l'eau. Ces sites sont constitués par les hydroxyles pointant dans les cavités hexagonales du talc. Ceci tendrait à montrer que, dans le cas de la pyrophyllite, l'orientation des hydroxyles par rapport au plan du feuillet entraîne une affinité différente de ces groupements pour les gaz atmosphériques, ceux ci semblant être plus facilement désorbés.

D'autre part, le talc est caractérisé par des enthalpies d'immersion à prérecouvrement élevé très faibles, nécessitant la prise en compte d'un angle de contact des faces basales de 85° pour vérifier l'équation d'Harkins et Jura. Dans le cas de la pyrophyllite, le solide semble moins hydrophobe que le talc, les chaleurs d'immersion atteintes au plateau étant relativement élevées. Ceci semble paradoxal, en effet, les paramètres de mouillabilité macroscopique sont proches pour ces deux argiles (Giese *et al*, 1991), avec des angles de contact à l'eau de l'ordre de 80°. De plus, d'un point de vue cristallographique, l'orientation des hydroxyles tendrait à laisser penser à des interactions moins importantes avec les molécules d'eau sur les faces basales, tendance inverse à celle observée ici. L'utilisation d'un échantillon de pyrophyllite d'une plus grande pureté permettrait sans doute de répondre à ces questions.

III.3. CARBONATE DE CALCIUM SOCAL 31

III.3.1. PRÉSENTATION

Constituant principal de tous les calcaires, le carbonate de calcium est présent dans la quasi totalité des formes du relief terrestre. L'espèce la plus fréquemment rencontrée est la calcite, forme cristallisée dans le système rhomboédrique. La calcite peut avoir de nombreuses origines, tant organiques (calcaires récifaux, bioclastiques) que physico-chimiques (précipitation du carbonate de calcium en solution dans l'eau). La précipitation des roches carbonatées est d'une importance capitale pour les équilibres des écosystèmes marins et, par là-même, terrestres, agissant comme une "pompe" du dioxyde de carbone atmosphérique. L'ubiquité de ce minéral entraîne une diversité extrêmement importante, des spaths d'Islande, cristaux décimétriques, aux assemblages microcristallins présents dans les calcaires lithographiques. Utilisé de longue date dans la fabrication de la chaux et des ciments (voir § III.4.2.1), il trouve de même de nombreuses applications comme charge, dans les matériaux composites tels que les peintures, caoutchoucs, mastics, PVC, ou dans l'industrie papetière, pour augmenter la blancheur, l'opacité et la rigidité des produits finaux. Les utilisations en pharmacie et en cosmétique font principalement appel à des carbonates de calcium précipités, ou CCP, obtenus par des procédés synthétiques.

L'échantillon étudié ici, le Socal 31 de la société Solvay, est obtenu par précipitation.

III.3.2. CARACTÉRISTIQUES DE LA CALCITE

La calcite cristallise selon une maille cristalline rhomboèdrique (figure **III.20**), assemblage d'ions Ca^{2+} et CO_3^{2-}, ces ions étant attirés par des forces électrostatiques. Les ions CO_3^{2-} présentent les atomes de carbone au centre de triangles équilatéraux dont les sommets sont constitués par les atomes d'oxygène, et sont placés perpendiculairement à l'axe de symétrie. La calcite est fréquemment rencontrée sous forme de rhomboèdres, les faces de clivage étant constituées par les faces (100).

Sa composition chimique élémentaire théorique est de 56.04 % de CaO et 43.96 % de CO_2.

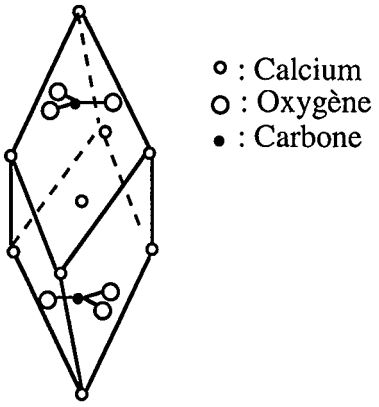


*Figure **III.20** : Maille élémentaire de calcite*

III.3.3. CARACTÉRISATION DU CARBONATE DE CALCIUM SOCAL 31

Ce solide, contrairement à la silice et la pyrophyllite est donc un sel inorganique insoluble. Les diverses caractérisations tendront à connaître la cristallinité de l'échantillon, ainsi qu'à le comparer à des calcites naturelles.

III.3.3.1. ANALYSES STRUCTURALES

III.3.3.1.1 Analyses chimiques

L'analyse chimique élémentaire de l'échantillon Socal 31 figure tableau **III.13**. Le dioxyde de carbone est inclus dans la perte au feu. Ces résultats sont très proches de la composition théorique, il convient toutefois de noter la valeur de l'eau de constitution, normalement absente. Son origine est à rapprocher du mode de synthèse, en phase aqueuse.

Oxyde	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	Perte au feu	Total	H_2O+
%	0.23*	0.07*	0.03*	0.63	55.97	0.03*	42.95	99.81	1.97

* : Valeurs inférieures à la limite de détermination

*Tableau **III.13** : Analyse chimique élémentaire du carbonate de calcium*

III.3.3.1.2 Diffraction des rayons X

Signalons que la structure de la calcite a été la première à être établie par diffraction des rayons X (Bragg, 1914). Le diffractogramme des rayons X (figure **III.21**) est caractéristique d'une

calcite ne présentant aucune impureté cristallographique. On y distingue les raies spécifiques de ce minéral, classées par ordre d'intensité : 3.04, 1.88, 1.91, 2.29, 2.10, 2.50 et 3.86 Å.

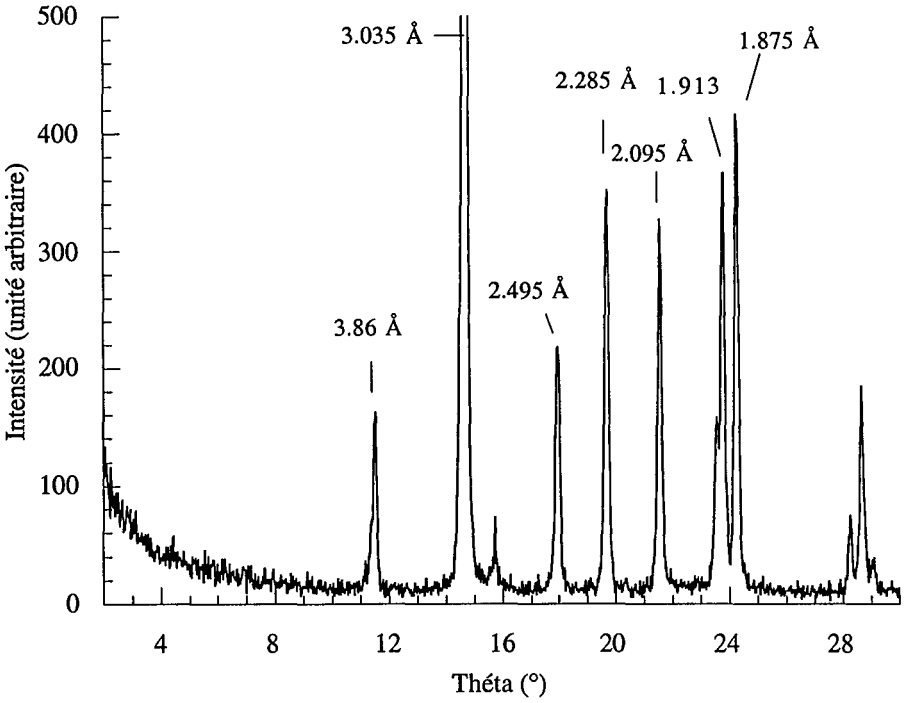


Figure III.21 : Diffractogramme X du carbonate de calcium Socal 31

III.3.3.1.3. Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge en transmission (figure **III.22**) et en réflexion diffuse (figure **III.23**) montrent eux aussi la pureté de l'échantillon. Ils présentent en effet les bandes d'absorption spécifiques d'une calcite "idéale". On observe les vibrations des ions carbonates CO_3^{2-}. Les affectations de leurs nombreux modes de vibrations ne seront pas données ici. Les bandes caractéristiques, classées par ordre d'intensité, sont ici situées vers 1450 , 874 , 713 , 1794 , 2510 et 2874 cm^{-1}.

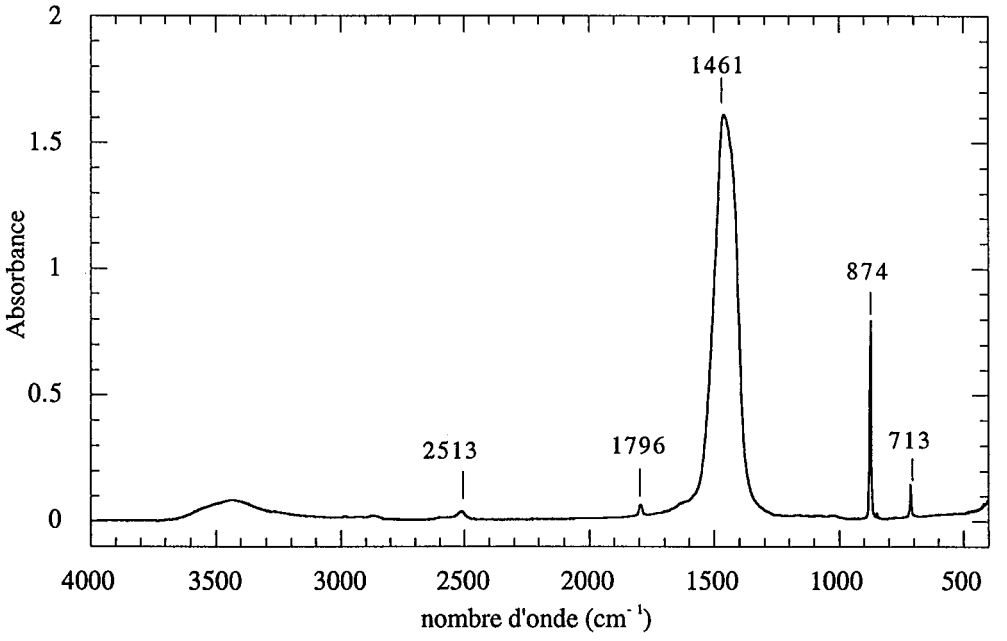


*Figure **III.22** : Spectre IR en transmission du carbonate de calcium Socal 31*

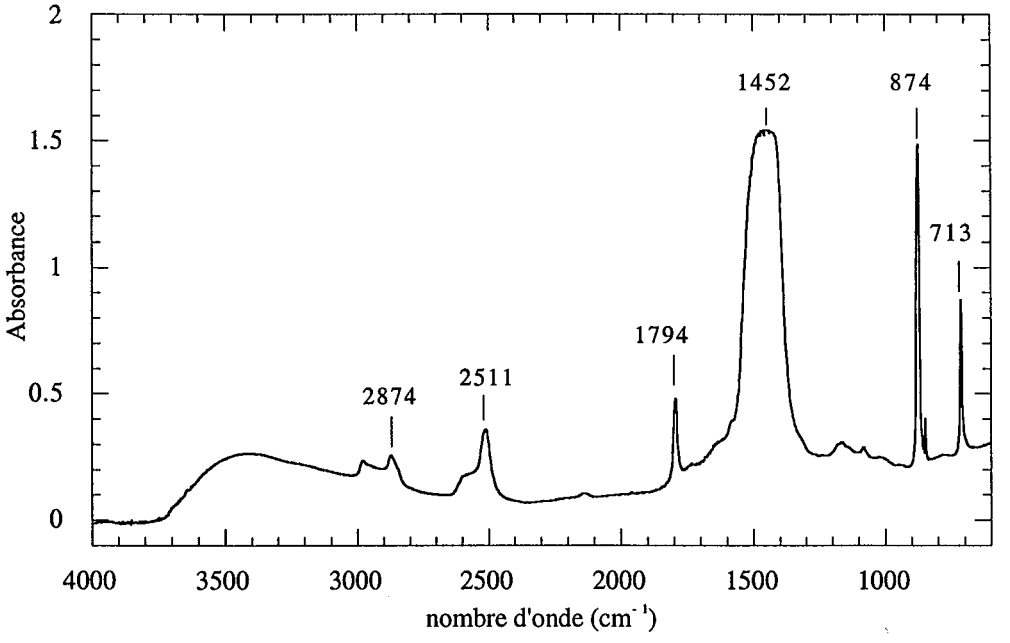


*Figure **III.23** : Spectre IR en réflexion diffuse du carbonate de calcium Socal 31*

III.3.3.1.4. Microscopie électronique à transmission

Le cliché, en grossissement 150K (figure **III.24**), permet la visualisation des cristallites élémentaires de carbonate. Ils sont consitués de grains plus ou moins arrondis, avec par endroit

l'expression des faces cristallines. La surface de ces grains paraît relativement rugueuse, semble-t-il du fait de faces de croissances préférentielles. La taille de ces cristallites est située entre 70 et 200 nm environ. La surface spécifique théorique calculée en considérant des sphères de ces diamètres et une densité du carbonate de 2.71 varie de 11.1 à 31.6 m^2/g. Ces valeurs sont plus faibles que la taille moyenne de 300 nm publiée par Chamerois *et al.* (1999), basée sur des observations en microscopie électronique à balayage.

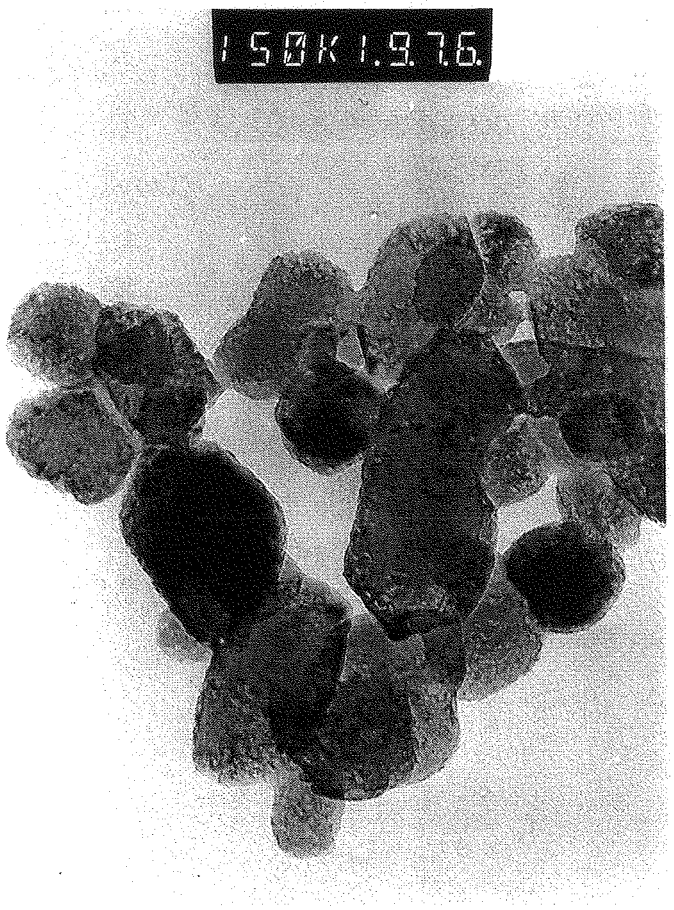


Figure III.24 : Cliché MET du Socal (grossissement 150K)

III.3.3.2. CARACTÉRISATIONS TEXTURALES

Comme dans le cas des solides étudiés jusqu'à présent, il s'agit de caractériser les propriétés géométriques et énergétiques superficielles à l'aide de diverses sondes moléculaires.

III.3.3.2.1 Adsorption-désorption d'azote point par point

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote a été obtenue après dégazage une nuit, à 70°C, sous un vide résiduel de 10^{-2} Pa (figure **III.25**). Elle ne montre pas d'hystérèse à la désorption, ce qui peut traduire soit l'absence de porosité, soit l'existence de pores en biseaux.

La méthode BET conduit à une constante énergétique de 239 et à un volume adsorbé à la monocouche de 5.31 cm^3/g, correspondant à une surface spécifique de 23.2 m^2/g.

Le t-plot montre l'absence de mésoporosité, et la valeur de la pente conduit à la même surface spécifique. Il semble de plus indiquer la présence d'une faible microporosité, le volume adsorbé correspondant est de l'ordre de 0.7 cm^3/g.

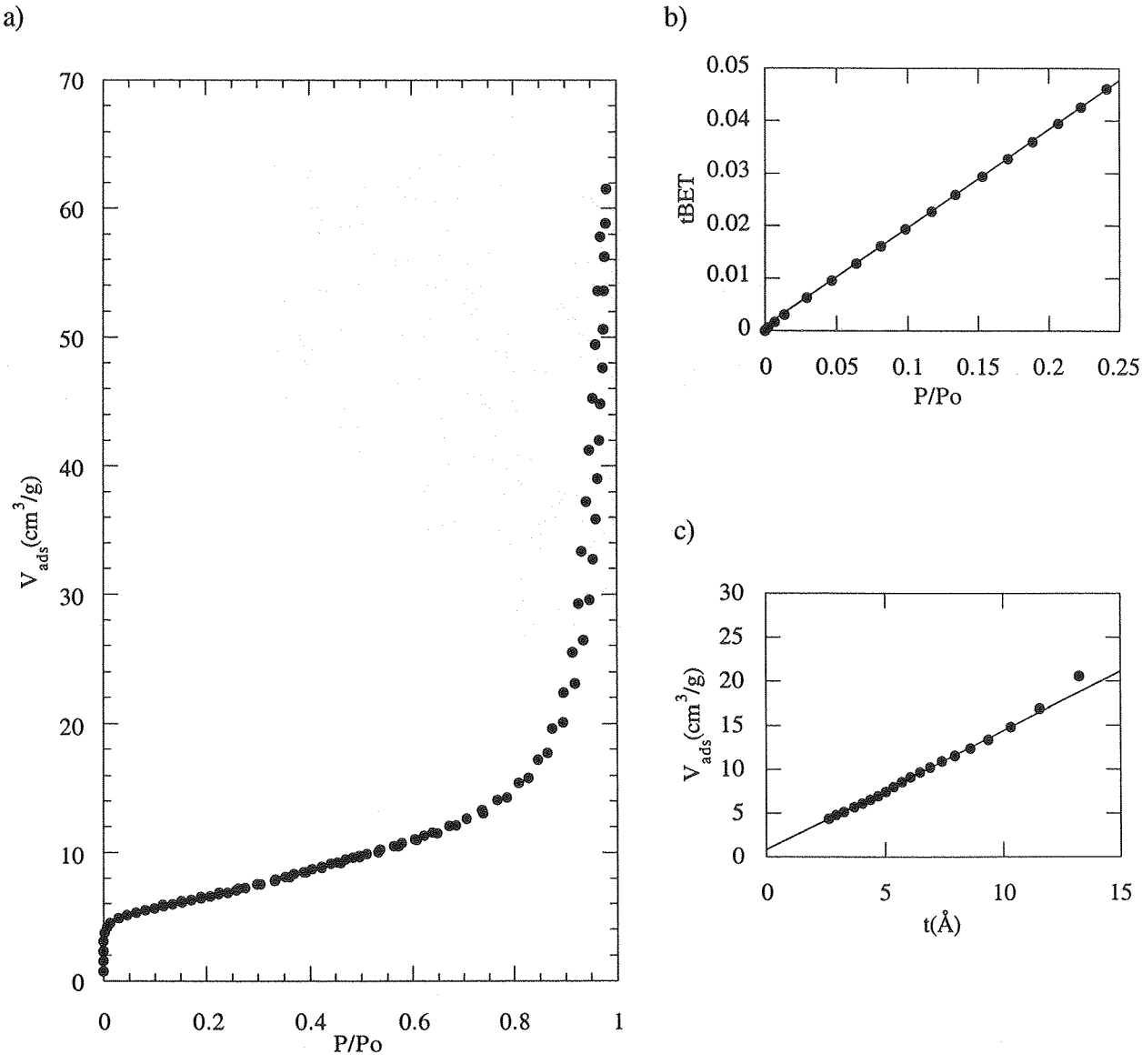


Figure III.25 : Volumétrie point par point d'adsorption désorption d'azote sur le carbonate de calcium : a) isotherme; b) droite B.E.T.; c) t-plot.

III.3.3.2.2. Gravimétrie d'adsorption-désorption de vapeur d'eau

L'isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la calcite réalisée après un dégazage de 18 heures à 70 °C est présentée figure **III.26**. Le traitement BET conduit à une constante énergétique de 49 et à un volume adsorbé à la monocouche de 4.88 cm^3/g, correspondant à des surfaces spécifiques de 13.9 m^2/g ou 19.4 m^2/g en considérant respectivement l'encombrement de la molécule d'eau égal à 10.6 $Å^2$ ou 14.8 $Å^2$.

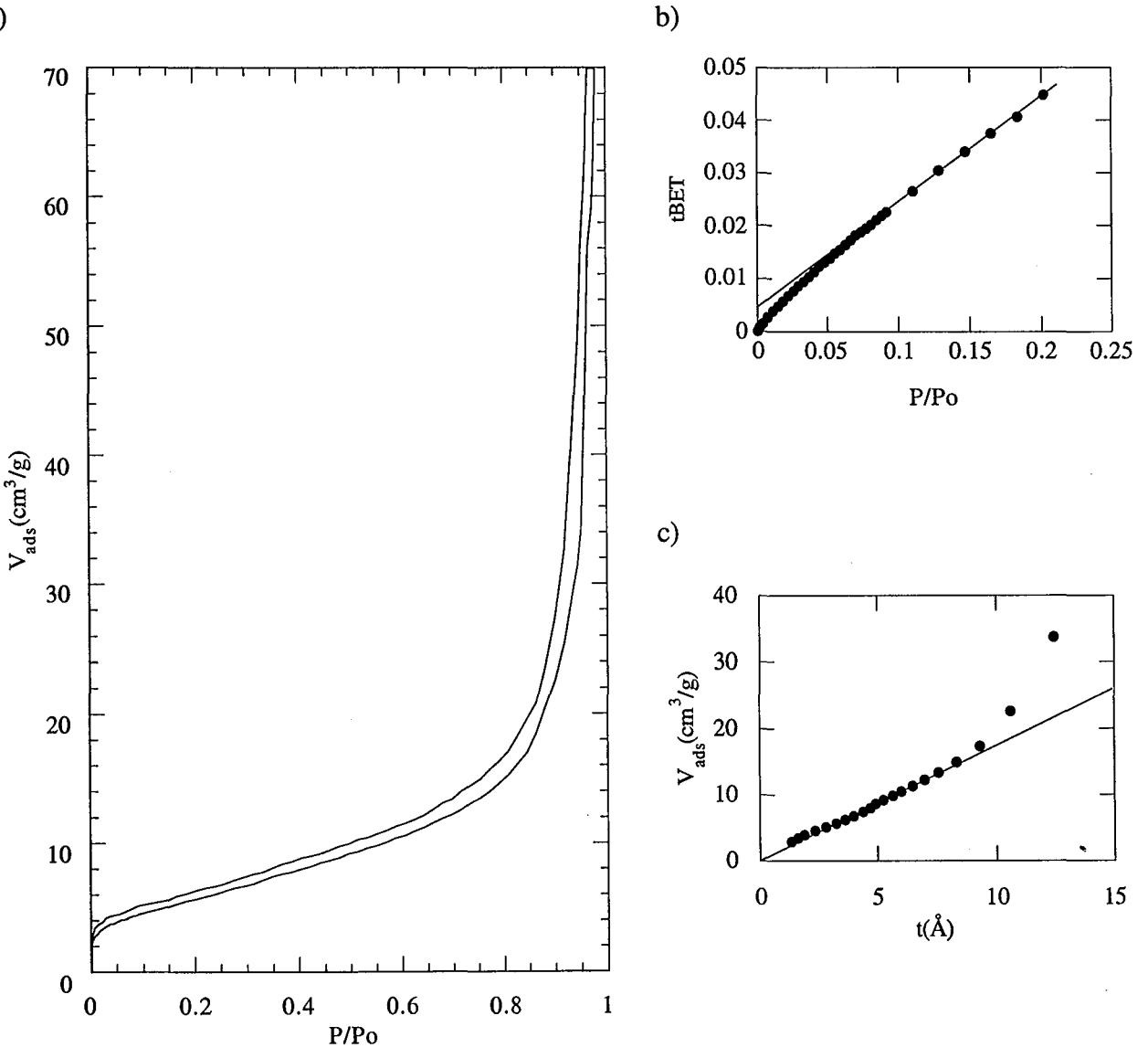


*Figure **III.26** : Gravimétrie continue d'adsorption désorption de vapeur d'eau sur le carbonate de calcium: a) isotherme ; b) droite B.E.T.; c) t-plot.*

De la même manière que pour la pyrophyllite, une hystérèse à la désorption est observée sur la totalité des pressions relatives, mais ici le volume adsorbé correspondant est moindre (de l'ordre de

0.7 cm^3/g). Cette quantité est similaire au contenu des micropores décelés par adsorption d'azote. Le t-plot montre quant à lui la présence d'une mésoporosité à partir d'une épaisseur statistique d'environ 10 Å. Cette épaisseur est atteinte pour des pressions relatives supérieures à 0.85. Ce comportement traduit selon toute vraisemblance la condensation dans l'espace intergranullaire.

III.3.3.2.3. Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau

Les expériences d'immersion ont ici été menées après un dégazage d'une nuit à 70°C.

L'évolution de l'enthalpie d'immersion dans l'eau en fonction de la pression de prérecouvrement montre que l'adsorption des premières molécules d'eau entraîne une forte baisse de l'interaction eau-surface (figure **III.27**). La surface Harkins et Jura, recalculée sur la base de la droite tracée sur cette même figure, est de 23.5 m^2/g. La valeur de la chaleur d'immersion à prérecouvrement nul, ramenée à la surface de l'échantillon calculée par adsorption d'azote est de 530 mJ/m^2, elle est proche de celle déterminée par Laberge *et al* (1993), 535 mJ/m^2. Goujon et Mutaftschiev (1976) sur des poudres cristallines obtenaient 480 mJ/m^2 et sur des poudres broyées traitées au CO_2 pour "régénerer" une surface constitué de carbonate de calcium 540 mJ/m^2. Comme noté par ces derniers auteurs, la variation de chaleur d'immersion suivant l'utilisation d'eau préquilibrée ou non avec le solide n'est pas significative. Ceci traduirait que les phénomènes de dissolution sont soit absents, soit négligeables.

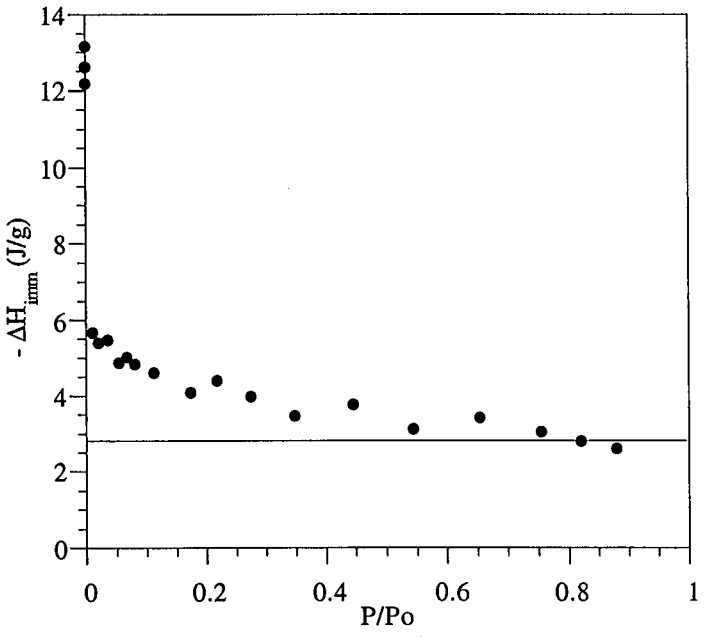


*Figure **III.27** : Variation de la chaleur d'immersion du carbonate de calcium dans l'eau avec l'état de prérecouvrement en vapeur d'eau de la surface*

III.3.3.2.4. Volumétrie d'adsorption continue d'adsorption d'azote et d'argon

Les isothermes haute résolution d'adsorption d'argon et d'azote ont été réalisées après un dégazage à 70°C, pendant 10h et sous un vide résiduel de 10^{-7} Pa.

La fonction de condensation de l'argon (figure **III.27**) sur le carbonate de calcium présente deux pics à -4 et -7.6 kT. Celle de l'azote (figure **III.28**) a une forme tout autre avec un massif à forte énergie maximum vers -15 kT et qui décroît vers les faibles énergies. Cette différence notable de profil à forte énergie entre l'adsortion d'argon et celle d'azote révèle, comme dans le cas des travaux de Villiéras *et al.* (1999a), une affinité de la surface du carbonate beaucoup plus forte pour l'azote que pour l'argon. Les différents domaines énergétiques d'adsorption à l'argon sont selon toute vraisemblance relatifs à différentes faces cristallines, alors que l'azote entrerait en interaction spécifique avec les sites calcium de surface (Villiéras *et al.*, 1999a).

La fonction de condensation de l'argon est modélisée par quatre isotherme locales alors que celle à l'azote en nécessite huit.

L'écart entre les surfaces DIS calculées (15.9 m^2/g à l'argon et 22.3 m^2/g à l'azote) est ici encore imputable à ce que la pression de saturation de l'argon est atteinte avant la fin du remplissage de la totalité des sites d'adsorption.

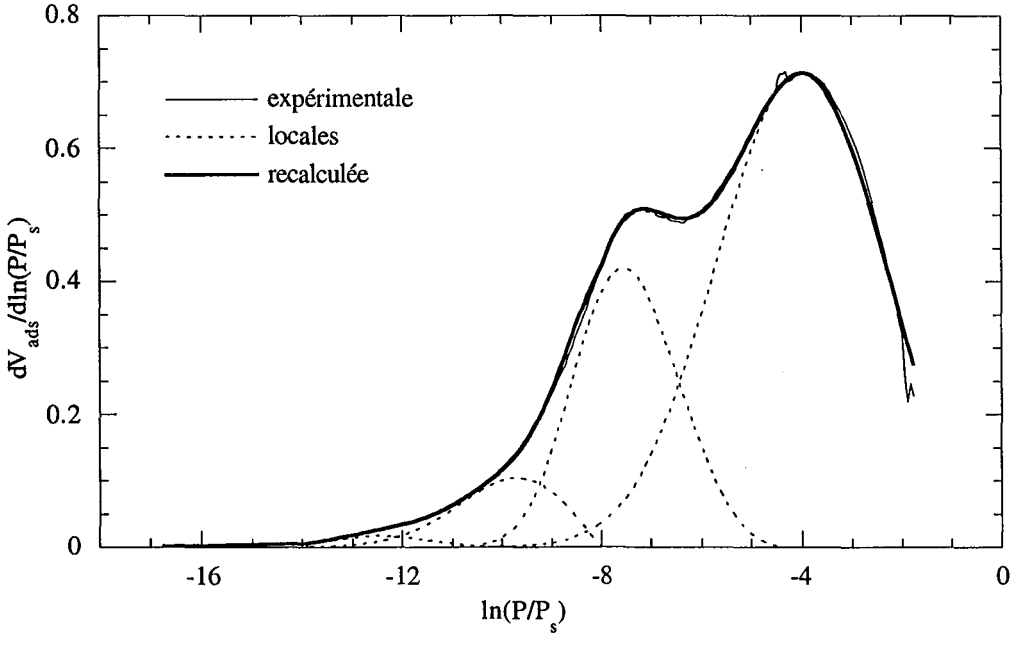


*Figure **III.28** : Fonction de condensation de l'argon sur le carbonate de calcium et décomposition par la méthode DIS*

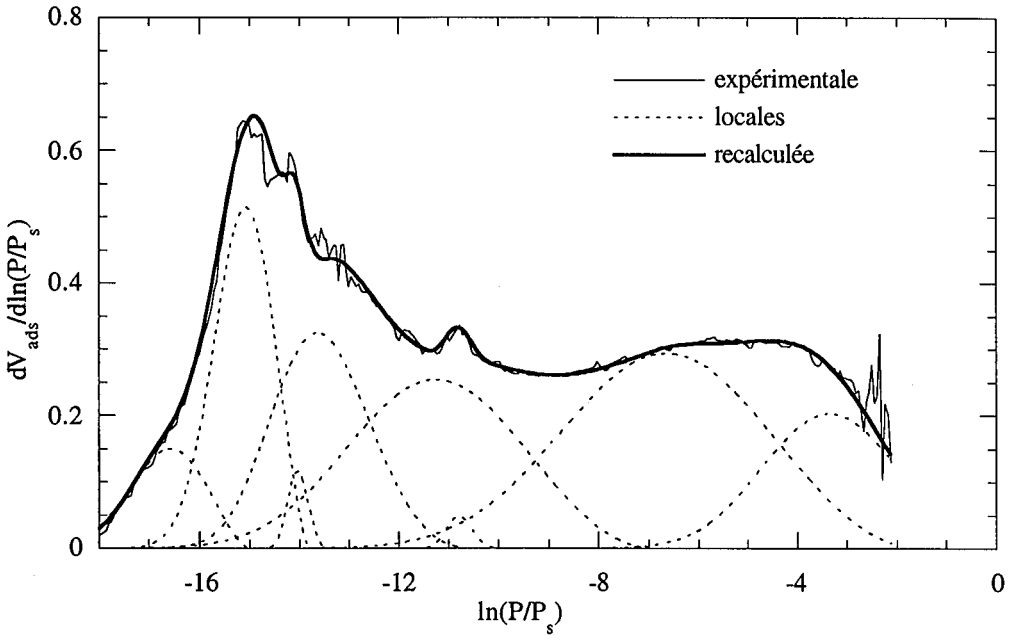


Figure III.29 : Fonction de condensation de l'azote sur le carbonate de calcium et décomposition par la méthode DIS

III.3.4. CONCLUSION

L'échantillon de carbonate de calcium Socal 31 est constitué de cristallites élémentaires de calcite de taille comprise entre 70 et 200 nm environ. L'étendue de la surface de l'échantillon est de l'ordre de 20 m^2/g, en accord avec les surfaces théoriques estimées à partir des tailles de particules. La surface possède une très forte affinité pour la molécule d'azote, se traduisant par l'apparition de domaine d'adsorption à très faible pression relative. Ceci a pour conséquence une similitude entre la surface calculée selon le modèle BET et celle obtenue en considèrant les différents sites d'adsorption, la méthode BET prenant en considération la totalité des sites d'adsorption dans le cas d'interactions fortes entre l'azote et la surface.

Les surfaces mesurées grâce à l'eau diffèrent selon que la technique utilisée est l'adsorption ou l'immersion. Dans le cas de l'adsorption, les valeurs de surface sont de 13.9 m^2/g ou 19.4 m^2/g, selon l'encombrement considéré, alors que le résultat de la méthode de Harkins et Jura est de 23.5 m^2/g. Les propriétés superficielles du carbonate seront plus amplement étudiées dans le chapitre V, relatif à leurs modifications en présence d'hydrofugeants.

III.4. HYDRATES CIMENTAIRES

III.4.1. PRÉSENTATION

L'examen des hydrates cimentaires entre dans le cadre de l'étude des interactions entre les hydrofugeants et les bétons, omniprésents dans les constructions modernes. Un béton est un système polyphasé, composé entre autres des produits d'hydratation du clinker, matériau de base des phases liantes, de quartz sous forme de sable et/ou de granulats, ainsi que de divers ajouts : carbonates, cendres, laitiers...

Afin de comprendre le comportement des molécules hydrofugeantes au contact des surfaces de bétons, il est nécessaire de synthétiser des solides de grande surface spécifique, représentatifs des surfaces du réseau poreux des bétons. Pour cela, l'hydratation du ciment a été menée en solution diluée.

Il existe de nombreux types de ciments, principalement en fonction des propriétés mécaniques désirées pour l'assemblage final. Le ciment choisi pour synthétiser les hydrates est le CPJ-CEM II/B 32.5 R de la société Vicat.

III.4.2. GÉNÉRALITÉS SUR LA COMPOSITION ET L'HYDRATATION DES CIMENTS

III.4.2.1. COMPOSITION DU CPJ-CEM II/B 32.5 R

Rappelons qu'un ciment Portland est constitué de clinker mélangé à du gypse. Le clinker est obtenu par cuisson à haute température d'un mélange de calcaire (80 %) et d'argiles (20 %).

Le ciment utilisé est un ciment Portland contenant, en plus du clinker, des charges minérales, telles que calcaire, gypse, cendres et laitier. Dans la catégorie CPJ-CEM II, la somme des charges autres que le gypse ne peut excéder 30%. Le terme 32.5 R concerne la résistance mécanique à la compression minimale atteinte après deux jours.

Les cimentiers utilisent pour décrire les différents composants et les réactions, une nomenclature réduite présentée tableau **III.14**.

Chaux	CaO	C
Alumine	Al_2O_3	A
Silice	SiO_2	S
Eau	H_2O	H
Trioxyde de soufre	SO_3	$\overline{S}$

*Tableau **III.14** : Nomenclature utilisée en industrie cimentaire.*

Les composants du clinker du CPJ-CEMII sont présentés tableau **III.13** (d'après la fiche technique de la société Vicat, 1995).

C_3S (silicate tricalcique : alite)	56.8 %
C_2S (silicate bicalcique : bélite)	15.2 %
C_3A (aluminate tricalcique : célite)	10.7 %
C_4AF (aluminoferrite tétracalcique)	8.9 %

*Tableau **III.15** : Composition du clinker du CPJ-CEMII.*

Le gypse ($CaSO_4$, $2H_2O$) est généralement ajouté au clinker afin de "régulariser" la prise, le mécanisme sera détaillé dans le paragraphe suivant.

De plus, le CPJ-CEM II contient un certain nombre d'ajouts, qui donnent au ciment les proportions suivantes (sans prendre en compte le gypse) :

Clinker : 78 %

Calcaire : 10 %

Cendres : 6 %

Laitier : 6 %

III.4.2.2. HYDRATATION DES CIMENTS

L'hydratation est la phase cruciale de formation des phases liantes des bétons. Les faits marquants seront exposés ici ; pour plus de précisions, le lecteur pourra se référer aux travaux de synthèse de Taylor (1990) ou de Baroghel-Bougny (1994). Dans un premier temps, on considérera les conditions normales d'hydratation des ciments, avec notamment des rapports eau sur ciment de l'ordre de 0.4.

Les constituants du ciment sont hydrauliques, c'est à dire qu'ils donnent, en présence d'eau, des hydrates qui précipitent et s'organisent pour former, dans les conditions d'application "classiques", une structure mécaniquement résistante.

Globalement, les phénomènes se produisant lors de l'hydratation sont régis par le "mécanisme Le Chatelier" (1904) ou mécanisme de dissolution-précipitation : lorsque l'on ajoute de l'eau au ciment, les produits anhydres vont progressivement passer en solution. Comme ils sont plus solubles que les produits d'hydratation finaux, ils sursaturent la solution et causent la précipitation d'hydrates. La concentration des espèces en solution des constituants anhydres diminue et la dissolution reprend. Le phénomène se poursuit ainsi, jusqu'à l'hydratation totale.

Plus précisement, les constituants du ciment anhydre subissent une dissolution dans la phase aqueuse pour donner des ions calcium (Ca^{2+}), hydroxyle (OH^-), silicates ($SiO_4H_2^{2-}$, $SiO_4H_3^-$, $Si_2O_7H_4^{2-}$), aluminates ($Al(OH)_4^-$, AlO_2^-), sulfate (SO_4^{2-}). Ces ions en solution se combinent en composés hydratés lorsque les concentrations ioniques sont telles que les produits de solubilité des hydrates sont atteints. Les processus physico-chimiques intimes des réactions d'hydratation du ciment sont encore mal connus en raison notamment de la difficulté à identifier la structure de la phase constituée par les silicates de calcium hydratés, ou C-S-H, formée.

D'un point de vue massique, les principales phases précipitées sont les silicates de calcium hydratés (C-S-H) et la portlandite ($Ca(OH)_2$ ou CH). Lorsque les réactions d'hydratation sont terminées, les proportions de ces deux phases dans l'assemblage final sont de 50% à 70% de C-S-H et de 25% à 27% de CH. Parmi les nombreux autres hydrates, signalons l'ettringite : trisulfo-aluminate de calcium hydraté (C_3A, $3C\overline{S}$, H_{32}) et le monosulfo-aluminate de calcium hydraté (C_3A, $C\overline{S}$, H_{12}), régissant la consommation des sulfates et limitant la prise rapide qui aurait lieu si le gypse ou l'anhydrite n'était présents. En effet, la vitesse d'hydratation du C_3A est très rapide, et la précipitation d'hydrates d'aluminates bloquerait l'hydratation des autres composants du clinker. Ceci est régulé par l'ajout des sulfates de calcium qui provoque la formation d'un écran momentané de cristaux d'ettringite à la surface des grains de C_3A.

D'un point de vue cinétique, lors de l'hydratation en conditions d'utilisation classique, les premiers phénomènes, apparaissant dès la phase de gachage, et simultanément à la dissolution, sont la précipitation de C-S-H et d'ettringite. La deuxième période, appelée période dormante, est le siège de la poursuite des dissolutions, amenant la saturation de la phase aqueuse en chaux. La période de prise ou d'accélération a lieu environ cinq heures après la mise en contact de l'eau et du ciment. Elle débute par la précipitation de la portlandite. Cette précipitation déplace les équilibres de dissolution et, accélérant cette dernière, entraîne la précipitation de nouveaux C-S-H. Comme son nom l'indique, c'est durant cette phase que débute la rigidification de la pâte de ciment. Les phases de C-S-H croissent à la surface des grains de clinker, siège de la dissolution. C'est l'interpénétration des phases formées qui est responsable de cette rigidification. La période de durcissement est elle caractérisée par l'épuisement du gypse (après environ 9 à 15 heures). C'est alors l'ettringite préalablement formée qui

devient la source de sulfate pour la précipitation de l'aluminate provenant de la dissolution du C_3A, le produit formé alors est le monosulfo-aluminate de calcium hydraté. Les phases se développant à la surface des grains de clinker, il arrive un stade où la diffusion de l'eau à travers ces nouvelles phases, nécessaire à la dissolution des grains de clinker, est ralentie. On se trouve alors dans la période suivante, dite de ralentissement. Tant que l'état hydrique du système le permet, celui-ci continue son évolution, pendant un temps dépendant des compositions initiales du ciment, mais aussi de la teneur en eau utilisée.

III.4.3. SYNTHÈSE DES SILICATES DE CALCIUM HYDRATÉS.

Basé sur l'hydratation en suspension diluée, qui permet d'obtenir des solides pulvérulents, ainsi qu'un taux d'hydratation maximum, le mode de synthèse a été établi après plusieurs essais.

La première série de synthèses, incluant uniquement une hydratation en suspension diluée suivie d'un séchage, a montré que la surface spécifique des hydrates ainsi formés variait fortement au cours du temps (diminution de l'ordre de 50 % en cinq mois). Les produits issus de cette série de synthèses ne pouvaient servir pour la suite de l'étude. En effet, il est nécessaire de travailler sur des solides aussi stables que possible dans le temps, dans l'optique de pouvoir comparer les résultats d'adsorption sur des lots entiers de solides. Ainsi, il a paru nécessaire de bloquer l'évolution des propriétés texturales par une cure thermique. Le mode opératoire détaillé est le suivant, les noms des échantillons correspondant aux stades de synthèse étant spécifiés :

5 g de ciment sont mélangés par litre d'eau déminéralisée en agitation dans des récipients clos. Le rapport eau sur ciment ainsi obtenu est de 200, afin d'atteindre un taux d'hydratation élevé. Dans de telles conditions, la limite de solubilité de la portlandite ne doit pas être atteinte, celle-ci étant de l'ordre de 2.5 g/l à 25°C (Baroghel-Bouny, 1994). Le mélange est placé dans des récipients clos de deux litres, avec un volume d'air très réduit pour éviter des phénomènes de carbonatation lors de la synthèse.

L'agitation est réalisée par un agitateur magnétique, le temps de contact est d'une semaine, à température ambiante.

La phase solide est alors séparée par centrifugation pendant 30 minutes, à 22000 g.

La pâte de ciment est ensuite séchée dans un dessiccateur (à $CaCl_2$), à 30 °C, pendant 28 jours. L'échantillon CEMIIHd correspond à ce stade de la synthèse.

Le solide subit ensuite une cure thermique de 72 heures, à 90 °C. Après cure, on appelle l'échantillon CEMIIHe.

Le solide est alors séparé en deux lots : une fraction est placée dans un tube ouvert dans une enceinte où règne une pression relative en vapeur d'eau $P/Po_{H2O} = 0.75$, l'autre est stockée en tube fermé en conditions ambiantes. Les suffixes H_2O et tub sont utilisés pour différencier les deux fractions.

L'évolution des propriétés texturales est alors suivie. Le nom des échantillons informe sur le temps écoulé depuis la cure ainsi que sur les conditions de stockage : CEMIIHe + 30tub représente l'échantillon stocké 30 jours en tube fermé.

III.4.4. CARACTÉRISATION DES HYDRATES CIMENTAIRES

Les études de caractérisation comprennent, dans le cas des hydrates cimentaires, non seulement l'examen des propriétés structurales et texturales du solide final, mais aussi les changements de propriétés au cours de la synthèse. On s'intéressera plus particulièrement aux modifications structurales lors des différentes phases de la synthèse, alors que les études texturales auront notamment pour but de s'assurer de la stabilité dans le temps des propriétés texturales.

III.4.4.1. CARACTÉRISATION STRUCTURALE

Les phénomènes se produisant lors de l'hydratation du ciment initial, et dans une moindre mesure lors de la cure thermique, sont étudiés au moyen des diverses méthodes d'analyses des propriétés structurales déjà utilisées pour les précédents solides analysés.

Les échantillons pris en considération sont d'une part le ciment avant hydratation (noté CEMII), et d'autre part les échantillons hydratés avant et après cure. En l'absence de précision, le terme "hydrates" se réfère au stade CEMIIHd décrit ci-dessus.

III.4.4.1.1. Analyses chimiques

Les résultats d'analyses chimiques élémentaires avant et après hydratation exprimés en pourcentage poids (à 105°C) figurent dans le tableau **III.16.**

La forte hétérogénéité du système, en particulier la présence de cendres et de laitier de stœchiométries inconnues, fait qu'il est pratiquement impossible de déterminer les différentes proportions des espèces minérales existant dans l'échantillon selon la démarche suivie dans le cas de la pyrophyllite. En première approche, on peut dire qu'au cours de l'hydratation les pourcentages des différents éléments sont inchangés, mis à part une baisse du pourcentage en calcium, et une hausse de la perte au feu, d'un ordre de grandeur équivalent. Ces deux évolutions vont de pair avec la solubilisation importante de l'ion Ca^{2+}, ainsi que la formation d'espèces fortement hydratées. Notons que l'existence dans la solution interstitielle de quantités non négligeables de calcium doit entraîner, après centrifugation et séchage, la présence de calcium très labile dans ces solides.

Oxydes	CEMII	Hydrates
SiO_2	21.17	22.17
Al_2O_3	6.87	7.08
Fe_2O_3	2.66	2.66
MnO	0.11	0.11
MgO	2.45	2.51
CaO	56.97	41.96
Na_2O	0.14	traces
K_2O	1.12	0.31
TiO_2	0.33	0.35
P_2O_5	0.46	0.41
Perte au feu	7.34	22.44
Total	99.62	100

*Tableau **III.16** : Analyses chimiques élémentaires du ciment avant et après hydratation (en % poids à 105°C)*

III.4.4.1.2. Apport de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée pour observer les transformations de la cristallinité de l'échantillon durant l'hydratation et la cure. Les affectations des différents pics ont été réalisées en comparant les sources du JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) et de Taylor (1990).

Les deux formes de silicate de calcium (C_3S et C_2S) présentent des pics de diffraction communs. Les pics intenses relatifs au C_2S sont, dans une pâte de ciment Portland, toujours associés avec un pic de C_3S (Taylor, 1990). De même, la présence d'aluminate est difficilement décelable.

Ainsi, le spectre de diffraction de l'échantillon de CPJ-CEM II (figure **III.30**) permet de reconnaître soit des pics communs aux deux silicates de calcium des charges, soit des pics dus uniquement au C_3S (seules les raies les plus intenses sont spécifiées ici).

Dans le détail, les silicates de calcium C_3S (alite) et C_2S (belite) présentent des pics communs situés à 2.79, 2.75, 2.61 et 2.19 Å. Le pic le plus important relatif aux aluminates est inclus dans celui situé à 2.79 Å. Les pics situés à 3.04, 1.94, 1.77 et 1.63 Å sont attribuables au C_3S.

D'autre part, il est possible d'identifier la calcite, notamment par les pics situés à 3.88 Å et 1.88 Å ; celui situé à 3.04 Å, classiquement utilisé pour reconnaître ce carbonate, étant présent dans

le C_3S. On distingue aussi la présence de quartz (3.35 Å et 1.54 Å), ainsi que celle d'anhydrite (3.51 Å).

Le retardateur de prise de ce ciment est donc de l'anhydrite. Le gypse est en effet caractérisé par un pic de diffraction situé à 7.6 Å, invisible ici.

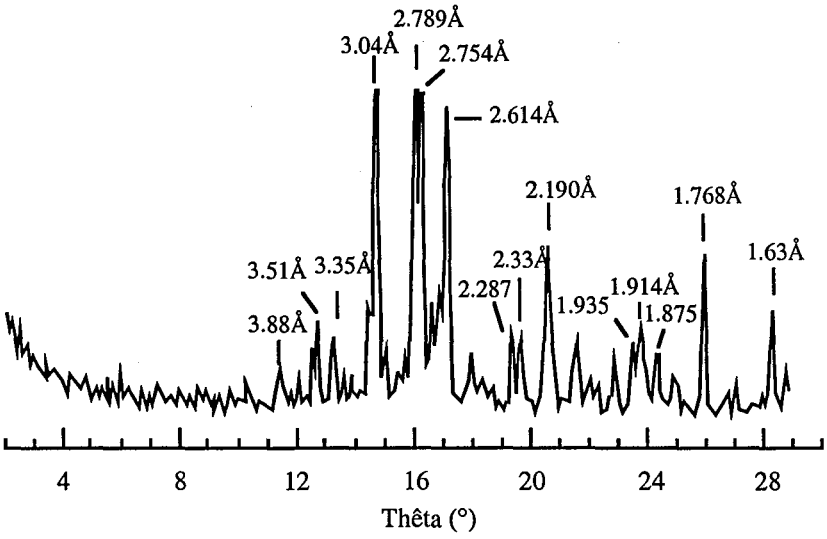


*Figure **III.30** : Diffractogramme X du CPJ-CEMII*

Après hydratation (figure **III.31** : CEMIIHd), la calcite et le quartz demeurent, ainsi que qu'une faible proportion de silicate de calcium (2.78 Å et 2.76 Å). Les phases faisant leur apparition sont principalement l'hydrocalumite $Ca_2Al(OH)_6$ Cl, $3H_2O$ caractérisée par des pics à 7.89 Å et 3.93 Å, l'ettringite à 9.8 Å et 5.67 Å et le gypse : épaulement à 7.6 Å.

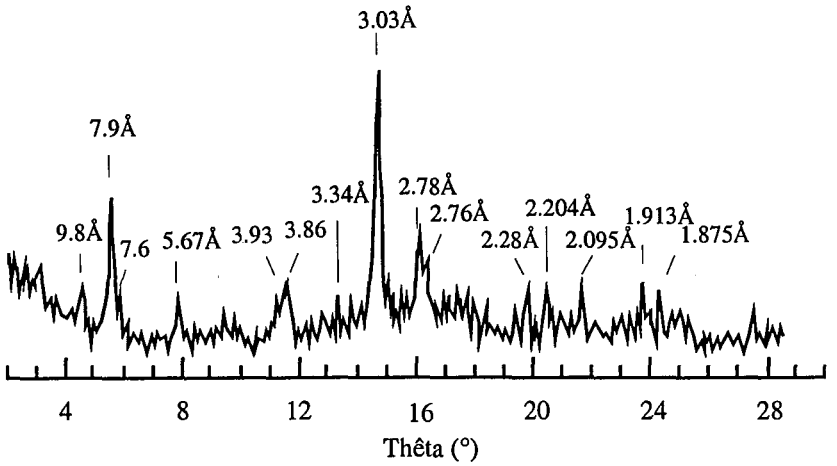


*Figure **III.31** : Diffractogramme X du CEMIIHd*

L'ettringite et le gypse sont présents en faible proportion. L'anhydrite est donc hydraté en gypse lors de la synthèse. La présence de l'hydrocalumite est signalée par Taylor (1990). Dans notre cas, la présence de l'ion chlorure semble être imputable aux charges présentes dans l'assemblage,

seule origine possible. Cet aluminate hydraté appartient à la même classe que le monosulfo-aluminate de calcium hydraté. La détermination précise du silicate de calcium est impossible. On peut toutefois suggérer qu'il s'agit d'une forme de belite, sa réactivité à l'eau étant plus faible que celle de l'alite (Baroghel-Bouny, 1994).

La figure **III.32** présente le diffractogramme X de l'échantillon ayant subi la cure thermique. La différence principale entre les deux spectres avant et après cure, est la disparition des pics relatifs à l'ettringite (9.8 Å et 5.67 Å) et au gypse (7.6 Å). Les phénomènes ayant lieu durant la cure semblent donc être similaires à ceux ayant lieu durant la période de durcissement en utilisation standard du ciment. La diffraction des rayons X n'a pu toutefois permettre la détermination précise du monosulfo-aluminate de calcium hydraté remplaçant l'ettringite : les pics de diffraction de celui-ci étant situés à 8.75 Å, 4.35 Å et 2.87 Å.

Du fait de leur structure désordonnée, les C-S-H ne sont pas révélés par la diffraction X. On note cependant sur le spectre un dôme de diffraction vers 2.8 Å, qui doit correspondre aux C-S-H. Ce dôme est plus marqué après la cure thermique, indiquant une évolution vers une structuration des hydrates lors de celle-ci.

La présence de silicates de calcium indique que l'hydratation n'est pas complète, même après la cure thermique.

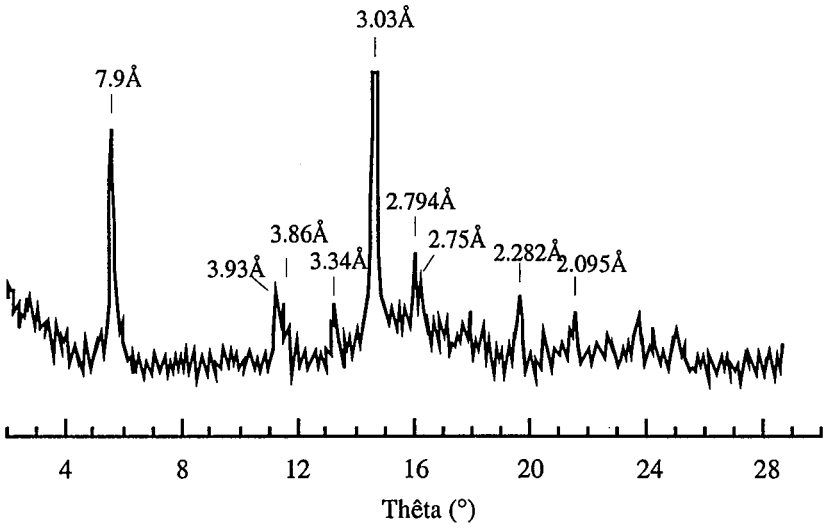


*Figure **III.32** : Diffractogramme X du CEMIIHe*

III.4.4.1.3. Spectroscopie infrarouge

Les échantillons analysés par spectroscopie infrarouge en transmission et en réflexion diffuse sont le ciment initial (figures **III.33** et **III.34**), le CEMIIHd (figures **III.35** et **III.36**) et le CEMIIHe (figure **III.37** et **III.38**).

L'échantillon de ciment présente les bandes caractéristiques de la calcite : principalement à 1428 cm^{-1} et 875 cm^{-1} en transmission. Les phases silicates de calcium donnent lieu au massif situé vers 960 cm^{-1}, ainsi qu'à la bande à 520 cm^{-1} en transmission. La largeur du massif situé à 960 cm^{-1} peut s'expliquer par les charges minérales incorporées dans l'assemblage. La fine bande d'absorption située à 3643 cm^{-1} semble être imputable à la liaison Ca-OH (Portlandite $Ca(OH)_2$), montrant que l'échantillon est superficiellement hydraté par l'eau atmosphérique. Le domaine spectral proche de 1110 cm^{-1} est relatif aux vibrations des groupes sulfates de l'anhydrite.

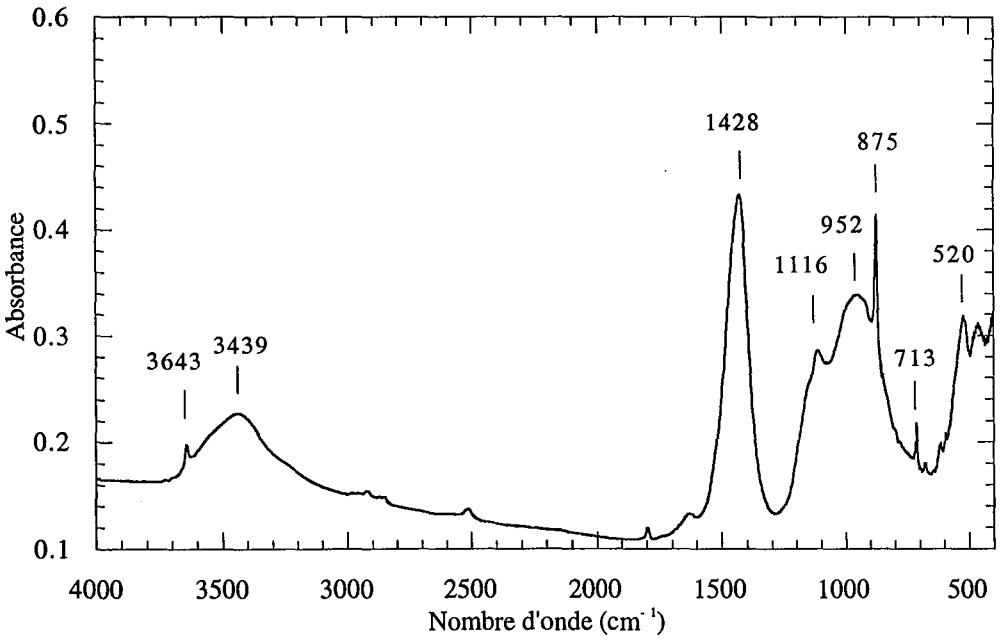


*Figure **III.33** : Spectre IR en transmission du CEMII*

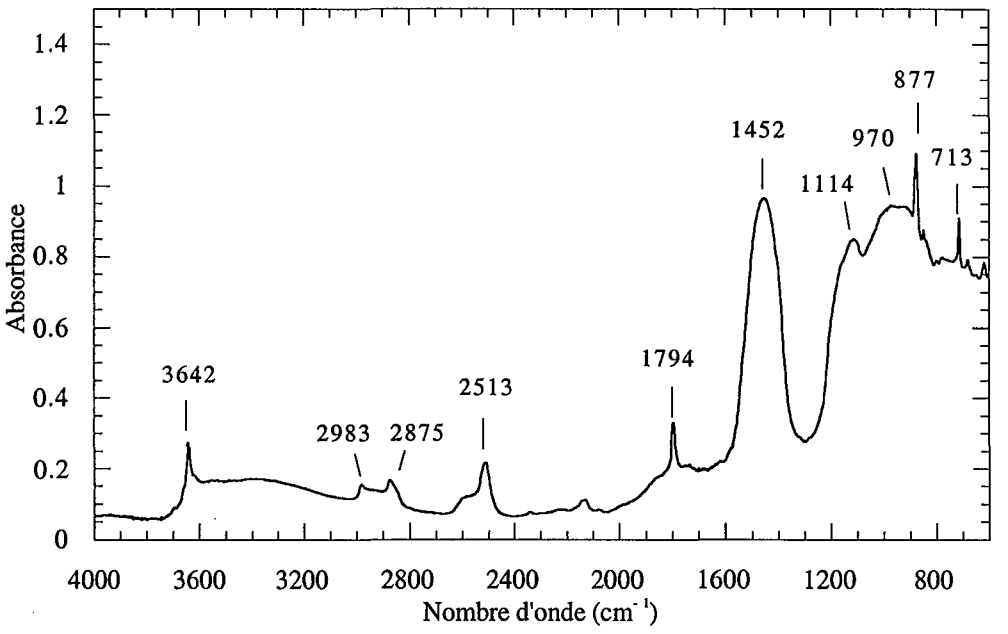


*Figure **III.34** : Spectre IR en réflexion diffuse du CEMII*

La comparaison des figures **III.33** et **III.35**, et des figures **III.34** et **III.36** permet l'observation des différents phénomènes se produisant lors de l'hydratation :

- augmentation des bandes relatives à l'eau (vers 3430 cm^{-1} et 1640 cm^{-1})

- transformation du massif situé à 952 cm^{-1} en bande située à 968 cm^{-1}, due aux élongations des liaisons Si-O des CSH.

- disparition de l'élongation des O-H de la portlandite à 3643 cm^{-1}, apparition d'un épaulement vers 3630 cm^{-1}, celui-ci correspond à l'élongation des hydroxyles de l'ettringite. Cette dernière présente en effet une bande à 3420 cm^{-1} et une plus faible vers 3635 cm^{-1}, d'après Taylor 1990. L'échantillon présentant une absorption notable vers 1642 cm^{-1}, une quantité non négligeable d'eau est présente dans le système, entraînant semble-t-il le masquage de la bande principale de l'ettringite, qui n'est décelable que par sa bande d'absorption la plus faible, elle, bien individualisée.

- apparition d'un épaulement de la bande spécifique de la calcite à 1420 cm^{-1}. Cet épaulement est observé dans le cas de la carbonatation de la portlandite (Sauzéat, 1998). Ceci tendrait à prouver que malgré les conditions opératoires, la portlandite apparaît lors de l'hydratation, mais est carbonatée lors du séchage. En outre, l'allure générale du spectre tend à montrer que le rôle de la calcite ne se limite pas à celui d'une charge : elle semble avoir été dégradée lors des phases d'hydratation, confirmant les observations d'Évrard et Chloup-Bondant (1996).

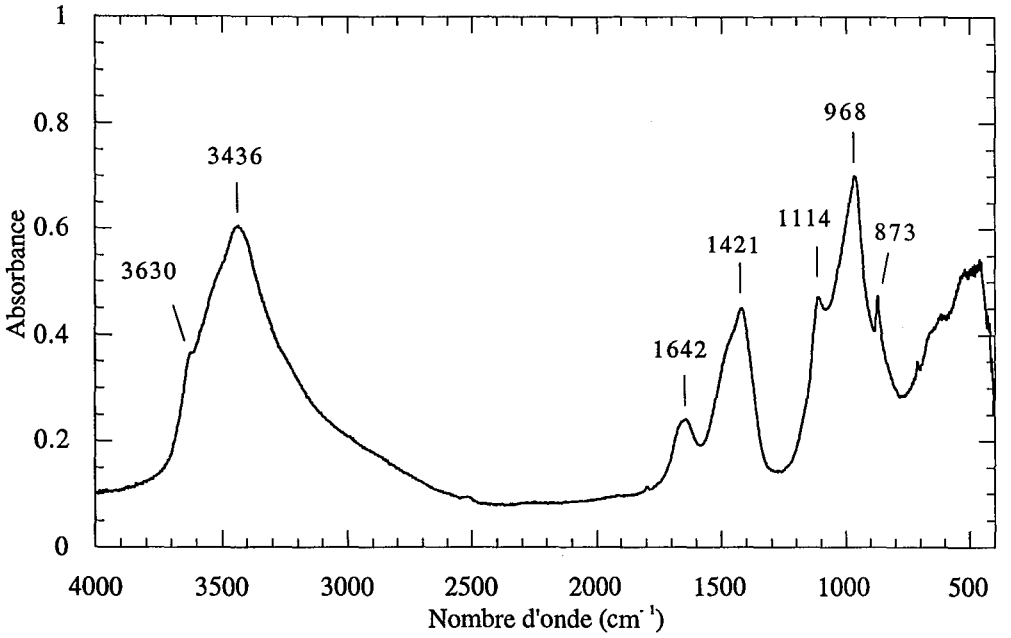


*Figure **III.35** : Spectre IR en transmission du CEMIIHd*

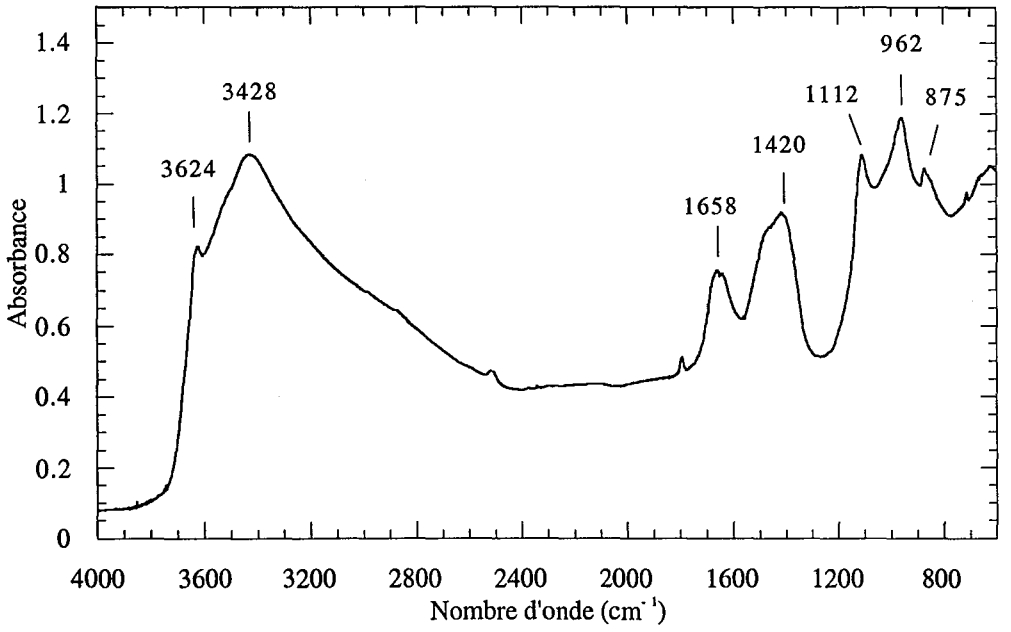


*Figure **III.36** : Spectre IR en réflexion diffuse du CEMIIHd*

La comparaison des figures **III.35** et **III.37**, et des figures **III.36** et **III.38** permet de mesurer l'influence de la cure thermique. Elle a pour principal effet d'annuler la bande d'absorption située à 3624 cm^{-1} en réflexion diffuse, ainsi que de modifier la zone 1050-1200 cm^{-1}. La transformation de l'ettringite en monosulfo-aluminate de calcium hydraté peut expliquer ces deux observations. En effet, Taylor (1990) note qu'elle se manifeste par le changement d'un pic simple, centré à 1120 cm^{-1}, par un doublet à 1100 et 1170 cm^{-1}, changement observé dans notre cas (figure

III.39). Ces observations spectroscopiques confirment la disparition de l'ettringite suggérée par diffraction des rayons X.

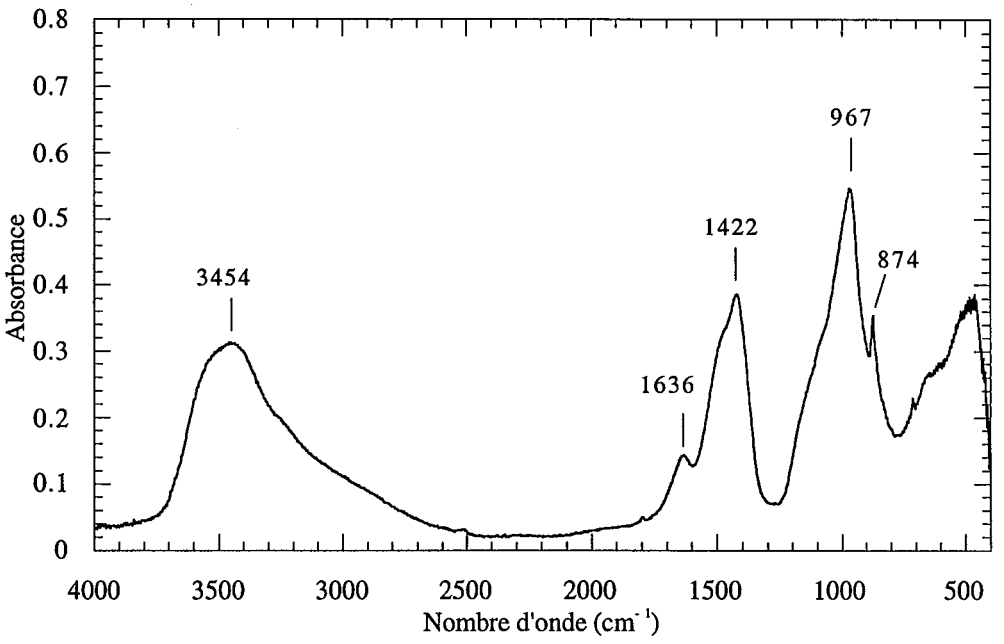


*Figure **III.37** : Spectre IR en transmission du CEMIIHe*

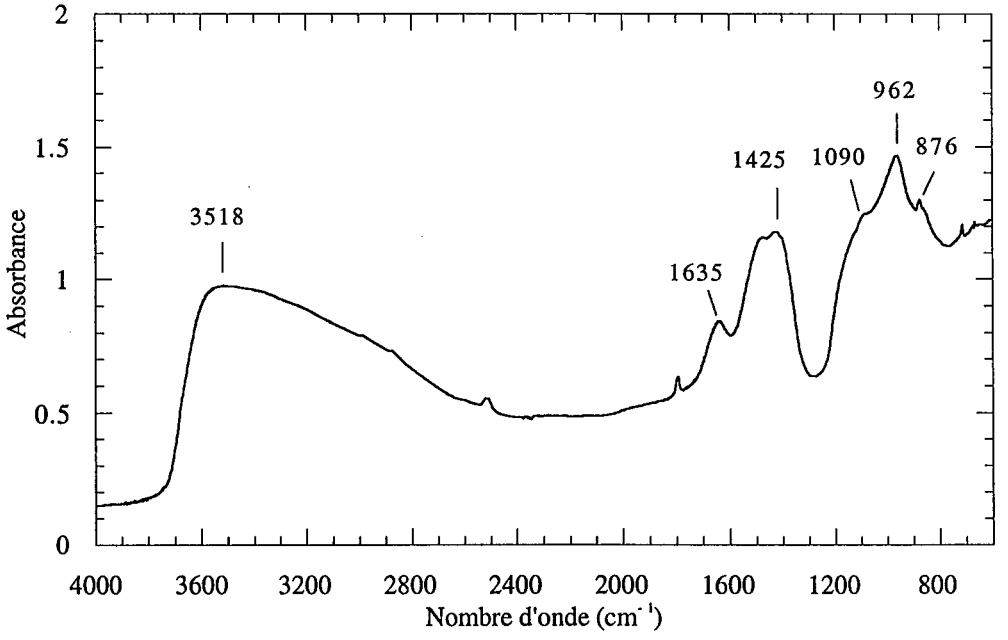


*Figure **III.38** : Spectre IR en réflexion diffuse du CEMIIHe*

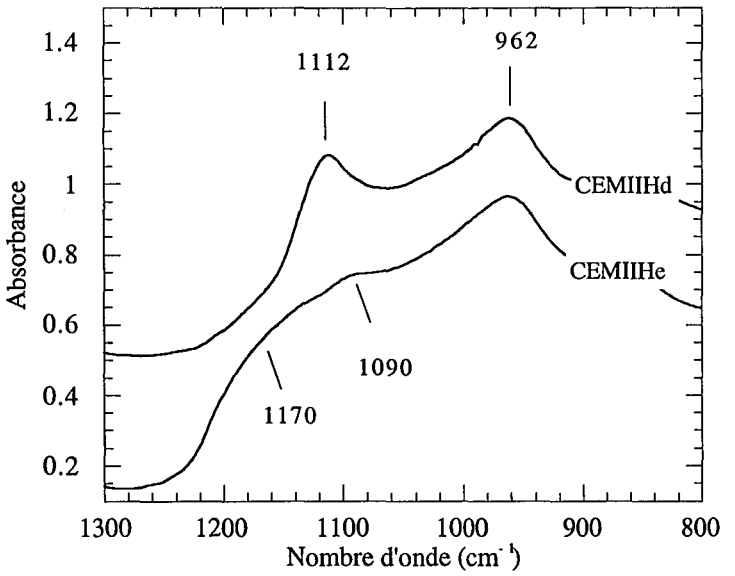


Figure III.39 : Spectre IR en réflexion diffuse des échantillons CEMIIHd et CEMIIHe, mise en évidence de la transformation de l'ettringite en monosulfate.

III.4.4.1.4. Modification structurale lors de l'hydratation de ciment en suspension diluée

L'hydratation du ciment CEMII en suspension diluée conduit à la disparition presque totale des phases du clinker, notamment mise en évidence par la décroissance des pics de diffraction situés vers 2.78 Å. L'apparition de la phase liante des bétons, les C-S-H, est attestée par le large dôme de diffraction centré à 2.8 Å, dôme plus marqué après la cure thermique. La formation d'ettringite, ainsi que sa disparition après la cure est décelée par spectroscopie IR et par diffraction des X. Il semble que de la portlandite soit formée au cours de l'hydratation, mais celle-ci est carbonatée lors de la phase de séchage (apparition d'un épaulement proche de 1420 cm^{-1} en infrarouge).

III.4.4.2. CARACTÉRISATIONS TEXTURALES PAR ADSORPTION-DÉSORPTION D'AZOTE

Ainsi qu'annoncé précédemment, le problème majeur rencontré dans l'élaboration des hydrates cimentaires, à des fins de supports d'adsorption, est la variation de leurs propriétés texturales. La démarche décrite ici consiste à s'assurer de la stabilité de ces propriétés. Les phénomènes d'hydratation n'étant pas terminés même après la cure, les expériences visant à caractériser les interactions avec l'eau (gravimétrie d'adsorption, microcalorimétrie d'immersion) n'ont pas été menées.

III.4.4.2.1. Ciment

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote du ciment initial, réalisée après un dégazage de 20 heures à 90°C, sous un vide résiduel de 10^{-2} Pa est présentée figure **III.40**. Le traitement des données par la méthode BET conduit à un volume adsorbé à la monocouche de 0.47 cm^3/g et une constante énergétique C de 180. La surface spécifique équivalente est de 2.1 m^2/g. La méthode du t-plot indique la même surface et conclut à l'absence de micropores. L'échantillon présente une mésoporosité notable, sans être importante, mise en évidence par l'hystérèse à la désorption et la déviation par rapport à la droite du t-plot à partir d'une épaisseur adsorbée de l'ordre de 10 Å.

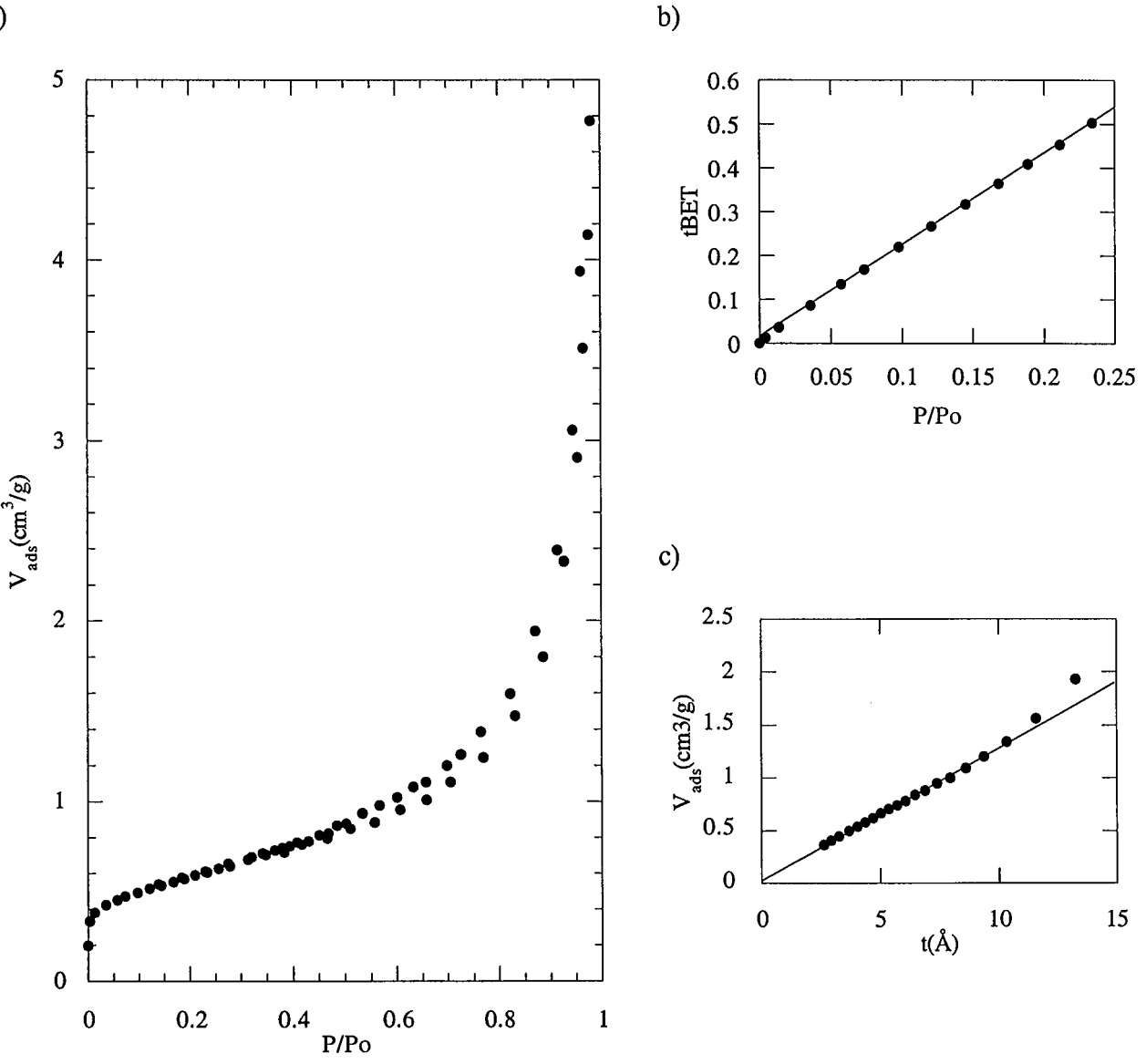


*Figure **III.40** : Volumétrie point par point d'adsorption désorption d'azote sur le CEMII : a) isotherme ; b) droite B.E.T. ; c) t-plot.*

III.4.4.2.2. Hydrates cimentaires CEMIIHe

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote (figure **III.41**), réalisée après un dégazage de 20 heures à 90°C, sous un vide résiduel de 10^{-2} Pa, montre une hystérèse à la désorption, consécutive à la présence d'une mésoporosité importante.

La méthode BET conduit à un volume adsorbé à la monocouche de 7.37 cm3/g et une constante énergétique C de 230. La surface spécifique équivalente est de 32.2 m2/g. La méthode du t-plot montre la présence de microporosité, de l'ordre de l'équivalent de 1.5 cm^3STP/g. Les surfaces totales et hors micropores recalculées par les pentes du t-plot sont respectivement de 34 m2/g et 26.7 m2/g.

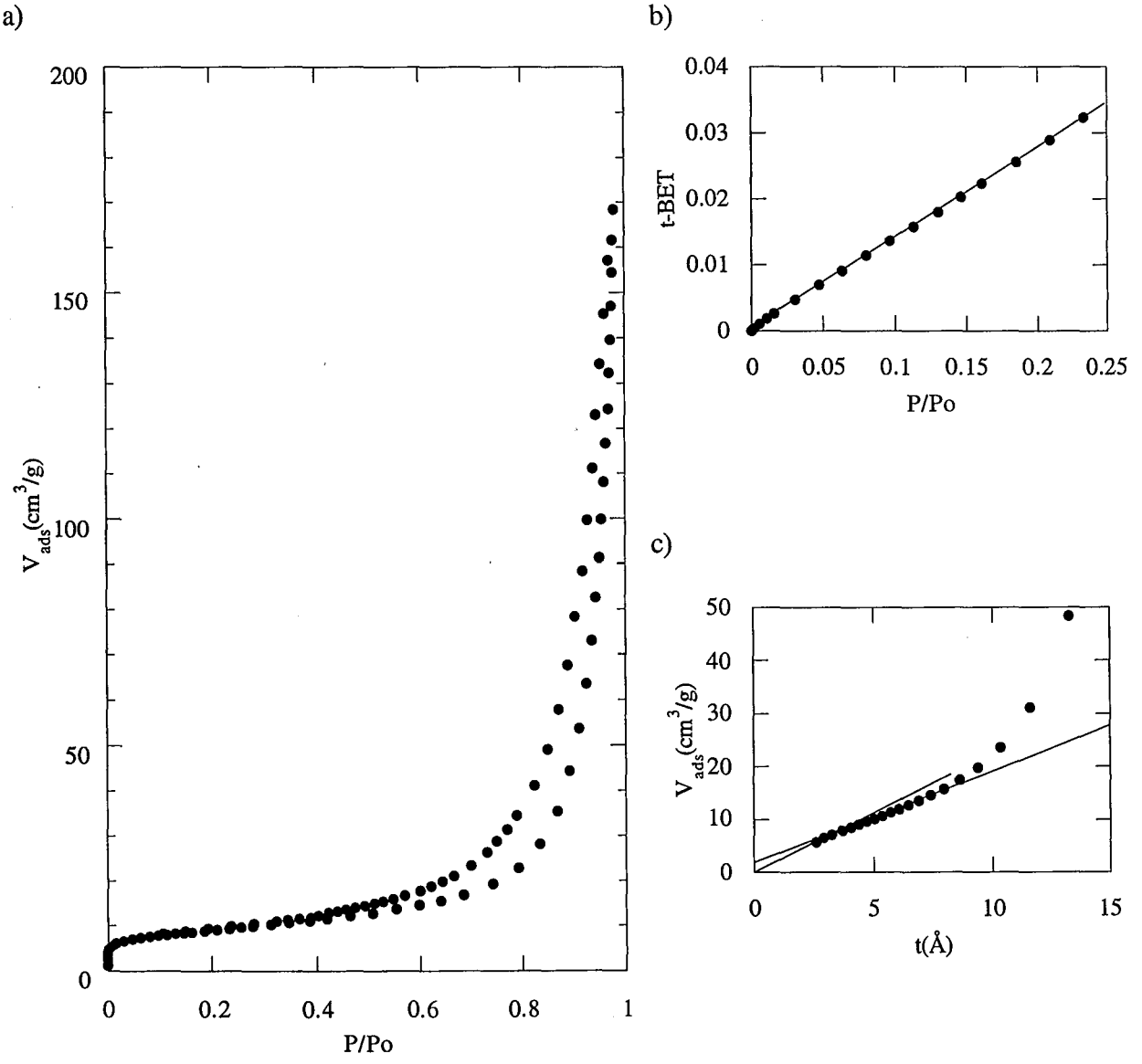


*Figure **III.41** : Volumétrie point par point d'adsorption désorption d'azote sur le CEMIIHe : a) isotherme ; b) droite B.E.T. ; c) t-plot.*

Les résultats de la méthode utilisée pour évaluer la mésoporosité (décrite dans le II.4.1.1.1.3.) sont présentés figure **III.42** en considérant les deux formes de pores différents : pores cylindriques ou pores à parois parallèles. Dans les deux cas, la fraction α de pores situés derrière une constriction est de 0.9.

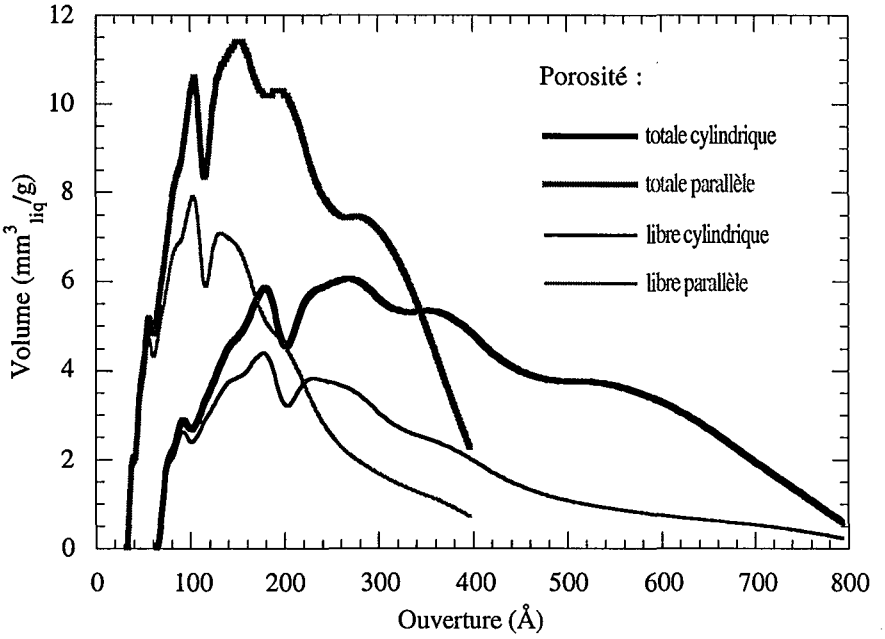


*Figure **III.42** : Distributions de mésoporosité de l'échantillon CEMIIHe*

Afin de suivre l'évolution de la mésoporosité des échantillons au cours du stockage, la variable prise en compte est la porosité totale selon le modèle des pores à parois parallèles. En effet, les différents modèles d'organisation des C-S-H proposés dans la littérature s'accordent sur leur nature lamellaire (Sauzéat, 1998).

III.4.4.2.3. Évolution de la texture avec le stockage

Les valeurs de surfaces spécifiques varient peu au cours du stokage (tableau **III.17**).

Les variations de surfaces spécifiques sont dans le domaine de l'erreur expérimentale (de l'ordre de 2 m^2/g dans ces conditions opératoires). Néanmoins, il convient de noter que la variation la plus importante est observée pour les échantillons stockés sous atmosphère de vapeur d'eau. Ainsi, même en cas de cure thermique, le système n'est pas bloqué, même si les variations sont limitées. De plus, les constantes C du traitement BET, traduisant l'aspect énergétique de l'adsorption, varient dans le sens d'une baisse de l'énergie d'interaction azote-surface. Ceci indique une évolution des propriétés de surface des échantillons, quelque soit le mode de stockage, qui est plus prononcée dans le cas du stockage sous atmosphère de vapeur d'eau.

Échantillon	Surface BET (m^2/g)	Constante C
CEMIIHd	36.4	205
CEMIIHe	32.2	233
CEMIIHe+15H_2O	31.3	139
CEMIIHe+30H_2O	30.7	150
CEMIIHe+60 H_2O	30.2	144
CEMIIHe+15tub	32.6	174
CEMIIHe+30tub	32.2	177
CEMIIHe+60tub	32.1	158

*Tableau **III.17** : Surfaces spécifiques et constantes C des différents échantillons d'hydrates cimentaires, calculées à l'azote, selon le modèle BET*

Les figures **III.43** et **III.44** présentent les distributions des mésoporosités des échantillons stockés sous pression relative d'eau de 0.75 et en tubes. L'évolution de la distribution de la mésoporosité est bien notée. Néanmoins, le stockage en tubes fermés (figure **III.44**) semble entraîner des variations moins importantes de la distribution de la mésoporosité. Ceci confirme le rôle de l'eau dans les phénomènes de réarrangement interne des échantillons, le stockage en tubes permettant moins d'échange avec le milieu extérieur. Le profil de la distribution de mésoporosité reste dans ce cas le même quelque soit la durée de stockage.

Dans les deux conditions de stockage, on note que la tendance à une minimisation de la mésoporosité s'inverse entre 30 et 60 jours. La raison de cette inversion n'est pas connue.

Remarque :

Plusieurs lots de synthèse ont été réalisés, les surfaces spécifiques obtenues variant d'un lot à l'autre, la démarche suivie dans le cadre de cette étude est la suivante : pour chaque lot, on veille à mesurer la surface spécifique initiale, en considérant que la chimie de surface n'est pas fortement différente d'un lot à l'autre, cette surface étant utilisée dans l'établissement des isothermes d'adsorption. À titre d'exemple, les surfaces des différents lots sont de 32 m^2/g, 36.8 m^2/g et 23.4 m^2/g. L'origine de ces variations n'est pas déterminée précisement, mais il est connu que de nombreux facteurs peuvent influencer la synthèse de C-S-H. On peut citer dans notre cas, la quantité d'eau interstitielle laissée avec les solides lorsque ceux-ci sont placés dans le dessicateur, ou des conditions de séchage légèrement différentes en fonction du degré d'hydratation du $CaCl_2$.

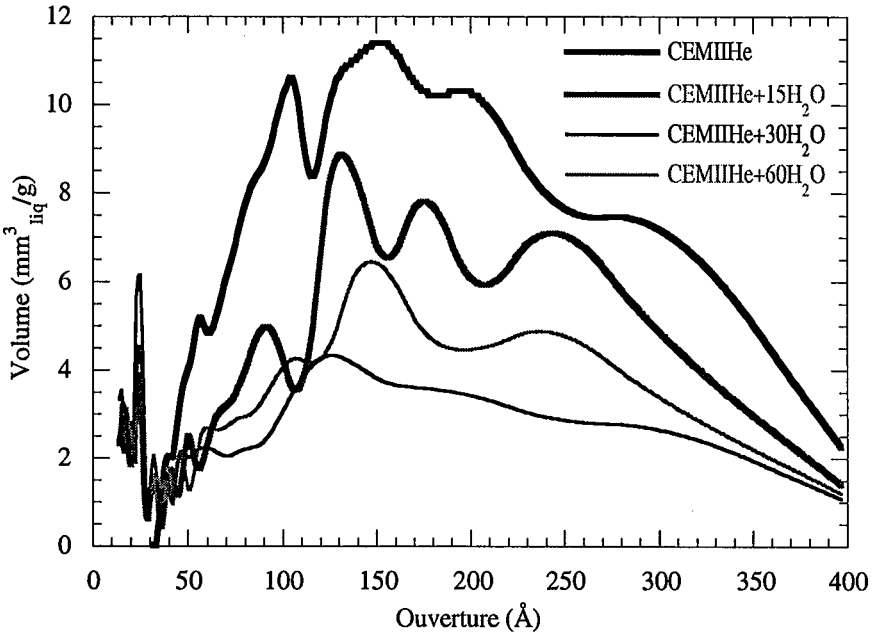


*Figure **III.43** : Évolution de la distribution de mésoporosité des hydrates lors du stockage sous atmosphère de vapeur d'eau ($P/P_o = 0.75$)*

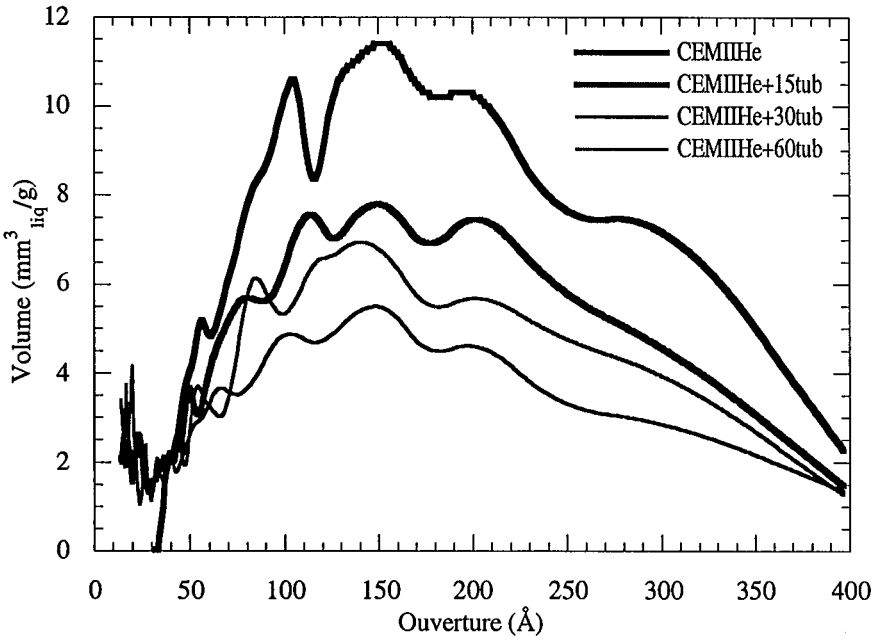


*Figure **III.44** : Évolution de la distribution de mésoporosité des hydrates lors du stockage en tubes fermés*

III.4.5. CONCLUSION

La méthode de synthèse des hydrates cimentaires conduit donc à des solides de grande surface spécifique, au sein desquels les processus d'hydratation ne sont pas complètement achevés. Les variations de surface spécifique peuvent être considérées comme négligeables, à l'échelle du temps situé entre les synthèses et la réalisation des isothermes d'adsorption.

Ces solides, rappelons-le, sont synthétisés pour représenter la surface des bétons, surface avec laquelle les solutions hydrofugeantes rentreront en contact. Ainsi, l'absence de portlandite n'est-elle pas préjudiciable à la démarche. En effet, la portlandite est soumise au phénomène de carbonatation, qui consiste à la formation d'un écran de carbonate de calcium à la surface des cristaux de $Ca(OH)_2$. Ainsi, on peut admettre que les surfaces du réseau poreux des bétons auxquelles les solutions hydrofugeantes ont accès ne contient pas de portlandite. Les interactions des substances hydrofugeantes avec les surfaces de calcite issue de la carbonatation de la portlandite ou présente en tant que charge sont prises en compte par l'étude du carbonate de calcium. De même, les interactions avec la silice des granulats sont considérées par l'étude de la silice.

Comme annoncé précédemment, les surfaces prises en compte lors des expériences d'adsorption d'hydrofugeants seront mesurées pour chaque lot de synthèse.

La baisse en pourcentage de CaO de l'analyse chimique élémentaire observée lors de l'hydratation montre que la solution de synthèse est chargée en Ca^{2+}. Ceci implique qu'il existe, au sein des échantillons du calcium sous forme labile, issu de l'évaporation des solutions interstitielles.

III.5. COMPORTEMENT DES ADSORBANTS FACE À L'EAU

L'objet de cette courte partie est de mettre l'accent sur les différences constatées entre les interactions des solides avec l'eau.

On peut noter que le caractère hydrophile ou hydrophobe d'un solide n'est pas directement lié à l'adsorption de vapeur d'eau. En effet, la pyrophyllite présente une surface calculée par adsorption d'eau proche de celle calculée à l'azote, mais la surface déduite de la méthode de Harkins et Jura est nettement inférieure. La silice, à l'opposé, n'adsorbe que très peu d'eau, bien que la surface Harkins et Jura soit proche de celle calculée à l'azote.

Ainsi, il apparaît, d'ores et déjà, que les propriétés d'adsorption des premières couches d'eau, qui définissent la surface à l'eau ne sont pas déterminantes pour les propriétés de la transition de mouillage, telle qu'étudiée lors de l'immersion d'un solide prérecouvert de vapeur d'eau à pression proche de la saturation.

III.6. LES TRISILOXANES

Les adsorbats de cette étude sont des trisiloxanes, appartenant à la vaste famille des silicones. Celle-ci sera tout d'abord présentée, en insistant plus particulièrement sur les applications en protection des bâtiments. La seconde partie concerne la présentation des molécules utilisées ici, comprenant leur étude en phase pure par spectroscopie infrarouge, et la mise au point de la méthode de dosage en phase cyclohexane.

III.6.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES SILICONES

III.6.1.1. INTRODUCTION

Pour beaucoup, le terme silicone rime avec buste d'actrice américaine. S'il est vrai que cette utilisation est la plus populaire aux yeux du grand public, elle ne constitue, si l'on ose dire, que la partie émergente de l'iceberg. En effet, le mot silicone désigne un groupe de composés extrêmement variés, situés à l'intersection des chimies organique et minérale. Les multiples applications de ces composés couvrent l'ensemble des domaines de la vie courante, depuis la confection de jupe de masque de plongée jusqu'à l'incorporation dans des composites verres-silicones utilisés dans les bords d'attaque d'ailes d'avions.

III.6.1.2. DÉFINITION

On appelle silicones, les molécules contenant du silicium, du carbone et de l'oxygène, organisées par répétition du motif présenté figure **III.45**.

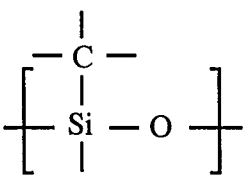


Figure III.45 : Structure type de l'unité de base des silicones

Ils se nomment, selon la nomenclature chimique officielle, polyorganosiloxanes.

Leur structure allie une chaîne ou un réseau de liaisons siloxane -Si-O-Si-, identiques à celles rencontrées dans les silicates, à des groupements hydrocarbonés, les situant ainsi à la frontière entre les domaines minéraux et organiques.

Une terminologie spécifique est utilisée pour décrire les édifices polyatomiques. On distingue quatre formes d'éléments, en fonction de leur fonctionnalité, représentant ces enchaînements atomiques (figure **III.46**).

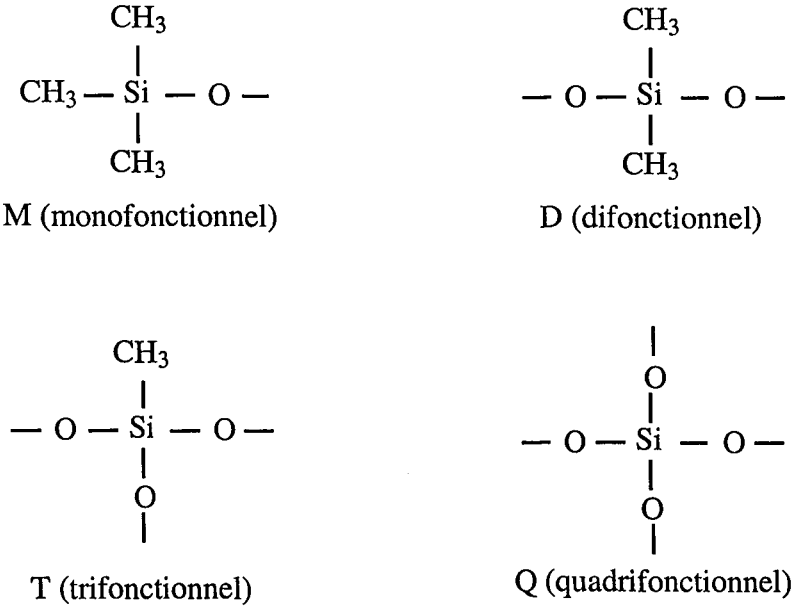
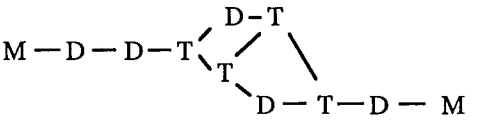


*Figure **III.46** : Représentation des structures de base des polyorganosiloxanes*

La répétition de ces motifs chimiques est symbolisée par des structures du type : M-D-D-D-M, ou, pour des plus complexes :



Tous les produits de cette famille sont issus de la synthèse directe des méthylchlorosilanes (synthèse de Rochow-Müller). La température de la réaction est comprise entre 250 et 300 °C, le cuivre est utilisé comme catalyseur.

$$Si + 2CH_3Cl \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2 + autres\ silanes$$

Les composants sont ensuite obtenus par hydrolyse des chlorosilanes et condensation des silanols. Pour plus de détails concernant les synthèses, le lecteur pourra se référer à Tomanek (1995), ou Schorsch (1988).

III.6.1.3. CLASSIFICATION

Les compositions silicones "prêtes à l'emploi" sont en fait principalement constituées de quatre composants : les huiles, les résines, les organosilanes, et les charges.

L'extrême diversité des applications, et donc des formulations, est issue des possibilités de modulations de ces différents composants, de leur nature et de leurs pourcentages respectifs.

Les huiles sont des chaînes obtenues lorsque le silicium est relié à deux atomes de carbone, les plus répandues étant les polydiméthylsiloxanes, ou PDMS. Selon la nomenclature décrite plus haut, M-$[D]_n$-M (figure **III.47**).

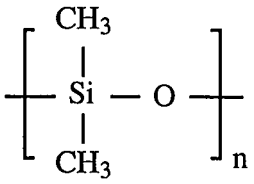
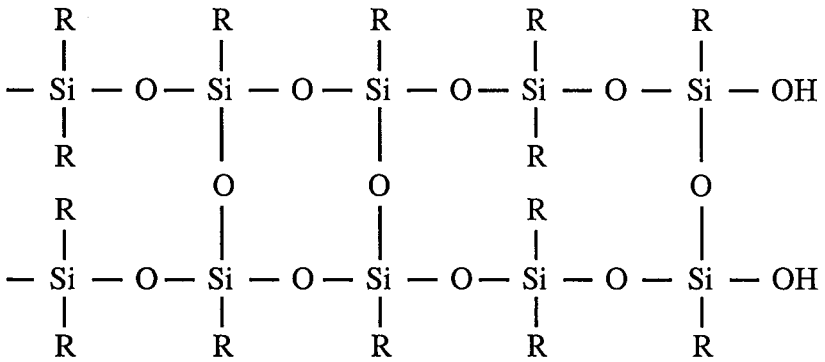


*Figure **III.47** : Unité de base des PDMS*

Les propriétés de ces composés seront exposées par la suite. La terminaison par des groupements -Si(CH_3)$_3$ conduit à des huiles non réactives, alors que des groupements -OH, amino, époxy ... permettent d'incorporer ces huiles dans des structures plus complexes.

Les résines sont des édifices dans lesquels des atomes de silicium sont entourés par plus de deux atomes d'oxygène. Elles sont obtenues par hydrolyse de trichlorosilanes ou de tétrachlorosilane. Le polymère est donc fortement réticulé (figure **III.48**). Les produits employés en traitement de façades utilisant les propriétés originales des résines seront plus amplement décrits dans le paragraphe III.6.1.5.1.



ou selon la terminologie spécifique aux silicones :

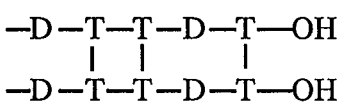


*Figure **III.48** : Exemple de structure d'une résine silicone*

Les organosilanes de type R-Si(X)$_3$, avec X, groupement hydrolysable, incorporés dans les réseaux macromoléculaires ont plusieurs rôles, agent de réticulation en réagissant avec les huiles hydroxylées, agent de couplage facilitant l'incorporation des charges, et précurseurs de résines.

La charge la plus fréquemment utilisée dans l'élaboration des caoutchoucs silicones est la silice de combustion, du type de celle étudiée au § III.1.

III.6.1.4. PROPRIÉTÉS

Les propriétés des polymères silicones sont en grande partie issues de celle du PDMS, alliant un squelette -Si-O-Si- aux groupements Si-CH_3.

Chacune de ces propriétés peut être modulée par l'introduction dans le réseau de fonctions chimiques spécifiques ou par des formulations différentes. Elles sont résumées dans le tableau **III.18**.

Propriété	Conséquence	Modulation
Flexibilité et mobilité de la chaîne	Comportement élastique. Stabilité des propriétés physiques avec la température.	Incorporation de silices, de résines.
Caractère non polaire des groupements méthyles	Facilité d'étalement. Propriétés diélectriques. Propriétés hydrofugeantes.	Réduction de taux de groupements méthyles par incorporation de résines
Caractère semi-inorganique du squelette	Résistance à la chaleur. Résistance aux agents chimiques.	Remplacement du méthyle par groupements hydrocarbonés plus long (diminution) ou aryles (amélioration)

*Tableau **III.18** : Propriétés de bases des silicones et possibilités de modulation*

L'obtention du composé final peut être réalisée avant son conditionnement ou, dans de nombreux cas, pendant le mise en œuvre.

Dans le premier cas, les formulations contiennent principalement des mélanges physiques visant d'une manière générale à faciliter la mise en œuvre : les mélanges à base d'huiles non réactives, par exemple, devant posséder la viscosité optimale pour leur utilisation. Cette viscosité peut être modulée par dispersion des huiles PDMS dans un milieu porteur (gaz, liquide aqueux ou organique) pour l'abaisser, ou par dispersion de solides dans l'huile pour l'augmenter.

Lorsque les compositions contiennent des réactifs qui, au cours de la mise en œuvre, réagiront pour former le composé final par réticulation, on distingue deux cas : les systèmes mono et bicomposants. Dans le premier cas, les réactions seront dues aux changements d'environnement des réactifs, parmi lesquels on peut citer l'élévation de la température ou le contact avec la vapeur d'eau atmosphérique. Pour les systèmes bicomposants, les produits sont conditionnés séparément (un des

réactifs contenant également le catalyseur), et c'est le mélange des deux parties qui entraîne la réticulation.

Ainsi, la diversité des propriétés et des synthèses des produits finaux permet l'utilisation des silicones dans des applications aussi nombreuses que diverses : le tableau **III.19** présente, en fonction des propriétés utilisées, les domaines d'application possibles.

Propriétés	Applications
Rhéologie	Fluides : caloporteurs, pour pompes à diffusion, hydrauliques...
Adhérence	Colles, joints d'étanchéité et/ou de dilatation, mastics...
Antiadhérence	Auxiliaires de mise en œuvre pour la transformation des plastiques, prise d'empreintes...
Stabilité à haute température	Durites, soufflets...
Isolation électrique	Fluides diélectriques, gaines protection des circuits imprimés...
Protection, hydrofugation	Peinture, cosmétologie, traitement des façades...
Tension de surface	Antimousse : démoussage gaz pétrolier, traitement aérophagie... Stabilisant de mousse.

*Tableau **III.19** : Relations propriétés-applications de silicones*

III.6.1.5. APPLICATIONS EN INDUSTRIE DU BÂTIMENT

Les applications dans l'industrie du bâtiment sont donc nombreuses. Le secteur de la sauvegarde des bâtiments anciens peut faire appel à deux domaines d'utilisation de résines silicones : la consolidation et l'hydrofugation.

La structure et les propriétés des résines employées seront présentées dans le premier paragraphe. Après un bref aperçu des produits utilisés pour consolider les matériaux pierreux, les hydrofugeants utilisés habituellement seront décrits.

III.6.1.5.1. Les résines silicones

La structure type des résines utilisées en hydrofugation de façades est donnée figure **III.48**, Elle est constituée de combinaisons de motifs difonctionnels D, et trifonctionnels T et présente des groupements réactifs, hydroxyles (-OH) et éventuellement alcoxy (-OR').

Les proportions relatives des groupements D ou T contrôleront la rigidité du réseau tridimensionnel. Les propriétés du produit final sont modulées selon la nature du radical R, Méthyle (-Me) ou Phényle (-Φ). Le tableau **III.20** présente le rôle prépondérant de chaque groupement.

Me	Φ
hydrophobie	résistance thermique
antiadhérence	thermoplasticité
dureté mais fragilité	souplesse
incompatibilité produits organiques	compatibilité produits organiques
	résistance chimique

*Tableau **III.20** : Rôle des groupements méthyle et phényle dans les résines silicones*

Ainsi, les résines ne contenant que des radicaux méthyles sont utilisées en hydrofugation. La peinture est le domaine d'application principal des résines méthylephényles, mais les propriétés amenées par la présence de groupements phényles est mise à profit pour la consolidation, notamment la souplesse et la résistance chimique.

Comme il a déjà été dit, les propriétés des traitements consolidateurs et hydrofugeants ne sont optimales qu'après obtention du produit final. Lors de la mise en œuvre, le produit est dilué dans un solvant aliphatique, de type white spirit. La concentration de produit dépend de l'application : 25 % dans le cas de la consolidation (Série Rhodorsil RC 70-90), 7 % pour l'hydrofugation (Rhodorsil H 224).

À ce stade, c'est en fait un oligomère siloxanique (pré-polymère) de faible masse moléculaire (2000-4000) : trop faible pour constituer un film de résine sans transformation chimique postérieure mais trop forte pour être manipulé sans solvant.

La réaction de condensation principale est celle-ci :

$$\equiv Si-OH + HO-Si\equiv \longrightarrow \equiv Si-O-Si\equiv + H_2O \qquad \textbf{(III.1)}$$

La rigidité du réseau tridimensionnel polysiloxanique sera fonction du taux de condensation des radicaux Si-OH.

Le silicate d'éthyle est, lui, employé de longue date dans des buts de consolidation. En effet, le résultat de sa polycondensation possède une structure de gel de silice :

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{gel de silice}}{Si(OH)_4} + 4\,C_2H_5OH \qquad \textbf{(III.2)}$$

L'intérêt des traitements silicones réside dans l'amélioration des propriétés du produit final par incorporation de groupements spécifiques, ainsi que dans les modulations des propriétés filmogènes qui en résultent. Les propriétés les plus significatives des résines pour leur utilisation dans la protection des matériaux de construction sont soit d'ordre structural, soit d'ordre superficiel.

La structure du squelette, enchaînement de liaisons siloxaniques, -Si-O-Si-, est proche de celle de nombreux minéraux présents à la surface de matériaux de construction (silicates, phyllosilicates). La souplesse de ce squelette entraîne une flexibilité qui permet une bonne tenue aux contraintes mécaniques. La présence des groupements organiques hydrocarbonés, non réactifs, se traduit par une inertie chimique, donc une bonne tenue aux agents atmosphériques et aux radiations.

L'action primordiale d'un hydrofugeant est, bien entendu, d'ordre superficiel. La faible tension superficielle du produit facilite la mise en œuvre par les propriétés d'étalement conduisant à une structure filmogène pénétrant bien dans le matériau. De plus, la présence des groupements méthyles non polaires limite les transferts d'eau à l'état liquide. A terme, la surface traitée s'illustre par un effet perlant des gouttes d'eau (angle de contact supérieur à 90 °). Elle permet toutefois les transferts d'eau à l'état de vapeur, appelés communément la respiration de la pierre.

III.6.1.5.2. La consolidation

La consolidation consiste à former, au sein d'un matériau altéré, une nouvelle phase liante, permettant de restaurer les propriétés mécaniques initiales de la roche. Ainsi, ce procédé nécessite : une pénétration suffisante, l'absence de formation de produits secondaires nuisibles (sels), la neutralité par rapport au support (couleur, aspect). De plus, il ne doit pas modifier les paramètres de porosité et de transferts de vapeur d'eau. Après application et évaporation du solvant, le produit se transforme en gel et augmente les propriétés mécaniques de la roche. Les matériaux rencontrés étant extrêmement variés, en terme de porosité comme de cristallochimie, ou de phases superficielles, de nombreux produits silicones sont proposés. Le choix final est en général effectué après des tests préliminaires.

III.6.1.5.3. L'hydrofugation

La qualité d'un traitement hydrofugeant est optimale lorsque l'accès du réseau poreux à l'eau est interdite pour l'eau sous forme liquide, mais permis à la vapeur d'eau.

La mise en œuvre consiste en une pulvérisation (d'une ou de plusieurs couches selon la porosité du matériau). La solution migre alors vers le cœur du matériau, par un déplacement dans la porosité ouverte. Lors de ce déplacement, Fischer (1993) a noté des effets d'adsorption de silicones à la surface du réseau poreux, entraînant une baisse de concentration de la solution en hydrofugeant, au fur et à mesure de sa progression dans le réseau. Dans certains cas, ce phénomène est tellement marqué qu'il se produit une séparation entre le solvant et le produit actif, menant à une profondeur atteinte par la solution supérieure à la profondeur hydrofugée.

Lors de l'évaporation du solvant (type white-spirit), il se produit des réactions de condensation telles que celle de la réaction (**III.1**), le revêtement accédant à sa structure finale en plus de huit jours. Cette dernière est constituée, dans le cas idéal, d'un faible empilement de polymères, suffisamment épais cependant pour adhérer au support non seulement par interaction relativement faible (adsorption d'un polymère type chaîne PDMS sur une surface minérale) mais aussi par "emprisonnement" de la structure réticulée dans la porosité. Lors de cette phase d'évaporation, Fischer (1993) a noté des redistributions des concentrations d'hydrofugeants dans le réseau poreux traité.

Ce traitement conduit à une baisse très importante de la tension superficielle du solide qui ne peut entrer en équilibre avec des gouttelettes d'eau qu'avec des angles de contact très élevés (supérieurs à 150°). Ainsi, le réseau poreux traité devient inaccessible à l'eau liquide, car la tension de surface des parois du support est devenue trop faible pour permettre le cheminement du liquide dans les capillaires.

Différents tests permettent de suivre l'efficacité d'un tel traitement. On peut citer :

- le test d'effet perlant : mesure de l'angle de contact macroscopique à la surface de l'échantillon traité,

- le test de trempage : reprise en eau d'un échantillon hydrofugé, puis immergé dans de l'eau de chaux (!) au moins trois jours,

- le test de capillarité : reprise en eau d'un échantillon traité dont la partie basse est immergée,

- le test à la pipe : absorption d'eau par une façade verticale, mesure du volume absorbé en fonction du temps et du nombre de cycles (figure **III.49**),

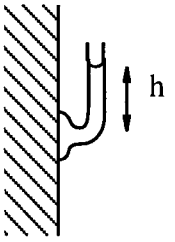


Figure III.49 : Schéma du test à la pipe

- le test de perméabilité à la vapeur d'eau : mesure du flux gazeux à travers l'échantillon selon le schéma de la figure **III.50**.

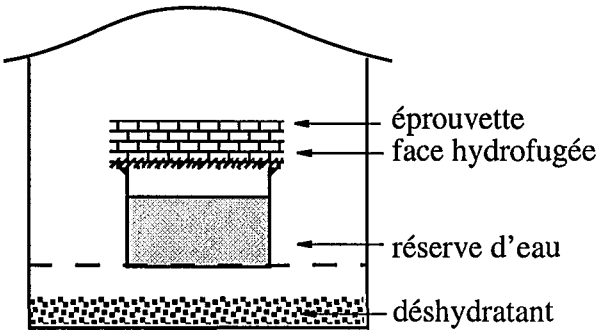


Figure III.50 : Principe du test de perméabilité à la vapeur d'eau

III.6.2. PRODUITS UTILISÉS

III.6.2.1. INTRODUCTION

L'efficacité des traitements décrits plus haut a été prouvée par de nombreuses applications, néanmoins, dans le but de développer des produits spécifiquement dédiés aux différents types de supports : carbonatés, silicatés, cimentaires, de nouveaux produits sont testés ici.

La démarche consistant à augmenter la spécificité des produits envers le support peut suivre deux objectifs :

- soit adapter les caractéristiques rhéologiques des solutions à la géométrie du matériau (porosité), afin d'optimiser le cheminement de la solution traitante,

- soit moduler la chimie de certaines portions des oligomères en fonction des propriétés pétrologiques, notamment en terme de cristallographie de surface (sites superficiels).

C'est ce dernier point qui fait l'objet de cette étude.

Dans ce but, quatre molécules modèles ont été testées ici. Elles contiennent d'une part un fragment de chaînes PDMS (trisiloxane), pour être à terme insérées dans une formulation plus complexe, et d'autre part, sur le silicium central, une fonction d'ancrage, succinique ou de type

pipéridine, susceptible de s'engager dans des liaisons fortes avec des groupements superficiels de minéraux.

Notons que cette structure de base est semblable à celle de molécules étudiées depuis le début des années 90, les "superwetter", possédant un chaînon trisiloxane, ainsi que, sur le silicium central, une chaîne poly(oxyéthylène). Ces composés sont capables d'abaisser la tension de surface de solutions aqueuses jusqu'à des valeurs de l'ordre de 20 mJ/m^2, performance dépassée uniquement par les tensioactifs fluorocarbonés. Comme leur surnom anglais l'indique, leur originalité provient du fait que les solutions obtenues sont capables de mouiller des solides de faible énergie, tels que le polyéthylène. Les tensioactifs fluorocarbonés ne parviennent pas à mouiller de telles surfaces. De plus, la cinétique de l'étalement des gouttes est très rapide, d'où leur autre surnom : "superspreader". Les enjeux économiques de telles molécules sont extrêmement importants : elles permettraient par exemple d'améliorer considérablement les rendements des aérosols dans les poumons, ou de produits phytosanitaires, en augmentant le mouillage des solutions sur les poumons ou sur les feuilles. Les mécanismes mis en jeu sont encore débattus actuellement. La première hypothèse (Ananthapadmanabhan *et al.*, 1990) attribuait ces propriétés à la position perpendiculaire du groupement hydrophobe par rapport à la chaîne hydrophile. De ce fait, l'adsorption des chaînons trisiloxane sur la surface de faible énergie au niveau du point de contact entre les trois phases serait facilitée, entraînant un mouillage parfait, ainsi qu'une vitesse d'étalement importante (figure **III.51**).

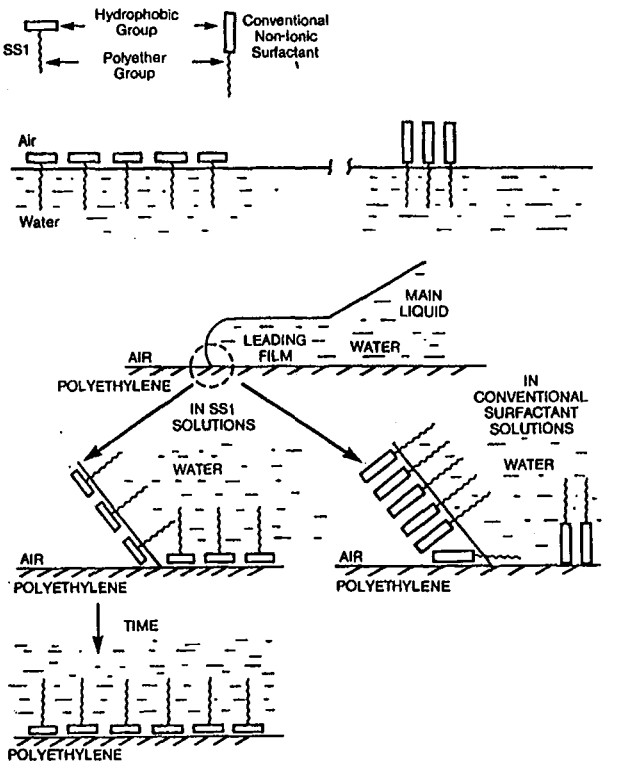


*Figure **III.51** : Interprétation de Ananthapadmanabhan et al. (1990) concernant l'origine du comportement particulier des tensioactifs trisiloxanes.*

Plus récemment, Hill *et al.* en 1994, en comparant les propriétés d'un MD'M à celle d'un MDM' de même greffon, concluaient à l'indépendance des propriétés particulières avec l'orthogonalité de la molécule. La nature du groupement terminal de la chaine poly(oxyéthylène) se révèle en outre avoir une importance plus grande que la structure de la chaine hydrophobe. De plus, la coexistence d'une phase de bicouche et d'une phase de "petites particules" de composition inconnue a été montrée. Cette dernière phase est soupçonnée être responsable des propriétés de "superwetting", en "nourrissant" rapidement l'interface solution-air en tensio-actifs.

L'analyse des propriétés de mouillage et tensions interfaciales des solutions aqueuses en fonction des concentrations des produits montrent l'existence de deux concentrations remarquables : la CAC, pour Critical Aggregation Concentration, à partir de laquelle on observe des aggrégats, et la CWC, pour Critical Wetting Concentration, à partir de laquelle on note un mouillage parfait (Svitova *et al.*, 1998).

Les propriétés de ces molécules MD'M peuvent donc être utilisées en phase aqueuse pour leur capacité de mouillage. On peut, en première approche, mettre en avant les capacités d'interaction entre le motif trisiloxane et des surfaces de faible énergie, la surface ainsi recouverte étant rendue hydrophile du fait des portions poly(oxyéthylène).

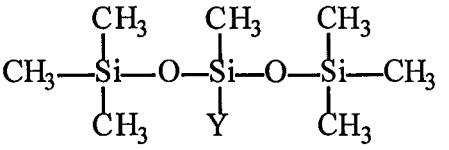
La démarche suivie dans le cadre de cette étude est **totalement inverse**. En phase solvant, et sur des solides de haute énergie, on cherche à développer une interaction entre la partie hydrophile de la molécule et des sites de surfaces, avec pour conséquence de rendre la surface hydrophobe par la présence du chaînon trisiloxane.

Dans le secteur des modifications des surfaces, une autre famille de molécules contenant du silicium est très vastement utilisée : les silanes de formule générale R-Si(X)$_3$, avec X, groupement hydrolysable, déjà rencontrés comme composants des formulations complexes des silicones. Ils sont employés principalement en tant qu'agents de couplage, c'est à dire afin de favoriser l'insertion de charges dans des matrices de polymères, en rendant compatible la surface des charges minérales avec le milieu polymérique. Ces composés contiennent certes un atome de silicium, mais ce dernier est partie intégrante de la fonction d'accrochage des molécules, les propriétés des solides traités dépendant de la nature chimique des groupements -R. On ne peut donc comparer les comportements adsorptifs de ces molécules avec celles utilisées dans le cadre de cette étude. En revanche, les propriétés de surface des solides traités pourront être comparées avec celles obtenues dans notre cas, (cf chapitre V). Le lecteur intéressé par les silanes pourra se référer à l'ouvrage de base de Plueddeman (1982), ou aux articles de synthèse de Arkles (1977) et Rosen (1978).

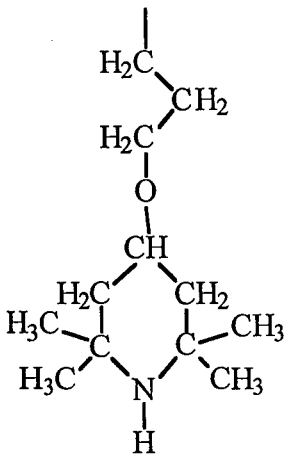
III.6.2.2. FORMULES

Les quatre produits ont été synthétisés et fournis par Rhône Poulenc, devenu entre temps Rhodia Silicones, Usine de Saint Fons, département Synthèse et Formulation.

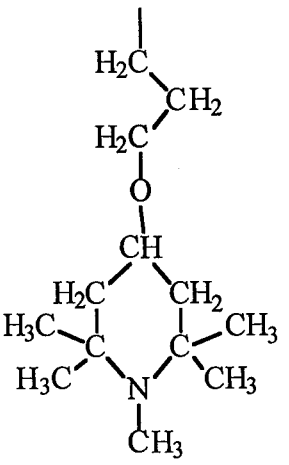
Comme annoncé plus haut, ils ont en commun un motif MD'M, qui leur confère une architecture de fragments de chaîne PDMS, structure de base des silicones au sens large. Ce motif a pour formule semi-développée :



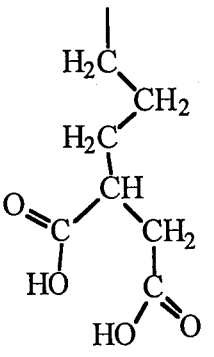
Les formules semi-développées des quatre groupements Y sont les suivants, les noms figurant sous les formules sont ceux utilisés dans la suite de l'étude.



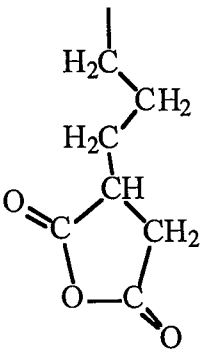
amine II



amine III

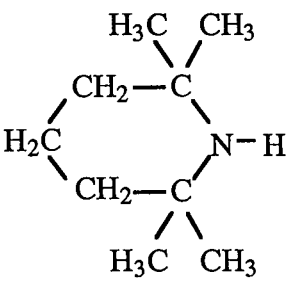


diacide

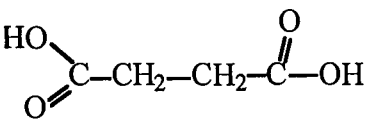


anhydride

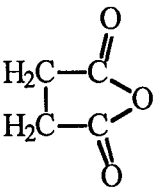
Les amines II et III possèdent des groupements proches d'un dérivé de la pipéridine, le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine :



Le diacide et l'ahydride montrent des groupements succiniques :



Acide succinique



Anhydride succinique

III.6.2.3. CARACTÉRISTIQUES DES HYDROFUGEANTS

Dans les conditions ambiantes, ces produits sont liquides. Les deux produits pipéridiniques sont relativement fluides, alors que les produits succiniques sont plus visqueux, le diacide montrant une consistance très visqueuse. Les formules chimiques des hydrofugeants permettent la détermination de leur masses molaires, ainsi que l'exploitation des spectres infrarouge en phase pure.

III.6.2.3.1. Masses molaires

Le calcul des masses molaires des produits a été effectué en considérant les masses molaires atomiques tirées du Handbook, il vient :

$M_{amine\ II} = 419.82$ g/mol

$M_{amine\ III} = 433.84$ g/mol

$M_{anhydride} = 362.62$ g/mol

$M_{diacide} = 380.63$ g/mol

III.6.2.3.2. Spectroscopie infrarouge en phase pure

Les spectres des produits sont obtenus en transmission entre deux lames de KBr. Le nombre de groupements chimiques rend l'attribution des différentes vibrations délicate. L'attribution des bandes a été permise par la comparaison des spectres, entre eux et avec les spectres d'octaméthyltrisiloxane et d'hexaméthyldisiloxane tirés de la bibiothèque Aldrich (Pouchert, 1985) et par l'utilisation d'ouvrages de référence*. Les bandes sont présentées en différenciant les bandes de vibration liées aux groupements trisiloxanes des bandes de vibration dues aux fonctions greffées sur les atomes de silicium centraux (fonctions Y). Les spectres (figure **III.54** à **III.57**) sont présentés dans le paragraphe consacré aux vibrations propres aux fonctions Y.

III.6.2.3.2.1. Vibrations des groupements trisiloxanes

Les vibrations dues au motif trisiloxane sont présentes dans les quatre spectres. Les bandes d'absorption infrarouge spécifiques des silicones sont visibles, elles peuvent être divisées en trois catégories : les vibrations du squelette siloxane, celles des groupements $Si(CH_3)$, et enfin les vibrations des méthyles. Les attributions de ces bandes sont résumées dans le tableau **III.21**.

La vibration de valence antisymétrique ν_a des liaisons Si-O-Si est responsable de l'absorption dans le domaine 1040-1080 cm^{-1}. Plus précisément, elle se manifeste par un massif dédoublé, avec les maxima situés à 1050 et 1077 cm^{-1} (± 3 cm^{-1}). Dans le cas de l'anhydride, cette vibration est masquée par celle de la liaison C-O-C (voir § III.6.2.3.2.2.).

---

* Bellamy (1975), Colthup *et al.* (1975), Wojtkowiak (1977), Lipp and Smith (1991)

Le domaine spectral 700-900 cm^{-1} montre ici les différents modes de vibration d'élongation des liaisons Si-C. Ces dernières sont extrêmement sensibles à la nature des groupements chimiques. Par exemple, le tétraméthylsilane présente cette vibration à 860 cm^{-1}, alors que pour le tétraéthylsilane, elle est située à 733 cm^{-1}. Les quatre spectres des produits expérimentaux montrent le même profil dans ce domaine spectral. L'amine II présente une hauteur relative de la partie basse fréquence du spectre plus importante, qui trouve son origine dans une vibration spécifique de la fonction amine II (voir § III.6.2.3.2.2.). Les groupements $Si(CH_3)_3$ présentent des bandes d'absorption caractéristiques, situées à 841 ou 842 cm^{-1} et à 755 ou 754 cm^{-1}. Elles sont dues au balancement des méthyles et à l'élongation des liaisons Si-C dans ce groupement. De plus, les deux vibrations centrées à 797 et 782 cm^{-1} peuvent être corrélées à celles observées dans le cas du MDM à 805 et 792 cm^{-1} (figure **III.52**), au groupement $Si-(CH_3)$ de l'atome central. En effet, le MM (figure **III.53**) ne présente pas ce type de bandes. La bande située à 688 cm^{-1}, visible dans les deux spectres de référence, correspond à un autre mode de vibration des groupements $Si(CH_3)_3$, vraisemblablemnt antisymétrique.

Une des bandes d'absorption les plus caractéristiques des composés silicones est la déformation symétrique des CH_3. Elle est toujours présente, intense, dans la gamme 1257-1267 cm^{-1}.

Les quatre produits expérimentaux montrent cette vibration avec un maximum à 1258 ou 1259 cm^{-1} , le pic n'est pas symétrique, un agrandissement montre une composante située à plus basse fréquence (1252, 1253 cm^{-1}). La bande principale est due aux groupements $Si(CH_3)_3$, alors que l'épaulement est dû aux groupements $Si(CH)_3$ de l'atome de silicium central.

La vibration de déformation antisymétrique correspondante est nettement plus faible et est située aux alentours de 1413 cm^{-1}.

Les vibrations d'élongation des C-H dans $Si(CH_3)$ sont visibles à 2958 ± 2 cm^{-1} (antisymétrique). La vibration symétrique correspondante n'est visible que faiblement, elle se situe aux environs de 2900 cm^{-1}.

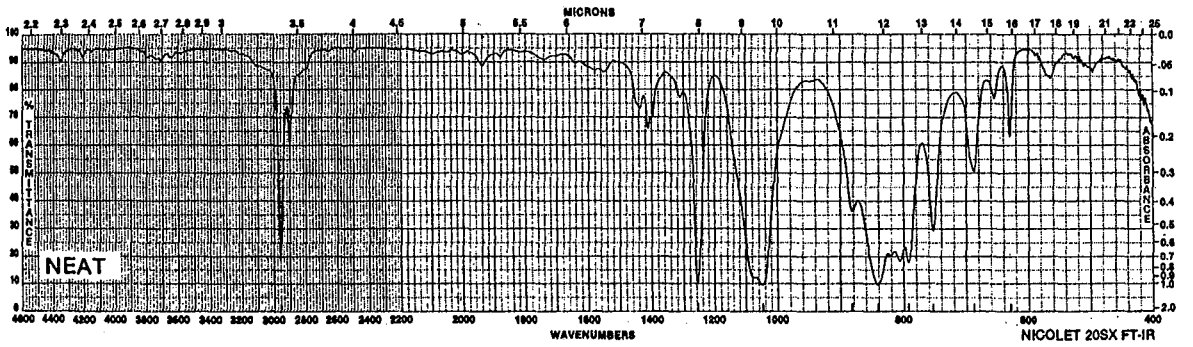


*Figure **III.52** : Spectre IR de l'octaméthyltrisiloxane (Pouchert,1985, vol.2, p 1102C)*

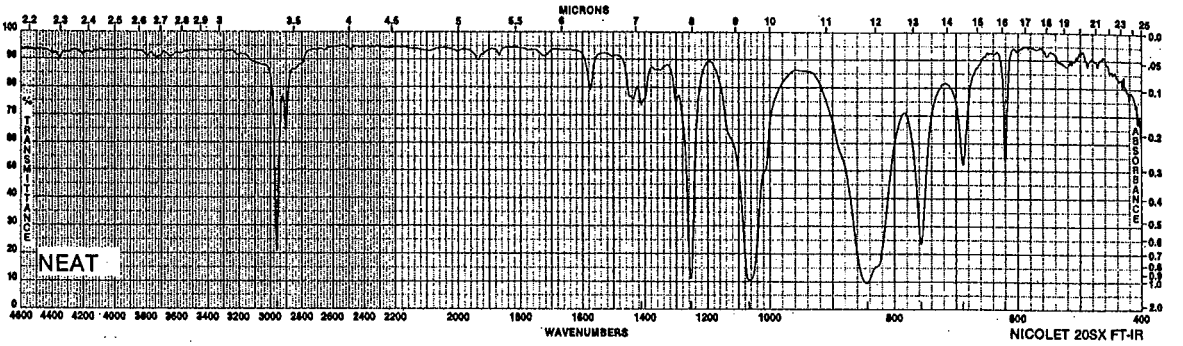


*Figure **III.53** : Spectre IR de l'hexaméthyldisiloxane (Pouchert,1985, vol.2, p 1101C)*

Principales bandes des groupements trisiloxanes	Attribution des bandes
1053-1079 cm^{-1} : amine II 1049-1076 cm^{-1} : amine III 1051-1075 cm^{-1} (ép) : diacide 1060 cm^{-1} (l) : anhydride	ν_a Si-O-Si
2957 cm^{-1} : amine II 2960 cm^{-1} : amine III 2958 cm^{-1} : diacide et anhydride	ν_s CH_3 dans Si-$(CH_3)_3$
2899 cm^{-1} : amine II et III 2902 cm^{-1} : diacide 2901 cm^{-1} : anhydride	ν_a CH_3 dans Si-$(CH_3)_3$
1258 cm^{-1} : amine II et III 1259 cm^{-1} : diacide et anhydride	δ_s CH_3 dans Si-$(CH_3)_3$
1413 cm^{-1} : amine II 1412 cm^{-1} : amine III 1415 cm^{-1} : anhydride	δ_a CH_3 dans Si-$(CH_3)_3$
842 et 755 cm^{-1} : amine II et III et anhydride 841 et 754 : diacide	δ_r CH_3 et ν Si-C dans Si-$(CH_3)_3$

*Tableau **III.21** : Attribution des principales bandes des groupements trisiloxanes*

Avec ν : vibration de valence ou d'élongation
δ : vibration de déformation
r : rocking ou balancement
l : large
ép : épaulement
s : symétrique
a : antisymétrique

III.6.2.3.2.2. Vibrations propres aux fonctions Y

Les attributions des différentes bandes relatives aux fonctions Y sont présentées dans les tableaux **III.22** (pour les fonctions amines), et **III.23** (pour les fonctions succiniques). Les bandes observées peuvent appartenir soit à la chaîne carbonée, soit aux fonctions proprement dites.

Le domaine spectral situé entre 1400 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} présente les vibrations de déformation des groupements CH_2. Dans le cas des produits amine II et III, on note plusieurs pics, car il existe plusieurs types de groupements CH_2 : certains étant liés à un atome d'oxygène. Cet atome d'oxygène entraîne de plus l'apparition d'un épaulement situé à 1100 cm^{-1}, relatif à la vibration d'élongation des liaisons C-O-C.

La comparaison des quatre spectres nous indique que les bandes situées à 1456 cm^{-1}, (amines) et 1460 cm^{-1} (anhydride) sont dues aux groupements CH_2 voisins d'un atome de carbone, alors que les vibrations à 1477 cm^{-1} (amine II) et 1473 cm^{-1} (amine III) sont dues aux groupements CH_2 voisins d'un atome d'oxygène.

Fonctions amines

Les vibrations spécifiques à ces fonctions peuvent être, ou non, communes aux deux produits.

La bande d'absorption située à 1189 cm^{-1} (amine II) et 1186 cm^{-1} (amine III) est due à la vibration de valence des liaisons N-C (à l'intérieur du cycle).

Les motifs $C-(CH_3)_2$, en α de l'azote, entraînent des vibrations de déformation des C-H spécifiques, à 1376 cm^{-1} et 1365 cm^{-1} pour l'amine II, et à 1376 cm^{-1} et 1362 cm^{-1} pour l'amine III.

Les vibrations de valence asymétrique des C-H situés en ß de l'azote sont visibles à 2996 cm^{-1} (amine II) et 2993 cm^{-1} (amine III, épaulement).

L'amine secondaire présente les vibrations du groupement N-H : vibration de valence à 3321 cm^{-1} et déformation à 1668 cm^{-1}. Comme annoncé dans le paragraphe III.6.2.3.2.1., ce groupement présente une vibration de balancement spécifique (hors du plan) habituellement exprimée par un massif dans le domaine spectral 700-750 cm^{-1}. Elle se situe à 731 cm^{-1} dans le 2,2,6,6 tétraméthylpipéridine, et explique donc la hauteur relative plus importante de cette région pour l'amine II par rapport aux autres produits.

Le groupement $N-CH_3$ de l'amine III présente quant à lui les vibrations d'élongation antisymétrique et symétrique des C-H, respectivements à 2811 et 2792 cm^{-1}.

La vibration à 957 cm^{-1} présente dans le spectre de l'amine III est vraisemblablement due à la liason N-C dans $N-CH_3$, le nombre d'onde semble relativement bas pour une vibration de ce type (donnée par la littérature entre 1400 et 1000 cm^{-1}), néanmoins, n'étant pas visible sur le spectre de l'amine II, elle doit trouver son origine dans ce groupement.

Principales bandes des fonctions amines	Attribution des bandes
3321 cm^{-1} : amine II	ν NH
2996 cm^{-1} : amine II 2993 cm^{-1} : amine III	ν_a CH dans le cycle
2811 cm^{-1} : amine III	ν_a CH_3 dans N-CH_3
2792 cm^{-1} : amine III	ν_s CH_3 dans N-CH_3
1668 cm^{-1} : amine II	δ NH
1477 cm^{-1} : amine II 1473 cm^{-1} : amine III	δ CH_2 dans R-CH_2-R
1456 cm^{-1} : amine II et III	δ CH_2 dans -O-CH_2-R
1376 et 1365 cm^{-1} : amine II 1376 et 1362 cm^{-1} : amine III	δ CH_3 dans =$C(CH_3)_2$
1189 cm^{-1} : amine II 1186 cm^{-1} : amine III	ν C-N

*Tableau **III.22** : Attribution des principales bandes des fonctions amines*

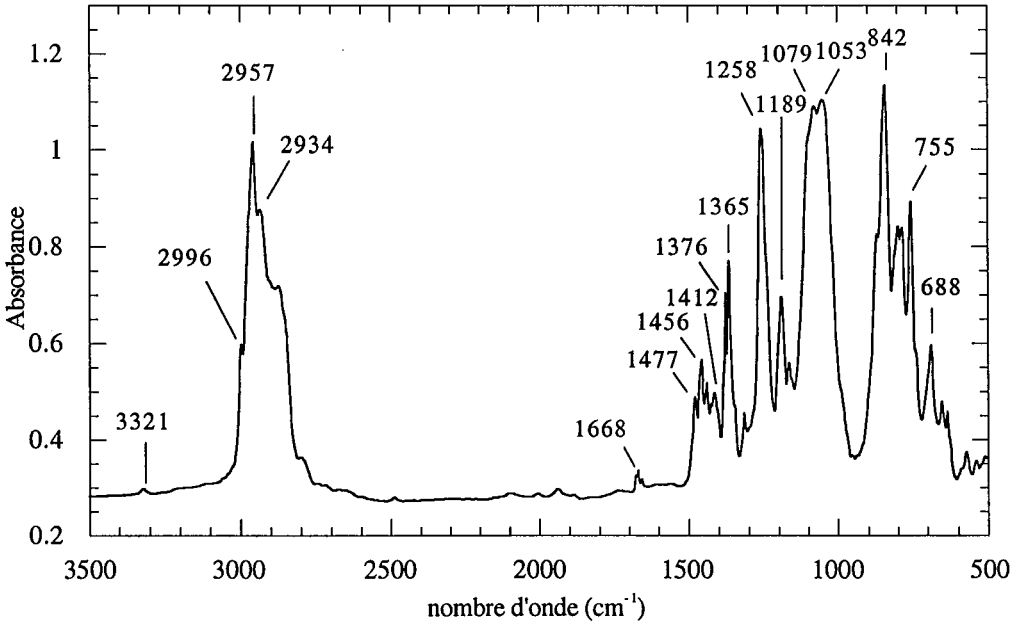


*Figure **III.54** : Spectre IR en transmission de l'amine II*

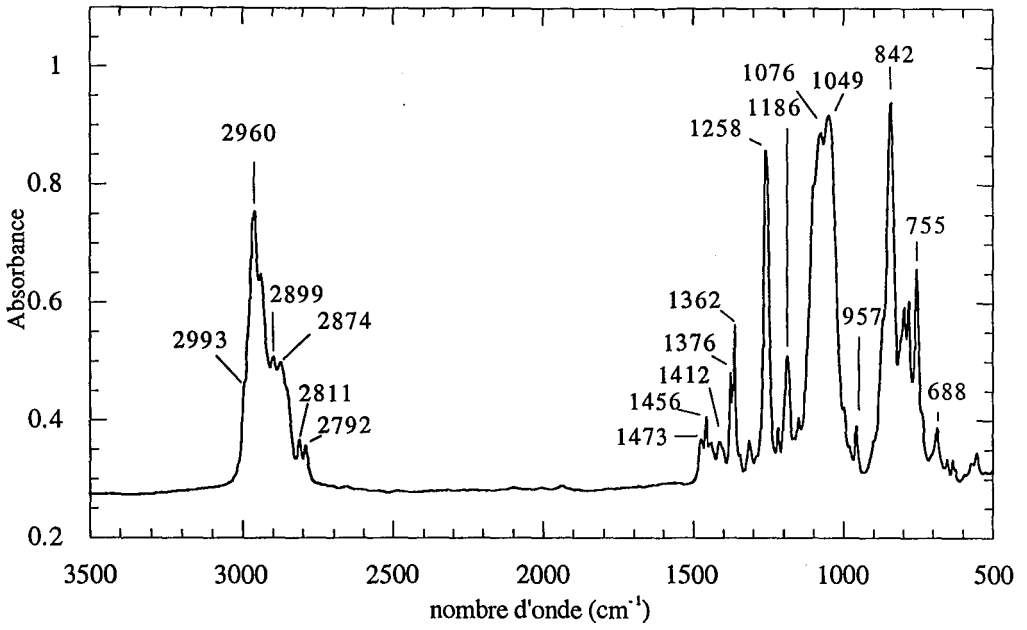


*Figure **III.55**: Spectre IR en transmission de l'amine III*

Fonctions succiniques

Les deux produits succiniques présentent des bandes d'absorption infrarouge spécifiques aux diacides ou aux anhydrides d'acide.

Parmi celles-ci, on peut distinguer les bandes relatives à la fonction carbonyle C=O.

Le spectre du diacide présente l'absorption de ce groupement à 1712 cm^{-1}. L'anhydride montre deux bandes, à 1787 et 1865 cm^{-1}.

Les acides carboxyliques sont habituellement associés sous forme de dimères par une liaison hydrogène entre l'oxygène du carbonyle d'une molécule et l'hydrogène de l'autre. Dans le cas du diacide, la perturbation de la vibration d'élongation des OH résultant de cette liaison hydrogène entraîne les deux massifs d'absorption ayant leur maximum à 3041 cm^{-1} et 2664 cm^{-1}.

La bande large centrée à 1416 cm^{-1} est due à la déformation des hydroxyles dans le plan, couplée à l'élongation des liaisons C-O.

Dans le cas de l'anhydride, la structure C-O-C entraîne une vibration d'élongation déjà énoncée plus haut, située ici à 1060 cm^{-1}, elle est aussi responsable de la bande observée à 914 cm^{-1}.

Il est bon de noter que, dans le cas de la dissociation d'un acide, le groupe COO^- permet la résonance entre les deux liaisons C-O. Il en résulte la disparition de la bande caractéristique du carbonyle et l'apparition de deux bandes, l'une entre 1550 et 1610 cm^{-1}, l'autre entre 1300 et 1400 cm^{-1}, respectivement vibration antisymétrique et symétrique de la structure COO^- (Bellamy, 1975).

Principales bandes des fonctions succiniques	Attribution des bandes
3041 et 2664 cm^{-1} : diacide	ν OH associés
1864 et 1787 cm^{-1} : anhydride	ν C=O
1712 cm^{-1} : diacide	ν C=O
1460 cm^{-1} : anhydride	δ CH_2 dans R-CH_2-R
1416 cm^{-1} : diacide	ν C-O couplé avec δ OH
914 et 1060 cm^{-1} : anhydride	ν C-O-C

*Tableau **III.23** : Attribution des principales bandes des fonctions succiniques*

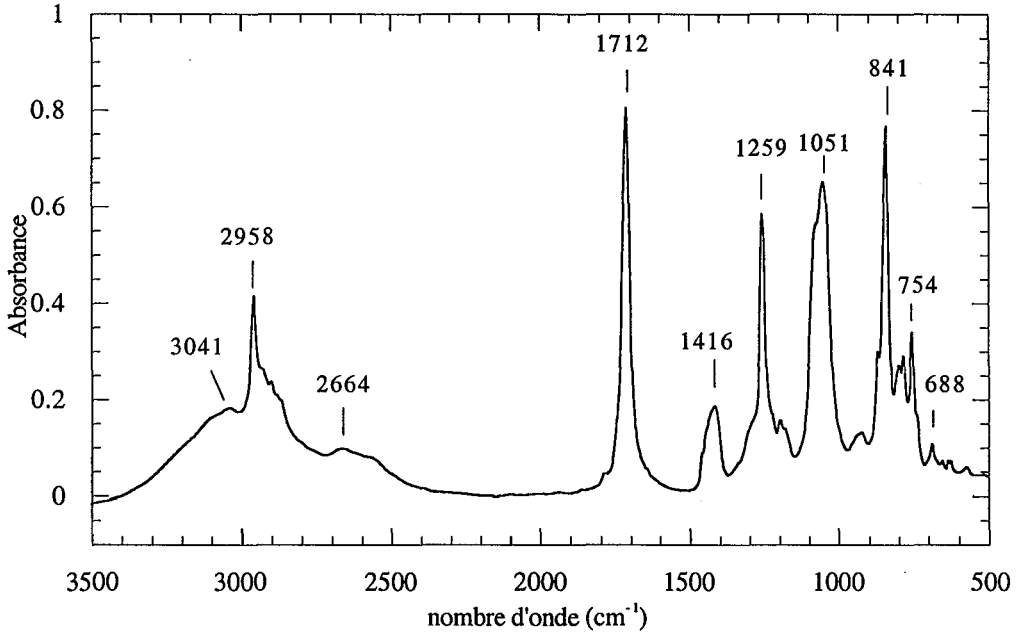


*Figure **III.56** : Spectre IR en transmission du diacide*

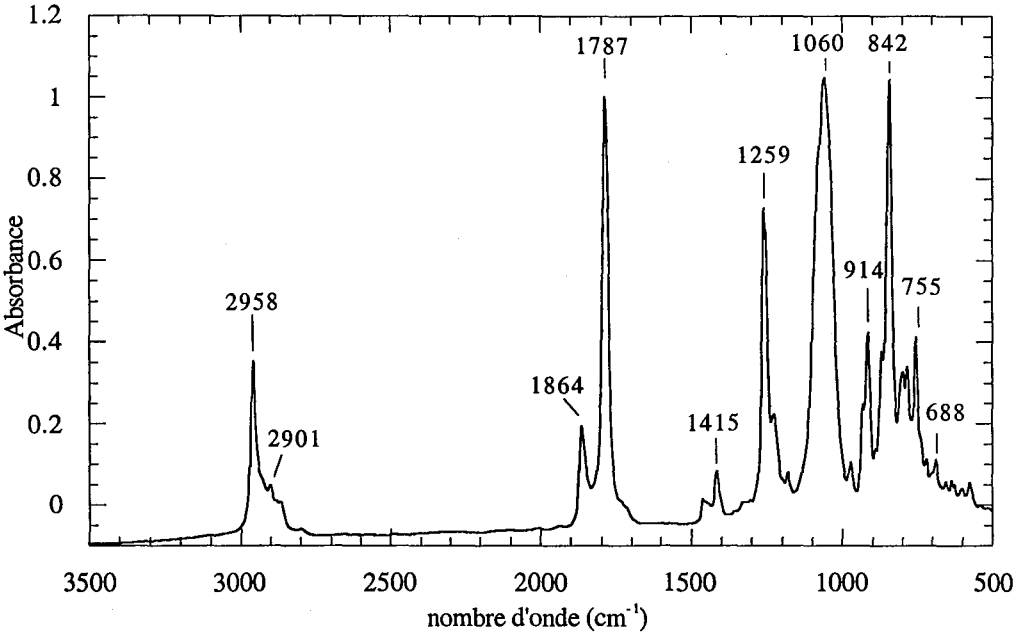


*Figure **III.57** : Spectre IR en transmission de l'anhydride*

III.6.2.4. PROPRIÉTÉS DES FONCTIONS D'ANCRAGE

Les fonctions amines, du fait du doublet électronique porté par l'azote, possèdent des caractères basiques et nucléophiles. Ainsi, les interactions avec les surfaces hydroxylées peuvent-elles donner lieu à des liaisons par ponts hydrogène, voire à des manifestations d'acidité de Brønsted des silanols, avec formation d'un ammonium quaternaire par transfert du proton. Dans ce dernier cas, on note l'apparition d'une bande infrarouge centrée vers 2800 cm^{-1} (Child *et al.*, 1982).

Les fonctions carboxyliques, quant à elles, peuvent réagir selon plusieurs mécanismes (Roberts et Caserio, 1968) :

- réaction entraînant la rupture de la liaison O-H,
- réaction au niveau du carbone fonctionnel, en général par un groupement nucléophile,
- décarboxylation,
- attaque d'une base sur un hydrogène en α.

La dissociation des diacides, entraînant la formation de carboxylates, est principalement due à la polarité de la fonction carbonyle C=O.

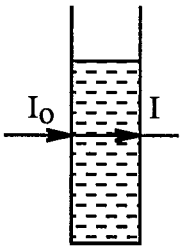
Dans le cas de l'anhydride, la réaction principale est l'hydrolyse conduisant au diacide. À ce propos, notons que le diacide, présentant deux fonctions carboxylates est nettement plus hydrophile que l'anhydride.

III.6.2.5. DOSAGE DES TRISILOXANES EN SOLUTION DANS LE CYCLOHEXANE

Le choix du cyclohexane comme solvant de cette étude a été dicté par l'utilisation de solvants apolaires type white spirit lors de la mise en œuvre des solutions hydrofugeantes. Le cyclohexane utilisé est fourni par la société Aldrich, et est de qualité 99+%. L'établissement des isothermes d'adsorption nécessitant la détermination précise des concentrations après contact avec les solides, une méthode de dosage des produits hydrofugeants dans le cyclohexane a été mise au point. Elle utilise les propriétés absorbantes dans la gamme infrarouge des molécules, propriétés décrites dans les paragraphes précédents.

III.6.2.5.1. Principe

La spectrophotométrie est une méthode largement utilisée en dosage : elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement lorsque celui ci traverse la solution à doser. L'absorbance est, dans les conditions optimales, proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.



La loi de Beer-Lambert s'exprime, dans ces conditions :

$$A = -\log\frac{I}{I_o} = abc$$

avec: A : l'absorbance de la bande
I_0 : intensité à l'entrée de la solution
I : intensité à la sortie
a : une constante caractéristique de la bande (absorptivité molaire)
b : la largeur de la solution traversée
c : concentration

Il convient maintenant de déterminer quelle bande d'adsorption est à prendre en compte pour effectuer ces dosages, avant de mettre au point une procédure permettant l'accès aux droites d'étalonnage.

III.6.2.5.2. Choix de la bande d'absorption utilisée pour le dosage

Les expériences étant menées en phase cyclohexane, la contribution de ce dernier est retranché au spectre brut enregistré (voir § III.6.2.5.3.). Ainsi, la longueur d'onde considérée ne doit pas se situer dans une gamme spectrale présentant des absorptions importantes de l'alcane. En effet, il est nécessaire de travailler sur des domaines d'absorption ne saturant pas. De plus, il est préférable que cette bande appartienne au squelette siloxanique, et ce, pour deux raisons :

- pour être comparables, les isothermes d'adsorption concernant les différents adsorbats doivent être construites grâce à des méthodes aussi semblables que possible. Le choix d'une même bande, présente dans les quatre produits, semble ainsi être le plus judicieux.

- le squelette est a priori la partie la plus stable de ces molécules. Or, pour éviter les artefacts dus à une modification de l'environnement chimique de la liaison utilisée pour le dosage lors de la mise en contact avec les solides, il est préférable que celle-ci appartienne à un groupement stable.

Le profil de la bande d'absorption est également un élément important : la quantification de l'absorbance nécessite la définition de bornes, qui interdit par exemple l'emploi de bandes en épaulement, double pic...

Le choix de la bande d'absorption étudiée s'est portée sur la bande située autour de 755 cm^{-1}, spécifique des groupements $Si(CH_3)_3$. Outre qu'elle satisfait aux conditions énoncées plus haut, cette dernière est utilisée classiquement pour déterminer la quantité de ces groupements dans les polymères silicones (Lipp et Smith, 1991).

III.6.2.5.3. Procédure expérimentale

Les largeurs de cellule utilisées sont fonction de deux critères. La précision de mesure maximale est atteinte lorsque la largeur de solution traversée est la plus grande. Toutefois le signal ne doit pas être supérieur la valeur de 1.3, au risque de dépasser la limite de linéarité du détecteur. Après différents tests, les épaisseurs de 1, 2 et 5 millimètres ont été retenues.

Afin de faire apparaître spécifiquement la contribution des trisiloxanes, la contribution spectroscopique du cyclohexane est retranchée à chaque spectre (figure **III.58**). Pour éviter des biais de mesure consécutifs à l'adsorption antérieure de molécules d'hydrofugeant sur les fenêtres de la cellule, le spectre de l'alcane est enregistré aux différentes largeurs, préalablement à chaque série de mesure. De plus, les mesures sont réalisées par ordre croissant des concentrations. La soustraction proprement dite est réalisée par l'annulation du domaine de proche infrarouge situé entre 4700 et 5400 cm^{-1}. Cette zone a été sélectionnée car elle contient des harmoniques de second ordre de vibrations propres au cycle : les spectres du cyclohexane pur et des différentes solutions de trisiloxanes se superposant parfaitement dans ce domaine. Le coefficient de soustraction est ajusté manuellement, il est, en règle générale, de l'ordre de 0.99. Il est, en effet, inférieur à 1, de par la contribution des trisiloxanes.

Le programme de traitement des spectres infrarouge (Opus/IR 3.0 de Brucker) permet de calculer différentes variables destinées à quantifier une bande d'absorption : aires, hauteurs; chacune étant calculée selon différentes méthodes (ligne de base, bornes...). La variable prise en compte ici est la hauteur du pic, calculée entre le minimum local coté haute fréquence et le point d'inflexion coté basse fréquence (figure **III.59**). Pour chaque solution, ces bornes sont ajustées manuellement.

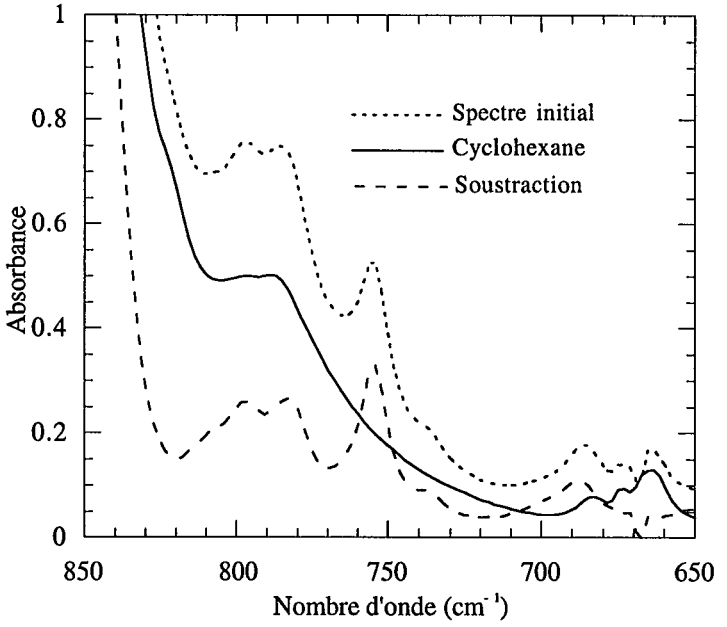


*Figure **III.58** : Soustraction du spectre du cyclohexane au spectre d'une solution à 2g/l d'amine II, largeur de cellule : 2 mm.*

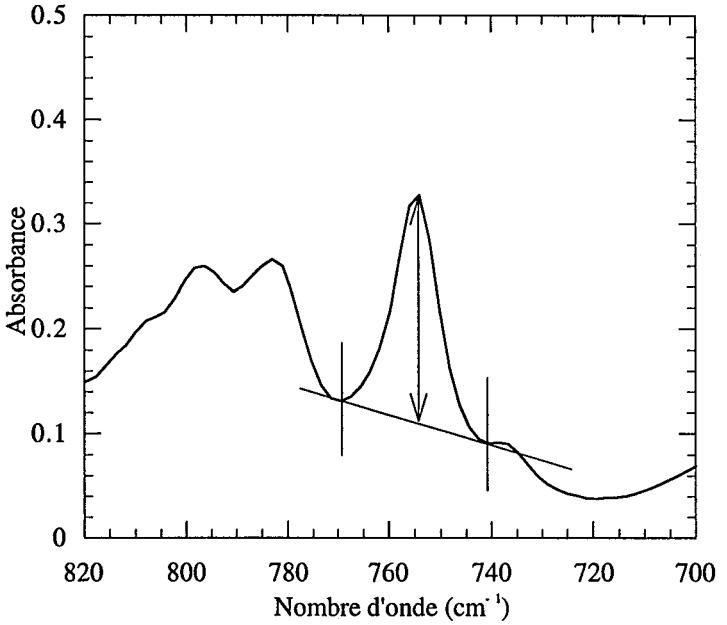


*Figure **III.59** : Calcul de la hauteur du pic d'absorption à 755 cm^{-1}.*

Afin de vérifier le bien-fondé de la démarche, on trace le graphe exprimant les hauteurs de pic d'une même solution en fonction de l'épaisseur de la cellule (figure **III.60**). La linéarité observée montre l'applicabilité de la loi de Beer-Lambert à la hauteur de la bande à 755 cm^{-1}. Pour s'affranchir de la variable "Largeur de la cellule", les hauteurs de pic sont ramenées à celle équivalente à 1 cm de solution traversée.

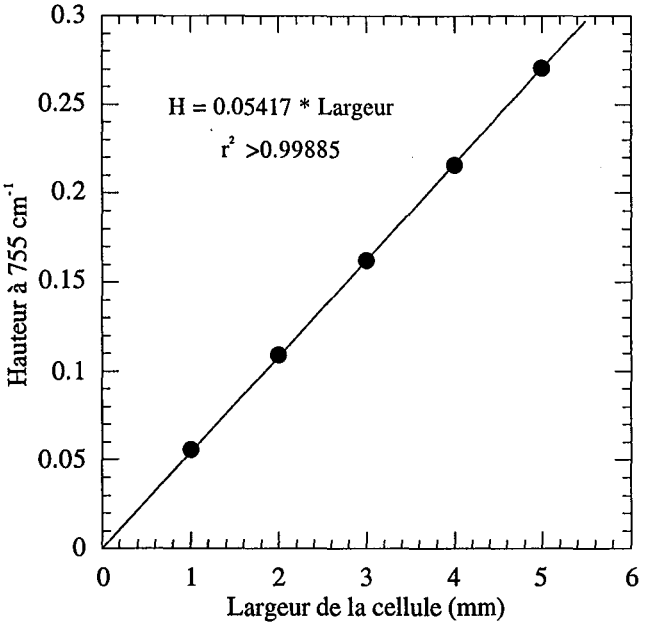


*Figure **III.60** : Hauteur du pic à 755 cm^{-1} en fonction de la largeur de la cellule (solution à 1g/l d'amine II)*

Les relations de Beer-Lambert des quatre produits figurent dans l'annexe C. Le tableau **III.24** résume les absorptivités molaires des droites considérées, ainsi que les coefficients de régression. Pour conserver la signification physique des relations de Beer Lambert, les régressions sont calculées de manière à ce que les droites passent par l'origine. Ceci va de pair avec la soustraction de la contribution du cyclohexane. L'équation reliant la concentration ([C]) en mmol/l à la hauteur (H) du pic à 755 cm^{-1} normé pour 1 cm de solution traversée est donc, pour l'amine II par exemple :

$$H = 0.22862\ [C]$$

Produit	Amine II	Amine III	Anhydride	Diacide
Coefficient directeur	0.22862	0.23021	0.177311	0.19164
Coefficient de régression	0.9999708	0.99986068	0.99987465	0.99998221
Masse molaire	419.82	433.84	362.62	380.63

*Tableau **III.24** : Absorptivité et masse molaires des produits expérimentaux*

Lorsque la quantité de trisiloxanes en solution est inférieure au seuil de détection (absence de pic en infrarouge), la concentration est considérée comme nulle.

La figure **III.61** présente les absorptivités molaires en fonction des masses molaires des produits. La variation pourrait être reliée à la masse molaire des produits, à l'exception du diacide.

Ceci peut être du à des modifications des absorptions infrarouges engendrées par l'organisation de ce produit en phase cyclohexane, trouvant leur origine dans la présence des groupements acides carboxyliques, beaucoup plus polaires que les autres.

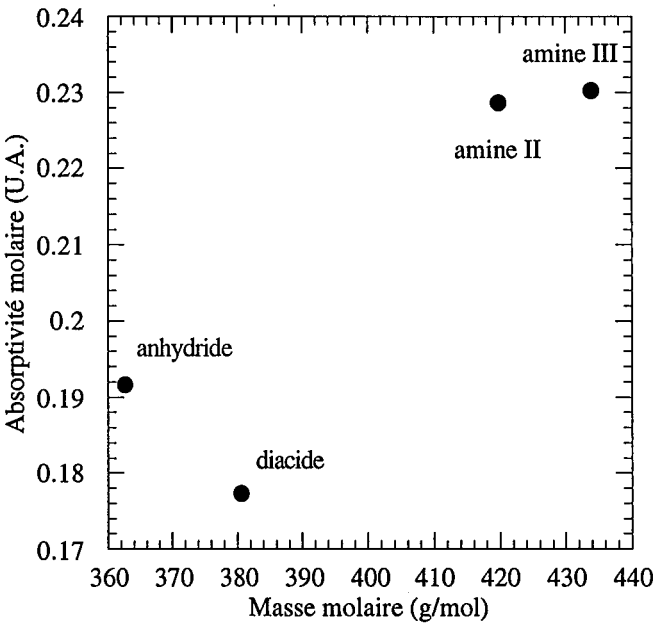


*Figure **III.61** : Absorptivité molaire des produits expérimentaux en fonction des masses molaires*

III.6.2.6. MODÉLISATIONS MOLÉCULAIRES

Pour connaître la géométrie des molécules, leur modélisation moléculaire a été réalisée grâce aux logiciels Chemdraw et Symapps (Softshell). Ce dernier logiciel est basé sur le modèle de champ de force MM2. Les résultats sont présentés figure **III.62** à **III.65**. Les sphères jaunes correspondent aux atomes de silicium, les rouges aux atomes d'oxygène, les bleues aux atomes d'azote, les grises claires aux atomes d'hydrogène et les grises foncées aux atomes de carbone.

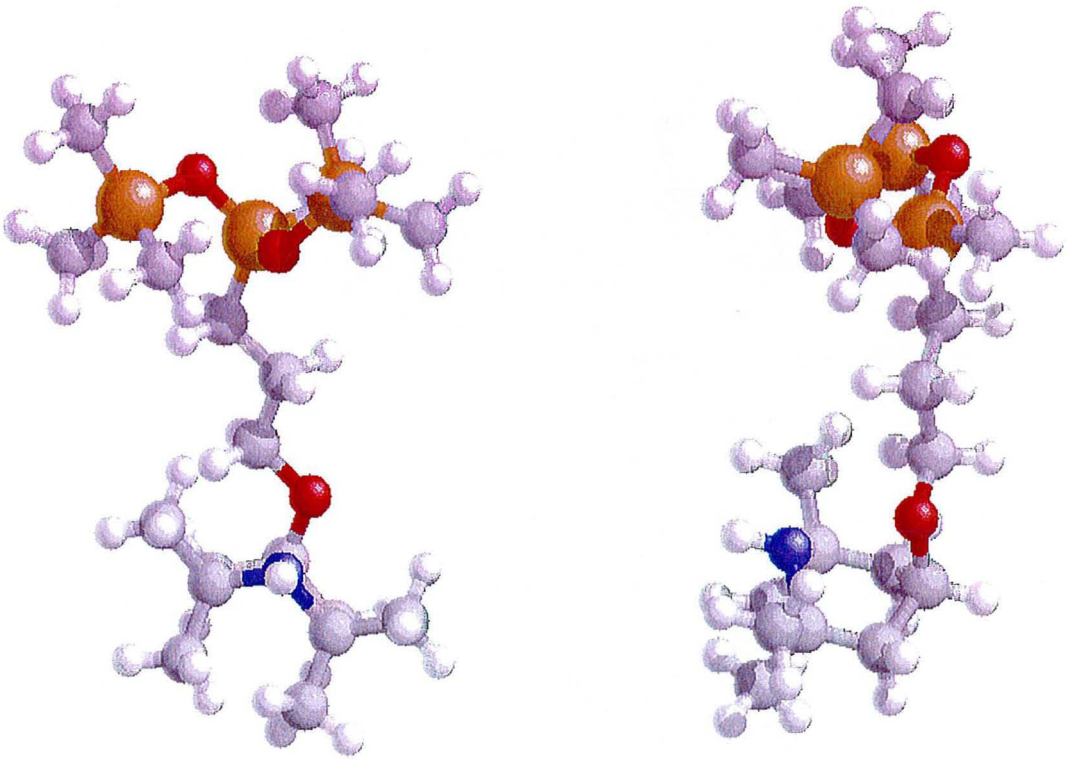


*Figure **III.62** : Résultats de la modélisation moléculaire pour l'amine II.*

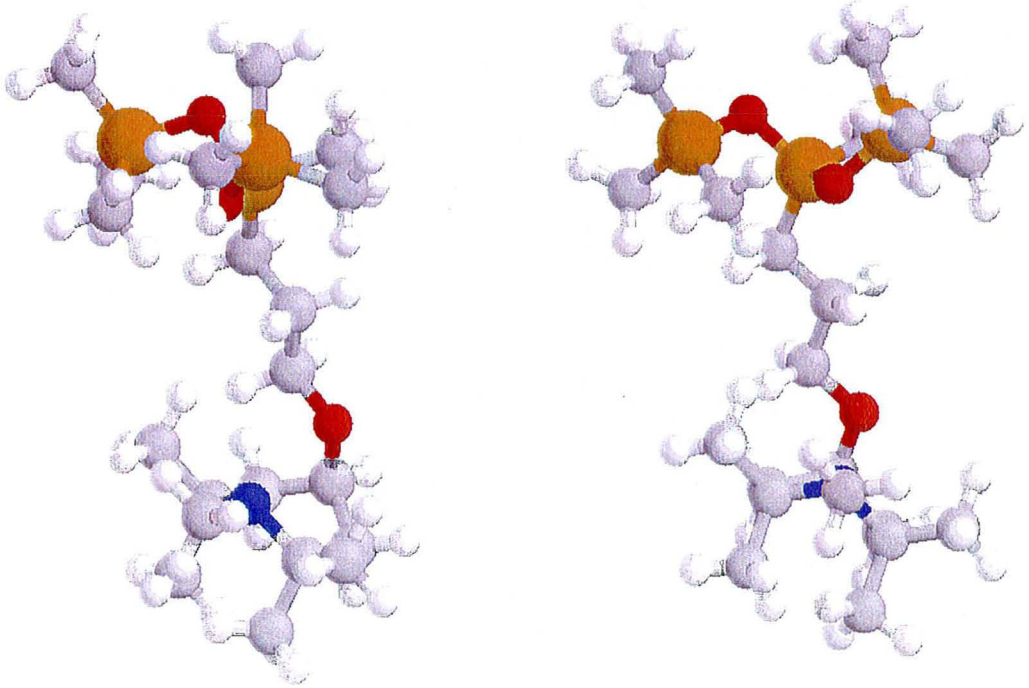


*Figure **III.63** : Résultats de la modélisation moléculaire pour l'amine III.*

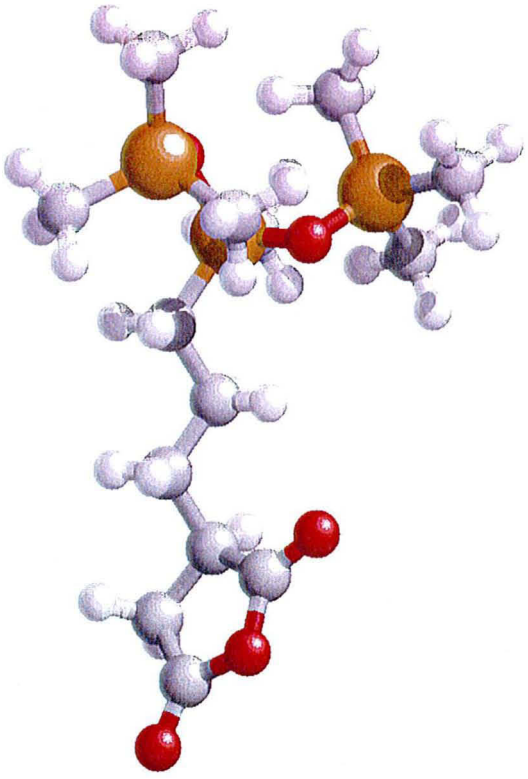


*Figure **III.64** : Résultats de la modélisation moléculaire pour l'anhydride.*

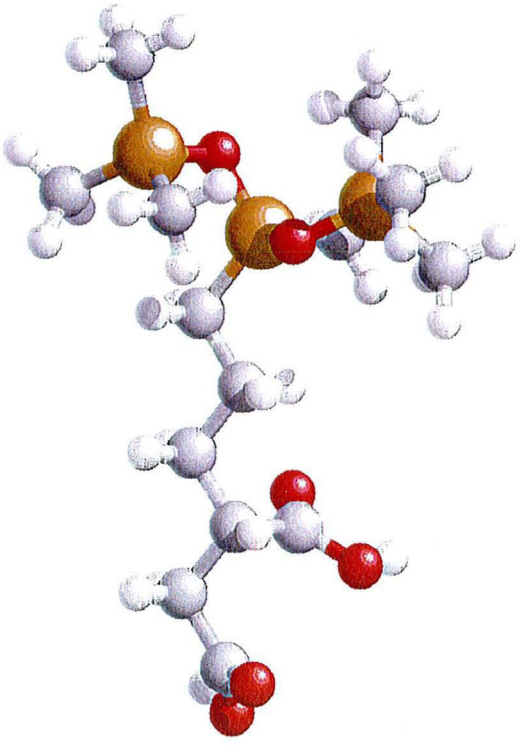


*Figure **III.65** : Résultats de la modélisation moléculaire pour le diacide.*

Les conformations des cycles terminaux des molécules pipéridiniques sont de type bateau, plaçant le plan du cycle perpendiculaire à l'axe de la chaîne CH_2. L'intérêt majeur de ces modélisations est qu'elles permettent le calcul de l'encombrement théorique des molécules à partir des coordonnées atomiques. L'encombrement de la fonction siloxane est évaluée en considérant la distance interatomique des deux atomes d'hydrogène (appartenant aux groupements $Si(CH_3)_3$) les plus éloignés, soit 8.8 Å. Pour envisager l'encombrement, on rajoute les longueurs correspondant aux rayons atomiques des deux atomes d'hydrogène terminaux (0.32 Å).

L'encombrement est donc : $A = \pi/4 * (9.44)^2 = 70$ Å^2

Soit la même valeur que celle déterminée par Ananthapadmanabhan *et al.* en 1990 à l'interface air-eau, dans le cas d'une chaîne de poly(oxy)éthylène.

Si l'on considère que les molécules en surface sont fixées par la fonction d'accrochage et présentent la partie siloxanique parallèle à la surface, la monocouche théorique correspondant à l'encombrement calculé ci-dessus est de :

$M = 10^{20}/(6.023\ 10^{23} * 70) = 2.37\ 10^{-6}$ mol/m^2

L'encombrement des molécules sera examiné à nouveau, au vu des résultats des adsorptions en phase cyclohexane.

IV. Interactions trisiloxanes / surfaces minérales

IV. INTERACTIONS TRISILOXANES / SURFACES MINÉRALES

L'étude des interactions entre les trisiloxanes et les surfaces minérales est principalement constituée par l'établissement des isothermes d'adsorption relatives à chaque couple adsorbat / adsorbant. L'adsorption des produits succiniques s'étant révélée complexe, notamment par l'intervention d'interactions liées aux fonctions carboxylates, des expériences complémentaires ont été menées. A l'issue des études d'adsorption, la réactivité trop faible de l'amine III et celle trop forte du diacide ont entraîné le choix de l'amine II et de l'anhydride pour la suite de ce travail. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la stabilité en milieu cyclohexane des couches adsorbées d'amine II et d'anhydride, évaluée par des expériences de désorption. Dans le but de sélectionner un système modèle permettant l'étude de l'évolution des propriétés superficielles (chapitre V), l'analyse de la stabilité à l'eau des systèmes silice / amine II et carbonate / anhydride est présentée en fin de ce chapitre.

IV.1. ISOTHERMES D'ADSORPTION DES HYDROFUGEANTS

Afin d'évaluer l'intensité des interactions entre les molécules hydrofugeantes et les solides présentés dans le chapitre précédent, les isothermes d'adsorption en phase cyclohexane ont été établies.

Le principe consiste à déterminer la quantité d'hydrofugeant retenue à la surface du solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. L'évolution de cette quantité apporte des informations sur l'affinité de l'hydrofugeant pour la surface. La méthode retenue pour établir les isothermes d'adsorption est celle dite "méthode des restes" : les adsorptions sont réalisées par lots, chaque expérience consistant à mettre le solide en contact avec une solution de concentration initiale connue. Une fois l'équilibre atteint, la concentration d'équilibre est mesurée. Le calcul des quantités adsorbées est alors effectué en considérant que les molécules "manquantes" dans les solutions d'équilibre sont retenues à la surface. L'isotherme proprement dite est obtenue en portant, pour la

totalité du lot, les valeurs de quantités adsorbées ($\mu mol/m^2$) en fonction des concentrations d'équilibre (mmol/l). L'unité de ces dernières a été choisie afin que les résultats afférents aux différents trisiloxanes soient comparables. Les surfaces prises en compte pour exprimer les quantités adsorbées sont celles calculées à l'azote par la méthode BET.

IV.1.1. MODE OPÉRATOIRE

Les isothermes d'adsorption des différents adsorbats sur les différents solides ont été établies selon le même mode opératoire, illustré figure **IV.1** :

- Les solutions initiales d'adsorbat sont obtenues par dilutions succesives de la solution mère, celle-ci étant préparée par pesée à partir de l'adsorbat pur. La gamme de concentrations initiales s'étend de 0.1 à 10 g/l.

- Afin de travailler dans des conditions similaires de recouvrement en vapeur d'eau, les solides sont, préalablement placés dans une enceinte où règne une pression relative de vapeur d'eau de 0.75, pression contrôlée par une solution aqueuse saturée en NaCl (Lide, 1993).

- Les expériences sont menées pour les différents solides en utilisant le même rapport surface de solide/volume de liquide, soit 40 m^2 pour 60 ml. Cela correspond à 1 g de silice, 2 g de carbonate de calcium ou de pyrophyllite, et entre 1.1 et 1.3 g d'hydrates cimentaires en fonction du lot de synthèse utilisé.

- Les différentes solutions initiales sont ensuite mises en contact avec les solides, dans les réacteurs. Ceux-ci sont ensuite placés dans une enceinte thermostatée à 30°C, sur un agitateur rotatif (20 tours par minute).

- Après 24 heures, les tubes sont placés verticalement pendant cinq minutes, afin que la majorité de la phase solide se sépare du liquide par simple sédimentation.

- Une fraction des solutions surnageantes sont ensuite centrifugées (10 minutes à 15200g) avant d'être analysées en transmission infrarouge pour déterminer les concentrations d'équilibre. Cette centrifugation permet d'analyser des solutions exemptes de particules solides, susceptibles de perturber l'analyse infrarouge.

- Les culots des réacteurs sont placés sur papier séparateur de phases. Après séchage à l'air libre (pendant environ 24 heures), les solides sont examinés par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse.

Les spectres sont présentés suivant l'ordre croissant des concentrations initiales, le premier spectre étant celui du solide nu. Sauf cas particulier, seules les bandes des produits adsorbés sont spécifiées, les bandes propres aux solides figurant dans le chapitre III consacré aux caractérisations des solides.

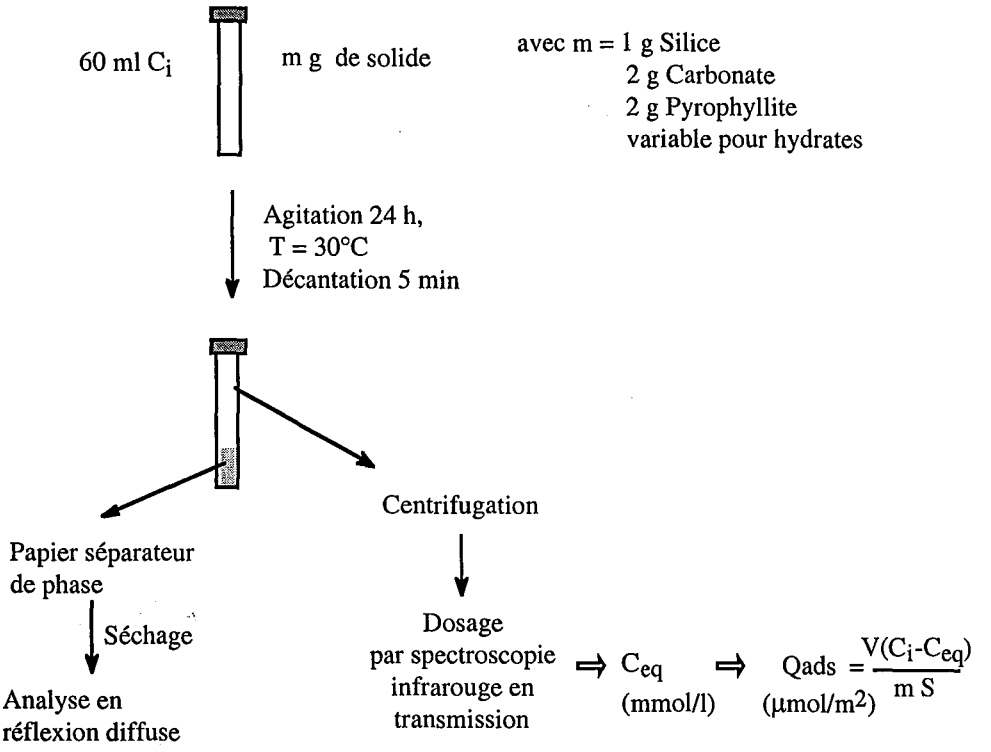


Figure IV.1 : Mode opératoire de l'établissement des isothermes d'adsorption des trisiloxanes en phase cyclohexane

IV.1.2. PRÉCISION DES ISOTHERMES

L'objet de ce paragraphe est de mettre en relations les incertitudes liées à la méthode de dosage avec l'isotherme d'adsorption résultante.

Dans un premier temps, l'erreur sur la quantité adsorbée sera examinée, les problèmes spécifiques à la méthode de dosage mise au point dans le cadre de cette étude seront ensuite considérés.

Le calcul d'erreur sur la quantité adsorbée, défini équation **II.4** est porté sur l'isotherme d'adsorption de l'amine II sur la silice (figure **IV.2**). L'erreur sur la quantité adsorbée augmente avec la concentration d'équilibre. Ceci traduit en fait que la différence entre la concentration initiale et la concentration d'équilibre devient de plus en plus faible.

En outre, il est apparu, après examen des différentes isothermes, que le changement de la largeur de cellule utilisée pour effectuer le dosage des solutions d'équilibre s'accompagnait d'un décrochement dans les isothermes d'adsorption, visible ici entre les concentrations d'équilibre de 3 et 4 mmol/l. La dépendance de la concentration mesurée avec l'épaisseur de la cellule est a priori surprenante, en effet, sur une même solution, la linéarité [hauteur du pic considérée]-[largeur de la cellule] avait bien été observée (figure **III.58**).

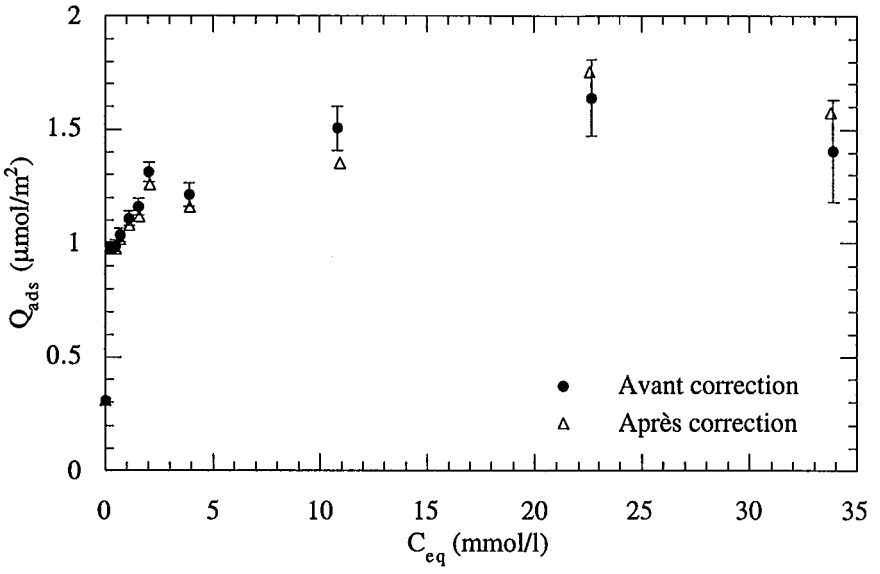


*Figure **IV.2** : Erreur sur l'isotherme d'adsorption de l'amine II sur la silice OX50*

L'examen attentif des hauteurs de pics en fonction de l'épaisseur de la cellule a été mené sur trois concentrations différentes d'amine II. De plus, l'isotherme d'adsorption de l'amine III sur les hydrates cimentaires a été réalisée en enregistrant aux différentes épaisseurs les spectres des solutions d'équilibre. Ces expériences ont permis de montrer que le décrochement était bien dû à une erreur expérimentale. Il a notamment été montré qu'une erreur systématique existait dans la largeur de la cellule. Une correction de la méthode de dosage a été mise au point, en considérant l'épaisseur réelle de la cellule, supérieure de 28 µm à celle indiquée sur la cellule. Elle est développée dans l'annexe D.

L'application de cette correction, tant à l'établissement des droites d'étalonnage qu'à celui de l'isotherme d'adsorption, sur le système silice OX50/amine II est présentée sur la figure **IV.2. Après correction, les points sont toujours situés dans l'intervalle d'incertitude de l'isotherme d'adsorption**. C'est pourquoi les isothermes considérées dans la suite de ce chapitre sont-elles établies par l'utilisation de la méthode de dosage développée initialement. On restera toutefois critique vis à vis de la précision des quantités adsorbées, notamment lors des changements de largeurs de cellule.

Il est bon ici de rappeler que la méthode de dosage utilisée a été mise au point et développée pour cette étude, et que, contrairement aux méthodes utilisant des dosages d'absorptiométrie UV ou visible, la réponse infrarouge des trisiloxanes est relativement faible. Ceci peut entraîner une faible précision sur les concentrations mesurées et donc des points singuliers sur les isothermes d'adsorption.

L'enseignement de ces réflexions sur la précision d'un tel dosage peut être que la linéarité exemplaire d'une droite d'étalonnage (avec ici des coefficients de régression supérieurs à 0.9999) n'est pas gage d'une précision suffisante à l'établissement d'une isotherme d'adsorption par la méthode des restes.

IV.1.3. ADSORPTION DES PRODUITS PIPÉRIDINIQUES

Les deux produits pipéridiniques ne différant que par le statut du groupe terminal : N-H ou N-CH_3, la comparaison des isothermes d'adsorption de ces deux produits sur les différents solides peut renseigner sur les modes d'adsorption.

IV.1.3.1. INTERACTIONS SILICE OX50 / PRODUITS PIPÉRIDINIQUES

IV.1.3.1.1. Silice OX50 / amine II

L'isotherme d'adsorption de l'amine II sur la silice (figure **IV.3**) débute à faible concentration par une marche verticale, puis atteint progressivement un pseudo-plateau. Ce dernier apparaît vers, une concentration à l'équilibre de 10 mmol/l, et correspond à une quantité adsorbée de 1.6 ± 0.2 µmol/m^2.

L'étude par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse des solides recouverts (figure **IV.4**) montre la disparition de la bande relative aux hydroxyles des silanols libres (3744 cm-1), et ce, à partir d'une concentration d'équilibre de 0.25 mmol/l soit d'une quantité adsorbée proche de 1 µmol/m2. De manière simultanée, le massif situé à 3660 cm-1 augmente. Ceci tendrait à prouver que la perturbation des silanols libres par des liaisons hydrogène avec le groupement amine de l'absorbat leur confère une vibration infrarouge typique des silanols internes.

La disparition des silanols libres, ainsi que la diminution et le déplacement de 3400 cm^{-1} à 3300 cm^{-1} du massif relatif aux hydroxyles de l'eau de surface, individualise le massif des silanols internes. Le changement de nombre d'onde du massif des hydroxyles de l'eau irait dans le sens d'une augmentation des liaisons hydrogène. Comme nous l'avons vu dans le chapître III, le domaine spectral relatif aux déformations de l'eau n'est pas exploitable dans le cas de la silice, car il contient des harmoniques et combinaisons propres au solide. L'adsorption des trisiloxanes est visible par l'apparition des différents groupements C-H, principalement le massif situé entre 2800 et 3000 cm^{-1}, ainsi que dans une moindre mesure, les bandes relatives aux groupements CH_2 de la chaîne carbonée (vers 1455 cm^{-1}), et celles des CH_3 des groupements $C(CH_3)_2$ (vers1370 cm^{-1}). Les vibrations du squelette siloxanique de l'adsorbat sont quant à elles masquées par les bandes propres de la silice.

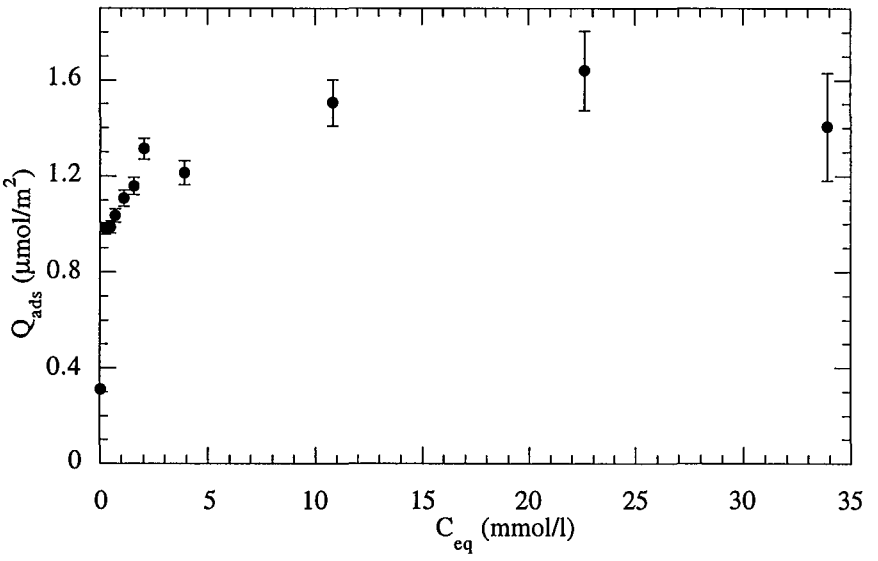


*Figure **IV.3** : Isotherme d'adsorption de l'amine II sur la silice OX50*

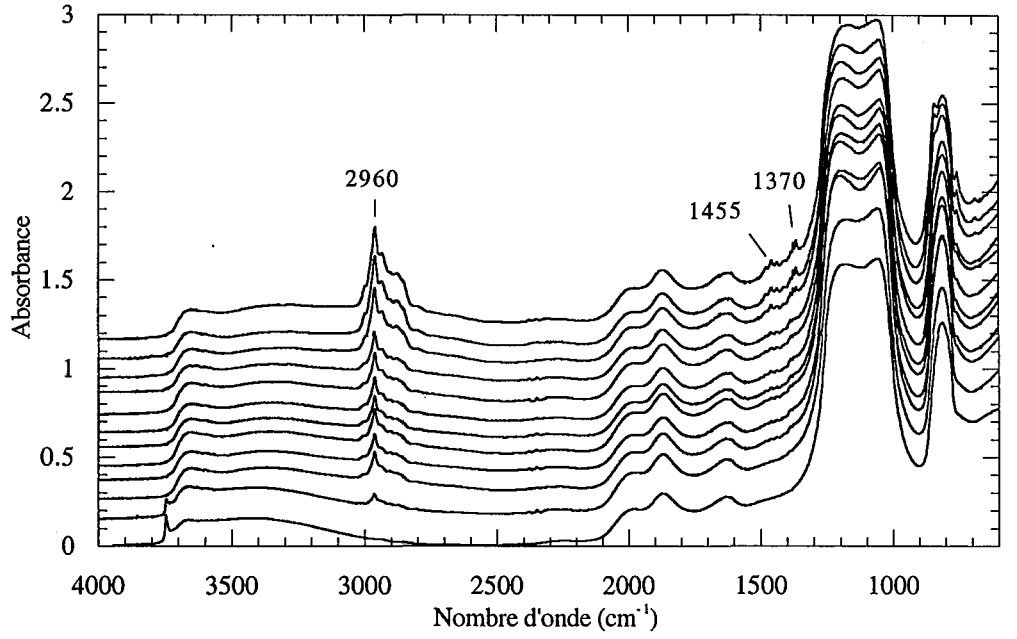


*Figure **IV.4** : Spectres IR en réflexion diffuse de la silice OX50 après adsorption d'amine II*

IV.1.3.1.2. Silice OX50 / amine III

L'isotherme d'adsorption (figure **IV.5**) montre que la quantité adsorbée croît aux faibles concentrations d'équilibre jusqu'à une valeur de 0.6 µmol/m^2, puis atteint progressivement un pseudo-plateau situé à environ 1.2 ± 0.2 µmol/m^2.

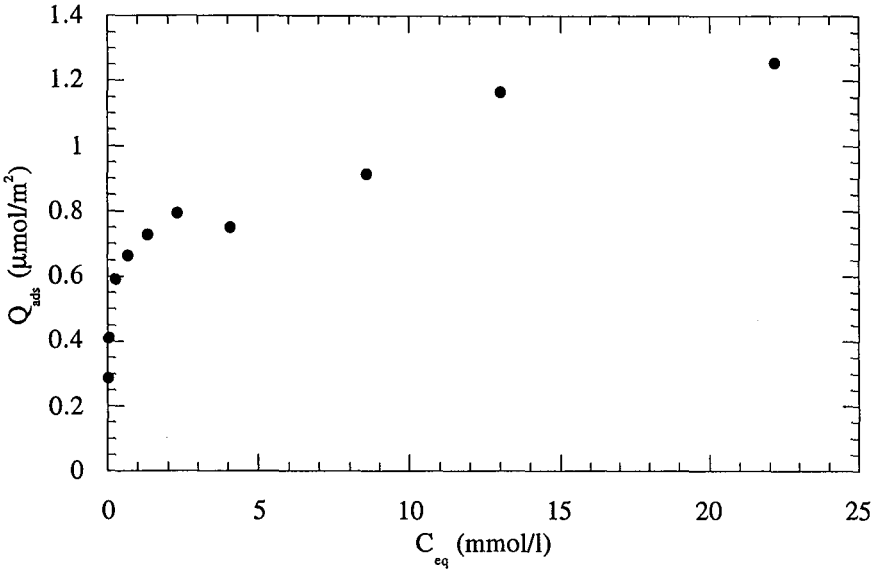


*Figure **IV.5** : Isotherme d'adsorption de l'amine III sur la silice OX50*

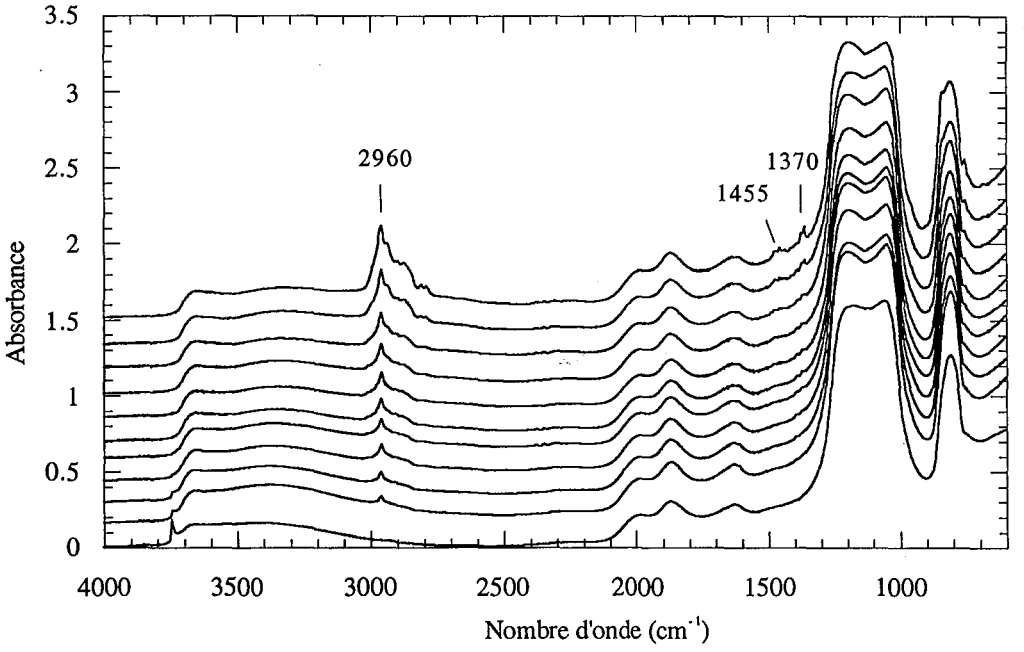


*Figure **IV.6** : Spectres IR en réflexion diffuse de la silice OX50 après adsorption d'amine III*

Les spectres d'absorption infrarouge des solides recouverts (figure **IV.6**) montrent l'apparition des bandes relatives aux trisiloxanes, principalement le massif de vibration de valence des groupements C-H avec un pic marqué à 2960 cm^{-1}. La vibration d'élongation des silanols disparaît complètement lorsque l'isotherme quitte la branche verticale (comme dans le cas de l'amine II). De plus, le massif relatif aux élongations des O-H de l'eau montre la même évolution que pour le

système silice OX 50 / amine II, avec un déplacement vers des nombres d'onde de l'ordre de 3300 cm^{-1}.

IV.1.3.2. INTERACTIONS PYROPHYLLITE / PRODUITS PIPÉRIDINIQUES

IV.1.3.2.1. Pyrophyllite / amine II

L'isotherme d'adsorption de l'amine II sur la pyrophyllite (figure **IV.7**) présente une branche verticale aux faibles concentrations, jusqu'à une quantité adsorbée de 0.7 $\mu mol/m^2$, puis une augmentation progressive vers un plateau, atteint à une concentration proche de 10 mmol/l pour une quantité adsorbée de 1.2 ± 0.2 $\mu mol/m^2$.

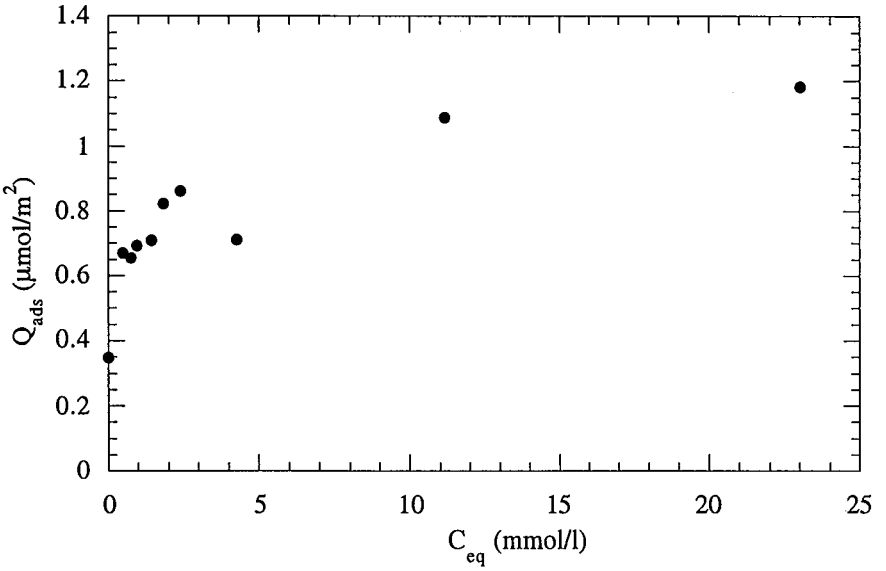


*Figure **IV.7**: Isotherme d'adsorption de l'amine II sur la pyrophyllite*

L'intensité des vibrations d'élongation des hydroxyles de la pyrophyllite rend difficile la visualisation de l'apparition des bandes relatives à l'adsorbat sur les spectres en réflexion diffuse des solides recouverts (figure **IV.8**). Celle-ci n'est visible que pour les bandes les plus intenses du trisiloxane : 2960 et 1260 cm^{-1}. De la même manière, les bandes relatives à l'eau restent inchangées au cours de l'adsorption.

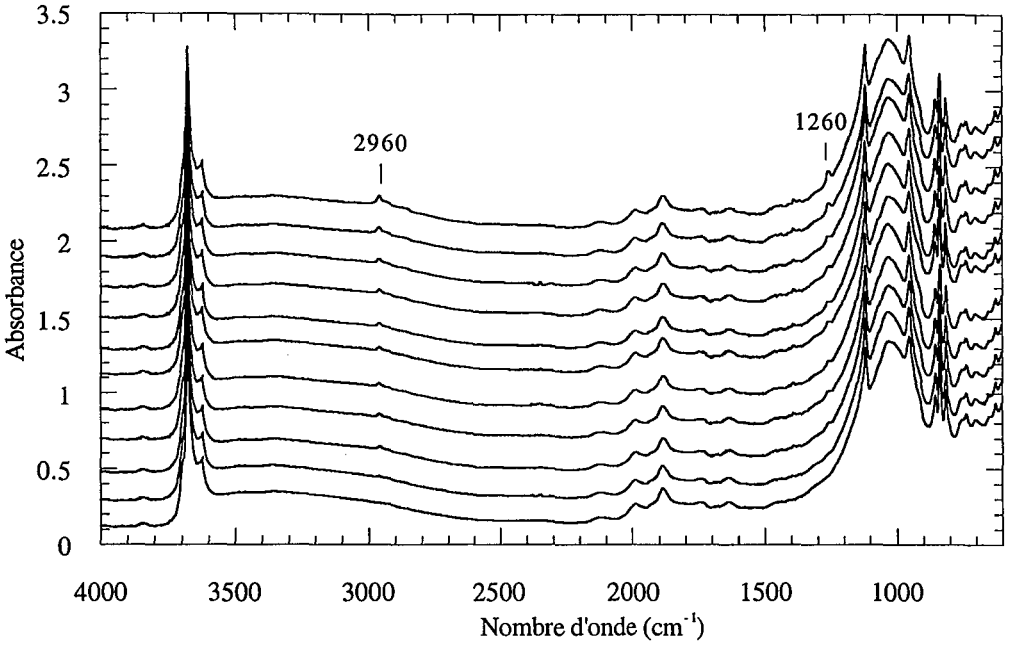


*Figure **IV.8**: Spectres IR en réflexion diffuse de la pyrophyllite après adsorption d'amine II.*

IV.1.3.2.2. Amine III / pyrophyllite

Cette isotherme (figure **IV.9**) présente une branche verticale jusqu'à 0.3 µmol/m^2, puis une progression vers un pseudo-plateau situé environ à 0.8 ± 0.2 µmol/m^2.

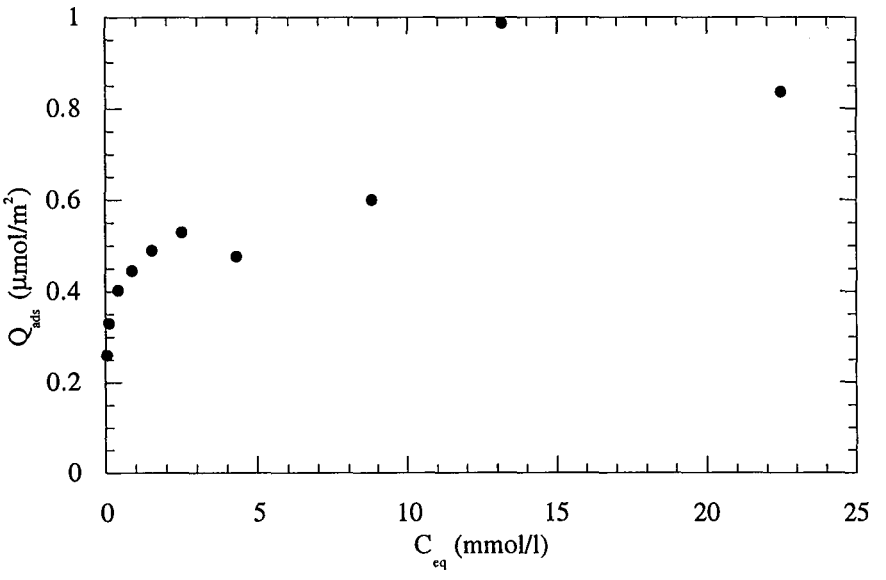


*Figure **IV.9** : Isotherme d'adsorption de l'amine III sur la pyrophyllite*

Les spectres en réflexion diffuse (figure **IV.10**) sont similaires à ceux du système pyrophyllite / amine II.

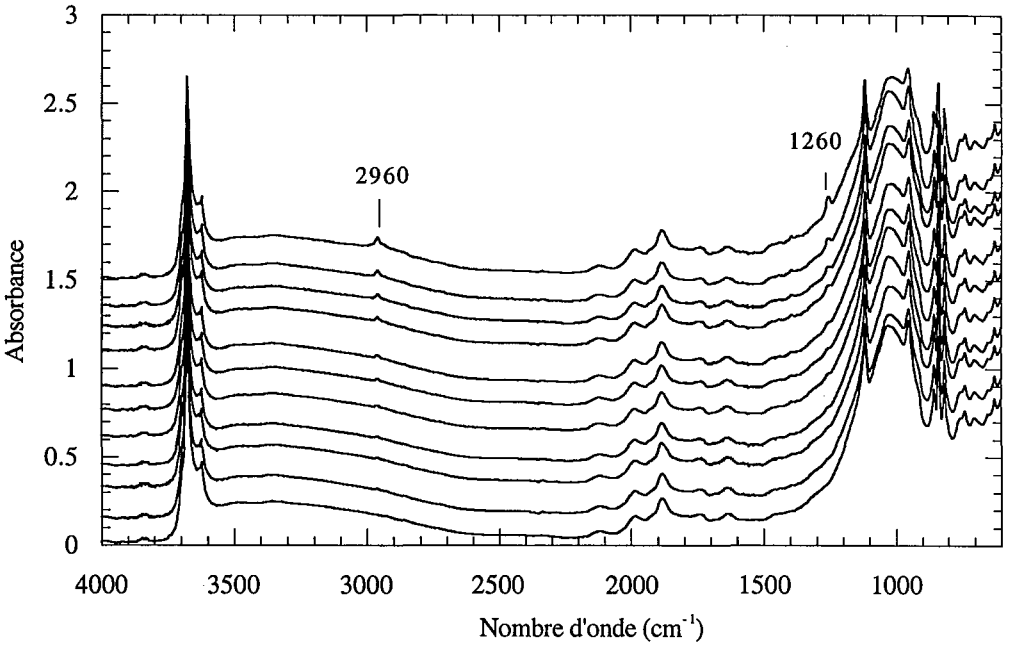


*Figure **IV.10** : Spectres IR en réflexion diffuse de la pyrophyllite après adsorption d'amine III.*

IV.1.3.3. INTERACTIONS CARBONATE / PRODUITS PIPÉRIDINIQUES

IV.1.3.3.1. Carbonate / amine II

L'isotherme d'adsorption (figure **IV.11**) présente une branche verticale aux faibles concentrations, beaucoup moins marquée que dans le cas des silicates, jusqu'à une quantité adsorbée de 0,2 µmol/m^2, et un pseudo-plateau obtenu vers 0.9 ± 0.2 µmol/m^2.

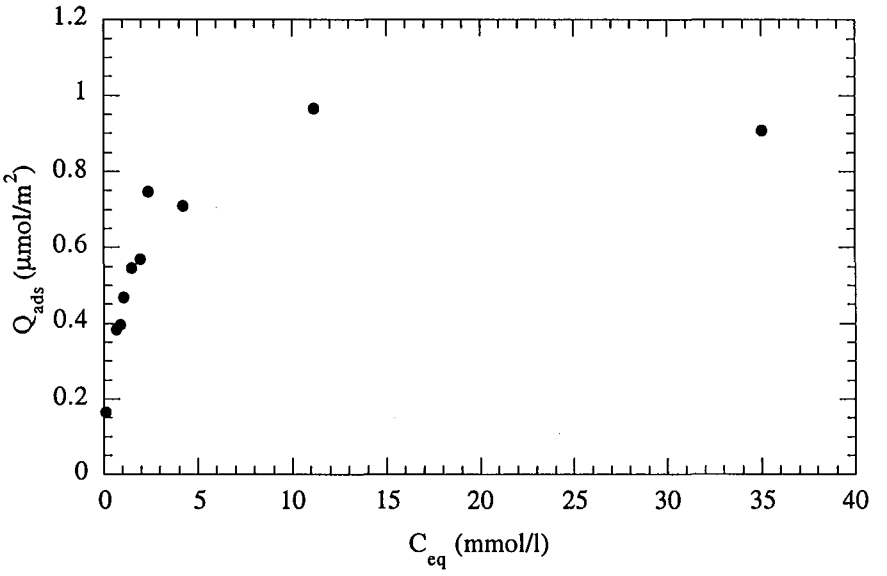


*Figure **IV.11** : Isotherme d'adsorption de l'amine II sur le carbonate Socal 31*

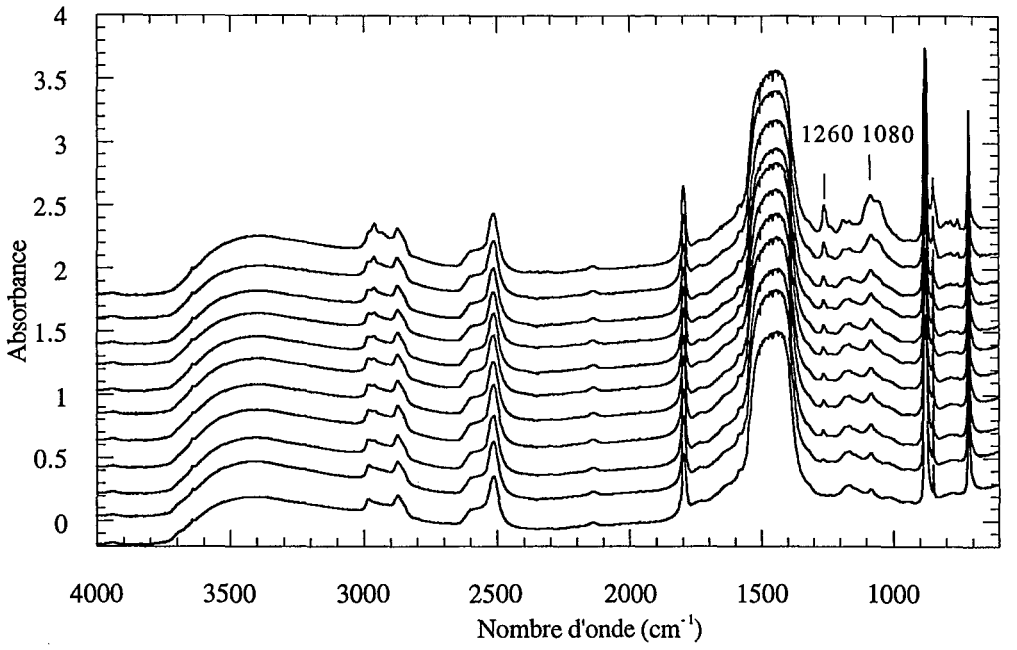


Figure IV.12 : Spectres IR en réflexion diffuse du carbonate après adsorption d'amine II.

Les spectres infrarouge des solides recouverts, réalisés en réflexion diffuse (figure **IV.12**), montrent l'apparition des bandes relatives à l'adsorbat. A l'inverse de la silice et de la pyrophyllite, le domaine spectral situé entre 1000 et 1300 cm^{-1} permet de bien visualiser les bandes du squelette siloxanique (1080 cm^{-1}), celle de vibration de déformation symétrique des groupements méthyles (1260 cm^{-1}) ainsi que celle de vibration de valence des liaisons N-C (1186 cm^{-1}). En revanche, le domaine spectral des vibrations d'élongation des liaisons C-H est le siège d'absorption propre au carbonate. Ainsi la visualisation précise des bandes relatives à l'absorbat n'est pas possible : on ne note qu'une modification du profil de ce domaine. Les domaines spectraux de vibration de la molécules d'eau (3300 et 1620 cm^{-1}) ne montrent aucune différence au cours de l'adsorption. L'eau serait donc interne, ou aurait toujours accès à la surface malgré le caractère hydrophobe des molécules adsorbées

IV.1.3.3.2. Carbonate / Amine III

Cette isotherme d'adsorption (figure **IV.13**) montre une faible affinité de l'amine III pour le carbonate : la branche verticale est très peu marquée et la quantité adsorbée semble croître de manière asymptotique jusqu'à une valeur proche de 0.6 ± 0.2 $\mu mol/m^2$.

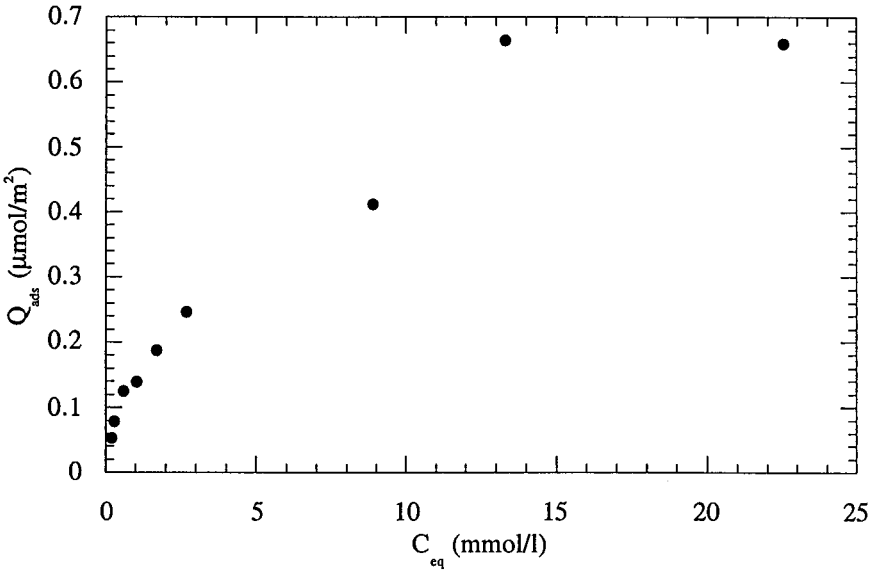


*Figure **IV.13** : Isotherme d'adsorption de l'amine III sur le carbonate Socal 31*

Les spectres infrarouge en réflexion diffuse des échantillons recouverts (figure **IV.14**) sont similaires à ceux du système Carbonate / amine II, avec l'apparition des bandes de déformation des groupements méthyle (1260 cm^{-1}) et des élongations Si-O-Si (1080 cm^{-1}).

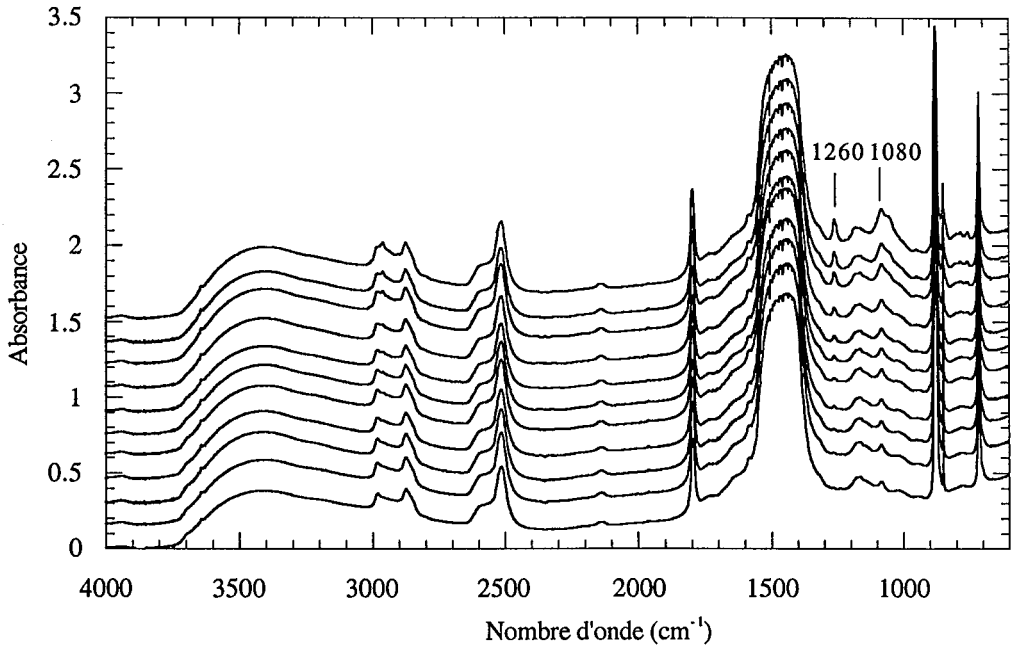


*Figure **IV.14** : Spectres IR en réflexion diffuse du carbonate après adsorption d'amine III.*

IV.1.3.4. INTERACTIONS HYDRATES CIMENTAIRES / PRODUITS PIPÉRIDINIQUES

IV.1.3.4.1. Hydrates cimentaires / amine II

L'isotherme (figure **IV.15**) présente une branche verticale jusqu'à une valeur de 0.4 µmol/m^2 environ, puis l'isotherme semble atteindre un plateau. Un minimum est observé, mais celui-ci doit être considéré avec prudence, vu les remarques exposées dans le paragraphe IV.1.2. La valeur adsorbée au plateau est donc de l'ordre de 0.8 ± 0.2 µmol/m^2.

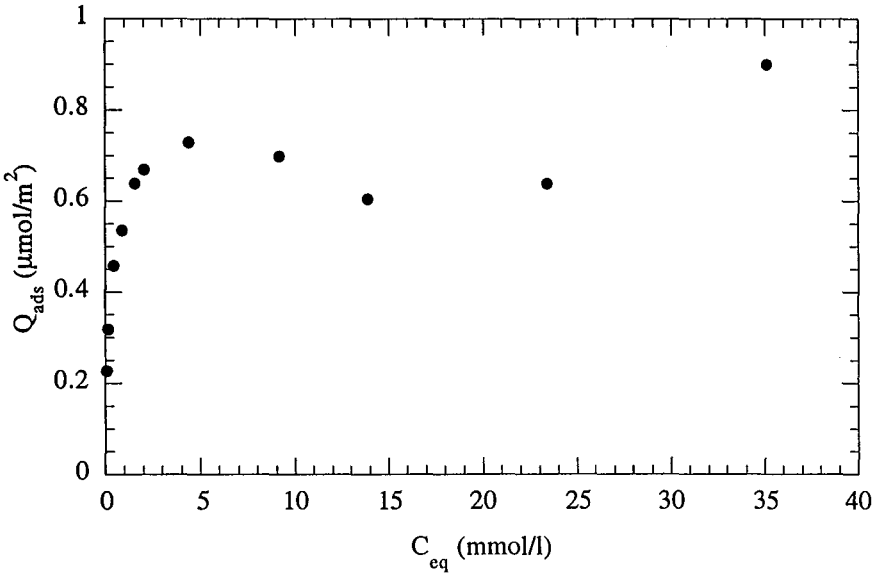


*Figure **IV.15** : Isotherme d'adsorption de l'amine II sur les hydrates cimentaires.*

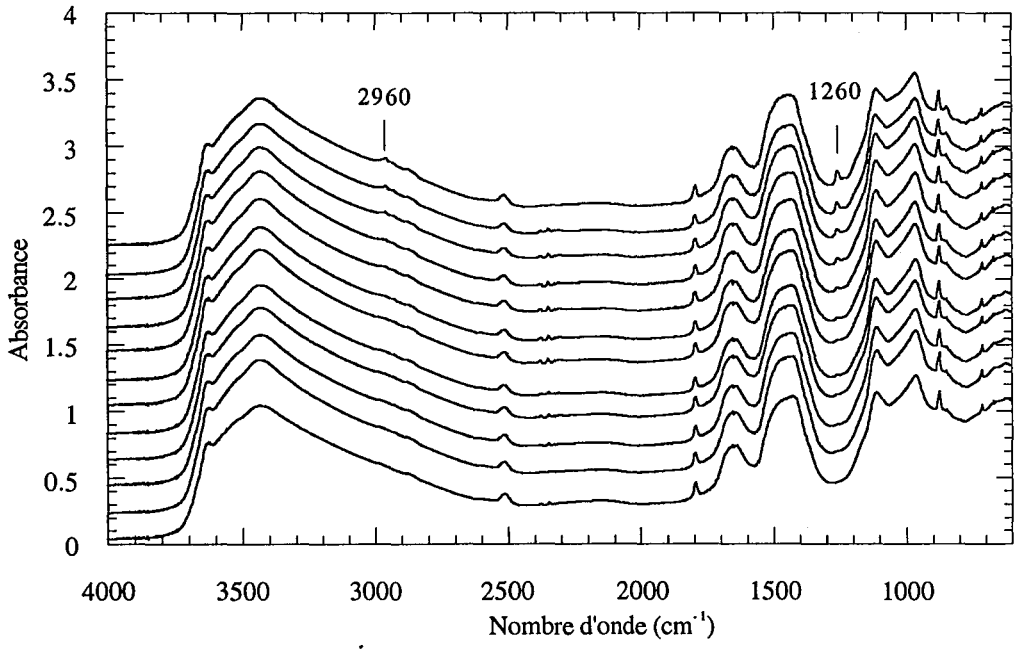


*Figure **IV.16** : Spectres IR en réflexion diffuse des hydrates cimentaires après adsoprtion d'amine II.*

Les spectres infrarouge en réflexion diffuse (figure **IV.16**) permettent l'observation des bandes de l'adsorbat, la bande d'absorption la plus remarquable étant celle située à 1260 cm^{-1} (déformation des CH_3). Elle apparaît dans une zone exempte de toute contribution des hydrates cimentaires. Les élongations des CH_3 sont également visibles vers 2960 cm^{-1}, mais dans une moindre mesure. Les massifs d'eau physisorbée sont ici inclus dans les vibrations propres au solide, leur variations ne sont donc pas détectables.

IV.1.3.4.2. Hydrates cimentaires / amine III

Cette isotherme (figure **IV.17**) quitte l'axe des ordonnées pour une quantité adsorbée de l'ordre de 0.4 µmol/m^2. La quantité adsorbée croît ensuite jusqu'à un pseudo plateau situé entre 0.8 et 1 µmol/m^2. Cette isotherme présente de nombreux points expérimentaux, car elle a été la base de la mise au point de la correction de la méthode de dosage présentée annexe D.

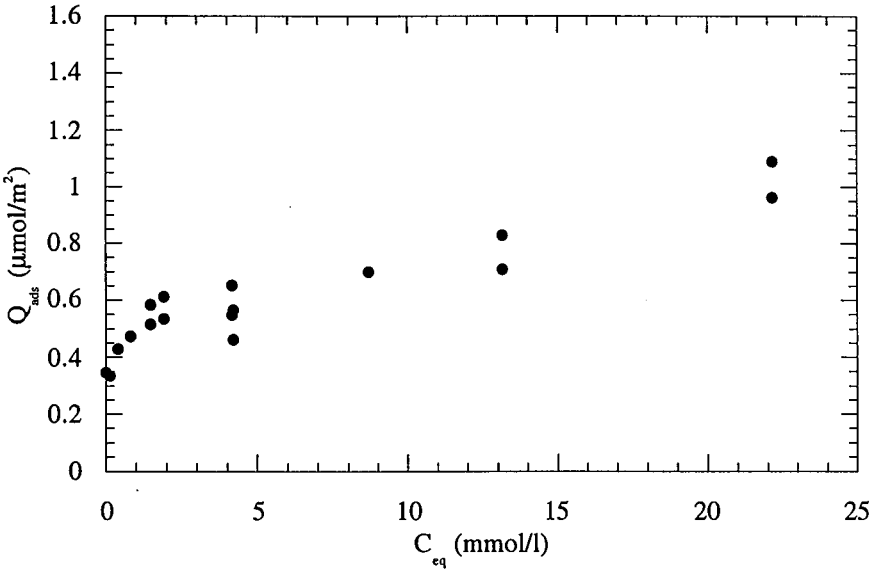


*Figure **IV.17**: Isotherme d'adsorption de l'amine III sur les hydrates cimentaires.*

Les spectres d'absorption infrarouge (figure **IV.18**) montrent essentiellement les bandes du massif de vibration des C-H (2960 cm^{-1} et 1260 cm^{-1}).

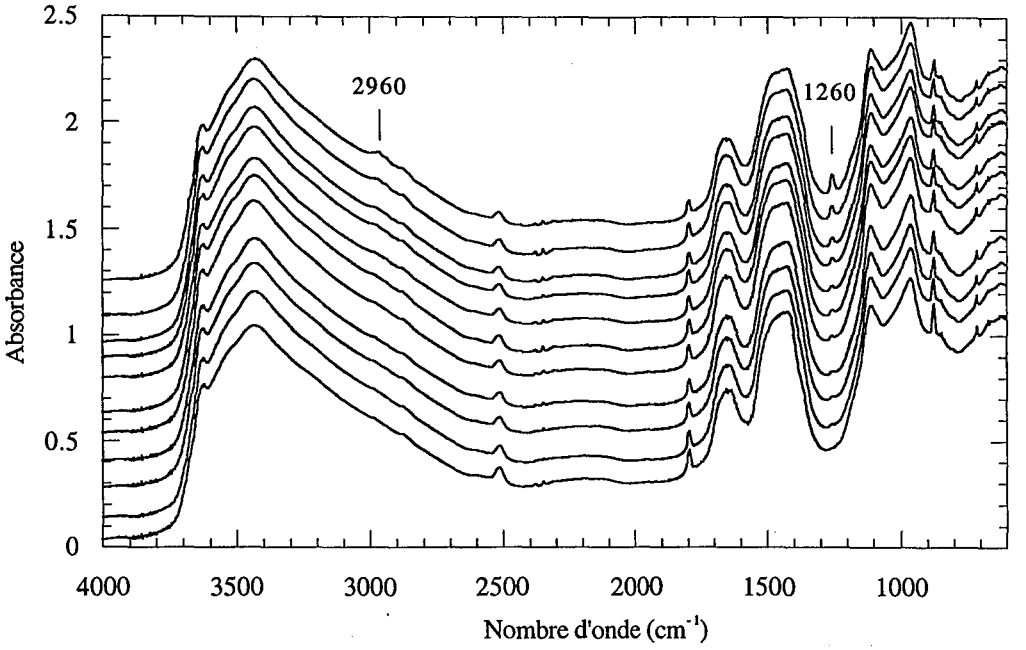


*Figure **IV.18** : Spectres IR en réflexion diffuse des hydrates cimentaires après adsorption d'amine III.*

IV.1.3.5. INTERPRÉTATIONS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DES PRODUITS PIPÉRIDINIQUES

La forme des différentes isothermes d'adsorption est similaire : une branche verticale dont l'étendue est variable, suivie de l'accession à un pseudo plateau. Compte tenu des observations faites dans le paragraphe IV.1.2, les quantités caractérisant les différentes isothermes sont, d'une part les quantités adsorbées lorsque les isothermes quittent l'axe vertical, et d'autre part les quantités aux pseudo-plateaux. Les premières peuvent être corrélées à des adsorptions de haute énergie.

Le tableau **IV.1** présente ces quantités pour les différents systèmes. La précision des mesures a fait choisir des quantités moyennes, lorsque le plateau n'est pas bien marqué.

	Amine II		Amine III	
	axe vertical	plateau	axe vertical	plateau
Silice	1	1.5	0.6	1.2
Pyrophyllite	0.5	1.1	0.35	0.8
Carbonate	0.2	0.95	0.05	0.6
Hydrates cimentaires	0.4	0.7	0.35	0.9

*Tableau **IV.1** : Quantités adsorbées en µmol/m^2 aux points particuliers des isothermes d'adsorption des produits pipéridiniques*

Comme la chimie de ces adsorbats aminés le laissait présager, les interactions les plus importante sont observées dans le cas des surfaces hydroxylées : silice et pyrophyllite. La disparition de la vibration des silanols de la silice, ainsi que les différences observées entre les adsorptions des deux produits indiquent que les interactions avec les surfaces se font par l'intermédiaire du groupement azoté.

En effet, à part les hydrates cimentaires, les solides montrent tous une affinité plus grande pour l'amine II que pour l'amine III. Ainsi, le caractère basique de l'azote apparait comme un facteur crucial pour l'adsorption de ces composés, l'amine II étant plus basique que la III. De plus, il apparaît que l'encombrement stérique du groupement méthyl de l'amine III n'empêche pas l'établissement de liaisons hydrogène entre les silanols de la silice et l'azote, la vibration de ces derniers disparaîssant. La formation de sel (ammonium) par interaction de Brønsted entre l'azote et les silanols de surface n'est pas détectée (absence de vibration infrarouge vers 2800 cm^{-1}). L'évolution des vibrations des hydroxyles de l'eau n'est visible que sur la silice. On note une transition du maximum d'absorption infrarouge de 3400 à 3300 cm^{-1}, ce qui correspond à un engagement plus important dans des liaisons hydrogène intermoléculaires. Ceci paraît a priori aller à l'inverse de l'hydrofugation de la surface. L'explication de cette évolution peut résider dans le fait que des molécules d'eau présentes dans un environnement hydrophobe ont tendance à augmenter les interactions entre elles, au détriment de celles avec le substrat, l'interaction intermoléculaire se traduisant par des liaisons hydrogène plus fortes.

D'autre part, si l'on considère les densités de molécules adsorbées atteintes aux plateaux, ou aux pseudo-plateaux, il apparaît qu'aucune n'avoisine celle d'une couche monomoléculaire de trisiloxane, orienté perpendiculairement à la surface, soit 2.37 $\mu mol/m^2$ (cf III.6.2.6).

Dans le cas de la silice, il est nécessaire de se rappeler la conformation de ces molécules déterminée dans le paragraphe III.6.2.6, avec en particulier le cycle pipéridinique perpendiculaire à l'axe des CH_2. Si la molécule conserve cette conformation au cours de l'adsorption, la molécule ne se trouverait pas perpendiculairement à la surface (en considérant l'axe des CH_2), mais pourrait se trouver "à plat", selon le modèle présenté figure **IV.19**. L'encombrement en surface peut être alors calculé comme égal à l'aire du rectangle défini sur cette même figure. D'après le modèle MM2, on obtient dans ce cas un encombrement de 131 $Å^2$, correspondant à une couche monomoléculaire de densité 1.27 $\mu mol/m^2$. Cette valeur est plus proche de celles observées aux différents plateaux.

D'autre part, il convient de signaler que la proximité de la partie siloxaniques de la molécule avec la surface de la silice n'est pas incompatible avec le caractère partiellement hydrophobe de la surface de la silice.

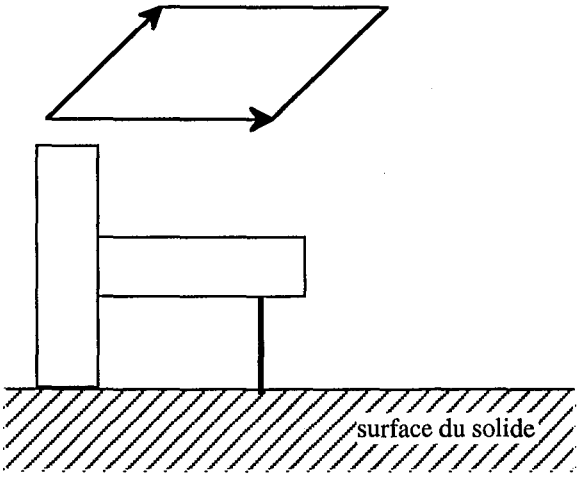


*Figure **IV.19** : Schéma de configuration des molécules pipéridiniques : type "à plat"*

Dans le cas de la pyrophyllite, on peut penser que les interactions les plus fortes ont lieu avec les hydroxyles des faces latérales, et dans une moindre mesure avec les hydroxyles des faces basales. Toutefois la forme des isothermes ne traduit pas de différence entre les interactions avec les différents types de silanols.

Les interactions entre la surface du carbonate et les produits pipéridiniques sont liées une fois de plus à la fonction d'ancrage, sans que les mécanismes soient clairement établis.

L'affinité plus importante des hydrates cimentaires avec l'amine III plutôt qu'avec l'amine II doit être rapprochée de la différence de lots de synthèse des hydrates utilisés pour ces deux séries d'expériences, ce qui est d'ailleurs visible sur les spectres infrarouge des solides initiaux. Le solide utilisé pour l'adsorption de l'amine III possède une fraction hydroxylée plus importante (vibrations infrarouge autour de 3500 cm^{-1}). Ceci pourrait expliquer les quantités d'amine III relativement importantes par rapport à celles d'amine II.

En résumé, ces produits interagissent de manière importante avec les surfaces hydroxylées. Le remplacement du groupement N-H par un groupement $N\text{-}CH_3$ entraîne une baisse des interactions, vraisemblablement par un effet stérique. Même dans le cas d'interactions faibles, comme dans le cas du carbonate, on note l'influence du groupe terminal sur les valeurs de quantités adsorbées.

IV.1.4. ADSORPTION DES PRODUITS SUCCINIQUES

La particularité des deux produits succiniques étudiés réside dans le fait que le diacide est le produit d'hydrolyse de l'anhydride. A ce titre, le domaine spectral infra-rouge 1600-1900 cm^{-1} est particulièrement intéressant, tant en ce qui concerne le statut des molécules adsorbées à la surface des solides que celui des molécules présentes dans la phase d'équilibre. En effet, suivant son environnement, le groupement carbonyle donne lieu à des absorptions situées à des nombres d'onde différents. En phase pure, la vibration du diacide est située à 1712 cm^{-1}, alors que l'anhydride présente un pic principal à 1787 cm^{-1}, accompagné d'un pic plus réduit à 1864 cm^{-1}. La dissociation du diacide entraîne, quant à elle, l'apparition de pics dans les domaines 1550-1610 cm^{-1}, vibration d'élongation antisymétrique, et 1300 -1400 cm^{-1}, vibration symétrique (Bellamy, 1975).

IV.1.4.1. INTERACTIONS SILICE OX50 / PRODUITS SUCCINIQUES

IV.1.4.1.1. Silice OX50 / anhydride

L'isotherme d'adsorption (figure **IV.20**) montre une branche verticale jusqu'à une quantité adsorbée de 0.65 $\mu mol/m^2$, suivie par un plateau atteint pour une quantité adsorbée proche de 1 ± 0.1 $\mu mol/m^2$. Les spectres en réflexion diffuse des solides recouverts montrent que la vibration des silanols ne disparait complètement qu'à partir d'une quantité adsorbée de 0.82 $\mu mol/m^2$.

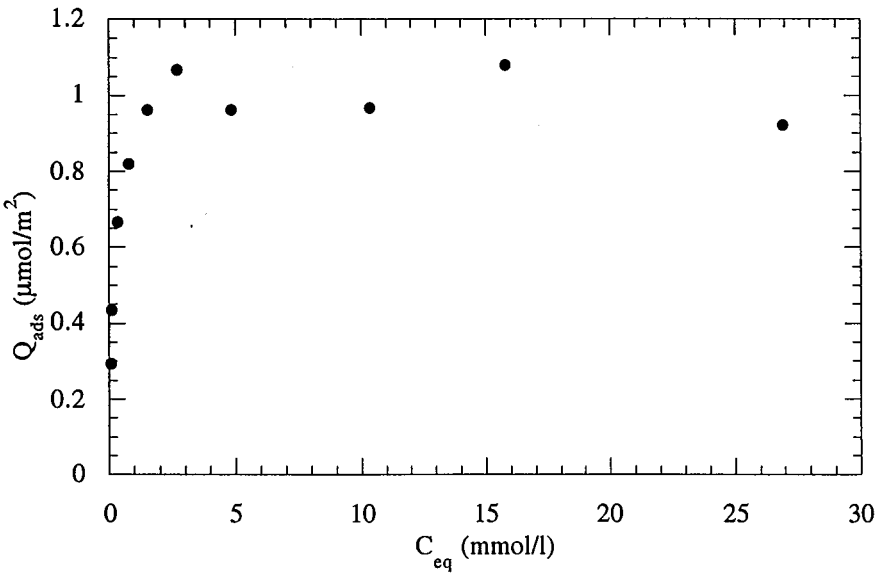


*Figure **IV.20** : Isotherme d'adsorption de l'anhydride sur la silice OX50*

Les spectres infrarouge des solides recouverts (figure **IV.21**) montre la présence du produit par l'élongation des liaisons C-H (2960 cm^{-1}). Il apparaît de plus que le produit est présent en surface

sous sa forme hydrolysée, c'est à dire diacide, mais non dissociée. En effet la vibration des carbonyles est située à 1712 cm^{-1}. Cette bande est accompagnée par une bande à 1415 cm^{-1}, qui avait aussi été détectée pendant l'analyse infrarouge du diacide en phase pure. Elle correspond à la déformation C-O couplée avec l'élongation O-H et apparaît ici distinctement à partir de la quantité adsorbée de 0.82 $\mu mol/m^2$.

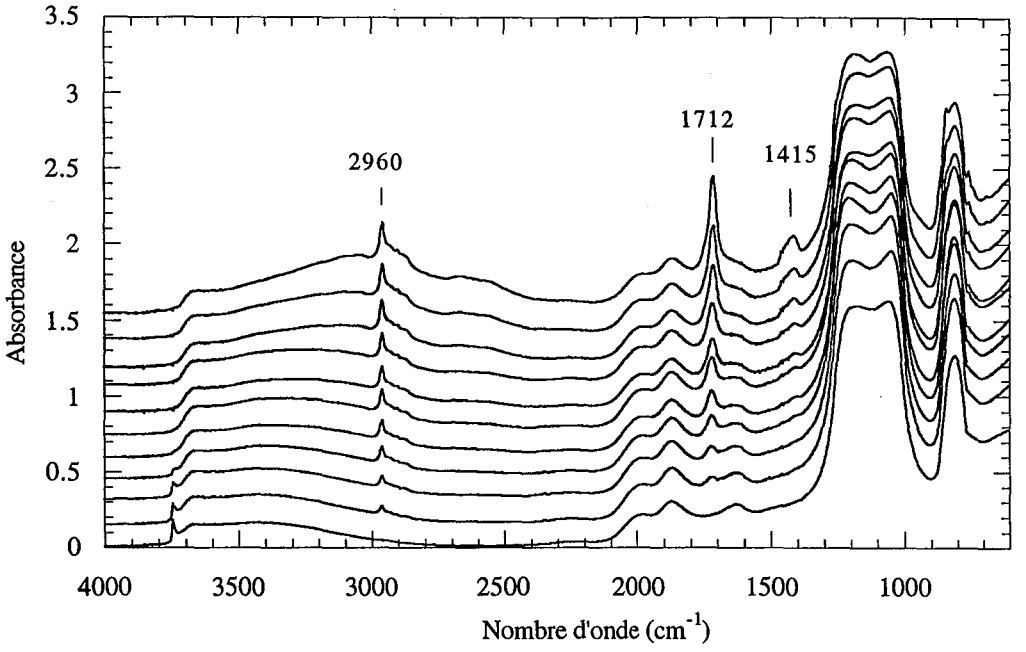


*Figure **IV.21** : Spectres IR en réflexion diffuse de la silice OX50 après adsorption d'anhydride.*

IV.1.4.1.2. Silice OX50 / diacide

L'isotherme d'adsorption (figure **IV.22**) montre une branche verticale jusqu'à une quantité adsorbée de l'ordre de 1.5 $\mu mol/m^2$, suivie par un passage par un maximum, puis par une décroissance de la quantité adsorbée, pour atteindre un plateau correspondant à une quantité adsorbée de 1.2 $\mu mol/m^2$. Les spectres en réflexion diffuse (figure **IV.23**) indiquent la présence du diacide à la surface des échantillons (vibration des carbonyles à 1712 cm^{-1}). La vibration des silanols disparaît à partir d'une quantité adsorbée de 1.1 $\mu mol/m^2$, quantité à partir de laquelle apparaît la bande à 1415 cm^{-1}, de la même manière que dans le cas de l'adsorption de l'anhydride.

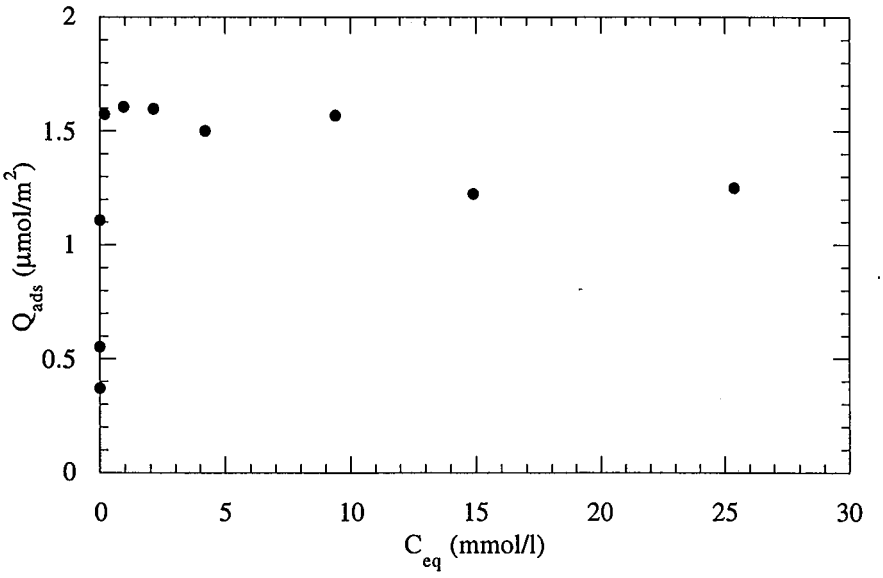


*Figure **IV.22** : Isotherme d'adsorption du diacide sur la silice OX50*

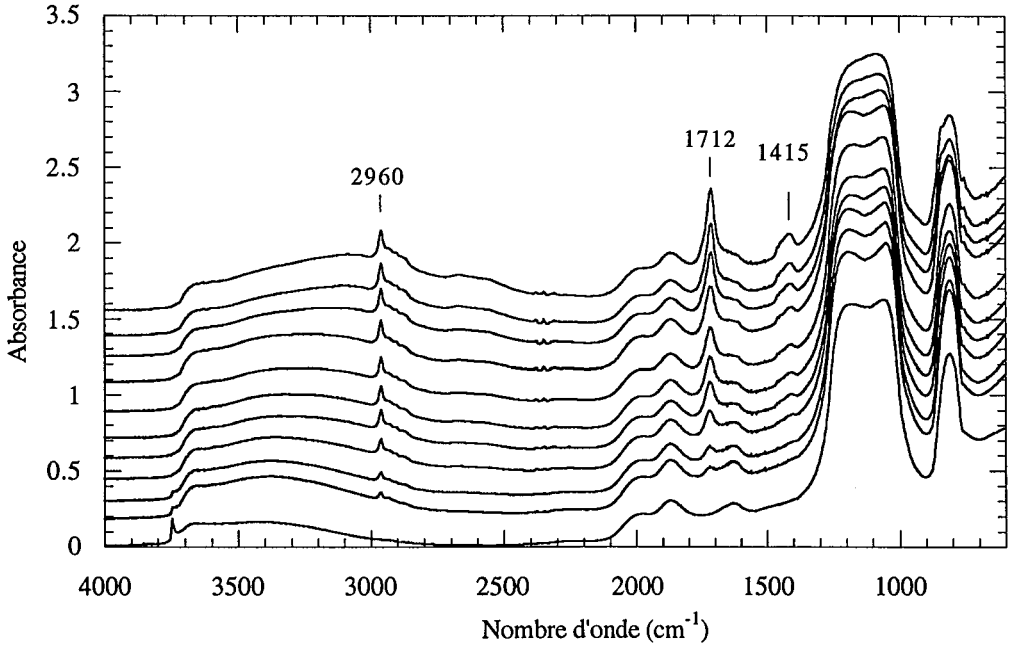


*Figure **IV.23** : Spectres IR en réflexion diffuse de la silice OX50 après adsorption de diacide.*

IV.1.4.2. INTERACTIONS PYROPHYLLITE / PRODUITS SUCCINIQUES

IV.1.4.2.1. Pyrophyllite / anhydride

L'isotherme d'adsorption (figure **IV.24**) présente une branche verticale jusqu'à une quantité adsorbée de 1.3 µmol/m^2. La quantité adsorbée augmente alors jusqu'à un plateau correspondant à une quantité adsorbée de 1.6 µmol/m^2.

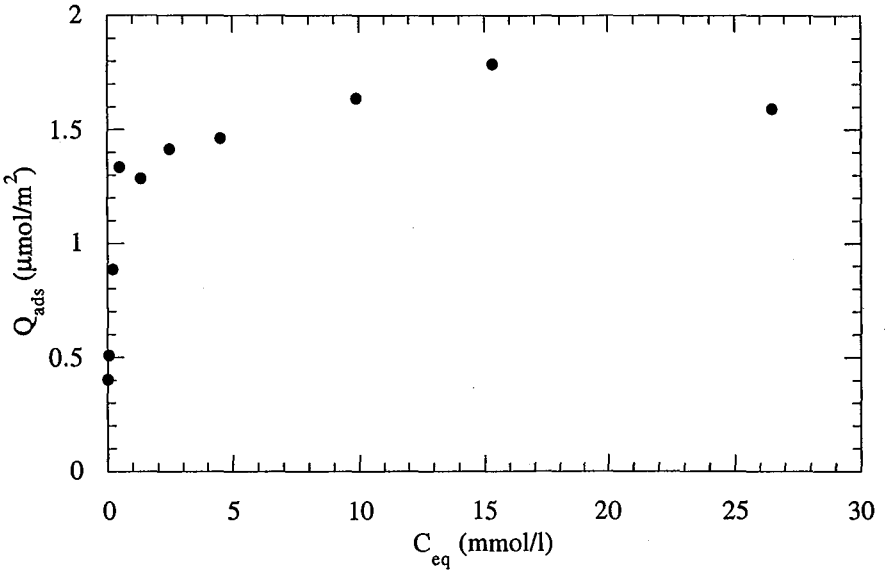


*Figure **IV.24** : Isotherme d'adsorption de l'anhydride sur la pyrophyllite*

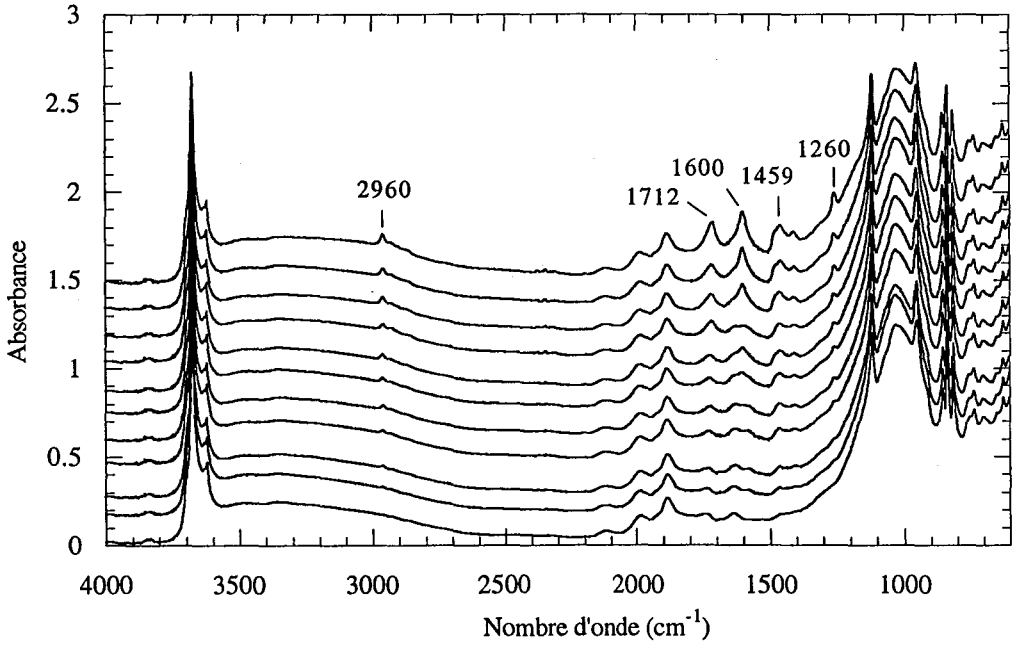


*Figure **IV.25** : Spectres IR en réflexion diffuse de la pyrophyllite après adsorption d'anhydride.*

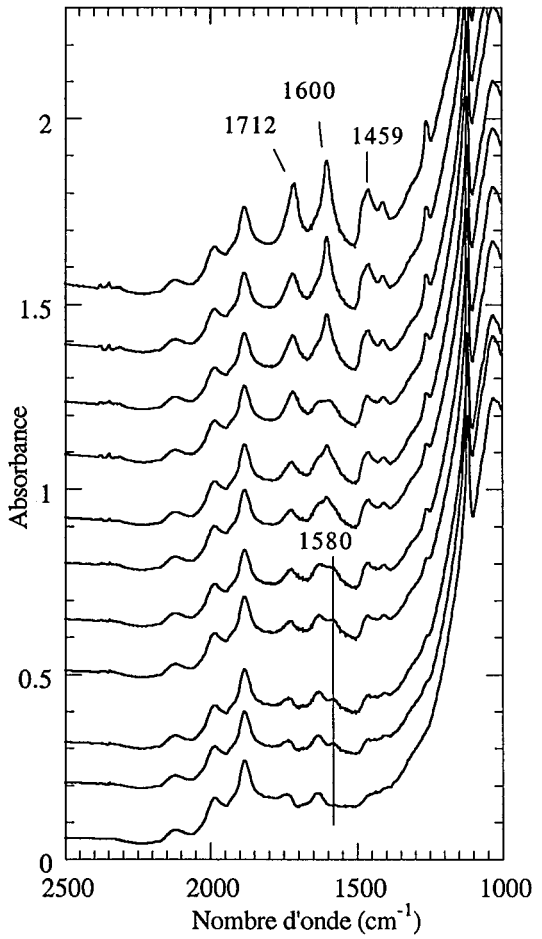


*Figure **IV.26** : Spectres IR en réflexion diffuse de la pyrophyllite après adsorption d'anhydride, zone de vibration des carbonyles*

Les spectres infrarouge des solides recouverts (figure **IV.25**), montrent la présence du trisiloxane en surface (bande à 2960 et 1260 cm^{-1}), ainsi que la coexistence de deux types de carbonyles pour les derniers points d'adsorption (1712 et 1600 cm^{-1}). L'agrandissement de la zone de vibration des carbonyles (figure **IV.26**) permet de discerner plusieurs types d'environnement pour ce groupement. On distingue tout d'abord l'apparition d'une bande située à 1580 cm^{-1}, suivie, à partir d'une quantité adsorbée de 1.35 $\mu mol/m^2$ par celle d'une bande à 1600 cm^{-1}, toutes deux attribuées à des diacides dissociés. C'est à partir d'une quantité adsorbée de 1.4 $\mu mol/m^2$ que le produit présent en surface l'est sous forme de diacide non dissocié (absorption à 1712 cm^{-1}). Les deux bandes situées à 1459 et 1410 cm^{-1} semblent être présentes quelque soit la quantité adsorbée. Elles correspondent à des vibrations symétriques des carbonyles.

IV.1.4.2.2. Pyrophyllite / diacide

L'isotherme d'adsorption (figure **IV.27**) présente une branche verticale jusqu'à une quantité adsorbée de 4 µmol/m^2 , puis un plateau correspondant à 5.4 µmol/m^2.

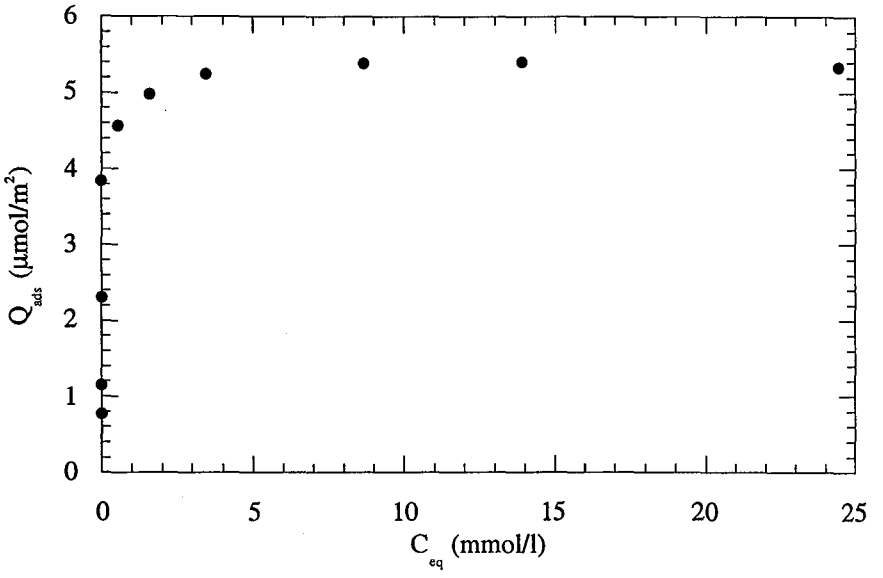


*Figure **IV.27** : Isotherme d'adsorption du diacide sur la pyrophyllite.*

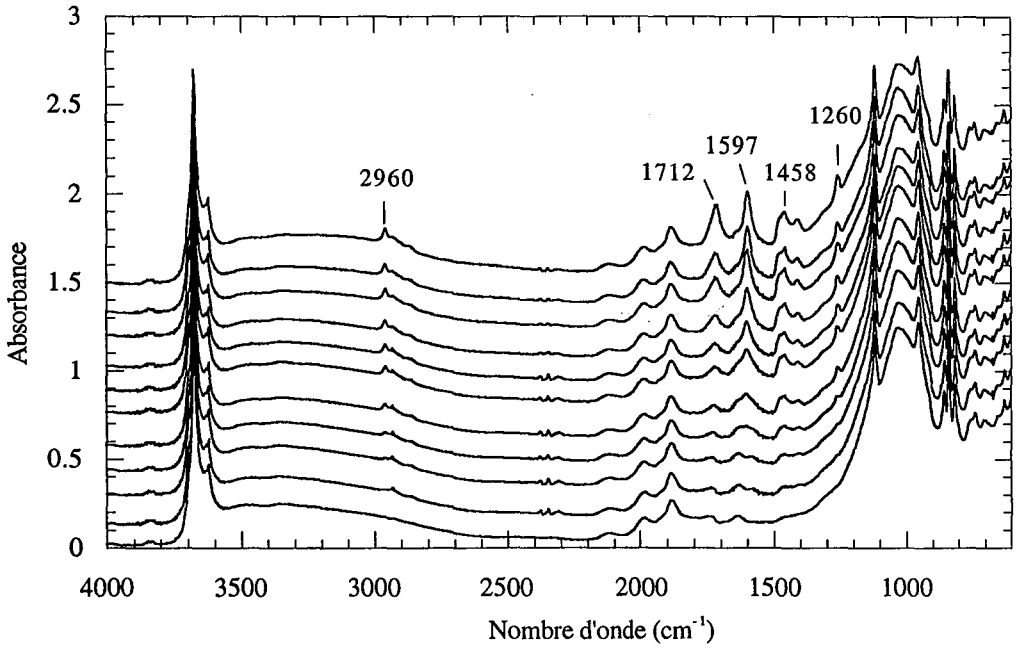


*Figure **IV.28** : Spectres IR en réflexion diffuse de la pyrophyllite après adsorption de diacide.*

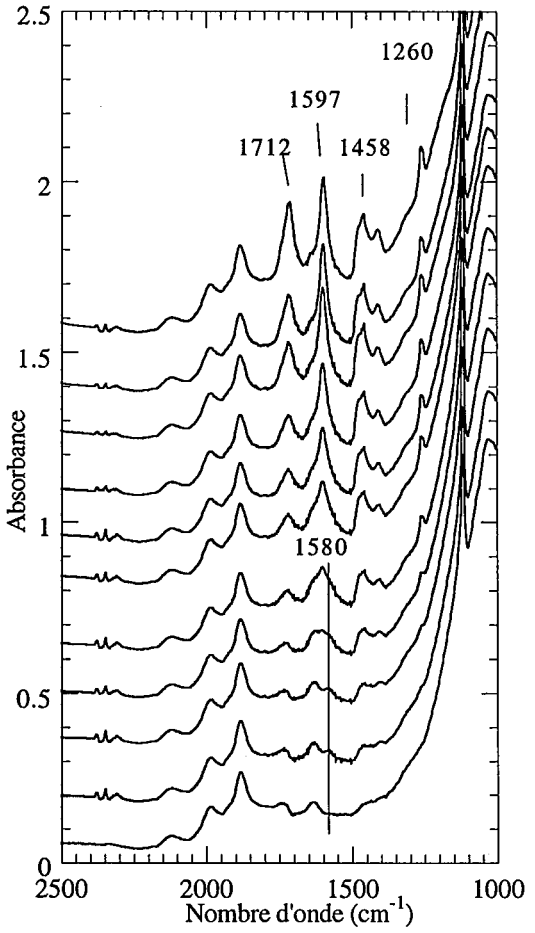


Figure IV.29 : Spectres IR en réflexion diffuse de la pyrophyllite après adsorption de diacide, zone de vibration des carbonyles

Les spectres infrarouge des solides recouverts (figure **IV.28**) sont similaires à ceux observés après adsorption d'anhydride, comme dans le cas de la silice : le squelette siloxanique est visible par les bandes situés à 2960 et 1260 cm^{-1}. L'agrandissement de la zone de vibration des carbonyles (figure **IV.29**) montre que deux bandes à 1458 et 1410 cm^{-1} apparaîssent dès que le produit est adsorbé ; elles sont dues vraisemblablement à des vibrations symétriques de carbonyles ; jusqu'à une quantité adsorbée de 1.1 $\mu mol/m^2$. La seule vibration antisymétrique des carbonyles est observée à 1580 cm^{-1}, accompagnée à partir de 2.3 $\mu mol/m^2$ par une vibration à 1597 cm^{-1}. La bande à 1712 cm^{-1} semble apparaître uniquement à partir d'une quantité adsorbée de 3.8 $\mu mol/m^2$.

IV.1.4.3. INTERACTIONS CARBONATE / PRODUITS SUCCINIQUES

IV.1.4.3.1. Carbonate / anhydride

Cette isotherme présente un maximum bien marqué. Une telle allure laisse présager l'intervention de phénomènes autres que ceux liés à l'adsorption proprement dite. Afin d'étudier l'influence de la quantité de solide sur la forme de l'isotherme, deux rapports solide sur liquide ont été utilisés.

Les deux isothermes (figure **IV.30**) présentent une branche verticale suivie d'un maximum, la quantité adsorbée diminuant alors avec l'augmentation de la concentration d'équilibre, et semblant tendre vers un plateau à environ 2 $\mu mol/m^2$. Le rapport solide sur liquide a bien une influence sur la courbe, le maximum est moins marqué, et apparait pour une concentration d'équilibre moins élevée

dans le cas du rapport solide/liquide le moins élevé. Notons qu'à l'issue de l'agitation, les solutions de concentrations d'équilibre non nulles moussaient.

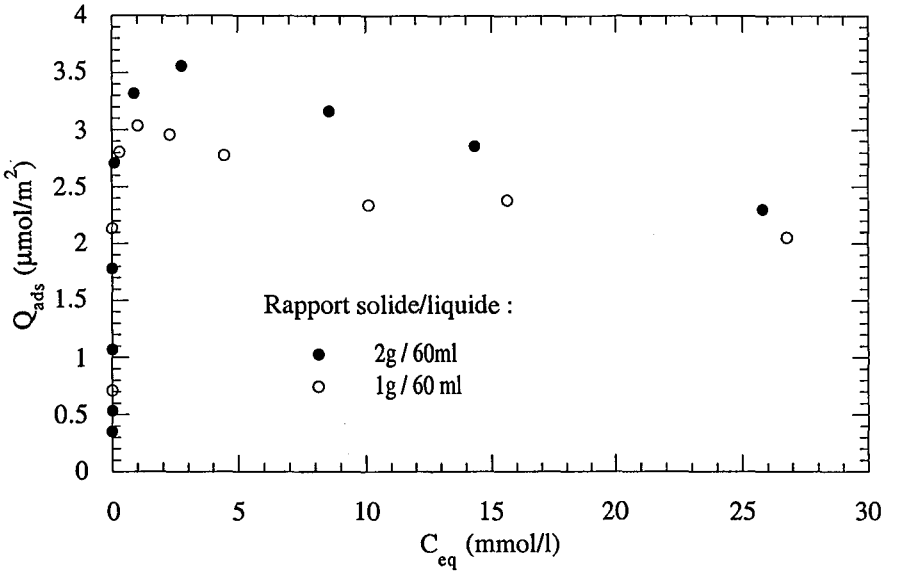


*Figure **IV.30** : Isotherme d'adsorption de l'anhydride sur le carbonate Socal 31 : influence du rapport solide/liquide.*

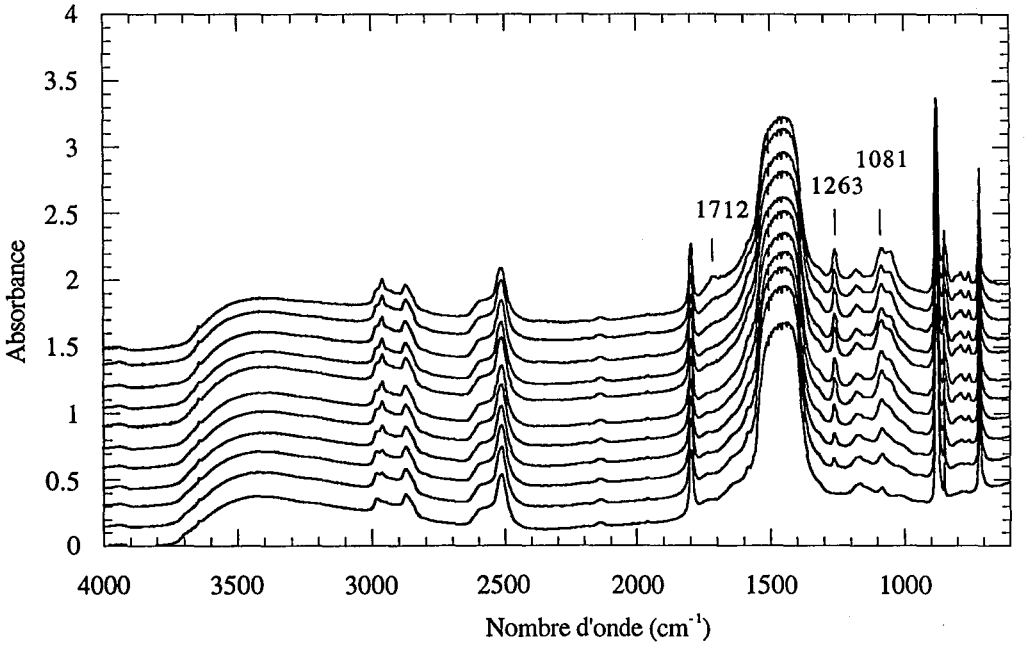


*Figure **IV.31** : Spectres IR en réflexion diffuse du carbonate après adsorption de l'anhydride, 1g de solide pour 60 ml de solution.*

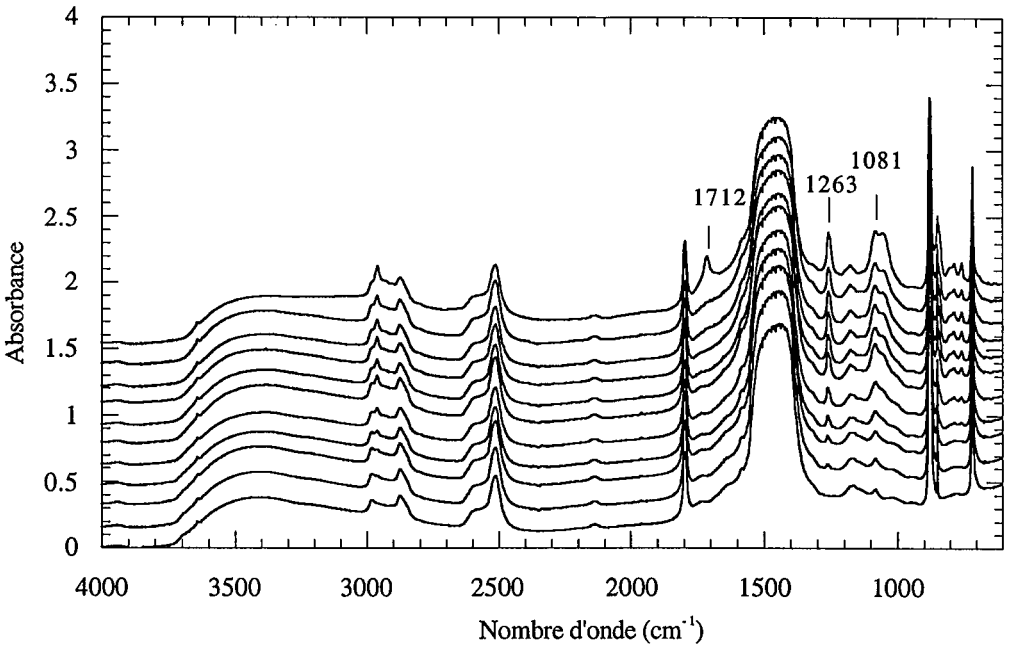


*Figure **IV.32** : Spectres IR en réflexion diffuse du carbonate après adsorption de l'anhydride, 2 g de solide pour 60 ml de solution.*

Les spectres infrarouge des solides (figure **IV.31** et **IV.32**) montrent principalement l'augmentation des bandes relatives au squelette siloxanique, à 1263 et 1081 cm^{-1}. Les bandes des groupements carbonyles sont en épaulement de la bande du carbonate centré à 1444 cm^{-1}. Les intensités des bandes du siloxane augmentent avec les concentrations initiales, bien que les quantités adsorbées diminuent. Pour les deux rapports solide/liquide, une bande apparaît à 1712 cm^{-1}, elle est moins marquée lorsque les masses de solide dans les réacteurs sont plus faibles.

Pour identifier les absorptions en épaulement du pic principal du carbonate, la soustraction de l'échantillon non recouvert peut être effectuée, en annulant la contribution du pic situé à 1794 cm^{-1}. La série de soustractions présentée ici (figure **IV.33**) est celle issue des expériences réalisées pour un rapport solide/liquide de 2 g de carbonate dans 60 ml de solution hydrofugeante. La proximité du pic d'absorption du solide situé vers 1450 cm^{-1} relativise les conclusions de cet examen. Néanmoins, on peut noter que l'épaulement observé sur les spectres des solides correspond en fait à la contribution d'un pic centré sur 1571 cm^{-1}. Ce pic semble dissymétrique, avec une composante vers 1600 cm^{-1}. De plus, le pic à 1712 cm^{-1} apparaît de manière significative à partir d'une quantité adsorbée de 2.7 $\mu mol/m^2$.

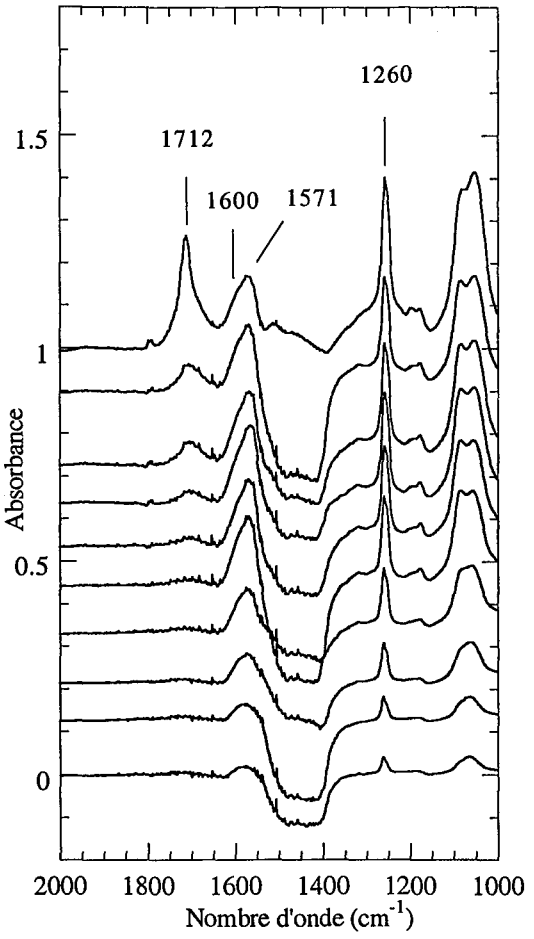


*Figure **IV.33** : Contribution IR en réflexion diffuse des phases adsorbées, système carbonate anhydride, 2 g de solide, zone de vibration des carbonyles*

IV.1.4.3.2. Carbonate / diacide

La forme de l'isotherme d'adsorption du diacide sur le carbonate diffère de celles rencontrées jusqu'alors. L'isotherme quitte l'axe des ordonnées pour une quantité adsorbée de 4 µmol/m^2 environ, puis la quantité adsorbée croît avec la concentration d'équilibre selon une loi de puissance 1/2 (figure **IV.34**). L'ordre de grandeur des quantités adsorbées est nettement supérieur à celui qu'on attend pour un phénomène d'adsorption. Pour une concentration d'équilibre de 4 mmol/l, par exemple, les quantités adsorbées sont environ de 15 µmol/m^2, soit plus d'une dizaine de monocouches statistiques. Le terme d'adsorption prend alors un sens autre que celui envisagé jusque là. En outre, les solutions moussaient à partir de la concentration d'équilibre de 2 mmol/l.

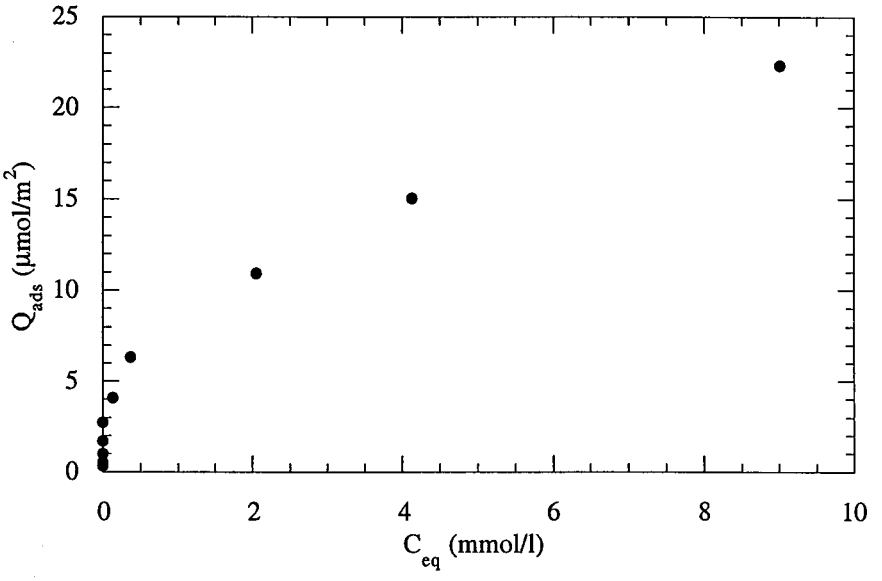


*Figure **IV.34** : Isotherme d'adsorption du diacide sur le carbonate Socal 31*

Les spectres infrarouge en réflexion diffuse (figure **IV.35**) confirment le fait que de grandes quantités d'hydrofugeants sont présents à la surface des échantillons. Les hauteurs des pics d'absorption relatifs aux siloxanes sont nettement plus importantes que celles rencontrées jusque là. De plus, on peut noter sur les échantillons recouverts de quantités importantes de diacide, l'apparition de bandes de vibrations à 3506 cm^{-1}. Comme dans le cas de l'adsorption de l'anhydride, les spectres infrarouge en reflexion diffuse présentent des absorptions dans le voisinage du pic du carbonate.

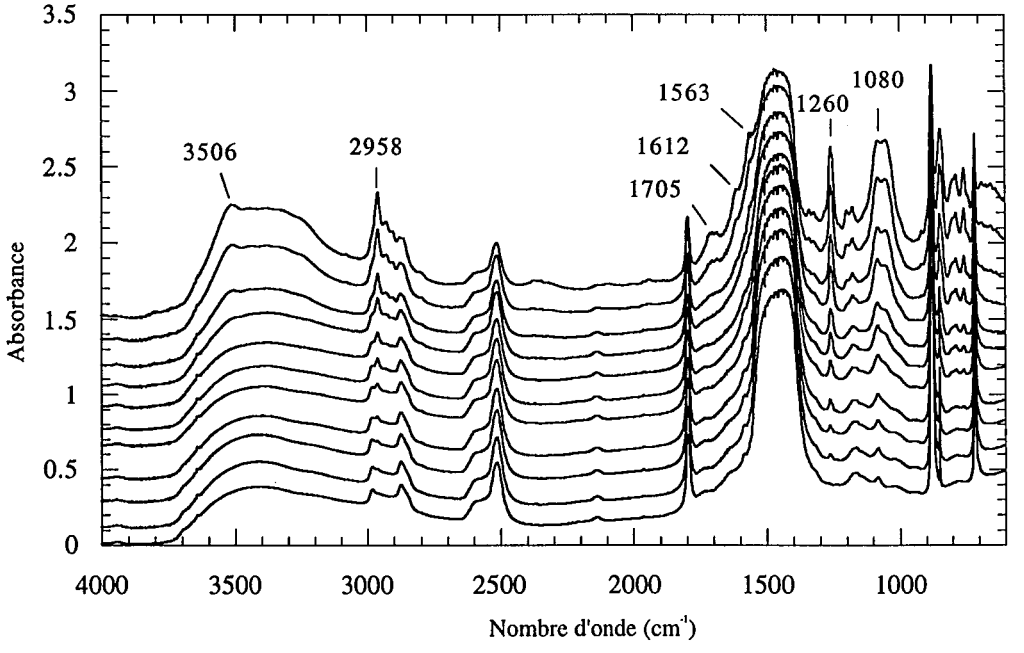


*Figure **IV.35** : Spectres IR en réflexion diffuse du carbonate après adsorption du diacide.*

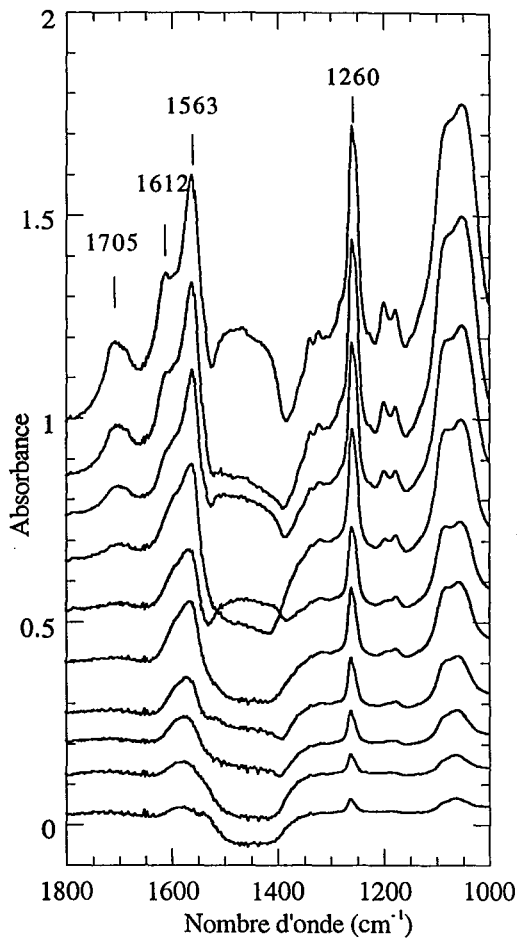


Figure IV.36 : Contribution IR en réflexion diffuse des phases adsorbées , système carbonate / diacide, zone de vibration des carbonyles

Les spectres obtenus par soustraction (même procédure que pour le système carbonate / anhydride, figure **IV.36**) montrent l'apparition, avec les concentrations d'équilibre croissantes, d'un pic de même forme que celui observé dans le cas de l'anhydride. Il se scinde pour les quantités adsorbées importantes, en deux pics, situés respectivement à 1563 et 1612 cm^{-1}. Comme précédemment, un pic apparaît vers 1705 cm^{-1}, à partir, ici, d'une quantité adsorbée de 4 $\mu mol/m^2$.

IV.1.4.4. INTERACTIONS HYDRATES CIMENTAIRES / PRODUITS SUCCINIQUES

IV.1.4.4.1. Hydrates cimentaires / anhydride

L'isotherme d'adsorption de l'anhydride sur les hydrates cimentaires (figure **IV.37**) présente une branche verticale très marquée, jusqu'à une quantité adsorbée de 8 $\mu mol/m^2$ environ, suivie d'un plateau non moins marqué correspondant à 12 $\mu mol/m^2$ d'hydrofugeant adsorbé. Les quantités concernées ici sont, comme dans le cas du diacide sur le carbonate, beaucoup plus importantes que celles attendues dans le cas d'un phénomène d'adsorption simple.

En outre, les trois solutions de concentration d'équilibre non nulle moussaient.

Les spectres infrarouge des solides (figure **IV.38**) montrent l'augmentation des bandes relatives aux squelettes siloxaniques. De la même manière que pour les carbonates, pour mieux

visualiser les contributions des carboxylates, la soustraction du spectre initial a été entreprise. Dans ce cas, la soustraction n'ayant pu être effectuée manuellement, la procédure automatique du logiciel Opus a été employée (figure **IV.39**). On note l'apparition bien marquée d'une bande située à 1556 cm^{-1}, présentant un épaulement vers 1610 cm^{-1}. De plus, les solides issus des réactions avec les solutions les plus concentrées présentent un bande d'absorption vers 1710 cm^{-1}.

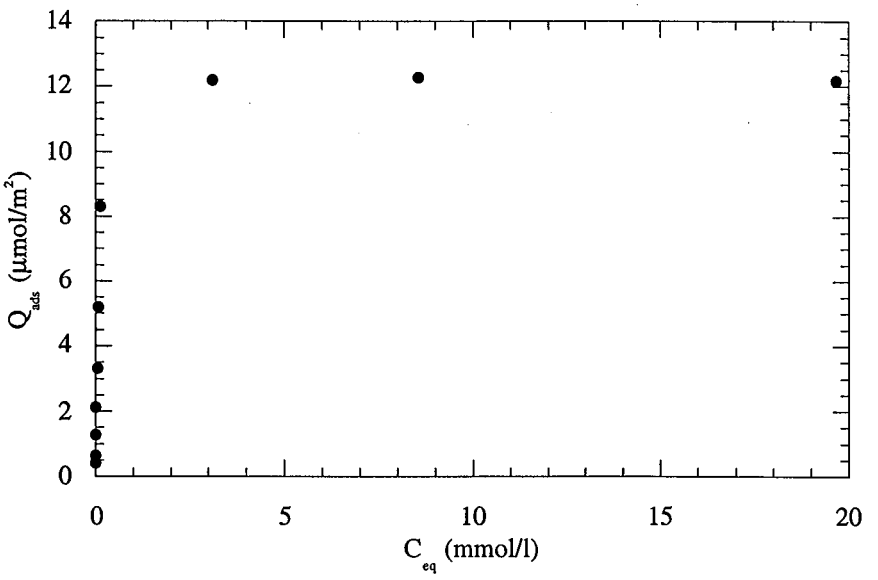


*Figure **IV.37** : Isotherme d'adsorption de l'anhydride sur les hydrates cimentaires*

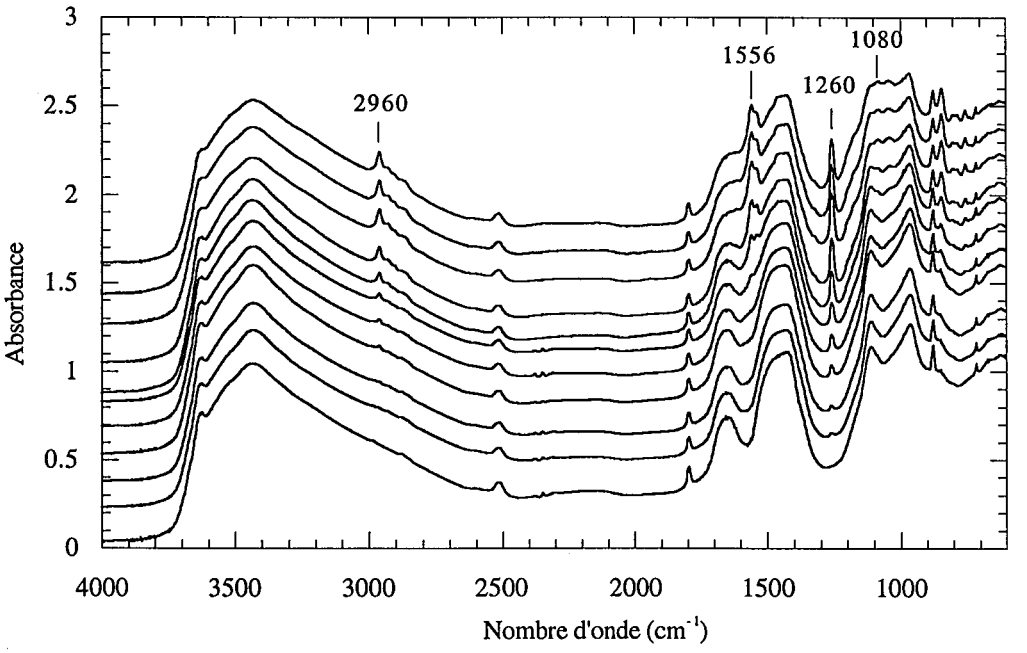


*Figure **IV.38** : Spectres IR en réflexion diffuse des hydrates cimentaires après adsorption de l'anhydride*

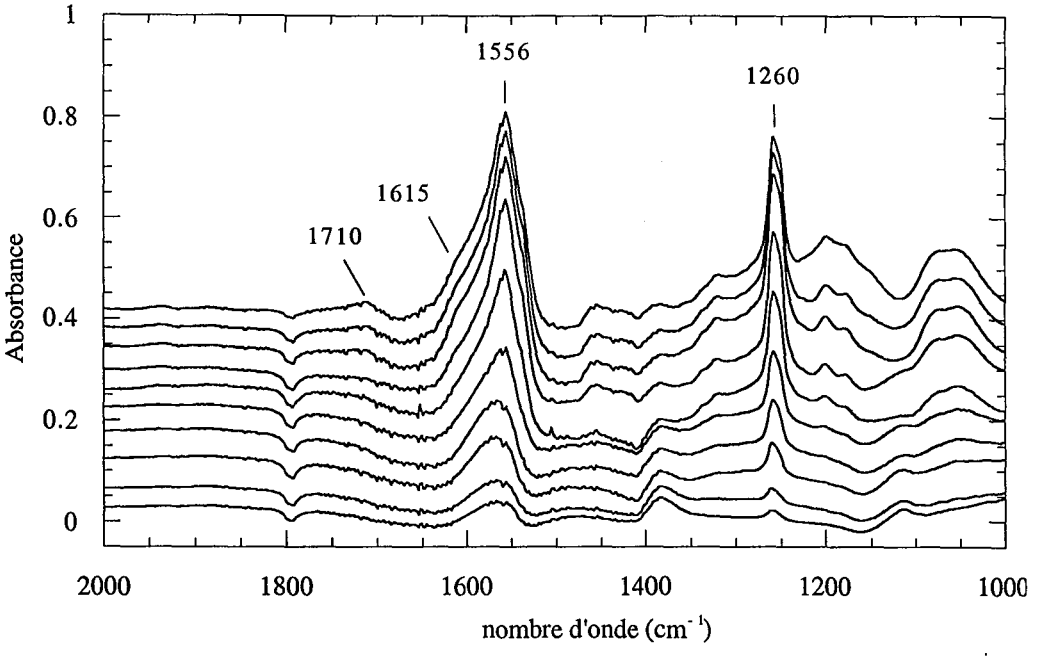


*Figure **IV.39** : Contribution IR en réflexion diffuse des phases adsorbées, système hydrates cimentaires / anhydride, zone de vibration des carbonyles*

IV.1.4.4.2. Hydrates cimentaires / diacide

L'isotherme d'adsorption du diacide sur les hydrates cimentaires est caractérisée par la disparition de la quasi-totalité de l'hydrofugeant de la phase liquide : les concentrations d'équilibre relevées sont presque nulles (figure **IV.40**). À titre indicatif, l'isotherme obtenue dans le cas de l'anhydride est portée sur le même graphique. Les spectres en reflexion diffuse des solides recouverts (figure **IV.41**) présentent des massifs relatifs aux différents groupements chimiques de l'hydrofugeant. Les résultats de la soustraction du spectre du solide initial (figure **IV.42**) mettent en évidence l'apparition de bandes de vibration des carboxylates situées à 1560 cm^{-1} et, dans une moindre mesure, à partir de la quantité adsorbée de 4 $\mu mol/m^2$, à 1612 cm^{-1}. Pour les trois solutions les plus concentrées, un gel translucide a été observé au-dessus du solide après la centrifugation. Les spectres de deux de ces gels sont présentés figure **IV.43**. Ils correspondent selon toute vraisemblance à une phase de produit précipité, dans laquelle demeurent quelques particules d'hydrates cimentaires.

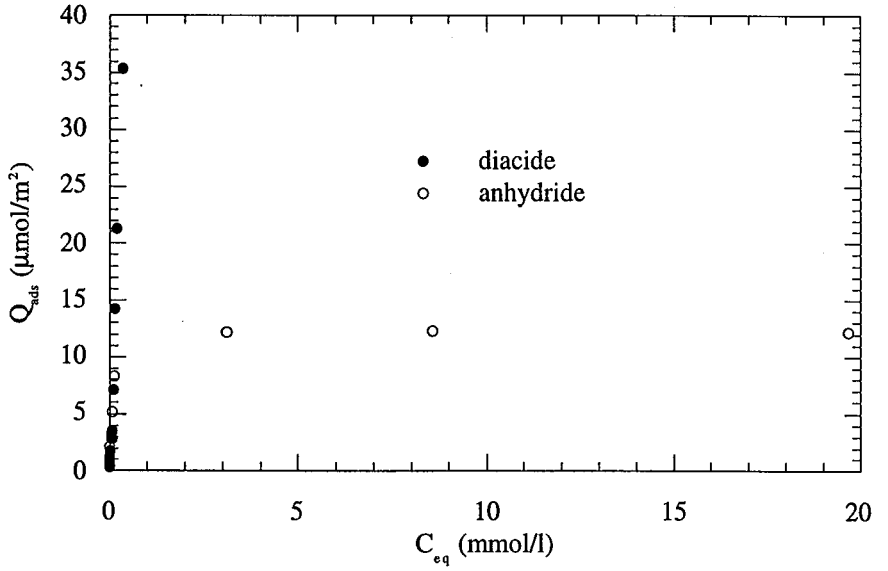


*Figure **IV.40** : Comparaison des isothermes d'adsorption du diacide et de l'anhydride sur les hydrates cimentaires*

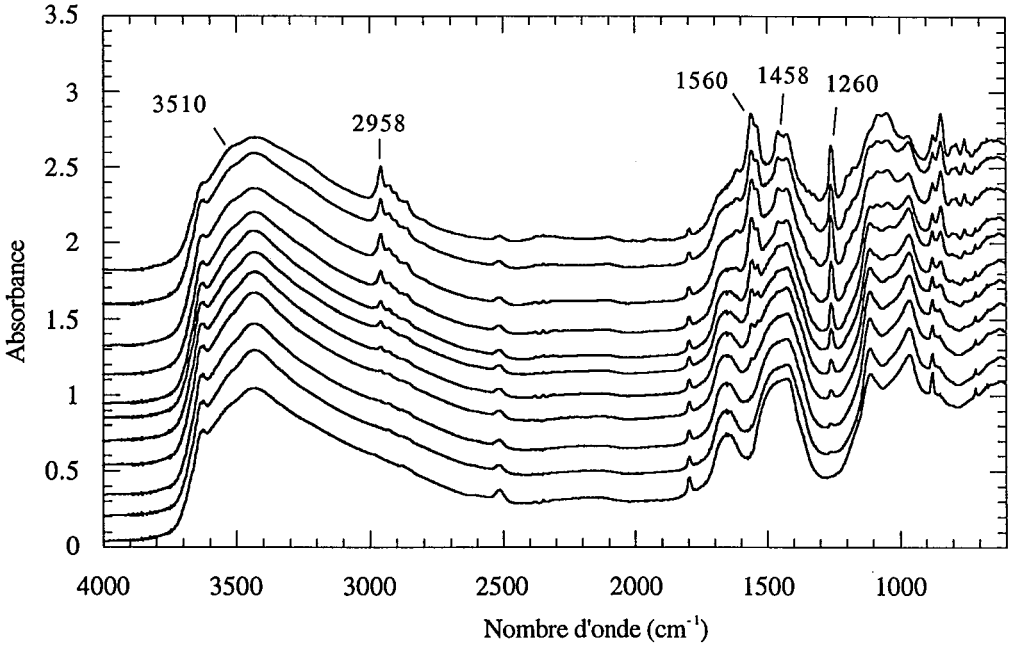


*Figure **IV.41** : Spectres IR en réflexion diffuse des hydrates cimentaires après adsorption du diacide*

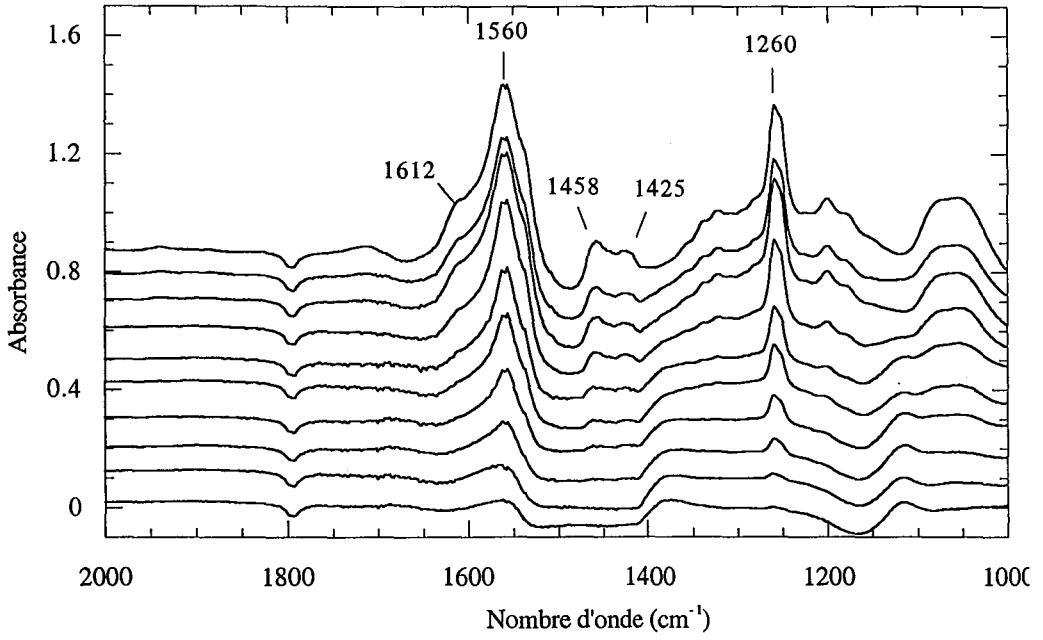


*Figure **IV.42** : Contribution IR en réflexion diffuse des phases adsorbées, système hydrates cimentaires / diacide, zone de vibration des carbonyles*

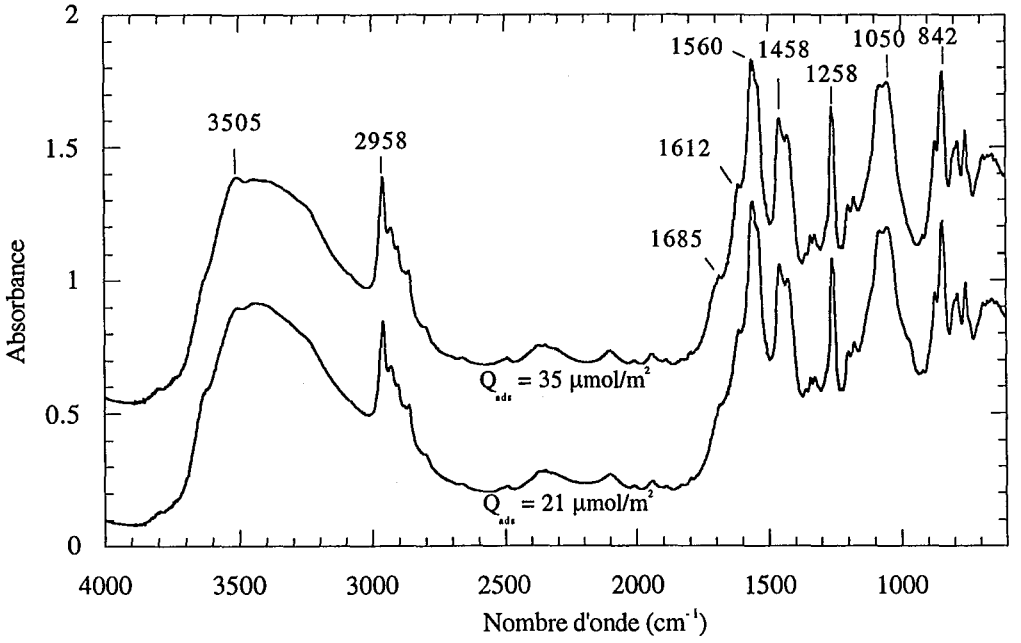


*Figure **IV.43** : Spectres IR en réflexion diffuse des gels surmontant les hydrates cimentaires après adsorption du diacide*

IV.1.4.5. INTERPRÉTATIONS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DES PRODUITS SUCCINIQUES : RÔLE DES CARBOXYLATES

Les différents résultats d'adsorption des produits succiniques montrent que celle-ci est fortement conditionnée par l'aptitude des adsorbats à s'hydrolyser (pour l'anhydride) et à former des carboxylates avec des cations issus de la surface des solides.

L'exploitation des données d'adsorption nécessite donc dans un premier temps d'approfondir les connaissances concernant ces deux phénomènes dans le cas des produits utilisés. Pour ce faire, des expériences visant à reproduire ces phénomènes et à les étudier ont été menées.

Les observations réalisées lors des adsorptions sont ensuite présentées, en examinant notamment les spectres des solutions d'équilibre. Ceux-ci permettent en effet de connaître le statut des molécules en équilibre avec les solides.

L'analyse des spectres des solides recouverts en réflexion diffuse est présentée dans la dernière partie, conjointement avec les mécanismes d'adsorption proposés pour chacun des solides.

IV.1.4.5.1. Influence de solutions aqueuses sur le comportement des produits succiniques en phase cyclohexane

Pour déterminer et caractériser les différents types de carboxylates potentiellement présents dans les systèmes étudiés, la méthode suivie ici consiste à mettre des solutions d'anhydride et de diacide en phase cyclohexane en contact avec différentes solutions aqueuses contenant des cations. Les solutions organiques sont ensuite analysées par spectroscopie infrarouge en transmission.

IV.1.4.5.1.1. Mode opératoire

Pour chacun des produits (anhydride ou diacide), les conditions opératoires sont les suivantes :

- 25 millilitres de solution du produit à 1 g/l dans le cyclohexane sont mis en contact avec 10 millilitres d'eau distillée contenant 500 mg de chlorure des différents cations (Al, Ca, K, Fe, Mg, Na) potentiellement présents dans les solides étudiés . L'ensemble est clos pour éviter l'évaporation du solvant, et agité par barreau magnétique (figure **IV.44**).

- Le temps de contact est de 24 heures, à l'issue desquelles les systèmes sont laissés à décanter pendant une dizaine de minutes. On réalise à ce stade l'observation macroscopique des phases. Environ 10 millilitres de chaque phase organique sont prélevés en prenant soin de ne prendre ni phase aqueuse ni phase précipitée si il y a lieu.

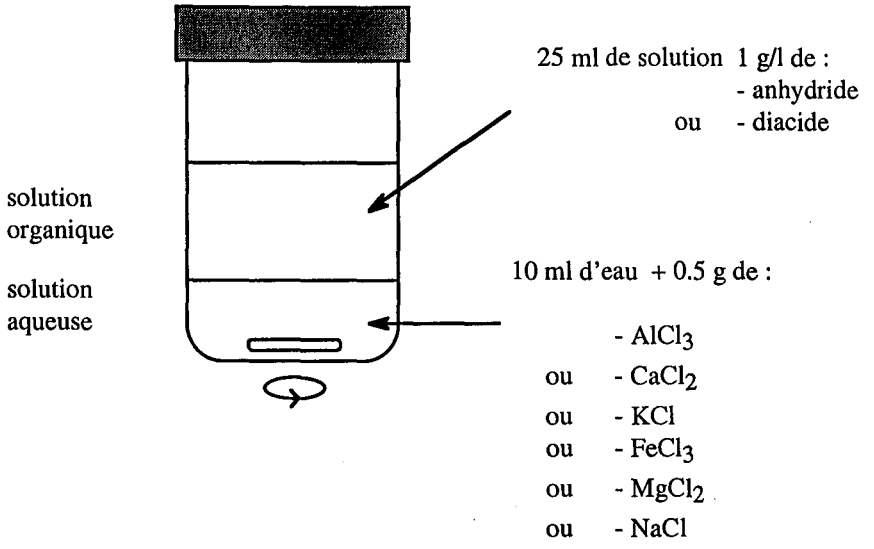


Figure IV.44 : Mode opératoire d'obtention des carboxylates.

- L'examen infrarouge en transmission de cette phase organique permet :

  - après soustraction de la contribution du cyclohexane, de comparer les spectres avec le spectre de la phase organique initiale, et de déterminer qualitativement, si elles existent, les fréquences de vibration des différentes fonctionnalités de type carboxylate. Le domaine de vibration considéré est limité à 1500 cm^{-1}, le spectre du cyclohexane étant trop intense pour les nombres d'onde inférieurs, rendant la soustraction inexploitable. Ceci empêche l'examen de la zone des vibrations symétriques des liaisons carbonyles des carboxylates.

  - de connaitre la concentration totale de trisiloxane restant dans la phase organique par dosage sur la bande située à 755 cm^{-1}.

Les molécules de trisiloxanes "disparues" de la phase organique peuvent se trouver sous plusieurs formes : non transformées ou sous forme de carboxylate (dissocié ou précipité) dans la phase aqueuse ou sous forme de carboxylate précipité dans la phase organique .

La concentration résiduelle de trisiloxane dans la phase organique permet aussi d'appréhender la réactivité des produits, sans toutefois autoriser la différenciation de l'état des molécules ayant réagi.

IV.1.4.5.1.2. Résultats avec le diacide

D'un point de vue macroscopique, seules les solutions contenant du fer ou du calcium présentent une différence avec le système constitué uniquement de cyclohexane et d'eau. Dans le cas du calcium, l'interface phase organique / phase aqueuse présente un trouble du côté de la phase organique, que l'on peut attribuer à une phase précipitée. Pour le fer, une troisième phase semble apparaître au sein de la phase organique, conférant à cette dernière un aspect laiteux.

La première constatation, au vu des spectres infrarouge, (figure **IV.45**) est que la vibration d'élongation antisymétrique du groupement carbonyle du diacide en solution dans le cyclohexane est située vers 1720 cm^{-1}, au lieu de 1712 cm^{-1} observés lorsque le produit est pur (§ III.6.2.3.2.1.2.). Le nombre d'onde plus élevé correspond à une liaison C=O plus courte, que l'on peut traduire par le fait que le groupement est moins engagé dans des liaisons hydrogène. De plus, la comparaison des différents spectres infrarouge des phases organiques fait apparaître que les solutions résultant du traitement avec l'eau pure, les chlorures de potassium, de magnésium et de sodium sont spectroscopiquement équivalentes et identiques à la solution organique initiale. Le contact avec les solutions aqueuses ne modifie pas la solution organique.

Par ailleurs, le contact avec les solutions de chlorures de fer et de calcium entraîne une nette diminution de l'intensité de la bande située à 1720 cm^{-1}. En outre, il apparaît de nouvelles bandes, un massif centré à 1604 cm^{-1} pour le fer, un massif avec deux composantes majeures à 1556 et 1536 cm^{-1} pour le calcium, correspondant à des carboxylates. De plus, on note pour ces deux solutions la présence d'un massif large centré à 3500 cm^{-1}, que l'on peut attribuer à l'eau. L'aluminium conduit à l'apparition d'une bande large à 1607 cm^{-1} de faible intensité.

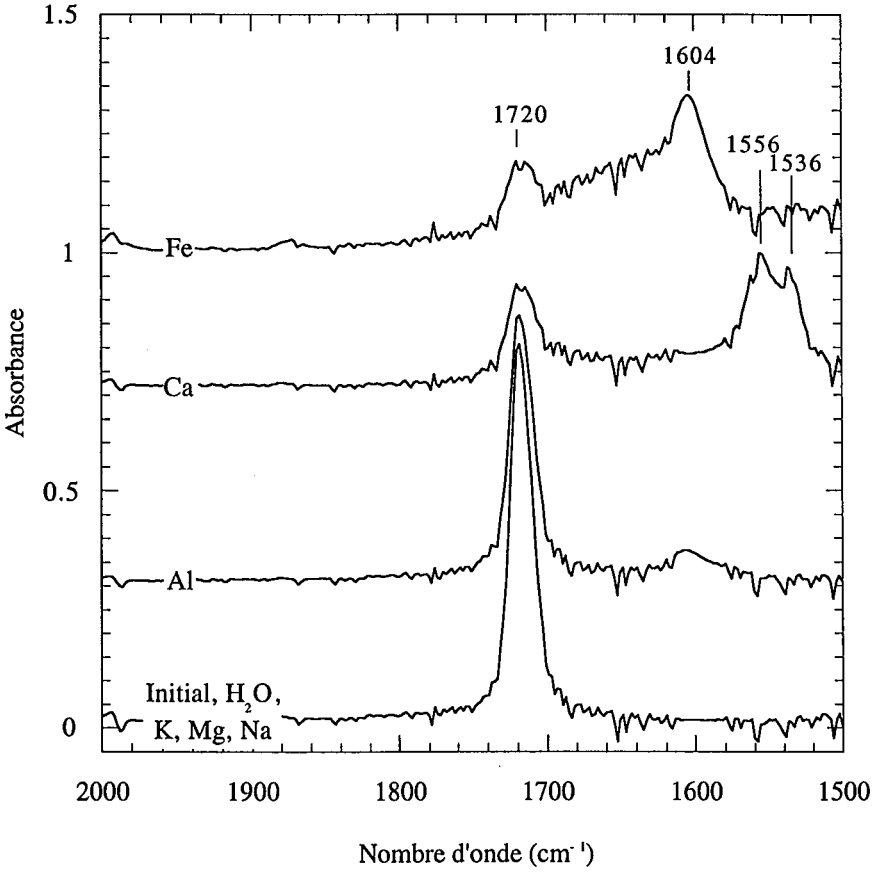


*Figure **IV.45** : Spectres IR des solutions de diacide après contact avec solutions aqueuses de cations (après soustraction de la contribution du cyclohexane)*

Les quantités de trisiloxanes "disparues" de la phase organique sont les plus importantes dans le cas du fer (25.4 %) et du calcium (5.0 %). Le magnésium et l'aluminium montrent respectivement des départs de 2.5 % et 1.7 %. Les autres échantillons contiennent la totalité des siloxanes initiaux (disparitions inférieures à 1 %).

IV.1.4.5.1.3. Résultats avec l'anhydride

Les spectres infrarouge des échantillons d'anhydride (figure **IV.46**) montrent globalement la même tendance que ceux observés avec le diacide. Les systèmes avec le fer et le calcium présentent de nouvelles absorptions infrarouge à 1604 cm^{-1} (fer) et un massif dédoublé à 1556 cm^{-1} et 1536 cm^{-1} (calcium). Dans le cas du calcium, la bande à 1720 cm^{-1} est déplacée à 1737 cm^{-1}. L'aluminium présente une bande large centrée vers 1608 cm^{-1} de très faible intensité. Les autres ne montrent pas de différence par rapport à la solution initiale. L'anhydride initial est partiellement hydrolysé (bande à 1720 cm^{-1}).

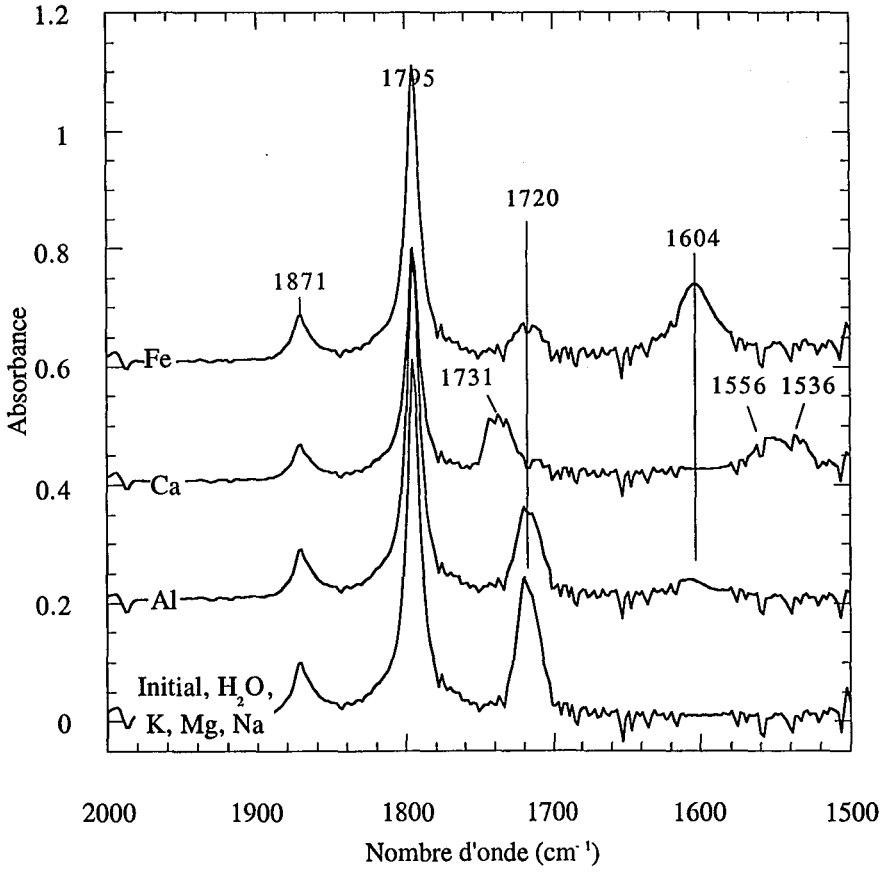


*Figure **IV.46** : Spectres IR des solutions d'anhydride après contact avec solutions aqueuses de cations (après soustraction de la contribution du cyclohexane)*

Il est intéressant de noter que le contact avec l'eau pure n'entraîne pas d'hydrolyse supplémentaire de l'anhydride dans la phase organique.

Les taux de disparition des trisiloxanes de la phase organique ne sont significatifs que pour le calcium (36.6 %) et le fer (7.4 %).

IV.1.4.5.1.4. Interprétations

Rappelons que les transformations sont observées dans la phase organique, et traduisent donc un transfert des cations depuis la phase aqueuse. La complexité des processus impliqués dans ces transformations fait que nous nous bornerons ici à exploiter les résultats dans le but de comprendre les phénomènes observés lors des expériences d'adsorption. Ce sujet pourrait faire l'objet d'une thèse à part entière.

Il ressort de ces expériences que les deux cations les plus réactifs sont le fer et le calcium. Ils sont non seulement responsables des manifestations les plus flagrantes de dissociation des diacides, par apparition de bandes spécifiques à 1604, 1556 et 1536 cm^{-1} , mais également des départs de la phase organique les plus importants, et par voie de conséquence des phénomènes d'hydrolyse notables. En effet, les molécules "disparaissant" de la phase organique sont le plus probablement dissociées et précipitées, donc préalablement hydrolysées dans le cas de l'anhydride.

Il n'est pas surprenant que dissociation et départ de la phase organique soient liés. En effet, les carboxylates sont potentiellement plus hydrophiles que les diacides, doivent avoir donc plus tendance à se déplacer vers la phase aqueuse. En outre ils sont à l'origine des phases précipitées.

Les caractéristiques spectroscopiques des phases carboxylates générées par réaction avec les cations fer et calcium sont indépendantes du produit initial, diacide ou anhydride. Après réaction avec le fer, on note un pic relativement large centré à 1604 cm^{-1}, alors qu'avec le calcium, un massif avec deux composantes, à 1556 et 1536 cm^{-1} est observé.

En terme d'interprétation moléculaire, il est connu que les interactions entre des groupements carboxyliques et le calcium sont largement présentes dans les systèmes biologiques dans lesquels l'ion active ou désactive les protéines en changeant leur conformation par interaction avec les carboxylates (Drabikowski *et al.*, 1974). En outre, Sasaki *et al.* ont montré en 1998 que des conditions hydrophobes favorisaient l'établissement des liaisons calcium carboxylates dans le cas d'agrégation de polymères. Le calcium ponte différents groupements carboxylates, les protéines ne présentent alors plus à leur environnement que des portions hydrophobes. Le parallèle entre la minimisation de l'hydrophilie des polymères observée lors des phénomènes d'agrégation de protéines et le regroupement de plusieurs molécules de trisiloxanes est tentant.

La différence de vibration entre le diacide et le produit résultant de l'hydrolyse de l'anhydride en présence de calcium (1731 au lieu de 1720 cm^{-1}) va dans le sens d'un raccourcissement de la liaison C=O, équivalente à un moindre engagement dans la liaison hydrogène intramoléculaire (avec l'hydroxyle de la deuxième fonction carboxylique lui faisant face). Ceci tendrait à montrer que lors de cette hydrolyse, le calcium compense la charge de deux molécules de trisiloxane dissociées et distinctes. La conformation obtenue serait voisine de celle schématisée figure **IV.47a**. La vibration

des carbonyles engagés dans une telle interaction avec le calcium est selon toute vraisemblance, responsable de l'absorption située à 1556 cm^{-1}, par comparaison avec la principale vibration observée en réflexion diffuse sur les solides après adsorption. La phase précipitée est vraisemblablement constituée de molécules liées les unes aux autres par ce type de liaison (cf. § IV.1.4.5.5.4.).

De plus, en terme de réduction de l'hydrophilie, la compensation des deux charges d'une même molécule n'est pas la plus efficace. La fonction ainsi créée serait en effet fortement hydrophile (figure **IV.47b**). Néanmoins, de telles molécules pourraient exister soit dans la phase aqueuse, soit sous forme de micelles dans la phase organique et correspondraient à la vibration située à 1536 cm^{-1}. Cette vibration est associée, en effet, à une liaison C=O plus longue que celle énoncée auparavant, longueur compatible avec les phénomènes d'encombrement stérique intramoléculaire. La représentation en plan de la figure **IV.47b**. est bien sûr schématique, dans la conformation exacte, les plans formés par les deux groupements carboxyliques devant être orthogonaux.

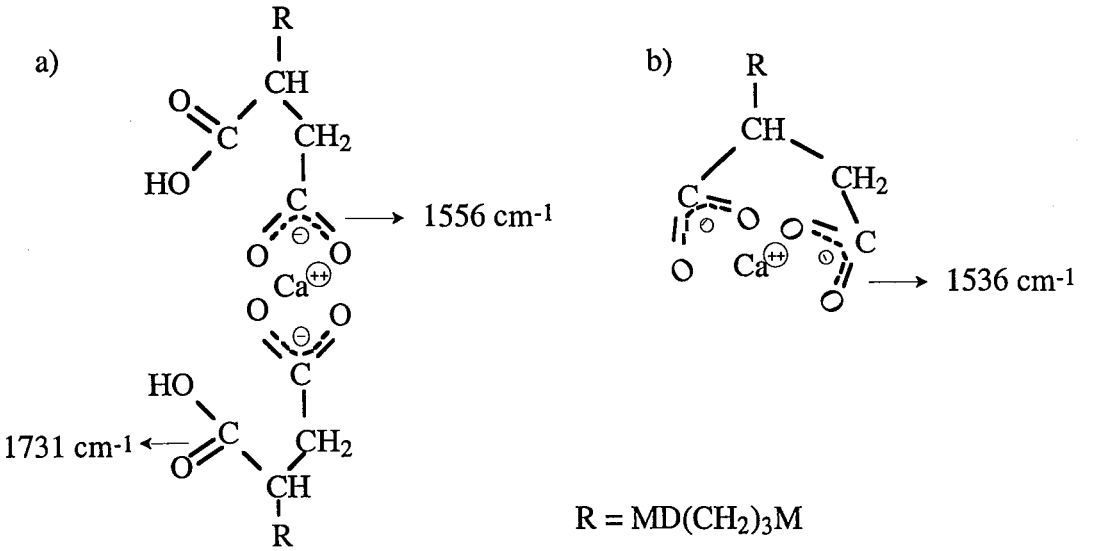


*Figure **IV.47**: Conformations schématiques des carboxylates de calcium et absorption IR des carbonyles correspondante : a) Calcium "pontant" et b) Calcium "intramoléculaire"*

La conformation résultant de l'interaction des produits avec le fer est inconnue. La largeur de la bande d'absorption observée, son nombre d'onde plus élevé que dans le cas du calcium, ainsi que la charge du cation pourraient signifier que la structure possède des liaisons de type unidentate, c'est à dire asymétrique au niveau d'un groupement carboxylique. Mielczarski *et al.* en 1998 affectaient en effet des nombres d'onde plus élevés à des structures unidentates qu'à des structures bidentates dans le cas d'oléate de calcium précipité (1576 et 1536 cm^{-1}).

Les taux de disparition des produits montrent que le contact de la solution d'anhydride avec la solution de calcium entraînant le départ d'environ 37 % de produit de la phase organique, contre seulement 5 % dans le cas du diacide. Ceci paraît paradoxal, sachant que le départ de la phase organique nécessite le passage par le stade diacide. Une des hypothèses la plus probable est la

suivante : le calcium catalyserait l'hydrolyse du diacide, avec passage par la structure "pontante", facilitant la précipitation.

IV.1.4.5.2. Hydrolyse de l'anhydride et dissociation du diacide observées lors des adsorptions

IV.1.4.5.2.1. Hydrolyse de l'anhydride

L'objet de ce paragraphe est de décrire les phénomènes d'hydrolyse de l'anhydride observés lors de l'adsorption de ce produit, par examen des spectres infrarouge en réflexion diffuse des solides, et des spectres en transmission des solutions d'équilibre.

Après adsorption de l'anhydride sur les différents solides, les spectres infrarouge ne présentent pas de de pics relatifs au groupement de l'adsorbat (1795 et 1870 cm^{-1}). L'anhydride doit donc être hydrolysé au cours de l'adsorption.

En effet, il est présent soit sous une forme diacide (sur la silice : pic à 1713 cm^{-1}, sur la pyrophyllite : 1715 cm^{-1}) soit sous forme diacide dissocié (pyrophyllite : 1600 cm^{-1}, carbonate et hydrates cimentaires : 1560 et 1612 cm^{-1}). Sur ces deux derniers solides, un pic relatif au diacide non dissocié est également relevé pour les derniers points de chacune des isothermes. Ceci semble être dû plus à la solution interstitielle restant entre les grains du solide après sédimentation qu'à un processus d'adsorption proprement dit. Ce point sera examiné lors de l'analyse des différents systèmes.

En tout état de cause, la présence d'anhydride sur la surface n'a jamais été observée.

Ainsi, l'adsorption de l'anhydride est le résultat de deux réactions : l'hydrolyse de ce composé, puis l'adsorption du diacide formé. Le modèle d'adsorption : molécules en solution -> molécules adsorbées ne peut donc être considéré ici.

Dans le but de progresser dans la compréhension des phénomènes se produisant lors de ces adsorptions, il est nécessaire de connaître le statut des molécules dans la solution. Pour ce faire les spectres infrarouge en transmission des solutions avant et après mise en contact avec les adsorbants sont examinés. La figure **IV.48** présente à titre indicatif, pour les différents systèmes, les spectres des solutions initiales et d'équilibre les plus concentrées (la contribution du cyclohexane étant soustraite). Afin de s'affranchir des différences entre les concentrations initiales et d'équilibre, les spectres des solutions d'équilibre sont normés par rapport au pic servant à la détermination des concentrations (755 cm^{-1}).

Il apparait alors que suivant les cas, l'hydrolyse est plus ou moins poussée. Dans le cas de la silice, aucun signe d'hydrolyse de l'anhydride n'est observé en solution.

Les solutions en équilibre avec les autres solides présentent des modifications suivant les concentrations en trisiloxane.

- Pour le carbonate, une fraction de produit est hydrolysée pour les concentrations d'équilibre non nulles. L'hydrolyse est plus marquée dans le cas du rapport solide sur liquide le plus élevé, et une fraction de produit sous forme dissociée (1607 cm^{-1}) est détectée.

- Dans le cas de la pyrophyllite, les solutions d'équilibre montrent des traces d'hydrolyse à partir d'une concentration de 3 mmol/l.

- Le cas des hydrates cimentaires est plus radical : la totalité des groupements anhydride est non seulement hydrolysée en diacide, mais de plus dissociée. Les vibrations des carbonyles sont observées à 1602 et 1547 cm^{-1}.

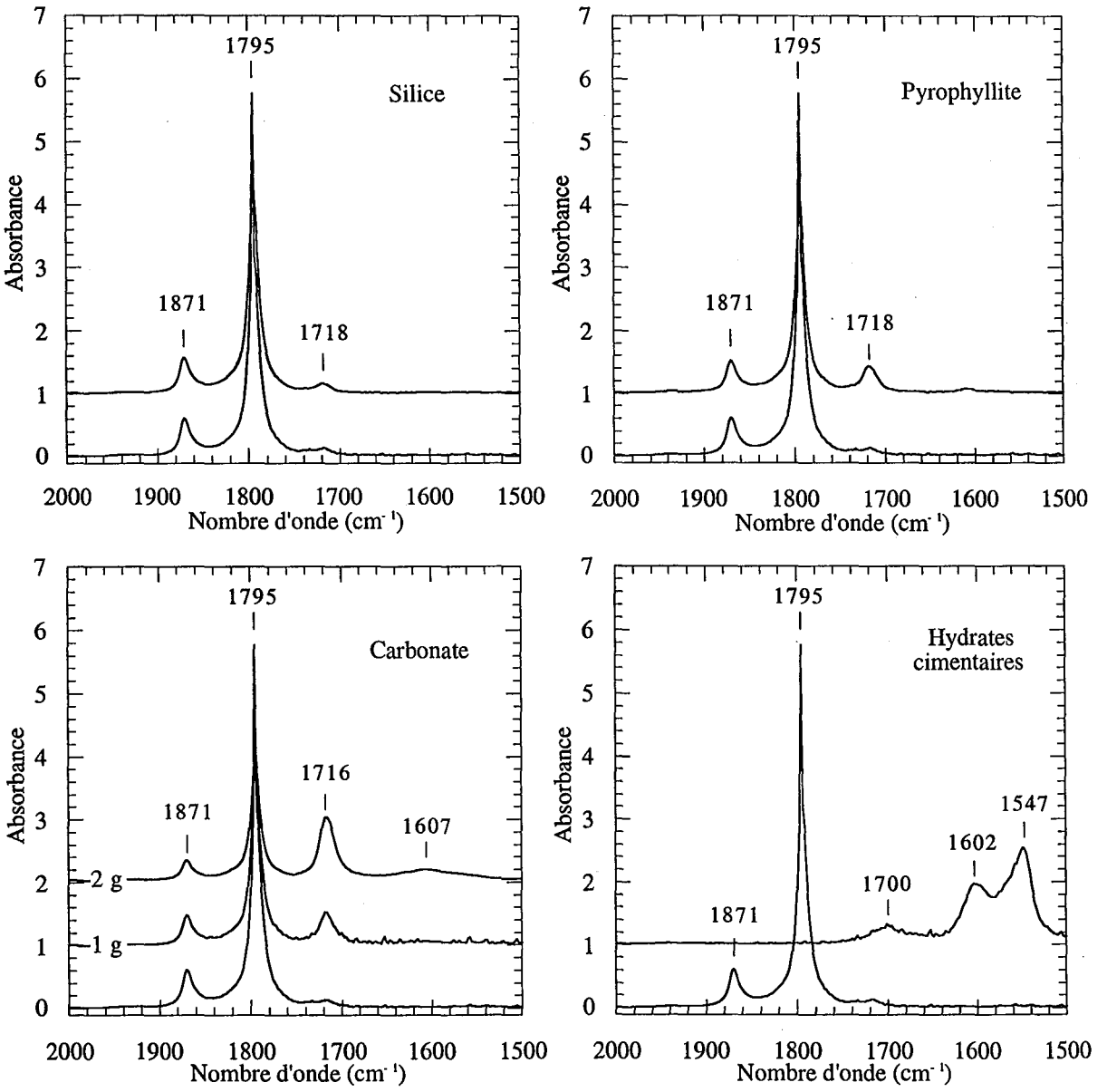


Figure IV.48 : Comparaison des spectres infrarouge en transmission des solutions initiales d'anhydride (10 g/l) (spectres du bas) et après équilibre avec les différents solides. Pour le carbonate, la masse de solide dans les réacteurs est spécifiée.

L'influence du rapport solide sur liquide, ainsi que la différence d'hydrolyse entre les différents solides indiquent que l'hydrolyse des produits a lieu à la surface des solides. De plus, l'hypothèse selon laquelle elle pourrait avoir lieu dans le cyclohexane est peu vraisemblable. Ce solvant ne dissout qu'une très faible quantité d'eau (0.01% en poids à 20°C, Riddick *et al.*, 1986), et même en contact avec de l'eau la solution d'anhydride ne s'hydrolyse pas (cf § IV.1.4.5.2.2).

C'est donc dans des réactions de surface que se trouve l'explication de l'hydrolyse.

L'hydrolyse correspondant à une consommation de l'eau de surface des solides, le stock d'eau disponible est un facteur supplémentaire à prendre en compte pour l'étude de l'adsorption de l'anhydride.

Un point d'importance doit être soulevé ici concernant l'isotherme d'adsorption de l'anhydride sur les hydrates cimentaires . À l'issue de l'adsorption, les solutions d'équilibre sont dosées en utilisant la droite d'étalonnage du produit de départ. Or, il apparaît ici qu'après adsorption, ce produit n'étant plus présent dans la solution, la droite de l'anhydride ne peut être utilisée. De plus, il a été vu (§ III.6.2.5.3.) que les absorptivités molaires des produits succiniques dépendent de l'état du groupe terminal. Étant donné que l'on ne dispose pas de la droite d'étalonnage des carboxylates, un pis-aller consiste à calculer les concentrations d'équilibre à l'aide de la droite d'étalonnage du diacide, groupe terminal plus proche des carboxylates que celui de l'anhydride. Le résultat d'un tel traitement est présenté figure **IV.49**. La forme de l'isotherme d'adsorption rappelle celle observée dans le cas de l'adsorption de l'anhydride sur le carbonate. La raison du plateau observé lors du traitement utilisant la droite d'étalonnage de l'anhydride est, il faut bien l'avouer, inconnue. Pour les autres systèmes, la quantité de produit sous forme diacide dans les solutions d'équilibre est considérée comme négligeable pour le dosage.

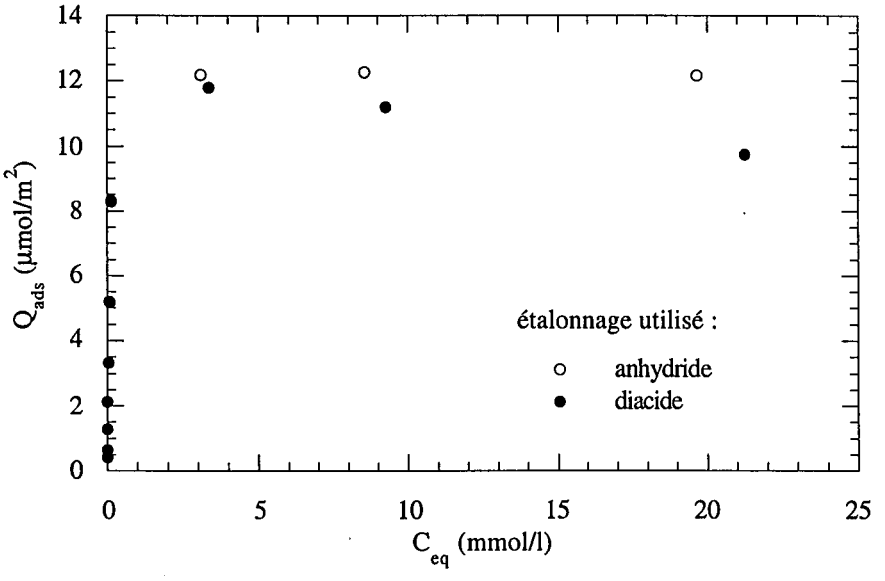


*Figure **IV.49** : Corrections de l'isotherme d'adsorption de l'anhydride sur les hydrates cimentaires*

IV.1.4.5.2.2. Dissociation du diacide

La démarche entreprise concernant les solutions d'équilibre issues des réactions avec l'anhydride peut être appliquée à celles avec le diacide.

Les spectres infrarouge en transmission des solutions initiales et d'équilibre les plus concentrées sont présentés figure **IV.50**. Les solutions d'équilibre résultant du contact avec les hydrates cimentaires étant trop peu concentrées (cf. figure **IV.40**) ne sont pas présentés.

Pour la silice, les spectres sont identiques pour toutes les solutions. Pour la pyrophyllite et le carbonate, une quantité apparamment constante de forme dissociée est notée, dès l'existence de diacide détectée dans les solutions d'équilibre

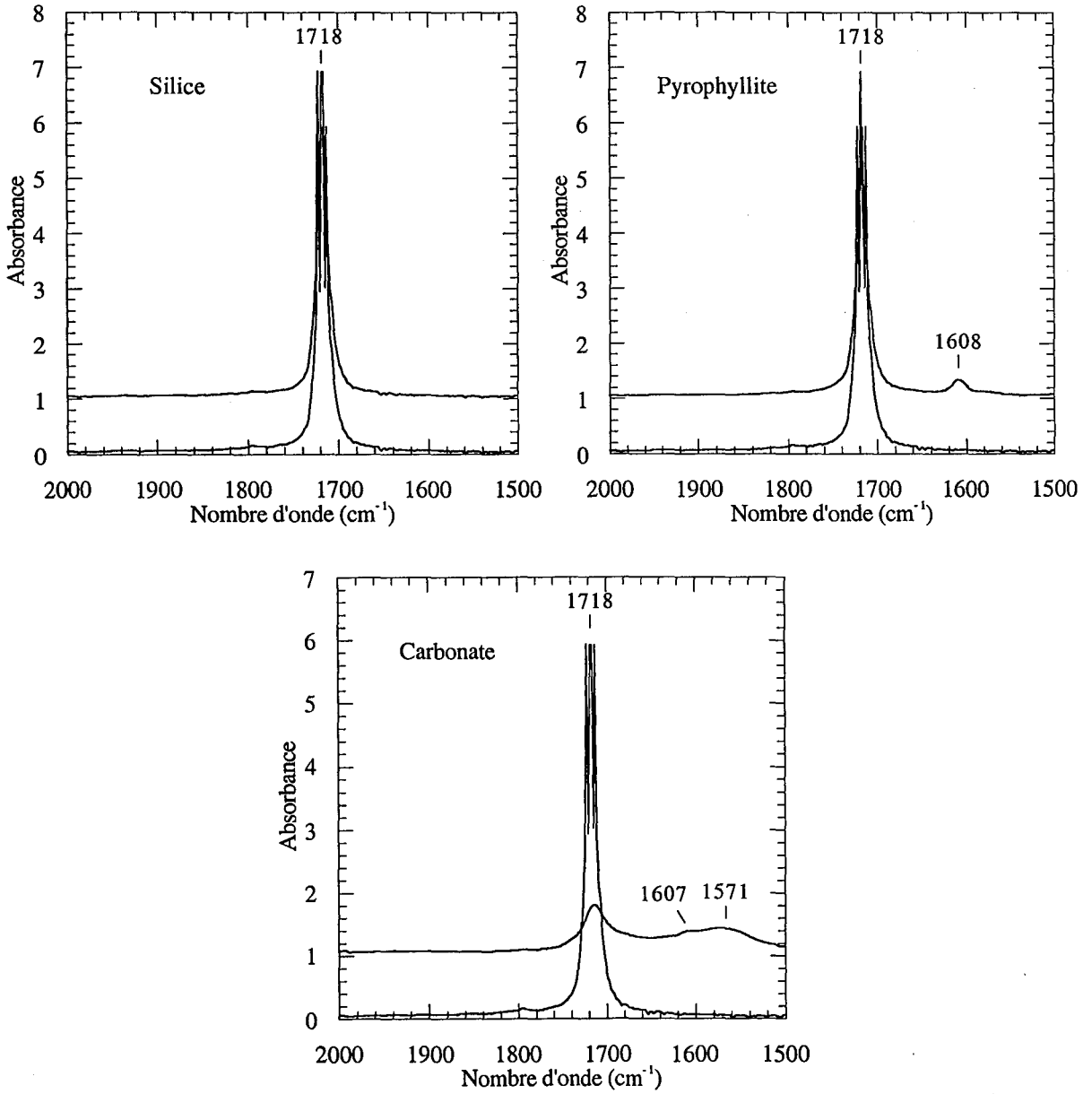


*Figure **IV.50** : Comparaisons des solutions initiales de diacide (10g/l) et après équilibre avec les différents solides*

En conclusion, la présence de ces molécules dissociées compliquent le système. Dans le cas, par exemple, de l'adsorption de l'anhydride sur le carbonate, on note un équilibre entre des molécules sous leur forme initiale (anhydride), des molécules hydrolysées (diacide) et des molécules dissociées (carboxylates).

IV.1.4.5.3. Mécanismes d'adsorption des produits succiniques

L'analyse des vibrations infrarouge des groupements carbonyles dans les solutions d'équilibre ainsi que sur les solides recouverts est présentée dans cette partie en vue d'appréhender les différents mécanismes d'adsorption.

Pour chaque solide, l'essentiel des observations effectuées lors de la présentation des isothermes est résumé, les réactions mettant en œuvre l'anhydride et le diacide sont ensuite comparées.

Les spectres infrarouge en réflexion diffuse des solides recouverts ont été utilisés pour quantifier les contributions des différents types de trisiloxanes. La méthode est présentée dans le paragraphe relatif à la silice.

IV.1.4.5.3.1. Interactions silice / produits succiniques.

Dans le cas de la silice, les solutions d'équilibre contiennent le produit sous la même forme que les solutions initiales. De plus, les produits sont tous deux adsorbés sous forme de diacide. L'interaction entre les molécules et la surface se fait par l'intermédiaire des silanols, au moins en partie, comme le montre la décroissance des vibrations de ces groupements de surface. L'absorption infrarouge antisymétrique des carbonyles apparaît à 1712 cm^{-1}, au lieu des 1720 cm^{-1} dans le cyclohexane. Il traduit un allongement de la liaison C=O, dû à un engagement dans des liaisons hydrogènes plus importantes, confirmant la disparition de la bande des silanols.

Les contributions des différentes bandes d'absorption infrarouge des trisiloxanes sur les spectres des solides recouverts sont analysées par l'intégration des pics. Le spectre de l'adsorbant nu est préalablement soustrait, en annulant la contribution du domaine spectral situé entre 1800 et 2000 cm^{-1}, domaine ne semblant contenir aucune contribution des produits adsorbés. La figure **IV.51** présente la relation entre la quantité adsorbée, calculée par la méthode des restes, et l'aire des pics situés à 1713 cm^{-1} et 1415 cm^{-1}. Il apparaît que l'aire des pics considérés continue d'augmenter alors que la quantité de trisiloxanes adsorbée atteint un plateau.

L'origine de ce phénomène est à rechercher dans le mode d'obtention des échantillons. A l'issue de l'adsorption et après sédimentation, la partie turbide (contenant les solides) est placée sur papier séparateur de phase. Après filtration, les grains de solide sont encore entourés d'une phase liquide, reliquat de la solution d'équilibre. Lors du séchage à l'air, il y a évaporation du solvant, mais également dépôt (plutôt qu'adsorption) du produit depuis la phase liquide.

Le produit à la surface des solides possède donc deux origines : l'adsorption et le dépôt consécutif à l'évaporation du cyclohexane. En outre, les solutions interstitielles ont la même concentration que les solutions d'équilibre dont elles sont issues.

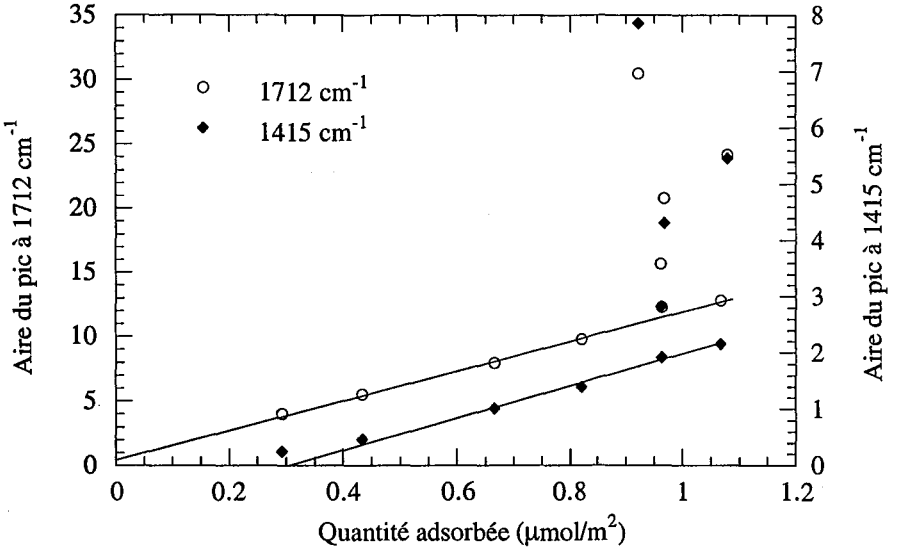


Figure IV.51 : Aire des pics à 1712 et 1415 cm^{-1} des spectres infrarouge en réflexion diffuse en fonction de la quantité de trisiloxane adsorbée. Système Silice OX50 / Anhydride.

Pour quantifier la part de l'adsorption et du dépôt, on recherche le meilleur coefficient x, tel que l'aire de la bande infrarouge considérée soit proportionnelle à la quantité (Q_{ads} + x C_e). Le coefficient *x* correspond physiquement au volume de solution présent entre les particules de solide. Il possède, de plus, une composante relative à l'absorptivité de la bande considérée. Le traitement mathématique est réalisé grâce au solveur d'Excel (Microsoft) qui optimise le coefficient *x* de manière à ce que le coefficient de régression de la droite *Aire du pic* = $f(Q_{ads} + x\ C_e)$ soit maximum.

Le résultat obtenu pour l'aire du pic à 1712 cm^{-1} est présenté figure **IV.52**. La linéarité traduit le bienfondé de la démarche. On note que la contribution du produit provenant de la solution n'est significative qu'à partir d'une quantité adsorbée de 1 µmol/m^2. Ceci est logique, étant donné qu'avant cette valeur, les concentrations d'équilibre sont relativement faibles (cf figure **IV.20**). La figure **IV.53** présente les aires des deux bandes à 1712 et 1415 cm^{-1}.

Le fait que la bande à 1712 cm^{-1} provienne en partie du dépôt des trisiloxanes de la solution interstitielle pose un problème majeur quant aux interprétations effectuées jusque là (IV.1.4.5.2.1). En effet, le produit résultant de la solution interstitielle dans le cas de l'adsorption de l'anhydride a les caractéristiques spectroscopiques du diacide. Or, on a vu précédemment que les solutions d'équilibre de ce système ne contenaient que de l'anhydride, ce qui indique qu'**au cours du séchage l'anhydride de la solution intersticielle est hydrolysé**. En soi, ce fait n'a rien "d'alarmant", mais il interdit toute interprétation quant au statut des molécules lors de l'adsorption. En effet, si le

produit était adsorbé sous forme d'anhydride, il pourrait être hydrolysé de la même manière que celui issu de la fameuse solution interstitielle.

Néanmoins, la bande située à 1415 cm^{-1} apparaît seulement après l'adsorption d'environ 0.3 $\mu mol/m^2$. Elle révèle qu'avant cette valeur, l'environnement des molécules est tel que le couplage des vibrations C-O et OH des groupements diacide ne peut se produire.

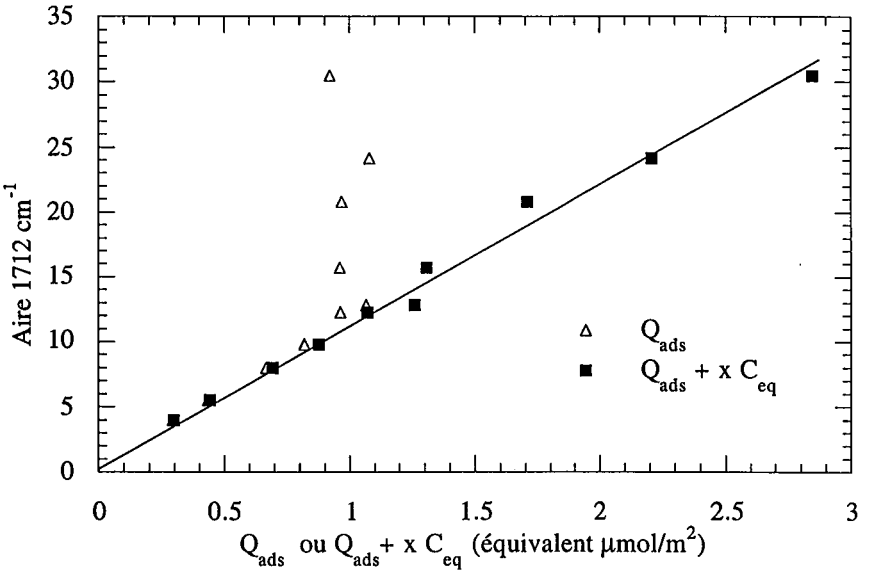


*Figure **IV.52** : Expression de l'aire de la bande à 1712 cm^{-1} en fonction de la quantité adsorbée ou de la quantité adsorbée à laquelle est ajoutée une quantité proportionnelle à la concentration d'équilibre. Système Silice OX50 / Anhydride. x = 0.0715.*

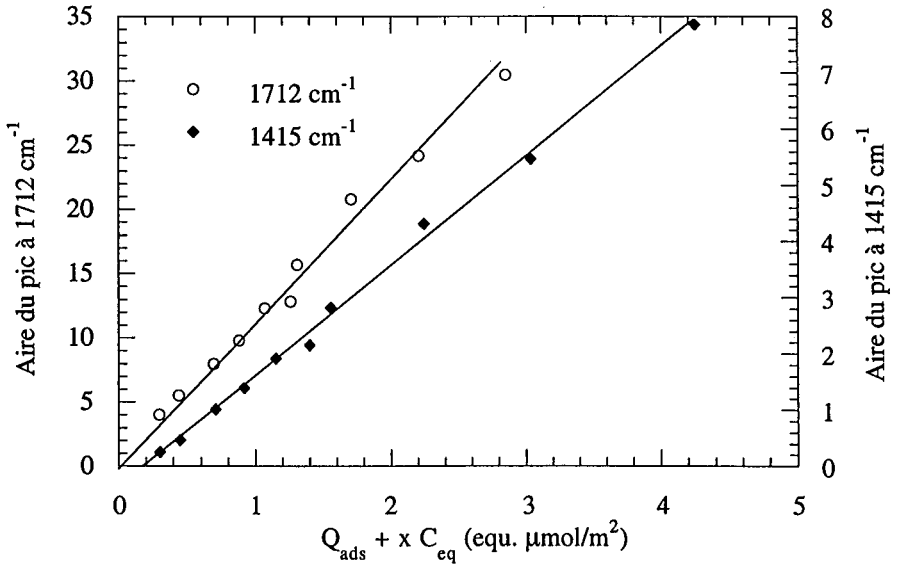


*Figure **IV.53** : Expression de l'aire des pics à 1712 et 1415 cm^{-1} en fonction de Qads + x Ce. Système silice OX50 / Anhydride. $x_{1713\ cm^{-1}} = 0.0715$; $x_{1415\ cm^{-1}} = 0.1236$.*

Le résultat d'un traitement similaire pour le système silice / diacide est présenté figure **IV.54**. Le point d'adsorption à plus forte concentration d'équilibre n'a pas été pris en compte dans le calcul des coefficients x, car aucune valeur de x ne permettait d'obtenir une bonne corrélation.

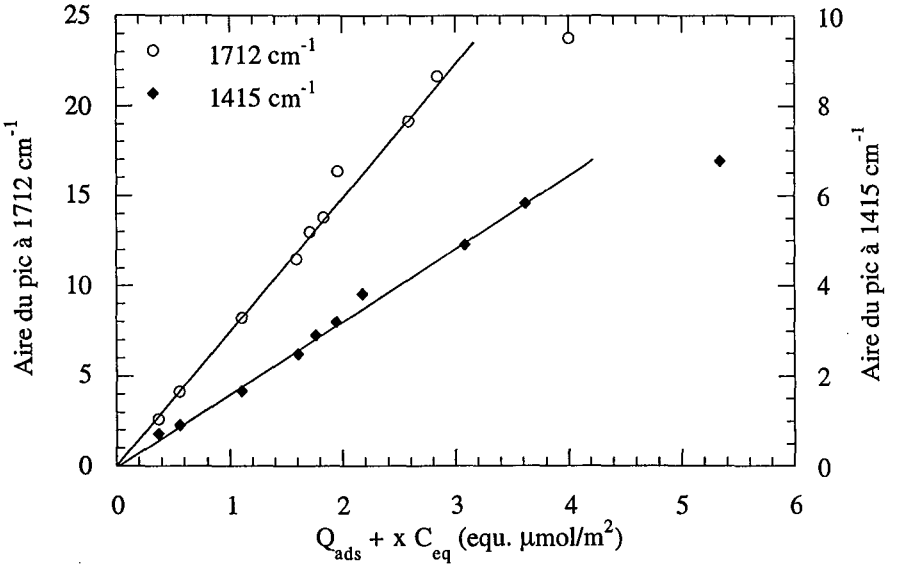


*Figure **IV.54** : Expression de l'aire des pics à 1712 et 1417 cm^{-1} en fonction de $Q_{ads} + x\ C_{eq}$. Système Silice OX50 / Diacide. $x_{1713\ cm^{-1}} = 0.1085$; $x_{1415\ cm^{-1}} = 0.1610$.*

Il apparaît que pour ce système, le pic à 1415 cm^{-1} est présent dès les premiers stades de l'adsorption. On peut alors émettre l'hypothèse selon laquelle l'hydrolyse de l'anhydride a lieu sur la surface grâce à l'eau adsorbée sur les silanols. Une tellle hydrolyse conduirait les deux groupements carboxyliques de la molécule à interagir avec ces silanols de surface. Dans le cas de l'adsorption du diacide au contraire, un unique groupement carboxylique par molécule réagirait avec les silanols, l'autre étant libre de vibrer à sa guise.

IV.1.4.5.3.2. Interactions pyrophyllite / produits succiniques.

Contrairement à la silice, la pyrophyllite montre une différence importante selon la nature des produits initiaux. Dans le cas du diacide (figure **IV.27**), les quantités adsorbées au plateau sont en effet trois fois supérieures à celles de l'anhydride (figure **IV.24**). La précipitation d'espèces dissociées semble être l'explication la plus acceptable pour rendre compte de ce phénomène, avec le caractère limitant de l'eau de surface nécessaire à l'hydrolyse de l'anhydride. Ainsi, lorsque le produit de départ est l'anhydride, seules les molécules hydrolysées par l'eau de surface peuvent précipiter. L'eau de surface étant présente en quantité finie, elle détermine la quantité d'anhydride hydrolysée.

Les constatations faites en observant les spectres infrarouge des solides recouverts (figures **IV.25, 26, 28 et 29**) sont dans les premiers stades de l'adsorption : la croissance d'un pic à 1580 cm^{-1}, suivie par l'augmentation d'un pic situé vers 1600 cm^{-1}. L'adsorption semble donc s'effectuer en deux étapes avec un type différent de carboxylate impliqué lors de chacune d'elles.

L'analyse quantitiative des spectres infrarouge des solides recouverts est ici réalisée en considérant trois bandes d'absorption infrarouge :

- une bande globale contenant les deux contributions des deux types de diacides dissociés (1580 et 1600 cm^{-1}) , dénommé ci-après bande à 1600 cm^{-1}.
- la bande du diacide non dissocié (1712 cm^{-1})
- le pic à 1260 cm^{-1} relatif aux déformations des groupements CH_3 du squelette siloxanique.

Les évolutions des aires des bandes en fonction des quantités adsorbées calculées selon la méthode des restes sont présentées figures **IV.55** et **IV.56**.

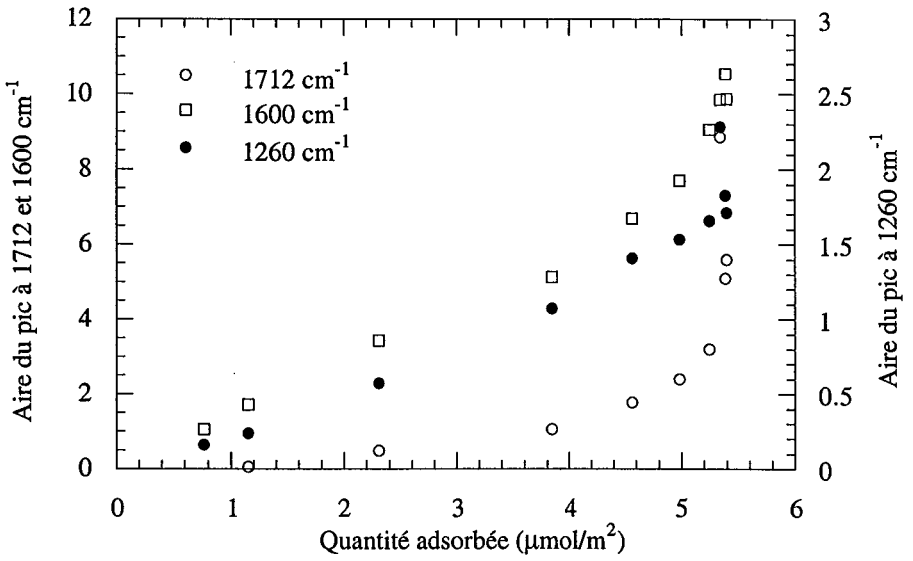


*Figure **IV.55** : Aire des pics à 1712, 1260 et 1600 cm^{-1} des spectres en réflexion diffuse en fonction de la quantité de trisiloxane adsorbée. Système Pyrophyllite / Diacide.*

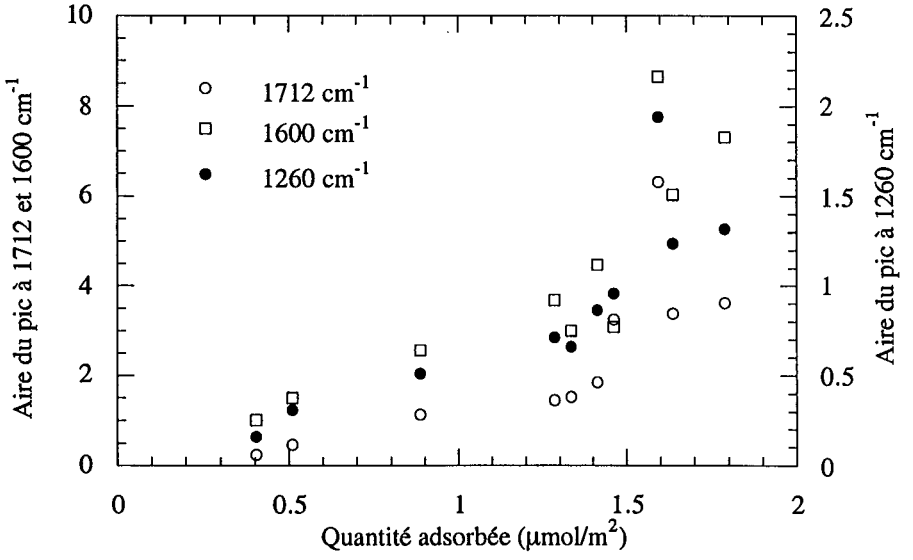


*Figure **IV.56** : Aire des pics à 1712, 1260 et 1600 cm^{-1} des spectres en réflexion diffuse en fonction de la quantité de trisiloxane adsorbée. Système Pyrophyllite / Anhydride.*

On note, ici encore, l'augmentation des différentes bandes d'absorption lorsque les quantités d'hydrofugeant adsorbés ont atteint les plateaux. Ceci traduit le phénomène de dépôt depuis la phase interstitielle. L'augmentation de l'aire à 1600 cm^{-1}, dans le cas de l'adsorption de l'anhydride, montre que le produit issu du dépôt est non seulement hydrolysé (comme dans le cas de la silice), mais aussi complexé. Les cations impliqués dans les carboxylates sont vraisemblablement les ions aluminium de la pyrophyllite ou de la phase alumine, décelée lors des caractérisations de cet échantillon.

Les résultats des traitements consistant à quantifier les parts respectives des quantités adsorbées et déposées dans l'aire des pics sont présentées figures **IV.57** et **IV.58**. Les coefficients x sont regroupés tableau **IV.2**.

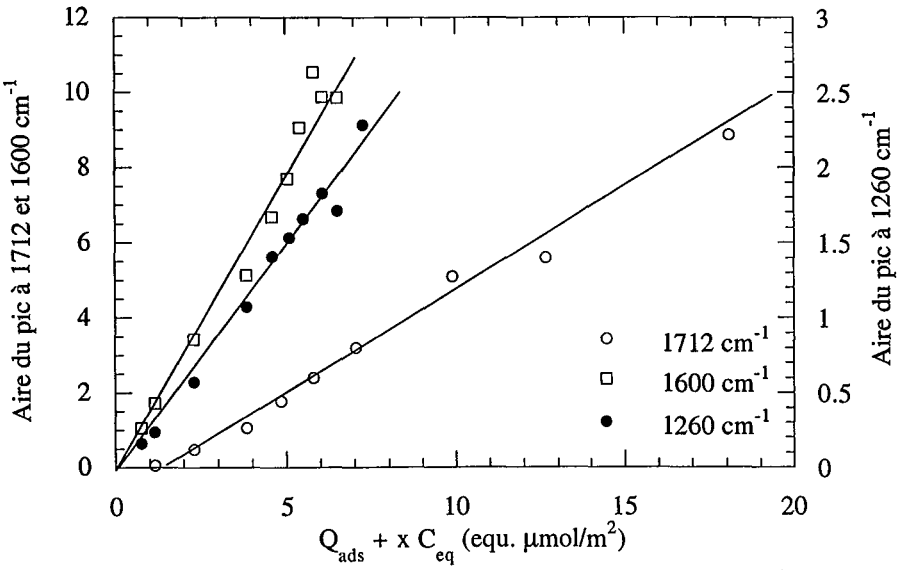


*Figure **IV.57** : Expression de l'aire des pics à 1712, 1260 et 1600 cm^{-1} en fonction de $Q_{ads} + x\ C_{eq}$. Système Pyrophyllite / Diacide. Valeurs de x dans le tableau **IV.2**.*

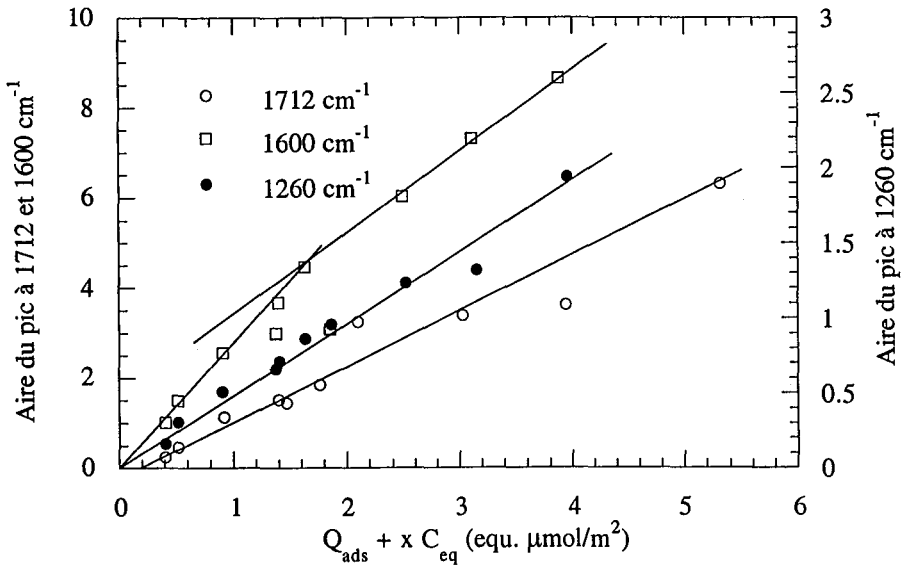


*Figure **IV.58** : Expression de l'aire des pics à 1712, 1260 et 1600 cm^{-1} en fonction de $Q_{ads} + x\ C_{eq}$. Système Pyrophyllite / Anhydride. Valeurs de x dans le tableau **IV.2**.*

	1712 cm^{-1}	1600 cm^{-1}	1260 cm^{-1}
Diacide	0.5212	0.0479	0.0787
Anhydride	0.1405	0.0862	0.0891

Tableau IV.2 : Coefficients x des différentes bandes d'absorption. Systèmes Pyrophyllite / Produits succiniques

Le tableau **IV.2** indique que les quantités totales d'hydrofugeant déposées depuis les solutions interstitielles sont du même ordre de grandeur quelque soit le produit de départ. En effet, les coefficients x relatifs à la bande du squelette siloxanique (1260 cm^{-1}) sont voisins. En revanche, les différences suivantes sont notées :

- le coefficient x de la bande relative au diacide (1712 cm^{-1}) est quatre fois plus élevé lorsque le diacide est le produit de départ

- celui relatif aux carboxylates (1600 cm^{-1}) est deux fois plus élevé lorsque l'anhydride est le produit de départ.

Ainsi, le produit déposé présent à la surface lors de l'examen infrarouge est majoritairement du diacide lorsque celui-ci est le produit de départ, alors qu'il s'agit d'une forme dissociée lorsque l'anhydride est utilisé. Comme dans le cas des interactions avec les solutions aqueuses contenant du calcium (cf IV.1.4.5.1), tout laisse penser que lorsque l'anhydride est présent dans les solutions intertitielles, son hydrolyse est catalysée par les cations présents dans le système. Le produit résultant est alors une forme dissociée.

En outre, avec toutes les réserves imposées par le mode même d'établissement de ces graphes, qui, rappelons-le, sont tracés de manière à obtenir la meilleure droite possible, il semblerait que l'on puisse distinguer deux régimes de croissance de la bande à 1600 cm^{-1}, bande "globale", contenant la contribution à 1580 cm^{-1}. La deuxième pente serait uniquement due au produit déposé, avec un environnement par conséquent différent de celui des produits adsorbés. On atteint ici la limite d'un tel traitement, l'important est d'en avoir conscience.

La similitude des spectres infrarouge en réflexion diffuse des deux systèmes, avec apparition d'une bande spécifique à 1580 cm^{-1} pour les premiers stades de l'adsorption, semble montrer ici que l'anhydride est d'abord hydrolysé avant de s'adsorber. En effet, un schéma du type adsorption de l'anhydride puis hydrolyse de celui-ci lors de la phase du séchage, n'entraînerait pas l'apparition d'une bande à 1580 cm^{-1}, mais à 1600 cm^{-1}, bande résultant de ce phénomène pour les produits déposés.

IV.1.4.5.3.3. Interactions carbonate / produits succiniques.

Les deux caractéristiques principales des interactions entre le carbonate et les produits succiniques sont la présence, lors de l'adsorption de l'anhydride, d'un maximum d'adsorption bien marqué et le fait que la quantité adsorbée dans le cas du diacide augmente suivant une loi de puissance 1/2. Ces deux comportements, particuliers par rapport à ceux rencontrés dans le cas des silicates, sont sans nul dout à relier aux réactions spécifiques du calcium avec les carboxylates, examinés au § IV.1.4.5.1. L'isotherme d'adsorption de l'anhydride considérée dans cette partie est celle établie avec 2 g de carbonate.

Le cas des isothermes d'adsorption à maximum a déjà été observé dans le cas de l'adsorption de tensioactifs en phase aqueuse. Les hypothèses avancées dans la littérature pour expliquer la présence de maxima sont principalement :

- la précipitation en surface de complexe à faible concentration, conduisant au maximum, puis la redissolution des précipités lorsque la concentration dépasse la concentration micellaire critique (Poirier, 1984 ; Ananthapadmanabhan et Somasundaran, 1983),

- la compétition de deux espèces dont l'une forme préférentiellement des micelles et s'adsorbe plus facilement (Trogus *et al.*, 1979),

- le fait que la phase adsorbée soit constituée d'agrégats ou "admicelles", pour adsorbed micelles (Harwell *et al.*, 1985 ; Adamson,1990).

Dans ces différents cas, les tensioactifs étudiés sont ioniques, et la concentration des contre-ions joue un rôle prépondérant dans les solubilisations des phases précipitées, ou des phases agrégées. C'est la différence de solubilité des tensioactifs suivant les différents contre-ions, originaux ou issus de la surface, qui règle l'intensité des phénomènes. En effet, si l'on imagine un système où le stock d'ions produits par le solide n'est pas épuisé par le phénomène de précipitation, on se trouve dans le cas d'une condensation tridimensionnelle sur support, caractérisée par une marche infinie. Si, en revanche, la précipitation peut consommer tous les ions de la surface, alors, les premiers stades de l'adsorption montrent une précipitation, suivie, lors de l'apparition de micelles dans la solution d'équilibre, par la solubilisation du précipité au profit de la phase micellaire.

Pour ce qui nous concerne, la comparaison des deux systèmes du diacide et de l'anhydride nous indique que l'eau est le facteur limitant. En effet, la quantité d'eau de surface détermine l'hydrolyse de l'anhydride, et donc la quantité de molécules dissociées pouvant se former. Ainsi, l'explication la plus probable du comportement de l'anhydride au contact de la calcite est la suivante : les carboxylates de calcium formés après hydrolyse du produit, détectés dans la phase organique (figure **IV.48**), possédent un caractère tensioactif, attesté par la présence de mousse dans les solutions d'équilibre. La tête, constituée par les groupements carboxylates, étant fortement hydrophile, les molécules s'arrangeraient sous forme de micelles (ici micelles inverses). Ainsi la partie hydrophobe (trisiloxane) se trouve au contact du solvant organique.

Par comparaison avec la situation observée dans le cas des tensioactifs en phase aqueuse, l'évolution de l'isotherme d'adsorption de l'anhydride s'expliquerait alors comme suit. Dans les premiers stades de l'adsorption, le produit, après hydrolyse et dissociation sur la surface, se trouve engagé dans des liaisons carboxylates avec les ions calcium du carbonate. Des échanges d'ions calcium entre la surface et la couche adsorbée entraîneraient la précipitation du carboxylate sur la surface. Lorsque la concentration du produit est telle que le carboxylate est présent dans la solution sous forme de micelles inverses, il se produit un effet de détergence, c'est à dire une solubilisation de la phase précipitée au profit de la phase micellaire inverse. La différence avec le cas des adsorptions de tensioactifs est que l'adsorbat en solution est majoritairement sous forme d'anhydride. Il nécessite une hydrolyse préalable pour devenir amphipile. Celle-ci limite la quantité de produit sous forme diacide ou diacide dissocié. Lors de l'adsorption du diacide au contraire, la précipitation des carboxylates de calcium n'est pas limitée, d'où la forme de l'isotherme. Les quantités de trisiloxane précipitées dépendent plus, dans ce cas, de phénomènes de tranfert de l'ion calcium au travers de la couche adsorbée.

Pour étudier l'évolution des différents types de carboxylates présents en solutions, la figure **IV.59** présente les vibrations des carbonyles dans les solutions d'équilibre les plus concentrées (après le maximum) de l'isotherme de l'anhydride sur le carbonate. Ils sont tracés après soustraction du cyclohexane et normés par rapport à la bande de dosage des trisiloxanes, de manière à observer la même quantité de produit. Plus la concentration d'équilibre augmente, plus la part relative au produit dissocié diminue (bande à 1607 cm^{-1}), alors que celle du diacide augmente (bande à 1716 cm^{-1}). Les bandes relatives à l'anhydride sont globalement de même intensité, en tout cas de différence moindre que celle observée pour les autres groupements.

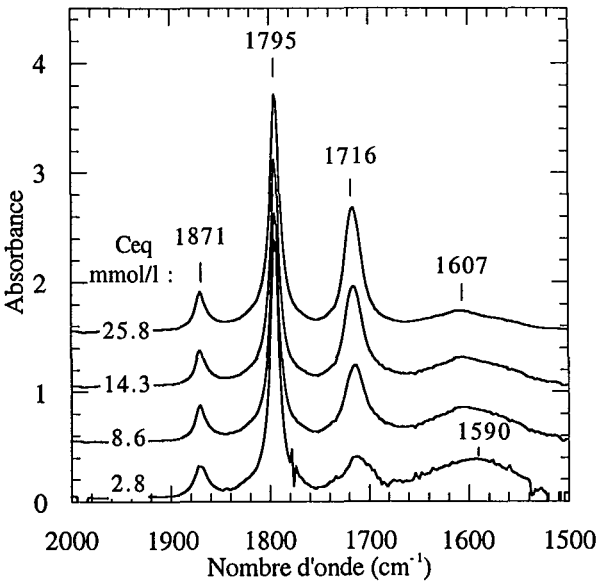


*Figure **IV.59** : Vibrations des carbonyles normées à la concentration de trisiloxane. Système Carbonate / Anhydride*

Plusieurs constatations s'imposent au vu de ces spectres :

- le nombre d'onde du groupement acide est celui d'un diacide, alors que les expériences d'hydrolyse menées avec une phase aqueuse riche en calcium entraînant la présence d'une vibration à 1731 cm^{-1} (cf figure **IV.46**)

- le nombre d'onde de la phase dissociée ne correspond pas non plus à ceux détectés lors de ces mêmes expériences (1536 et 1556 cm^{-1}). Il est proche de celui détecté lors des réactions avec les autres cations (1604 cm^{-1}). Ceci va dans le sens d'une délocalisation de la compensation de la charge négative des carboxylates. On note de plus, avec l'augmentation de la concentration, un déplacement de la bande, de 1590 cm^{-1} à 1607 cm^{-1}.

- l'évolution des fractions de produit sous forme de diacide ou dissociée paraît a priori contraire aux explications données jusqu'alors. On serait en effet en droit d'attendre une augmentation relative des phases dissociées, organisées en micelles inverses.

- d'un point de vue semi-quantitatif, l'apparente constance de la proportion d'anhydride signifie que l'on trouve de plus en plus de produit hydrolysé lorsque la concentration augmente.

Ces différentes observations pourraient trouver leur explication dans les phénomènes suivants :

- la réaction d'hydrolyse se produisant en surface, les premières molécules hydrolysées seraient relarguées en solution avec le calcium sous forme dissociée, alors que lorsque la concentration augmente, celui-ci resterait à la surface, les molécules relarguées l'étant alors sous forme diacide.

- les micelles inverses, avec au coeur les molécules d'eau et les ions calcium, pourraient être constituées d'un mélange de diacide et de diacide dissocié. Avec l'augmentation de la concentration d'équilibre, la fraction de molécules non dissociées augmenterait, expliquant ainsi le changement de nombre d'onde des diacides dissociés.

Ainsi, la quantité de calcium "libérable" de la surface jouerait aussi un rôle dans la différence entre les isothermes d'adsorption de l'anhydride et du diacide. On peut alors remarquer que, dans la cas du diacide, l'eau de surface n'est pas consommée par la réaction d'hydrolyse, et que sa présence favoriserait la mise en solution du calcium, et donc la précipitation des espèces dissociées.

Préalablement aux traitements des spectres infrarouge des solides recouverts, il convient de remarquer que les isothermes d'adsorption de l'anhydride et du diacide sur le carbonate présentent les mêmes incertitudes que celle de l'anhydride sur les hydrates cimentaires présentée en IV.1.4.5.2.1.

Dans le cas de l'adsorption de l'anhydride, la présence du diacide et de la forme dissociée dans les solutions d'équilibre est une source d'erreur sur la concentration d'équilibre, et par voie de conséquence, sur la quantité adsorbée, mais la forme de l'isotherme n'est pas remise en cause par cette présence. En effet, l'absorptivité du diacide est moins grande que celle de l'anhydride, ainsi la concentration d'équilibre calculée grâce à la droite d'étalonnage de l'anhydride seul est-elle plus faible

que la concentration réelle d'un mélange constitué d'anhydride et de diacide. Les concentrations d'équilibre étant donc sous-estimées, les quantités adsorbées sont surestimées, et ce, d'autant plus que la concentration est élevée. Par conséquent, l'isotherme réelle doit posséder un maximum plus marqué. Le dosage précis des différentes phases n'est malheureusement pas réalisable sur ces bandes, par manque d'étalon précis en ce qui concerne notamment la phase dissociée.

Dans le cas de l'adsorption du diacide, la forme de l'isotherme réelle ne peut être déterminée, étant donné que l'absortivité des formes précipités est inconnue.

Le traitement des données infrarouge est ici effectué sur les pics relatifs à un groupement du squelette siloxanique (déformation des méthyles, 1260 cm^{-1}) et aux groupements carbonyles (1712 cm^{-1} pour l'anhydride, 1703 cm^{-1} pour le diacide et zone à 1600 cm^{-1} pour les deux). Le pic appelé par la suite pic à 1600 cm^{-1} contient plusieurs contributions. Il peut être perturbé par la proximité du pic intrinsèque du carbonate, d'autant plus que la soustraction rend le calcul d'aire délicat, notamment en ce qui concerne la borne d'intégration située vers 1550 cm^{-1}. (cf figure **IV.33** pour l'anhydride ou figure **IV.36** pour le diacide).

La forme de l'isotherme d'adsorption de l'anhydride (figure **IV.30**) entraîne un graphique des aires de pics en fonction de la quantité adsorbée calculée par la méthode des restes assez peu lisible (figure **IV.60**). Les liaisons entre les différents points permettent de suivre l'évolution avec la concentration d'équilibre. La bande du squelette siloxanique (1260 cm^{-1}) nous permet de connaître la variation globale du produit. Son augmentation pour les points de concentrations les plus élevées traduit un phénomène de dépôt. Il apparaît que la bande à 1712 cm^{-1} est indépendante de la quantité adsorbée. L'évolution de l'aire de cette bande sur la figure **IV.60**, et une valeur de x calculée supérieure à 10^7 en sont la preuve. Bien que sujette à de nombreux artéfacts, la bande à 1600 cm^{-1} apparaît globalement indépendante de la concentration d'équilibre. Cela laisse présager qu'aucune composante de cette bande ne provient de la solution d'équilibre, le coefficient x étant même négatif (-0.0094).

En tout état de cause, le cas de ce système est extrêmement complexe, du fait des compositions variables des solutions d'équilibre en produits succiniques sous différentes formes. Ainsi, l'expression des bandes relevées en infrarouge sur les solides en fonction des concentrations d'équilibre, globales exprimées par rapport au seul produit anhydride, rappelons-le, ne peut donner une linéarité en fonction de la quantité adsorbée augmentée de la fraction provenant de la solution interstitielle (figure **IV.61**). Comme dans le cas des solides précédents, l'anhydride présent dans la solution interstitielle est hydrolysé lors du séchage de la phase solide, le produit déposé est sous forme diacide non dissocié (1712 cm^{-1}) comme dans le cas de la silice. Le produit adsorbé, ou précipité est, quant à lui, présent sous une forme dissociée.

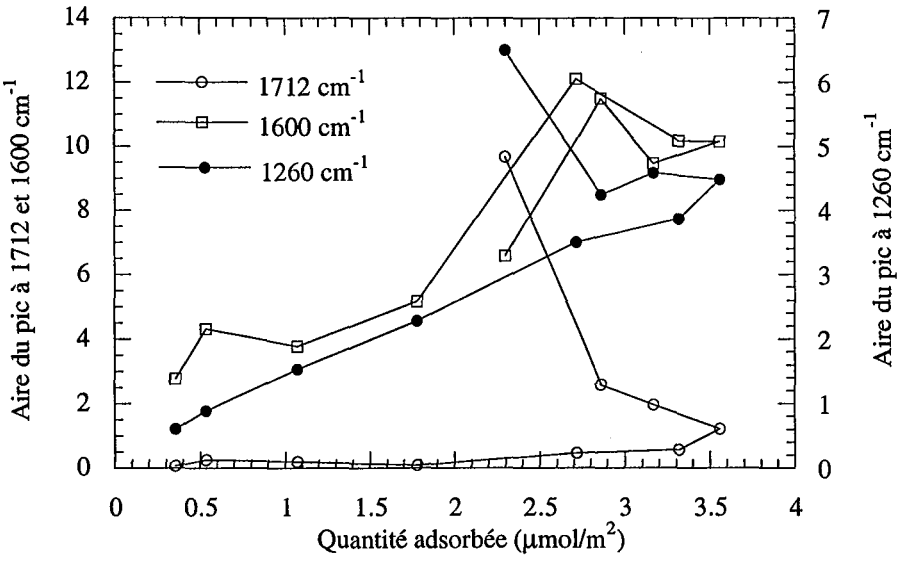


Figure IV.60 : Aire des pics à 1712, 1600 et 1260 cm^{-1} des spectres en réflexion diffuse en fonction de la quantité de trisiloxane adsorbée. Système carbonate / Anhydride.

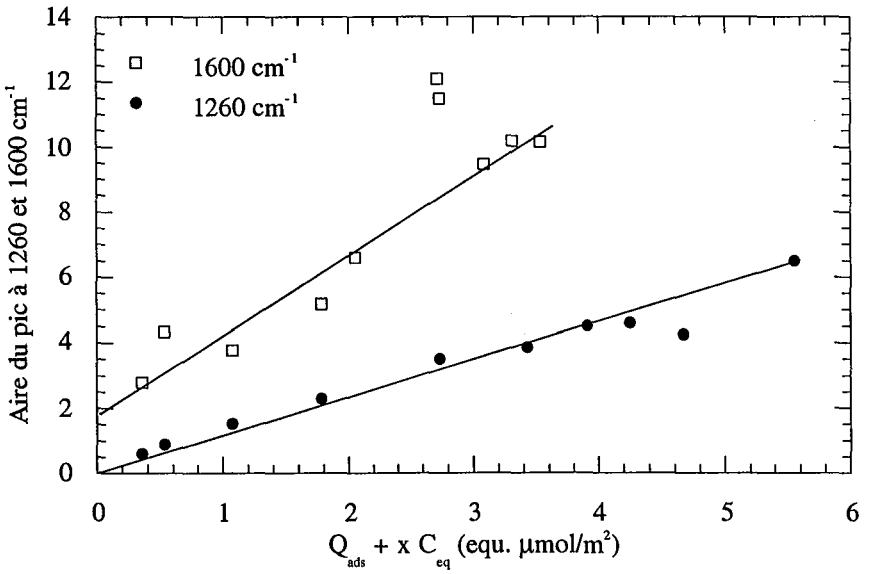


Figure IV.61 : Expression de l'aire des pics à 1260 et 1600 cm^{-1} en fonction de $Q_{ads} + x\ C_{eq}$. Système Carbonate / Anhydride. $x_{1600\ cm^{-1}} = -0.0094$, $x_{1260\ cm^{-1}} = 0.1260$.

Dans le cas du diacide, les aires des pics sont exprimées en fonction des quantités adsorbées figure **IV.62**. Le pic à 1260 cm^{-1}, appartenant au groupement considéré le moins réactif, présente une évolution contraire à celle des autres systèmes. En effet, la pente diminue lorsque les concentrations d'équilibre augmentent.

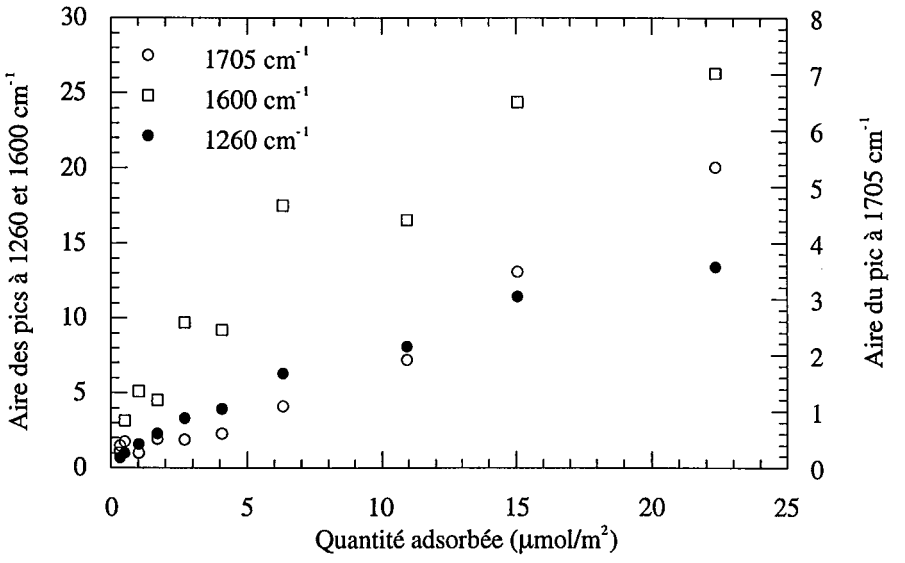


*Figure **IV.62** : Aire des pics à 1705, 1600 et 1260 cm^{-1} des spectres en réflexion diffuse en fonction de la quantité de trisiloxane adsorbée. Système carbonate / diacide.*

La conséquence de cette évolution est que le traitement de détermination des composantes des aires de pics dues au produit déposé conduit à des valeurs significatives négatives pour les pics relatifs aux diacides dissociés (1600 cm^{-1}) et aux méthyles (1260 cm^{-1}), de -1.24 et -0.91 respectivement. De plus, contrairement aux observations faites sur les spectres bruts (figure **IV.36**), le pic concernant les diacides non dissociés (1705 cm^{-1}) semble pour partie relié être à la quantité adsorbée (x=2.9). La présence, semble-t-il, majoritaire de diacide dissocié dans les solutions d'équilibre est une raison probable d'erreur sur les concentrations d'équilibre, et donc sur les quantités adsorbées. La présence de ces deux erreurs rend le traitement des aires de pics non concluant. On se bornera donc aux observations faites auparavant : croissance d'un pic de phase dissociée, à deux composantes à 1563 et 1612 cm^{-1}, ainsi que la croissance, vraisemblablement due au phénomène de dépot d'une phase diacide à 1705 cm^{-1}.

IV.1.4.5.3.4. Interactions hydrates cimentaires / produits succiniques.

Comme il a déjà été remarqué, le cas des hydrates cimentaires est singulier. Les réactions avec le diacide montre la précipitation de la quasi totalité du produit des solutions. Avec l'anhydride, on note de même une précipitation très importante, et la dissociation de la totalité des molécules présentes dans les solutions d'équilibre. Ces deux constatations sont à rapprocher de la labilité du calcium dans ces solides, calcium provenant en partie des solutions de synthèse. La présence de la phase dissociée dans les solutions d'équilibre issues du contact avec l'anhydride (figure **IV.48**) appelle la réflexion suivante : l'eau doit jouer un rôle dans la précipitation de cette phase. En effet, lors des réactions avec le diacide, l'eau de surface n'est pas consommée pour l'hydrolyse, et une précipitation quasi totale du

produit est observée ; alors que même si le produit est dissociée dans le cas de l'anhydride, il reste en solution.

Dans la suite, on considérera l'isotherme corrigée de l'anhydride, définie dans le § IV.1.4.5.3. Sa forme est similaire à celle de l'isotherme d'adsorption de l'anhydride sur le carbonate. Cette isotherme doit donc obéir au même phénomène de précipitation des carboxylates en surface, suivie, à plus forte concentration par la solubilisation de cette phase au profit de la phase micellaire inverse.

L'analyse fine du domaine de vibration des carboxylates des solutions d'équilibre est réalisée (figure **IV.63**), selon la même méthode que celle utilisée pour le système carbonate / anhydride. Elle révèle qu'une faible fraction de produit est sous forme diacide non dissocié, et que cette proportion croît avec la concentration globale. De plus, on note que le carboxylate ayant la plus grande contribution spectroscopique présente une vibration à 1547 cm^{-1}. Elle peut être imputable à un carboxylate en forte interaction avec un calcium, sans toutefois pouvoir lui affecter une des deux configurations envisagées pour ces groupements (figure **IV.47**). La deuxième contribution est située à 1602 cm^{-1}, et doit correspondre à une interaction plus délocalisée.

La présence du diacide non dissocié peut correspondre au phénomène proche de celui déjà évoqué dans le cas du carbonate. L'hydrolyse aurait lieu à la surface des solides, les premières molécules hydrolysées pouvant être relarguées dans la solution avec des calcium, alors que les dernières le seraient sous forme diacide. De la même manière, la présence de l'eau non consommée par l'hydrolyse à la surface des hydrates cimentaires dans le cas du diacide faciliterait la dissolution du calcium.

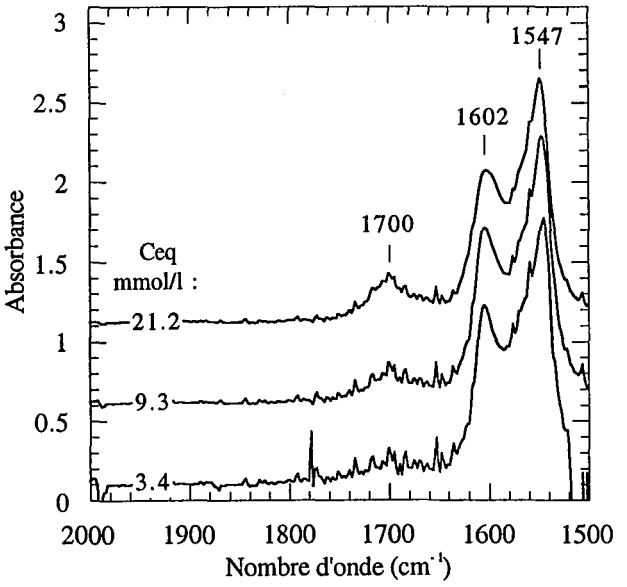


*Figure **IV.63** : Vibrations des carbonyles normées à la concentration de trisiloxane. Système Hydrates cimentaires / Anhydride*

De la même manière que pour les autres systèmes, les spectres des solides recouverts peuvent être examinés. Les aires des pics infrarouge des groupements méthyles (1260 cm^{-1}) et carboxylates

(vers 1560 cm^{-1}) sont portés en fonction des quantités adsorbées sur la figure **IV.64** pour les réactions avec l'anhydride, **IV.65** pour celles concernant le diacide.

Comme dans le cas des réactions entre carbonate et diacide, on note un comportement singulier. Pour les fortes quantités adsorbées la pente diminue dans le cas de l'anhydride, et devient même nulle pour le diacide. Pour ce dernier système, contrairement au cas du carbonate, on ne peut évoquer l'influence d'une erreur dans les quantités adsorbées issues des déterminations des concentrations d'équilibre. Les quantités adsorbées sont en effet proches de la totalité du produit introduit dans les réacteurs. En revanche, la présence d'un gel au dessus du solide après centrifugation pour les concentrations les plus élevées appelle les réflexions suivantes : cette phase distincte résulte de produit existant initialement en solution avant centrifugation. Cette opération ferait donc chuter la concentration dans le surnageant laissant croire à des quantités adsorbées très élevées. L'isotherme d'adsorption serait donc complètement fausser par ce phénomène, les concentrations d'équilibre nulles n'étant que le résultat de la précipitation. Les linéarités observées entre les aires du pic à 1260 cm^{-1} et les quantités adsorbées inférieures à 5 $\mu mol/m^2$ ne remettent pas en cause l'observation principale qui est que ces produits sont très largement "consommés" par le contact avec les hydrates cimentaires. En effet, cette quantité est très largement supérieure à celle attendue dans un processus d'adsorption au sens strict.

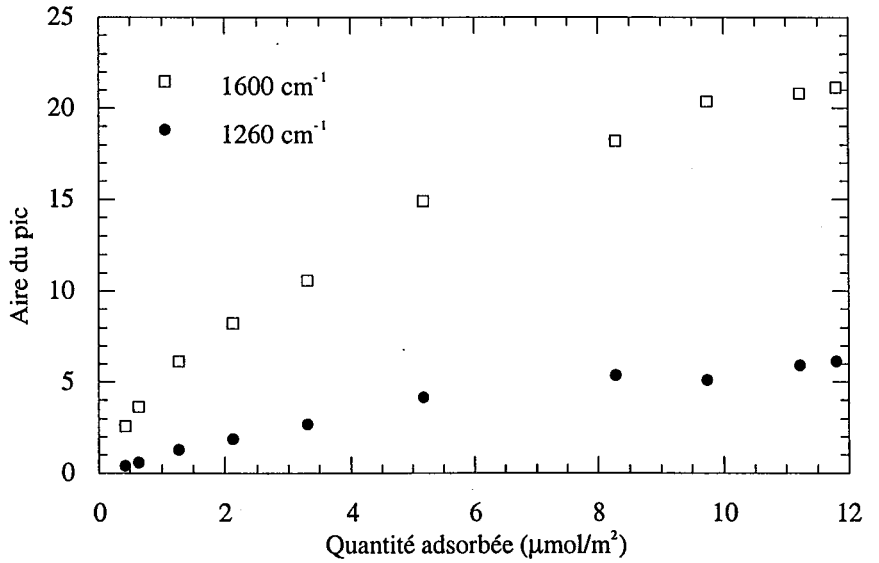


*Figure **IV.64** : Aire des pics à 1600 et 1260 cm^{-1} des spectres en réflexion diffuse en fonction de la quantité de trisiloxane adsorbée. Système hydrates cimentaires / anhydride.*

Le gel surmontant les solides, après centrifugation des solutions résultant des réactions avec le diacide, peut être assimilé à une phase dissociée précipitée contenant tout de même quelques particules de solides. Ainsi la fréquence de vibration des carbonyles d'une telle phase est-elle visible à 1560 cm^{-1} (majoritairement), 1612 et 1685 cm^{-1}. Elle serait ainsi principalement constituée de

molécules de diacide dissociées reliées par des ions calcium intermoléculaire, chaque ion assurant le pontage entre deux molécules.

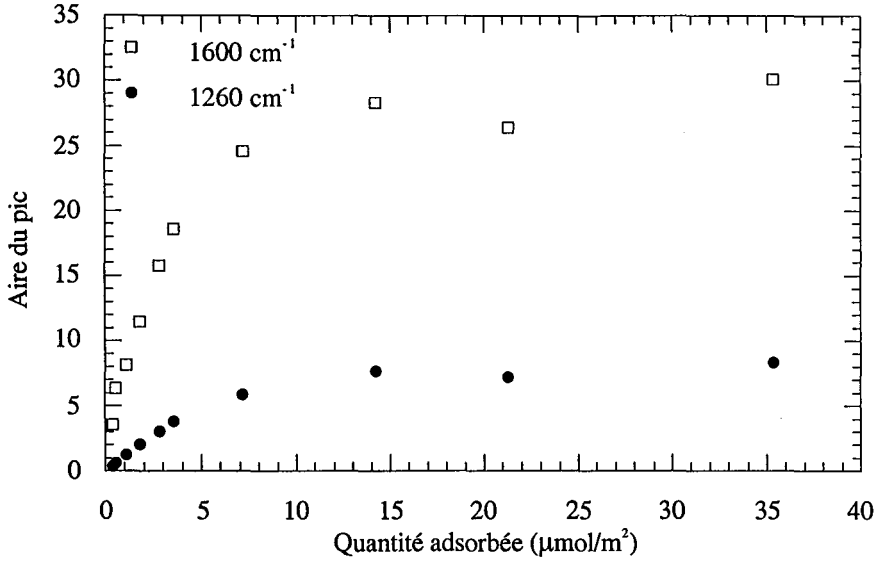


*Figure **IV.65** : Aire des pics à 1600 et 1260 cm^{-1} des spectres en réflexion diffuse en fonction de la quantité de trisiloxane adsorbée. Système hydrates cimentaires / diacide.*

IV.1.4.6. CONCLUSIONS SUR L'ADSORPTION DES PRODUITS SUCCINIQUES

Les interactions en phase cyclohexane des produits succiniques avec les différents solides sont donc largement tributaires de la formation de carboxylates par réaction avec les cations issus de la surface. Ainsi, les solides réagissent en fonction de leur faculté à libérer des cations, les pôles extrêmes étant la silice, pour laquelle aucune formation de carboxylate n'est observée, et les hydrates cimentaires, pour lesquels la totalité des molécules est dissociée.

D'un point de vue méthodologique, l'utilisation de produits réactifs tels que ceux étudiés ici doit se faire en prenant garde à deux types de modifications possibles :

- les modifications des produits en solution, qui peuvent affecter le dosage des molécules, même lorsque les groupements concernés par le dosage ne sont pas ceux susceptibles d'être modifés.

- les modifications des produits adsorbés, postérieures aux expériences d'adsorption, mais préalablement aux analyses infrarouge des solides. Il convient ici de noter que des conclusions rapides au vu des spectres infrarouge en réflexion diffuse peuvent se révéler non fondées après un examen approfondi. La présence, dans les échantillons analysés par spectroscopie infrarouge, de produits issus de processus de dépot depuis les solutions interstitielles nécessite un traitement approprié.

Si l'on observe les différents mécanismes établis pour les interactions entre les produits succiniques et les surfaces, les principaux facteurs se révélent être :

- la précipitation en surface des carboxylates issus des réactions entre les produits et les cations de surface,

- les propriétés tensioactives des carboxylates en solution : ceux-ci entraînent la présence d'isotherme à maximum, comme celles observées dans le cas d'adsorption de tensioactifs en phase aqueuse. Il apparaît que ces carboxylates sont à l'origine d'une phase micellaire inverse, de solubilité plus importante que la phase carboxylate précipitée.

- l'eau de surface, qui permet non seulement l'hydrolyse de l'anhydride, mais qui semble aussi intervenir dans la structuration de la phase micellaire.

V.1.5. CONCLUSIONS

L'établissement des isothermes d'adsorption par la méthode des restes révèle des comportements différents entre les molécules pipéridiniques et les molécules succiniques. Dans le premier cas, les interactions entre les trisiloxanes et les surfaces sont principalement dues à des liaisons hydrogène entre l'azote électronégatif de l'hétérocycle et des sites de surface, alors que l'adsorption des produits succiniques est principalement conditionnée par la réactivité des carboxylates, les phénomènes de précipitation étant plus important que ceux d'adsorption au sens strict. Pour les études complémentaires, l'amine II est préférée à l'amine III, interagissant plus avec les différentes surfaces. De même, l'anhydride est préférée au diacide, car l'hydrolyse préalable de l'anhydride permet de limiter la précipitation de carboxylates par rapport au diacide.

IV.2. DÉSORPTION EN PHASE CYCLOHEXANE

Pour connaître la stabilité des couches adsorbées en phase cyclohexane, des expériences de désorption ont été menées sur l'amine II et sur l'anhydride. Elles consistent à redisperser les solides dans du cyclohexane pur immédiatement après la fin de l'adsorption.

IV.2.1. MODE OPÉRATOIRE

Pour éviter d'éventuels problèmes liés au vieillissement de l'état de surface des solides recouverts, les désorptions ont été menées immédiatement après la fin de l'adsorption. Les expériences comprennent donc une phase d'adsorption proche de celle utilisée pour l'établissement des isothermes présentées précédemment (IV.1.1), ainsi qu'une phase durant laquelle les solides déjà recouverts sont mélangés avec du cyclohexane pur. Afin de minimiser les biais de mesure dûs à l'évaporation ou au transit des solides, les deux phases sont menées dans les mêmes récipients : les tubes de centrifugation. Le mode opératoire, résumé figure **IV.66** est le suivant :

- le rapport solide sur liquide est le même que celui utilisé pour établir les isothermes d'adsorption. L'adsorption est réalisée directement dans les tubes de centrifugation, 30 ml de solution initiale sont mis en contact avec 0.5 g de silice ; 1 g de pyrophyllite ou de carbonate ; 0.55 g d'hydrates cimentaires respectivement. Les concentrations des solutions initiales sont : 1.25 ; 2 ; 4 ; 6 et 10 g/l.

- après 24 heures d'agitation en enceinte thermostatée à 30° C, les solutions sont centrifugées 30 minutes à 12800 g. Les solides sont laissés dans les tubes et les solutions d'équilibre récupérées en vue de leur dosage (concentration C_{eq}).

- 30 ml de cyclohexane pur sont alors ajoutés dans chacun des tubes, et après dispersion des solides à l'aide d'une spatule, les tubes sont remis en agitation, en enceinte thermostatée, 24 heures.

- à l'issue de ces nouvelles 24 heures, les tubes sont soumis à une seconde centrifugation dans les mêmes conditions. Les solutions de désorption sont alors récupérées, puis dosées (concentration C_d).

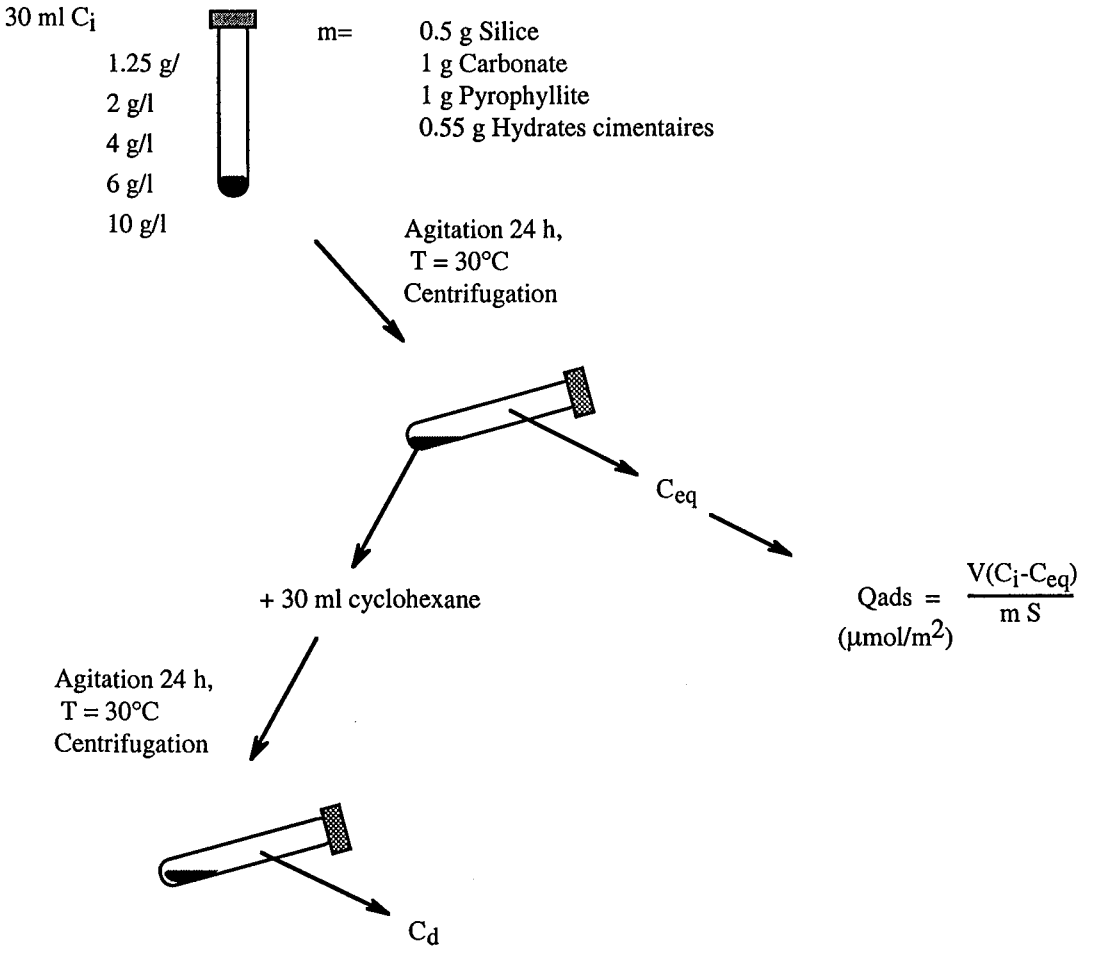


*Figure **IV.66** : Mode opératoire des expériences de désorption*

IV.2.2. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

Ces expériences visent à quantifier les molécules restant présentes à la surface de l'échantillon après la phase de désorption. Le mode d'exploitation des résultats est développé ci-dessous en prenant l'exemple du système silice/amine II.

Les différentes données expérimentales disponibles sont donc :

- C_{eq} : concentration à l'équilibre après l'adsorption
- C_d : concentration à l'équilibre après la désorption

Les quantités adsorbées lors de la première phase sont calculées par la méthode des restes, de la même manière que précédemment.

Le nombre de molécules relachées par le solide lors de la désorption peut être calculé par :

$$N_{dés} = C_d.V$$

Il apparaît que, pour les échantillons traités avec des solutions de concentration élevée, le nombre de molécules désorbées est plus grand que le nombre de molécules adsorbées, calculé par la méthode des restes (figure **IV.67**). Ceci provient de la contribution de la solution interstitielle mouillant le solide ie le culot de centrifugation.

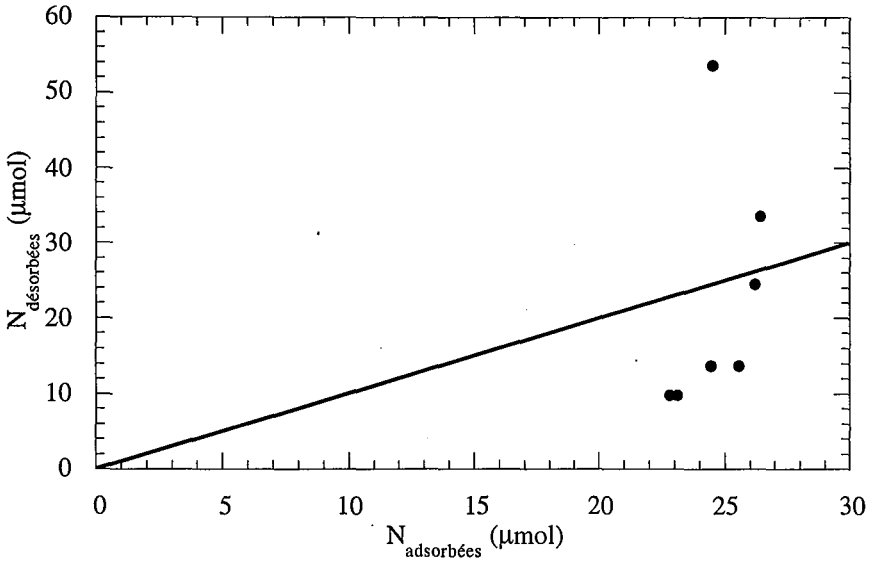


*Figure **IV.67** : Nombre de moles désorbées (C_d .V) en fonction du nombre de moles adsorbées (méthode des restes). Système silice/amine II*

Afin de décrire les phénomènes ayant lieu lors de la mise en contact des solides recouverts avec le cyclohexane pur, il est nécessaire de considérer plusieurs hypothèses pour quantifier les volumes de solution interstitielle subsistant après centrifugation.

- on suppose constant le volume interstitiel pour tous les échantillons d'un même système.

Il vient, pour chacun des *n* échantillons d'un même système:

$$N_{dés}(i) = N_{surf}(i) + V_{int}.C_{eq}(i)$$

avec : $N_{dés}(i)$: nombre de molécules libérées en solution

$N_{surf}(i)$: nombre de molécules provenant de la surface

V_{int} : volume interstitiel

- de plus, on considère que les couches adsorbées sur les deux échantillons traités avec les concentrations les plus élevées ont des structures similaires (quantités adsorbées proches), et donc que le nombre de molécules désorbées provenant de la surface est semblable.

Ainsi, le volume interstitiel des solides peut être calculé en posant, pour ces deux points :

$$N_{surf}(n) = N_{surf}(n-1) = \text{constante}$$

Connaissant la concentration d'équilibre des deux solutions interstitielles (Ceq), on obtient le volume interstitiel V_{int}.

Ainsi, on en déduit, pour les différents points, le nombre de molécules provenant de la surface

$$N_{surf}(i) = N_{dés}(i) - V_{int}.C_{eq}(i)$$

Les quantités de molécules provenant des deux origines en fonction de la concentration d'équilibre avant désorption (C_{eq}) sont présentées figure **IV.68**. Pour la concentration la plus faible, les proportions de molécules provenant de la surface ou de la solution interstitielle sont similaires, alors que pour la concentration la plus élevée la part provenant de la surface représente environ le dixième des molécules provenant de la solution.

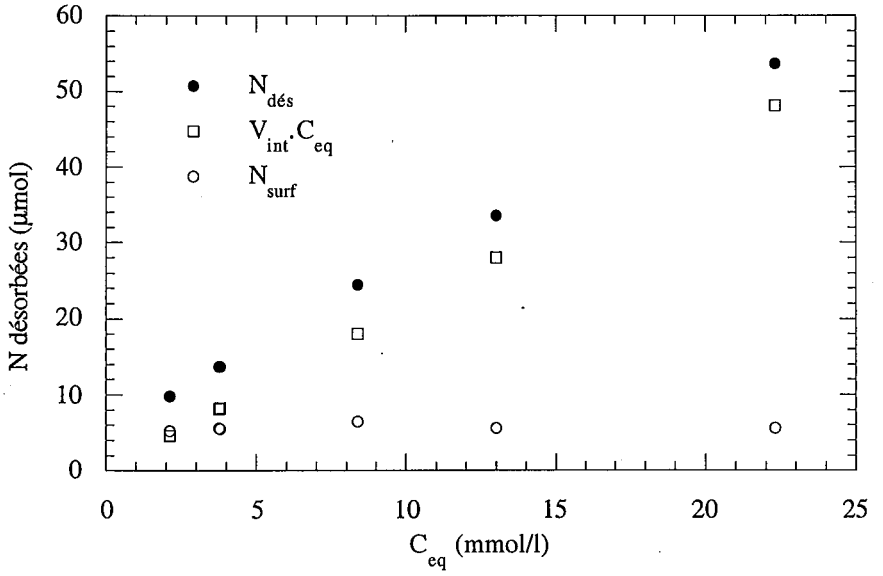


Figure IV.68: Décomposition du nombre de moles désorbées en fonction de leur origine. Système silice / amine II.

Les résultats sont présentés en traçant d'une part les quantités adsorbées sur le solide Q_{ads}, en fonction de la concentration d'équilibre C_{eq}, et d'autre part les quantités encore adsorbées sur le solide après désorption en fonction de la concentration C_d. Les quantités encore adsorbées sur le solide après désorption sont déterminées par $Q_{ads}(i) - N_{surf}(i)$.

IV.2.3. AMINE II.

Les figures **IV.69** à **IV.72** présentent les différents résultats de désorption de l'amine II sur les quatre solides.

Mis à part le cas du carbonate, les quantités adsorbées avant et après redispersion dans le cyclohexane sont similaires, traduisant que les molécules adsorbées le sont de manière stable. Ceci traduit une interaction forte entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Pour le carbonate, les quantités restant sur la surface sont de l'ordre de la moitié des quantités présentes initialement.

Lorsque les isothermes présentent un plateau atteint dès les faibles concentrations d'équilibre, l'interaction forte explique bien la stabilité. Pour les hydrates de ciment, on peut être surpris du comportement de cette molécule, qui nécessite un potentiel chimique assez élevé pour s'adsorber, et qui présente une stabilité quasi-parfaite. On peut envisager le bloquage des molécules dans le réseau poreux de ces solides.

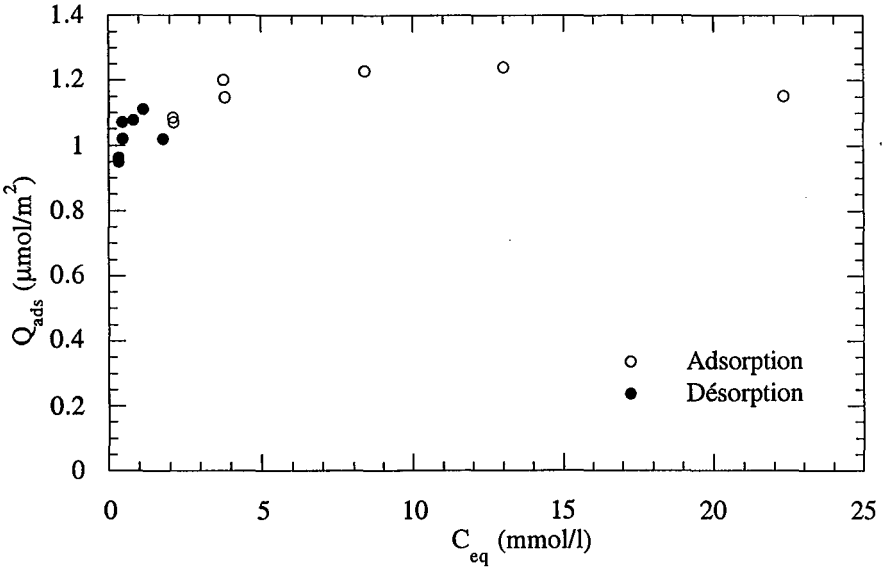


*Figure **IV.69** : Isotherme d'adsorption-désorption de l'amine II sur la silice*

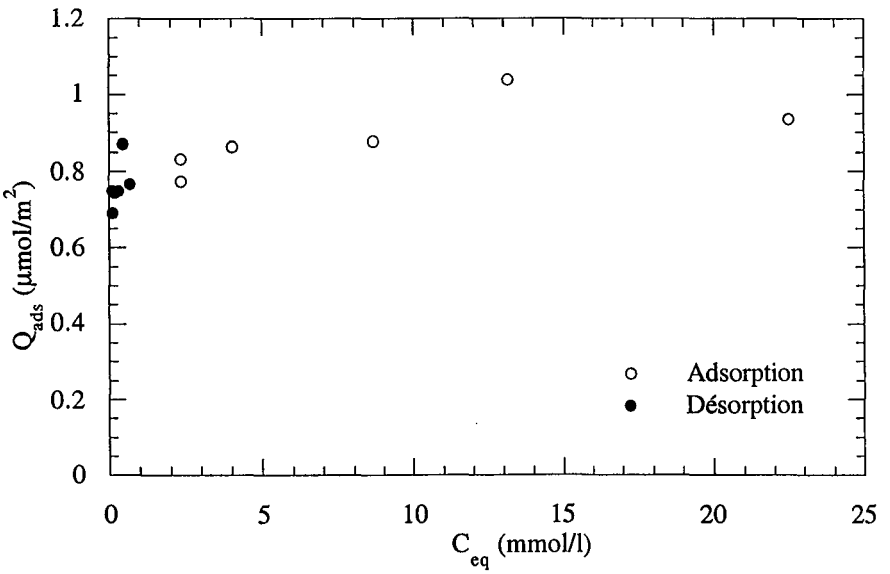


*Figure **IV.70** : Isotherme d'adsorption-désorption de l'amine II sur la pyrophyllite*

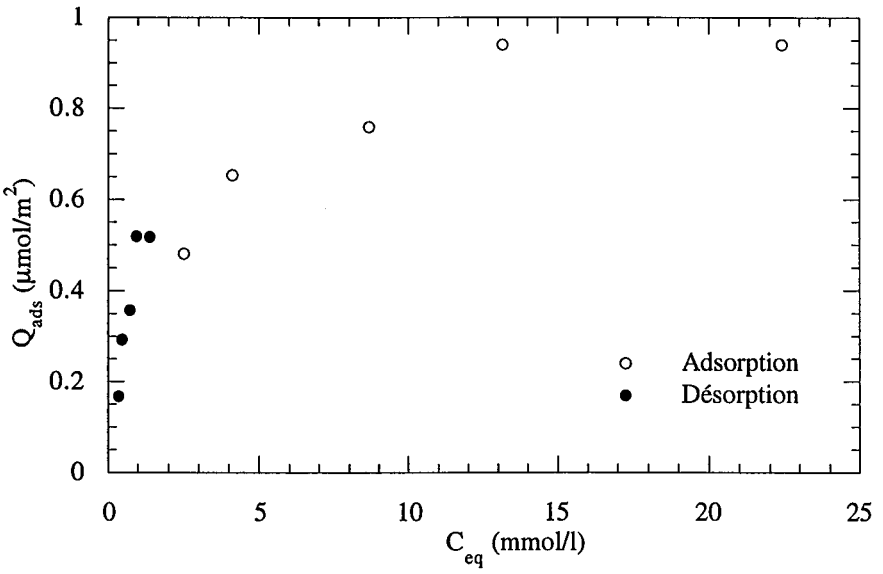


Figure IV.71 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'amine II sur le carbonate

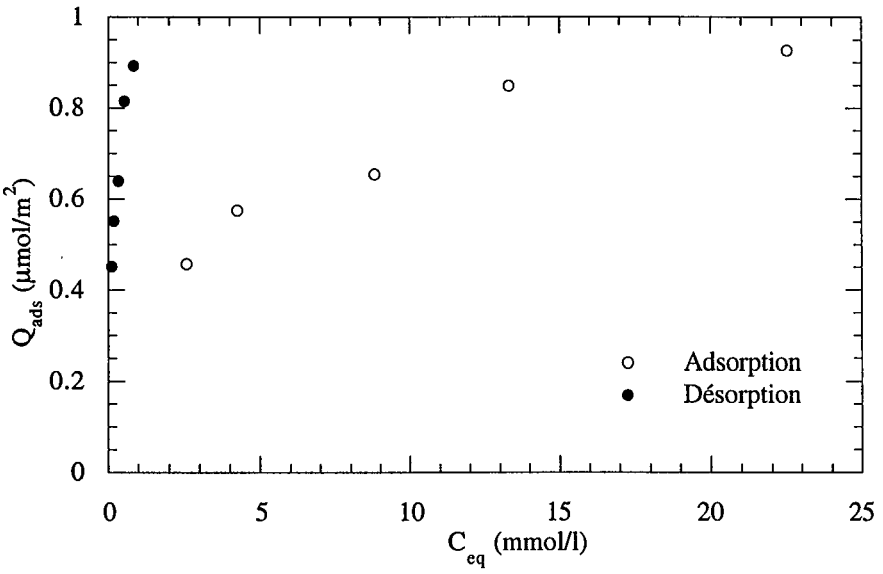


Figure IV.72 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'amine II sur les hydrates cimentaires

IV.2.4. ANHYDRIDE

La démarche suivie dans le cas de l'anhydride est la même que celle présentée pour l'amine II. Des quatre solides, seul la silice satisfait aux hypothèses, présentant une valeur de V_{int} proche de celle déterminé pour l'amine II (2.17 au lieu de 2.15 ml). Les données issues du traitement sont présentées figure **IV.73**.

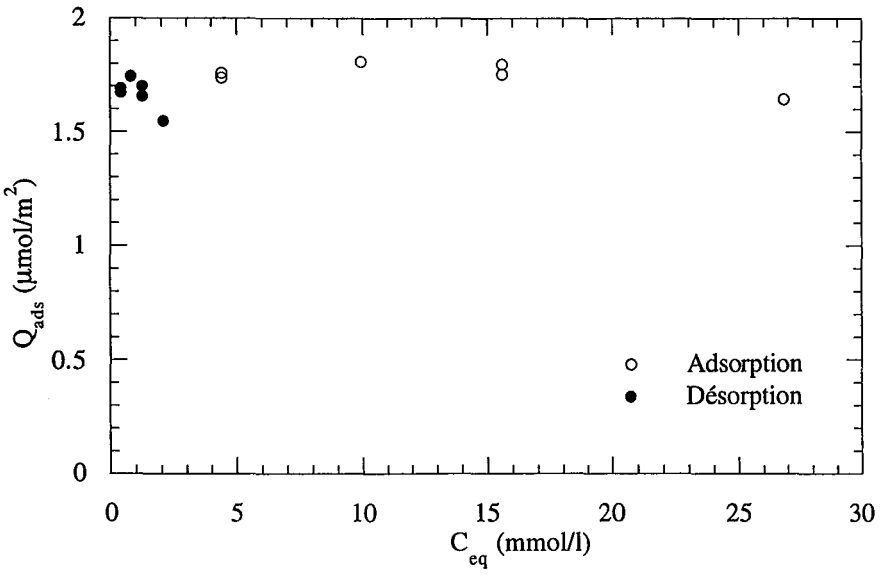


*Figure **IV.73** : Isotherme d'adsorption-désorption de l'anhydride sur la silice*

Le cas des autres solides est plus délicat.

Si l'on applique l'hypothèse selon laquelle les quantités de produits issues du solide pour les concentrations d'équilibre les plus élevées sont identiques, on obtient des quantités négatives.

La démarche suivie ici est de considérer, pour ces trois solides, les coefficients de volume interstitiel V_{int} déterminés dans le cas de l'amine II, étant donné que pour le système le moins réactif, la silice, ces valeurs sont identiques. Un tel traitement entraîne de même, pour les trois solides, des quantités désorbées issues de la surface négatives. Les résultats sont présentés figure **V.74** à **V.76.**

Il convient alors de considérer que les molécules présentes en solution après redispersion du solide sont de nouveau adsorbées ou, plus exactement, précipitées. En tout état de cause, ces expériences qui visent à connaître la stabilité des couches adsorbées font apparaître des phénomènes de reprécipitation de l'adsorbat plutôt que de désorption.

Le cas des hydrates cimentaires est même "paroxysmal", la concentration étant quasi-nulle après redispersion et équilibre. Ceci implique que le solide préalablement à l'équilibre avec une solution de concentration C_{eq}, et redispersé dans du cyclohexane, donc au contact avec une solution de concentration nettement inférieure à C_{eq}, adsorbe les quelques molécules remises en solution. Ceci va à l'encontre des théories de l'adsorption, sans que l'on formule d'hypothèse quant au statut de la couche. Il faut pour expliquer ce phénomène revenir aux particularités du système anhydride / hydrates cimentaires. La majeure partie des molécules adsorbées est sous forme de précipités induits par la présence de cations libérables du solide, le passage par un maximum traduisant la solubilisation des phases précipitées par une phase micellaire. En diluant les molécules résultant de la solution d'équilibre dans le cyclohexane ajouté, la concentration est abaissée sous l'équivalent de la concentration micellaire critique, les molécules précipitant alors. Ce nouveau dépôt

se fait de manière quasi-indépendante de l'état des surfaces, car il est contrôlé uniquement par les concentrations en solution. Ces couches sont donc stables au point qu'une baisse de concentration entraîne une augmentation de leur dépôt plutôt qu'une désorption.

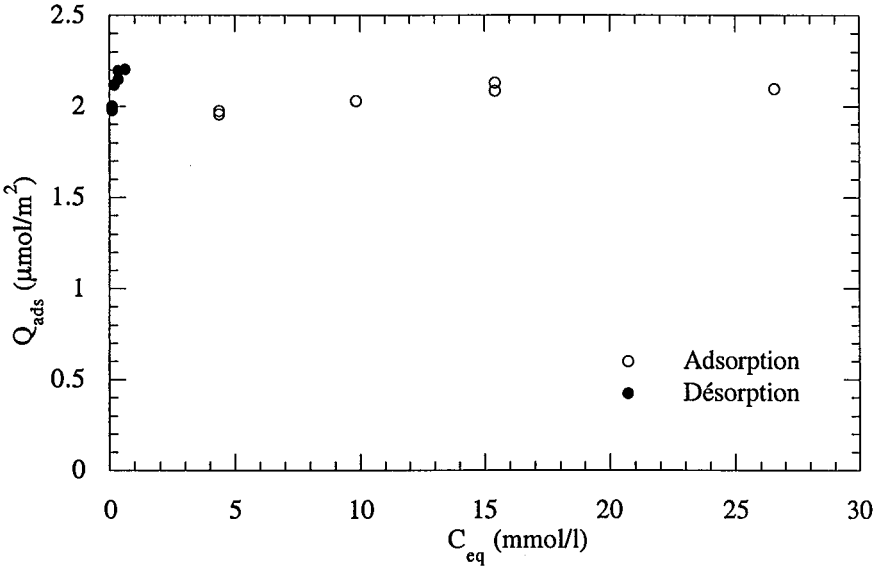


*Figure **IV.74** : Isotherme d'adsorption-désorption de l'anhydride sur la pyrophyllite.*

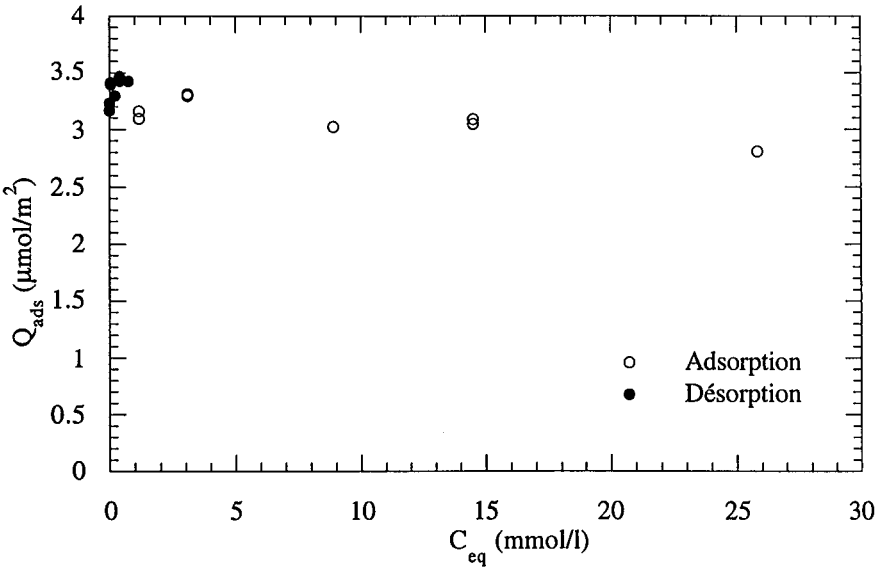


*Figure **IV.75** : Isotherme d'adsorption-désorption de l'anhydride sur le carbonate.*

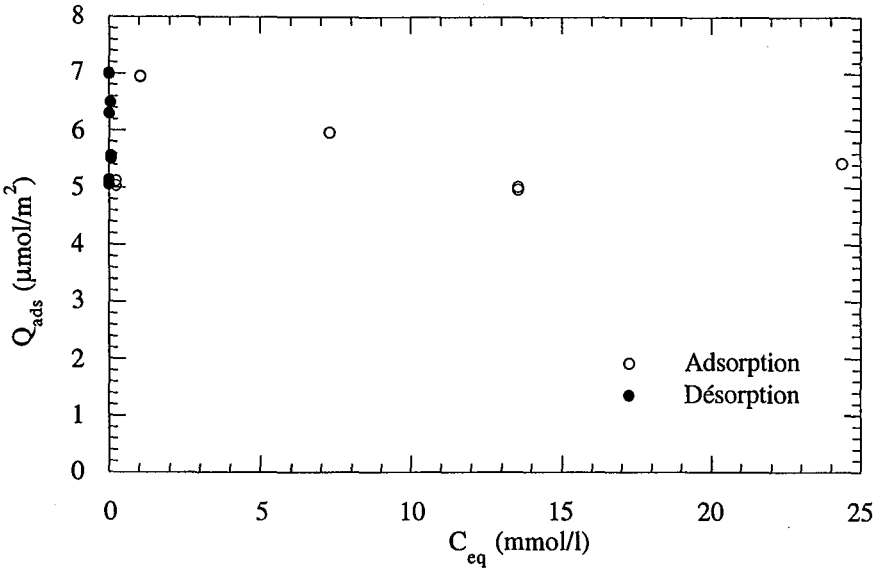


Figure IV.76 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'anhydride sur les hydrates cimentaires.

IV.2.5. CONCLUSION.

Les différentes expériences concluent à la stabilité de toutes les couches adsorbées, mis à part le cas de l'amine II adsorbé sur le carbonate. Il faut néanmoins rester critique vis à vis des résultats, les quantités de produit provenant réellement de la surface ne constituant qu'une modeste partie des quantités totales observées en solution après la dilution.

IV.3. COMPORTEMENT FACE À L'EAU.

L'objet de ce paragraphe n'est pas de décrire précisement les propriétés superficielles des solides recouverts, mais d'étudier les effets d'un contact prolongé avec de l'eau. Les propriétés superficielles seront analysées en détail dans le chapitre suivant.

Les deux systèmes choisis pour étudier la stabilité des couches adsorbées en phase aqueuse sont la silice recouverte d'amine II et le carbonate recouvert d'anhydride. Les hydrates cimentaires et la pyrophyllite ont été écartés du fait de leur hétérogénéité de composition. Pour les deux solides synthétiques, les systèmes choisis sont ceux où les interactions trisiloxane/surface sont les plus importantes.

IV.3.1. PRINCIPE

Les solides recouverts à d'hydrofugeant à saturation sont étudiés avant et après un contact avec de l'eau. Les solides sont préparés selon le même mode opératoire que pour les adsorptions.

Cependant, les solutions sont ici centrifugés, pour éviter d'éventuelles pollutions liées au contact avec le papier séparateur de phase, traité au silicone. Les concentrations initiales utilisées sont de 2 g/l. Les quantités adsorbées sur les solides sont de 1.1 $\mu mol/m^2$ sur la silice et de 4.2 $\mu mol/m^2$ sur le carbonate. Initialement, les solides recouverts flottent sur l'eau, traduisant leur hydrophobie.

Deux techniques sont utilisées pour mettre en contact les solides avec l'eau : une immersion ou une agitation.

L'immersion consiste à forcer le contact des solides avec l'eau grâce au dispositif utilisé lors des expériences de microcalorimétrie d'immersion (environ 0.5 g de solide sous vide, dans une ampoule à pointe fragile que l'on brise dans l'eau). Les solides étant ensuite séchés à 100°C, pour éliminer l'eau.

L'agitation consiste à placer 0.3 g de solide à la surface de 15 ml d'eau ultrapure en réservoir fermé, et de mettre le tout en rotation (20 tours par minute) pendant une semaine. Initialement, les solides flottent puis, après l'agitation, une fraction coule. Ces fractions immergées sont étudiées après séchage à 100°C. Les rapports mouillé-non mouillé n'ont pas été déterminés, puisque si l'on considère que les poudres sont homogènes, et que le mouillage provient d'un phénomène d'altération de l'hydrofugation, si des modifications de propriétés même d'une fraction de l'échantillon existent en réservoir fermé, la modification sera à terme totale en système ouvert.

IV.3.2. RÉSULTATS

Les observations entreprises sur les solides ainsi obtenus sont de deux ordres, d'une part une étude infrarouge en réflexion diffuse, d'autre part, l'examen des comportements des solides à l'interface air-eau. Le cas de la calcite sera étudié avant celui de la silice.

Après immersion dans l'eau, la calcite recouverte à saturation d'anhydride flotte sur l'eau. En outre, au fond des tubes d'agitation , elle se présente sous forme d'agrégats. Cette partie mouillée semble donc correspondre à un réarrangement des particules plutôt qu'à une modification par l'eau de leur propriétés de surface. Les caractéristiques spectroscopiques de ces solides, avant et après contact avec l'eau, sont en effet identiques (figure **V.77**).

Il apparaît donc que les carboxylates adsorbés sur la calcite en phase cyclohexane sont stables en phase aqueuse.

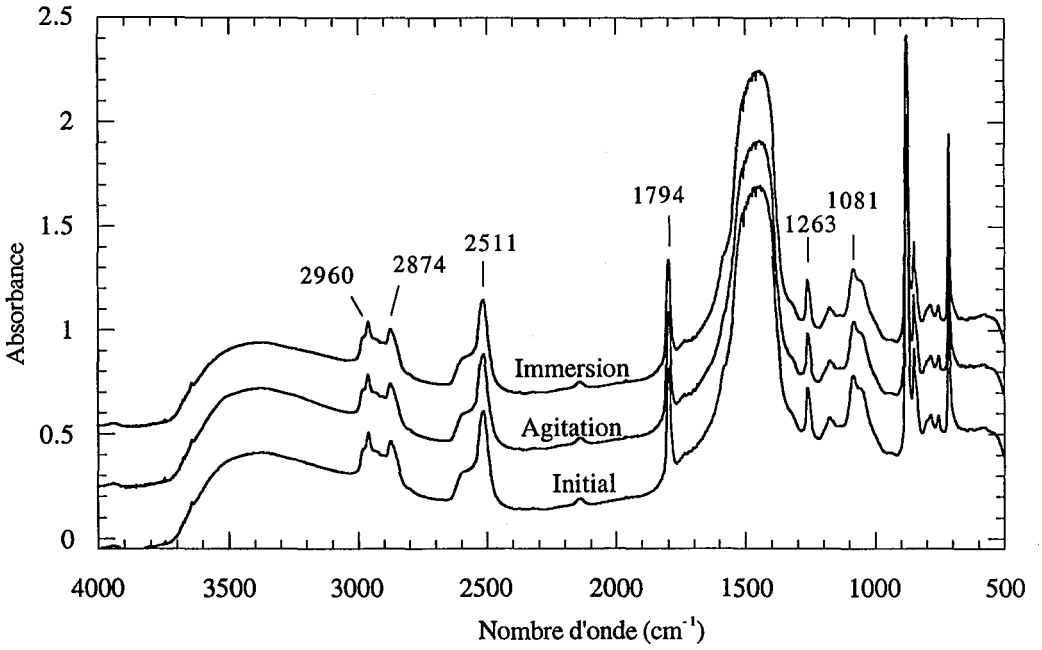


Figure IV.77 : Comparaison des spectres IR en réflexion diffuse des échantillons de carbonate recouverts d'anhydride après contact avec l'eau.

Contrairement au système précédent, après agitation, la silice qui a coulé reste finement divisée, et après immersion, l'échantillon coule dans l'eau. Les spectres infrarouge en reflexion diffuse des solides recouverts à saturation d'amine II après contact avec l'eau présentent des modifications dans les domaines d'élongations des liaisons C-H et des liaisons O-H de l'eau (figure **IV.78**).

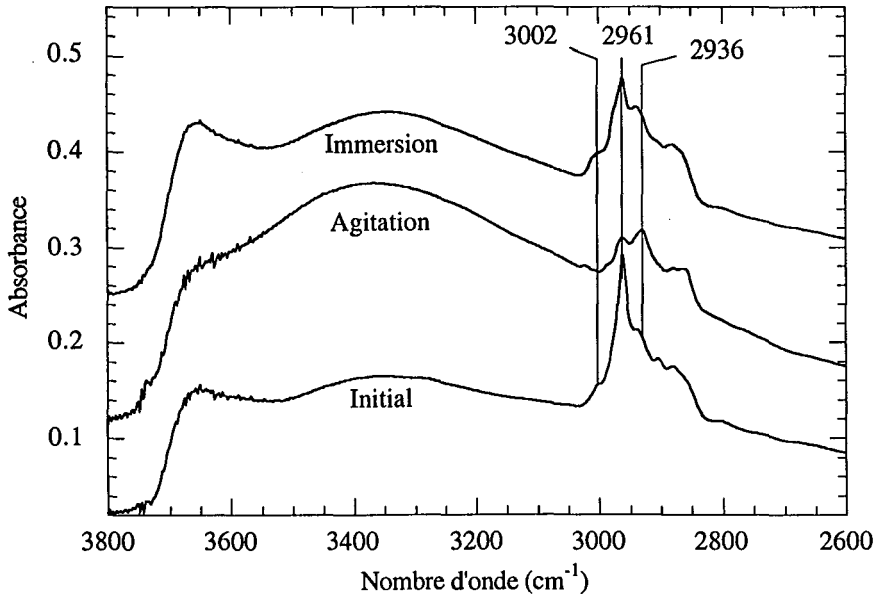


Figure IV.78 : Comparaison des spectres IR en réflexion diffuse des échantillons de silice recouverte d'amine II après contact avec l'eau - domaine spectral des élongations C-H et de O-H.

Après les deux traitements, on observe une baisse relative de la contribution des vibrations des groupements CH_3 (2961 et 2903 cm^{-1}) par rapport aux vibrations des groupements CH_2 (2936 et 2855 cm^{-1}). Cette baisse est plus marquée dans le cas de l'agitation. La vibration à 3002 cm^{-1}, attribuée à l'élongation des liaisons C-H du cycle disparaît après agitation.

L'intégrité de la molécule n'est donc pas conservée au cours de telles altérations. Lors de l'immersion, la diminution relative des vibrations des CH_3 peut traduire qu'une fraction des portions siloxaniques des molécules soient séparée du cycle. Après l'agitation, le cycle lui-même semble être dégradé. On note, de plus, qu'après l'immersion, les silanols de surface ne sont pas "réapparus" alors qu'une faible fraction le sont après l'agitation, ce qui peut signifier qu'une partie des molécules est totalement désorbée.

En terme moléculaire, ces résultats pourraient être rapprochés de ceux de Xu *et al.* (1998) et Xu (1998). Ils concluent dans le cas d'hydrolyse de PDMS catalysée par des argiles, à la rupture des squellettes Si-O-Si. Ceci entraînerait bien, dans notre cas, une baisse relative des vibrations des groupements CH_3. L'apparition d'éventuels groupements silanols du siloxane, résultant de cette hydrolyse serait masquée par le massif de vibration de l'eau. En effet, de tels silanols présentent, lorsqu'ils sont engagés dans des liaisons hydrogène, une vibration proche de 3300 cm^{-1} (Lipp et Smith, 1991).

En outre, le massif de vibration des O-H de l'eau, centré vers 3350 cm^{-1}, présente une augmentation importante, plus marquée dans le cas de l'agitation. Cette augmentation va de pair avec la perte de l'hydrophobie du solide observée macroscopiquement.

IV.3.3. CONCLUSION

Ces études montrent que les échantillons des deux systèmes étudiés ne réagissent pas de la même manière au contact avec l'eau :

- la silice perd ses caractéristiques hydrophobes

- le carbonate reste hydrophobe.

La dégradation de la molécule d'amine II sur la silice, a entraîné le choix du système carbonate/anhydride pour étudier la modification des propriétés superficielles des solides au cours du recouvrement en trisiloxane.

V. Hydrofugation et propriétés superficielles des solides

V. HYDROFUGATION ET PROPRIÉTÉS SUPERFICIELLES DES SOLIDES

L'hydrofugation a pour but de limiter l'accès de l'eau au réseau poreux des matériaux de construction. Les modifications apportées par l'adsorption d'hydrofugeants concernent la mouillabilité du solide. Le but recherché est de réduire les interactions entre l'eau et la surface des matériaux. Le concept de mouillabilité d'une surface plane émane aisément de la forme d'une goutte de liquide placée sur cette surface. Dans le cas des poudres la situation est plus complexe, les techniques utilisées étant des mesures indirectes.

La mouillabilité des solides fait l'objet de la première partie de ce chapitre, en insistant notamment sur les différences entre le cas des surfaces planes habituellement étudiées et le cas des solides pulvérulents. Les techniques utilisées en règle générale pour la caractérisation de la mouillabilité de ces solides sont développées.

La deuxième partie de ce chapitre traite de l'évolution des propriétés superficielles du carbonate de calcium recouvert de quantités croissantes d'anhydride.

Enfin, la dernière partie est consacrée à la comparaison de l'adsorption de vapeur d'eau, d'un point de vue énergétique, de l'échantillon initial et d'un échantillon hydrofugé.

V.1. MOUILLABILITÉ DES SOLIDES : APPLICATIONS AUX POUDRES

Pour beaucoup, le premier scientifique à s'être "mouillé" dans les phénomènes d'angle de contact serait Thomas Young (1805). Mais avant lui, en 1612, Galilée s'était étonné de voir que lorsqu'un solide plat et mince flottait à la surface d'un liquide de densité moindre que celle du solide, la partie la plus haute du solide se trouvait en dessous de la surface du liquide (figure **V.1**). Bien sûr, il ne disposait pas du concept de tension de surface et ne pouvait de plus mesurer d'angle de contact

dans la situation dessinée. Mais il possédait sans doute les premières notions de mouillage. La figure **V.1** (d'après Galilée), montre le phénomène de dépression capillaire, qui fût décrit, en incluant implicitement des notions d'angle de contact, par Sulman en 1920.

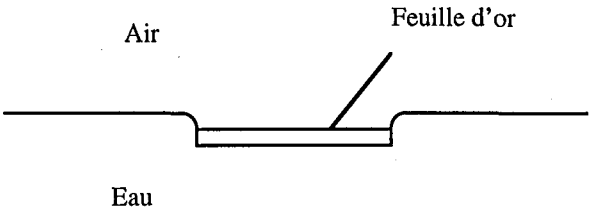


Figure V.1 : Comportement d'un solide hydrophobe à la surface d'un liquide de densité plus faible

Au vu de cette expérience, le spectateur, intuitivement, s'aperçoit qu'une force s'oppose au poids de la feuille d'or, l'empêchant ainsi de couler. Cette force est la conséquence de la poussée d'Archimède. D'autre part, lorsque la densité du solide est plus élevée que celle du liquide, il est aisé de comprendre le rôle joué par la transition solide sec / solide mouillé. En effet, si l'opérateur immerge le solide, la feuille d'or coule effectivement. Ainsi, il s'oppose une force supplémentaire, qui représente en fait la tendance qu'a le liquide à diminuer l'étendue de son interface : **la tension de surface** γ. Elle est aussi à l'origine de la forme sphérique que tend à posséder toute phase déformable, en l'absence d'autres forces (forme des gouttes de pluie, des bulles d'un plongeur, ...), la forme sphérique étant celle assurant la plus faible surface pour un volume donné.

Les notions de tension de surface et d'angle de contact macroscopiques seront abordées dans un premier temps, le cas des solides pulvérulents étant ensuite traité.

V.1.1. NOTIONS PRÉLIMINAIRES

V.1.1.1. TENSION DE SURFACE

La mise en évidence de la tension de surface est ici développée dans le cas d'un liquide. Dans la masse de ce liquide, la résultante des forces intermoléculaires est nulle. A l'interface avec l'air, la résultante est orthogonale à la surface et dirigée vers l'intérieur. Ainsi, les molécules présentes en surface ont tendance à rentrer à l'intérieur, d'où la notion de tension de surface.

Dans le cas dessiné sur la figure **V.2**, une boucle de fil métallique, avec une extrémité mobile, entoure un film de liquide. La tension de surface du film entraîne le déplacement de la partie mobile dans le sens d'une décroissance de l'étendue de l'interface, si l'on n'applique pas une force F opposée.

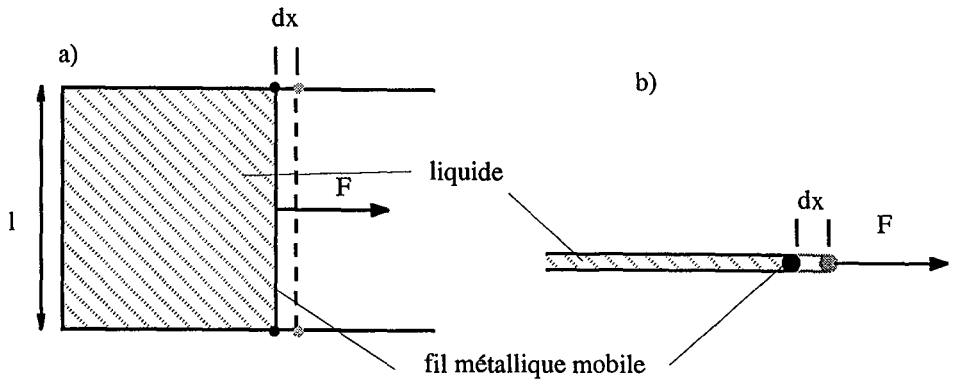


Figure V.2 : Boucle de fil métallique entourant un liquide et possédant une extrémité mobile. a) vue de dessus, b) détail en coupe horizontale de la zone de contact.

Dans un cas idéal, les frictions au sein de l'appareil sont nulles, et il devient aisé de mesurer la force s'opposant à celle résultant de la tension de surface. Cette force s'applique bien évidemment sur la totalité de l'interface, et dépend donc de la la longueur l de la partie mobile. Ainsi, elle a la dimension d'une force par unité de longueur, et c'est une propriété intrinsèque de la surface du liquide. Comme l'appareil possède deux faces, la tension de surface mesurée grâce à cet appareil est égale à :

$$\gamma = \frac{F}{2l} \qquad \textbf{(V.1)}$$

L'équation **(V.1)** définit l'unité de tension de surface comme celle d'une force par unité de longueur, exprimée en unité SI, en $N.m^{-1}$ ou $dynes.cm^{-1}$ en CGS.

Il est possible de considérer la tension de surface sous un autre angle. Si l'on applique une force infinitésimale à la partie mobile de la figure **V.2**, la position d'équilibre du fil mobile est déplacée de dx. L'accroissement de l'interface est égale ici à dA = 2ldx. L'énergie dépensée lors de cet accroissement est égale à la force multipliée par la distance, ainsi le travail fourni au système est donné par :

$$travail = Fdx = \gamma 2ldx = \gamma dA \qquad \textbf{(V.2)}$$

On obtient alors une deuxième définition de la tension de surface : le travail par unité d'aire nécessaire à la production d'une nouvelle surface. γ peut donc s'exprimer comme une énergie par unité d'aire, soit en $J.m^{-2}$ en SI ou $erg.cm^{-2}$ en CGS. Elle est habituellement exprimée en mJ/m^2.

L'énergie ainsi transmise au système peut permettre l'extrapolation aux différentes interfaces : en effet, le travail fourni par le système est donc égal à

$$\partial w = -\gamma dA \qquad \textbf{(V.3)}$$

Cette quantité peut être reliée à des grandeurs thermodynamiques. Considérons à présent la variation d'énergie E d'un système. Selon le premier principe de la thermodynamique, elle est égale à :

$$dE = \delta q - \delta w \tag{V.4}$$

avec : δq la chaleur absorbée

δw le travail fourni par le système.

Le terme δw est, par convention, divisé en deux composantes : une relative au couple pression volume, et l'autre non. Ainsi :

$$\delta w = \delta w_{pV} + \delta w_{nonpV} = pdV + \delta w_{non\,pV} \tag{V.5}$$

Selon le second principe, on a, pour un processus réversible :

$$\delta q_{rev} = TdS \tag{V.6}$$

En substituant les équations **(V.5)** et **(V.6)** dans l'équation **(V.4)**, on obtient, avec la condition de réversibilité requise par l'équation **(V.6)** :

$$dE_{rev} = TdS - pdV - \delta w_{non\,pv} \tag{V.7}$$

Rappellons maintenant la définition de l'énergie libre de Gibbs, G

$$G = H - TS = E + pV - TS \tag{V.8}$$

Soit, en différenciant :

$$dG = dE + pdV + Vdp - TdS - SdT \tag{V.9}$$

En substituant l'équation (V.7) dans la (V.9), on obtient :

$$dG_{rev} = -\delta w_{non\,pV} + Vdp - SdT \tag{V.10}$$

Il s'agit d'une équation fondamentale en chimie physique, car elle permet d'identifier la signification physique de la fonction G, telle que définie par l'équation **(V.8)**. L'équation **(V.10)** montre que, à température et pression constantes, pour un processus réversible :

$$dG_{rev} = -\partial w_{non\,pv} \tag{V.11}$$

Or, comme le travail maximum est associé aux processus réversibles, dG est au maximum égal à la somme des travaux indépendants de la pression. On a déjà vu dans l'équation **(V.3)** que les variations de surface entrainaîent des travaux indépendant de la pression. Ainsi il est possible de substituer le terme δw de l'équation **(V.3)** par le terme $\delta w_{non\,pV}$ de l'équation **(V.11)**, et d'écrire :

$$dG = \gamma dA \tag{V.12}$$

Ou, vu les conditions énoncées pour obtenir l'équation (V.11) :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p} \tag{V.13}$$

Cette équation permet d'identifier la tension de surface comme l'accroissement d'énergie libre de Gibbs par unité d'aire. De plus, elle permet de remplacer le travail δw, dépendant de l'expérience plus que des états initiaux et finaux par une variable d'état. Ainsi, on peut trouver la tension de surface écrite sous forme G^s. Cette notation permet d'utiliser γ en tant que fonction thermodynamique, avec en particulier, pour ce qui nous concerne ici :

$$G^s = \gamma = H^s - TS^s \qquad \textbf{(V.14)}$$

et

$$\left(\frac{\partial G^s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p = -S^s \qquad \textbf{(V.15)}$$

La combinaison des deux équations (V.14) et (V.15) conduit à :

$$H^s = \gamma - T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p \qquad \textbf{(V.16)}$$

Ainsi, on peut accéder à des valeurs thermodynamiques, à partir de valeurs de tension de surface (et de variations de tensions de surface avec la température).

Les différentes notions exprimées ci-dessus concernent donc une seule interface : l'interface liquide / vapeur. Bien que moins aisée à concevoir, cette notion peut être extrapolée à toutes les interfaces. Ainsi, on peut définir pour chaque interface la tension de surface comme la variation d'énergie libre par unité d'aire, γ. Dans le cas de l'interface solide / vapeur, il convient de distinguer, comme le rappelent Johnson et Dettre (1993), la tension de surface, telle que définie précédemment, correspondant au travail dépensé lors de la formation d'une unité d'aire de la surface, et ce que l'on pourrait nommer la tension de la surface, en terme mécanique. Les solides sont classiquement séparés en deux classes : ceux de faible ou ceux de forte énergie. La limite généralement admise est située pour une tension de surface de l'ordre de 100 mJ/m^2 (Hiemenz, 1986).

Les tensions de surface peuvent être exprimées selon de nombreuses composantes se référant aux diverses interactions possibles entre les molécules. Le détail de ces composantes ne sera pas donné ici. Néanmoins les deux composantes principales habituellement utilisées et introduites par van Oss *et al.* en 1988 sont issues de la théorie de Lifshitz. La tension de surface peut ainsi s'exprimer comme la somme d'une composante résultant des interactions de van der Waals, noté γ^{LW} et des interactions acide-base, au sein de Lewis, notée γ^{AB}. Ces notions seront reprises dans le cadre de leur application aux énergies de surface des solides.

V.1.1.2. ANGLE DE CONTACT

Considérons maintenant une gouttelette de liquide placée sur une surface plane, homogène et lisse. Deux cas se présentent : soit le liquide s'étale, soit la gouttelette dessine un angle de contact θ_e, tel que représenté figure **V.3.** Un tel angle existe en raison de l'équilibre entre les forces d'adhésion entre le liquide et le solide et les forces de cohésion internes du liquide. Les forces adhésives tendent

à faire s'étaler la goutte, alors que les forces cohésives tendent à lui donner une forme sphérique. Il caractérise la mouillabilité du liquide considéré sur le solide étudié.

A l'équilibre, les trois phases coexistent et sont chacune envers les deux autres en équilibre. Bien que triviale cette affirmation indique que le solide est en équilibre avec la vapeur du liquide à pression de vapeur saturante, en effet celle-ci est en équilibre avec le liquide. La portion de solide mouillé est délimitée par la ligne de contact (L), correspondant à un cercle dans le cas de la gouttelette. Les phénomènes se produisant à proximité immédiate de la ligne de contact des trois phases sont complexes : intervention des forces attractives de Van der Walls, des effets de charge du solide mouillé par un liquide contenant des ions, de la déformation du solide (de Gennes, 1985). Ainsi, on se place à une distance suffisamment grande, supérieure à un rayon critique r_c, de la ligne de contact pour pouvoir considérer les énergies libres par unité de surface : γ_{SL}, γ_{SV} et γ_{LV} de chacune des interfaces. La figure **V.4** présente l'effet d'un déplacement dx sur la géométrie de la goutte, vue perpendiculairement à la ligne de contact L. Une telle modification de la position d'équilibre entraîne, par unité de longueur de ligne de contact, une variation d'énergie de surface :

$$dG = dx\,(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + dx\,\gamma_{LV}\cos\theta_e \qquad \textbf{(V.17)}$$

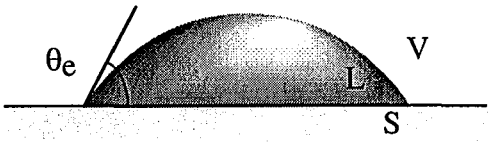


Figure V.3 : Goutte de liquide ne s'étalant pas sur une surface solide

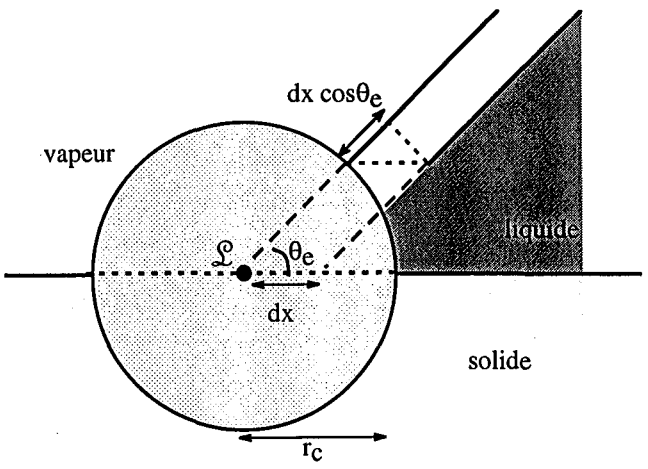


Figure V.4 : Détail de la zone de contact des trois phases (d'après de Gennes 1985).

A l'équilibre, on a dG = 0, conduisant à l'équation de Young (1805)

$$\gamma_{LV}\cos\theta_e = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \qquad \textbf{(V.18)}$$

La goutte considérée doit avoir une taille suffisante pour pouvoir se placer assez loin du point de contact, mais aussi pour pouvoir négliger les effets de courbure de l'interface solide-vapeur et de la ligne de contact L. En règle générale, le rayon critique est de l'ordre de 100 Å, les gouttelettes utilisées pour les mesures d'angle de contact ayant un rayon R de l'ordre de 1 millimètre, une mesure à une distance r de la ligne de contact tel que :

$$r_c << r << R,$$

entraîne une mesure indépendante de r.

Comme annoncé précédemment, la surface du solide est considérée à l'équilibre avec la vapeur à pression de vapeur saturante. La différence entre la tension de surface du solide en équilibre avec sa propre vapeur (γ_S^0) et la tension de interfaciale γ_{SV} est appelée **pression d'étalement** et noté π_e :

$$\pi_e = \gamma_S^0 - \gamma_{SV}: \qquad \textbf{(V.19)}$$

Ainsi, l'équation de Young peut s'écrire :

$$\gamma_{LV}\cos\theta = \gamma_S^0 - \pi_e - \gamma_{SL} \qquad \textbf{(V.20)}$$

Il existe de nombreux cas pour lesquels le terme π_e peut être négligé lorsque l'adsorption d'eau est quasi nulle, comme pour certains polymères très hydrophobes, ou solides fluorés. Mais, comme nous le verrons dans le paragraphe V.2., un solide hydrophobe n'implique pas, loin de là, une adsorption d'eau nulle. La notion de pression d'étalement sera examinée en détail dans le paragraphe V.1.2.2.

Contrairement à ce que la théorie ci-dessus prévoit, il est fréquent d'observer une différence entre les angles de contact observés lors de l'avancée du liquide (θ_a), ou au retrait (θ_r). Ceci fit dire à Good en 1977 "No journal should print any paper which does not identify angles, e.g., as to whether attemps were made to observe θ_a and θ_r". La différence entre ces deux angles, appelée hystérèse sera étudiée plus loin.

Méthode de la goutte sessile

Les mesures sont effectuées le plus fréquemment par observation directe de la section de la goutte, par la méthode dite de la goutte sessile : une goutte est déposée sur le support plan et l'angle est déterminé optiquement par goniométrie ou, après acquisition, par analyse de profil. La procédure préconisée par Johnson et Dettre (1993) consiste, pour obtenir une reproductibilité maximum, à effectuer les étapes suivantes :

- augmenter progressivement le volume de la goutte en laissant la seringue d'introduction du liquide dans la partie supérieure de la goutte,
- mesurer l'angle dans les dix secondes qui suivent chaque introduction de liquide,
- lorsque deux mesures consécutives sont identiques, enregistrer l'angle et répéter la mesure sur l'angle opposé,

- déterminer l'angle au retrait en retirant progressivement le liquide de la goutte par le biais de la seringue,

- lorsque deux mesures consécutives sont identiques, enregistrer l'angle et répéter la mesure sur l'angle opposé,

- veiller à ce que le volume final de la goutte ne soit pas trop faible (supérieur à 0.01 ml).

Une telle démarche limite l'influence de la taille de la goutte sur la mesure et permet de s'assurer du caractère "avancée" ou "retrait" de l'angle mesuré. Elle empêche toutefois de travailler avec des analyseurs d'images basés sur des mesures de contraste. Comme annoncé plus haut, il est important d'assurer une atmosphère saturée en vapeur au voisinage de l'échantillon. Le support solide est ainsi en équilibre avec la vapeur, quoique ce point soit discuté selon les systèmes utilisés, (Good, 1993), mais surtout cela évite l'évaporation de liquide de la goutte.

Les avantages principaux de la mesure de la goutte sessile sont sa rapidité et le fait que la taille du support et le volume de liquide ont relativement peu d'influence. En règle générale, le rayon des gouttes est de l'ordre de 1 mm.

Méthode de la plaque de Wilhelmy

L'autre méthode répandue est celle dite de la plaque de Wilhelmy (1863). Son principe est le suivant : si l'on place une plaque lisse verticale à la surface d'un liquide, comme indiquée figure **V.5.a**, le liquide excerce une force dirigée vers le bas égale à :

$$f = p\,\gamma_{LV}\cos\theta \qquad \textbf{(V.21)}$$

avec p : périmètre de la plaque

Lorsque la plaque est plongée de telle manière que le volume de liquide déplacé est égal à V (figure **V.5b**), la force devient :

$$f = p\,\gamma_{LV}\cos\theta - V\,\Delta\rho\,g \qquad \textbf{(V.22)}$$

avec $\Delta\rho$: différence de densité entre les deux fluides.

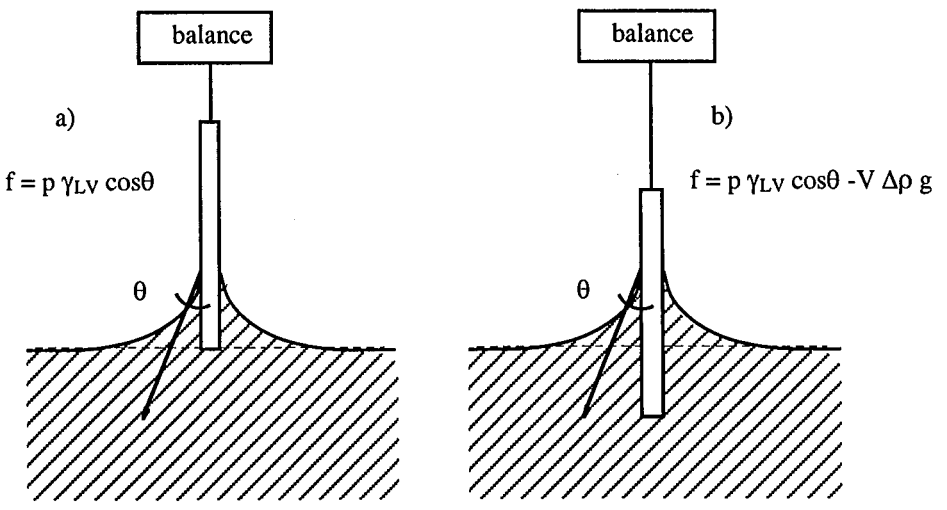


Figure V.5 : Principe de mesure d'angle de contact par la méthode de Wilhelmy.

Les mesures sont effectuées par cycle d'immersion et d'émersion de la plaque, à une vitesse en général de l'ordre de 2 mm/min permettant d'accéder aux angles à l'avancée et au retrait. Les résultats sont exprimés en portant directement l'angle de contact calculé par l'équation **V.22**, en fonction de la profondeur de pénétration de la plaque de solide.

Cette technique présente de nombreux avantages quant à la précision des mesures. On distingue ainsi, contrairement à la mesure directe, l'indépendance de l'opérateur dans le choix de l'angle ou la rapidité à le mesurer. En outre, le problème de la taille de la goutte ne se pose plus. Plus fondamentalement, la transition solide sec / solide mouillé, assurée par l'enfoncement mécanique de la plaque, est mieux contrôlée, sans risque, par exemple, de retour de la phase liquide. L'expérience étant effectuée par mesure de la force, sa sensibilité est beaucoup plus importante. En revanche, cette technique nécessite l'utilisation d'un support de taille plus importante, de composition chimique homogène sur les différentes faces, et de périmètre régulier. Elle convient donc plus à des études fondamentales qu'à des mesures ponctuelles visant à caractériser simplement la mouillabilité d'un solide.

Cette méthode peut s'appliquer à n'importe quel solide de section constante, placé perpendiculairement à la surface du liquide, des tubes, cannes...

A titre d'information, notons l'existence d'autres méthodes de mesure sur supports macroscopiques, d'usage moins répandu, telles que :

- la détermination de la hauteur de l'ascension capillaire le long d'une plaque (Neumann et Tanner, 1970),
- la méthode d'inclinaison de la plaque (Adam et Jessop, 1925),
- la méthode d'interférométrie (Callaghan *et al.*, 1983)

Une méthode applicable à des tubes relativement fins, et qui est appliquée au cas des poudres (voir §V.1.2.1.2.) utilise la loi de Laplace. Dans un capillaire tel que celui dessiné figure **V.6**, le ménisque est constitué par une portion sphérique de rayon $R = R_1/\cos\theta$. La pression capillaire est compensée par la composante hydrostatique ρgh (ρ : différence de gravité entre le liquide et la vapeur, g : constante de gravité). Ainsi la mesure de la hauteur "h" permet la détermination de l'angle de contact θ.

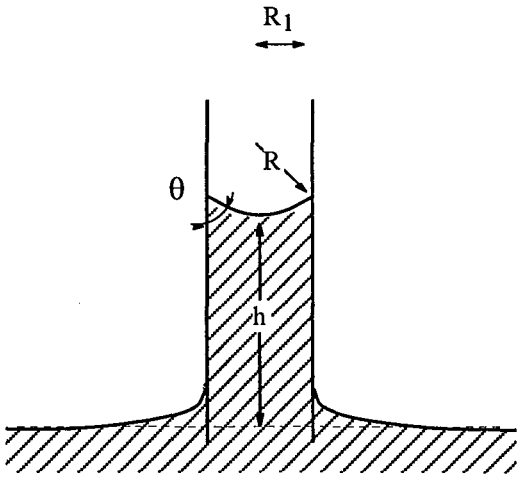


Figure V.6 : Principe de l'ascension capillaire.

Revenons sur l'hystérèse des angles de contact déjà évoquée. Ce phénomène se traduit, lors des expériences ménées sur les gouttes, par le fait que la ligne L demeure immobile lorsque l'on retire du liquide de la goutte. Les deux origines principales sont des écarts par rapport au modèle idéal de surface plane, lisse et homogène. La rugosité de la surface entraîne en effet la création d'angles "locaux", la surface réelle du solide au droit de la ligne de contact s'écartant de la position horizontale idéale. L'hétérogénéité chimique entraîne quant à elle des effets d'ancrage du liquide sur des portions plus hydrophiles lors du retrait, alors que des portions hydrophobes freinent la progression du liquide à l'avancée. Dans le cas d'une surface hétérogène, composée de "n" domaines de surface de propriétés différentes, Cassie a proposé en 1948 une équation portant maintenant son nom. Elle permet de calculer l'angle de contact :

$$\cos\theta = \sum_{i=1}^{n} f_i \cos\theta_i \qquad \textbf{(V.23)}$$

avec f_i fraction de surface du domaine i, et $\sum_{i=1}^{n} f_i = 1$

θ_i : angle de contact du domaine i

Plus récemment (1989), Israelachvili et Gee ont proposé un modèle s'appliquant spécifiquement au cas d'hétérogénéités chimiques de dimensions réduites, de l'ordre des groupements chimiques de surface :

$$(1+\cos\theta)^2 = f_1\,(1+\cos\theta_1)^2 + f_2\,(1+\cos\theta_2)^2 \qquad \textbf{(V.24)}$$

Une synthèse des phénomènes d'hystérèse se trouve dans Johnson et Dettre, 1993. L'origine de ces phénomènes est définie qualitativement, mais il n'existe à l'heure actuelle aucun modèle les reliant quantitativement à leur cause.

Si les angles de contact servent à définir les affinités des couples solide-liquide considérés, il est de même aisé de concevoir que la comparaison du comportement de différents liquides au contact d'une même surface solide peut servir à définir les propriétés énergétiques superficielles de cette surface, en connaissant γ_S^0. A ce titre, les travaux de l'équipe de Zisman* constituent la première tentative d'estimation du γ_S^0 d'un solide. Cette méthode consiste à mesurer les angles de contact d'une série de liquides homogènes (différents *n*-alcanes par exemple) sur la surface étudiée et de tracer les angles de contact en fonction de la tension de surface des différents liquide (ce graphe constituant le "Zisman plot"). Les points s'alignent sur une droite d'équation :

$$\cos\theta = 1 - b(\gamma_{LV}-\gamma_C) \qquad \textbf{(V.25)}$$

Ainsi, les liquides de tension de surface inférieure à la valeur critique γ_C s'étalent sur le solide. La détermination du γ_C permet de caractériser simplement le comportement de la surface du solide par rapport à la tension de surface d'un liquide.Néanmoins, les variations en fonction des différentes séries de liquide indiquent qu'un autre paramètre entre en jeu.

Une des méthodes les plus récentes permettant l'obtention du γ_S^0 est basée sur la théorie acide-base. Elle consiste à utiliser trois liquides différents. Elle a été le sujet de nombreux articles dont un article de synthèse concernant les angles de contact auquel le lecteur intéressé pourra se référer (Good et van Oss, 1992). Elle est issue de la partition des différentes tensions de surface en termes de van der Waals γ^{LW} et acide-base γ^{AB}. L'expression de la composante acide-base γ^{AB} est la moyenne géométrique de deux composantes acide (γ^+) et basique (γ^-) :

$$\gamma = \gamma^{LW} + 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \qquad \textbf{(V.26)}$$

La tension superficielle d'un liquide apolaire ne contient qu'une composante de van der Walls γ^{LW}, alors que celle d'un liquide polaire contient les deux composantes (γ^{LW} et γ^{AB}). Les composantes résultant des caractères acide ou basique au sens de Lewis des liquides polaires sont établies en prenant pour hypothèse qu'elles sont égales pour l'eau.

Le fractionnement de la tension superficielle des liquides utilisés permet alors, par comparaison des angles de contact de différents liquides, d'établir l'expression de l'énergie libre des surfaces de solides selon ces mêmes composantes. En effet, après développement, l'expression de l'équation de Young devient, en négligeant les effets de l'adsorption de la phase vapeur :

$$(1+\cos\theta)\,\gamma_L = 2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW}\,\gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+\,\gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^-\,\gamma_L^+}\right) \qquad \textbf{(V.27)}$$

Ainsi, la procédure suivie est de mesurer l'angle de contact pour un liquide apolaire pour obtenir γ_S^{LW}, puis pour deux liquides polaires distincts, pour déterminer γ_S^+ et γ_S^- .

---

* Fox, Zisman, 1952 a et b; Shafrin, Zisman, 1952 ; Zisman, 1964.

V.1.2. MOUILLABILITÉ DES SOLIDES DIVISÉS

Le concept d'angle de contact sur une surface plane est aisément compréhensible. En tant que propriété de surface, il est transposable à des solides divisés. La pénétration, ou non, d'un liquide au sein d'une poudre ou d'un solide poreux, ainsi que le caractère flottant ou non d'une poudre permettent d'appréhender ce phénomène.

La mouillabilité des poudres intéresse les minéralurgistes au plus haut point. Elle est en effet la base de la technique de flottation, réprésentant de nos jours de l'ordre de 95 % de la séparation des métaux de base (Matis et Zouloubis, 1995). Cette technique, rappelons-le, consiste à séparer le minérai des stériles par une série de processus, qui peuvent être brièvement résumés comme suit : tout d'abord la libération par broyage de particules homogènes, constituées dans le meilleur des cas par uniquement le minérai ou les stériles, puis le conditionnement de la pulpe, suspension aqueuse des particules, par adsorption sélective de tensioactifs collecteurs, c'est à dire s'adsorbant préférentiellement sur l'espèce minérale à flotter (qui peut être le minéral à séparer ou les stériles) afin de rendre les particules hydrophobes, enfin, la flottation proprement dite, qui consiste à mettre en contact la pulpe conditionnée avec des bulles d'air. Au contact des bulles d'air, les particules recouvertes de collecteurs sont entraînées vers la surface, alors que les autres restent en suspension. De nombreux ajouts sont effectués au cours de ces différentes étapes, dépendant des systèmes considérés. La littérature de ce domaine est très vaste, le lecteur intéressé pourra consulter des monographies telles que Leja (1982), Somasundaram et Moudgil (1988) ou Matis et Zouloubis (1995).

Un autre domaine économiquement très important dans lequel la mouillabilité des solides divisés joue un rôle crucial est la production pétrolière. En effet, la mouillabilité des roches réservoirs, par l'incidence qu'elle a sur le trajet des solutions injectées, détermine l'efficacité de telles injections. Elle constitue un paramètre important de l'évaluation des procédés de récupération de l'huile (Cuiec, 1991).

De nombreux autres domaines sont concernés par cette propriété, parmi lesquelles, les supports catalytiques, les colloïdes agroalimentaires, l'industrie pharmaceutique, la cosmétologie...

Si la détermination de la mouillabilité des surfaces planes est relativement simple à mettre en œuvre, par mesure d'angle de contact, le cas des poudres est plus délicat. Deux classes de méthodes seront distinguées ici : les méthodes se référant à la situation macroscopique et les méthodes utilisant la spécificité des poudres, leur grande surface spécifique.

V.1.2.1. MÉTHODES DÉRIVÉES DES CONCEPTS MACROSCOPIQUES

V.1.2.1.1. Mesure directe sur poudres compactées ou déposées

Cette méthode est la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste à utiliser les techniques employées dans le cas des surfaces planes (goniométrie, interférométrie, analyse de forme) sur des poudres compactées sur un support plan. Le problème majeur réside dans la représentativité de la surface issue de la compaction. Elle présente en règle générale une rugosité importante, qui entraîne une hausse des angles de contact. De plus, les particules situées à l'interface subissent une distorsion plastique entraînant une modification de leurs propriétés de la surface (Neumann et Good, 1979). Lorsque les poudres utilisées présentent un angle de contact assez peu élevé, le liquide a tendance à pénétrer à l'intérieur du compact. Cette technique est donc utilisée principalement à des fins qualitatives, par comparaison de plusieurs poudres de même caractéristiques, compactées dans des conditions similaires.

Dans le cas des phyllosilicates, une autre méthode consiste à déposer un film de suspensions diluées d'argile en solution aqueuse. Du fait des caractéristiques géométriques des particules solides, les surfaces de ces films sont suffisamment lisses, homogènes et de porosité assez limitée pour permettre la mesure directe d'angle de contact (van Oss, 1990; Giese, 1990). La bonne reproductibilité des mesures permet l'application de la théorie acide-base à la détermination des énergies libres de surface.

V.1.2.1.2. Méthodes basées sur la pénétration de liquide dans des lits de poudres

Méthode de Washburn

Dans le cas des poudres présentant un angle de contact inférieur à 90°, les phénomènes d'ascension capillaire peuvent être utilisés pour caractériser cet angle. En effet, lorsqu'un lit de poudre est placé sur un fritté à la surface d'un liquide, ce dernier progresse dans le réseau poreux de la poudre. En considérant la géométrie du réseau poreux comme un faisceau de capillaires de rayon r, cette progression est décrite par l'équation de Washburn (1921). Elle est basée sur la loi de Poiseuille régissant les flux de liquide à travers un capillaire :

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{R_D^2 \, \Delta P}{8 \, \eta \, l} \qquad \textbf{(V.28)}$$

avec : v la vitesse de progression du liquide,
R_D le rayon dynamique moyen du capillaire,
η la viscosité du fluide,
ΔP la différence de pression,
l la longueur du capillaire occupée par le liquide,
t le temps.

Si le capillaire est vertical, lorsque la force motrice est la pression capillaire, la différence de pression peut être exprimée comme la somme de la pression capillaire et de la pression hydrostatique :

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{r} - \rho g h \qquad \textbf{(V.29)}$$

Si l'on suppose un système dans lequel les forces gravitaires sont négligeables, et si le rayon moyen des capillaires r est égal au rayon dynamique de Poiseuille, l'intégration de la loi de Poiseuille mène à l'équation de Washburn :

$$h^2 = \frac{r\gamma_{LV}\cos\theta}{2\eta}t \qquad \textbf{(V.30)}$$

avec h : hauteur de progression du front de liquide,
r : rayon des capillaires,
η : viscosité du liquide.

La hauteur du front de liquide étant difficilement observable, les mesures sont plus fréquemment effectuées en considérant la prise de poids de l'échantillon, l'équation devenant, avec c, constante géométrique fonction du rayon des capillaires, de la porosité du lit de poudre, et des dimensions du système :

$$m^2 = c\frac{\rho^2\gamma_{LV}\cos\theta}{2\eta}t \qquad \textbf{(V.31)}$$

Le problème majeur de la méthode réside dans la détermination du rayon équivalent des capillaires constitués par l'espace intergranulaire. Pour s'affranchir des caractéristiques géométriques de la progression, la démarche expérimentale consiste initialement à effectuer une mesure avec un liquide réputé mouillant la poudre, puis avec le liquide étudié. L'angle de contact est ensuite calculé par :

$$\cos\theta = \frac{\eta_I\,\gamma_{II}\,pente_{II}}{\eta_{II}\,\gamma_I\,pente_I} \qquad \textbf{(V.32)}$$

la pente étant celle de droite liant la hauteur de pénétration au carré au temps pour le liquide mouillant (indice I) et le liquide étudié (indice II).

Lorsque les solides étudiés sont hydrophobes, les auteurs utilisent des mélanges eau/alcools et extrapolent les résultats au pôle eau (par exemple Buckton et Newton 1986). Cette méthode est largement critiquée, notamment par son auteur (Buckton, 1993). En effet, la phase vapeur surmontant le front liquide est enrichie en alcool par rapport à la solution, du fait de l'évaporation plus importante de ce composé. Ainsi le front de liquide mouillerait des solides à l'équilibre avec une phase vapeur plus riche en alcool que le liquide.

D'une manière générale d'ailleurs, et pour la raison exposée ci-dessus, l'usage de solutions autres que des liquides purs est à proscrire des études de mouillabilité autres que comparatives.

La méthode dite de Washburn présente de nombreuses approximations, dues notamment à la tortuosité du réseau poreux constituée par l'espace intergranulaire. La linéarité du carré de la hauteur

en fonction du temps ne peut être considérée comme une preuve de l'origine interaciale de la différence de pression responsable du flux. Plus précisement, cette linéarité caractérise n'importe quel flux de fluide newtonien dans un capillaire, sous l'action d'une différence de pression constante, lorsque la longueur du liquide change avec le temps (Bell et Cameron, 1906). En étudiant des billes de verre de différentes énergies de surface, Yang *et al.* ont noté, en 1988, que le flux du liquide n'était pas uniforme. Cette étude propose une relation empirique reliant les valeurs de pénétration aux angles de contact mesurés sur des supports macroscopiques, mais sans conclure à une loi de comportement rigoureuse.

Plus fondamentalement, si l'assimilation du réseau poreux à un faisceau de capillaires est justifiable en terme hydrodynamique, son application au phénomène de mouillabilité est plus osée, notamment si on applique l'équation de Laplace. En effet, l'intervention du cosinus de l'angle de contact dans l'équation de Laplace est issue de considérations géométriques (voir figure **V.6**). Elle permet de calculer le rayon de courbure de l'interface, responsable de la force motrice de l'ascension capillaire. A mon sens, la définition, dans un arrangement de particules, d'un rayon de courbure moyen des interfaces liquide / vapeur est une hypothèse quelque peu audacieuse, en raison de la diversité d'orientation des surfaces et des rayons des espaces interparticulaires rencontrée par le liquide au cours de sa progression. C'est pourquoi, la méthode de Washburn doit être reservée à des comparaisons de comportements de différents solides, plutôt qu'à des études fondamentales visant à appliquer la théorie des interactions acide-base telles que celles réalisée par Siebold *et al.* en 1997.

Cette technique est aussi utilisée sur des lames recouvertes de solides, déposés depuis des phases aqueuses (Chibowski et Holysk, 1992; Holysk et Chibowsky, 1992 ; Giese *et al.* 1991; van Oss *et al.*, 1992; Costanzo *et al*, 1991; ...). Le dépôt depuis une phase aqueuse peut probablement entraîner un empilement de meilleure régularité que celle trouvée dans des poudres, mais globalement, cette technique souffre des mêmes défauts que ceux exposés ci-dessus.

Méthode de Bartell

La deuxième technique utilisant le phénomène d'ascension capillaire, est la méthode de Bartell (1934). C'est une méthode statique et elle est préférée à ce titre lorsque des agents tensioactifs sont présents dans l'échantillon. Ils peuvent en effet perturber la mesure au cours de la progression du front de liquide. Cette méthode consiste à mesurer la pression nécessaire pour empêcher la progression. Initialement basée sur l'application de l'équation de Laplace, elle nécessitait l'usage d'un liquide mouillant pour déterminer le rayon moyen des capillaires, et était à ce titre critiquable. Cette critique est moins importante que celle formulée pour l'application de la loi de Washburn, eu égard au caractère statique de la méthode de Bartell.

L'approche thermodynamique de White en 1982 résout ce problème. Elle permet de s'affranchir de l'assimilation du réseau poreux à un faisceau de capillaires, en considérant l'état d'équilibre présenté figure **V.7**. White écrit les variations d'énergie libre du système engendrées par un changement infinitésimal dh de la hauteur.

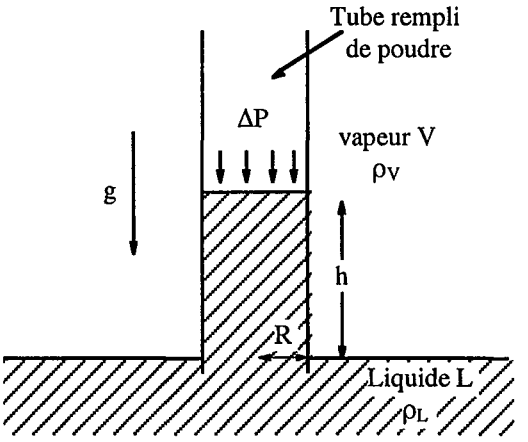


Figure V.7 : Diagramme schématique de la géométrie de l'ascension capillaire dans un tube rempli de poudre (d'après White, 1982).

Les grandes lignes de la démonstration sont les suivantes (pour les détails, se référer à l'article original). La variation d'énergie libre contient :

- une composante résultant des variations des aires des interfaces $dF_{I,,}$
- une composante issue des changements de pressions gravitaires dF_G,
- le travail dW effectué à l'encontre de la pression appliquée ΔP.

Ainsi, à l'équilibre :

$$dF = dF_I + dF_G + dW = 0 \qquad \textbf{(V.33)}$$

L'intervention de caractéristiques de la poudre, telles que sa surface spécifique $\overline{A}_S$ et sa densité ρ_S, ainsi que des paramètres de l'empilement, comme la fraction volumique Φ occupée par le solide, et la variation du volume vide dV_V, permet d'écrire :

$$dF_I = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \frac{\Phi \rho_S \overline{A}_S}{1-\Phi} dV_V \qquad \textbf{(V.34)}$$

$$dF_G = (\rho_L - \rho_V) g h dV_V \qquad \textbf{(V.35)}$$

$$dW = \Delta P dV_V \qquad \textbf{(V.36)}$$

Ainsi, en posant :

$$r_{eff} = \frac{2(1-\Phi)}{\Phi \rho_S \overline{A}_S} \qquad \textbf{(V.37)}$$

L'équilibre peut être décrit par :

$$\Delta P = \frac{2(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{r_{eff}} - (\rho_L - \rho_V) g h \qquad \textbf{(V.38)}$$

L'intervention de l'équation de Young mène à :

$$\Delta P = \frac{2\,\gamma_{LV}\cos\theta}{r_{eff}} - (\rho_L - \rho_V)\,g\,h \qquad \textbf{(V.39)}$$

Ainsi, si la pression appliquée est telle qu'elle empêche toute montée capillaire, il vient :

$$\Delta P = \frac{2\,\gamma_{LV}\cos\theta}{r_{eff}} \qquad \textbf{(V.40)}$$

Cette équation ressemble à s'y méprendre à l'équation de Laplace dans un capillaire. Toutefois, l'intervention du cosinus de l'angle de contact provient d'une analyse thermodynamique des phénomènes. Le rayon r_{eff} est ainsi défini quelle que soit la configuration du réseau poreux. Notons que le cas de faisceaux de capillaires de rayon r_{eff} et de densité ρ_S obéit à la définition géométrique de r_{eff} en terme de fraction volumique, de surface spécifique et de densité. Ainsi, cette définition thermodynamique de r_{eff} est équivalente à un rayon efficace de faisceau de capillaires.

Ce modèle a été testé sur des billes de verre monodisperses, traitées ou non chimiquement. La comparaison avec des angles de contact macroscopiques mesurés sur des lames de verre traitées de manière identique se révèle assez concluante (Dunstan et White, 1986).

L'application à des solides naturels est utilisée par l'équipe de Ralston, sur des particules de quartz (Diggins *et al.*, 1990) et de galène (Prestidge et Ralston, 1995).

Des deux techniques développées ci-dessus, le lecteur aura compris que la méthode de Bartell modifiée est préférable, en raison notamment de l'intervention de l'angle de contact répondant à la définition initiale de Young plutôt qu'à des considérations géométriques.

V.1.2.1.3. Méthodes basées sur la technique de Wilhelmy

La méthode de la plaque de Wilhelmy, déjà décrite pour ce qui concerne les supports macroscopiques, est appliquée sur deux types de surface : des plaques consituées par des poudres compactées, et des plaques encollées, recouvertes de particules de solides.

Dans le premier cas, la compression des poudres entraîne deux types d'erreurs : la modification des propriétés superficielles des poudres, et surtout l'erreur relative à la détermination du périmètre mouillé. En effet, la rugosité de la surface implique un périmètre réel de la plaque nettement plus importante que le périmètre macroscopique. Pour connaitre cette erreur, Buckton *et al.*, en 1995, ont recouvert les compacts de poudres d'une pellicule d'or. Ils connaissaient par ailleurs l'angle de contact d'une surface d'or déposée sur des plaques de verre. Leur résultats montrent que la rugosité du compact entraîne un périmètre environ 1.8 fois supérieur au périmètre macroscopique. Notons de plus que la rugosité provoque de toute évidence une déviation par rapport à la verticalité du support. Ainsi la construction géométrique menant à l'expression de la force $p\,\gamma_{LV}\cos\theta$ est une moyenne des angles locaux.

La deuxième méthode développée par Pepin *et al.* (1999) consiste à placer les poudres sur des lames de verre sodocalcique, recouvertes de colle. La base de l'étude repose sur l'application de la loi de Cassie, en considérant les surfaces de colle présentes entre les grains et les surfaces des grains. Les auteurs prennent en compte l'effet de la rugosité sur la déformation de la ligne de contact au cours de la progression du liquide, sous la forme d'un facteur proportionnel à la tension de surface du liquide. Ainsi l'équation devient :

$$F = \gamma_{LV} (P + p_o \cos\theta) \qquad \text{avec } p_o\text{, périmètre effectif} \qquad \textbf{(V.41)}$$

Dans un premier temps, les caractéristiques des lames (P et p_o) sont déterminées en recouvrant les lames d'une nouvelle couche de colle, suffisamment fine, et en effectuant des mesures dans différents liquides de référence.

Dans un deuxième temps, les périmètres relatifs à la poudre et à la colle présente entre les grains de poudre sont déterminés par deux expériences menées avec deux liquides apolaires sur les lames recouvertes, ainsi que deux mesures d'angle de contact macroscopique de ces liquides sur des lames couvertes de colle.

A l'aide des différents paramètres, des expériences sur les lames encollées peuvent être réalisées avec n'importe quel liquide.

Cette technique semi-empirique, d'après ses auteurs, permet la détermination d'angles dynamiques, mais semble relativement lourde à mettre en œuvre. Elle nécessite de nombreuses expériences pour déterminer les multiples paramètres entrant en ligne de compte dans l'expression du résultat.

V.1.2.1.4. Détermination des index de mouillabilité

Étant utilisée à titre d'indication dans le cadre de l'étude expérimentale, le principe de cette technique, developpée initialement par Stevens *et al.* en 1974 a été décrite dans le chapitre *Méthodes*.

Ces indices sont fréquemment utilisées pour la caractérisation des substances minérales, principalement dans les études préliminaires au montage d'installations de flottation. De plus, cette technique permet, lorsque les solides présentent des hétérogénéités superficielles, de caractériser ces dernières.

Ainsi, plusieurs équipes de recherche ayant pour thème de recherche la minéralurgie ont développé des modèles mathématiques en parallèle avec des protocoles spécifiques. Parmi les études publiées, signalons un article relativement récent de Marmur *et al* (1986). Ces auteurs valident la démarche entreprise pour des solides préalablement caractérisés, tant en ce qui concerne la taille des particules que les propriétés de surface. Les résultats sont exprimés en terme de plus haute concentration d'éthanol pour laquelle toutes les particules flottent (TFC) et de plus basse concentration d'éthanol pour laquelle toutes les particules sont mouillées (TSC). Prenant en considération les différentes forces intervenant lors de l'établissement d'un équilibre, ces auteurs

concluent que les deux variables TSC et TFC sont sensibles aux énergies de surface des particules, l'écart entre ces deux valeurs étant sensible aux hétérogénéités de surface. En outre, la détermination des énergies de surface par des modèles semi-empiriques amènent ces auteurs à conclure que les valeurs de γ_S ainsi calculées proche de la TSC sont très proches des valeurs de γ_C déterminé par la méthode de Zisman.

L'équipe de Fuerstenau, de Berkeley, a publié plus récemment* deux articles dans lesquels sont d'une part présentés des résultats concernant des solides modèles, ainsi que des particules de charbons, et d'autre part la modélisation du phénomène, par deux approches thermodynamiques différentes (énergie libre totale et différentielle). L'hétérogénéité de la surface est ici aussi examinée par le tracé des histogrammes des pourcentages de particules en fonction des γ_C mesurées. Le rôle prépondérant des balances de forces résultantes des énergies interfaciales - par rapport aux énergies cinétiques ou potentielles - est mis en évidence pour de larges gammes de taille et de densité des solides. De manière innovante par rapport à Marmur, la correspondance entre le γ_C de Zisman et la tension de surface du liquide dans lequel les particules sont juste mouillés est démontrée théoriquement.

Ces deux études ont donc examiné l'influence de la taille des particules solides. Elles concluent à l'indépendance de celle-ci avec des indices de mouillabilité mesurés. Les particules étaient comprises entre 53 et 425 µm pour Fuerstenau et entre 36 et 236 µm pour Marmur (taille habituellement rencontrées en minéralurgie). Les particules élémentaires analysées dans le cadre de notre étude (voir § III.3.3.1.4) sont très inférieures aux plus petites des tailles envisagées par ces deux équipes. Aussi cette méthode ne sera utilisée qu'à but qualitatif, la comparaison avec une valeur de γ_C n'étant signalée que pour information.

Il est important de signaler que cette technique possède des détracteurs, mettant en avant diverses limites de la méthode. Par exemple, l'adsorption préférentielle d'un des composants des mélanges déjà évoquée, entraîne un biais de mesure car les particules présentes à l'interface seraient déjà recouvertes d'un film adsorbé du produit le plus volatil (isopropanol en ce qui nous concerne). En outre, si l'on compare la manipulation à la mesure d'un angle de contact, le paramètre mesuré lors de telles expériences est comparable à un processus "à l'avancée". En effet, la transition examinée est une transition du solide à l'équilibre avec la vapeur du liquide vers le solide mouillé, et non le contraire. Ainsi, la principale information accessible concerne la présence de groupes hydrophobes à la surface de l'échantillon, la présence des groupes hydrophiles étant classiquement évaluée par des processus au retrait.

---

* Fuerstenau et al 1991, Diao and Fuerstenau 1991.

V.1.2.1.5. Conclusion

Les différentes méthodes exposées ci-dessus, ont certes chacune leurs limites, mais elles ont, rappelons-le, le mérite d'exister. La mouillabilité des solides est bien entendue caractérisée par l'angle de contact de Young, mais son application aux solides pulvérulents nécessite d'utiliser des hypothèses quant à la géométrie des interfaces.

V.1.2.2. MÉTHODES UTILISANT LA SURFACE SPÉCIFIQUE DES POUDRES

La mouillabilité caractérise, rappelons-le, la transition d'un solide en équilibre avec une vapeur à saturation à un solide en équilibre avec un liquide.

Dans le cas des poudres, les informations relatives aux phénomènes ayant lieu lors de l'adsorption de la phase vapeur sont accessibles par les expériences d'adsorption. Le rôle de ces phénomènes est d'une importance cruciale pour le mouillage. En effet, puisque le solide est en équilibre avec la vapeur à pression de saturation, les caractéristiques de la couche adsorbée (sa non-existence étant incluse dans ce terme "caractéristiques") conditionne la transition. Il convient ici de noter que si la couche adsorbée en équilibre avec une pression de vapeur saturante avait toujours les caractéristiques du liquide, aucun angle de contact ne serait jamais observé, le liquide ayant autant d'affinité pour la couche adsorbée que pour lui-même. Ainsi, la formation, ou la non-formation, de la couche adsorbée recelle-t-elle des informations capitales en terme de mouillabilité.

La grande surface spécifique des poudres peut être mise à profit pour mesurer l'étendue de l'adsorption en phase vapeur. Le terme π_e, relatif à la modification de la tension de surface lors de l'adsorption peut être calculé. Le comportement de l'isotherme d'adsorption à des pressions proches de la saturation traduit la coexistence des trois phases par les phénomènes de condensation capillaire dans l'espace intergranulaire.

En outre, pour les solides pulvérulents, la mesure de la chaleur d'immersion est potentiellement un outil idéal pour caractériser la mouillabilté. Cependant, elle se heurte à des problèmes expérimentaux dans le cas d'angles de contact élevés. Son intérêt est alors de contenir des informations sur l'aspect énergétique de l'adsorption des molécules d'eau.

V.1.2.2.1. Adsorption d'eau et mouillabilité

V.1.2.2.1.1. Influence de l'adsorption de vapeur sur l'énergie de surface du substrat

Le rôle de l'adsorption sur la tension de surface du solide a déjà été évoqué brièvement pour les supports plans. Dans le but d'étudier l'adsorption de vapeur d'eau comme processus relié aux phénomènes de mouillage, il est possible de quantifier la variation de tension de surface

accompagnant cette adsorption. Cette détermination est permise par l'emploi de l'équation de Gibbs-Duhem :

Considérons un système composé des trois constituants : un solide, une phase adsorbée et l'adsorbat dans la phase gaz. L'enthalpie libre totale du système s'écrit :

$$G = G_s + G_a + G_g \qquad \textbf{(V.42)}$$

avec G_S : enthalpie libre de la phase solide

G_a : // la phase adsorbée

G_g : // la phase gazeuse (l'indice "$_g$"étant préféré ici à "$_v$" pour éviter les confusions avec le volume molaire)

En admettant que le système soit initialement à l'équilibre, un changement infinitésimal des conditions entraînent les variations suivantes :

$$dG = dG_s + dG_a + dG_g \qquad \textbf{(V.43)}$$

avec : $$dG_s = -S_s dT + V_s dP + \mu_s dn_s \qquad \textbf{(V.44)}$$

$$dG_a = -S_a dT + \gamma dA + \mu_a dn_a \qquad \textbf{(V.45)}$$

$$dG_g = -S_g dT + V_g dP + \mu_g dn_g \qquad \textbf{(V.46)}$$

L'expression élémentaire du travail superficiel est γdA, l'emploi du terme volumique $V_a dP$ n'ayant pas de signification physique pour la phase adsorbée.

A température et pression constantes, l'enthalpie libre de la phase adsorbée peut s'écrire :

$$G_{a,T,P} = \gamma A + \mu_a n_a \qquad \textbf{(V.47)}$$

d'où : $$d(G_a)_{T,P} = \gamma dA + A d\gamma + \mu_a dn_a + n_a d\mu_a \qquad \textbf{(V.48)}$$

Ainsi, l'équation de Gibbs-Duhem est-elle obtenue en comparant la différentiation de l'expression de l'enthalpie libre de la couche adsorbée des deux équations **V.44** et **V.47**:

$$n_a d\mu_a + A d\gamma = 0 \qquad \textbf{(V.49)}$$

Cette expression peut se traduire en termes "physiques" par le fait que le travail chimique lié à l'arrivée de molécules sur la surface, $n_a d\mu_a$ s'accompagne d'une baisse de la tension de surface $A d\gamma$. Rapellons à toutes fins utiles que cette baisse de l'énergie de surface est la force thermodynamique motrice des phénomènes d'adsorption.

Si l'on se place à l'équilibre, il vient :

$$\mu_a = \mu_g \qquad \textbf{(V.50)}$$

$$d\mu_a = d\mu_g \qquad \textbf{(V.51)}$$

d'où : $$n_a d\mu_g = -A d\gamma \qquad \textbf{(V.52)}$$

En introduisant la densité Γ de molécules adsorbées *i.e.* le nombre de mole adsorbées par unité d'aire

$$\Gamma = \frac{n_a}{A} \qquad \textbf{(V.53)}$$

il vient : $$d\gamma = -\Gamma d\mu_g \qquad \textbf{(V.54)}$$

Or, en condition isotherme,

$$d\mu_g = v_g dP \qquad \textbf{(V.55)}$$

avec v_g volume molaire du gaz

Si l'on considère le gaz parfait ($v_g = RT/P$), il vient :

$$(d\gamma)_T = -RT\Gamma d(\ln P) \qquad \textbf{(V.56)}$$

soit par intégration : $$\Delta\gamma(P) = -RT\int_0^P \Gamma d(\ln P) \qquad \textbf{(V.57)}$$

Il est ainsi possible, à partir des couples de données (P, Γ) déterminés par adsorption de vapeur d'eau, en considérant connue la surface spécifique, de calculer au cours de l'adsorption, la variation de tension de surface issue de l'adsorption des molécules. La valeur habituellement prise en compte, et exprimée pour la première fois par Bangham et Razouk en 1937 représente donc la différence entre l'énergie de surface d'un solide en équilibre avec sa propre vapeur et celle du même solide à l'équilibre avec la pression de vapeur saturante de la vapeur considérée :

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV} = RT\int_0^{P_0} \Gamma d\ln P \qquad \textbf{(V.58)}$$

V.1.2.2.1.2. Comportement à pression proche de la saturation

Lors des expériences d'adsorption de gaz sur des solides pulvérulents, le domaine concernant les pressions relatives élevées donne souvent lieu à des phénomènes de condensation capillaire dans l'espace intergranulaire. Cela se traduit par une croissance asymptotique des quantités adsorbées. Cette condensation révèle la transition entre des multicouches adsorbées sur le solide et une phase s'approchant de la phase liquide, condensant dans les espaces intergranulaires.

Si l'on s'intéresse au cas de l'eau, la séparation mouillage complet / mouillage imparfait est visualisé alors par la forme de l'isotherme dans le voisinage de $P/P_0 = 1$. Un solide hydrophile est caractérisée par une asymptote, alors qu'un solide hydrophobe se distingue par l'intersection de l'isotherme d'adsorption avec la droite $P = P_0$ (figure **V.8**).

Dans le cas des poudres, il existe une compétition entre les phénomènes de condensation énoncés plus haut et l'effet de l'hydrophobie, qui limite la constitution des multicouches d'eau. La conjonction de ces deux phénomènes fait que dans la quasi-totalité des cas, l'isotherme résultante a une forme caractéristique d'adsorption sur des solides hydrophiles. Les différents articles de la

bibliographie ne montrent de telles isothermes qu'établies sur support plan, par ellipsométrie par exemple. Les premières isothermes de ce type à avoir été publiées sont celles de Derjaguin et Zorin (1957). La quantification de la condensation capillaire serait d'un apport extraordinaire pour la compréhension des mouillabilités des poudres. Malheureusement, la modélisation n'est à ce jour et à ma connaissance pas encore parfaitement opérationelle.

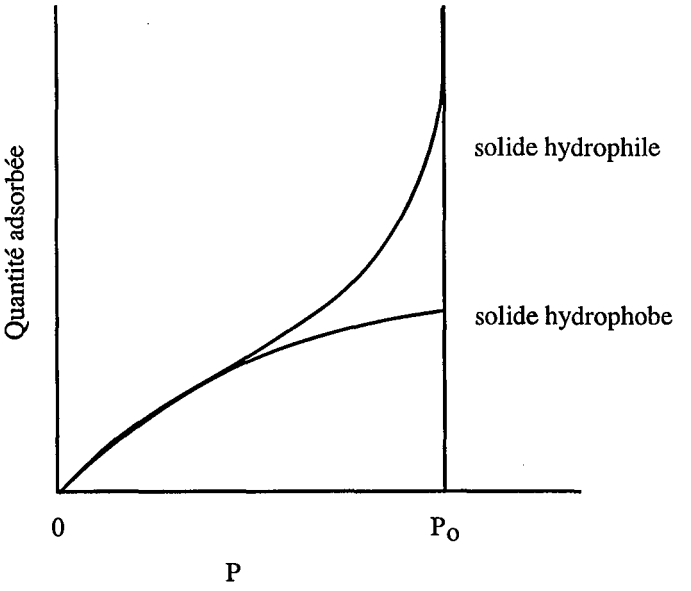


Figure V.8 : Adsorption schématique d'eau et mouillabilité des solides

Afin de décrire ce phénomène sur des supports plans, Adamson et collaborateurs* ont développé un modèle d'adsorption. Celui-ci stipule que la phase adsorbée sur de tels solides diffère de la phase condensée, en terme d'enthalpie comme d'entropie. Elle possède notamment une pression de saturation supérieure à celle de la phase condensée. Bien que non spécifique aux poudres, ce modèle présente l'avantage de relier les propriétés du film d'adsorption à sa coexistence avec une goutte. L'isotherme d'adsorption peut alors être décrite par :

$$kT \ln (P_0/P) = \varepsilon_0 e^{-ax} - \beta e^{-\alpha x} + g/x^3 \qquad \text{avec x l'épaisseur du film adsorbé} \qquad \textbf{(V.59)}$$

Le premier terme représente l'énergie attractive. Le deuxième est un terme répulsif, appelé aussi par les auteurs "potential distortion". Il représente la perturbation structurale du film adsorbé par rapport à la phase condensée correspondante. Le troisième terme, généralement négligé pour les faibles épaisseurs adsorbées, représente le potentiel dispersif.

La perturbation structurale du film adsorbé fait que les propriétés de celui-ci diffère de celles de la phase condensée correspondante. Cette perturbation entraînerait la possibilité de formation d'angle

* Adamson, 1968 ; Adamson, 1973 ; Tadros, Hu et Adamson, 1974.

de contact alors que des quantités importantes de vapeur sont adsorbées, la surface du film adsorbé n'étant pas comparable avec la phase liquide.

Cette description semi-empirique de l'adsorption permet néanmoins de modéliser le comportement à des pressions supérieures à la pression de vapeur saturante de la phase condensée. L'existence d'une telle adsorption ne peut être imaginée que si l'on considère que la perturbation structurale du film lui confère une pression de vapeur saturante (P'_o) supérieure à celle de la phase condensée (P_o). La forme de cette isotherme est alors celle présentée figure **V.9**.

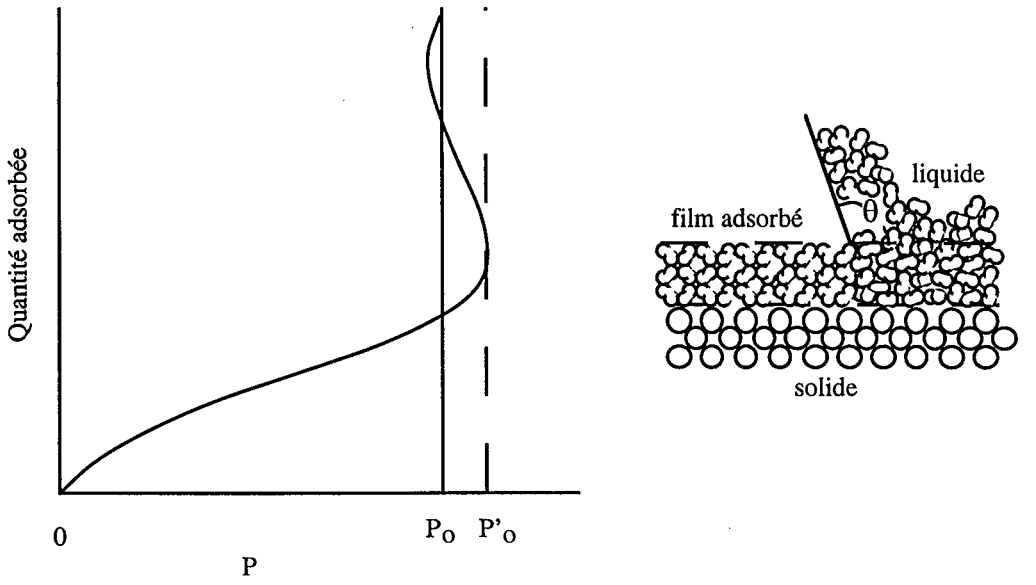


*Figure **V.9** : Isotherme d'adsorption et représentation schématiques de la perturbation structurale du film adsorbé dans le cas d'un système non mouillable. Adamson (1968)*

Il apparait tout d'abord que pour $P=P_o$, il existe plusieurs états de la couche adsorbée. Ceci ne peut être vérifié que si l'état de la couche adsorbée est supposé différent de celui de la phase condensée. Ainsi en augmentant la pression du gaz, le P_o du liquide est dépassé car c'est le P'_o qu'il faut considérer, le substrat étant recouvert du film "perturbé". En revanche, lorsque cette dernière valeur est dépassée, la phase se condensant possède les propriétés du liquide, et la pression baisse pour revenir au P_o "normal". Ce modèle permet d'expliquer la coexistence en surface d'une goutte de liquide avec une phase de vapeur adsorbée. De plus, il permet d'extrapoler la courbe d'adsorption à des pressions supérieures à P_o et donc d'obtenir des valeurs d'angle de contact. En effet, si l'on considère l'intégration de l'équation de Gibbs jusqu'à P_o, c'est à dire jusqu'au point d'intersection de l'isotherme d'adsorption avec la pression de saturation de la phase condensée, il vient :

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV} = RT \int_0^{\Gamma_0} \Gamma d \ln P \qquad \textbf{(V.60)}$$

L'intégration de l'isotherme de Gibbs, telle que réalisée par Bangham et Razouk peut être effectuée non pas jusqu'à Γ_o, mais aussi jusqu'à l'infini . Dans ce cas, après passage par la phase

métastable, le solide est surmonté d'une phase macroscopique ayant en surface les propriétés de la phase condensée, il vient alors :

$$\pi_\infty = \gamma_S - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) = RT \int_0^{\Gamma_\infty} \Gamma d \ln P \qquad \textbf{(V.61)}$$

La différence entre ces deux pressions d'étalement s'écrit donc :

$$\pi_\infty - \pi_e = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} = \int_{\Gamma_0}^{\Gamma_\infty} \Gamma d \ln P \qquad \textbf{(V.62)}$$

Or en considérant l'équation de Young, cette quantité peut aussi s'écrire :

$$\pi_\infty - \pi_e = \gamma_{LV}(\cos\theta - 1) \qquad \textbf{(V.63)}$$

Formellement, il devient alors possible de calculer l'angle de contact en intégrant la courbe d'adsorption par rapport au logarithme de la pression. Le problème majeur, (qui se révèle de taille) est que l'obtention de cette partie de l'isotherme est inaccessible par des expériences d'adsorption en gravimétrie. En effet, lorsque la saturation en vapeur d'eau est atteinte, **l'eau condense dans l'appareillage**. De plus, comme annoncé plus haut, ces différents calculs sont établis pour des supports plans, et ne tiennent pas compte des phénomènes de condensation capillaire entre les grains.

Une correspondance entre des angles macroscopiques et issus de la modélisation a été trouvée (Tadros *et al.*, 1974), mais quatre paramètres sont utilisés pour représenter au mieux les isothermes d'adsorption. Plusieurs ensembles de variables permettant la représentation, les auteurs ont selectionné les ensembles menant aux angles de contact les plus proches de ceux observés, montrant ainsi que leur modèle était cohérent avec les mesures, mais non établi grâce à elles. Toutefois, de l'avis même de son auteur, ce modèle est hautement empirique, mais il est "faute de mieux" (en français dans le texte).

Signalons que cet article fait apparaître que, en dehors de tout modèle, un angle de contact à l'eau élevé n'implique pas nécessairement une faible pression d'étalement.

V.1.2.2.1.3. Conclusions

Les expériences d'adsorption de gaz contiennent intrinsèquement des informations sur la mouillabilité du système étudié. Elles permettent d'une part de calculer le changement d'énergie de surface engendré par l'adsorption de la phase vapeur, et d'autre part, l'approche de l'adsorption en terme énergétique, selon le modèle d'Adamson, repris plus récemment par Schlangen *et al.* (1994), et Churaev *et al.* (1998), permet d'expliquer la coexistence du film adsorbé avec une goutte de liquide. Ce modèle n'est pas applicable au cas des poudres à cause du surplus d'adsorption entraîné par la condensation capillaire intergranulaire.

Néanmoins, l'étude de la mouillabilité d'une poudre doit prendre en compte cette condensation, en ce sens que la poudre est une phase caractérisée par la phase solide la constituant, mais aussi par les espaces remplis d'air. Ainsi, les propriétés de mouillage d'une poudre dépendent de la compaction de celle-ci.

V.1.2.2.2. Enthalpie d'immersion et mouillage.

Les expériences d'immersion telles que décrites dans le chapitre II peuvent être utilisées pour connaître la surface spécifique d'un solide hydrophile sans faire d'hypothèse quant à l'encombrement de la sonde utilisée (méthode absolue). Cette méthode est largement employée, et les différents auteurs prennent en général soin de travailler sur des solides hydrophiles.

Dans l'article original de Harkins et Jura (1944), la démonstration est issue de l'application de l'équation de Young, et il est bien fait mention de l'angle de contact qui est posé nul pour la suite des calculs; notons à titre informatif une erreur de frappe dans cet article, un γ_{SL} étant noté γ_L (équation (3) p 1363). Les phénomènes mis en jeu étant d'origine énergétique et superficielle, les valeurs issues de cette expérimentation peuvent être utilisées dans le cadre de l'étude des propriétés de mouillabilité des solides. Ceci implique bien évidemment de s'affranchir de l'influence de l'étendue de la surface. Ainsi dans la suite de ce paragraphe, les grandeurs thermodynamiques seront considérée par unité d'aire.

Tout d'abord, les développements théoriques de la méthode, incluant les termes relatifs aux solides hydrophobes seront présentés. La deuxième partie traitera de la possibilité d'utiliser les courbes de variation d'enthalpie d'immersion en fonction de la pression relative de prérecouvrement pour calculer l'enthalpie d'adsorption correspondante.

V.1.2.2.2.1. Microcalorimétrie d'immersion d'une poudre hydrophobe

La variation d'enthalpie au cours de l'immersion d'un solide préalablement dégazé est donnée par la différence entre l'enthalpie du solide dégazée et celle du solide totalement recouvert de liquide

$$-\Delta H = \left[\gamma_S - T\left(\frac{\delta\gamma_S}{\delta T}\right)\right] - \left[\gamma_{SL} - T\left(\frac{\delta\gamma_{SL}}{\delta T}\right)\right] \qquad \textbf{(V.64)}$$

Lorsque le prérecouvrement est effectué à saturation, l'enthalpie mesurée est alors égale à :

$$-\Delta H = \left[\gamma_{SV} - T\left(\frac{\delta\gamma_{SV}}{\delta T}\right)\right] - \left[\gamma_{SL} - T\left(\frac{\delta\gamma_{SL}}{\delta T}\right)\right] \qquad \textbf{(V.65)}$$

Par l'équation de Young, il vient :

$$-\Delta H = \gamma_{LV}\cos\theta - T\left(\frac{\delta\gamma_{LV}\cos\theta}{\delta T}\right) = \left[\gamma_{LV} - T\left(\frac{\delta\gamma_{LV}}{\delta T}\right)\right]\cos\theta - T\gamma_{LV}\left(\frac{\delta\cos\theta}{\delta T}\right) \qquad \textbf{(V.66)}$$

Si le terme entre crochet, utilisé dans la méthode de Harkins et Jura, est déterminé, la variation du $cos\theta$ avec la température est a priori inconnue. Ainsi, cette technique ne peut être utilisée que pour

comparer des valeurs d'angles de contact (et leur variation avec la température) et les chaleurs d'immersion.

La détermination d'angle de contact à partir de chaleurs d'immersion ne peut ainsi se faire qu'en faisant des hypothèses sur la variation du $cos\theta$ avec la température. De plus, l'expérimentateur se heurte à un problème de taille lorsque des solides très hydrophobes sont utilisés. Le solide n'est pas mouillé par le liquide, ce qui implique que le stade correspondant à une énergie de surface γ_{LV} n'est pas atteint. Lors de telles expériences, la chaleur mesurée pour un prérecouvrement à saturation, est proche de zéro. C'est est le cas des poudres étudiées ici (voir § V.2.3 et V.3.2).

En 1996, Spagnolo *et al.* ont proposé une méthode de détermination des angles de contact de poudres hydrophobes à partir des chaleurs d'immersion. Les solides utilisés étaient des fluorocarbones. Ces auteurs proposent l'équation suivante :

$$\cos\theta = \frac{-0.07T - h_i}{\gamma_{LV}} \qquad \textbf{(V.67)}$$

avec h_i correspondant à la chaleur d'immersion ($-\Delta H_{imm}$), exprimé en mJ/m^2

T, la température absolue de l'expérience.

Pour obtenir cette expression, les auteurs font les hypothèses suivantes :

- les effets de l'adsorption sont négligeables pour les solides considérés
- la variation de la tension interfaciale solide/liquide est indépendante de la température
- $-\left(\frac{\delta\gamma_S}{\delta T}\right) = 0.07$
- lors de l'utilisation de poudres trop hydrophobes pour être mouillées lors de l'immersion dans l'eau, les chaleurs mesurées lors de l'immersion dans des solutions de propanol dans l'eau sont extrapolées.

Cette formule est vérifiée par comparaison avec les angles de contact macroscopiques.

L'utilisation de cette formule n'est possible que pour des valeurs de chaleurs d'immersion, exprimées en mJ/m^2, telles que le cosinus soit compris entre -1 et 1, soit, à 303.15 K :

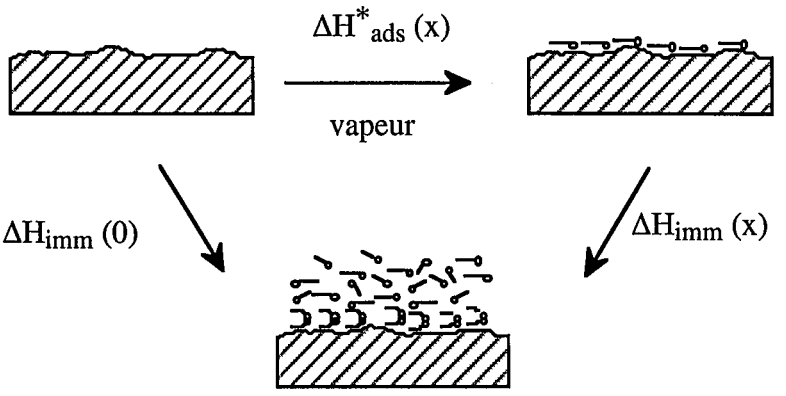
$$-51\ mJ/m^2 < -h_i < 93\ mJ/m^2 \qquad \textbf{(V.68)}$$

L'utilisation des chaleurs d'immersion pour la caractérisation de la mouillabilité des solides hydrophobes, sans avoir recours à des mélanges binaires de liquides se heurte donc principalement au mouillage effectif des surfaces. En revanche, l'étude de l'évolution de la chaleur en fonction du prérecouvrement en vapeur permet d'obtenir des renseignements sur les aspects énergétiques de l'adsorption.

V.1.2.2.2.2. Enthalpie d'immersion et d'adsorption

Les courbes d'enthalpie d'immersion en fonction de la pression de prérecouvrement peuvent être exploitées en parallèle avec les isothermes d'adsorption de vapeur du liquide d'immersion de manière à obtenir les paramètres thermodynamiques de l'adsorption.

En effet, en considérant le caractère de fonction d'état de l'enthalpie, il est possible de décomposer la chaleur dégagée lors de l'immersion de l'échantillon dégazé, comme schématisé figure **V.10**.



$$\Delta H_{imm}(0) = \Delta H^*_{ads}(x) + \Delta H_{imm}(x)$$

*Figure **V.10** : Décomposition de la chaleur d'immersion en deux étapes.*

Ainsi, la part énergétique $\Delta H^*_{ads}(x)$ correspondant aux phénomènes se produisant lors du prérecouvrement en vapeur à P/P_o peut être obtenue par différence entre l'immersion du solide dégazé et celle du solide prérecouvert à P/P_o. Pour chaque pression relative P/P_o, la quantité de molécules adsorbées N_a peut être déduite de l'isotherme d'adsorption de vapeur du liquide. Lors de la phase de prérecouvrement, il se produit deux phénomènes : la vaporisation des N_a molécules, puis leur adsorption.

On appelle **chaleur nette d'adsorption** la quantité $\Delta H^*_{ads}(x)$, qui correspond à la chaleur dégagée lors du passage des N_a molécules depuis la phase liquide jusqu'à la phase adsorbée.

La **chaleur intégrale d'adsorption** est la chaleur d'adsorption au sens strict, dégagée lors du tranfert des N_a molécules depuis la phase vapeur jusqu'à la phase adsorbée.

Dans le cas de l'eau, la valeur d'enthalpie de vaporisation à 30°C est obtenue par interpolation (figure **V.11**) des valeurs disponibles dans le Handbook (Lide, 1993). Elle est égale à 43.773 kJ/mol.

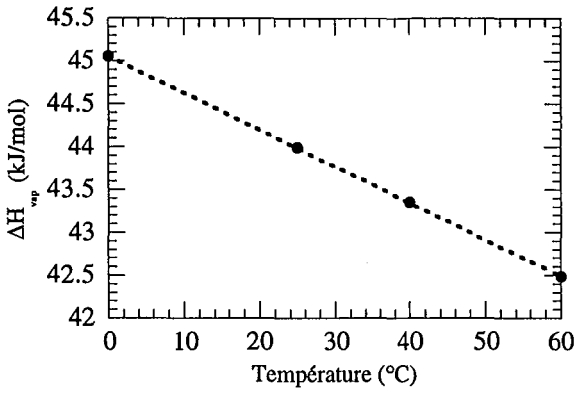


Figure V.11 : Détermination de l'enthalpie de vaporisation de l'eau à 30°C

La décroissance généralement observée sur les courbes présentant la chaleur d'immersion en fonction de la pression relative de prérecouvrement correspond donc à la diminution de la différence entre l'énergie d'adsorption et l'énergie de condensation. Cette diminution est due à ce que la surface exerce de moins en moins d'influence sur l'adsorption des molécules d'eau. Lorsque la courbe atteint un plateau, c'est à dire que la chaleur d'immersion n'évolue plus avec la quantité de vapeur d'eau adsorbée, la traduction en terme énergétique est que l'adsorption des molécules supplémentaires est équivalente à une condensation.

L'obtention des paramètres thermodynamiques de l'adsorption sur le carbonate initial et sur celui recouvert d'hydrofugeant sera présentée dans le paragraphe V.3.

V.1.2.2.3. Conclusions

Le mouillage consistant à connaître les conditions de transition entre un solide à l'équilibre avec la vapeur à saturation et un solide recouvert de liquide, l'accent est mis ici sur l'étude des différentes organisations de la couche adsorbée.

Les expériences de gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau et de microcalorimétrie d'immersion sont, pour l'étude de cette couche adsorbée, riches d'enseignement. Signalons à titre informatif une autre méthode utilisée dans l'étude de la couche adsorbée, la spectroscopie diélectrique. Cette technique qui consiste à examiner la capacité des molécules d'eau à s'orienter dans un champ alternatif (Buckton *et al.*, 1987). Dans la littérature, Buckton et Beezer ont publié en 1988 une étude microcalorimétrique de l'adsorption de vapeur d'eau sur différentes poudres mais leurs résultats ne sont issus que de variations globales entre les états initiaux et finaux lors de l'adsorption.

L'approche retenue ici (§V.3) est de suivre au cours de l'adsorption, l'évolution des différentes grandeurs.

V.1.3. CONCLUSION

L'angle de contact macroscopique est un outil extrêmement puissant pour l'étude de l'énergie de surface des solides. L'utilisation de liquides différents permet notamment de différencier plusieurs composantes de l'énergie de surface. Le lien avec les propriétés chimiques des surfaces n'est pas clairement établi à ce jour, le rôle des hétérogénéités de surface dans le phénomène d'hystérèse étant par là même non élucidé précisément.

Dans le cas des poudres, le rôle de la chimie de surface sur la mouillabilité est compréhensible, et le moyen le plus simple de la caractériser est la détermination de l'index de mouillabilité. Toutefois, l'adsorption en phase vapeur est perturbée par la mixité des liquides utilisés, et le calcul d'un angle de contact n'est pas possible. Parmi les méthodes de pénétration de lits de poudres, la méthode de Bartell est préférable à la méthode de Washburn, en raison de l'intervention de l'angle de contact dans les équations : géométrique pour Washburn, et thermodynamique pour Bartell, depuis l'analyse de White. L'angle de contact sur des poudres ne peut être, à mon sens, qu'issu de considérations thermodynamiques.

Le rôle de l'adsorption en phase vapeur est extrêmement important pour la compréhension de la mouillabilité. Les poudres, solides de haute sensibilité pour l'étude de l'adsorption du fait de leur surface spécifique, sont des supports idéaux pour étudier l'influence de l'état de la surface sur les phénomènes se produisant en phase vapeur.

Les expériences d'adsorption de vapeur et de microcalorimétrie d'immersion dans le liquide correspondant contiennent des informations sur la transition solide sec-solide mouillé, mais l'accès à des valeurs d'angle de contact se heurte à des problèmes expérimentaux.

V.2. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS SUPERFICIELLES DU CARBONATE AVEC LE RECOUVREMENT EN ANHYDRIDE.

Caractériser la mouillabilité des solides divisés, est, comme on l'a vu précédemment, un problème de taille. Plutôt que d'étudier les propriétés d'un solide hydrophobe, la démarche suivie ici consiste à suivre l'évolution des propriétés superficielles de solides recouverts de quantités croissantes d'hydrofugeant. L'échantillon considéré comme état de référence est un échantillon ayant subi les mêmes opérations que celles réalisées pour le recouvrement, mais dans du cyclohexane pur. Un cliché MET de cet échantillon est présenté

Le système carbonate recouvert d'anhydride a été choisi du fait de l'importance de l'utilisation des roches carbonatées dans les constructions, mais également en raison des fortes interactions entre l'eau et la surface non recouverte (cf § III.3.3.2). De plus, la couche adsorbée n'est pas modifiée par le contact avec l'eau (cf § IV.3).

L'obtention des échantillons sera dans un premier temps exposée. L'étude de l'évolution des propriétés texturales, et par là même celle des propriétés interfaciales des solides recouverts incluent des analyses

- à l'interface solide / liquide (index de mouillabilité, microcalorimétrie d'immersion dans l'eau)

- à l'interface solide / gaz (volumétrie d'adsorption de gaz haute résolution, gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau, spectroscopie infrarouge sous atmosphère controlée).

V.2.1. OBTENTION DES ÉCHANTILLONS

Afin d'obtenir des solides recouverts de différentes quantités d'hydrofugeant connues, une procédure proche de celle adoptée pour l'établissement des isothermes d'adsorption (cf §IV.1) a été utilisée. La différence majeure réside dans la séparation des phases, réalisée par centrifugation.

Le rapport solide/liquide utilisé ici est de 4 grammes de carbonate pour 120 ml de solution. L'agitation est réalisée en enceinte thermostatée à 30 °C pendant 24 heures. La totalité des solutions est centrifugée 30 minutes à 15200 g. Les solides sont ensuite séchés à l'air libre. Le dosage des solutions (initiales et d'équilibre) est réalisée par spectroscopie infrarouge, ce qui permet l'établissement de l'isotherme d'adsorption (figure V.12).

Les quantités adsorbées sont exprimées ici par rapport à la surface spécifique du solide de référence. La surface spécifique de cet échantillon, déterminée par adsorption d'azote (méthode B.E.T.) après dégazage à 70°C est de 26.4 m^2/g. L'augmentation de la valeur de surface spécifique par rapport à l'échantillon n'ayant subi aucun traitement (23.2 m^2/g) est, selon toute vraisemblance, due à la réorganisation des agrégats de cristallites élémentaires sans que le cliché MET de l'échantillon

(figure **V.13**) ne puisse nous renseigner sur ce point. L'aspect des particules semble inchangé. L'influence du passage dans le cyclohexane sur les propriétés de surface du carbonate sera examinée dans chacun des paragraphes relatifs aux différentes techniques.

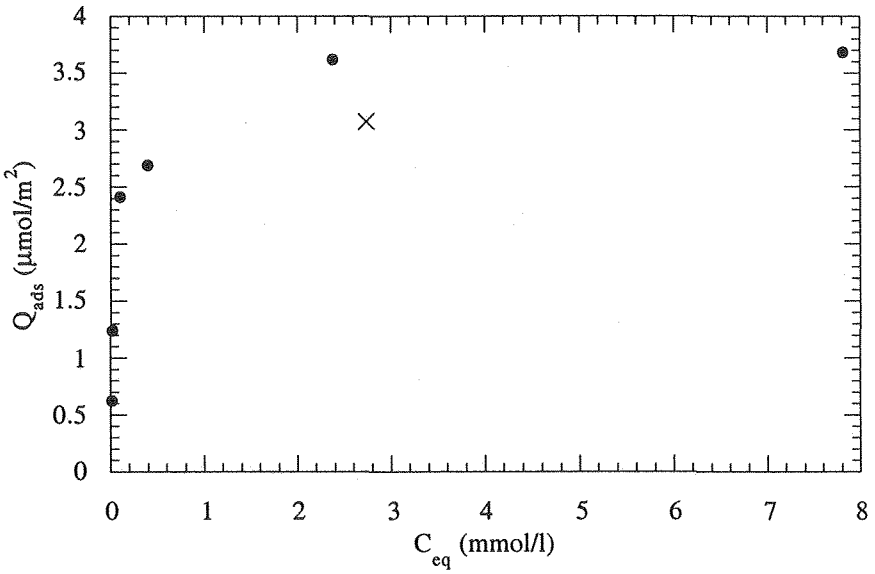


Figure V.12 : Isotherme d'adsorption de l'anhydride sur le carbonate : obtention des échantillons recouverts de quantités croissantes d'hydrofugeants.

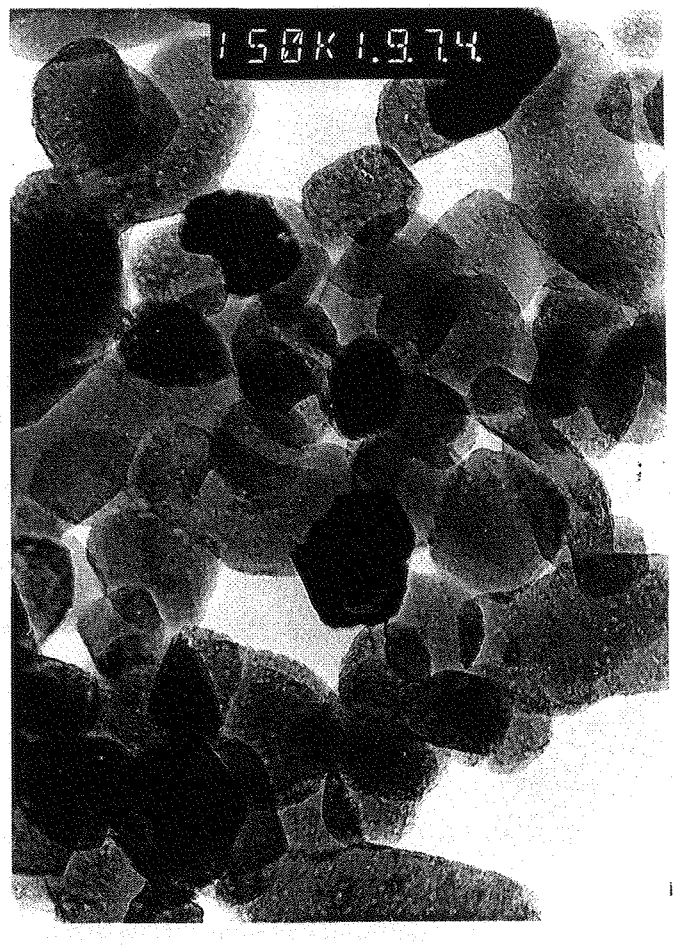


Figure V.13 : Cliché MET du carbonate passé dans le cyclohexane (grossissement 150K)

La forme de l'isotherme d'adsorption est différente de celle établie précedemment. Le facteur majeur de l'adsorption étant l'hydrolyse préalable des fonctions d'anhydride (voir § IV.1.4.5.3.3), l'hypothèse selon laquelle les échantillons solides contenaient plus d'eau physisorbée lors de ces expériences est la plus plausible.

Le point représenté par une croix est celui utilisé pour calculer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption d'eau sur solide hydrofugé (voir § V.3).

Les spectres infrarouge des échantillons (figure **V.14**) montrent que si la forme de l'isotherme est modifiée par rapport à l'étude initiale, le statut des fonctions succiniques demeure identique, aucun pic relatif aux carboxylates n'apparaîssant clairement sur ces spectres bruts.

Les spectres obtenus par soustraction du solide nu (figure **V.15**) permettent, eux, de discerner le statut des molécules adsorbées. On distingue l'apparition d'un massif relatif à des carboxylates de calcium, avec une composante principale à 1567 cm^{-1}, et, à partir d'une quantité adsorbée de 3.6 $\mu mol/m^2$, d'une modeste contribution située à 1700 cm^{-1}. Celle-ci possède la même origine que dans l'étude initiale : le dépôt depuis la solution interstitielle. En effet, bien que ces deux derniers points d'adsorptions aient des quantités adsorbées similaires, la contribution de cette bande à 1700 cm^{-1} est plus marquée dans le cas du solide en équilibre avec la concentration d'équilibre plus élevée.

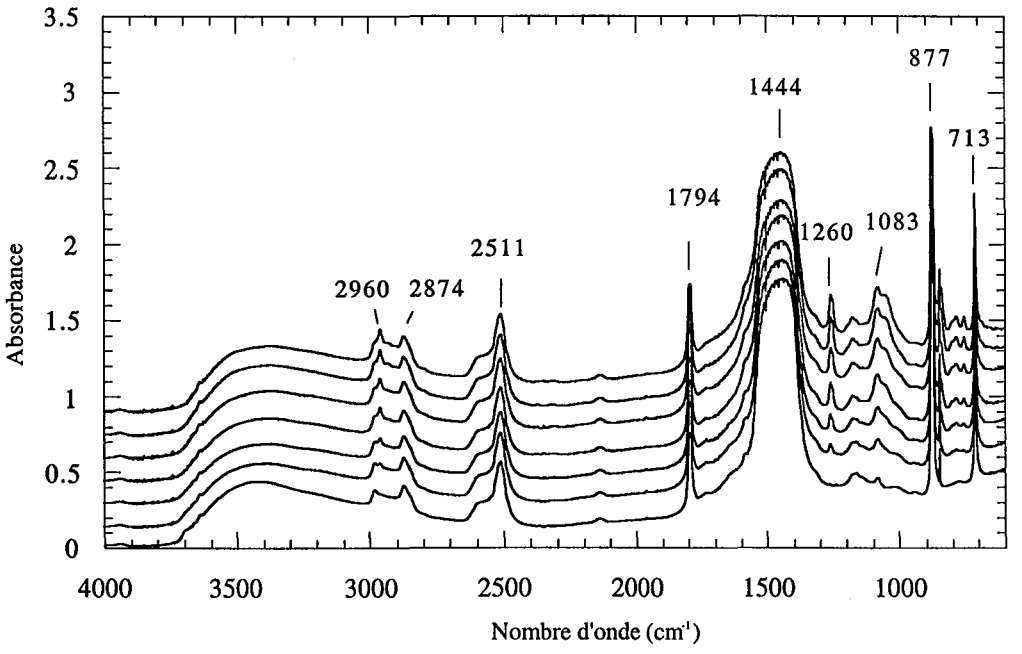


*Figure **V.14** : Spectres IR en réflexion diffuse des échantillons de carbonate recouverts d'anhydride.*

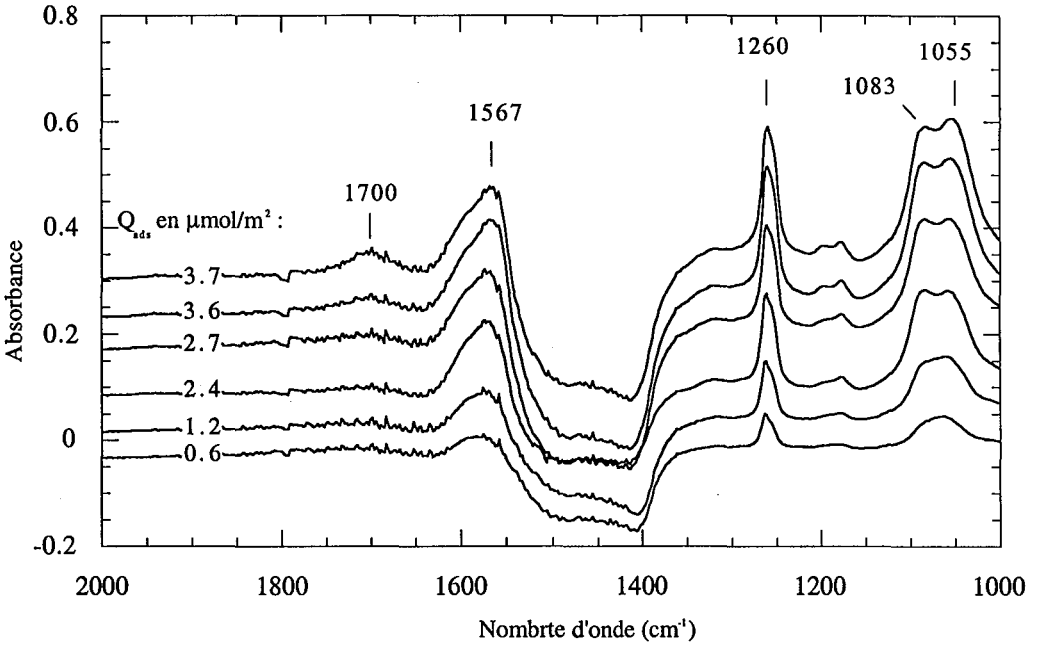


Figure V.15 : Contribution IR en réflexion diffuse des phases adsorbées

V.2.2. INDEX DE MOUILLABILITÉ

La première expérience visant à analyser les propriétés de surface des échantillons recouverts est la détermination des index de mouillabilité par la méthode de Stevens (1974). Leur évolution en fonction des quantités d'hydrofugeant adsorbées est présentée figure **V.16**. Il n'a pas été observé, lors de la réalisation des expériences, d'hétérogénéité dans le comportement des poudres lorsqu'elles étaient placées à la surface des liquides. La totalité des aliquots saupoudrés à la surface des différents liquides flottaient ou coulaient.

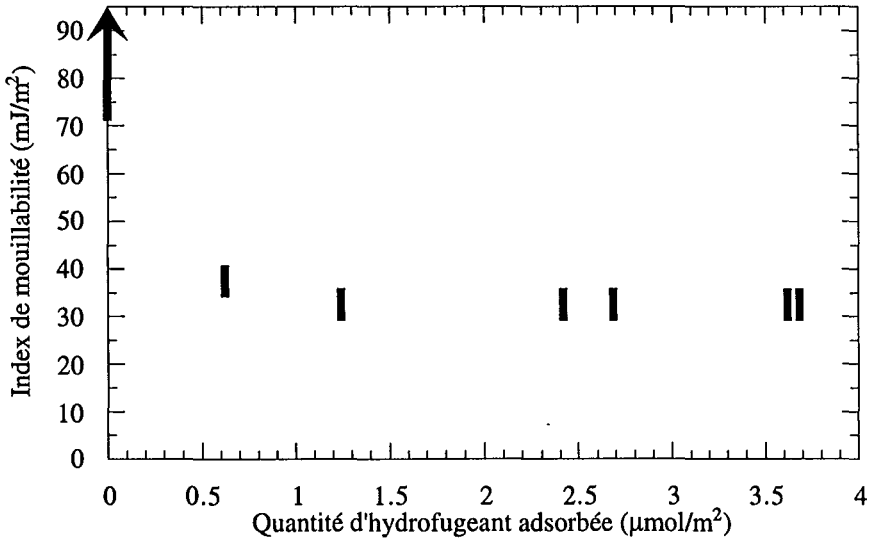


Figure V.16 : Index de mouillabilité du carbonate en fonction de la quantité d'anhydride adsorbée.

Les particules du carbonate initial, et de celui étant passé dans le cyclohexane coulent dans l'eau pure. L'index de mouillabilité du carbonate initial est donc supérieur à 72 mJ/m^2. L'évolution des index de mouillabilité avec la quantité d'hydrofugeant adsorbée indique tout d'abord que l'hydrofugation est "réussie" : la présence des molécules d'hydrofugeants à la surface des particules entraîne une baisse de la tension de surface maximale de la solution dans laquelle les particules sont mouillées. Les index décroissent rapidement, le plus faible recouvrement (0,6 µmol/m^2 d'hydrofugeant) entraîne une chute très importante (indice compris entre 35 et 40 mJ/m^2). A partir d'une quantité adsorbée de 1.2 µmol/m^2 la valeur est comprise entre 30 et 35 mJ/m^2.

Une telle évolution n'est pas surprenante si l'on se réfère aux travaux de Johnson et Dettre (1993), en faisant le parallèle entre détermination d'indice de mouillabilité et d'angle de contact. En cas de coexistence sur une même surface de portions hydrophiles et hydrophobes, les caractéristiques de la fraction hydrophobe seront plus facilement étudiées par des processus "à l'avancée", alors que les fractions hydrophiles le seront par des processus "au retrait". La figure **V.17**, d'après Johnson et Dettre, montre la dépendance des angles de contact calculés à l'avancée et au retrait avec le pourcentage de surface de haute énergie (i.e. hydrophile dans le cas de l'eau) pour un modèle de bandes circulaires. La courbe supérieure modélise l'angle de contact à l'avancée, alors que celle du bas présente le modèle d'angle au retrait. La courbe intermédiaire représente l'évolution de l'angle de contact sur surface hétérogène, calculée grâce à l'équation de Cassie, lorsque la taille des domaines est trop faible pour engendrer une hystérèse. L'hystérèse augmente avec la taille des domaines, la taille minimale d'observation étant de l'ordre de 4 ou 5 nm.

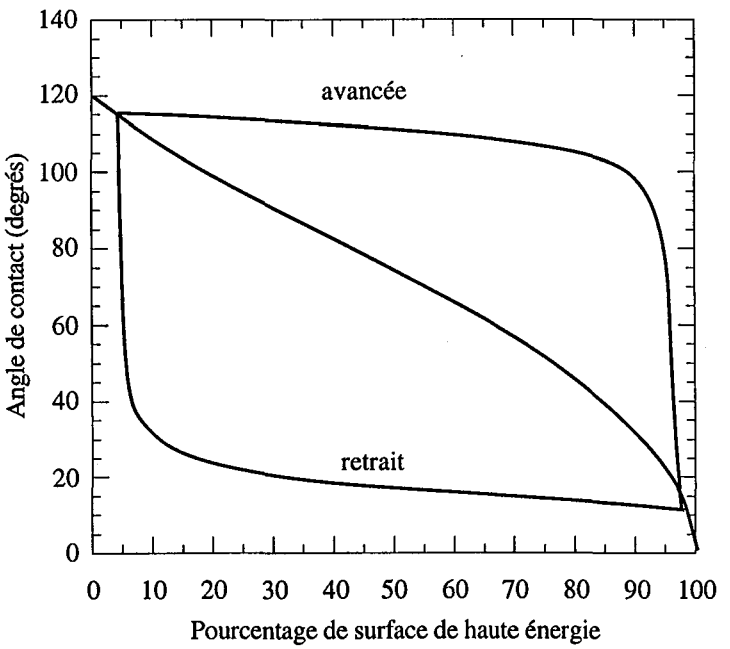


*Figure **V.17** : Angle de contact en fonction de la fraction de la surface de forte énergie (D'après Johnson et Dettre, 1993)*

Dans notre cas, les index de mouillabilité ne permettent pas d'accéder à des valeurs "au retrait". Cependant, selon ce modèle il n'est pas étonnant de trouver une hydrophobie maximale dès qu'une fraction de surface est recouverte par l'hydrofugeant.

En outre, le caractère homogène du phénomène de flottation indique que les particules présentent toutes le même taux de recouvrement, ce qui est logique, vu leur mode de préparation.

Les index ainsi obtenes peuvent être, avec précaution en raison du caractère binaire des solutions utilisées, comparés aux γ_C déterminés par la méthode de Zisman. La valeur de 30 mJ/m^2 trouvée ici, tendrait à dire que l'état de surface du carbonate hydrofugé est comparable à celui d'une surface de polyéthylène, présentant un γ_C de 31 mJ/m^2 (Zisman, 1964).

Rappelons qu'ici seule l'évolution des tensions de surface est source d'information, car la taille des particules étudiées est nettement inférieure aux limites pour lesquelles cette méthode a été validée.

Les informations principales données par cette technique peuvent être résumées comme suit :

- la présence de molécules hydrofugeantes en surface entraîne une modification des propriétés superficielles des particules.

- la présence d'un nombre très réduit de molécules hydrofugeantes conduit à une baisse spectaculaire des indices mesurés, d'une valeur supérieure à 72 mJ/m^2 à une valeur comprise entre 35 et 40 mJ/m^2.

- il n'est noté aucune modification de l'indice de mouillabilité lorsque plus de 1.2 µmol/m^2 d'hydrofugeant sont adsorbées.

Le comportement des poudres placées à la surface de liquide de tension de surface variable étant connu, on peut à présent s'intéresser aux interactions entre les surfaces et l'eau.

V.2.3. MICROCALORIMÉTRIE D'IMMERSION DANS L'EAU

Cette technique est ici utilisée pour examiner globalement les interactions entre les surfaces et l'eau, par mesure du dégagement thermique issu de l'immersion dans l'eau des échantillons. Ceux-ci sont préalablement dégazé à température ambiante, sous un vide résiduel de 0.1 Pa.

La figure **V.18** présente l'évolution de la chaleur d'immersion à prérecouvrement nul en vapeur d'eau avec la quantité de molécules hydrofugeantes adsorbée à la surface des échantillons. La dispersion des points pour une même quantité d'hydrofugeant adsorbée donne la précision sur les chaleurs mesurées : environ 5%.

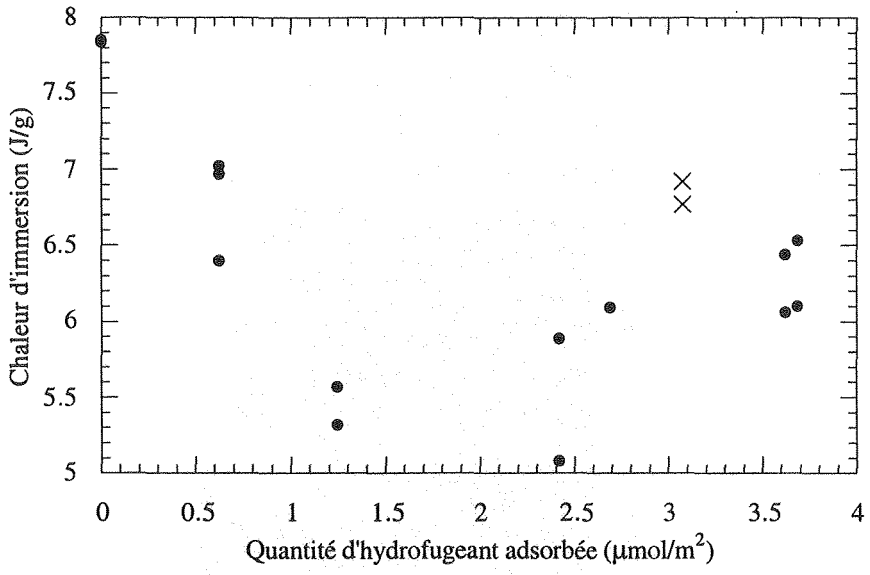


Figure V.18 : Chaleur d'immersion dans l'eau du carbonate en fonction de la quantité d'anhydride adsorbée.

Comme il est mentionné dans le paragraphe V.1.2.2.2., ces expériences ne traduisent pas toutes une transition solide sec / solide mouillé. En effet, il est apparu, que, dès que des molécules hydrofugeantes étaient présentes en surface, le solide après expérience est situé dans la partie supérieure de l'ampoule, surmontant la phase liquide (figure V.19). Ce phénomène sera examiné par la suite.

Comme dans le cas des indices de mouillabilité, une baisse des interactions entre la surface et l'eau est tout d'abord observée (baisse de la chaleur d'immersion). La chaleur atteint un minimum de l'ordre de 5.3 J/g avant d'augmenter. Les points issus de l'échantillon utilisé pour la caractérisation des phénomènes d'adsorption de vapeur d'eau présentent des valeurs légèrement supérieures à l'évolution globale. Les valeurs atteintes pour le recouvrement en hydrofugeant maximum (3.7 µmol/m^2) sont comprises entre 6 et 6.5 J/g.

Ces valeurs sont étonnamment élevées pour des solides a priori hydrophobes. En effet, si l'on considère la surface spécifique de l'échantillon de référence (26.4 m^2/g), et si l'on fait l'hypothèse que c'est l'état de surface des échantillons qui évolue et non l'étendue de leur surface, la valeur de chaleur d'immersion, lorsque le minimum est atteint, est de l'ordre de 200 mJ/m^2. Cette valeur est largement plus élevée que la valeur de 119 mJ/m^2 observée pour le mouillage d'une surface hydrophile recouverte d'un film d'eau adsorbée. Ceci montre qu'il existe une composante non négligeable (loin s'en faut) d'adsorption dans les chaleurs d'immersion de ces échantillons.

La réalisation d'expériences d'immersion après prérecouvrement en vapeur d'eau, menée sur l'échantillon recouvert de 3.6 µmol/m^2 d'hydrofugeant conduit à des chaleurs que l'on peut considérer comme nulles : respectivement de 0.17 et 0.11 J/g pour des pressions relatives de 0.933 et 0.977. Ceci implique que, pour cet échantillon, la totalité de la chaleur d'immersion est due à des

phénomènes d'adsorption de vapeur d'eau.

La méthode de Spagnolo *et al.* (1996) est donc ici inutilisable, la pression d'étalement ne peut être négligée, les processus d'adsorption étant identifiés comme prépondérants. D'un point de vue mathématique, les conditions d'utilisation de cette formule sont largement dépassées.

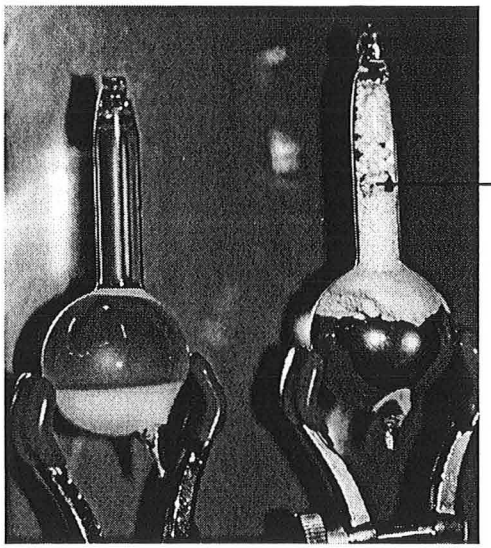


*Figure **V.19** : Comportement des poudres lors des expériences d'immersion*

Le fait que les poudres ne soient pas mouillées lors de ces expériences traduit en lui même l'hydrophobie des échantillons. Il traduit l'existence d'une phase gazeuse à la surface des échantillons, phase à pression de vapeur saturante, vu sa situation. Elle entraîne les particules dans la partie supérieure de l'ampoule, par un phénomène proche de celui de la flottation. Cette phase gazeuse doit être composée en grande majorité de vapeur d'eau, mais on ne peut exclure la présence de gaz dissous dans l'eau avant l'expérience. Cette phase gazeuse est même visible macroscopiquement (figure **V.19**). La formation de bulles gazeuses à la surface de solides hydrophobes est invoquée pour expliquer les interactions de longue portée observées entre des surfaces hydrophobes dans l'eau (Parker *et al.*, 1994). En effet, les surfaces hydrophobes dans l'eau présentent entre elles des attractions d'une portée et d'une intensité beaucoup plus importantes que ce que laisse présager les forces de van der Waals. Le lecteur intéressé pourra se référer à l'article cité ci-dessus, ou à Forsmann *et al.* (1996), qui présente une simulation de ce phénomène.

Notons que ces propriétés des surfaces hydrophobes sont de plus suspectées d'être à l'origine de la formation des bulles d'azote, responsables des accidents de décompression des plongeurs (Craig 1996, et Ryan et Hemmingsen 1993 et 1998).

Les surfaces considérées dans les études citées sont initialement mouillées. Dans le cas de l'immersion, on peut supposer que lors de la pénétration de liquide dans l'ampoule, la phase de vapeur d'eau précédant le liquide entre en interaction avec les surfaces, et reste stable à la surface des particules par la suite. Intuitivement, il est logique de penser qu'une surface hydrophobe est plus susceptible de générer une phase gazeuse qu'une surface hydrophile, mais ce phénomène

nécessiterait d'autres investigations pour être cerné dans sa totalité. Il est cependant judicieux de remarquer que dans ce cas, la chaleur issue de la vaporisation des *n* molécules dans l'ampoule n'est plus complétement compensée par la liquéfaction de ces mêmes *n* molécules : il se vaporise plus de molécules qu'il ne s'en condense. Comme la vaporisation est endothermique, le résultat global de ces deux phénomènes, nul dans le cas des solides hydrophiles, est endothermique. Ainsi les chaleurs mesurées sont-elles sousestimées, d'un ordre de grandeur inconnu malheureusement.

En outre, à l'issue des expériences, des différences macroscopiques sont observées selon les échantillons. La poudre peut être soit sous forme d'une masse non pénétrée par l'eau, soit sous forme de "flocons" se regroupant dans la partie supérieure de l'ampoule.

L'explication la plus vraisemblable se trouve dans l'aspect dynamique de l'entrée de l'eau dans l'ampoule. Lors de la rupture de la pointe fragile, l'eau s'introduit dans l'ampoule sous l'effet de la différence de pression, et la vitesse de ce flux dépend du diamètre de la section de la pointe, à l'endroit de la rupture.

Ainsi, dans le cas de ces poudres hydrophobes, on peut avoir une différence d'état final, avec un contact entre les particules et le liquide différent en fonction de la section de la pointe fragile rompue. Dans le cas des poudres hydrophiles habituellement employées, ce phénomène n'est pas observé en raison de la similitude des états finaux quelque soit la dispersion des particules : les poudres étant uniformement mouillées à l'issue de chacunes des expériences. De ce fait, en considérant une composante de mouillage non nulle, même si elle est limitée, il est logique d'observer une dispersion de résultats expérimentaux pour des mêmes échantillons.

Le lien entre la section de la pointe fragile et le caractère "floconneux" de la poudre n'est pas établi.

Le problème du mouillage des poudres est donc déplacé, car la grandeur mesurée, lors de telles expériences, correspond à des phénomènes d'adsorption. L'augmentation de la chaleur d'immersion à partir d'une quantité d'hydrofugeant adsorbée de 1.2 $\mu mol/m^2$ devant être consécutif à une adsorption de vapeur d'eau plus impotante. Il est donc nécessaire de quantifier les phénomènes d'adsorption en phase vapeur.

V.2.4. GRAVIMÉTRIE D'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU

Les différentes expériences ont été réalisées après un dégazage à température ambiante, sous un vide résiduel de 10^{-2} Pa.

La figure **V.20** présente les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau sur les échantillons de carbonate recouverts respectivement de 0, 1.2, 2.4 et 3.6 $\mu mol/m^2$.

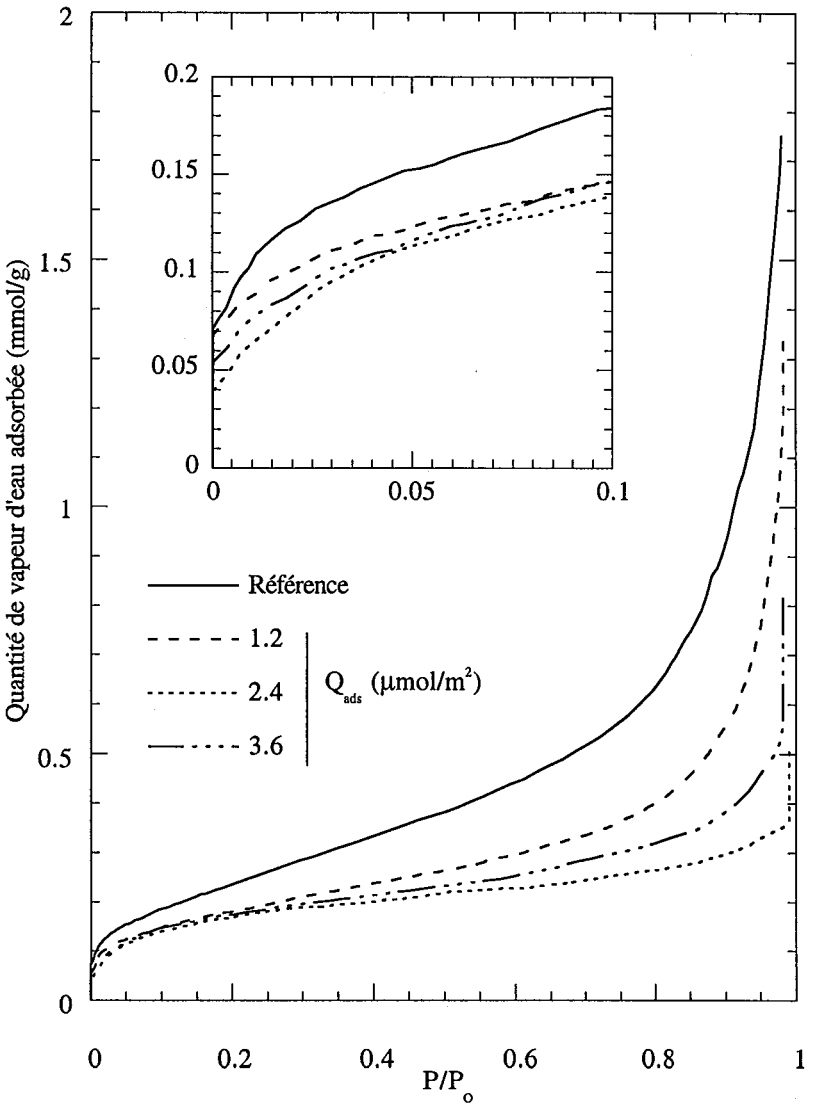


Figure V.20 : Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau du carbonate recouvert de différentes quantités d'anhydride.

L'allure générale des différentes courbes est identique jusqu'à des pressions relatives de l'ordre de 0.6. L'adsorption à faible pression relative présente une branche verticale, suivie d'un point d'inflexion. Les quantités adsorbées augmentent ensuite de manière quasi linéaire avec la pression relative, jusqu'à des pressions relatives de l'ordre de 0.6.

Pour des pressions relatives plus élevées, les quantités adsorbées sur l'échantillon de référence augmentent de manière asymptotique, traduisant la constitution de multicouches et la condensation capillaire dans l'espace interparticulaire.

Pour une quantité d'hydrofugeant adsorbée de 1.2 µmol/m^2, cette croissance asymptotique est limitée. Pour les deux échantillons recouverts respectivement de 2.4 et 3.6 µmol/m^2, on observe, pour une pression relative proche de l'unité, un point anguleux suivi par une branche verticale. Ce , comportement est caractéristique des solides hydrophobes (cf § V.1.2.2.1.2). En outre, de ces deux

solides, l'échantillon recouvert de la plus grande quantité d'hydrofugeant (3.6 µmol/m^2) présente des quantités d'eau adsorbées plus élevées supérieures.

Du point de vue quantitatif, les différences entre les isothermes d'adsorption sont les suivantes :

- lorsque l'isotherme quitte la branche verticale à très basse pression relative, les quantités d'eau adsorbées sont de l'ordre de 0.07 mmol/g pour l'échantillon de référence et celui recouvert de 1.2 µmol/m^2. Elles sont plus faibles pour les échantillons recouverts de 2.4 et 3.6 µmol/m^2 , de l'ordre de 0.04 et 0.055 mmol/g respectivement. Ces quantités sont supérieures à l'erreur déterminée sur cet appareil. D'après Fournel, 1985, l'erreur absolue est de l'ordre de 30 µg, soit, en considérant la masse de solide de 0.5 g, de l'ordre de 0.003 mmol/g.

- l'application de la procédure B.E.T. à ces isothermes d'adsorption conduit aux résultats résumés dans le tableau **V.1**. Le volume adsorbé à la monocouche varie de 4.61 cm^3/g (échantillon de référence) à 3.28 cm^3/g pour l'échantillon recouvert de 3.6 µmol/m^2. Les constantes C varient de 37 à 74.

- la pente des parties linéaires, calculée entre les pressions relatives de 0.3 et 0.5, décroît fortement avec le recouvrement (tableau **V.1**). Elle passe de 0.49 à 0.15 mmol/g entre l'échantillon de référence et celui recouvert de 2.4 µmol/m^2.

Ainsi, la conséquence majeure de la présence de l'hydrofugeant sur la surface est-elle la réduction de la formation des multicouches d'eau, plutôt que l'empêchement de l'accès de la surface aux premières molécules d'eau. Cette modification entraîne le passage de la forme de l'isotherme de type II pour les échantillons de référence et recouvert de 1.3 µmol/m^2 d'hydrofugeant, à un type VI pour les deux autres échantillons, selon la classification de Brunauer, étendue par Adamson (1990). Les premières couches statistiques sont remplies dans la même gamme de pression relative (0.1-0.15), alors que le remplissage de la deuxième couche statistique est achevée pour des pressions relatives différentes : 0.55 pour l'échantillon de référence, 0.64 pour l'échantillon recouvert de 1.2 µmol/m^2, 0.86 pour celui recouvert de 2.4 µmol/m^2 et 0.72 pour celui recouvert de 3.6 µmol/m^2.

Les valeurs du tableau **V.1** exprimées en µmol/m^2 sont calculées en considérant la surface B.E.T. à l'azote de l'échantillon de référence (26.4 m^2/g).

A très faibles pressions relatives, l'adsorption de quantités de vapeur d'eau relativement importantes après hydrofugation révèle l'existence de sites de surface en forte interaction avec les molécules d'eau. Le fait que la quantité adsorbée sur la branche verticale ne change pas lors du recouvrement de 1.2 µmol/m^2 peut être interprété comme suit : les premières molécules d'hydrofugeants s'adsorbent sur des sites de surface qui ne sont pas concernés par l'adsorption des premières molécules de vapeur d'eau. L'évolution entre l'adsorption que l'on qualifie de haute énergie sur l'échantillon recouvert de 1.2 µmol/m^2 et celui recouvert de 2.4 µmol/m^2 est de 0.03 mmol/g, ce qui correspond à une quantité de 1.1 µmol/m^2, proche de la différence de quantité

d'hydrofugeant adsorbée. On peut donc conclure, pour cette phase de l'adsorption de l'hydrofugeant, à une compétition, en terme géométrique entre les deux adsorptions. L'augmentation globale de l'adsorption entre les deux derniers points sera examinée par la suite.

Q_{ads}[1] ($\mu mol.m^{-2}$)	Branche verticale[2] (mmol/g)	($\mu mol.m^{-2}$)	C[3]	V_m[4] (cm^3/g)	Q_m[5] ($\mu mol.m^{-2}$)	Pente[6] (mmol/g)
0	0.071	2.69	37	4.61	7.8	0.49
1.2	0.068	2.58	51	3.48	5.9	0.27
2.4	0.038	1.44	47	3.31	5.6	0.15
3.6	0.054	2.05	74	3.28	5.5	0.19

(1)Quantité d'hydrofugeant adsorbée
(2)Quantité de vapeur d'eau adsorbée à l'issue de la branche verticale
(3)Constante B.E.T.
(4)Volume adsorbé à la monocouche (B.E.T.)
(5)Quantité adsorbée à la monocouche (B.E.T.)
(6)Pente de l'isotherme dans la gamme de pression relative 0.3-0.5.

Tableau V.1 : Paramètres des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau sur le carbonate recouvert de différentes quantités d'anhydride

Les quantités d'eau adsorbées à la monocouche déduites du traitement B.E.T. des isothermes d'adsorption peuvent être, de la même manière, comparées aux différents taux de recouvrement en hydrofugeant. On note que la différence de quantité adsorbée à la monocouche statistique entre l'échantillon de référence et l'échantillon recouvert de 1.2 $\mu mol/m^2$ d'hydrofugeant, c'est à dire 7.8 - 5.9 = 1.9 $\mu mol/m^2$, est plus importante que la quantité d'hydrofugeant adsorbée. La présence de l'hydrofugeant perturbe plus l'adsorption de la première couche statistique que l'adsorption sur les sites les plus énergétiques, car l'adsorption sur ces derniers reste similaire (voir ci-dessus). En revanche, les différences observées pour les quantités adsorbées plus importantes sont nettement inférieures aux différences de quantités d'hydrofugeant adsorbées.

La signification physique des pentes relevées sur les isothermes d'adsorption est la suivante : elle traduit l'affinité à augmenter la quantité de molécules d'eau adsorbée une fois une monocouche statistique atteinte.

D'autres solides possèdent des propriétés proches de celles des carbonates recouverts (adsorption sur des sites de fortes énergie et constitution limitée des multicouches) : les charbons actifs.

L'adsorption de vapeur d'eau sur les charbons est habituellement décrite suivant le principe suivant : les molécules de vapeur d'eau s'adsorbent tout d'abord sur des sites primaires (hydrophiles) par liaison hydrogène, l'adsorption se déroulant ensuite par une croissance d'îlots autour des premières molécules adsorbées (clusters d'eau) (Dubinin et Serpinsky, 1981). A pression relative proche de 1, l'eau peut être présente soit sous forme de film continu, soit sous forme de clusters

individualisés, selon la densité de sites primaires d'adsorption (Vartapetyan *et al.*, 1995). Toutefois, ce modèle prend en compte la porosité importante (en règle générale) des charbons actifs, il ne peut donc s'appliquer à notre cas.

Néanmoins, pour ce qui nous concerne, l'adsorption de vapeur d'eau à partir de sites énergétiques est probable, pour les solides hydrofugés. La figure **V.21** présente les pentes des parties linéaires des isothermes d'adsorption en fonction des quantités de vapeur d'eau adsorbées, à pression relative très faible. Il apparaît que, pour les solides hydrofugés, ces deux grandeurs sont liées, suggérant que dans les premiers stades de l'adsorption de vapeur d'eau, les sites énergétiques sont tout d'abord occupés, et qu'ils entraînent une croissance de type "clusters" à plus forte pression relative. Un argument supplémentaire en faveur de cette hypothèse est que le point intermédiaire est relatif à l'adsorption de vapeur d'eau sur le solide recouvert de la quantité d'hydrofugeant maximale. Le comportement de cet échantillon peut être examiné en se rappelant les caractéristiques des couches adsorbées : elles sont, selon toute vraisemblance, constituées de trisiloxanes sous forme de carboxylates de calcium précipités en surface. Ainsi, si l'équivalent d'une monocouche est dépassé, des fonctions carboxylates hydrophiles supplémentaires pourraient être accessibles à la vapeur d'eau, entraînant une adsorption supplémentaire sur ces sites énergétiques, et donc une croissance par "clusters" plus importante.

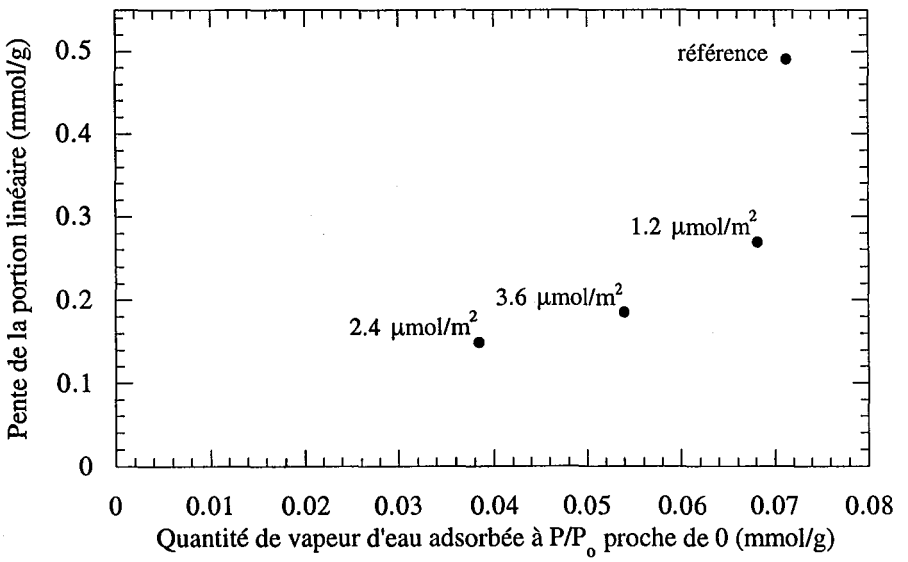


Figure V.21 : Relation entre les quantités de vapeur d'eau adsorbées aux pressions relatives proche de zéro et les pentes des portions linéaires.

L'influence de l'hydrofugation sur la surface du carbonate sur l'adsorption de vapeur d'eau peut donc être résumé selon les points suivants :

- entre la surface nue et le solide adsorbant le moins de vapeur d'eau (recouvert de 2.4 µmol/m^2 d'anhydride) on observe une décroissance des quantités adsorbées à très faible pression relative, et de l'aptitude à former des multicouches d'eau.

- cette baisse des interactions de la surface avec les molécules de vapeur d'eau entraîne, dans un premier temps, la baisse de la condensation dans la porosité intergranulaire (échantillon recouvert de 1.2 $\mu mol/m^2$ d'hydrofugeant), puis, pour les quantités d'hydrofugeant supérieures, l'empêchement de ce phénomène.

- il existe un recouvrement en hydrofugeant "optimum" par rapport à l'adsorption de vapeur d'eau. En effet, l'échantillon recouvert de la quantité maximale d'hydrofugeant (3.6 $\mu mol/m^2$) présente une adsorption plus importante que celle de l'échantillon recouvert de 2.4 $\mu mol/m^2$.

- même pour ce recouvrement "optimum", l'adsorption de vapeur d'eau est loin d'être négligeable.

Un parallèle peut être établi entre l'adsorption de vapeur d'eau sur les échantillons hydrofugés et sur les charbons actifs. Il existe des sites présentant de fortes interactions avec la vapeur d'eau et un caractère hydrophobe par la limitation des multicouches d'eau. L'adsorption de vapeur d'eau sur le carbonate hydrofugé suivrait le modèle d'Adamson, d'une couche adsorbée "perturbée", ne pouvant donner lieu à une phase condensée.

Lorsque l'échantillon a été en équilibre avec la phase condensée, *i.e.* après la branche verticale observée à des pressions relatives proche de l'unité, il est intéressant d'examiner la désorption de vapeur d'eau. Celle-ci a été menée sur l'échantillon de référence et celui recouvert de 3.6 $\mu mol/m^2$ d'hydrofugeant (figure **V.22**). L'échantillon hydrofugé présente une hystérèse notable. La différence de quantités adsorbées entre l'adsorption et la désorption paraît indépendante de la pression relative.

À faible pression relative (voir insert de la figure **V.22**), la quantité adsorbée sur l'échantillon hydrofugé est supérieure à celle adsorbée sur l'échantillon de référence, ce qui parait paradoxal pour un échantillon hydrofugé. Ce comportement n'est pas complètement éclairci, néanmoins, on peut penser que le passage par un stade de pression relative proche de 1 permettrait l'hydratation des ions calcium des carboxylates de la couche adsorbée, et ce, de manière quasi-irréversible. Une autre hypothèse est la réorganisation de la couche de trisiloxanes adsorbées à forte pression relative en vapeur d'eau, qui entraînerait une différence entre l'état du solide à l'adsorption et à la désorption.

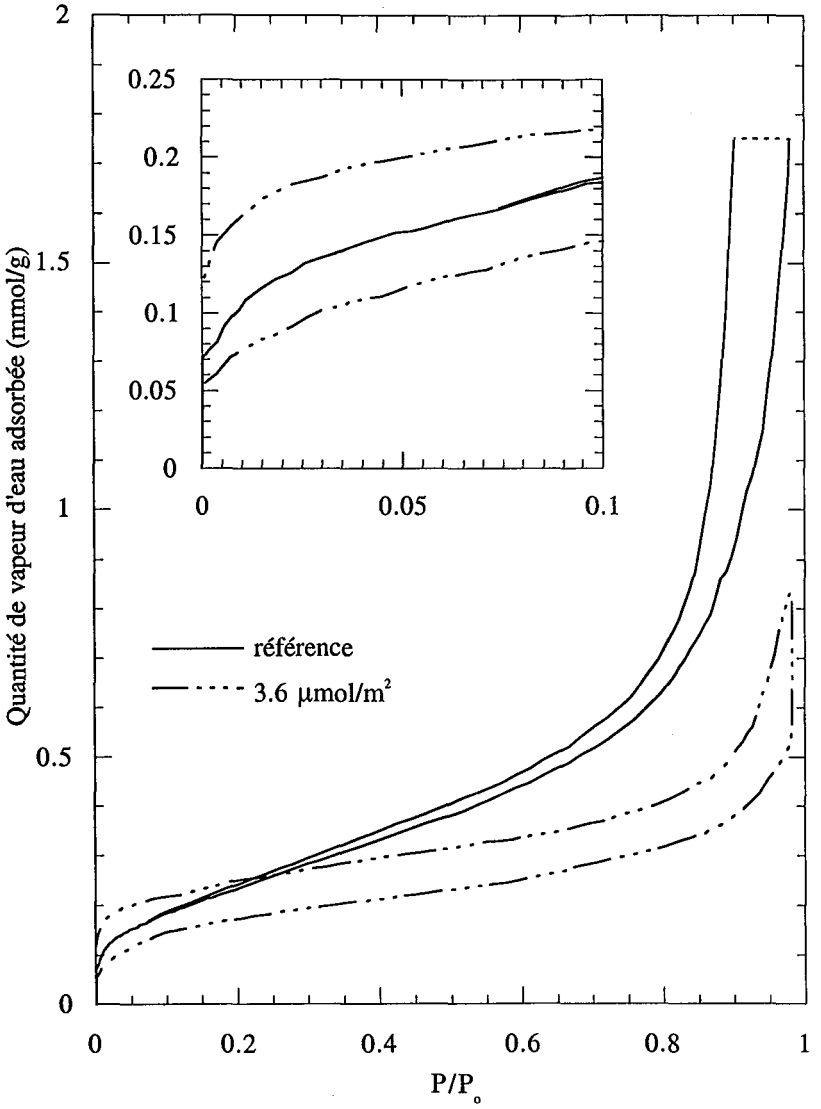


Figure V.22 : Comparaison des isothermes d'adsorption-désorption de l'échantillon de référence et du carbonate recouvert de 3.6 µmol/m^2.

V.2.5. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE SOUS ATMOSPHÈRE CONTROLÉE

Dans le but d'étudier la couche d'eau adsorbée sur les différents échantillons, des expériences de spectroscopies infrarouge en réflexion diffuse, sous atmosphère contrôlée, ont été menées. Le déroulement de ces expériences est le suivant : dans un premier temps le spectre de l'échantillon est enregistré dans des conditions atmosphériques. Un vide de l'ordre de 130 Pa est ensuite réalisé au-dessus de l'échantillon, après une nuit, le spectre appelé par la suite "sous vide" est enregistré. De la vapeur d'eau à saturation est introduite dans la cellule, lorsque l'équilibre est atteint, le spectre "sous vapeur d'eau" est alors enregistré.

La figure **V.23** présente pour l'échantillon initial, les spectres enregistrés sous pression

atmosphérique, sous vide et sous vapeur d'eau. On se limite ici au domaine d'élongation des liaisons O-H, celui de la déformation de l'eau ne donnant aucun résultat. L'échantillon de carbonate initial est préféré à celui ayant été en contact avec le cyclohexane. En effet, bien que l'allure des spectres soient semblables, le spectre de l'échantillon passé dans le cyclohexane présente un bruit expérimental important. Les spectres des autres solides figurent dans l'annexe E.

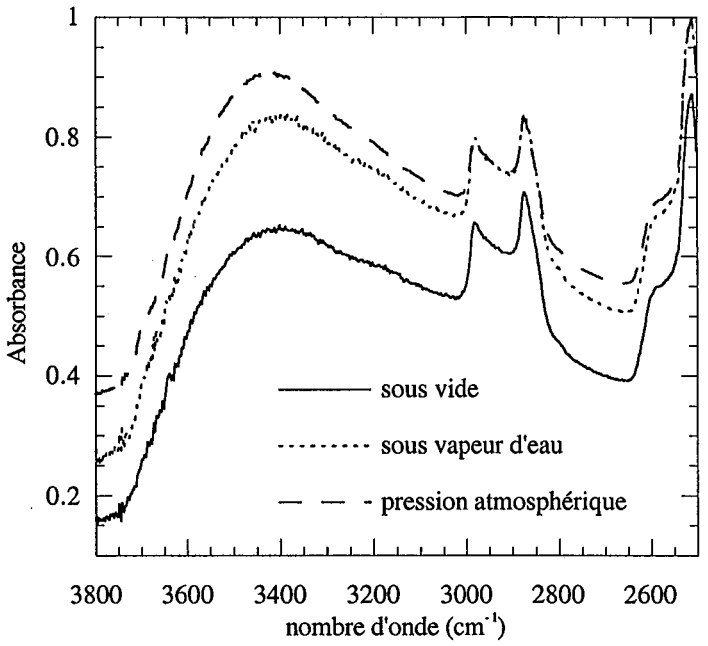


Figure V.23 : Spectres infrarouge en atmosphères contrôlées de l'échantillon de carbonate initial.

Pour connaître la contibution des molécules d'eau adsorbées, le spectre sous vapeur d'eau est soustrait à celui du spectre sous vide. La quantité de solide présent dans la cellule étant la même, le coefficient de soustraction est pris égal à 1. La figure **V.24** présente les contributions des molécules d'eau des différents échantillons.

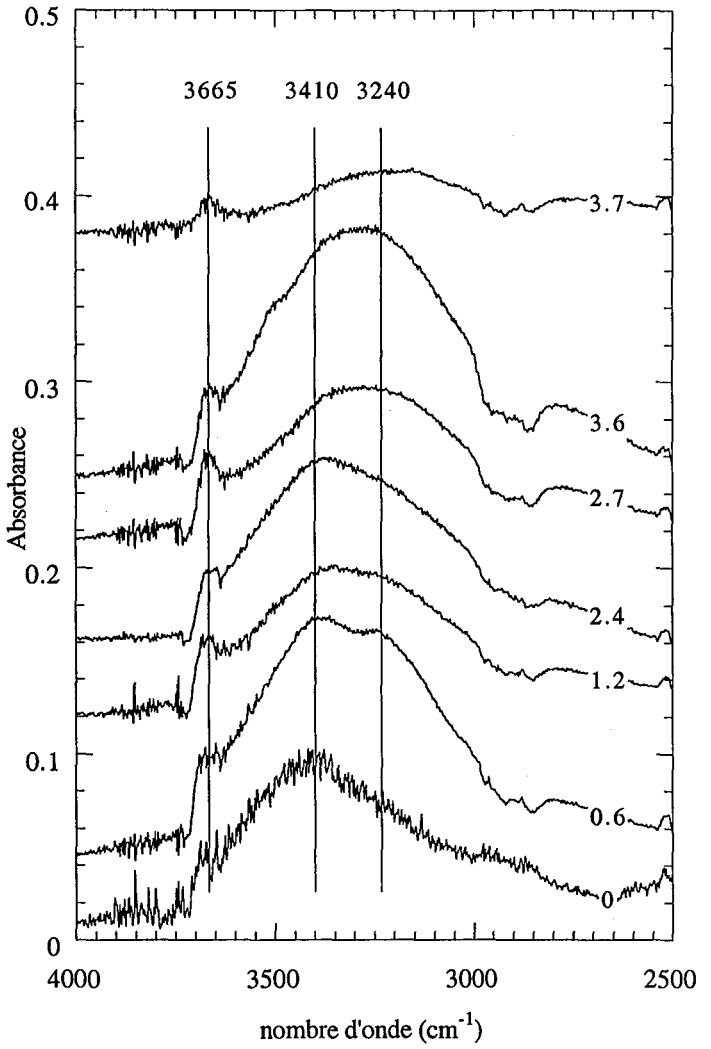


Figure V.24 : Contribution de l'eau adsorbée sur les spectres en réflexion diffuse des échantillons de carbonate recouverts de différentes quantités d'anhydride, notées en µmol/m².

Ces spectres sont relativement bruités et dépendent de l'état "sous vide". Néanmoins, il est possible de remarquer les points suivants :

- l'eau adsorbée sur le carbonate non traité présente une bande d'élongation située vers 3410 cm^{-1},

- lorsque l'eau est adsorbée sur des échantillons hydrofugés, la vibration d'élongation est globalement située à des nombres d'onde plus faibles, traduisant une liaison hydrogène plus intense.

- il apparaît une composante du massif d'élongation de l'eau située vers 3240 cm^{-1}. Cette composante est clairement identifiée sur le spectre concernant l'échantillon recouvert de 0.6 µmol/m² d'anhydride. Sa présence est plus que probable sur les spectres concernant les échantillons recouverts de 1.2, 2.7 et 3.6 µmol/m².

- sur les différents spectres, une bande située vers 3665 cm^{-1} est visible mais n'est pas attribuée

à ce jour

Ainsi, comme déjà signalé pour les échantillons de silice recouvert d'amine II (cf § III.1.3.1.1), l'eau sur les carboantes hydrofugés présenterait des liaisons hydrogènes plus importantes que celle de l'eau liquide, et même que celle des différents polymorphes de la glace (ν_{O-H} compris entre 3277 et 3350 cm^{-1}, Fletcher, 1970).

Ces données peuvent être rapprochées de celles de Bellisent-Funel *et al.* (1996). Ces auteurs, par diffraction de neutrons et de rayons X de l'eau à la surface de charbons actifs, concluent à des distorsions des liaisons hydrogène. Cette eau ne cristallisent pas lorsque les échantillons sont refroidis jusqu'à 77 K.

L'augmentation des liaisons hydrogènes peut être expliquée par le fait que les molécules d'eau présentes dans un environnement hydrophobe ont plus tendance à établir des liaisons entre elles qu'avec le substrat.

En tout état de cause, la structure de l'eau adsorbée sur les échantillons hydrofugés est fortement perturbée.

V.2.6. VOLUMÉTRIE D'ADSORPTION DE GAZ HAUTE RÉSOLUTION

Les fonctions de condensation des gaz sur les surfaces étant révélatrices des hétérogénéités énergétiques superficielles des solides, leur évolution avec les quantités d'hydrofugeant adsorbées sur le carbonate est observée ici. En premier lieu, les conclusions tirées de l'examen des fonctions de condensation non décomposées seront présentées, avant d'observer le résultat des modélisations des différentes fonctions.

V.2.6.1. DESCRIPTION DES COURBES EXPÉRIMENTALES

Les figures **V.25** et **V.26** présentent respectivement les fonctions de condensation d'argon et d'azote sur les échantillons recouverts, après dégazage de 10 heures à 70°C, sous un vide résiduel de 10^{-7} Pa.

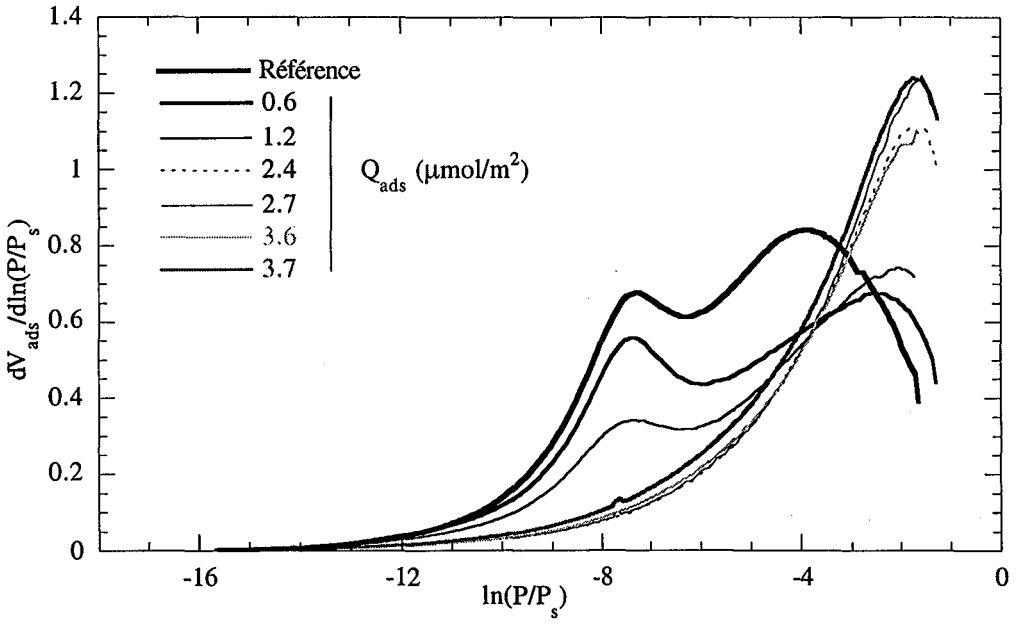


Figure V.25 : Fonctions de condensation de l'argon sur le carbonate de calcium recouvert de quantités croissantes d'anhydride.

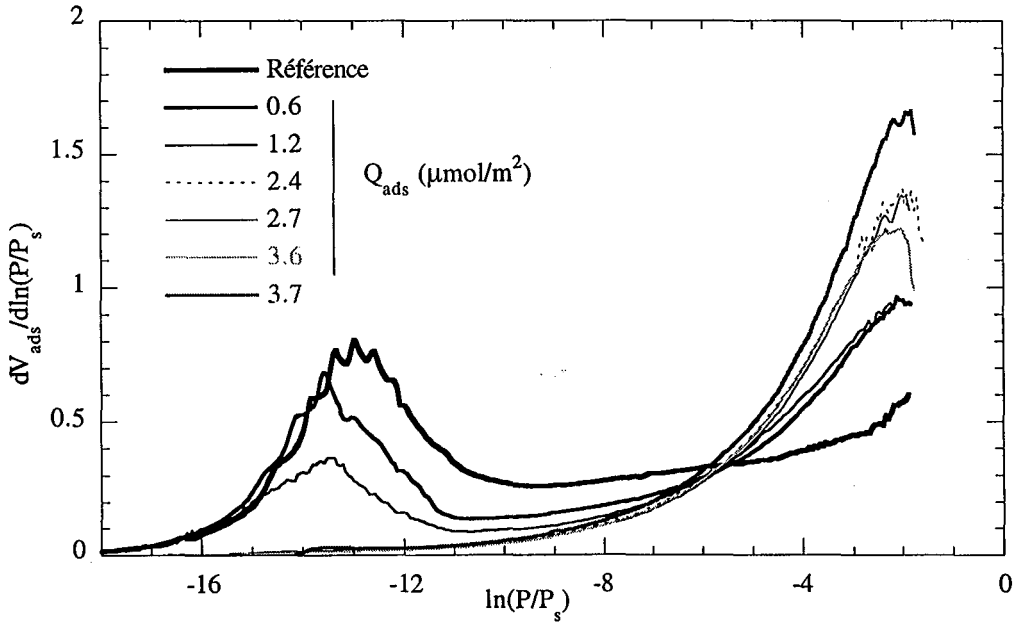


Figure V.26 : Fonctions de condensation de l'azote sur le carbonate de calcium recouvert de quantités croissantes d'anhydride.

Tout d'abord, il convient d'observer que la présence de l'hydrofugeant à la surface du carbonate de calcium modifie les propriétés énergétiques superficielles de ce dernier.

En ce qui concerne l'adsorption d'argon, les courbes relatives à des quantités d'hydrofugeant adsorbées inférieures à 2.4 µmol/m^2 présentent deux pics : l'un situé entre -3.8 kT et -2 kT, et l'autre à plus forte énergie, vers -7.5 kT. Pour des quantités d'hydrofugeant adsorbées supérieures, un unique pic est observé vers -1.5 kT. Avec l'augmentation de la quantité d'hydrofugeant, on observe, dans un premier temps, le décalage du pic à -3.8 kT vers les plus faibles énergies (vers -1.5 kT) et la baisse du pic centré vers -7.5 kT. Ensuite, ce dernier pic disparaît alors que la contribution du pic à -1.5 kT augmente.

La fonction de condensation de l'azote sur l'échantillon de référence présente, quant à elle, une large contribution centrée vers -13 kT. Les courbes correspondantes aux quantités d'hydrofugeant adsorbées supérieures à 2.4 µmol/m^2 sont caractérisées par un pic d'adsorption principal situé vers -2 kT. Avec l'augmentation de la quantité d'hydrofugeant, on note tout d'abord la disparition de la partie la moins énergétique du pic centré vers -13 kT, compensée par l'apparition d'une contribution centrée vers -2 kT. Cette composante de faible énergie augmente ensuite avec la quantité d'hydrofugeant adsorbée, tandis que la disparition totale du pic à -13 kT est observée.

Ainsi, les molécules d'hydrofugeant adsorbées empêchent l'accès des molécules de gaz aux sites d'adsorption de la surface originale. De plus, les fonctions de condensation des deux gaz, montrant une nette différence pour l'échantillon de référence, présentent, pour les quantités d'hydrofugeant adsorbées supérieures à 2.4 µmol/m^2, des formes similaires. Ceci montre que la surface recouverte présente moins d'interactions spécifiques avec la molécule d'azote que la surface originale. Les différences entre les deux gaz sont en effet habituellement attribuées à des interactions spécifiques (Villiéras *et al.*, 1996 et 1999). L'absence d'interactions entre les molécules de gaz et la surface initiale du carbonate peut être interprétée comme le recouvrement total de la surface par les molécules d'hydrofugeant. Ainsi, la monocouche d'hydrofugeant serait atteinte pour une quantité adsorbée située entre 1.2 et 2.4 µmol/m^2, compatible avec la valeur théorique de 2.37 µmol/m^2, déterminée sur la base d'un agencement des trisiloxanes perpendiculaires à la surface (cf. § III.6.2.6).

Les zones des isothermes affectées par la présence de l'hydrofugeant ne sont pas celles à plus forte énergie. Les affinités des gaz et de l'hydrofugeant vis à vis du carbonate sont donc différentes. L'hydrofugeant s'adsorbe en premier lieu sur les sites centré à -3.8 kT à l'argon et sur la partie la moins énergétique du site de forte énergie à l'azote.

Les décompositions des courbes expérimentales en isothermes locales sont réalisées afin de quantifier les modifications observées lors du recouvrement du carbonate par l'hydrofugeant.

V.2.6.2. ANALYSE DES COURBES EXPÉRIMENTALES PAR DÉCOMPOSITION EN ISOTHERMES LOCALES

La décomposition des fonctions de condensation en isothermes dérivées locales a été entreprise, en considérant les faits suivants. D'une part des portions de surface restent accessibles aux gaz lorsque le recouvrement en hydrofugeant n'est pas complet, et d'autre part, un domaine de faible énergie apparaît lors du recouvrement. Ainsi, la décomposition est d'abord effectuée sur l'échantillon de référence, puis sur ceux complètement recouverts d'hydrofugeant. En considérant les différentes isothermes locales de ces échantillons extrêmes, la décomposition des fonctions de condensation des échantillons partiellement hydrofugés est enfin réalisée.

L'adsorption d'argon est étudiée dans un premier temps afin d'évaluer les relations entre géométrie superficielle et adsorption de l'hydrofugeant. Les différents paramètres de modélisation figurent dans l'annexe A.

V.2.6.2.1. Adsorption d'argon

La décomposition de l'échantillon de référence est présentée figure **V.27.a**. L'adsorption d'argon peut être décomposée selon quatre isothermes locales d'adsorption. Une isotherme locale principale est centrée sur -3.9 kT, elle représente un volume adsorbé de 4.47 cm^3/g. Les autres isothermes locales, centrées respectivement à -10.2, -8.7 et -7.5 kT, représentent à elles trois 1.01 cm^3/g. La surface recalculée est de 20.3 m^2/g.

Les échantillons recouverts de quantités d'hydrofugeant supérieures ou égale à 2.4 $\mu mol/m^2$, sont modélisables par quatre isothermes locales d'adsorption. La figure **V.27.d** présente la décomposition pour l'échantillon recouvert de 2.4 $\mu mol/m^2$. L'adsorption est principalement constituée de deux isothermes locales de faible énergie, centrées à -2.8 et -1.5 kT, représentant respectivement 2.39 et 1.71 cm^3/g. Elles sont accompagnées de deux isothermes locales de forte énergie, centrées à -10.8 et -7.0 kT. Leur volume adsorbé est égal à 0.38 cm^3/g. La surface recalculée est de 15.7 m^2/g. Comme cela était suggéré par l'évolution de la forme des isothermes dérivées, les paramètres de ces isothermes locales sont totalement différents de ceux de la surface initiale. Ainsi, on peut admettre que les sites d'adsorption correspondants sont relatifs à la surface présentée par l'hydrofugeant adsorbé.

Les figures **V.27.b** et **V.27.c** présentent les modélisations de l'adsorption d'argon sur les échantillons recouverts respectivement de 0.6 et 1.2 $\mu mol/m^2$. **L'adsorption d'argon sur les échantillons partiellement recouverts d'hydrofugeant peut être modélisée par une somme des différentes isothermes locales déterminées pour le surface de référence et les surfaces recouvertes totalement**. Pour l'échantillon recouvert de 0.6 $\mu mol/m^2$, un domaine supplémentaire de très faible contribution, centré à -5.8 kT, a été nécessaire.

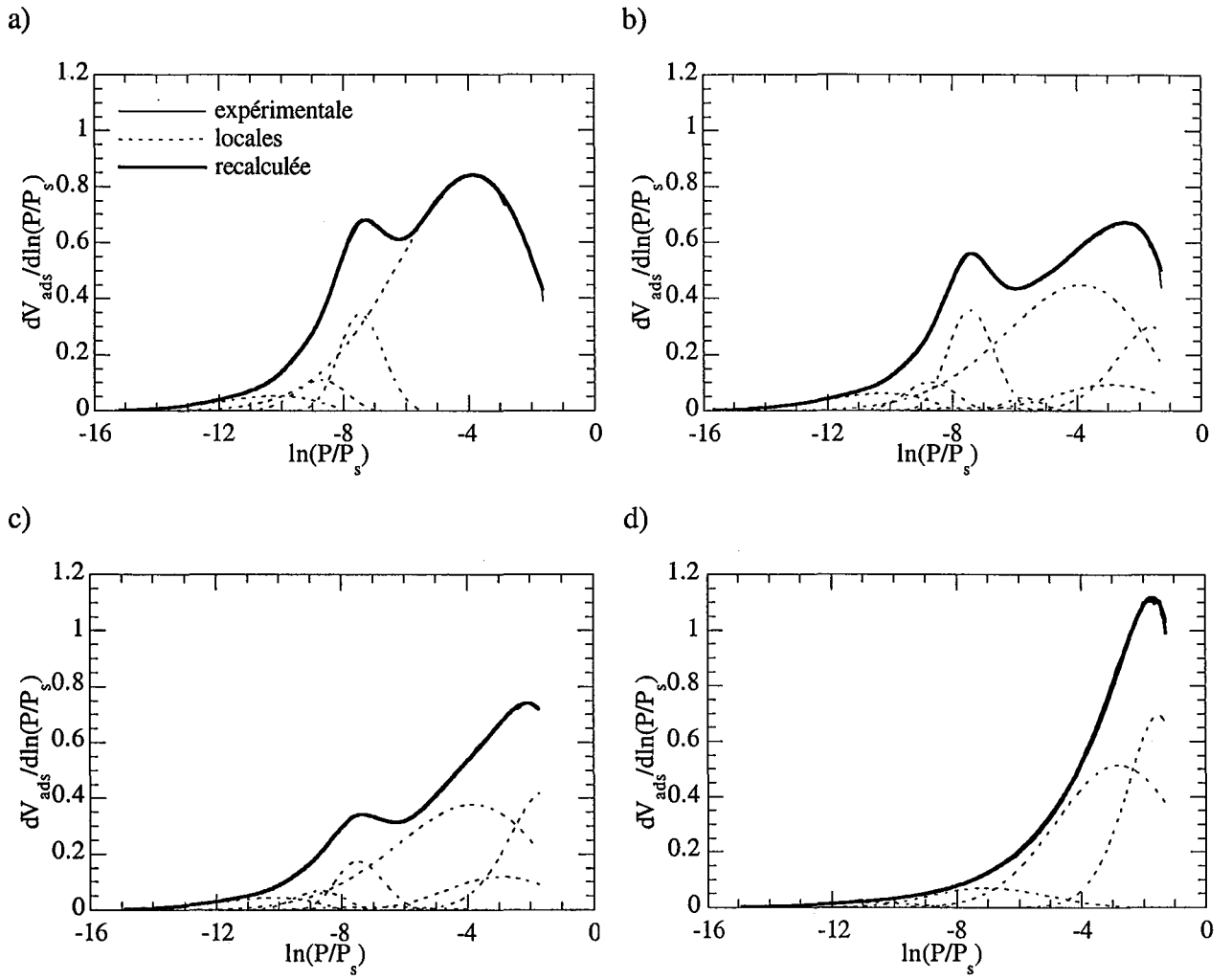


Figure V.27 : Décomposition des fonctions de condensation d'argon sur les échantillons de carbonate recouverts d'hydrofugeant : a) 0 ; b) 0.6 µmol/m² ; c) 1.2 µmol/m² ; d) 2.4 µmol/m².

Les résultats de ces modélisations peuvent être exploités en considérant l'évolution des différentes quantités d'argon adsorbé engendrée par l'adsorption de l'hydrofugeant.

La figure **V.28** présente la somme des quantités adsorbées totales relatives à la surface du carbonate d'une part et de l'hydrofugeant d'autre part, en fonction de la quantité d'hydrofugeant préadsorbée. Il apparait que le recouvrement total de la surface en hydrofugeant est proche de 2.4 µmol/m². En effet, la droite permettant de suivre l'évolution du volume d'argon adsorbé sur les sites de surface du carbonate en fonction de la quantité d'hydrofugeant préadsorbée coupe l'axe des ordonnées à une valeur proche de 2.4 µmol/m².

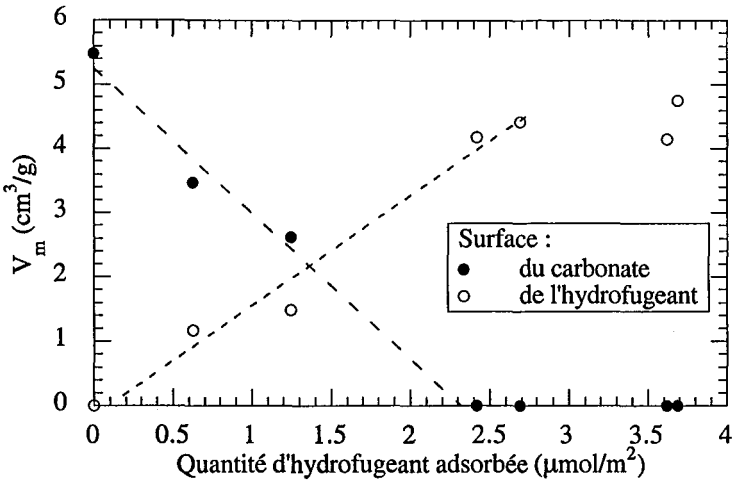


Figure V.28 : Evolution du volume d'argon adsorbé sur les sites selon leur affectation en fonction de la quantité d'hydrofugeant adsorbée

La part relative aux différentes surfaces du carbonate peut être étudiée en considérant l'évolution de la quantité adsorbée sur chaque type de sites. Les trois types de sites les plus énergétiques suivant une évolution similaire, on considère ici la somme de leur volumes adsorbés. La figure **V.29** présente les évolutions des quantités d'argon adsorbées d'une part sur le site situé à -3.9 kT, et d'autre part sur les trois sites les plus énergétiques. Ainsi, il apparaît que durant le premier stade de l'adsorption de l'hydrofugeant, la quantité d'argon adsorbée sur les sites de plus faible énergie diminue (o), alors que celle adsorbée sur les sites de plus forte énergie reste constante (•). Ensuite, les quantités adsorbées sur les deux types de sites diminuent de manière similaire. **L'adsorption de l'hydrofugeant est donc dans un premier temps localisée sur les faces cristallines du carbonate ayant la plus faible énergie vis à vis de l'argon.** De plus, ces faces contiennent différents types de sites pour l'hydrofugeant, car la quantité d'argon correspondante (o) n'est pas encore nulle lorsque les sites énergétiques (•) commencent à diminuer.

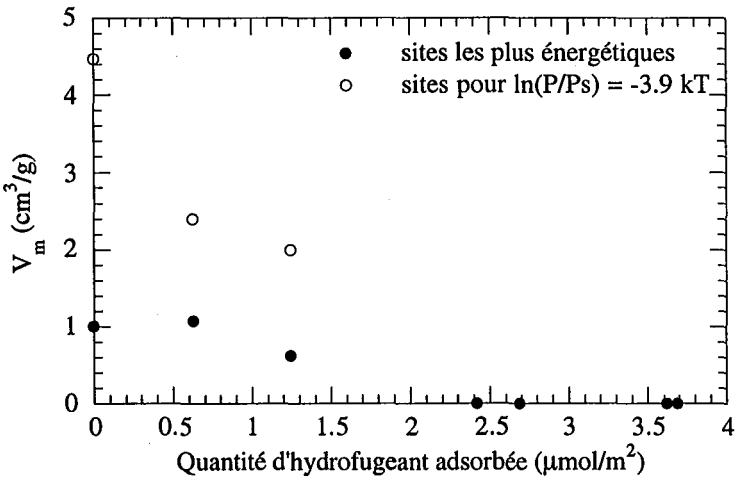


Figure V.29 : Evolution des volumes d'argon adsorbés sur les sites les plus énergétiques et sur les sites correspondant à ln(P/Ps) = -3.9 kT en fonction de la quantité d'hydrofugeant adsorbée

V.2.6.2.2. Adsorption d'azote

La figure **V.30.a** présente la décomposition de la fonction de condensation d'azote sur la surface de l'échantillon de référence. Il existe des sites de forte interaction avec la molécule d'azote, affectés aux sites calcium de surface (Villiéras *et al.*, 1999a). La multiplicité de ces sites, ainsi que l'existence d'une zone dans laquelle aucun pic n'apparaît rend la décomposition délicate. On peut noter que contrairement à l'adsorption d'argon, une isotherme locale d'adsorption de très faible énergie existe sur l'échantillon de référence.

L'adsorption d'azote sur les échantillons complètement recouverts d'hydrofugeant peut être décomposée selon quatre isothermes locales (figure **V.30.d**). L'absence de pic à forte et à moyenne énergie permet une modélisation utilisant des isothermes locales déduites de la décomposition de l'adsorption d'argon. Les trois isothermes locales à plus forte énergie sont en effet les isothermes locales déterminées à l'argon auxquelles on a retranché les 1.35 kT correspondant à la différence d'énergie de liquéfaction entre les deux adsorbats (Villiéras *et al.*, 1999b).

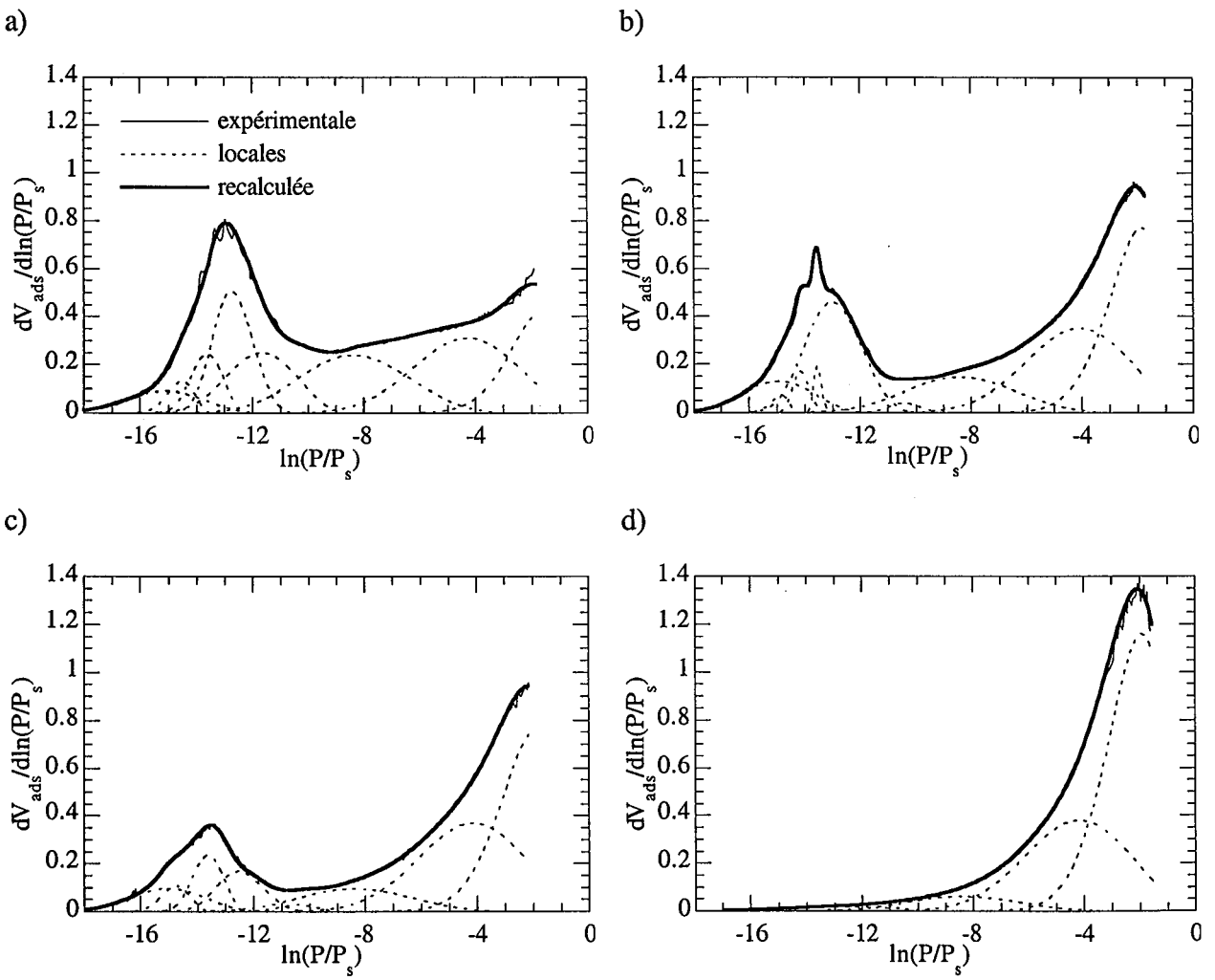


*Figure **V.30** : Décomposition des fonctions de condensation d'azote sur les échantillons de carbonate recouverts d'hydrofugeant : a) 0 ; b) 0.6 µmol/m² ; c) 1.2 µmol/m² ; d) 2.4 µmol/m².*

Paradoxalement, l'isotherme locale de plus faible énergie (-1.9 kT) est située à plus forte énergie que celle détectée sur l'échantillon de référence (-1.6 kT).

Les décompositions des échantillons recouverts partiellement d'hydrofugeant (figure **V.30.b** et **V.30.c**) est plus délicate que dans le cas de l'argon. Les fonctions de condensation peuvent être décomposées en utilisant les isothermes locales présentes sur l'échantillon initial, et l'isotherme locale centrée à -1.9 kT.

L'exploitation des volumes d'azote adsorbés en fonction de la quantité d'hydrofugeant adsorbée est réalisée en considérant la somme des volumes adsorbés sur les sites de plus forte énergie. La figure **V.31** présente la somme des volumes adsorbés sur les isothermes locales centrées à moins de -10 kT en fonction de la quantité d'hydrofugeant adsorbée.

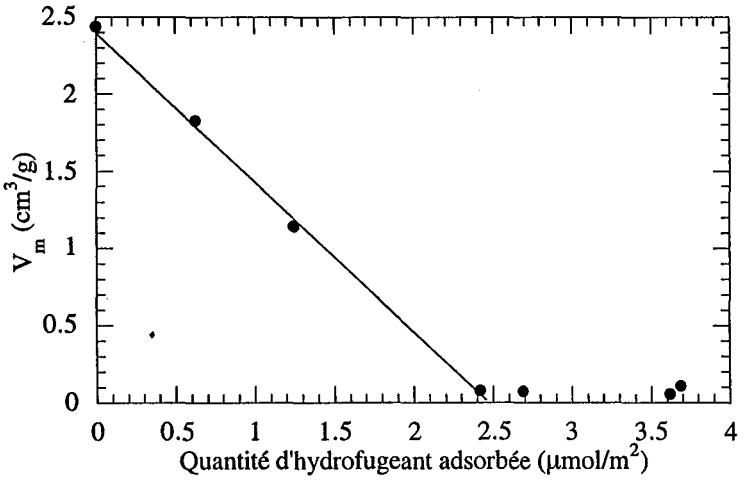


Figure V.31 : Evolution du volume d'azote adsorbé sur les isothermes locales de forte énergie en fonction de la quantité d'hydrofugeant adsorbée

Comme dans le cas de l'argon, la quantité d'hydrofugeant adsorbée lorsque le recouvrement de la surface est complet apparaît comme proche de 2.4 µmol/m^2. **De plus, la linéarité exemplaire de l'évolution confirme que l'hydrofugeant et l'azote interagissent avec le même type de sites de surface : les calcium superficiels**. Ainsi, les sites calcium "occupés" par les molécules d'hydrofugeant ne peuvent plus entrer en interaction avec l'azote.

En revanche, et comme il a été remarqué sur les fonctions de condensation non décomposées, il est troublant que les premiers sites calcium réagissant soient ceux possédant l'énergie d'interaction avec l'azote la plus faible. Ceci nous amène à envisager le rôle du passage dans le cyclohexane sur l'énergie de surface vis à vis de l'argon et de l'azote.

V.2.6.3. INFLUENCE DU PASSAGE DANS LE CYCLOHEXANE

L'échantillon de référence est celui ayant subi les mêmes manipulations que les échantillons recouverts, mais dans du cyclohexane pur. L'influence de ce passage peut être d'ordre géométrique, mais aussi énergétique.

D'un point de vue géométrique, une hausse de surface est observée, la surface recalculée d'après les modélisations de l'adsorption d'argon augmentant de 15.8 m^2/g à 20.3 m^2/g, soit une augmentation de 28 % de la surface. Cette évolution est selon toute vraisemblance due à des phénomènes d'attrition entraînant la création de nouvelles surfaces. L'examen attentif du cliché M.E.T. du carbonate initial (figure **III.24**) montre d'ailleurs des associations de grains élémentaires reliés par des zones de faible extension. Ces zones peuvent constituer des zones de faiblesses lors de l'agitation, et donc être à l'origine de l'accroissement de surface.

La figure **V.32** présente les deux fonctions de condensation de l'argon sur l'échantillon initial et sur celui de référence. La forme de la fonction de condensation n'est pas globalement changée. La fonction de condensation de l'échantillon brut augmentée de 28 % représente l'adsorption d'argon sur un échantillon présentant les caractéristiques énergétiques de l'échantillon brut, mais une surface de 20.3 m^2/g. La différence entre cette courbe et celle de l'échantillon de référence représente donc l'influence en terme énergétique du passage dans le cyclohexane. On note que celui-ci entraîne l'apparition de sites de très faible énergie, au dépend de sites appartenant à l'isotherme locale centrée à -3.9 kT, tandis que le pic à - 7 kT est peu affecté.

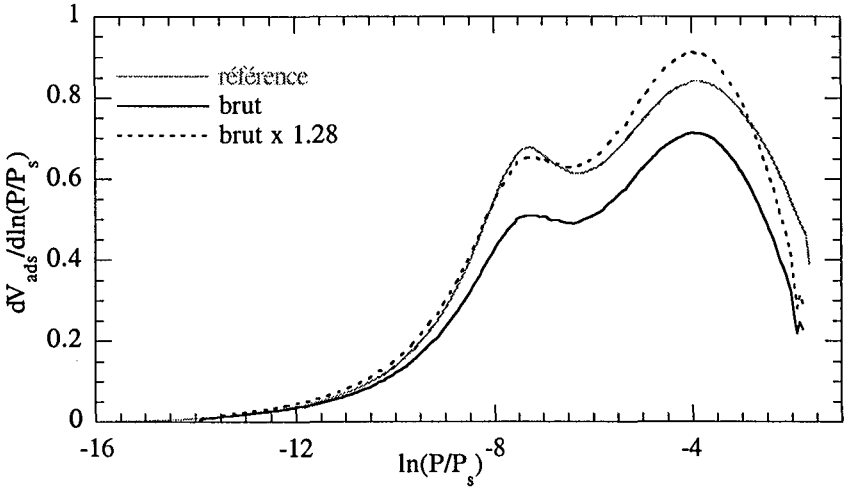


*Figure **V.32** : Comparaison des fonctions de condensation de l'argon sur l'échantillon brut, l'échantillon de référence, et l'échantillon brut normé à la surface de l'échantillon de référence.*

Ainsi, le passage dans le cyclohexane se traduit, vis à vis de l'argon, par deux phénomènes : la hausse de la surface de 28 %, et une modification limitée de l'aspect énergétique de l'adsorption, visible principalement pour les sites de faible énergie.

Considérant que la géométrie de l'échantillon est décrite par l'adsorption d'argon, il est possible de déterminer ce que la fonction de condensation à l'azote serait si le passage dans le cyclohexane se limitait à l'augmentation de surface. On fait ici l'hypothèse que l'aspect énergétique des nouvelles faces est le même que celui de l'échantillon brut, comme le suggère l'argon. La figure **V.33** présente les fonctions de condensation de l'azote sur l'échantillon brut, sur l'échantillon de référence, et sur l'échantillon brut recalculé.

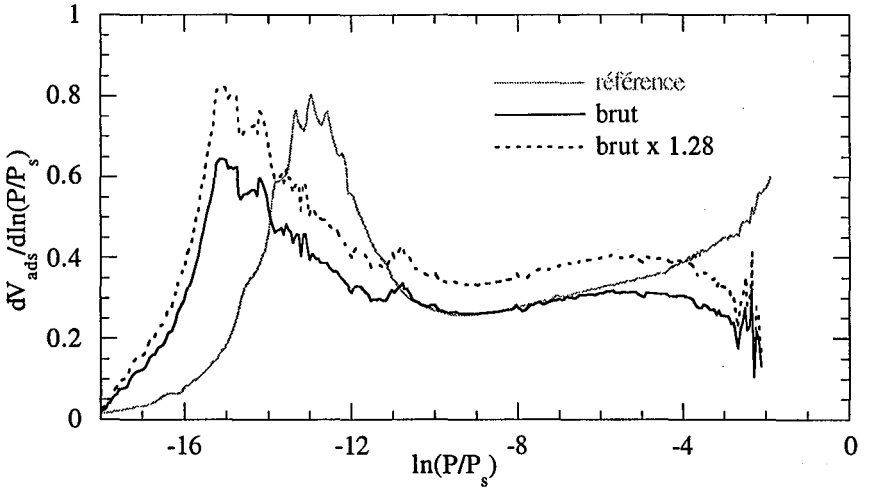


Figure V.33 : Comparaison des fonctions de condensation de l'azote sur l'échantillon brut, l'échantillon de référence, et l'échantillon brut normé à la surface de l'échantillon de référence.

On note que les sites d'adsorption de forte énergie sont déplacés vers de plus faible énergie, d'environ -2 kT. De plus, des sites de très faible énergie apparaissent vers -2 kT. Concernant les sites calcium de surface, cette représentation ne permet pas de distinguer si l'énergie de tous les sites est décalée, ou si une partie seulement se trouve modifiée. L'examen des premiers stades de l'adsorption de l'hydrofugeant permet de répondre à cette question. La figure **V.34** présente les fonctions de condensation de l'échantillon brut recalculé, de l'échantillon de référence, et de l'échantillon recouvert de 0.6 µmol/m2 d'hydrofugeant. La distribution des sites de forte énergie de cette dernière isotherme (*i.e.* non affectés par l'hydrofugeant) est inscrite dans l'intersection entre les distributions obtenues pour l'échantillon brut et l'échantillon passé dans le cyclohexane. Ainsi, les premiers sites occupés par l'hydrofugeant seraient les sites de l'échantillon initial de plus forte énergie à l'azote. Les modifications énergétiques entraînées par le passage dans le cyclohexane consisteraient à déplacer ces sites de plus forte énergie vers une énergie de l'ordre de -13 kT.

Ceci indique que le passage de l'échantillon brut dans le cyclohexane a essentiellement affecté les sites calciques des faces de plus faible énergie pour l'argon, sites qui apparaissent à plus forte énergie pour l'azote.

La relaxation des ions calcium semble être l'explication la plus plausible pour le déplacement des sites de forte énergie. De plus, le nombre global de calcium de surface semble décroître.

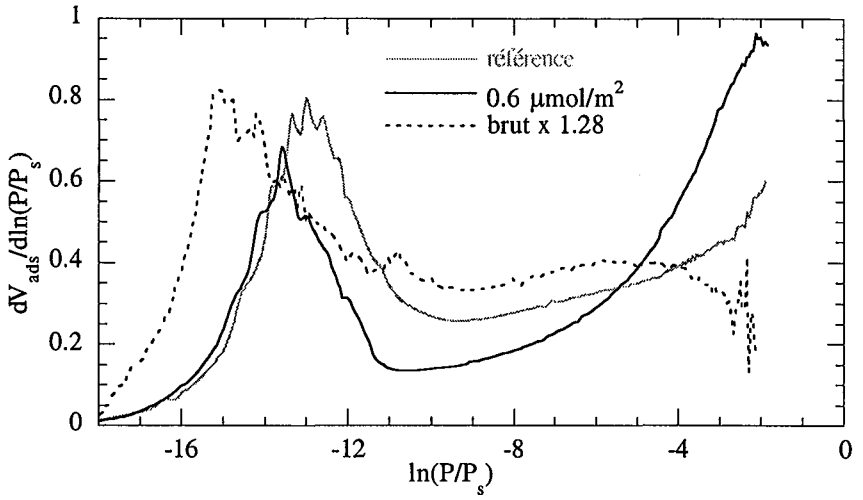


Figure V.34 : Comparaison des fonctions de condensation de l'argon sur l'échantillon de référence, l'échantillon brut recalculé, et l'échantillon recouvert de 0.6 µmol/m² d'hydrofugeant.

Plusieurs questions restent en suspens :

- la raison de l'apparente similitude des fonctions de condensation à l'azote entre -10 et -6 kT des échantillons brut et de référence. Elle ne peut s'expliquer si on considère l'augmentation de surface observée à l'argon.

- l'affectation des pics observés à l'argon à différentes faces cristallographiques. En effet, celle-ci n'est pas permise, eu égard à la géométrie des particules telle que visualisée par M.E.T. L'utilisation de poudres présentant des faces bien exprimées permettrait de progresser dans cette attribution.

V.2.6.4. CONCLUSIONS

La volumétrie d'adsorption d'azote et d'argon haute résolution permet l'étude de l'évolution des propriétés superficielles du carbonate au cours du recouvrement en hydrofugeant.

L'examen des fonctions de condensation de ces deux gaz sur les surfaces des différents échantillons indique que le recouvrement en hydrofugeant est total entre 1.2 et 2.4 µmol/m². L'analyse des décompositions permet d'affirmer que **ce recouvrement est atteint pour des valeurs proches de 2.4 µmol/m²**, en accord avec une organisation des trisiloxanes perpendiculaires à la surface.

L'adsorption d'argon montre que certaines faces cristallines sont affectées lors des premiers stades de l'adsorption de l'hydrofugeant. L'adsorption d'azote permet d'identifier des interactions spécifiques entre les molécules hydrofugeantes et les calcium de surface.

De plus, le passage de l'échantillon dans le cyclohexane s'accompagne d'une modification de l'adsorption d'azote à forte énergie, interprétée comme la relaxation des ions calcium, ainsi que par

l'apparition de sites de très faible énergie, dont l'origine n'est pas déterminée.

V.2.7. CONCLUSIONS

Les différentes études des propriétés texturales de l'échantillon de carbonate recouvert de quantités croissantes d'hydrofugeant mènent aux résultats suivants :

- le recouvrement de la surface du carbonate est atteint pour une quantité d'hydrofugeant proche de 2.4 $\mu mol/m^2$.

- le caractère hydrophobe des poudres, étudié macroscopiquement, est maximal avant ce recouvrement. Ceci traduit que la présence des groupements hydrophobes adsorbés est prépondérant lorsque cette technique est utilisée. L'existence de portions de surface non recouvertes n'entraîne en effet que de très faibles différences pour les échantillons partiellement recouverts.

- le caractère hydrophobe des poudres n'implique pas une adsorption de vapeur d'eau nulle. Les solides peuvent présenter, après adsorption d'hydrofugeant, des sites de forte affinité pour l'eau, se traduisant par une branche verticale de l'isotherme d'adsorption à très faible pression partielle de vapeur d'eau. Les propriétés de mouillage sont visibles sur les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau, par le comportement à pression relative proche de 1. La présence d'un point anguleux indique que la transition continue de l'eau adsorbée vers de l'eau liquide n'a pas eu lieu. Lorsque les quantités d'hydrofugeant adsorbées sont supérieures à 2.4 $\mu mol/m^2$, une hausse des interactions avec l'eau est observée. L'eau adsorbée sur les solides hydrofugés présente des perturbations structurales, avec notamment des liaisons hydrogène intermoléculaires plus prononcées que dans l'eau liquide.

- le recouvrement de la surface du carbonate par les molécules d'hydrofugeant se manifeste par une évolution des fonctions de condensation de l'argon et de l'azote sur les surfaces. Les sites d'interactions avec les gaz propres à la surface du carbonate initial disparaissent graduellement avec l'augmentation de la quantité d'hydrofugeant préadsorbée. Lorsque le recouvrement en hydrofugeant est supérieur ou égal à 2.4 $\mu mol/m^2$, les fonctions de condensation des deux gaz sont caractéristiques des solides de faible énergie. Les molécules de gaz n'ont plus accès à la surface du carbonate initial.

La présence de sites de forte énergie à l'eau et leur absence à l'argon et à l'azote pour les solides recouverts est sans doute liée à la différence de température des expériences. Lors de la réalisation des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 303K, l'agitation thermique des molécules d'hydrofugeant adsorbées serait telle que les molécules d'eau auraient accès aux portions de surface situées entre les points d'ancrage. A 77K en revanche, les molécules d'hydrofugeant pourraient être "figées" en surface, empêchant l'accès de la surface aux molécules de gaz .

L'influence de l'hydrofugeant sur le statut de l'eau adsorbée fait l'objet de la partie V.3.

V.3. COMPARAISON DE LA THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU SUR LE CARBONATE INITIAL ET SUR LE CARBONATE HYDROFUGÉ

Afin de caractériser les interactions entre les solides et la vapeur d'eau, des paramètres thermodynamiques déductibles de la gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau et de la microcalorimétrie d'immersion dans l'eau sont calculés. Les adsorptions de vapeur d'eau du solide initial et du solide recouvert de 3.1 $\mu mol/m^2$ d'hydrofugeant sont comparées. Cette quantité a été choisie de manière à représenter des conditions de recouvrement supérieures à une monocouche, telle que déterminée dans le paragraphe V.2.5. (2.4 $\mu mol/m^2$). Un cliché MET de cet échantillon hydrofugé (figure **V.35**) indique que la géométrie des grains n'est pas affectée par l'adsorption de l'hydrofugeant, les points anguleux sont toujours visibles. C'est pourquoi, on considérera ici que la surface géométrique de cet échantillon est égale à la surface de l'échantillon passé dans le cyclohexane, soit 26.4 m^2/g.

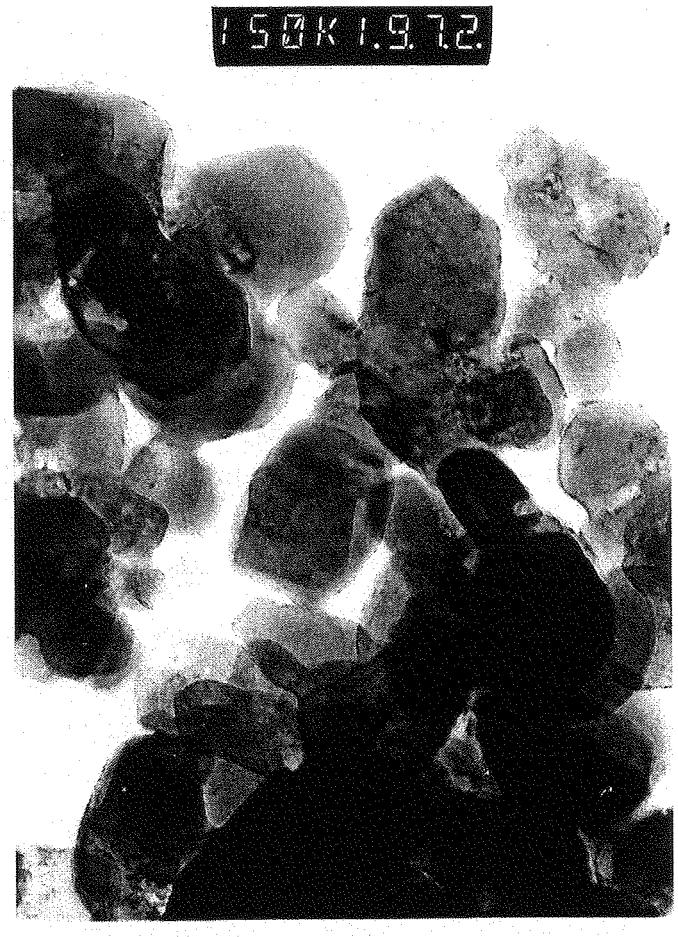


Figure V.35 : Cliché MET du carbonate hydrofugé (grossissement 150K)

V.3.1. THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU SUR LE CARBONATE INITIAL.

Les paramètres pris en considération seront respectivement ceux issus de la gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau et ceux issus des expériences de microcalorimétrie d'immersion dans l'eau. Les deux grandeurs sont ensuite comparées.

V.3.1.1. PARAMÈTRES DÉDUCTIBLES DES EXPÉRIENCES DE GRAVIMÉTRIE D'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU

La variation de tension de surface (ou variation d'énergie libre de la surface) au cours de l'adsorption π_e est très fréquemment utilisée lors que l'on s'intéresse aux modifications énergétiques du solide, et les travaux y faisant référence sont nombreux dans le domaine des angles de contact. L'équation de Gibbs (**V.49**) peut cependant être intégrée en considérant, non plus les deux bornes extrêmes de l'adsorption, solide non recouvert, et solide à l'équilibre avec la pression de vapeur saturante du liquide en question, mais en considérant au cours de l'adsorption, les modifications de l'énergie libre de la surface en fonction du stade de l'adsortion auquel on se trouve.

Pour calculer cette valeur en fonction de la pression relative, l'isotherme est tout d'abord exprimée en densité de molécules Γ (mol/m^2) en fonction du logarithme de la pression. La densité de molécules est calculée en prenant en compte la surface du solide déterminée par adsorption d'azote (23.2 m^2/g).

L'isotherme d'adsorption présentant une branche verticale à très faible pression relative, les couples (Γ, P) des premiers stades de l'adsorption ne sont pas connus précisement. Ainsi, la détermination de la variation d'énergie libre de la surface entre l'état initial et le premier couple de données disponible nécessite le recours à un modèle d'adsorption pour les premières molécules. La méthode adoptée ici est celle d'Adamson, 1990. Elle consiste à utiliser la loi de Henry entre l'état initial et le premier point d'adsorption, recouvert d'une densité de molécules Γ_1. Cette méthode mène à $\pi_1 = \Gamma_1 RT$. L'équation générale du calcul est donc :

$$\pi(\Gamma) = \gamma_S - \gamma_{SV}(\Gamma) = RT\left[\Gamma_1 + \int_{\Gamma_1}^{\Gamma} \Gamma d\ln P\right] \qquad \textbf{(V.69)}$$

On porte ici, par commodité, les densités de molécules comme bornes d'intégration, rigoureusement, ce sont les pressions considérées.

L'utilisation de la loi de Henry entraîne ici une variation d'énergie libre de la surface lors des premiers stades de l'adsorption de l'ordre de 11 mJ/m^2. Si en revanche, on considérait que la totalité des molécules adsorbées lors de cette phase l'était à une pression relative telle que ln(P/Po) = -15, la variation d'énergie libre de la surface serait alors de l'ordre de 77 mJ/m^2 . Ainsi, la valeur absolue de la variation de l'énergie de surface dépend pour beaucoup des premiers stades d'adsorption.

L'incertitude est donc de l'ordre de 65 mJ/m^2. La technique expérimentale utilisée dans le cadre de cette étude ne permet pas de choisir entre les deux modèles. On exprimera les différents résultats en considérant que les premiers stades de l'adsorption suivent la loi de Henry, en gardant à l'esprit les remarques exprimées ci-dessus. Le modèle pris en compte ne modifie que les valeurs absolues, mais les formes des courbes restent les mêmes.

L'évolution de la variation d'énergie libre de la surface ΔG_{surf} peut être présentée en fonction de la pression de recouvrement (figure **V.36**) ou de la quantité de vapeur d'eau adsorbée (figure **V.37**).

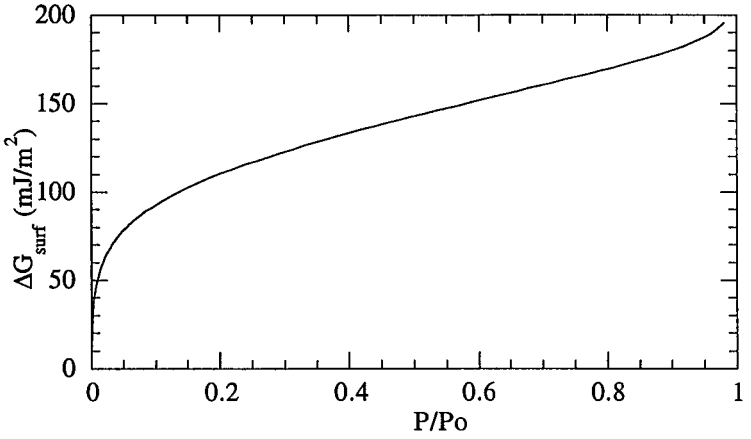


*Figure **V.36** : Variation de l'énergie libre de la surface du carbonate initial en fonction de la pression relative de vapeur d'eau*

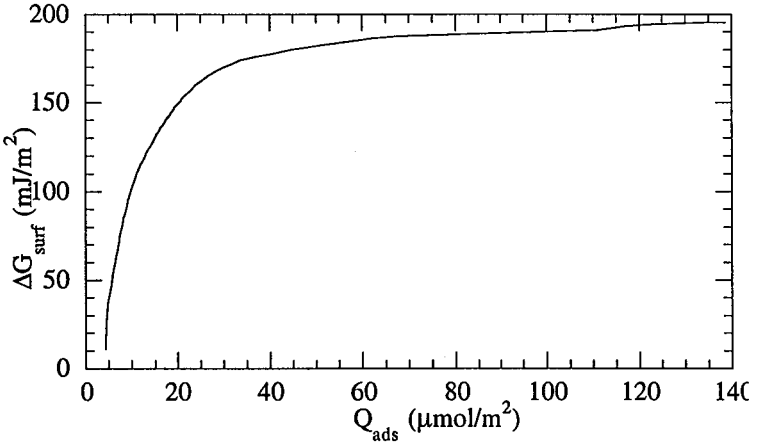


*Figure **V.37** : Variation de l'énergie libre de la surface du carbonate initial en fonction de la quantité de vapeur d'eau adsorbée.*

Cette dernière représentation permet donc de connaître la pression de surface consécutive à l'augmentation des quantités de vapeur d'eau adsorbée. La contribution des phénomènes relatifs à la condensation interparticulaire est minimisée, ceux-ci intervenant une fois le plateau atteint.

La valeur au plateau correspond à la différence de tension de surface entre le solide dégazé et le solide en équilibre avec la vapeur d'eau à saturation : $\pi_e = \gamma_S{}^0 - \gamma_{SV}$, elle est ici de l'ordre de 190 mJ/m^2, si l'on considère que les premiers stades de l'adsorption suivent la loi de Henry.

La pression d'étalement augmente donc progressivement, pour atteindre un plateau. Ce plateau correspond aux stades d'adsorption durant lesquels l'ajout de molécules supplémentaires ne modifie plus l'énergie de surface du solide.

Dans le but de visualiser graduellement les changements intervenant à la surface, considérons maintenant la variation de pression d'étalement molaire moyenne. Elle correspond à la variation d'énergie libre de Gibbs de la surface, exprimée par moles de vapeur d'eau adsorbée (figure **V.38**).

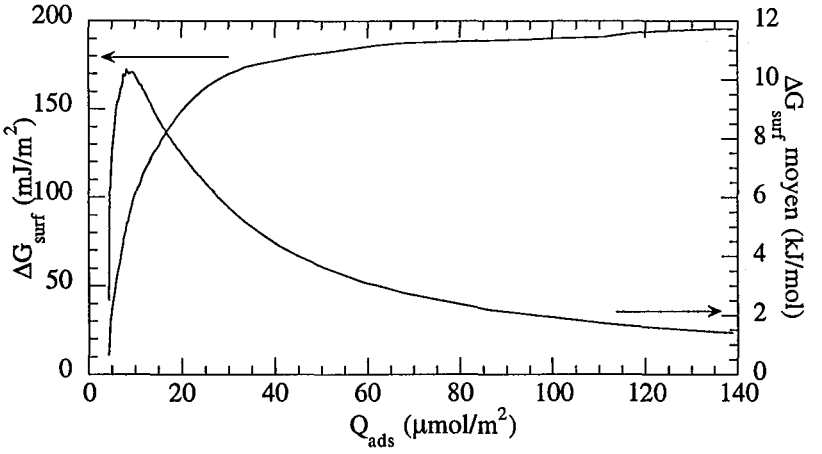


Figure V.38 : Variation de l'énergie libre de la surface totale et moyenne du carbonate initial en fonction de la quantité de vapeur d'eau adsorbée.

On note que cette grandeur croît, passe par un maximum, avant de décroître de manière asymptotique.Il est intéressant de noter que le maximum est atteint pour une quantité de vapeur d'eau adsorbée d'environ 8.5 µmol/m^2.Cette valeur correspond à la monocouche d'eau déterminée par la méthode BET sur l'isotherme d'adsorption. La concordance de ces deux valeurs peut s'expliquer de la manière suivante : c'est durant les premiers stades de l'adsorption que la modification de la tension de surface du solide est la plus importante. Une fois la monocouche atteinte, les variations consécutives à l'adsorption supplémentaire de molécules d'eau sont moins importantes.

Notons que la variation d'énergie libre de la surface est une grandeur plus facilement compréhensible que l'énergie libre d'adsorption. Selon Garonne *et al.* (1979), ces deux quantités sont égales au signe près.

V.3.1.2. PARAMÈTRES DÉDUCTIBLES DES EXPÉRIENCES DE MICROCALORIMÉTRIE DANS L'EAU

L'évolution de la chaleur d'immersion dans l'eau du carbonate initial en fonction du prérecouvrement en vapeur d'eau déjà présentée en III.3.3.2.3. peut permettre de calculer la part relative à l'adsorption d'eau. En considérant la surface du carbonate initial mesurée à l'azote, la figure **V.39** présente l'évolution de la chaleur d'immersion par unité d'aire en fonction de la quantité d'eau adsorbée lors du prérecouvrement (déduite de l'isotherme de gravimétrie d'adsorption d'eau). La

droite tracée est celle correspondant à l'enthalpie de mouillage, telle que définie par Harkins et Jura (119 mJ/m^2). L'accès à la chaleur d'immersion des échantillons recouverts de moins de 6.6 µmol/m^2 de molécules d'eau est rendue délicat par la forme de l'isotherme d'adsorption, qui présente une portion verticale aux faibles pressions relatives (figure **III.26**).

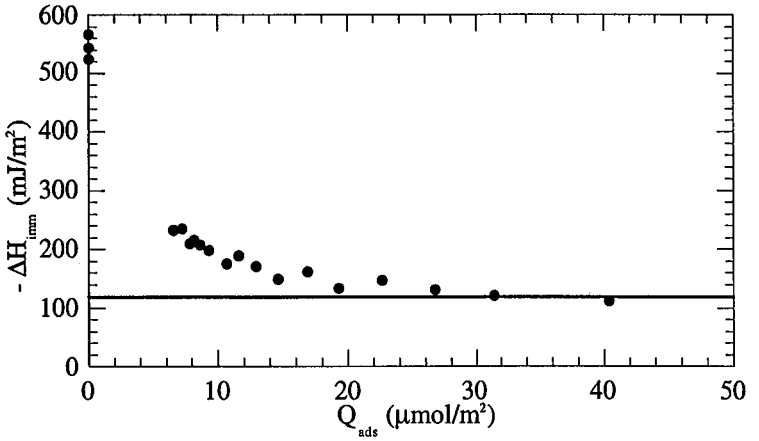


*Figure **V.39** : Évolution de la chaleur d'immersion dans l'eau en fonction du nombre de moles d'eau adsorbées lors du prérecouvrement sur le carbonate initial.*

La part énergétique correspondant pour chaque expérience, aux phénomènes de vaporisation et d'adsorption ayant lieu lors du prérecouvrement, la chaleur nette d'adsorption ΔH^*_{ads}, est représentée figure **V.40** en fonction du nombre de la quantité adsorbées.

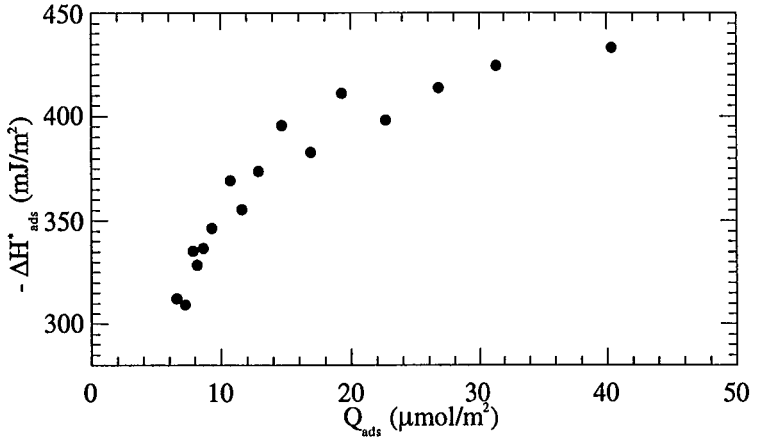


*Figure **V.40** : Enthalpie nette d'adsorption en fonction du nombre de moles d'eau adsorbées lors du prérecouvrement sur le carbonate initial.*

Sachant que l'enthalpie nette d'adsorption ainsi tracée contient à la fois l'évaporation des molécules d'eau et leur adsorption, l'enthalpie intégrale d'adsorption est calculée en prenant en compte l'enthalpie de vaporisation des molécules. La vaporisation étant endothermique, cette valeur est obtenue simplement en ajoutant à l'enthalpie nette la chaleur relative à la vaporisation des "n" molécules adsorbées pour chaque point sur le solide. Les résultats sont exprimés en mJ/m^2 et sont présentés figure **V.41**. La linéarité de ce graphe indique qu'une fois que les premières molécules

d'eau sont adsorbées à la surface, la chaleur d'adsorption varie pratiquement linéairement avec la quantité adsorbée.

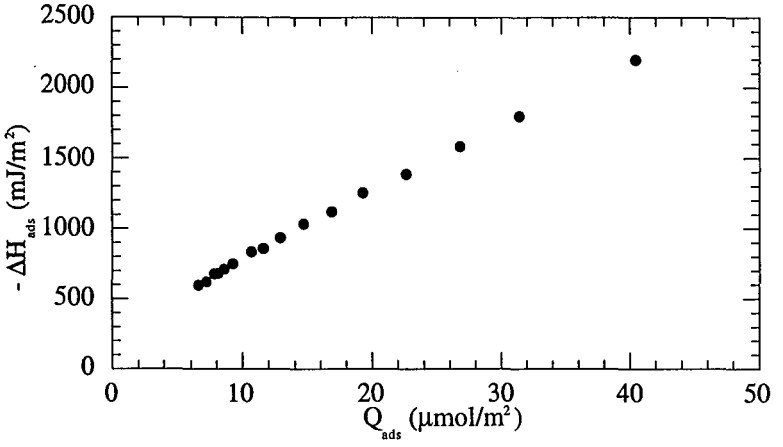


Figure V.41 : Enthalpie d'adsorption intégrale totale en fonction du nombre de moles d'eau adsorbées lors du prérecouvrement sur le carbonate initial.

Pour obtenir des données concernant chacun des domaines d'adsorption, on peut recourir à la méthode suivante : pour chaque point, l'enthalpie d'adsorption molaire moyenne peut être calculée par $\Delta H_{ads}/Q_{ads}$. L'évolution de cette grandeur avec la quantité de vapeur d'eau adsorbée est présentée figure **V.42**.

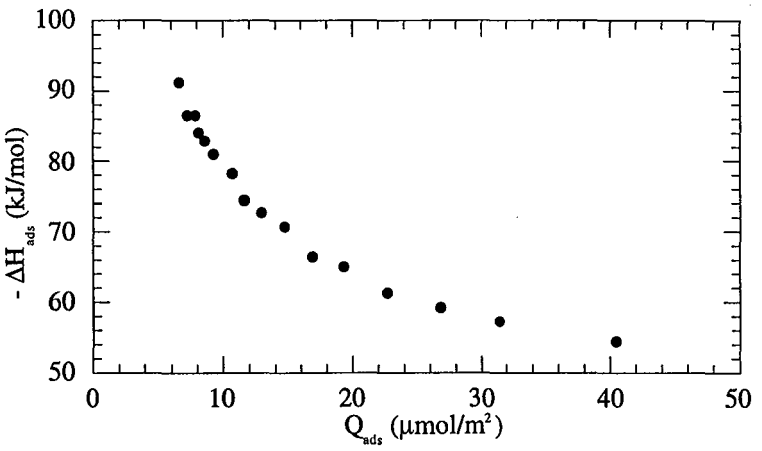


Figure V.42 : Enthalpie d'adsorption intégrale molaire moyenne en fonction du nombre de moles d'eau adsorbées lors du prérecouvrement sur le carbonate initial.

Dans un premier temps, il est intéressant de noter que l'enthalpie d'adsorption moyenne du premier point d'adsorption est égale à environ 90 kJ/mol, soit plus de deux fois l'enthalpie de condensation de l'eau (44 kJ/mol). Une molécule d'eau aura donc plus de deux fois plus d'affinité pour la surface du carbonate que pour l'eau liquide. On peut comparer cette valeur aux 110 kJ/mol, énergie de liaison d'une molécule d'eau avec la surface de la calcite, déterminée par modélisation moléculaire par Mao et Siders en 1997.

L'évolution des enthalpies moyennes peut servir de base à la détermination de l'enthalpies moyennes d'adsorption entre chacun des points expérimentaux. L'enthalpie moyenne contenant la contribution de chacun des domaines, en considérant l'enthalpie des premières molécules, l'incrément du nombre de molécules peut permettre de déterminer celle de chaque domaine par itération.

L'enthalpie moyenne de chaque domaine est présentée figure **V.43**, en fonction de la quantité d'eau adsorbée. La dispersion expérimentale est importante, mais elle est inhérente au calcul, dépendant notamment de la précision des mesures de chaleurs d'immersion.

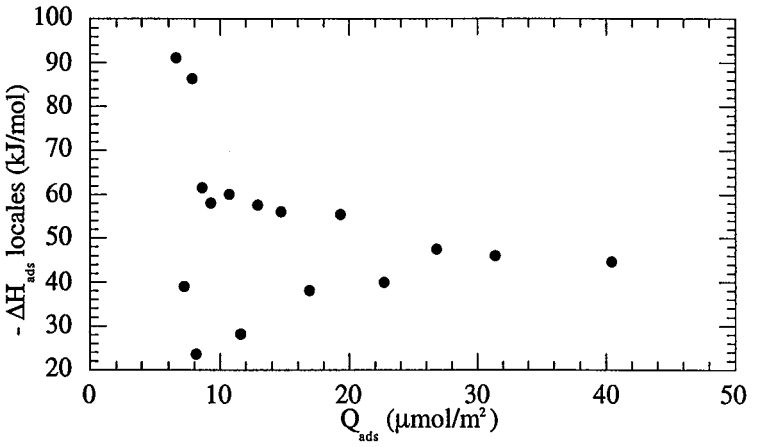


*Figure **V.43** : Enthalpie d'adsorption intégrale moyenne locales au cours de l'adsorption de vapeur d'eau sur le carbonate initial.*

La tendance générale peut être cependant résumée comme suit : les premiers stades de l'adsorption semblent très énergétiques, puis l'adsorption serait caractérisée par une enthalpie de l'ordre de 60 kJ/mol, enfin, et surtout, on note que les dernières molécules s'adsorbent avec une enthalpie proche de l'enthalpie de condensation de l'eau (44 kJ/mol).

V.3.1.3. COMPARAISON DES VALEURS OBTENUES PAR LES DEUX TECHNIQUES

Les phénomènes se produisant lors de l'adsorption de vapeur d'eau à la surface de la calcite sont donc caractérisés en terme de :

- variation du travail superficiel par intégration de l'isotherme de gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau, correspondant à une variation d'énergie libre de Gibbs

- chaleur par les expériences de microcalorimétrie d'immersion, correspondant à une variation d'enthalpie

La comparaison de ces deux évolutions est maintenant possible. Elle nécessite l'adoption de convention de signes rigoureuse. La convention choisie ici consiste à considérer négatives les variations de fonctions thermodynamiques de la surface. En effet, la variation d'énergie libre de la surface ΔG varie dans le sens d'une baisse lorsque des molécules sont adsorbées, ce qui constitue, d'ailleurs, le "moteur" de l'adsorption. Ainsi, les valeurs d'enthalpie d'immersion, sont-elles égales

à l'opposé de la chaleur d'immersion, définie comme étant toujours positive. Le résultat de cette comparaison est présenté figure **V.44**.

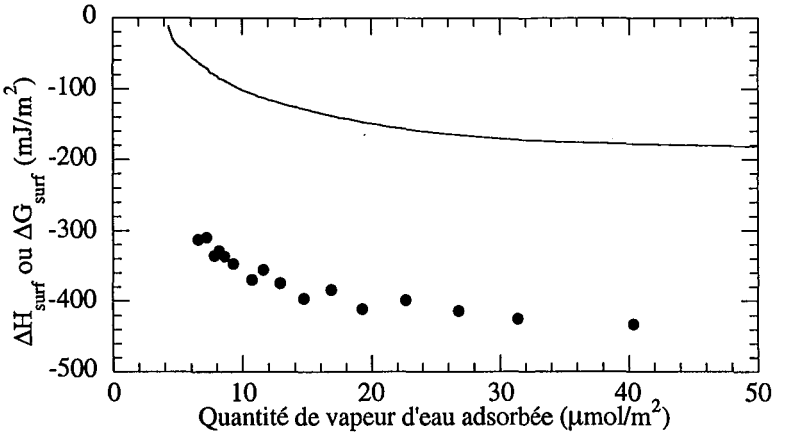


*Figure **V.44** : Variation de l'énergie libre et de l'enthalpie de la surface du carbonate initial en fonction de l'adsorption de vapeur d'eau.*

On note une similitude de l'évolution des deux grandeurs.

De plus, il est possible de calculer la variation d'entropie de la surface, par :

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

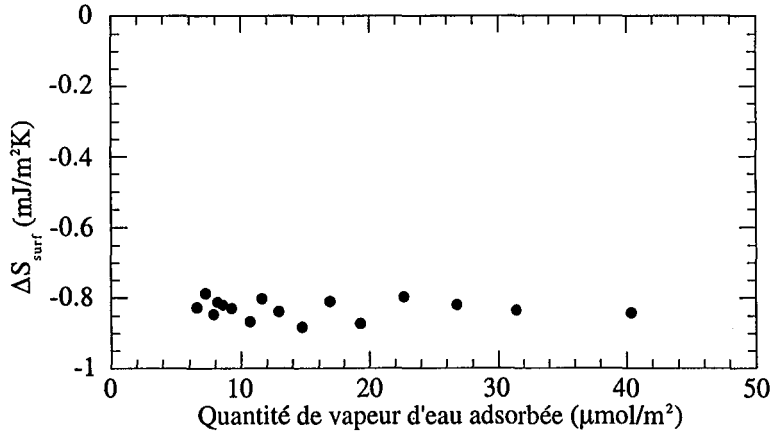


*Figure **V.45** : Variation de l'entropie de la surface du carbonate initiale en fonction de l'adsorption de vapeur d'eau.*

Une fois encore, seule la variation de cette quantité peut être considérée en toute rigueur, la valeur absolue dépendant des premiers stades de l'adsorption. Il apparaît que la variation entropique de la surface serait atteinte dès les premiers stades de l'adsorption. La signification de cette évolution sera examinée après obtention de ces mêmes paramètres pour le solide hydrofugé.

V.3.2. THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU SUR LE CARBONATE HYDROFUGÉ.

Les démarches effectuées pour obtenir les paramètres étant les mêmes que pour le solide initial, celles-ci ne seront pas reprises. L'échantillon considéré ici est celui repéré sur les figures de la partie V.2. par une croix.

V.3.2.1. PARAMÈTRES DÉDUCTIBLES DES EXPÉRIENCES DE GRAVIMÉTRIE D'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU

L'isotherme d'adsorption d'eau sur le carbonate recouvert d'hydrofugeant est présentée figure **V.46**. L'isotherme sur le solide initial est donné à titre informatif. Comme nous l'avons observé dans l'étude des échantillons recouverts de quantités croissantes d'hydrofugeant, cette isotherme présente principalement les deux caractéristiques suivantes : pente limitée et absence de condensation capillaire marquée. A l'opposée des observations faites lors de l'étude initiale, aucune adsorption de forte énergie n'est notée dans le cas de cet échantillon. Le traitement BET conduit à un volume adsorbé à la monocouche de 3.05 cm^3/g, et à une constante C de 35.

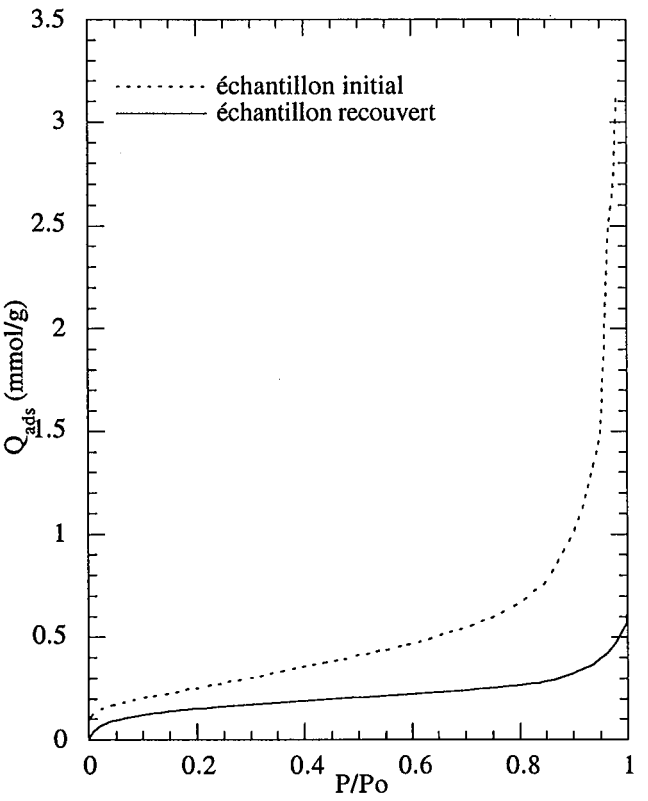


*Figure **V.46** : Influence du recouvrement sur les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau sur le carbonate.*

Les variations de tension de surface de l'échantillon au cours de l'adsorption sont présentées figure **V.47** et **V.48**. Dans ce cas, le problème des premiers stades de l'adsorption ne se posent pas, car l'isotherme d'adsorption ne présente pas de branche verticale à très faible pression relative. La loi de Henry semble pouvoir s'appliquer sans problème.

Comme la forme de l'isotherme d'adsorption pouvait le laisser penser, les modifications à faible pression relative sont moins marquées que sur l'échantillon non recouvert. De plus, la variation globale, est de l'ordre de 65 mJ/m^2.

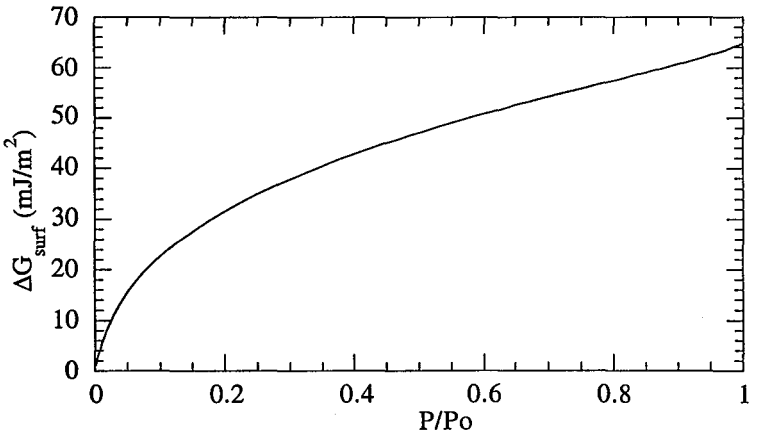


*Figure **V.47** : Variation de l'énergie libre de la surface du carbonate hydrofugé en fonction de la pression relative de vapeur d'eau*

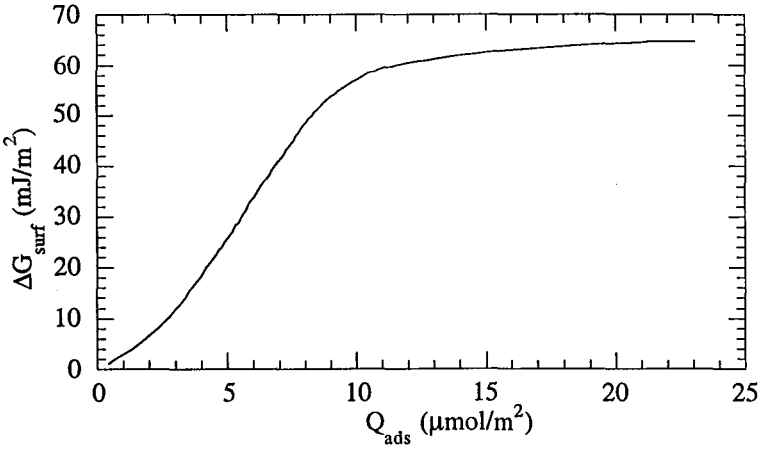


*Figure **V.48** : Variation de l'énergie libre de la surface du carbonate hydrofugé en fonction de la quantité de vapeur d'eau adsorbée.*

L'évolution de la variation d'énergie libre moyenne de la surface (figure **V.49**) montre la même forme que celle rencontrée pour le carbonate initial, avec un accroissement et un maximum suivis par une décroissance. La quantité de vapeur d'eau adsorbée au maximum est de l'ordre de 8.1 µmol/m^2, ce qui correspond à environ 1.6 fois la monocouche BET.

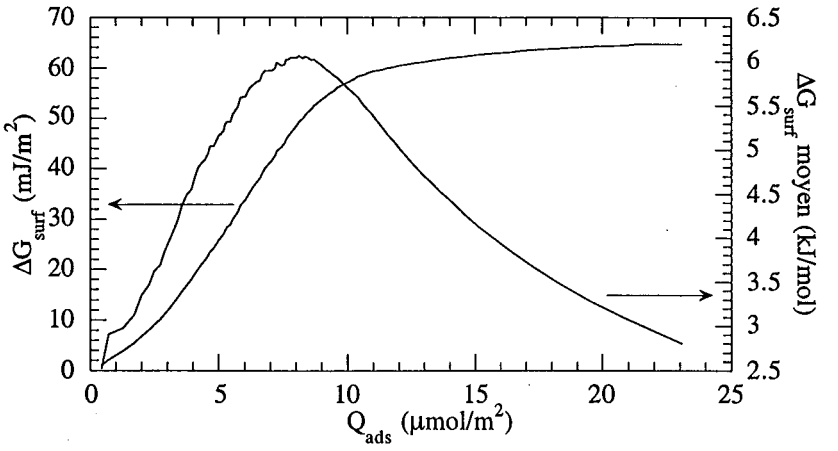


Figure V.49: Variation de l'énergie libre de la surface totale et moyenne du carbonate hydrofugé en fonction de la quantité de vapeur d'eau adsorbée.

V.3.2.2. PARAMÈTRES DÉDUCTIBLES DES EXPÉRIENCES DE MICROCALORIMÉTRIE DANS L'EAU

Les chaleurs d'immersion dans l'eau du carbonate hydrofugé en fonction de la pression relative de prérecouvrement en vapeur d'eau sont présentées figure **V.50**. Le dégazage préalable au prérecouvrement est de une nuit à température ambiante sous un vide résiduel de 0.1 Pa.

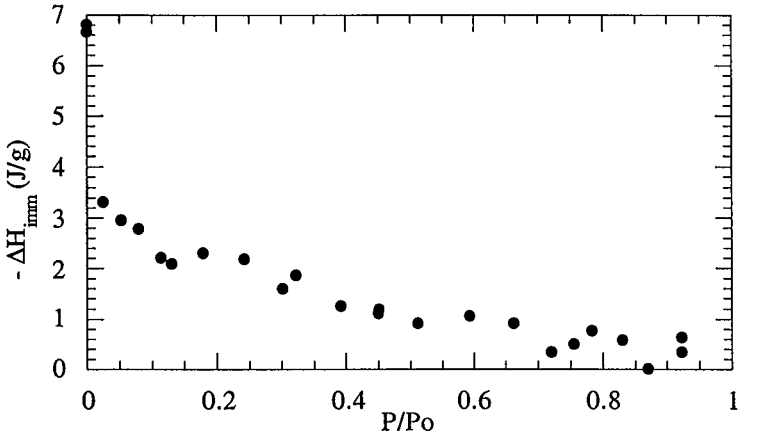


Figure V.50 : Évolution de la chaleur d'immersion dans l'eau en fonction de la pression relative de prérecouvrement en vapeur d'eau sur le carbonate hydrofugé.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé dans le paragraphe V.2.3, le fait remarquable est qu'à pression relative de prérecouvrement en vapeur d'eau élevée, la chaleur d'immersion tend vers 0. La dispersion des points plus importante que pour l'échantillon non recouvert a déjà été évoquée dans le même paragraphe. Les premiers stades de l'adsorption sont relativement énergétiques : ils représentent plus de la moitié de l'enthalpie d'immersion du solide dégazé.

La représentation de la chaleur d'immersion en fonction des quantités adsorbées lors du prérecouvrement (figure **V.51**) fait apparaître une tendance linéaire à la décroissance de la chaleur d'immersion.

L'enthalpie nette d'adsorption (figure **V.52**) confirme cette impression, il semblerait, que la chaleur évolue jusqu'à environ 10 µmol/m^2 d'eau adsorbée, puis demeurerait constante.

L'enthalpie intégrale molaire moyenne, présentée figure **V.53**, est de l'ordre de 92 kJ/mol pour les premiers stades de l'adsorption. La dispersion des points ne permet pas la détermination des enthalpies d'adsorption intégrale locales effectuée pour l'échantillon non recouvert.

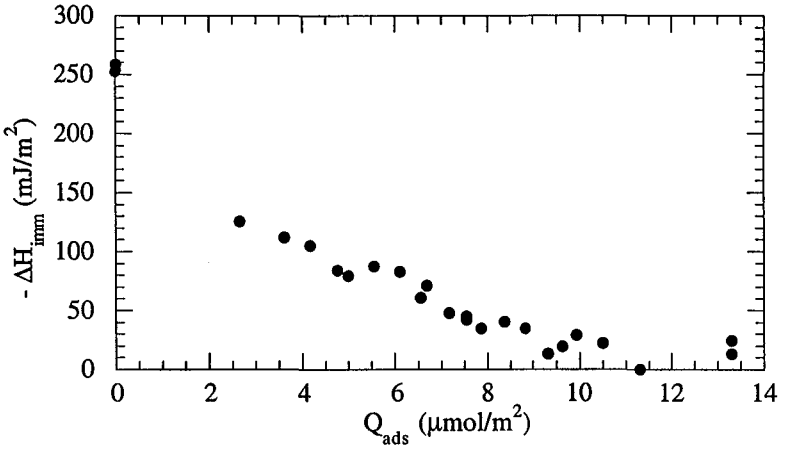


Figure V.51 : Évolution de la chaleur d'immersion en fonction du nombre de moles d'eau adsorbées lors du prérecouvrement sur le carbonate hydrofugé.

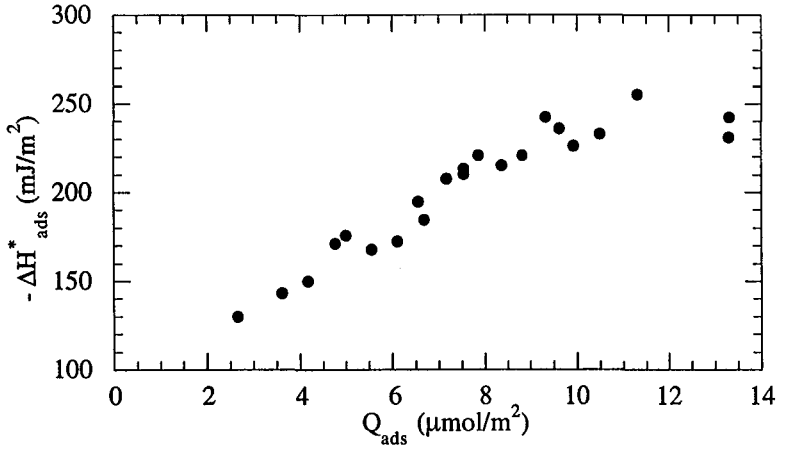


Figure V.52 : Enthalpie nette d'adsorption en fonction du nombre de moles d'eau adsorbées lors du prérecouvrement sur le carbonate hydrofugé.

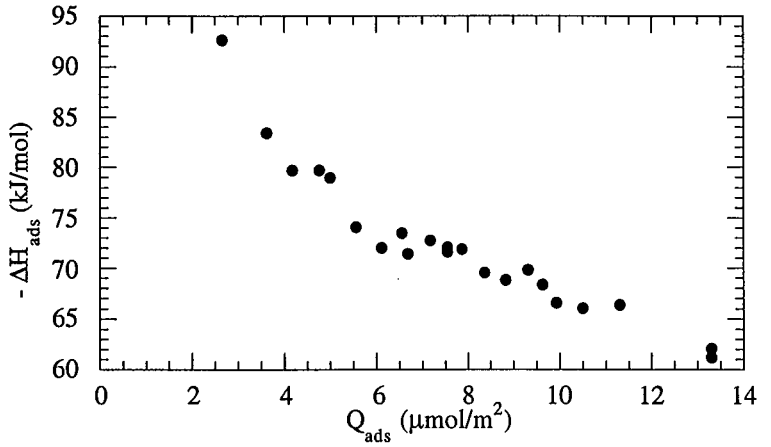


Figure V.53 : Enthalpie d'adsorption intégrale molaire moyenne en fonction du nombre de moles d'eau adsorbées lors du prérecouvrement sur le carbonate hydrofugé.

V.3.2.3. COMPARAISON DES VALEURS OBTENUES PAR LES DEUX TECHNIQUES

Les variations comparées de l'enthalpie et de l'énergie de surface sur le carbonate hydrofugé sont présentées figure **V.54**. Les deux évolutions présentent une rupture de pente à partir d'une quantité de vapeur d'eau adsorbée de 10 µmol/m^2.

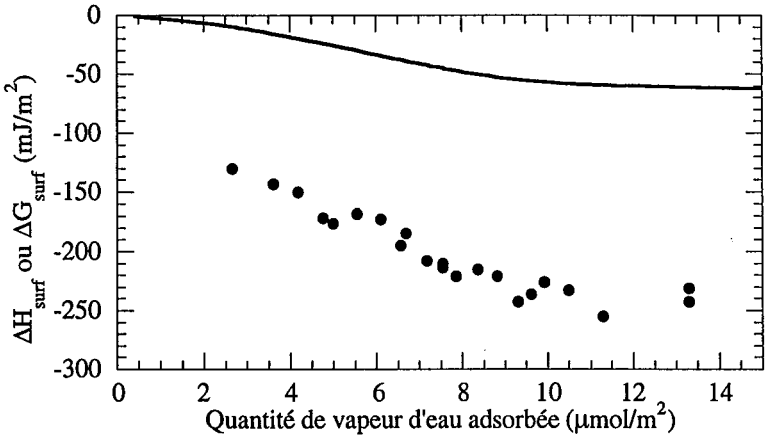


Figure V.54 : Variation de l'énergie libre et de l'enthalpie de la surface du carbonate hydrofugé en fonction de l'adsorption de vapeur d'eau.

La variation d'entropie de la surface consécutive à l'adsorption (figure **V.55**) diminue avec le recouvrement en vapeur d'eau, de -0.4 à -0.6 mJ/m^{2}K.

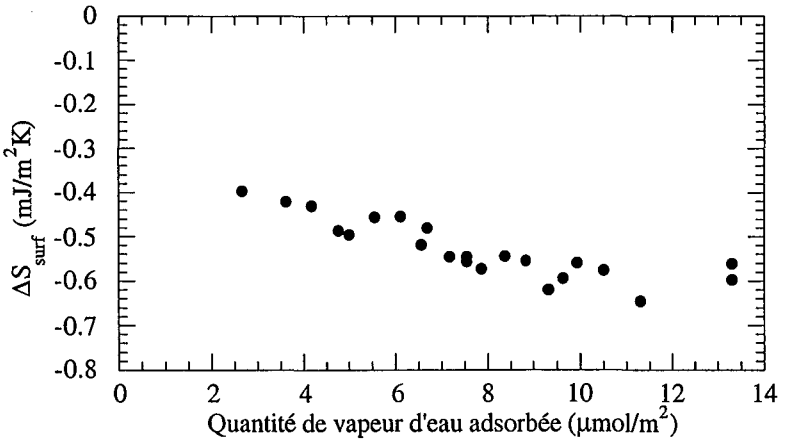


Figure V.55 : Variation de l'entropie de la surface du carbonate hydrofugé en fonction de l'adsorption de vapeur d'eau.

V.3.3. INFLUENCE DE L'HYDROFUGATION SUR L'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU

Dans le cas de l'hydrofugation du carbonate, plusieurs constatations quant à l'adsorption de la vapeur d'eau peuvent être faites :

- les enthalpies molaires moyennes des premiers stades de l'adsorption sont du même ordre de grandeur, ce qui indiquerait que les premières molécules d'eau s'adsorbent sur des sites semblables. Deux cas peuvent se présenter : soit les molécules d'eau ont accès à la surface du carbonate, malgré la présence de la couche d'hydrofugeant, soit les énergies d'interactions entre l'eau et les sites de surface du carbonate d'une part et les sites constitués par le calcium engagé dans les carboxylates de la couche adsorbée d'autre part sont identiques.

- les variations d'entropie des surfaces au cours de l'adsorption de vapeur d'eau peuvent être considérées comme des outils de caractérisation du désordre des couches adsorbées. Il apparaîtrait ainsi que les couches adsorbées sur le carbonate initial posséderaient le même degré de désordre au cours de l'adsorption, alors que celui-ci augmenterait sur le carbonate hydrofugé, restant toujours inférieur à celui observé sur le carbonate initial. Ces données confirment le fait que les états des couches d'eau adsorbées sont différentes sur le solide initial et sur le solide hydrofugé. L'eau s'adsorbant sur la surface hydrofugée serait plus ordonnée que celle adsorbée sur le solide non recouvert.

- la détermination précise des sites d'adsorption de forte énergie pour les molécules d'eau n'est pas réalisée à ca jour : la similitude des enthalpies d'adsorption des premières molécules d'eau, ainsi que les différences entre l'adsorption à 77K et 303 K iraient dans le sens de l'hypothèse des sites de surface du carbonate initial. L'augmentation des quantités de vapeur d'eau adsorbées lorsque le recouvrement en hydrofugeant est supérieur à 2.4 µmol/m^2 irait dans le sens de sites appartenant à la couche adsorbée. L'absence de ces sites pour l'échantillon recouvert étudié dans cette partie semble être imputable à une différence d'organisation de la couche adsorbée, indiquant plutôt la seconde hypothèse.

VI. Conclusions et perspectives

VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les conclusions de cette étude peuvent être divisées en deux parties :

- celles concernant les interactions entre les trisiloxanes étudiés et les surfaces,

- celles issues de l'étude des modifications des propriétés superficielles des solides engendrées par la présence de l'hydrofugeant à la surface du carbonate.

L'étude de l'adsorption des produits pipéridiniques a montré la prépondérance des interactions par liaisons hydrogènes : les surfaces hydroxylées retiennent les plus grandes quantités de ces produits, et l'amine secondaire interagit de manière plus importante que l'amine tertiaire avec les différents types de surfaces.

Les produits succiniques ont montré, quant à eux, des comportements d'adsorption fortement conditionnés par la précipitation des succinates formés avec les cations issus des surfaces des solides. Une méthode d'analyse des spectres infrarouge en réflexion diffuse des solides recouverts a été développée avec cette seconde famille de produits, en prenant notamment en considération les molécules déposées depuis les solutions interstitielles. Ainsi, il a été montré que l'anhydride s'adsorbait, dans tous les cas, consécutivement à son hydrolyse en surface et que les états des couches adsorbées étaient semblables à celles résultant de l'adsorption du diacide. Ces couches adsorbées sont vraisemblablement composées de forme succinates précipités.

D'un point de vue méthodologique, ces études d'adsorption ont montré que lorsque les adsorbats sont des molécules hydrolysables, ou plus généralement modifiables lors de l'adsorption, des précautions devaient être prises avant de conclure. En effet, la méthode des restes peut être perturbée, en ce sens que les produits présents dans les solutions d'équilibre peuvent être sous une forme différente de celle rencontrée dans les solutions initiales. Lorsque la méthode de dosage est étalonnée par rapport à la forme initiale du produit, ceci entraîne des différences entre les concentrations réelles et mesurées. De plus, les spectres infrarouge des solides recouverts peuvent, de la même manière, mener à des conclusions erronées en raison de l'hydrolyse des adsorbats postérieurement à l'adsorption.

Les perspectives concernant les interactions entre les trisiloxanes et les surfaces sont à rapprocher du choix de ces molécules comme modèles de fonctions d'ancrages de composés siliconés destinés à l'hydrofugation des façades. Ainsi, l'étude de l'adsorption de chaînes polydiméthylsiloxanes contenant ponctuellement ces fonctions d'ancrage est le prolongement intrinsèque de cette étude. Du fait de la précipitation importante observée lors de l'utilisation du diacide, l'utilisation de l'anhydride semble préférable afin d'hydrolyser et d'adsorber le produit directement sur les surfaces, assurant ainsi l'ancrage des hydrofugeants plutôt que leur précipitation. De plus, l'utilisation de l'anhydride permet de consommer l'eau superficielle, limitant ainsi les phénomènes de dissolution du substrat. Dans le cas des surfaces hydroxylées, l'amine secondaire semble préférable, l'amine tertiaire présentant moins d'interactions.

Les diverses voies de recherche à explorer dans ce cadre concernent :

- l'influence de la densité des fonctions d'ancrage dans les chaînes PDMS sur les propriétés hydrophobes des surfaces traitées,

- la stabilité des couches adsorbées, en relation avec le taux de fonctions d'ancrage en interactions avec les surfaces,

- enfin, l'application de ces molécules à des matériaux de construction.

L'étude de l'évolution des propriétés superficielles du carbonate de calcium recouvert de quantités croissantes d'anhydride a permis de progresser d'une part dans l'étude des interactions entre les trisiloxanes et la surface, et d'autre part dans la compréhension des phénomènes régissant la mouillabilité des poudres.

L'occupation de la surface du carbonate par l'hydrofugeant est en effet accessible par des expériences de volumétrie d'adsorption d'argon et d'azote haute résolution. Ainsi, le recouvrement complet de la surface peut être déterminé. Il est de 2.4 $\mu mol/m^2$, valeur concordant avec une organisation des trisiloxanes perpendiculaires à la surface. De plus, l'occupation graduelle de la surface par les molécules hydrofugeantes permet de corréler les sites d'adsorption observés à l'argon et à l'azote. L'adsorption d'argon sur les échantillons recouverts partiellement d'hydrofugeant peut, en outre, être modélisée par les sites d'adsorption présents sur le solide non recouvert et sur le solide recouvert complètement.

L'analyse des interactions entre l'eau et les échantillons recouverts montre que les propriétés hydrophobes macroscopiques maximales sont atteintes avant le recouvrement total de la surface par l'hydrofugeant. De plus, ces solides très hydrophobes présentent une adsorption de vapeur d'eau non négligeable. L'étude par spectroscopie infrarouge, ainsi que l'analyse thermodynamique de l'adsorption de vapeur d'eau montre que l'eau adsorbée sur les solides est fortement perturbée. La perturbation de la couche d'eau adsorbée ne permet pas la croissance de cette phase adsorbée jusqu'à une phase liquide continue.

Un appareillage permettant l'étude de l'adsorption de vapeur d'eau à très basses pressions relatives, selon le même concept que celui utilisé pour l'adsorption d'azote et d'argon est en cours de réalisation au laboratoire. Son utilisation dans le cadre de l'adsorption de vapeur d'eau sur des surfaces hydrophobes telles que celles étudiées ici permettra de progresser dans la compréhension des perturbations des couches d'eau adsorbées, et de leur transition vers une phase continue, c'est à dire le mouillage.

Références bibliographiques

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Adam N.K., Jessop G. (1925) - *J. Chem. Soc.*, **1925**, p 1863.

Adamson A.W. (1968) - An adsorption model for contact angle and spreading.*J. Colloid Interface Sci,* **27**, No 2, pp 180-187.

Adamson A.W. (1973) - Potential distortion for contact angle and spreading.*J. Colloid Interface Sci,* **44**, No 2, pp 273-281.

Adamson A.W. (1990) - Physical chemistry of surfaces. Fifth edition. John Wiley & Sons, Inc. New York.

Ananthapadmanabhan K.P., Somasundaran P. (1983) - Mechanism for adsorption maximum and hysteresis in a sodium dodecylbenzenesulfonate/kaolinite system. *Colloids Surf.*, **77**, pp 105-114.

Ananthapadmanabhan K.P., Goddard E.D., Chandar P. (1990) - A study of the solution, interfacial and wetting properties of silicone surfactants. *Colloids Surfaces*, **44**, pp 281-297.

Arkles B. (1977) - Tailoring surfaces with silanes, *Chemtech*, décembre 1977, pp 766-777.

Bangham D.H., Razouk R.I. (1937) - Adsorption and the wettability of solid surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, **33**, pp 1459-1463.

Bardot F. (1998) - Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle : Influence de la nature des cations compensateurs de l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz. Thèse de doctorat INPL. Nancy.

Baroghel-Bouny, V. (1994) - Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Méthodes, analyse, interprétations. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris.

Barrès O. (1990) - Application de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier pour l'analyse microscopique des inclusions fluides à hydrocarbures et l'étude de surface des poudres de silice. Thèse de doctorat de l'université de Nancy I. 116 pages.

Bartell F.E., Walton C.W. (1934) - *J. Phys. Chem.*, **36**, p 3115.

Bell J.M., Cameron F.K. (1906) - *J. Phys. Chem.*, **10**, p 658.

Bellamy L.J. (1975) - The infra-red spectra of complex molecules. Volume one. Third edition. Chapman and Hall. London.

Bellisent-Funel M.-C., Sridi- Dorbez R., Bosio L. (1996) - X-ray and neutron scattering studies of the structure of water at a hydrophobic syrface, *J. Chem. Phys.*, **104**, (24), pp 10023-10029.

Boucher E.A., Jones T.G.J.(1981) *J. Colloid Interface Sci,* **83**, p 645

Bragg W.H. (1914) - Tha analysis of crystals by the X-ray spectrometer. *Proc. Roy. Soc. London*, **89**, A, p 468.

Brunauer S., Emmet P.H., Teller E. (1938) - Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, pp 309-319.

Brunauer S. (1945) - The adsorption of gases and vapors, Vol. 1, Princeton University Press, Princeton, NJ.

Buckton G., Newton J.M. (1986) - Liquid penetration as a method of assessing the wettability and surface energy of pharmaceutical powders. *J. Pharm. Pharmacol.*, **38**, pp 329-334.

Buckton G., Dissado L.A., Hill R.M., Newton J.M. (1987) - The potential value of dielectric spectroscopy in the assessment of the wettability of powders. *Int. J. Pharm.*, **38**, pp 1-7.

Buckton G., Beezer A.E. (1988) - A microcalorimetric study of powder surface energetics. *Int. J. Pharm.*, **41**, pp 139-145.

Buckton G. (1993) - Assessment of the wettability of pharmaceutical powders , in : *Contact angle, wettability and adhesion*, K.L. Mittal (Ed). VSP, Utrecht, Pays Bas.

Burneau A., Barrès O., Gallas J.P., Lavalley J.C. (1990) - Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 2. Characterization by infrared spectroscopy of the interactions with water. *Langmuir*, **6**, pp 1364-1372.

Callaghan I.C., Everett D., Fletcher J.P. (1983) - *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **73**, p 2723.

Cases J.M., François M. (1982) - Étude des propriétés thermodynamiques de l'eau au voisinage des interfaces, *Agronomie*, **2** (10), pp 931-938.

Cassie A.B.D. (1948) - *Disc. Faraday Soc.*, **3**, pp 11-16.

Castel B. (1990) - Les alumines et leurs applications. Ed. Aluminium Pechiney, division Céraltech/Techno-Nathan. 74 p.

Chamerois M., François M., Villiéras F., Yvon J. (1999) - Modification of calcium carbonate surface properties: macroscopic and microscopic investigations. *J. Adhesion Sci. Technol.*, sous presse.

Chessick J.J., Zettlemoyer A.C. (1959) - Immersional heats and the nature of solid surfaces. *Advan. Catalysis*, **11**, pp 263-298.

Chibowski E., Holysk L. (1992) - Use of the Washburn equation for surface free energy determination. *Langmuir*, **8**, pp 710-716.

Child M.J., Heywood M.J., Yong G.H., Rochester C.H. (1982) - Brønsterd acidity of silanol groups on silica immersed in carbon tetrachloride. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **78**, pp 2005-2010.

Churaev N.V., Setzer M.J., Adolphs J. (1998) - Influence of surface wettability on adsorption isotherms of water vapor. *J. Colloid Interface Sci,* **197**, No 2, pp 327-333.

Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E. (1975) - Introduction to infrared and raman spectroscopy. Academic Press. New York.

Costanzo P.M., Giese R.F., van Oss C.J. (1991) - The determination of surface tension parameters of powders by thin layer wicking. Adv. Meas. Contol Colloidal Proc., R.A. Williams , de Jaeger N.C. (Eds), Butterworth, London, pp 223-232.

Craig V.S.J. (1996) - Formation of micronuceli responsible for decompression sickness. *J. Colloid Interface Sci.*, **183**, pp 260-268.

Cuiec L. (1991) - Evaluation of reservoir wettability and its effects on oil recovery, in *Interfacial phenomena in petroleum recovery*, Morrow N.R. (Ed), Marcel Dekker Inc., New York.

Damidot D. (1990) - Etude de l'hydratation du silicate tricalcique en suspensions diluées par microcalorimétrie isotherme. Thèse. Université de Bourgogne. Dijon. 215 p.

Damidot D.; Nonat, A.; Barret, P.; Bertrandie, D.; Zanni, H.; Rassem, R. (1995) - C3S hydration in diluted and stirred suspensions: (III) NMR study of C-S-H precipited during the two kinetic steps. *Advances in cement research*, **7**, n°25, pp 1-8.

De Boer J.H., Lippens B.C., Linsen B.G., Brokhoff J.C.P., Van Der Heuvel A., Osinga Th. J. (1966) - The t-curve of multimolecular N_2 adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, pp 405-414.

de Gennes P.G. (1985) - Wetting: statics and dynamics. *Rev. Mod Phys.*, **57**, N° 3, part. I, pp 827-863.

Delineau T. (1994) - Les argiles kaoliniques du Bassin des Charentes (France) : Analyses typologique, cristallo-chimique, spéciation du fer et applications. Thèse de doctorat INPL. Nancy.

Delon J.F., Delleys R. (1967) - Calcul du spectre de porosité des minéraux phylliteux. *C.R. Acad. Sci.*, **265**, pp 1661-1164.

Derjaguin B.V., Zorin Z.M. (1957) - *Proc. 2nd Intl. Congr. Surface Activity*, vol. 2, Butterworths Scientific Publications, London, P 145.

Diao J. and Fuerstenau D.W. (1991) - Characterization of the wettability of solid particles by film flottation. 2. Theoritical analysis, *Colloids Surfaces* **60**, pp 145-160.

Diggins D., Fokkink L.G.J., Ralston J. (1990) - The wetting of angular quartz particles : capillary pressure and contact angles. *Colloids and Surfaces*, **44**, pp 299-313.

Dravikowski W., Strzelecka-Golaszewska H., Carafoli E. (1974) - Calcium binding proteins. Elsevier Publisher Co. Paris

Dubinin M.M., Serpinsky V.V. (1981) - *Carbon*, **19**, p 402.

Évrard O.,Chloup-Bondant M. (1996) - Propriétés chimiques et réactivité des calcites. *Mines et carrières - Industrie Minérale*, **78**, n° de Mars 1996, pp 54-56.

Farmer V.C. (1974) - The infrared spectra of minerals. Mineral. Soc. Monogr., 4. Adlard, Dorking, 539 p.

Feng A., McCoy J., Munir Z.A., Cagliostro D.E. (1996) - Water adsorption and desorption kinetics on silica insulation. *J. Collid Interface Sci.*, **180**, pp 276-284.

Fischer C. (1993) - Importances des propriétés pétrophysiques et des interactions physico-chimiques dans l'hydrofugation des roches par des silicoens. Thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur. Strasbourg.

Fletcher N.H. (1970) - The Chemical Physics of Ice. Cambridge University Press. London.

Forsman J., Jönsson B., Woodward C.E. (1996) - Computer simulations between hydrophobic surfaces: the hydrophobic force. *J. Phys. Chem.*, **100**, pp 15005-15010.

Fournel I. (1985) -Etude des caractéristiques et des conditions d'utilisation d'un appareil de Gravimétrie d'adsorption d'eau et de thermoanalyse G.A.E.T.A.N., Mémoire de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière de Nancy.

Fox H.W., Zisman W.A. (1952a) - The spreading of liquids on low-energy surfaces. II Modified tetrafluoroethylene ploymers. *J. Colloid Sci.*, **7**, pp 109-121.

Fox H.W., Zisman W.A. (1952b) - The spreading of liquids on low-energy surfaces. III Hydrocarbon surfaces. *J. Colloid Sci.*, **7**, pp 428-442.

Fuerstenau D.W., Diao J. and Williams M.C. (1991) - Characterization of the wettability of solid particles by film flottation. 1. Experimental investigation, *Colloids Surfaces,* **60**, pp 127-145.

Galileo Galilei (1612) - Bodies that saty Atop Water, or Move in it.

Garrone E., Rouquérol F., Fubini B., Della Gatta G. (1979) - Entropy of adsorption and related thermodynamic functions in an open isothermal system. *J. Chim. Phys.*, **76**, n°6, pp 528-532.

Giese R.F. (1973) - *Nature,* **241**, p 151.

Giese R.F., van Oss C.J., Norris J., Costanzo P.M. (1990) - Surface energies of some smectite clay minerals. *Proceedings of the 9th International Clay Conference, Strasbourg1989, V.C. Farmer, Y. Tardy (Eds), Sci. Géol., Mém.,* **86**, pp 33-41.

Giese R.F., Costanzo P.M., Van Oss C.J. (1991) - The surface energies and flocculation behavior of talc and pyrophyllite. *Phys Chem. Miner.*, **17**, pp 611-616.

Good R.J. (1977) - Surface free energy of solids and liquids: Thermodynamics, molecular forces, and structure. *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, N° 3, pp 398-419.

Good R.J., van Oss C.J. (1992) - The modern theory of contact angle and the hydrogen bond components of surface energies, in : *Modern approaches to wettability*, M.E. Schrader, G. Loeb (Eds), Plenum Press, New York.

Good R.J. (1993) - Contatc angle, wetting, and adhesion: a critical review, in : *Contact angle, wettability and adhesion*, K.L. Mittal (Ed). VSP, Utrecht, Pays Bas.

Goujon G. and Mutatschiev B. (1976) - On the cristallinity and the stoichiometry of the calcite surface. *J. Colloid Interface Sci.*, **57**, n°1, 149-161.

Grabbe A., Michalske T.A., Smith W.L. (1995) - Strained siloxane rings on the surface on silica : their reaction with organosiloxanes, organosilanes, and water. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13, pp 4648-4654.

Hagymassy J., Brunaeur S., Mikhail R. Sh. (1969) - Pore structure analysis by water vapor adsorption. I. t-curve for water vapor. *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, pp 485-491.

Harwell J.H., Hoskins J.C., Schechter R.S. Wade W.H. (1985) - Pseudophase separation model for surfactant adsorption isomerically pure surfactants. *Langmuir*, **1**, pp 251-262.

Heimenz P.C. (1986) - Principles of colloid and surface chemistry, 2nd ed., Maercel Dekker Inc., New York.

Hill R.M., He M., Davis T., Scriven L.E. (1994) - Comparison of the liquid crystal phase behavior of four trisiloxane superwetter surfactants. *Langmuir*, **10**, pp 1724-1734.

Holysk L., Chibowski E. (1992) - Surface free energy components of a-alumina from thin layer wicking. *Langmuir*, **8**, pp 717-721.

Israelachvili J.N., Gee M.L. (1989) - Contact angles on chemically heterogeneous surfaces. *Langmuir*, **5**, pp 288-289.

Johnson R.E., Dettre R.H. (1993) - Wetting of low-energy surfaces, in Berg J.C. (Ed.), *Wettability*, Marcel Dekker Inc., New York, pp 1-73.

Kongolo M., Cases J.M., de Donato P., Michot L., Erre R. (1990) - Interaction of finely ground galena and potassium amylxanthate in relation to flotation, 3. Influence of acid and neutral grinding. *Int. J. Miner. Process.*, **30**, pp 195-215.

Laberge S., Rousset P., Zoungrana T., Douillard J.M., Partyka S. (1993) - Adsorption of benzoic acid from organic solvents on calcite and dolomite: influence of water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **80**, pp 261-272.

Laffite M., Rouquerol J. (1970) - Intérêt comparé des calorimétries d'adsorption et d'immersion dans l'étude des solides divisés, *Bull. Soc. Chim.*, pp 3335-3342

Le Chatelier H. (1904) - Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques. Dunod éditeurs.

Legrand A.P., Hommel H., Tuel A., Vidal A., Balard H., Papirer E., Levitz, P., Czernichowski M., Erre, R., Van Damme H., Gallas J.P., Hemidy J.F., Lavalley J.C., Barres O., Burneau A., Grillet Y. (1990) - Hydroxyls of silicas powders. *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **33**, pp 91-330.

Leja J. (1982) - Surface chemistry of froth flotation. Plenum Press. New York.

Létoquart C., Rouquerol F., Rouquerol J. (1973) - Les chaleurs d'adsorption : Expression des chaleurs d'adsorption physique, en terme d'énergie interne, à partir des données expérimentales, *J. Chim. phys.*, **70**, pp 559-573.

Lide D.R. (Ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74th edition, CRC Press, Boca Raton FL (1993)

Lipp, E.D.; Smith, A.L. (1991) - Infrared, raman, near-infrared, and ultraviolet spectroscopy, in *The analytical chemistry of silicones*, A.L. Smith (Ed), John Wiley & Sons Inc., New York.

Mao Y., Siders P.D. (1997) - Molecular Hartree-Fock model of calcium carbonate. *J. Mol. Struc.*, **419**, pp 173-184.

Marmur A., Chen W., Zografi G. (1986) - Characterisation of particle wettability by the measurement of floatability. *J. Colloid Interface Sci.*, **113**, pp 114-120.

Matis K.A., Zouboulis A.I. (1995) - On overview of the process, in : *Flotation science and engineering*. Matis K.A. (Ed). Marcel Dekker Inc., New York.

Médout-Madère V., Belarbi H., Thomas P., Morato F., Giuntini J.C., Douillard J.M. (1998) - Thermodynamic analysis iof the immersion of a swelling clay, *J. Colloid Interface Sci,* **202**, pp 139-148.

Michael G., Ferch H. (1995) - Principes fondamentaux de l'AEROSIL®, *Bulletin technique pigments,* **11**, Degussa AG Division technique d'applications Silices et Pigmenst Ed, Frankfurt.

Michot L (1990) - Propriétés physicochimiques superficielles du talc et de la chlorite. Thèse de doctorat INPL. Nancy.

Michot L.J., Villiéras F., François M. Yvon J., Le Dred R., Cases J. M. (1994) - The structural microscopic hydrophobicity of talc. *Langmuir*, **10**, pp 3765-3773.

Mielcarski E., Mielcarski J.A., Cases J.M. (1998) - Molecular recognition effect in monolayer formation of oleate on fluorite. *Langmuir*, **14**, pp 1739-1747.

Naono H., Fujiwara R., Yagi M. (1979) - Determination of physisorbed and chemisorbed waters on silica gel and porous silica glass by means of desorption isotherms of water vapor. *J. Collid Interface Sci.*, **76**, pp 74-82.

Neumann A.W., Tanner W. (1970) - The temperature dependence of contact angles - Polytetrafluoroethylene / *n*-Decane. *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, N° 1, pp 1-8.

Neumann A.W., Good R.J. (1979) - Techniques of measuring contact angles, in : *Colloid and surface science, vol. II, Experimental Methods*, Good R.J., Stromberg R.R. (Eds), Plenum press, New york.

Newman A. C. D., Brown G. (1987) - The chemicals constitution of clays in Chemistry of clays and clays minerals, Ed A. C. D. Newman. Mineral. Soc. Monogr., 6). Longman Scientific & Technical, London. 480 p.

Ohtaki H., Radnai T. (1993) - Structure and dynamics of hydrated ions. *Chem. rev.*, **93**, pp1157-1204.

Parker J.L., Claesson P.M., Attard (1994) - Bubbles, cavities and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces. *J. Phys. Chem.*, **98**, pp 8468-8480.

Partyka S., Rouquerol F., Rouquerol J. (1978) - Calorimetric determination of surface areas: possibilities of a modified Harkins et Jura procedure, *J. Colloid Interface Sci,* **68**, pp 21-31.

Pepin X., Blanchon S., Couarraze G.(1998) - Powder dynamic contact angle measurements: Young contact angle and effectively wet perimeters. *Powder Technol.*, **99**, pp 264-271.

Plueddemann E. P. (1982) - Silane coupling agents. Plenum Press, New York.

Poirier J.E. (1984) - Étude des mécanismes accompagnant l'adsorption de tensio-actifs ioniques sur les solides, dans le cas des systèmes à interactions faibles : Application à la récupération par voie chimique du pétrole contenu dans les gisements gréseux. Thèse de Doctorat d'État. INPL, Nancy, 328 p.

Poirier J.E., François M., Cases J.M. (1987) - Study of water adsorption on Na-montmorillonite: New data owing to the use of a continuous procedure. In : *Fundamentals of adsorption*, Liaipas A.T. (Ed.), AIChE, New York, pp 473-482.

Pouchert C.J. (1985) - The Aldrich library of FT-IR spectra. Edition I. Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, Wisconsin.

Pouillet M.C.S. (1822) *Ann. Chim. et Phys.* **20**, 141.

Prestidge C.A., Ralston J. (1995) - Contact angle studies of galena particles. *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, pp 302-310.

Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K. (1986) - Organic solvents. Physical properties and methods of purification. Techniques of chemistry, Vol II, Weissberger Ed., John Wiley & Sons, New York.

Roberts J.D., Caseruio M.C. (1968) - Chimie organique moderne. Édiscience. Paris.

Rosen M.R. (1978) - From treating solution to filler surface and beyond, the live history of a silane coupling agent. *Journal of coating technology*, **50**, n° 644, pp 70-82

Rudzinki W., Jagiello J., Grillet Y. (1982) - Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherm and heats of adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, 87, No 2, pp 478-491.

Ryan W.L., Hemmingsen E.A. (1993) - Bubble formation in water at smooth hydrophobic surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, **157**, pp 312-317.

Ryan W.L., Hemmingsen E.A. (1997) - Bubble formation at porous hydrophobic surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, pp 101-107.

Sasaki S., Yataki K., Maeda H. (1998) - Effect of the hydrophobicity of chain on Ca^{2+} binding to ionic gels.*Langmuir*, **14**, pp 769-799.

Sauzéat E. (1998) - Composition et microstructure des Bétons de Poudres Réactives. Effets des traitements thermiques et du traitement compressif. Thèse de doctorat INPL. Nancy.

Schlangen L.J.M., Koopal L.K., Cohen Stuart M.A., Lyklema J. (1994) - Wettability: thermodynamic relationships between vapour adsorption and wetting. *Colloids Surf.*, **89**, pp 157-167.

Schorsch G. (1988) - Les silicones : Production et applications. Ed. Rhône-Poulenc Départ. Silicones/Techno-Nathan, 75 p.

Shafrin E.G., Zisman W.A. (1952a) - The spreading of liquids on low-energy surfaces. IV Monolayer coatings on platinium. *J. Colloid Sci.*, **7**, pp 166-177.

Siebold A, Walliser A., Nardin M., Opplinger M., Schultz J. (1997) - Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particle surface.*J. Colloid Interface Sci.*, **186**, pp 60-70.

Société Vicat (1995) - Fiche technique CPJ-CEM II/B 32.5 R (LSV) NF Xeuilley (54). FTXE5.9502.

Somasundaran P., Moudgil B.M. (Eds) (1988) - Reagents in mineral technology, Marcel Dekker Inc., New York.

Spagnolo D.A., Maham Y., Chuang K.T. (1996) - Calculation of contact angle for hydrophobic powders using heat of immersion data, *J. Phys. Chem.*, **100**, pp 6626-6630.

Stevens P., Gypen L. und Jennen-Bartholomeussen R. (1974) - Wettability of powders. *Farmaceutish Tijdschrift voor België*, **51**, 2, pp 150-155.

Sulman H.L. (1920) - *Trans. Inst. Mining Metall.*, **39**, pp 44-204.

Svitova T., Hill R.M., Smirova Yu., Stuermer A., Yakubov G. (1998) - Wetting and interfacial transitions in dilute solutions of trisiloxane surfactants. *Langmuir*, **14**, pp 5023-5031.

Tadros M.E., Hu P., Adamson A.W. (1974) - Adsorption and contact angle studies. *J. Colloid Interface Sci,* **49**, No 2, pp 184-195.

Takei T., Chikazawa M. (1998) - Origin of differences in heats of immersion of silicas in water. *J. Collid Interface Sci.*, **194**, pp 434-439.

Taylor H.F.W. (1990) - Cement Chemistry. Academic Press, London

Tomanek A. (1995) - Silicones & Industrie - Guide pratique. Ed. Wacker-Chemie GmbH, Munich, 173 p.

Trogus F.J., Schechter R.S., Wade W.H. (1979) - A new interpretation of adsorption maxima and minima. *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, No 2, pp 293-305.

Van der Marel H. W., Beutelspacher H. (1976) - Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier Scientific Publishing Compagny, Amsterdam.

van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J. (1988) - Interfacial Lifshifz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chem. Rev.*, **88**, pp 927-941.

van Oss C.J., Costanzo P.M., Giese R.F. (1990) - DLVO and non-DLVO interactions interactions in hectorite, *Clays and Clay Minerals*, **38**, pp 151-159.

van Oss C.J., Giese R.F., Z. Li, Murphy K., Norris J., Chaudhury M.K., Good R.J. (1992) - Determination of contact angles and pore size of porous media by column and thin layer wicking. *J. Adhesion Sci. technol.*, **6** (4), pp 413-428.

Vartapetyan R.S., Voloshchuk A.M., Isirikyan A.A., Polyakov N.S., Tarasevich Y.I. (1995) - Chemistry of carbon surface and mechanism of water molecule adsorption, *Colloids Surfaces*, **101**, pp 227-232.

Villiéras F., Cases J.M., François M., Michot L., Thomas F. (1992) - Texture and surface energetic heterogeneity of solid from modeling of low pressure gas adsorption isotherms *Langmuir*, **8**, pp 1789-1795.

Villiéras F. (1993) - Étude des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique.Thèse de doctorat INPL. Nancy.

Villiéras F., Michot L.J., Bardot F., Cases J.M., François M., Rudzinski W. (1997a) - An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals *Langmuir*, **13**, pp 1104-1117.

Villiéras F., Michot L.J., Cases J.M., Berend I., Bardot F., François M., Gérard G., Yvon J. (1997b) - Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals. In : *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces* Rudzinsky W., Steele W.A., Zgrablich G. (Eds), Elsevier, Amsterdam.

Villiéras F., Michot L.J., Bernardy E., Chamerois M., Legens C. , Gérard G. , Cases J.M. (1999a) - Assessment of surface heterogeneity of calcite and apatite: from high resolution gas adsorption to the solid-liquid interface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **146**, pp 163-174.

Villiéras F., Chamerois M., Bardot F., Michot L.J. (1999b) - Est-il possible d'évaluer l'hydrophobie des solides divisés par adsorption de gaz ? dans : *Mécanismes et Procédés. Actes du 8ème séminaire du L.E.M.*, Chamerois M., de Donato P., Joussemet R. (Eds), Nancy, pp 62-65.

Washburn E.W. (1921) - The dynamics of capillary flow. *Phys. Rev.*, **17**, pp 273-283.

White R.L. (1982) - Capillary rise in powders. *J. Colloid Interface Sci.*, **90**, No 2, pp 536-538.

Wilhelmy L. (1863) - *Ann. Physik*, **119**, p 117

Winkler E.M. (1975) - Stone : properties, durability in man's environment. Spinger Verlag, Wien, N.Y.

Wojtkowiak, B.; Chabanel, M. (1977) - Spectrochimie moléculaire. Technique et Documentation. Paris.

Wonderstone (1999) : http://www.wonderstone.com

Xu S. (1998) - Hydrolysis of poly(dimethylsiloxanes) on clay minerals as influenced by exchangeable cations and moisture. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, pp 3162-3168.

Xu S., Lehmann R.G., Miller J.R., Chandra G. (1998) - Degradation of polydimethylsiloxanes (silicones) as influenced by clay minerals. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, pp 1199-1206.

Yang Y.-W, Zographi G., Miller E.E. (1988) - Capillary flow phenomena and wettability in porous media. II Dynamic flow studies. *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, No 1, pp 35-46.

Young T. (1805) - An essay on the cohesion of fluids. *Trans R. Soc. London*, **95**, pp 65-87.

Zisman W.A. (1964) - "Contact angle, wettability and adhesion" pp 1-51. Adv.Chem. Ser., Am Chem. Soc. D.C.

Listes des figures et tableaux

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II

Tableau **II.1** : Décomposition des phénomènes se produisant lors de l'expérience d'immersion.

Tableau **II.2** : Tensions superficielles des mélanges isopropanol-eau.

CHAPITRE III

Tableau **III.1** : Analyse chimique élémentaire de la silice OX50

Tableau **III.2.** : Classification des phyllosilicates, x représente la charge du feuillet par 1/2 maille, (1) : charge en excès dans le feuillet hydroxyde.

Tableau **III.3 :** Analyses chimiques élémentaires de l'échantillon de pyrophyllite étudié, comparées aux données du distributeur, et à un échantillon de référence.

Tableau **III.4 :** Compositions moyennes des phases de pyrophyllite et du mica déterminées par microsonde (en pourcentage d'oxydes)

Tableau **III.5** : Comparaison des compositions en pourcentage d'oxyde de la pyrophyllite mesurée par microsonde et recalculée

Tableau **III.6 :** Comparaison des compositions en pourcentage d'oxyde de la muscovite mesurée par microsonde et recalculée

Tableau **III.7** : Pourcentage des phases Pyrophyllite - Muscovite - Kaolinite dans l'assemblage

Tableau **III.8** : Comparaison des teneurs mesurées et recalculées pour l'assemblage Pyrophyllite - Muscovite - Kaolinite

Tableau **III.9** : Pourcentage des phases Pyrophyllite - Muscovite - Kaolinite - Métakaolinite dans l'assemblage

Tableau **III.10** : Comparaison des teneurs mesurées et recalculées pour l'assemblage Pyrophyllite - Muscovite - Kaolinite - Métakaolinite

Tableau **III.11** : Pourcentage des phases Pyrophyllite - Muscovite - Alumine - Kaolinite dans l'assemblage

Tableau **III.12** : Comparaison des teneurs mesurées et recalculées pour l'assemblage Pyrophyllite - Muscovite - Alumine - Kaolinite

Tableau **III.13 :** Analyse chimique élémentaire du carbonate de calcium

Tableau **III.14** : Nomenclature utilisée en industrie cimentaire.

Tableau **III.15** : Composition du clinker du CPJ-CEMII.

Tableau **III.16** : Analyses chimiques élémentaires du ciment avant et après hydratation (en % poids à 105°C)

Tableau **III.17** : Surfaces spécifiques et constantes C des différents échantillons d'hydrates cimentaires, calculées à l'azote, selon le modèle BET

Tableau **III.18** : Propriétés de bases des silicones et possibilités de modulation

Tableau **III.19** : Relations propriétés-applications de silicones

Tableau **III.20** : Rôle des groupements méthyle et phényle dans les résines silicones

Tableau **III.21** : Attribution des principales bandes des groupements trisiloxanes
Tableau **III.22** : Attribution des principales bandes des fonctions amines
Tableau **III.23** : Attribution des principales bandes des fonctions succiniques
Tableau **III.24** : Absorptivité et masse molaires des produits expérimentaux

CHAPITRE IV

Tableau **IV.1** : Quantités adsorbées en µmol/m^2 aux points particuliers des isothermes d'adsorption des produits pipéridiniques
Tableau **IV.2** : Coefficients x des différentes bandes d'absorption. Systèmes Pyrophyllite / Produits succiniques

CHAPITRE V

Tableau **V.1** : Paramètres des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau sur le carbonate recouvert de différentes quantités d'anhydride

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure **I.1**: Représentation schématique des circulations d'eau dans le cas d'une imprégnation et d'une imperméabilisation (d'après Tomanek, 1995)

Figure **I.2** : Représentation schématique de l'angle de contact sur surface plane.

CHAPITRE II

Figure **II.1** : Cheminement des rayonnements lors d'une expérience de réflexion diffuse

Figure **II.2** : Schéma de principe de la comparaison d'isotherme

Figure **II.3** : Silice OX50, adsorption d'argon à 77K - a) Isotherme en fonction de la pression relative ; b) isotherme en fonction du logarithme de la pression relative ; c) Isotherme dérivée par rapport au logarithme de la pression relative et fonction de condensation

Figure **II.4** : Dispositif de prérecouvrement en vapeur d'eau des solides

Figure **II.5** : Principe de l'immersion

Figure **II.6** : Enregistrement type d'une expérience d'immersion

CHAPITRE III

Figure **III.1** : Types d'hydroxyles des silices (d'après Legrand et al., 1990)

Figure **III.2** : Diffractogramme X de la silice OX50

Figure **III.3** : Spectre IR en transmission de la silice OX50

Figure **III.4** : Spectre IR en réflexion diffuse de la silice OX50

Figure **III.5** : Spectre IR en réflexion diffuse de la silice OX50 : domaine d'élongation des silanols

Figure **III.6** : Volumétrie point par point d'adsorption désorption d'azote sur la silice OX50 : a) isotherme; b) droite B.E.T.; c) t-plot.

Figure **III.7** : Gravimétrie continue d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la silice OX50 : a) isotherme; b) droite B.E.T.

Figure **III.8** : Variation de la chaleur d'immersion de la silice OX50 dans l'eau avec l'état de prérecouvrement en vapeur d'eau de la surface

Figure **III.9** : Fonction de condensation de l'argon sur la silice OX50 et décomposition par la méthode DIS

Figure **III.10** : Fonction de condensation de l'azote sur la silice OX50 et décomposition par la méthode DIS

Figure **III.11** : Schéma structural des argiles 2:1

Figure **III.12** : Diffractogramme X de la pyrophyllite

Figure **III.13** : Spectre IR en transmission de la pyrophyllite

Figure **III.14** : Spectre IR en réflexion diffuse de la pyrophyllite

Figure **III.15** : Volumétrie point par point d'adsorption-désorption d'azote sur la pyrophyllite : a) isotherme; b) droite B.E.T.; c) t-plot.

Figure **III.16** : Gravimétrie continue d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la pyrophyllite : a) isotherme; b) droite B.E.T.; c) t-plot

Figure **III.17** : Variation de la chaleur d'immersion de la pyrophyllite dans l'eau avec l'état de prérecouvrement en vapeur d'eau de la surface

Figure **III.18** : Fonction de condensation de l'argon sur la pyrophyllite et décomposition par la méthode DIS

Figure **III.19 :** Fonction de condensation de l'azote sur la pyrophyllite et décomposition par la méthode DIS

Figure **III.20 :** Maille élémentaire de calcite

Figure **III.21** : Diffractogramme X du carbonate de calcium Socal 31

Figure **III.22** : Spectre IR en transmission du carbonate de calcium Socal 31

Figure **III.23** : Spectre IR en réflexion diffuse du carbonate de calcium Socal 31

Figure **III.24** : Cliché MET du Socal (grossissement 150K)

Figure **III.25** : Volumétrie point par point d'adsorption désorption d'azote sur le carbonate de calcium : a) isotherme; b) droite B.E.T.; c) t-plot.

Figure **III.26** : Gravimétrie continue d'adsorption désorption de vapeur d'eau sur le carbonate de calcium: a) isotherme ; b) droite B.E.T.; c) t-plot.

Figure **III.27** : Variation de la chaleur d'immersion du carbonate de calcium dans l'eau avec l'état de prérecouvrement en vapeur d'eau de la surface

Figure **III.28** : Fonction de condensation de l'argon sur le carbonate de calcium et décomposition par la méthode DIS

Figure **III.29** : Fonction de condensation de l'azote sur le carbonate de calcium et décomposition par la méthode DIS

Figure **III.30** : Diffractogramme X du CPJ-CEMII

Figure **III.31** : Diffractogramme X du CEMIIHd

Figure **III.32** : Diffractogramme X du CEMIIHe

Figure **III.33** : Spectre IR en transmission du CEMII

Figure **III.34** : Spectre IR en réflexion diffuse du CEMII

Figure **III.35** : Spectre IR en transmission du CEMIIHd

Figure **III.36** : Spectre IR en réflexion diffuse du CEMIIHd

Figure **III.37** : Spectre IR en transmission du CEMIIHe

Figure **III.38** : Spectre IR en réflexion diffuse du CEMIIHe

Figure **III.39** : Spectre IR en réflexion diffuse des échantillons CEMIIHd et CEMIIHe, mise en évidence de la transformation de l'ettringite en monosulfate.

Figure **III.40** : Volumétrie point par point d'adsorption désorption d'azote sur le CEMII : a) isotherme ; b) droite B.E.T. ; c) t-plot.

Figure **III.41** : Volumétrie point par point d'adsorption désorption d'azote sur le CEMIIHe : a) isotherme ; b) droite B.E.T. ; c) t-plot.

Figure **III.42** : Distributions de mésoporosité de l'échantillon CEMIIHe

Figure **III.43** : Évolution de la distribution de mésoporosité des hydrates lors du stockage sous atmosphère de vapeur d'eau ($P/P_0 = 0.75$)

Figure **III.44** : Évolution de la distribution de mésoporosité des hydrates lors du stockage en tubes fermés

Figure **III.45** : Structure type de l'unité de base des silicones

Figure **III.46** : Représentation des structures de base des polyorganosiloxanes

Figure **III.47** : Unité de base des PDMS

Figure **III.48** : Exemple de structure d'une résine silicone

Figure **III.49** : Schéma du test à la pipe

Figure **III.50** : Principe du test de perméabilité à la vapeur d'eau

Figure **III.51** : Interprétation de Ananthapadmanabhan et al. (1990) concernant l'origine du comportement particulier des tensioactifs trisiloxanes.

Figure **III.52** : Spectre IR de l'octaméthyltrisiloxane (Pouchert,1985, vol.2, p 1102C)

Figure **III.53** : Spectre IR de l'hexaméthyldisiloxane (Pouchert,1985, vol.2, p 1101C)

Figure **III.54** : Spectre IR en transmission de l'amine II

Figure **III.55**: Spectre IR en transmission de l'amine III

Figure **III.56** : Spectre IR en transmission du diacide

Figure **III.57** : Spectre IR en transmission de l'anhydride

Figure **III.58** : Soustraction du spectre du cyclohexane au spectre d'une solution à 2g/l d'amine II, largeur de cellule : 2 mm.

Figure **III.59** : Calcul de la hauteur du pic d'absorption à 755 cm^{-1}.

Figure **III.60** : Hauteur du pic à 755 cm^{-1} en fonction de la largeur de la cellule (solution à 1g/l d'amine II)

Figure **III.61** : Absorptivité molaire des produits expérimentaux en fonction des masses molaires

Figure **III.62** : Résultats de la modélisation moléculaire pour l'amine II.

Figure **III.63** : Résultats de la modélisation moléculaire pour l'amine III.

Figure **III.64** : Résultats de la modélisation moléculaire pour l'anhydride.

Figure **III.65** : Résultats de la modélisation moléculaire pour le diacide.

CHAPITRE IV

Figure **IV.1** : Mode opératoire de l'établissement des isothermes d'adsorption des trisiloxanes en phase cyclohexane

Figure **IV.2** : Erreur sur l'isotherme d'adsorption de l'amine II sur la silice OX50

Figure **IV.3** : Isotherme d'adsorption de l'amine II sur la silice OX50

Figure **IV.4** : Spectres IR en réflexion diffuse de la silice OX50 après adsorption d'amine II

Figure **IV.5** : Isotherme d'adsorption de l'amine III sur la silice OX50

Figure **IV.6** : Spectres IR en réflexion diffuse de la silice OX50 après adsorption d'amine III

Figure **IV.7**: Isotherme d'adsorption de l'amine II sur la pyrophyllite

Figure **IV.8**: Spectres IR en réflexion diffuse de la pyrophyllite après adsorption d'amine II.

Figure **IV.9** : Isotherme d'adsorption de l'amine III sur la pyrophyllite

Figure **IV.10** : Spectres IR en réflexion diffuse de la pyrophyllite après adsorption d'amine III.

Figure **IV.11** : Isotherme d'adsorption de l'amine II sur le carbonate Socal 31

Figure **IV.12** : Spectres IR en réflexion diffuse du carbonate après adsorption d'amine II.

Figure **IV.13** : Isotherme d'adsorption de l'amine III sur le carbonate Socal 31

Figure **IV.14** : Spectres IR en réflexion diffuse du carbonate après adsorption d'amine III.

Figure **IV.15** : Isotherme d'adsorption de l'amine II sur les hydrates cimentaires.

Figure **IV.16** : Spectres IR en réflexion diffuse des hydrates cimentaires après adsoprtion d'amine II.

Figure **IV.17**: Isotherme d'adsorption de l'amine III sur les hydrates cimentaires.

Figure **IV.18** : Spectres IR en réflexion diffuse des hydrates cimentaires après adsorption d'amine III.

Figure **IV.19** : Schéma de configuration des molécules pipéridiniques : type "à plat"

Figure **IV.20** : Isotherme d'adsorption de l'anhydride sur la silice OX50

Figure **IV.21** : Spectres IR en réflexion diffuse de la silice OX50 après adsorption d'anhydride.

Figure **IV.22** : Isotherme d'adsorption du diacide sur la silice OX50

Figure **IV.23** : Spectres IR en réflexion diffuse de la silice OX50 après adsorption de diacide.

Figure **IV.24** : Isotherme d'adsorption de l'anhydride sur la pyrophyllite

Figure **IV.25** : Spectres IR en réflexion diffuse de la pyrophyllite après adsorption d'anhydride.

Figure **IV.26** : Spectres IR en réflexion diffuse de la pyrophyllite après adsorption d'anhydride, zone de vibration des carbonyles

Figure **IV.27** : Isotherme d'adsorption du diacide sur la pyrophyllite.

Figure **IV.28** : Spectres IR en réflexion diffuse de la pyrophyllite après adsorption de diacide.

Figure **IV.29** : Spectres IR en réflexion diffuse de la pyrophyllite après adsorption de diacide, zone de vibration des carbonyles

Figure **IV.30** : Isotherme d'adsorption de l'anhydride sur le carbonate Socal 31 : influence du rapport solide/liquide.

Figure **IV.31** : Spectres IR en réflexion diffuse du carbonate après adsorption de l'anhydride, 1g de solide pour 60 ml de solution.

Figure **IV.32** : Spectres IR en réflexion diffuse du carbonate après adsorption de l'anhydride, 2 g de solide pour 60 ml de solution.

Figure **IV.33** : Contribution IR en réflexion diffuse des phases adsorbées , système carbonate anhydride, 2 g de solide, zone de vibration des carbonyles

Figure **IV.34** : Isotherme d'adsorption du diacide sur le carbonate Socal 31

Figure **IV.35** : Spectres IR en réflexion diffuse du carbonate après adsorption du diacide.

Figure **IV.36** : Contribution IR en réflexion diffuse des phases adsorbées , système carbonate / diacide, zone de vibration des carbonyles

Figure **IV.37** : Isotherme d'adsorption de l'anhydride sur les hydrates cimentaires

Figure **IV.38** : Spectres IR en réflexion diffuse des hydrates cimentaires après adsorption de l'anhydride

Figure **IV.39** : Contribution IR en réflexion diffuse des phases adsorbées, système hydrates cimentaires / anhydride, zone de vibration des carbonyles

Figure **IV.40** : Comparaison des isothermes d'adsorption du diacide et de l'anhydride sur les hydrates cimentaires

Figure **IV.41** : Spectres IR en réflexion diffuse des hydrates cimentaires après adsorption du diacide

Figure **IV.42** : Contribution IR en réflexion diffuse des phases adsorbées, système hydrates cimentaires / diacide, zone de vibration des carbonyles

Figure **IV.43** : Spectres IR en réflexion diffuse des gels surmontant les hydrates cimentaires après adsorption du diacide

Figure **IV.44** : Mode opératoire d'obtention des carboxylates.

Figure **IV.45** : Spectres IR des solutions de diacide après contact avec solutions aqueuses de cations (après soustraction de la contribution du cyclohexane)

Figure **IV.46** : Spectres IR des solutions d'anhydride après contact avec solutions aqueuses de cations (après soustraction de la contribution du cyclohexane)

Figure **IV.47**: Conformations schématiques des carboxylates de calcium et absorption IR des carbonyles correspondante : a) Calcium "pontant" et b) Calcium "intramoléculaire"

Figure **IV.48** : Comparaison des spectres infrarouge en transmission des solutions initiales d'anhydride (10 g/l) (spectres du bas) et après équilibre avec les différents solides. Pour le carbonate, la masse de solide dans les réacteurs est spécifiée.

Figure **IV.49** : Corrections de l'isotherme d'adsorption de l'anhydride sur les hydrates cimentaires

Figure **IV.50** : Comparaisons des solutions initiales de diacide (10g/l) et après équilibre avec les différents solides

Figure **IV.51** : Aire des pics à 1712 et 1415 cm^{-1} des spectres infrarouge en réflexion diffuse en fonction de la quantité de trisiloxane adsorbée. Système Silice OX50 / Anhydride.

Figure **IV.52** : Expression de l'aire de la bande à 1712 cm^{-1} en fonction de la quantité adsorbée ou de la quantité adsorbée à laquelle est ajoutée une quantité proportionnelle à la concentration d'équilibre. Système Silice OX50 / Anhydride. x = 0.0715.

Figure **IV.53** : Expression de l'aire des pics à 1712 et 1415 cm^{-1} en fonction de Qads + x Ce. Système silice OX50 / Anhydride. $x_{1713\ cm^{-1}} = 0.0715$; $x_{1415\ cm^{-1}} = 0.1236$.

Figure **IV.54** : Expression de l'aire des pics à 1712 et 1417 cm^{-1} en fonction de $Q_{ads} + x\ C_{eq}$. Système Silice OX50 / Diacide. $x_{1713\ cm^{-1}} = 0.1085$; $x_{1415\ cm^{-1}} = 0.1610$.

Figure **IV.55** : Aire des pics à 1712, 1260 et 1600 cm^{-1} des spectres en réflexion diffuse en fonction de la quantité de trisiloxane adsorbée. Système Pyrophyllite / Diacide.

Figure **IV.56** : Aire des pics à 1712, 1260 et 1600 cm^{-1} des spectres en réflexion diffuse en fonction de la quantité de trisiloxane adsorbée. Système Pyrophyllite / Anhydride.

Figure **IV.57** : Expression de l'aire des pics à 1712, 1260 et 1600 cm^{-1} en fonction de $Q_{ads} + x\ C_{eq}$. Système Pyrophyllite / Diacide. Valeurs de x dans le tableau **IV.2.**

Figure **IV.58** : Expression de l'aire des pics à 1712, 1260 et 1600 cm^{-1} en fonction de $Q_{ads} + x\ C_{eq}$. Système Pyrophyllite / Anhydride. Valeurs de x dans le tableau **IV.2.**

Figure **IV.59** : Vibrations des carbonyles normées à la concentration de trisiloxane. Système Carbonate / Anhydride

Figure **IV.60** : Aire des pics à 1712, 1600 et 1260 cm^{-1} des spectres en réflexion diffuse en fonction de la quantité de trisiloxane adsorbée. Système carbonate / Anhydride.

Figure **IV.61** : Expression de l'aire des pics à 1260 et 1600 cm^{-1} en fonction de $Q_{ads} + x\ C_{eq}$. Système Carbonate / Anhydride. $x_{1600\ cm^{-1}} = -0.0094$, $x_{1260\ cm^{-1}} = 0.1260$.

Figure **IV.62** : Aire des pics à 1705, 1600 et 1260 cm^{-1} des spectres en réflexion diffuse en fonction de la quantité de trisiloxane adsorbée. Système carbonate / diacide.

Figure **IV.63** : Vibrations des carbonyles normées à la concentration de trisiloxane. Système Hydrates cimentaires / Anhydride

Figure **IV.64** : Aire des pics à 1600 et 1260 cm^{-1} des spectres en réflexion diffuse en fonction de la quantité de trisiloxane adsorbée. Système hydrates cimentaires / anhydride.

Figure **IV.65** : Aire des pics à 1600 et 1260 cm^{-1} des spectres en réflexion diffuse en fonction de la quantité de trisiloxane adsorbée. Système hydrates cimentaires / diacide.

Figure **IV.66** : Mode opératoire des expériences de désorption

Figure **IV.67** : Nombre de moles désorbées (C_d .V) en fonction du nombre de moles adsorbées (méthode des restes). Système silice/amine II

Figure **IV.68**: Décomposition du nombre de moles désorbées en fonction de leur origine. Système silice / amine II.

Figure **IV.69** : Isotherme d'adsorption-désorption de l'amine II sur la silice

Figure **IV.70** : Isotherme d'adsorption-désorption de l'amine II sur la pyrophyllite

Figure **IV.71** : Isotherme d'adsorption-désorption de l'amine II sur le carbonate

Figure **IV.72** : Isotherme d'adsorption-désorption de l'amine II sur les hydrates cimentaires

Figure **IV.73** : Isotherme d'adsorption-désorption de l'anhydride sur la silice

Figure **IV.74** : Isotherme d'adsorption-désorption de l'anhydride sur la pyrophyllite.

Figure **IV.75** : Isotherme d'adsorption-désorption de l'anhydride sur le carbonate.

Figure **IV.76** : Isotherme d'adsorption-désorption de l'anhydride sur les hydrates cimentaires.

Figure **IV.77** : Comparaison des spectres IR en réflexion diffuse des échantillons de carbonate recouverts d'anhydride après contact avec l'eau.

Figure **IV.78** : Comparaison des spectres IR en réflexion diffuse des échantillons de silice recouverte d'amine II après contact avec l'eau - domaine spectral des élongations C-H et de O-H.

CHAPITRE V

Figure **V.1** : Comportement d'un solide hydrophobe à la surface d'un liquide de densité plus faible

Figure **V.2** : Boucle de fil métallique entourant un liquide et possédant une extrémité mobile. a) vue de dessus, b) détail en coupe horizontale de la zone de contact.

Figure **V.3** : Goutte de liquide ne s'étalant pas sur une surface solide

Figure **V.4** : Détail de la zone de contact des trois phases (d'après de Gennes 1985).

Figure **V.5** : Principe de mesure d'angle de contact par la méthode de Wilhelmy.

Figure **V.6** : Principe de l'ascension capillaire.

Figure **V.7** : Diagramme schématique de la géométrie de l'ascension capillaire dans un tube rempli de poudre (d'après White, 1982).

Figure **V.8** : Adsorption schématique d'eau et mouillabilité des solides

Figure **V.9** : Isotherme d'adsorption et représentation schématiques de la perturbation structurale du film adsorbé dans le cas d'un système non mouillable. Adamson (1968)

Figure **V.10** : Décomposition de la chaleur d'immersion en deux étapes.

Figure **V.11** : Détermination de l'enthalpie de vaporisation de l'eau à 30°C

Figure **V.12** : Isotherme d'adsorption de l'anhydride sur le carbonate : obtention des échantillons recouverts de quantités croissantes d'hydrofugeants.

Figure **V.13** : Cliché MET du carbonate passé dans le cyclohexane (grossissement 150K)

Figure **V.14** : Spectres IR en réflexion diffuse des échantillons de carbonate recouverts d'anhydride.

Figure **V.15** : Contribution IR en réflexion diffuse des phases adsorbées

Figure **V.16** : Index de mouillabilité du carbonate en fonction de la quantité d'anhydride adsorbée.

Figure **V.17** : Angle de contact en fonction de la fraction de la surface de forte énergie (D'après Johnson et Dettre, 1993)

Figure **V.18** : Chaleur d'immersion dans l'eau du carbonate en fonction de la quantité d'anhydride adsorbée.

Figure **V.19** : Comportement des poudres lors des expériences d'immersion

Figure **V.20** : Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau du carbonate recouvert de différentes quantités d'anhydride.

Figure **V.21** : Relation entre les quantités de vapeur d'eau adsorbées aux pressions relatives proche de zéro et les pentes des portions linéaires.

Figure **V.22** : Comparaison des isothermes d'adsorption-désorption de l'échantillon de référence et du carbonate recouvert de 3.6 $\mu mol/m^2$.

Figure **V.23** : Spectres infrarouge en atmosphères contrôlées de l'échantillon de carbonate initial.

Figure **V.24** : Contribution de l'eau adsorbée sur les spectres en réflexion diffuse des échantillons de carbonate recouverts de différentes quantités d'anhydride, notées en $\mu mol/m^2$.

Figure **V.25** : Fonctions de condensation de l'argon sur le carbonate de calcium recouvert de quantités croissantes d'anhydride.

Figure **V.26** : Fonctions de condensation de l'azote sur le carbonate de calcium recouvert de quantités croissantes d'anhydride.

Figure **V.27** : Décomposition des fonctions de condensation d'argon sur les échantillons de carbonate recouverts d'hydrofugeant : a) 0 ; b) 0.6 µmol/m^2 ; c) 1.2 µmol/m^2 ; d) 2.4 µmol/m^2.

Figure **V.28** : Evolution du volume d'argon adsorbé sur les sites selon leur affectation en fonction de la quantité d'hydrofugeant adsorbée

Figure **V.29** : Evolution des volumes d'argon adsorbés sur les sites les plus énergétiques et sur les sites correspondant à ln(P/Ps) = -3.9 kT en fonction de la quantité d'hydrofugeant adsorbée

Figure **V.30** : Décomposition des fonctions de condensation d'azote sur les échantillons de carbonate recouverts d'hydrofugeant : a) 0 ; b) 0.6 µmol/m^2 ; c) 1.2 µmol/m^2 ; d) 2.4 µmol/m^2.

Figure **V.31** : Evolution du volume d'azote adsorbé sur les isothermes locales de forte énergie en fonction de la quantité d'hydrofugeant adsorbée

Figure **V.32** : Comparaison des fonctions de condensation de l'argon sur l'échantillon brut, l'échantillon de référence, et l'échantillon brut normé à la surface de l'échantillon de référence.

Figure **V.33** : Comparaison des fonctions de condensation de l'azote sur l'échantillon brut, l'échantillon de référence, et l'échantillon brut normé à la surface de l'échantillon de référence.

Figure **V.34** : Comparaison des fonctions de condensation de l'argon sur l'échantillon de référence, l'échantillon brut recalculé, et l'échantillon recouvert de 0.6 µmol/m^2 d'hydrofugeant.

Figure **V.35** : Cliché MET du carbonate hydrofugé (grossissement 150K)

Figure **V.36** : Variation de l'énergie libre de la surface du carbonate initial en fonction de la pression relative de vapeur d'eau

Figure **V.37** : Variation de l'énergie libre de la surface du carbonate initial en fonction de la quantité de vapeur d'eau adsorbée.

Figure **V.38** : Variation de l'énergie libre de la surface totale et moyenne du carbonate initial en fonction de la quantité de vapeur d'eau adsorbée.

Figure **V.39** : Évolution de la chaleur d'immersion dans l'eau en fonction du nombre de moles d'eau adsorbées lors du prérecouvrement sur le carbonate initial.

Figure **V.40** : Enthalpie nette d'adsorption en fonction du nombre de moles d'eau adsorbées lors du prérecouvrement sur le carbonate initial.

Figure **V.41** : Enthalpie d'adsorption intégrale totale en fonction du nombre de moles d'eau adsorbées lors du prérecouvrement sur le carbonate initial.

Figure **V.42** : Enthalpie d'adsorption intégrale molaire moyenne en fonction du nombre de moles d'eau adsorbées lors du prérecouvrement sur le carbonate initial.

Figure **V.43** : Enthalpie d'adsorption intégrale moyenne locales au cours de l'adsorption de vapeur d'eau sur le carbonate initial.

Figure **V.44** : Variation de l'énergie libre et de l'enthalpie de la surface du carbonate initial en fonction de l'adsorption de vapeur d'eau.

Figure **V.45** : Variation de l'entropie de la surface du carbonate initiale en fonction de l'adsorption de vapeur d'eau.

Figure **V.46** : Influence du recouvrement sur les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau sur le carbonate.

Figure **V.47** : Variation de l'énergie libre de la surface du carbonate hydrofugé en fonction de la pression relative de vapeur d'eau

Figure **V.48** : Variation de l'énergie libre de la surface du carbonate hydrofugé en fonction de la quantité de vapeur d'eau adsorbée.

Figure **V.49**: Variation de l'énergie libre de la surface totale et moyenne du carbonate hydrofugé en fonction de la quantité de vapeur d'eau adsorbée.

Figure **V.50** : Évolution de la chaleur d'immersion dans l'eau en fonction de la pression relative de prérecouvrement en vapeur d'eau sur le carbonate hydrofugé.

Figure **V.51** : Évolution de la chaleur d'immersion en fonction du nombre de moles d'eau adsorbées lors du prérecouvrement sur le carbonate hydrofugé.

Figure **V.52** : Enthalpie nette d'adsorption en fonction du nombre de moles d'eau adsorbées lors du prérecouvrement sur le carbonate hydrofugé.

Figure **V.53** : Enthalpie d'adsorption intégrale molaire moyenne en fonction du nombre de moles d'eau adsorbées lors du prérecouvrement sur le carbonate hydrofugé.

Figure **V.54** : Variation de l'énergie libre et de l'enthalpie de la surface du carbonate hydrofugé en fonction de l'adsorption de vapeur d'eau.

Figure **V.55** : Variation de l'entropie de la surface du carbonate hydrofugé en fonction de l'adsorption de vapeur d'eau.

Annexes

ANNEXE A

PARAMÈTRES DE DÉCOMPOSITION DES FONCTIONS DE CONDENSATION

CARACTERISATIONS

Silice OX 50 Argon

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-8.55	8.87	3	0.8	0.6851	2.54
2	-3.03	3.84	1.7	0.75	7.8684	29.19

Silice OX 50 Azote

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-14.25	3.20	3.2	11.4	0.1326	0.58
2	-11.25	3.57	2.8	8.2	0.2010	0.88
3	-5.49	6.5	2.05	0.8	7.5853	33.15
4	-1.68	2.64	1.8	0	3.8971	17.03

Pyrrophyllite argon

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-10.46	4.41	2.8	6.7	0.3504	1.30
2	-7.51	2.82	2.8	5.1	0.4458	1.65
3	-5.96	2.25	3	4	0.5909	2.19
4	-4.58	2.04	3	2.8	1.1225	4.16
5	-3.62	1.32	2.7	2.5	1.6638	6.17
6	-2.58	1.76	2.7	1.1	1.6208	6.01

Pyrophyllite Azote

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-13.08	2.61	3	10.8	0.2604	1.14
2	-9.9	4.10	2.6	6.5	0.7931	3.47
3	-7.98	2.27	3	6	0.3017	1.32
4	-6.01	2.87	3	3.5	1.5039	6.57
5	-5.07	1.247	2.9	4	1.1142	4.87
6	-4.12	2.05	3.2	2.3	0.9244	4.04
7	-2.22	2.55	3	0	1.505	6.58

Carbonate Argon

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-12.42	2.77	3	10	0.0396	0.15
2	-9.69	2.30	2.1	8	0.2683	1.00
3	-7.56	3.75	3.8	4.1	1.0837	4.02
4	-3.99	4.62	2.9	0	2.8834	10.70

Carbonate azote

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-16.57	1.89	2.6	15	0.2718	1.19
2	-15.07	1.53	2.6	13.8	0.7576	3.32
3	-14.05	0.70	3.7	13.4	0.0580	0.25
4	-13.64	3.51	3.8	10.4	0.7835	3.42
5	-11.26	4.99	3	6.9	1.077	4.71
6	-10.8	0.87	3.7	10	0.0296	0.13
7	-6.64	5.89	3	1.5	1.4718	6.43
8	-3.35	3.83	3	0	0.6622	2.89

ECHANTILLONS DE CARBONATE RECOUVERT D'ANHYDRIDE

Carbonate + cyclohexane argon

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-10.17	3.21	2	7.9	0.1987	0.74
2	-8.73	2.23	2.9	6.8	0.2146	0.80
3	-7.47	2.47	3.7	5.2	0.5990	2.22
4	-3.87	4.72	2.1	0.4	4.4727	16.59

Carbonate + cyclohexane azote

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-15.09	3.81	2.9	11.8	0.3022	1.32
2	-14.52	1.15	2.4	13.6	0.1532	0.67
3	-13.62	1.59	2.9	12.25	0.3386	1.48
4	-12.75	2.55	3.8	10.4	0.8874	3.88
5	-11.67	3.57	3	8.55	0.7577	3.31
6	-8.40	6.31	3.4	2.7	1.1517	5.03
7	-4.29	5.02	2.8	0	1.4097	6.16
8	-1.62	1.84	1.8	0.45	0.9665	4.22

Carbonate + 0.6 µmol/m² d'anhydride argon

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-10.17	3.22	1.9	8	0.2385	0.88
2	-8.70	2.20	2.9	6.8	0.1953	0.72
3	-7.44	2.55	3.7	5.1	0.6424	2.38
4	-7.02	6.26	3.6	1.3	0.0488	0.18
5	-5.74	1.65	3	4.3	0.0655	0.24
6	-3.87	4.72	2.1	0.4	2.3975	8.89
7	-2.94	4.32	2.7	-0.7	0.3754	1.39
8	-1.62	1.84	1.8	0.45	0.6817	2.53

Carbonate + 0.6 µmol/m² d'anhydride azote

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-14.94	3.59	3	11.8	0.3938	1.72
2	-14.85	0.64	2	14.4	0.0544	0.24
3	-14.16	1.13	4.1	13.1	0.1233	0.54
4	-13.56	0.59	4.5	13	0.0663	0.29
5	-13.02	3.42	3.6	9.9	1.1348	4.96
6	-10.44	1.82	3.4	8.8	0.0540	0.24
7	-8.43	6.35	3.4	2.7	0.7054	3.08
8	-4.08	4.84	2.7	0	1.5775	6.89
9	-1.86	1.90	1.8	0.65	1.8144	7.93

Carbonate + 1.2 µmol/m² d'anhydride argon

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-10.17	3.21	2	7.9	0.1669	0.62
2	-8.70	2.20	2.9	6.8	0.1335	0.50
3	-7.47	2.68	3.8	5	0.3233	1.20
4	-7.01	6.24	3.6	1.3	0.0579	0.21
5	-3.84	4.68	2.1	0.4	1.9948	7.40
6	-2.94	4.32	2.7	-0.7	0.4799	1.78
7	-1.59	1.79	1.8	0.45	0.9403	3.49

Carbonate + 1.2 µmol/m² d'anhydride azote

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-15.03	3.70	3	11.8	0.3044	1.33
2	-14.76	1.36	2.8	13.6	0.1309	0.57
3	-13.62	1.57	3	12.25	0.3153	1.38
4	-12.54	2.87	3.7	9.9	0.3394	1.48
5	-10.44	1.88	3	8.8	0.0459	0.20
6	-8.40	6.31	3.4	2.7	0.4612	2.02
7	-4.14	4.91	2.7	0	1.6895	7.38
8	-1.92	1.99	1.8	0.65	1.8680	8.16

Carbonate + 2.4 µmol/m² d'anhydride argon

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-10.74	3.81	2.4	7.7	0.0632	0.23
2	-7.02	6.26	3.6	1.3	0.3176	1.18
3	-2.82	5.01	2.7	-1.4	2.3983	8.90
4	-1.53	1.69	1.8	0.45	1.4608	5.42

Carbonate + 2.4 µmol/m² d'anhydride azote

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-12.66	4.61	2.5	8.9	0.0798	0.35
2	-8.40	6.31	3.4	2.7	0.2924	1.28
3	-4.17	4.95	2.7	0	1.7490	7.64
4	-1.92	1.99	1.8	0.65	2.8695	12.54

Carbonate + 2.7 µmol/m² d'anhydride argon

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-10.80	3.88	2.4	7.7	0.0666	0.25
2	-6.99	6.23	3.6	1.3	0.3259	1.21
3	-2.82	5.01	2.7	-1.4	2.3893	8.86
4	-1.53	1.69	1.8	0.45	1.7060	6.33

Carbonate + 2.7 µmol/m² d'anhydride azote

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-13.08	4.74	3.1	8.9	0.0738	0.32
2	-8.46	6.38	3.4	2.7	0.2711	1.18
3	-4.14	4.91	2.7	0	1.7110	7.48
4	-1.92	1.99	1.8	0.65	2.7457	12.00

Carbonate + 3.6 µmol/m² d'anhydride argon

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-10.50	3.51	2.4	7.7	0.0653	0.24
2	-6.78	5.89	3.6	1.4	0.4018	1.49
3	-2.73	4.90	2.7	-1.4	2.4244	8.99
4	-1.53	1.69	1.8	0.45	1.3252	4.92

Carbonate + 3.6 µmol/m² d'anhydride azote

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-12.27	4.13	2.5	8.9	0.0578	0.25
2	-8.25	6.08	3.6	2.7	0.2499	1.09
3	-4.17	4.95	2.7	0	1.6664	7.28
4	-1.98	2.09	1.8	0.65	2.6859	11.74

Carbonate + 3.7 µmol/m² d'anhydride argon

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-10.65	3.69	2.4	7.7	0.0775	0.29
2	-6.93	6.16	3.6	1.3	0.4604	1.71
3	-2.82	5.01	2.7	-1.4	2.6760	9.93
4	-1.53	1.69	1.8	0.45	1.6088	5.97

Carbonate + 3.7 µmol/m² d'anhydride azote

Domaine i	$\ln P/P_s$	E_i	r_i	$d\ln P_{si}$	Vm_i (cm^3STP/g)	étendue i (m^2/g)
1	-12.66	4.61	2.5	8.9	0.1092	0.48
2	-7.83	5.68	3.4	2.7	0.4271	1.87
3	-4.17	4.77	3	0	1.7737	7.75
4	-1.86	1.90	1.8	0.65	3.4779	15.20

ANNEXE B

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX D'ANALYSE EN MICROSONDE DE LA PYROPHYLLITE

Points expérimentaux considérés pour la composition du mica

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2
point n°1	45.807	28.872	4.912	1.597	0.002	0.013	10.82	0.251
point n°2	44.263	35.053	0.15	0.079	0.035	0.294	10.835	0.002
point n°3	45.465	35.36	0.713	0.025	0.013	0.154	10.929	0.12
moyenne	45.178	33.095	1.925	0.567	0.017	0.154	10.861	0.124

Points expérimentaux considérés pour la composition de la pyrophyllite

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2
point n°1	63.239	26.875	0.125	0.022	0.002	0.131	0.182	0.002
point n°2	63.4193	28.7384	0.0055	0.0024	0.1067	0.5269	0.7271	0.0293
point n°3	63.5133	27.3839	0.0016	0.0028	0.0349	0.2886	0.3569	0.0021
point n°4	64.2139	28.4011	0.0073	0.0262	0.0444	0.3343	0.3256	0.0266
point n°5	64.543	27.445	0.066	0.015	0.155	0.117	0.411	0.052
point n°6	64.9017	28.2107	0.1646	0.0258	0.0236	0.1396	0.3007	0.0965
point n°7	65.2467	27.9638	0.0016	0.0024	0.0016	0.3256	0.3354	0.0021
point n°8	65.763	28.447	0.044	0.002	0.059	0.086	0.1	0.045
point n°9	65.873	28.252	0.002	0.062	0.017	0.057	0.37	0.002
point n°10	65.964	28.082	0.137	0.058	0.002	0.097	0.085	0.002
point n°11	68.6796	29.9577	0.1139	0.0486	0.0626	0.0579	0.3874	0.0465
moyenne	65.032	28.160	0.061	0.024	0.046	0.196	0.326	0.028

ANNEXE C

DROITES D'ÉTALONNAGE DES TRISILOXANES

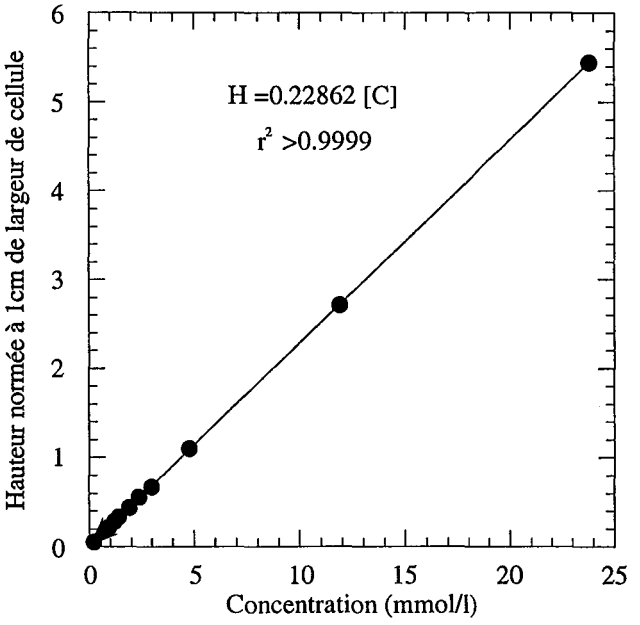


Figure C.1 : Relation de Beer Lambert pour l'amine II dans le cyclohexane, déterminée pour la hauteur de bande à 755 cm^{-1}

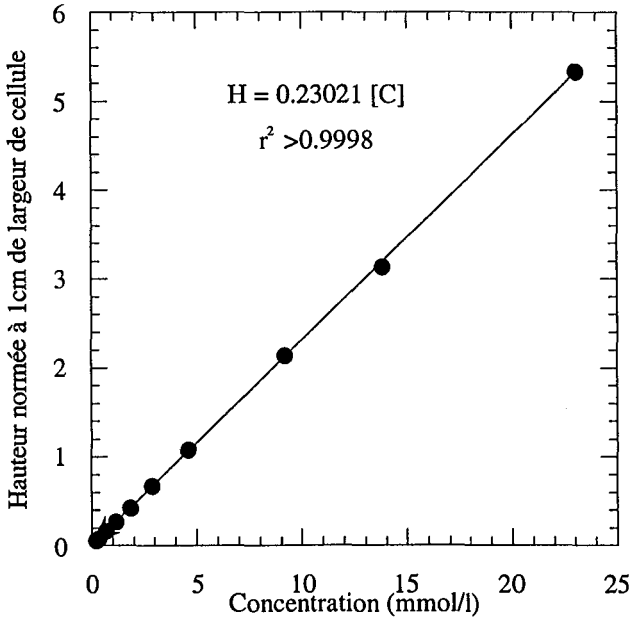


Figure C.2 : Relation de Beer Lambert pour l'amine III dans le cyclohexane, déterminée pour la hauteur de bande à 755 cm^{-1}

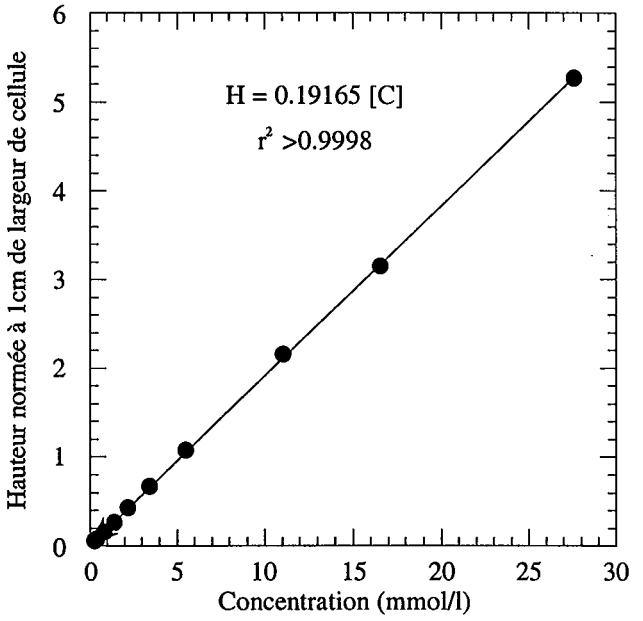


Figure C.3 : Relation de Beer Lambert pour l'anhydride dans le cyclohexane, déterminée pour la hauteur de bande à 755 cm^{-1}

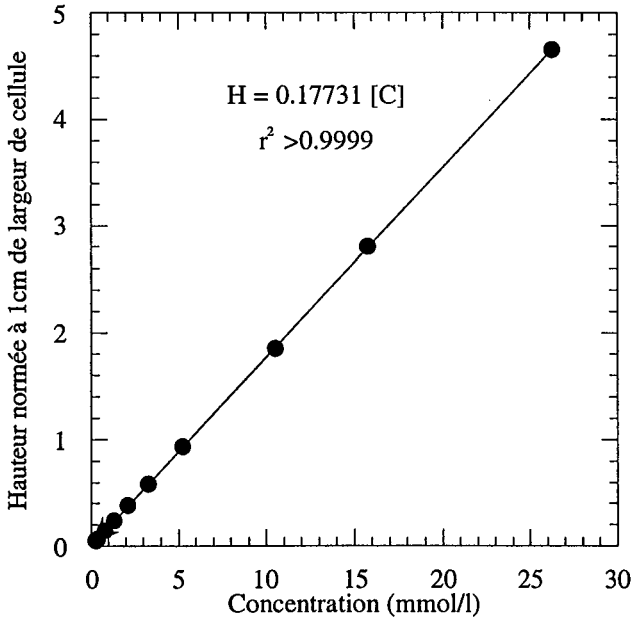


Figure C.4 : Relation de Beer Lambert pour le diacide dans le cyclohexane, déterminée pour la hauteur de bande à 755 cm^{-1}

ANNEXE D

CORRECTION DE LA MÉTHODE DE DOSAGE

L'étude approfondie de la méthode de dosage des trisiloxanes trouve son origine dans les décrochements observés sur la quasi-totalité des isothermes d'adsorption, lorsque la largeur de la cellule utilisée pour le dosage de la solution d'équilibre est modifiée (passage de 5 mm à 2 mm).

Afin de cerner au mieux les influences de la largeur de la cellule sur les dosages, plusieurs expériences ont été menées. D'une part, l'isotherme d'adsorption de l'amine III sur les hydrates cimentaires a été construite en prenant soin de mesurer les spectres des solutions incrimées aux deux largeurs de cellule, d'autre part en considérant les analyses de trois solutions d'amine II de concentration 1, 2 et 4 g/l à cinq épaisseurs de cellule différentes. Rappelons que les concentrations initiales de chaque isotherme sont déterminées par dosage infrarouge, ce afin d'augmenter la précision des isothermes.

Les concentrations initiales déterminées par infrarouge figurent dans le tableau **D.1**, en fonction de la largeur de la cellule utilisée. Les concentrations théoriques ne sont données qu'à titre indicatif

$C_{théorique}$(g/l)	5 mm	2 mm	1 mm
0.8	0.7925	0.8122	
1	0.9834	1.0055	
2	1.9605	1.9908	
6		5.9537	5.9184
10		9.9321	9.8949

*Tableau **D.1** : Concentrations calculées en fonction des largeurs de cellule utilisées*

Les concentrations recalculées sont donc différentes en fonction de la largeur de cellule utilisée. Cette différence, de l'ordre de 2 %, n'est pas significative si l'on considère le dosage en tant que tel, mais génère un biais de mesure important lorsque la méthode de dosage est appliquée à l'établissement des isothermes d'adsorption. Il est logique de trouver un décrochement dans le sens d'une quantité adsorbée plus faible. En effet, l'utilisation d'une largeur plus réduite entraîne, entre 5 et 2 mm, l'augmentation de la concentration recalculée. Sur une isotherme d'adsorption, la surestimation de la concentration d'équilibre entraîne la baisse de la quantité adsorbée.

L'examen de différentes solutions peut permettre de quantifier le biais de l'erreur.

Les hauteurs de pic à 755 cm^{-1} des différentes solutions, exprimées en fonction des largeurs de cellule sont présentées figure **D.1**. Pour les différentes solutions, une droite d'équation $H = a L + b$ est observée. Pour la solution la plus concentrée, la linéarité est perdue à partir d'une largeur de 4 mm, les coefficients pris en compte par la suite ne concernent que les largeurs 1, 2 et 3 mm

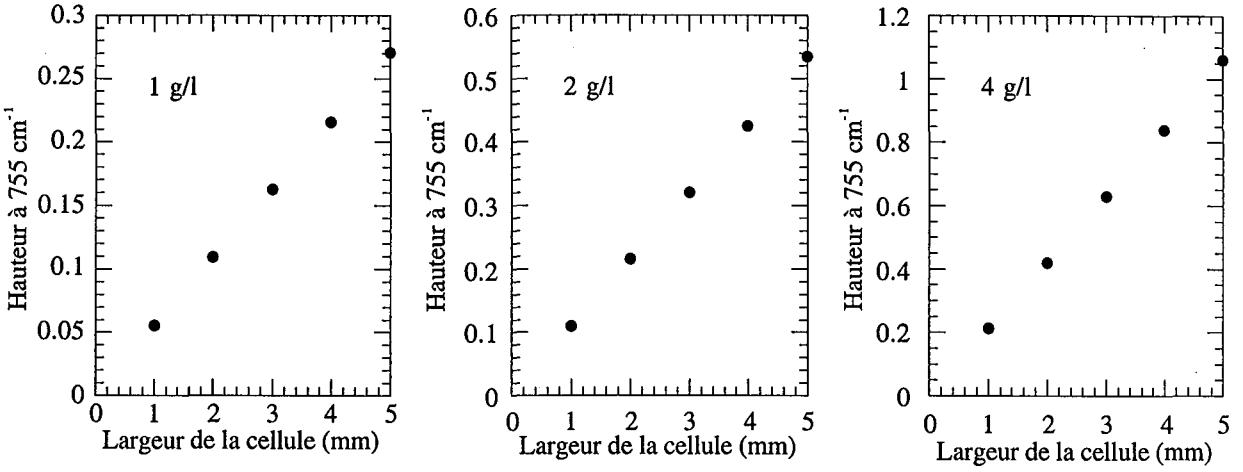


*Figure **D.1** : Linéarité hauteur de pic à 755 cm^{-1} - largeur de cellule pour des solutions d'amine II de 1 g/l, 2 g/l et 4 g/l*

Le biais par rapport à la théorie de Beer-Lambert est que pour chacune des droites, "b" est différent de zéro. De plus, l'expression des différents coefficients en fonction des concentrations (figure **D.2**) amène :

$$a = \varepsilon [C] + w$$

$$b = E [C] + z$$

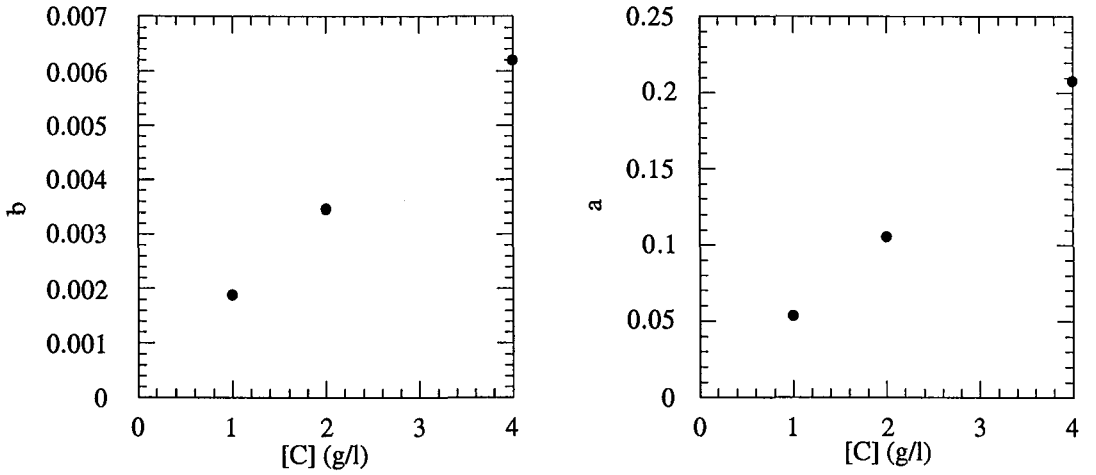


*Figure **D.2** : Linéarité des coefficients a et b en fonction des concentrations d'amine II*

Si la corrélation du coefficient "a" avec la concentration est bienvenue (par la vérification de la loi de Beer-Lambert), celle de "b" est plus originale : elle peut être l'expression d'une erreur de la largeur de cellule. En effet, en négligeant les coefficients w et z, l'expression générale devient :

$H = \varepsilon [C](L + E/\varepsilon)$

Ainsi, l'erreur relative à l'épaisseur de la cellule peut être calculée par le rapport des coefficients directeurs des droites a/[C] et b/[C], elle est égale à 0.0278 mm, soit 27.8 µm, alors que la précision prétendue de la cellule est, rappelons-le, de 5 µm. Une telle correction est faible devant les épaisseurs de cellule utilisées, cette méthode laisserait à penser que lorsque la cellule indique une épaisseur de

1 mm par exemple, l'épaisseur réelle serait de 1.0278 mm. Les droites d'étalonnage, ainsi que l'établissement des isothermes d'adsorption, ont été réétablies en considérant cette déviation.

Les deux exemples développés ici concernent l'isotherme d'adsorption de l'amine III sur les hydrates cimentaires (Figure **D.3** avant correction, **D.4** après) et celle de l'amine II sur la silice (figure **D.5**).

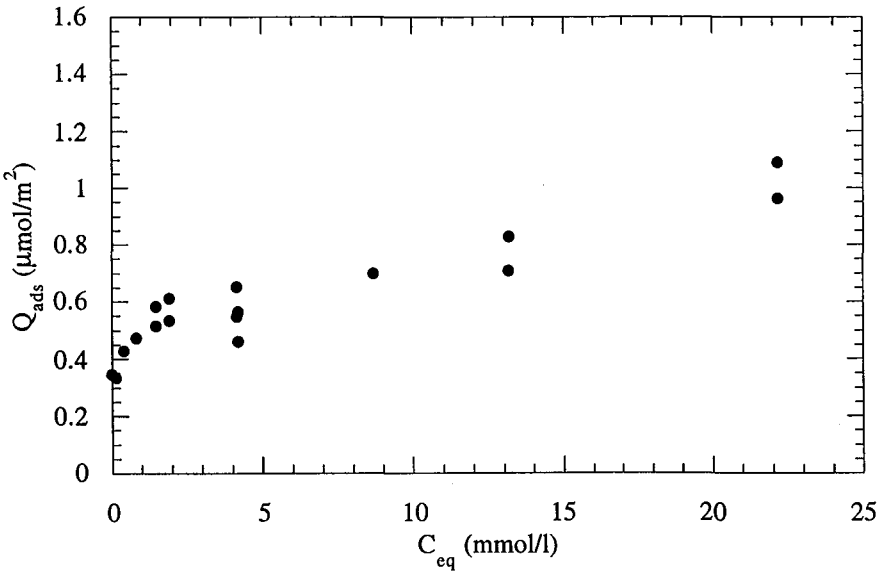


*Figure **D.3** : Isotherme d'adsorption de l'amine III sur les hydrates cimentaires (avant correction)*

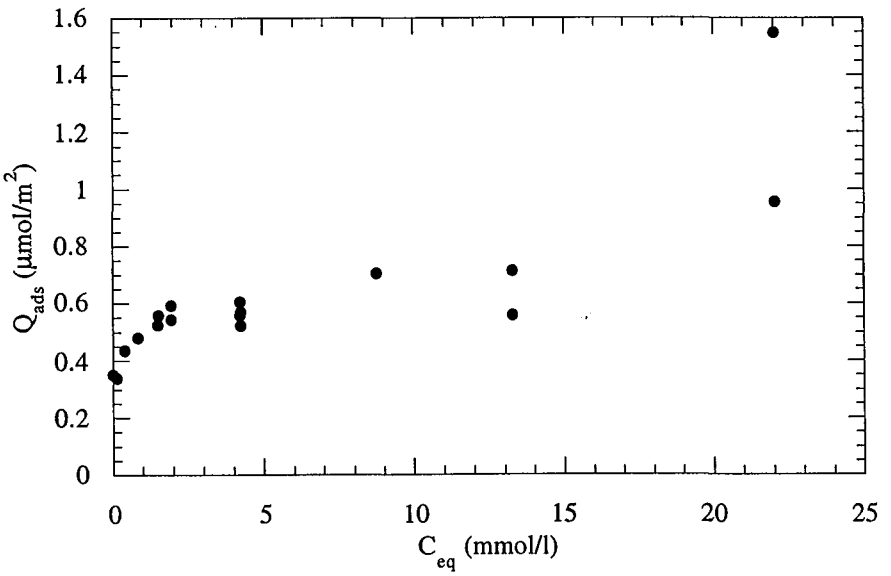


*Figure **D.4** : Isotherme d'adsorption de l'amine III sur les hydrates cimentaires (après correction)*

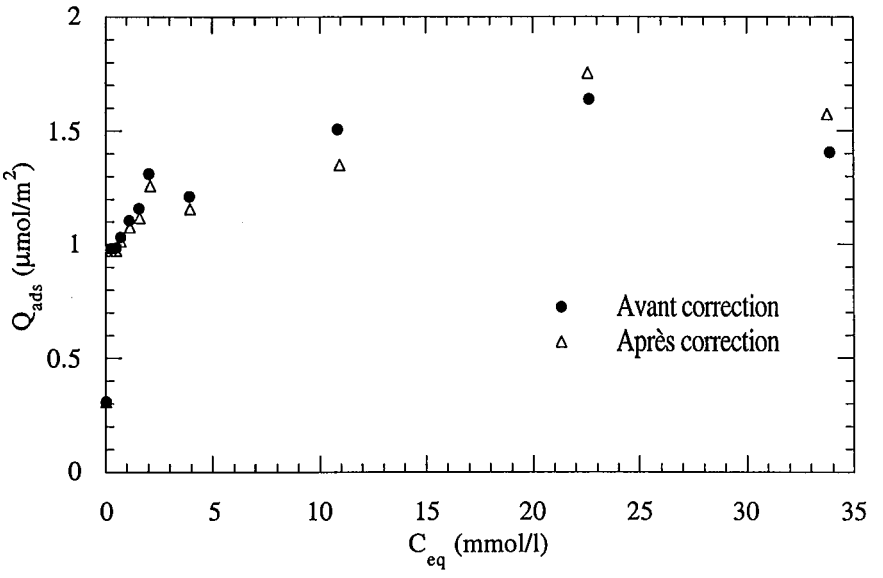


*Figure **D.5** : Influence de la correction sur l'isotherme d'adsorption de l'amine II sur la silice OX50*

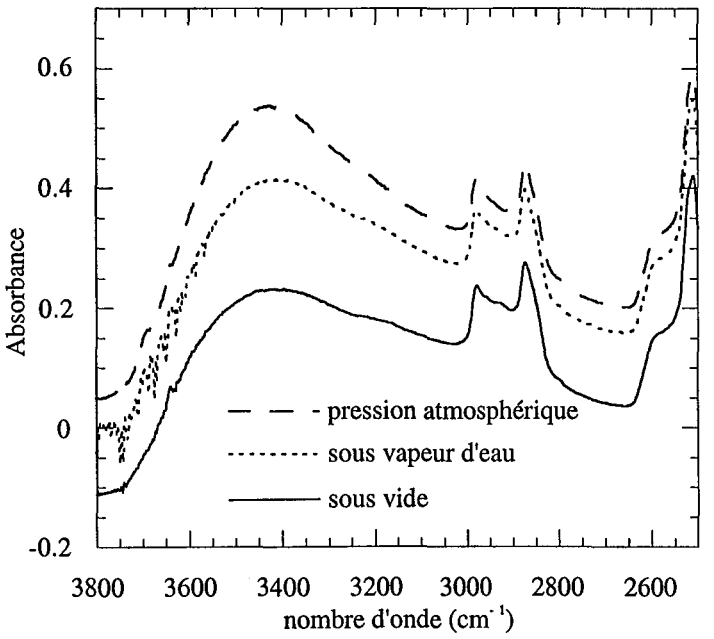
Les informations tirées de ces figures sont de deux ordres : tout d'abord, le décrochement observé sur les isothermes est bien issu d'un biais expérimental, en effet, l'isotherme d'adsorption de l'amine III sur les hydrates cimentaires avant correction montre une dispersion des points lors du changement de largeur de cellule. Le fait d'avoir quatre points pour cette concentration d'équilibre provient du fait que les solutions initiales et d'équilibre ont été dosées deux fois chacune.

D'autre part, les corrections, si elles limitent l'effet du décrochement, ne masquent pas celui-ci. De plus, les changements qu'elles entraînent sont dans le domaine de l'erreur calculée pour l'établissement de ces isothermes.

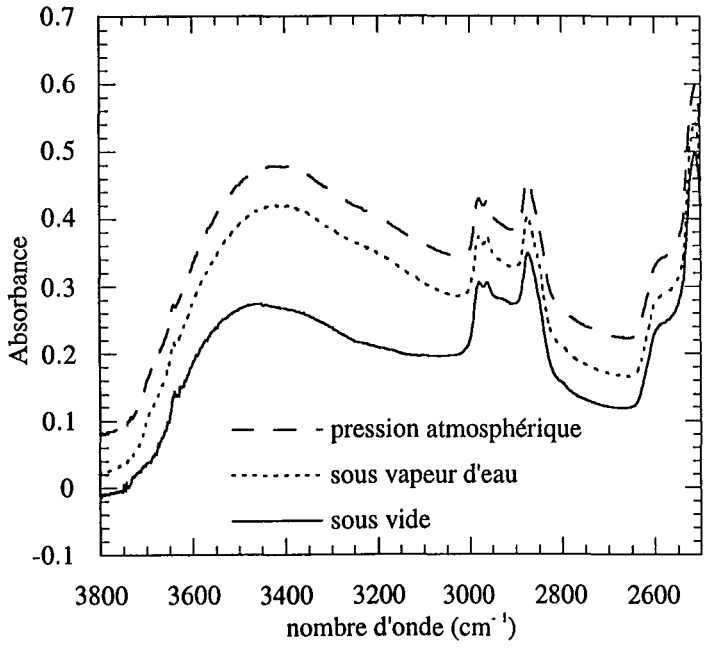
ANNEXE E

SPECTRES INFRAROUGE SOUS ATMOSPHÈRE CONTRÔLÉE DES ÉCHANTILLONS DE CARBONATES RECOUVERTS D'HYDROFUGEANT

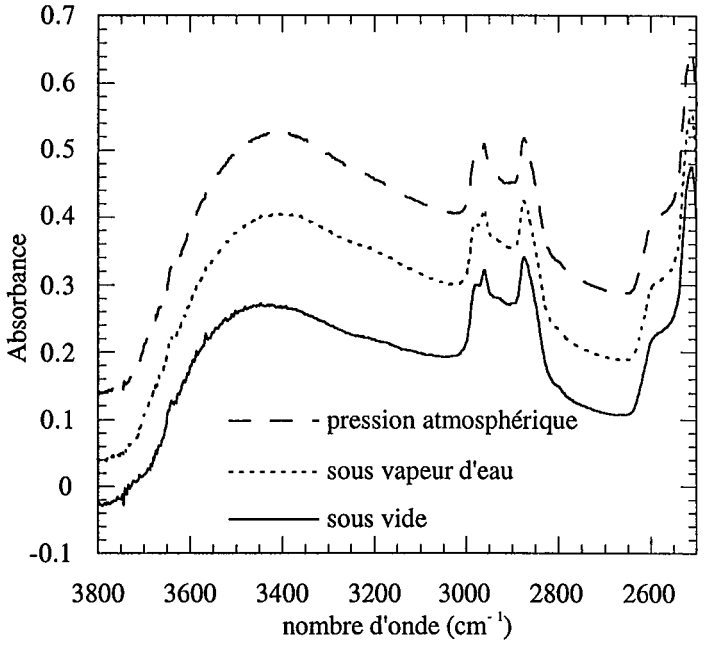
Carbonate + cyclohexane



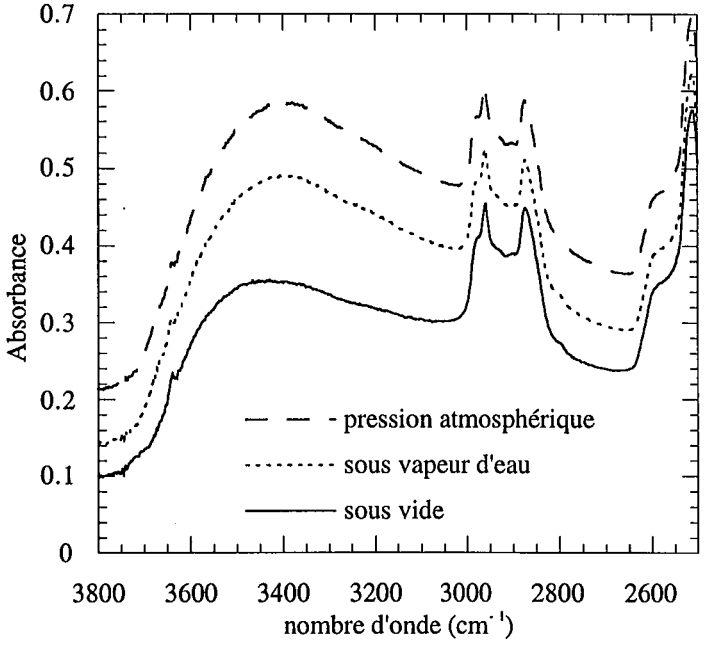
Carbonate + 0.6 µmol/m² d'anhydride



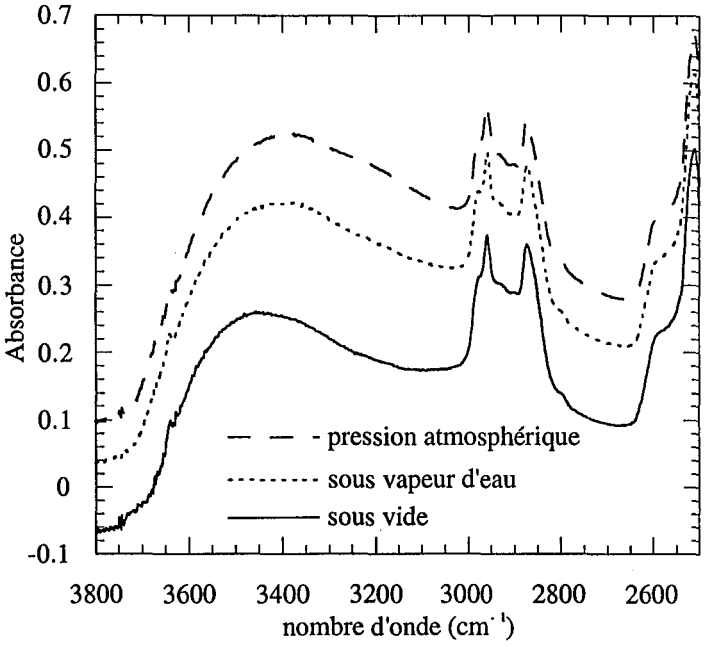
Carbonate + 1.2 μmol/m² d'anhydride



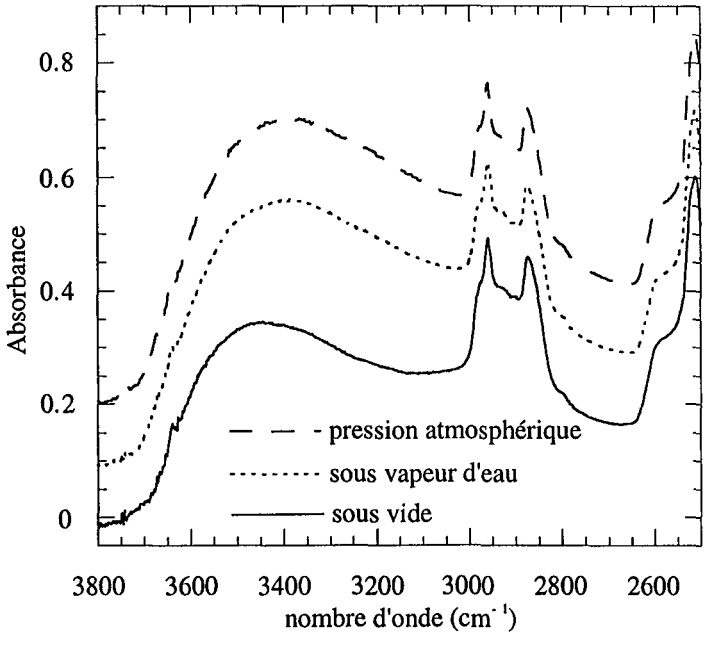
Carbonate + 2.4 μmol/m² d'anhydride



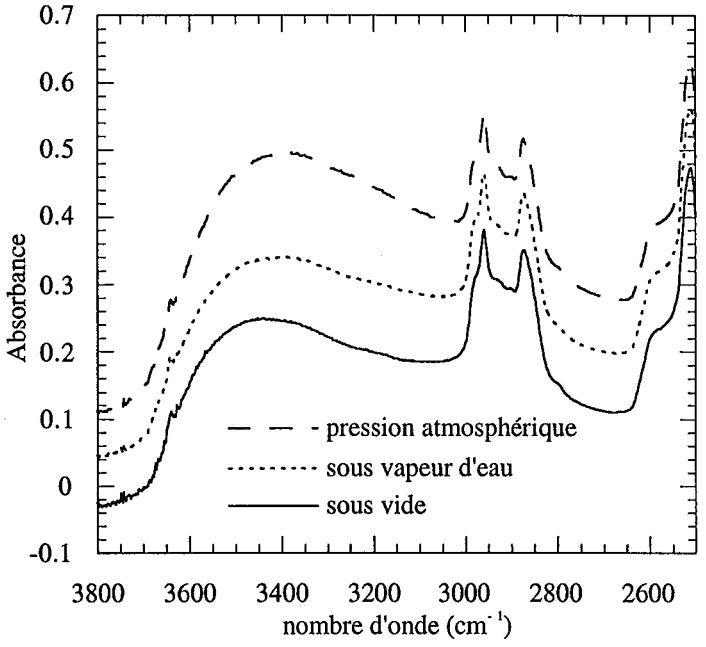
Carbonate + 2.7 μmol/m² d'anhydride



Carbonate + 3.6 μmol/m² d'anhydride



Carbonate + 3.7 µmol/m^2 d'anhydride



INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur VIDAL Alain, Professeur, I.C.S.I., Mulhouse

Monsieur ROUXHET Paul, Professeur, Université Catholique, Louvain-La-Neuve

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur CHAMEROIS Manuel

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Interactions entre trisiloxanes fonctionnalisés et surfaces minérales : applications à l'hydrofugation".

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GEOSCIENCES"**

Fait à Vandoeuvre le, 13 janvier 2000

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE NANCY

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE
F - 54500
VANDŒUVRE CEDEX

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.59

Interactions entre trisiloxanes fonctionnalisés et surfaces minérales : applications à l'hydrofugation.

L'hydrofugation des surfaces minérales est utilisée pour prévenir la dégradation des façades de bâtiments. Pour augmenter les interactions entre les formulations de silicones et les substrats, l'insertion de fonctions d'ancrage dans les réseaux de polyméthylsiloxanes (PDMS) est envisagée. Ainsi, cette étude concerne la rétention en phase cyclohexane de fragments de PDMS fonctionnalisés (les trisiloxanes) à la surface de matériaux représentatifs des façades de bâtiments : une silice, un carbonate, une pyrophyllite et des hydrates cimentaires. Les fonctions d'ancrage étudiées sont des dérivés soit de la pipéridine (amine II et amine III), soit de l'acide succinique (anhydride et diacide). L'adsorption des composés pipéridiniques est fortement conditionnée par la formation de liaisons hydrogène entre les hydroxyles de surface et les groupements azotés. Dans le cas des groupements succiniques, l'adsorption a principalement lieu par l'intermédiaire de fonctions carboxylates. Les différentes signatures spectroscopiques des vibrations d'élongation des liaisons carbonyles des fonctions carboxyliques (anhydride, diacide ou diacide dissocié) sont utilisées pour préciser les phénomènes se produisant en phase liquide, et à la surface des solides. La dernière partie concerne l'examen de l'évolution des propriétés superficielles du carbonate recouvert de quantités croissantes d'anhydride. L'adsorption d'azote et d'argon haute résolution permet la visualisation de l'occupation de la surface par les molécules hydrofugeantes. En outre, il apparaît que l'hydrophobie des solides n'implique pas l'absence d'adsorption de l'eau en phase vapeur. Cependant, la structure de l'eau adsorbée sur de tels solides est fortement perturbée par rapport à celle de l'eau liquide, ou à celle de l'eau adsorbée sur le solide nu.

***Mots clés** : Hydrofugation, mouillabilité, trisiloxanes, adsorption de gaz, eau*

Interactions between functionnalized trisiloxanes and mineral surfaces: applications to hydrophobic coat.

Surface modification of mineral substances with adsorbed organic layers can be used to prevent the weathering of facades. To enhance interactions between the silicone formulations and surfaces, anchorage functions can be inserted in the polydimethylsiloxane (PDMS) network. This study deals with the abstraction of functionalized PDMS fragments (trisiloxane compounds), from cyclohexane, onto minerals typical of most surface materials used for building facades: a silica, a carbonate, a pyrophyllite and cement hydrates. The anchorage functions studied are derived from piperidine (secondary and ternary amine) or succinic acid (anhydride and diacid). The adsorption of piperidinic compounds is strongly dependent on hydrogen bonds formed between the superficial hydroxyl groups and the amine groups. In the case of succinic compounds, adsorption takes place mainly through carboxylate functions. Focussing on the various spectroscopic signatures of stretching vibrations of the carbonyl bonds of the carboxylic functions (anhydride, diacid, dissociated diacid), phenomena in both the liquid phase and on the solid surfaces can be approached precisely. The last part of this thesis examines the evolution of the superficial properties of calcium carbonate powders coated with increasing amounts of anhydride molecules. Using high resolution nitrogen and argon adsorption, it is possible to visualize the progressive coverage of the surface by water-repellent molecules. Water adsorption isotherms reveal that the hydrophobicity of solids does not prevent the adsorption of water molecules but that the structure of adsorbed water layers is strongly perturbated when compared to liquid water or to water adsorbed on the untreated mineral surface.

***Key words** : Wettability, silicone, water adsorption, water-repellent molecules*

Laboratoire Environnement et Minéralurgie

Pôle de l'Eau, ENSG-INPL, UMR CNRS 7569,

15 avenue du Charmois, BP40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex.