



HAL
open science

Etude de l'agrégation de particules solides en milieu non mouillant. Interprétation et modélisation

Patrick Cugnet

► **To cite this version:**

Patrick Cugnet. Etude de l'agrégation de particules solides en milieu non mouillant. Interprétation et modélisation. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2003. Français. NNT: . tel-00012127

HAL Id: tel-00012127

<https://theses.hal.science/tel-00012127>

Submitted on 12 Apr 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée par

Patrick CUGNIET

Pour l'obtention du grade de

Docteur

de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Discipline : Génie des Procédés

**ETUDE DE L'AGREGATION DE PARTICULES SOLIDES EN
MILIEU NON MOUILLANT – INTERPRETATION ET
MODELISATION**

Soutenue à Saint-Etienne le 18 mars 2003

COMPOSITION DU JURY

| | | |
|------------------|---|--------------------|
| Monsieur | G. FEVOTTE | Président |
| Messieurs | P. GARDIN A. GAUNAND | Rapporteurs |
| Messieurs | M. CURNIL F. GRUY H. SAINT-RAYMOND | Examineurs |

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs René LALAUZE puis Michel COURNIL de m'avoir accueilli au sein du centre « Science des Processus Industriels et Naturels » de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne.

Je voudrais ensuite remercier chaleureusement mes deux directeurs de thèse, Frédéric Gruy et Michel COURNIL pour avoir encadré cette thèse d'une part et pour m'avoir permis de la réaliser dans d'excellentes conditions d'autre part. Les compétences, le dévouement et surtout l'amitié qu'ils m'ont témoigné durant ces trois dernières années font que je garderai un excellent souvenir de mon passage dans cet établissement.

Je voudrais également exprimer toute ma gratitude à Messieurs Pascal GARDIN et Hubert SAINT-RAYMOND pour avoir collaboré à ce travail d'un point de vue industriel ainsi que pour la sympathie dont ils m'ont honoré durant ces trois années.

Que Messieurs Gilles FEVOTTE et Alain GAUNAND soient également remerciés pour avoir acceptés en tant que membres du jury de juger le contenu scientifique de cette thèse.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à Sean WILHEM, Pierre-Olivier HUGUES et tout particulièrement à Katja DONATH pour avoir participé aux travaux décrits dans ce manuscrit et contribué ainsi à faire avancer ce travail.

Merci à tout le personnel du centre SPIN qui a participé de près ou de loin à cette thèse.

J'adresse également toute mon amitié aux doctorant(e)s et autres personnes qui « remplissaient » mon emploi du temps en dehors des heures de travail...

Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier mes parents, ma famille, mes amis et bien évidemment Rachel pour m'avoir soutenu tout au long de mes études.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

| | | |
|-------------|---|-----------|
| I | ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE | 5 |
| I.1 | Processus d'agrégation | 5 |
| I.1.1 | Interactions physico-chimiques entre particules solides non hydrophobes (théorie classique) | 7 |
| I.1.1.1 | Forces de Van der Waals | 7 |
| I.1.1.2 | Interaction répulsive de la double couche | 8 |
| I.1.1.3 | Interaction entre des particules solides hydrophiles dans un milieu eau – éthanol | 10 |
| I.1.2 | Interaction hydrodynamique entre particules primaires | 12 |
| I.1.3 | Morphologie des agrégats | 14 |
| I.1.3.1 | Dimension fractale | 14 |
| I.1.3.2 | Estimation de l'évolution de la taille d'agrégats fractals au cours de l'agrégation | 15 |
| I.1.3.3 | Valeurs de la dimension fractale des agrégats | 16 |
| I.1.3.3.1 | Modèles conceptuels | 16 |
| I.1.3.3.2 | Modèles d'agrégation balistique | 17 |
| I.1.3.3.3 | Modèles d'agrégation à diffusion limitante (DLA) | 17 |
| I.1.3.3.4 | Modèles d'agrégation à réaction limitante (RLA) | 17 |
| I.1.3.4 | Valeur de la dimension fractale suivant les modèles d'agrégation | 18 |
| I.1.3.4.1 | Valeur de la dimension fractale | 18 |
| I.1.3.4.2 | Modification de la dimension fractale due aux effets de restructuration | 18 |
| I.1.4 | Hydrodynamique des agrégats | 19 |
| I.1.4.1 | Ecoulement d'un fluide par rapport à un agrégat | 19 |
| I.1.4.2 | Perméabilité d'agrégats poreux | 20 |
| I.1.4.3 | Collision entre agrégats poreux | 23 |
| I.1.5 | Fragmentation des agrégats | 25 |
| I.2 | Interaction hydrophobe entre 2 particules et conséquences sur l'agrégation | 27 |
| I.2.1 | Mouillabilité | 27 |
| I.2.2 | Origine de la force hydrophobe | 28 |
| I.2.3 | Mesure de la force hydrophobe | 29 |
| I.2.4 | Formation des cavités | 31 |
| I.2.5 | Effet de différents paramètres sur l'interaction entre des particules hydrophobes | 34 |
| I.2.5.1 | Effet de l'électrolyte | 34 |
| I.2.5.2 | Effet de la température | 34 |
| I.2.5.3 | Effet de l'éthanol | 34 |
| I.2.5.4 | Effet d'un gaz dissous dans le solvant | 34 |
| I.2.6 | Influence de l'hydrophobie sur la dynamique de l'agrégation | 35 |
| II | MOYENS EXPERIMENTAUX | 39 |
| II.1 | Introduction | 39 |
| II.2 | Caractérisation des produits utilisés | 39 |
| II.2.1 | Phases liquides | 39 |
| II.2.1.1 | Propriétés physiques | 40 |
| II.2.1.2 | Indice de réfraction | 40 |
| II.2.2 | Solides | 41 |
| II.2.2.1 | Traitement de la silice | 41 |
| II.2.2.2 | Caractérisation de l'hydrophobie des silices traitées | 42 |
| II.2.2.3 | Préparation des pastilles | 42 |
| II.2.2.4 | Mesure des angles de contact | 43 |
| II.2.2.5 | Résultats obtenus | 43 |
| II.2.2.6 | Mesure de l'indice de réfraction de la silice | 44 |

| | | |
|--------------|---|------------|
| II.2.2.6.1 | Mesure de l'indice de réfraction d'un mélange eau – glycérol | 45 |
| II.2.2.6.2 | Mesure de l'absorbance de la silice | 45 |
| II.3 | La turbidimétrie | 47 |
| II.3.1 | Diffusion de la lumière par une particule sphérique ou non sphérique (théorie de Mie) | 47 |
| II.3.2 | Exploitation de la mesure de turbidité | 49 |
| II.4 | Analyseur de fluctuations de turbidité | 49 |
| II.5 | Analyse d'images | 51 |
| II.6 | Description du montage expérimental | 52 |
| II.6.1 | Protocole expérimental | 56 |
| II.7 | Autres techniques expérimentales | 57 |
| II.7.1 | Zétamétrie | 57 |
| II.7.2 | Granulométrie laser | 57 |
| II.7.3 | Principe de la désintégration ultrasonique | 57 |
| III | RESULTATS EXPERIMENTAUX | 61 |
| III.1 | Introduction | 61 |
| III.2 | Caractérisation de la dynamique d'agrégation | 61 |
| III.2.1 | Introduction | 61 |
| III.2.2 | Influence de la fraction volumique en solide | 62 |
| III.2.3 | Influence des ultrasons | 63 |
| III.2.4 | Confirmation du point de charge nulle | 65 |
| III.2.5 | Influence de la vitesse d'agitation | 67 |
| III.2.6 | Influence de la mouillabilité | 70 |
| III.2.6.1 | Introduction | 70 |
| III.2.6.2 | Résultats expérimentaux | 71 |
| III.3 | Caractérisation de la morphologie des agrégats | 76 |
| III.3.1 | Introduction | 76 |
| III.3.2 | Caractérisation d'une suspension d'agrégats par analyse de fluctuations de turbidité | 76 |
| III.3.2.1 | Mise en œuvre | 76 |
| III.3.2.2 | Analyse qualitative | 77 |
| III.3.2.2.1 | Courbes de turbidité en fonction du temps | 77 |
| III.3.2.2.2 | courbes de section efficace de diffusion en fonction du temps | 79 |
| III.3.2.2.3 | Variation du nombre moyen de particules en fonction du temps | 80 |
| III.3.2.3 | Analyse quantitative | 82 |
| III.3.2.3.1 | Agrégation des silices 1,5 μm | 82 |
| III.3.2.3.2 | agrégation des silices 0,5 μm | 82 |
| III.3.3 | Caractérisation d'une suspension d'agrégats par sa dynamique de sédimentation | 83 |
| III.3.3.1 | Introduction | 83 |
| III.3.3.2 | Etude turbidimétrique | 83 |
| III.3.3.3 | Exploitation des résultats expérimentaux | 88 |
| III.3.3.3.1 | Relation taille – vitesse de sédimentation | 88 |
| III.3.3.3.2 | Détermination expérimentale de Ω | 89 |
| III.3.3.3.3 | Application à la sédimentation des suspensions de silice | 91 |
| III.3.4 | Analyse d'images sur les agrégats | 93 |
| III.3.5 | Synthèse des résultats obtenus | 100 |
| III.4 | Approche du système industriel | 101 |
| III.4.1 | Introduction | 101 |
| III.4.2 | Influence des bulles sur l'agrégation | 101 |
| III.4.2.1 | Généralités | 101 |
| III.4.2.2 | Conclusion | 107 |
| III.4.3 | Expériences d'agrégation en milieu désaéré | 108 |

| | | |
|--------------|---|------------|
| III.4.3.1 | Protocole expérimental | 108 |
| III.4.3.2 | Résultats expérimentaux | 108 |
| III.4.3.3 | Conclusion | 110 |
| III.5 | Synthèse des résultats expérimentaux obtenus | 110 |
| IV | MODELISATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS | 115 |
| IV.1 | Objectifs | 115 |
| IV.2 | Méthodologie | 115 |
| IV.2.1 | Modèles d'agrégation - fragmentation | 115 |
| IV.2.2 | Détermination des propriétés optiques des agrégats de silice | 117 |
| IV.2.2.1 | Diffusion de la lumière par une particule primaire | 117 |
| IV.2.2.2 | Diffusion de la lumière par un agrégat | 118 |
| IV.2.3 | Diffusion de la lumière par des agrégats de silice contenant des bulles d'air | 119 |
| IV.2.3.1 | Propriétés optiques d'un système eau – silice - air | 119 |
| IV.2.3.2 | Diffusion de la lumière par une particule primaire « contenant » de l'air | 120 |
| IV.2.3.3 | Diffusion de la lumière par un agrégat de silice contenant de l'air | 121 |
| IV.2.3.3.1 | Similitude des modèles IRE et DA | 121 |
| IV.2.3.3.2 | Effet d'une mince couche de gaz | 122 |
| IV.3 | Simulations de l'évolution temporelle de turbidité | 126 |
| IV.3.1 | Influence de la vitesse d'agitation sur l'agrégation | 126 |
| IV.3.1.1 | Silice hydrophile | 126 |
| IV.3.1.2 | Silice hydrophobe | 131 |
| IV.3.2 | Influence d'un milieu désaéré | 142 |
| IV.3.3 | Influence de la mouillabilité | 144 |
| IV.3.3.1 | Silice hydrophile | 144 |
| IV.3.3.2 | Silice hydrophobe | 148 |
| IV.4 | Synthèse | 151 |
| V | CONCLUSION ET PERSPECTIVES | 155 |
| | REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 161 |
| | NOMENCLATURE | 171 |

*Introduction à l'étude de
l'agrégation de particules
solides en milieu non mouillant*

INTRODUCTION

La compréhension des mécanismes d'agrégation durant lesquels des particules initialement isolées s'associent entre elles pour former des agrégats, est d'une importance capitale pour connaître la taille finale et la morphologie des solides qui déterminent les propriétés du produit final.

Ainsi, les processus d'agrégation revêtent une grande importance dans de nombreuses disciplines scientifiques et ont maintes applications dans des domaines tels que la pollution de l'air, la purification de l'eau, la production de produits pharmaceutiques, la fabrication de céramiques...

Une autre application concrète des processus d'agrégation concerne l'industrie sidérurgique où, pour désoxyder l'acier, on utilise le pouvoir réducteur de l'aluminium. En effet, l'aluminium plongé dans l'acier en fusion, provoque sa désoxydation par formation de particules d'alumine.

Les inclusions d'alumine ainsi formées ont une taille de 3 à 4 μm . Des observations ont montré que dans les bains d'acier liquide, ces inclusions se rassemblent sous forme d'agrégats qui peuvent avoir des dimensions relativement importantes (50 à 300 μm).

La preuve a été faite que les inclusions d'un agrégat sont en contact 2 à 2. La surface initiale de contact entre 2 inclusions est relativement faible puisque les inclusions sont solides.

En principe, l'établissement de ce "contact par pointes" pourrait être suffisant pour maintenir ensemble les inclusions, mais si le mouvement du bain est capable d'établir le contact primaire, il faut admettre qu'il peut aussi être capable de séparer ces inclusions.

Les agrégats ainsi formés sont donc soumis à un phénomène de fragmentation qui a tendance à diminuer leur taille.

Pour que les inclusions demeurent sous forme d'agrégats (qui plus est, de taille importante) malgré la turbulence du bain, il faut admettre qu'un autre mécanisme, consécutif à l'établissement du contact primaire, doit se produire.

L'hypothèse envisagée est que le métal liquide se retire de l'espace qui entoure la zone de contact. Cependant, ce retrait se fait spontanément uniquement lorsque l'angle de contact entre le métal liquide et l'oxyde est plus grand que 90° . On est alors en présence d'un cas de non mouillabilité. Plus la valeur de l'angle de contact augmente, plus le métal liquide se retirera facilement. Ce retrait aura pour conséquence la formation d'agrégats plus stables, les inclusions étant liées entre elles par des ponts gazeux qui jouent plus ou moins un rôle de ressort.

L'étude des conditions de formation et les caractéristiques des agrégats a donné lieu à plusieurs travaux dont ceux, pionniers, de [Kozakévitch et Lucas, 1968] et [Kozakévitch et Olette, 1971].

Cependant, du fait du manque d'études systématiques (température du bain 1900 K !), beaucoup de points demeurent obscurs. Néanmoins, il apparaît que la caractéristique de non-mouillabilité des inclusions d'alumine par la phase liquide est un élément essentiel de la compréhension des phénomènes.

Aussi, afin de mieux comprendre ces problèmes, les recherches ont été orientées selon 2 axes différents :

- les processus d'agrégation
- l'interaction hydrophobe entre 2 particules et les conséquences que cela entraîne sur l'agrégation

L'étude expérimentale de l'agrégation de particules d'alumine dans un bain d'acier liquide, présente des difficultés opératoires bien évidentes et de ce fait, il est plus facile d'opérer sur un système modèle, en l'occurrence une suspension aqueuse de particules de silice rendues hydrophobes.

En effet, les particules d'alumine se comportent vis-à-vis du bain d'acier liquide comme un solide plongé dans un liquide non mouillant et par analogie, la silice, une fois rendue hydrophobe, se comporte comme telle vis-à-vis du milieu aqueux. De plus, les tailles de particules de silice retenues sont proches de celles des particules d'alumine à savoir une dimension proche du micron.

L'objectif de ce travail est d'étudier expérimentalement la formation des agrégats en milieu non mouillant et de la modéliser afin de pouvoir à terme intervenir sur certaines conditions opératoires du procédé et mettre en œuvre des procédures d'élimination des agrégats dans l'acier liquide.

La première partie de ce rapport sera consacrée à une étude bibliographique au cours de laquelle les phénomènes liés à l'agrégation seront tout d'abord étudiés avant d'aborder les spécificités engendrées par l'interaction entre 2 particules hydrophobes.

Dans la seconde partie, les moyens expérimentaux mis en œuvre pour réaliser cette étude seront étudiés.

La troisième partie sera consacrée aux résultats expérimentaux obtenus durant cette étude. Ainsi, l'effet de nombreux paramètres sera étudié (vitesse d'agitation, nature de la phase liquide, présence de bulles ...) afin de caractériser la dynamique d'agrégation, la morphologie des agrégats...

Enfin, la dernière partie sera consacrée à la modélisation des phénomènes d'agrégation où les simulations seront comparées aux résultats expérimentaux afin de valider les modèles proposés.

Etude bibliographique

Processus d'agrégation

Interactions physico-chimiques entre particules solides non hydrophobes (théorie classique)

Forces de Van der Waals

Interaction répulsive de la double couche

Interaction entre des particules solides hydrophiles dans un milieu eau – éthanol

Interaction hydrodynamique entre particules primaires

Morphologie des agrégats

Dimension fractale

Estimation de l'évolution de la taille d'agrégats fractals au cours de l'agrégation

Valeurs de la dimension fractale des agrégats

Modèles conceptuels

Modèles d'agrégation balistique

Modèles d'agrégation à diffusion limitante (DLA)

Modèles d'agrégation à réaction limitante (RLA)

Valeur de la dimension fractale suivant les modèles d'agrégation

Valeur de la dimension fractale

Modification de la dimension fractale due aux effets de restructuration

Hydrodynamique des agrégats

Ecoulement d'un fluide par rapport à un agrégat

Perméabilité d'agrégats poreux

Collision entre agrégats poreux

Fragmentation des agrégats

Interaction hydrophobe entre 2 particules et conséquences sur l'agrégation

Mouillabilité

Origine de la force hydrophobe

Mesure de la force hydrophobe

Formation des cavités

Effet de différents paramètres sur l'interaction entre des particules hydrophobes

Effet de l'électrolyte

Effet de la température

Effet de l'éthanol

Effet d'un gaz dissous dans le solvant

Influence de l'hydrophobie sur la dynamique de l'agrégation

I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Processus d'agrégation

La compréhension du mécanisme d'agrégation est d'une importance primordiale vis-à-vis du comportement, du maniement et du traitement de la suspension (et des produits), notamment en ce qui concerne son état de dispersion et la taille finale des agrégats.

L'agrégation prend place quand deux ou plusieurs particules se rencontrent et adhèrent de manière définitive. A l'exception d'une population très dense, la rencontre simultanée entre 3 particules et plus peut être ignorée.

Pour que deux particules s'agrègent, elles doivent d'abord se rapprocher grâce à un mécanisme de transport. C'est l'hydrodynamique de la suspension qui confère aux particules voisines des vitesses différentes qui peuvent provoquer la collision.

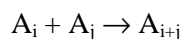
La différence de vitesse entre des particules voisines peut résulter d'un mouvement Brownien, de la variation spatiale de la vitesse du fluide ou de l'inertie des différentes particules.

Après la collision, suivant que les forces s'exerçant entre les particules soient attractives ou répulsives, les particules restent en contact ou se séparent.

[de Boer 1989] distingue 4 étapes différentes dans le processus d'agrégation :

- formation de doublets causés par la collision entre des particules primaires
- début de la formation d'agrégats plus grands
- diminution de la vitesse globale d'agrégation parce que les agrégats de grandes dimensions se fragmentent
- établissement d'un état « d'équilibre dynamique » entre agrégation et fragmentation.

L'agrégation est donc un processus dynamique assimilable à un ensemble de réactions quasi-chimiques :



A_i : agrégat composé de i particules primaires

A_j : agrégat composé de j particules primaires

A_{i+j} : agrégat composé de $i+j$ particules primaires

On supposera que la suspension est composée initialement de particules primaires identiques. La cinétique d'agrégation peut alors s'écrire :

$$\frac{dn_{i+j}}{dt} = K_{ij} n_i n_j \quad (\text{Eq. I-1})$$

n_i est la concentration en agrégats composés de i particules primaires et K_{ij} est la constante cinétique ou noyau d'agrégation

La dynamique de l'agrégation se traduira par un bilan de population qui conduira à l'évaluation de $n_i(t)$.

La constante cinétique s'exprime habituellement de la façon suivante :

$$K_{ij} = K_{ij}^0 \alpha_{ij} \quad (\text{Eq. I-2})$$

K_{ij}^0 : constante cinétique liée à la fréquence de collision ($=K_{ij}^0 n_i n_j$)
 α_{ij} : efficacité de collision

K_{ij}^0 est le noyau d'agrégation qui ne dépend que de la nature de la collision (sans interaction physico-chimique ou hydrodynamique). Il est fonction de la taille des deux objets qui se rencontrent (a_i et a_j) et de la cause de la collision.

- si la collision est due au mouvement brownien

$$K_{ij}^{0,b} = \frac{2k_B T}{3\mu} (a_i + a_j) \left(\frac{1}{a_i} + \frac{1}{a_j} \right) \quad (\text{Eq. I-3})$$

$K_{ij}^{0,b}$: noyau d'agrégation brownien

- si la collision est due au cisaillement local dans un écoulement laminaire ou turbulent

$$K_{ij}^{0,c} = \frac{4}{3} \dot{\gamma} (a_i + a_j)^3 \quad (\text{Eq. I-4})$$

$K_{ij}^{0,c}$: noyau d'agrégation dû au cisaillement

[Adachi et al 1994] propose d'exprimer K_{ij} comme la somme des deux contributions :

$$K_{ij} = K_{ij}^{0,b} * \alpha_{ij}^b + K_{ij}^{0,c} * \alpha_{ij}^c \quad (\text{Eq. I-5})$$

Ce travail présente des résultats relatifs au comportement de particules micrométriques dans un réacteur fortement agité. L'agrégation y a lieu dans les plus petits tourbillons de l'écoulement turbulent. Il est alors admis que l'origine de l'agrégation est la collision due au cisaillement local du fluide porteur.

Cependant, si les particules sont de taille inférieure à 0,1 μm , le mouvement Brownien est prépondérant. En revanche, il peut être négligé pour des particules plus grosses ($> 0.8\mu\text{m}$) [Levich 1962]. Des particules de taille inférieure à l'échelle de Kolmogorov ($> 10 \mu\text{m}$ dans un réacteur agité) sont portées par l'écoulement laminaire cisailé supposé régner au sein des petits tourbillons. Des particules plus grandes que l'échelle de Kolmogorov sont, elles, soumises aux fluctuations de vitesse du fluide (milieu turbulent).

Rappelons quelques éléments de théorie de la turbulence nécessaires à la compréhension de ce texte. Dans un écoulement turbulent, l'énergie, provenant d'une source externe telle qu'une agitation mécanique par exemple, est transférée des plus grands tourbillons aux plus petits dans lesquels cette énergie est dissipée sous forme d'interactions visqueuses.

L'échelle de taille des plus petits tourbillons est donnée par la micro-échelle de Kolmogorov η .

$$\eta = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad (\text{Eq. I-6})$$

où ε est la vitesse de dissipation d'énergie turbulente par unité de masse

La vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ est proportionnelle à $\left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2}$

La contrainte moyenne de cisaillement τ_c s'exprime ainsi :

$$\tau_c = \mu \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. I-7})$$

Si la turbulence dans un réacteur agité est homogène, la valeur moyenne de la vitesse de dissipation d'énergie turbulente $\bar{\varepsilon}$ s'exprime par la relation suivante issue de l'analyse dimensionnelle du problème :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{N_p \omega^3 D_a^5}{V} \quad (\text{Eq. I-8})$$

N_p : nombre de puissance
 ω : vitesse de rotation de l'agitateur
 D_a : diamètre de l'agitateur
 V : volume du réacteur

On rend compte des interactions physico-chimiques et hydrodynamiques par l'intermédiaire de l'efficacité de collision α_{ij} qui dépend du potentiel d'interaction total entre les deux objets et de la résistance hydrodynamique au rapprochement des objets entrant en collision.

Dans la suite, nous nous attacherons à la détermination de α_{ij} .

I.1.1 Interactions physico-chimiques entre particules solides non hydrophobes (théorie classique)

L'état colloïdal se caractérise par une surface spécifique très élevée c'est-à-dire par un grand rapport surface / volume. De ce fait, le comportement physico-chimique des particules colloïdales est dominé par la nature et les propriétés de leur surfaces.

Au contact d'un milieu de dispersion liquide, ces surfaces vont donner lieu à des processus physico-chimiques divers (adsorption, dissociation de groupes fonctionnels de surface...). Au travers de ces processus, les particules colloïdales peuvent acquérir une charge électrique superficielle qui modifie la distribution des autres espèces chargées présentes dans le milieu.

Ces phénomènes vont conduire à la formation de diverses couches électrochimiques au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface.

Les interactions électrostatiques générées par ces couches, associées aux interactions attractives de type Van der Waals (dues à l'interaction entre les dipôles instantanés constituant chaque particule), vont gouverner les phénomènes à l'interface entre les particules colloïdales et le milieu de dispersion. Cependant, dans le cas de particules hydrophobes, une interaction physico-chimique supplémentaire (= interaction hydrophobe) vient s'ajouter aux interactions dus aux forces de Van der Waals et de la double couche électrique mais cela sera abordé lors du paragraphe I.2.

I.1.1.1 Forces de Van der Waals

L'énergie mise en jeu pour ce type de forces est assez faible par rapport aux liaisons covalentes (1 à 10 kJ/mol pour les interactions de Van der Waals contre 200 à 400 kJ/mol pour les liaisons covalentes). Les éléments (molécules ou atomes) constituant deux particules macroscopiques interagissent entre eux grâce aux forces dispersives de Van der Waals ; leur expression est due à London.

Le résultat au niveau de l'interaction entre deux objets macroscopiques est une force attractive dont le potentiel est :

$$V_A = -A_{131}f_{g\acute{e}om} \quad \text{(Eq. I-9)}$$

A_{131} : constante de Hamaker du système particule solide (1) - milieu liquide (3).

Pour deux sphères identiques de rayon a_1 .

$$f_{g\acute{e}om} = \frac{1}{6} \left[\frac{2a_1^2}{r^2 - 4a_1^2} + \frac{2a_1^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4a_1^2}{r^2} \right] \quad \text{(Eq. I-10)}$$

r : distance entre les centres des particules sphériques

$$A_{131} = A_{11} + A_{33} - 2A_{13} \approx (A_{11}^{1/2} - A_{33}^{1/2})^2 \quad \text{(Eq. I-11)}$$

A_{ij} : constante de Hamaker relative aux interactions entre un matériau de type i et un matériau de type j dans le vide

Lorsque la distance de séparation $H (= r - 2a_1)$ est petite devant le rayon a_1 , on a :

$$V_A = -\frac{A_{131}a_1}{12H} \quad \text{(Eq. I-12)}$$

I.1.1.2 Interaction répulsive de la double couche

Toute particule solide présente dans un milieu liquide peut acquérir une charge surfacique. Pour cela, plusieurs mécanismes peuvent contribuer à la formation de la charge électrique sur la particule :

- dissociation de groupes ionisables de surface
- adsorption d'ions de la solution
- adsorption de surfactants ioniques ou de polyélectrolytes

L'interface particule - solution peut être représentée par un système plus ou moins complexe de plusieurs couches électriques. Bien que le milieu colloïdal soit globalement neutre électriquement, les ions présents dans l'électrolyte, soumis d'une part au potentiel électrostatique développé par la surface et d'autre part à l'agitation moléculaire qui tend à homogénéiser leur distribution, se répartissent non uniformément au voisinage de la surface selon leur charge.

Les ions de charge opposée à la charge superficielle (contre-ions) ont tendance à se concentrer au voisinage de la surface alors que les ions de même signe (co-ions) sont repoussés vers l'extérieur.

Le modèle le plus simple pouvant rendre compte de la distribution des charges dans les suspensions colloïdales est celui de la double couche.

La représentation schématisée sur la figure 1 de l'interface particule – solution dans le cadre du modèle de la double couche est :

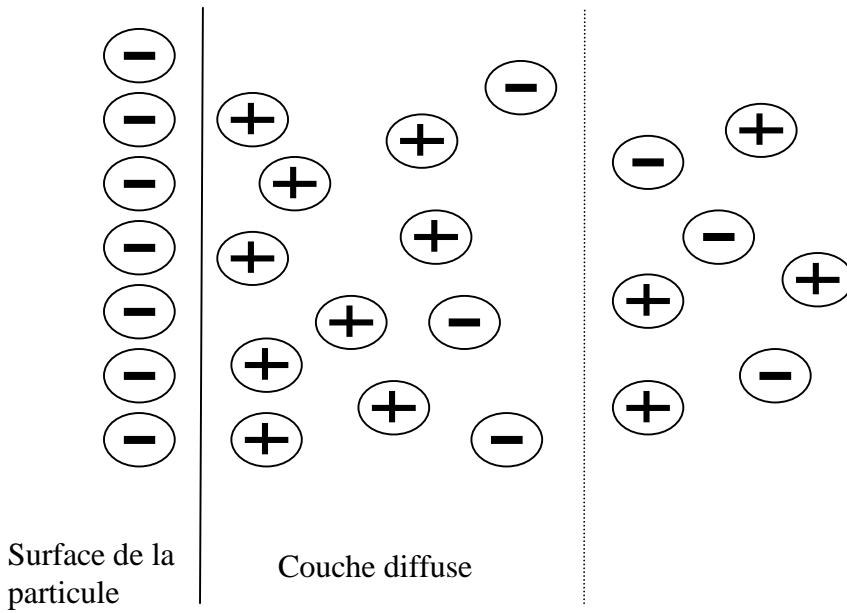


Figure I-1 : Représentation schématique de la double couche (cas d'une surface chargée négativement)

Généralement, on divise les différentes couches électriques en deux zones principales.

Ces deux zones sont séparées par le plan externe d'Helmholtz qui correspond au plan de cisaillement du solvant lors du mouvement de la particule et dont la valeur du potentiel électrostatique ψ dans ce plan est par définition le potentiel zéta ζ .

D'après les hypothèses émises par Gouy et Chapman, considérant que les ions de la couche diffuse sont des charges ponctuelles distribuées selon une distribution de Boltzmann et que le solvant n'influence la double couche qu'au travers de sa constante diélectrique, la densité volumique de charge ρ_c , en fonction des coordonnées de l'espace, est alors donnée par :

$$\rho_c = \sum_i Z_i e c_i \exp\left(\frac{Z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. I-13})$$

c_i : nombre de charge de valence Z_i par unité de volume de solution

e : charge de l'électron

ψ : potentiel électrostatique en un point donné.

La densité de charge ρ_c est reliée au potentiel ψ par l'équation de Poisson :

$$\Delta \psi = \frac{-\rho_c}{\xi_0 \xi_D} \quad (\text{Eq. I-14})$$

ξ_0 : permittivité électrique du vide

ξ_D : constante diélectrique du milieu

Lors de l'approche de deux particules, le recouvrement de leurs couches diffuses va entraîner l'augmentation du potentiel électrostatique dans toute la zone inter-particulaire. En conséquence, dans cette zone de la solution, la densité de contre-ions va augmenter et le solvant va être repoussé en dehors de l'espace inter-particulaire. Ainsi, la pression osmotique au centre de la zone perturbée va être différente de celle au sein de la solution, ce qui aura pour effet de repousser les particules.

L'énergie potentielle de l'interaction électrique de la double couche entre 2 sphères inégales est calculée en utilisant la formule de [Gregory 1981] :

$$V_r = 32 \pi \xi_0 \xi_D a \left(\frac{k_B T}{e Z_i} \right)^2 \tanh \left(\frac{e Z_i \zeta_1}{4 k_B T} \right) \tanh \left(\frac{e Z_i \zeta_2}{4 k_B T} \right) \exp(-\kappa H) \quad (\text{Eq. I-15})$$

ξ_D : constante diélectrique relative à la double couche

ζ_i : potentiel zéta des particules

κ : inverse de la longueur de Debye – Hückel

$$\kappa = \left(\frac{2 I e^2}{\xi_D k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. I-16})$$

I : force ionique

I.1.1.3 Interaction entre des particules solides hydrophiles dans un milieu eau – éthanol

[Ren et al 2001] ont étudié la dispersion de particules de silice dans des mélanges eau – éthanol. Pour cela, ils se sont intéressés à la stabilité de ces dispersions qu'ils ont déterminée en mesurant la vitesse de sédimentation des particules. Ils ont ainsi montré que la stabilité de la dispersion augmentait lorsque la fraction volumique d'éthanol augmentait jusqu'à atteindre la valeur de 50 %, puis rediminuait. [Ren et al 2001] affirment également que la suspension de silice est plus stable dans l'éthanol pur que dans l'eau pure. Ce comportement montre une bonne corrélation entre l'épaisseur du film de solvation et la teneur en eau présente dans le milieu, suggérant que l'épaisseur du film de solvation est le facteur déterminant de la stabilité des suspensions.

Afin de déterminer l'épaisseur de ce film, on utilise la dépendance de la viscosité de la suspension à l'égard de la fraction volumique en solide. C'est ainsi que [Ren et al 2001] ont proposé une modification de l'équation d'Einstein pour déterminer l'épaisseur du film de solvation. A cause des propriétés particulières de ce film de solvation (structure quasi figée et force de cohésion très grande), [Derjaguin et al 1974] puis [Churaev et al 1985] considèrent ce film de solvation comme une partie intégrante des particules solides plutôt « qu'appartenant » au milieu liquide.

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + 2,5 \left(1 + \frac{\Delta a_1}{a_1} \right)^3 \phi \quad (\text{Eq. I-17})$$

μ : viscosité du liquide (ou du mélange) « contenant » les particules

μ_0 : viscosité du liquide (ou du mélange) sans les particules

ϕ : fraction volumique

a_1 : rayon des particules

Δa_1 : épaisseur du film de solvation

Cette relation permet donc en mesurant la viscosité du liquide avec et sans particules de déterminer l'épaisseur du film de solvation.

[Shinto et al 1999] se sont également intéressés à ce sujet et leurs résultats sont les suivants :

Les molécules d'éthanol (= amphiphiles) sont adsorbées sur la surface hydrophile des particules pour former une bicouche d'amphiphiles (figure 2).

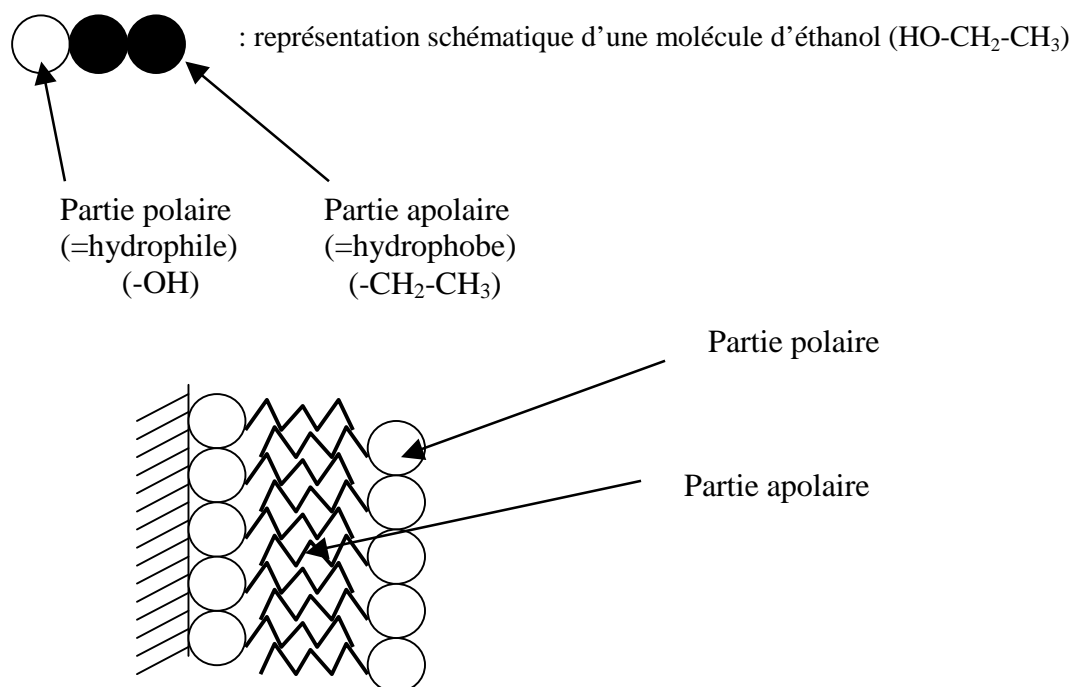


Figure I-2 : Représentation de la bicouche d'amphiphiles sur la surface hydrophile d'une particule

Ainsi, les surfaces se repoussent lorsque la distance de séparation est proche de l'épaisseur de la bicouche d'amphiphiles (figure I-3).

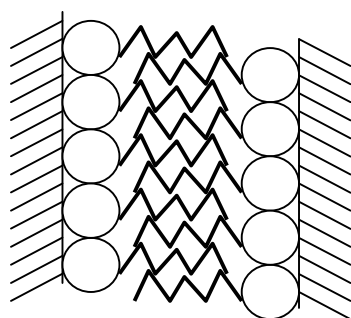


Figure I-3 : Représentation de la bicouche d'amphiphiles entre deux surfaces hydrophiles

En présence d'eau, ces auteurs ont montré que les molécules d'eau s'adsorbaient préférentiellement (par rapport à l'éthanol) et exclusivement à l'extérieur de la double couche d'amphiphiles car elles ne pénètrent pas dans celle-ci laquelle est fortement hydrophobe. Cela aura pour conséquence de « chasser » les molécules d'éthanol vers l'extérieur du contact entre 2 particules hydrophiles comme on peut le voir sur la figure I-4.

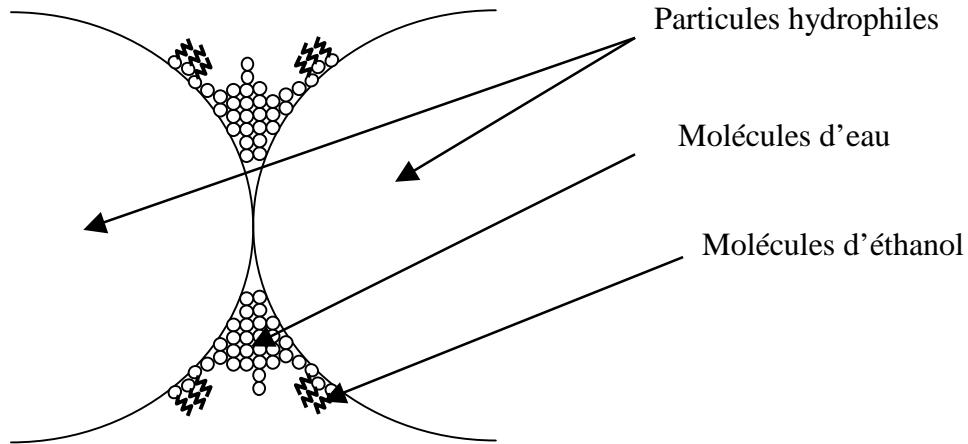


Figure I-4 : Représentation des molécules d'eau et des molécules d'éthanol autour du point de contact entre deux particules hydrophiles.

I.1.2 Interaction hydrodynamique entre particules primaires

L'usage est d'étudier les aspects hydrodynamiques des derniers instants précédant la collision en tenant compte des interactions physico-chimiques. Ceci se fait au travers de l'efficacité de collision.

La collision entre deux particules est fortement influencée par le fluide environnant. Ce dernier intervient à deux niveaux puisqu'il va :

- d'une part imposer la fréquence de collision ($= K_{ij}^0 n_i n_j$)
- d'autre part affecter l'approche des deux particules ; de façon imagée, le drainage du liquide entre les particules modifie la cinétique de leur agrégation.

La vitesse relative de deux objets de type i et j \vec{V}_{ij} est la somme de trois termes [Zeichner 1977] :

$$\vec{V}_{ij} = \vec{V}_e + \vec{V}_{int} + \vec{V}_b \quad (\text{Eq. I-18})$$

\vec{V}_e : vitesse relative due à l'écoulement (en tenant compte du drainage)

\vec{V}_{int} : contribution des forces d'interaction à la vitesse relative des deux objets

\vec{V}_b : vitesse relative liée au mouvement brownien

Cette équation cinématique permet de déterminer les trajectoires relatives des particules entrant en collision.

La densité n_j de particules j au voisinage de la particule de référence (on prendra i) obéit à l'équation de conservation :

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot n_j \vec{V}_{ij} = 0 \quad (\text{Eq. I-19})$$

La vitesse de collision est alors :

$$J_{ij} = \bar{n}_i \int_{\Sigma} (\bar{n}_j \vec{V}_{ij}) d\vec{S} = K_{ij} \bar{n}_i \bar{n}_j \quad (\text{Eq. I-20})$$

où Σ est la surface de collision (interception) qui correspond à la zone où une particule 2 est certaine de rencontrer une particule 1. \bar{n}_i et \bar{n}_j sont les concentrations particulaires moyennes (dans le réacteur) à l'instant t et dS, une portion de la surface de collision Σ .

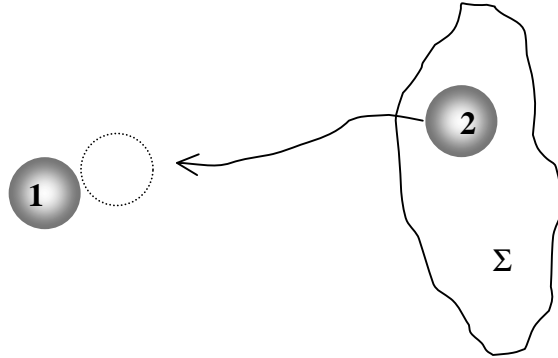


Figure I-5 : Représentation de la surface de collision d'une particule

Le coefficient d'efficacité est déduit (numériquement dans le cas général) de l'équation I-20. On peut cependant en proposer des expressions simplifiées dans certains cas particuliers. Pour l'agrégation brownienne de particules de même taille, [Spielman 1970] a proposé :

$$\alpha_{ij}^b = \left[2a_1 \int_{2a_1}^{\infty} \frac{e^{-v_r/kT}}{G(r)r^2} dr \right]^{-1} \quad (\text{Eq. I-21})$$

$G(r)$ est un coefficient de mobilité (sans dimension) traduisant les interactions hydrodynamiques qui peut être expliqué de la façon suivante :

une particule sphérique isolée maintenue à une vitesse constante v dans un fluide au repos subit de la part de ce dernier une force de frottement F qui obéit à la loi de Stokes :

$$F = f \cdot v = 6\pi\mu va_1 \quad (\text{Eq. I-22})$$

f : facteur de friction

A l'approche d'une autre particule se déplaçant vers elle à la même vitesse absolue, la particule subit une force de frottement de plus en plus grande : on introduit alors la fonction $G(r)$.

$$F = \frac{fv}{G(r)} \quad (\text{Eq. I-23})$$

Une bonne approximation pour $G(r)$ est :

$$G(r) = \frac{2(r-2a_1)}{a_1+2(r-2a_1)} \quad (\text{Eq. I-24})$$

Quand r tend vers l'infini, $G(r)$ tend vers 1 ; quand r tend vers $2a_1$ (contact), $G(r)$ tend vers 0.

Remarque : Dans les simulations, α_{ij}^b sera pris égal à 0,2.

Dans le cas de l'agrégation sous écoulement (laminaire ou turbulent), pour des particules de même taille et en l'absence de force répulsive, nous avons [Van de Ven, Mason 1977] :

$$\alpha_{ij}^{CH} \approx \left(\frac{A}{36\pi\mu\gamma a_1^3} \right)^{0,18} = C_A^{0,18} \quad (\text{Eq. I-25})$$

Ceci montre que, pratiquement, α_{ij}^H est compris entre 0,1 et 1.

[Higashitani 1982] qui a étudié l'effet du rapport des tailles des particules s'agréant sur le coefficient d'efficacité (toujours en l'absence de force répulsive) constate que plus les tailles des particules sont différentes, moins la collision est efficace.

[Saint-Raymond 1997] a étendu l'approche de [Spielman 1970] en remplaçant la diffusivité brownienne par la diffusivité turbulente [Levich 1962] :

$$D_t = \beta \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} r^2 \quad (\text{Eq. I-26})$$

β : coefficient de proportionnalité voisin de l'unité

Un calcul élémentaire conduit dans le cas de forces de Van der Waals - London à l'expression du coefficient d'efficacité :

$$\alpha_{ij}^{CH} = \left[24 \int_2^\infty \frac{e^{-18\pi C_a \int_{s'}^{\infty} \frac{1}{s^2} \frac{dV'(s)}{ds} ds}}{r'^4 G(r')} dr' \right]^{-1} \quad (\text{Eq. I-27})$$

$$V' = \frac{6V_T}{A} \quad (\text{Eq. I-28})$$

$$r' = \frac{r}{a} \quad (\text{Eq. I-29})$$

I.1.3 Morphologie des agrégats

Lors des premiers instants, l'agrégation mettra en jeu des particules primaires sphériques. Cependant, ultérieurement, les collisions auront lieu entre agrégats. Avant d'étudier leur comportement hydrodynamique, il convient donc de les caractériser.

Les objets obtenus lors de l'agrégation sont des agrégats plus ou moins compacts contenant un nombre variable de particules primaires. De nombreux auteurs les qualifient de fractals.

I.1.3.1 Dimension fractale

Un agrégat dit fractal est caractérisé par sa dimension fractale D_f , qui est une mesure de la façon dont les particules s'agencent dans l'espace de l'agrégat considéré. Un moyen de définir D_f se fait en reliant la masse et la taille des agrégats.

$$M \propto L^{D_f} \quad (\text{Eq. I-30})$$

ou alors, si l'agrégat est formé par des particules primaires identiques:

$$i \propto L^{D_f} \quad (\text{Eq. I-31})$$

M : masse de l'agrégat

i : nombre de particules primaires composant l'agrégat

L : taille caractéristique de l'agrégat

Plus précisément, on représente l'agrégat fractal comme une entité sphérique symétrique de rayon externe a_i . Ainsi, l'équation (I-31) devient :

$$i = S \left(\frac{a_i}{a_1} \right)^{D_f} \quad (\text{Eq. I-32})$$

où a_1 est le rayon des particules primaires supposées sphériques et S est une constante appelée facteur de structure.

[Gmachowski 1995] a essayé de relier ce paramètre à la dimension fractale. Dans le domaine $1,5 < D_f < 2,75$ sa relation graphique peut être approchée précisément par l'expression suivante:

$$S = 0,414 D_f - 0,211 \quad (\text{Eq. I-33})$$

Par ailleurs, d'autres expériences ont montré que les agrégats formés en écoulement cisailé sont aussi quasi-fractals [Schmitt-Ott 1990].

I.1.3.2 Estimation de l'évolution de la taille d'agrégats fractals au cours de l'agrégation

[Gmachowski 2000] s'est intéressé à l'évolution de la taille d'agrégats fractals. Pour cela, il a cherché à généraliser les résultats obtenus par d'autres chercheurs [Chen 1987], [Sorensen 1997] et [Botet 1987] qui ont étudié l'agrégation d'après divers modèles (particule – agrégat, agrégat – agrégat suivant des mécanismes RLA, DLA...)

En regroupant ces résultats, il s'est rendu compte qu'ils semblaient obéir à une même loi décrivant l'évolution de la taille d'agrégats fractals au cours de l'agrégation :

$$\frac{r_a}{a_i} = \sqrt{1,56 - \left(1,228 - \frac{D_f - 1}{d - 1} \right)^2} - 0,228 \quad (\text{Eq. I-34})$$

r_a : rayon hydrodynamique de l'agrégat

d : dimension de l'espace euclidien considéré

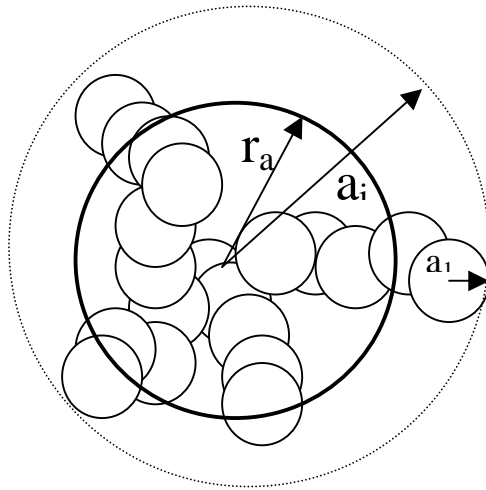


Figure I-6 : Représentation de la structure de l'agrégat

I.1.3.3 Valeurs de la dimension fractale des agrégats

Pour expliquer la structure et les propriétés des agrégats, de nombreux modèles "hiérarchiques" ont été proposés. Ces modèles consistent à considérer plusieurs étapes successives où le processus d'agrégation et la structure de l'agrégat diffèrent à chaque étape.

I.1.3.3.1 Modèles conceptuels

[Beekmans 1964] considère que la cinétique des processus d'agrégation conduit rapidement à la disparition des particules les plus petites si bien qu'après un certain temps, l'agrégation se poursuit par la collision entre des agrégats. C'est pourquoi il propose la définition suivante pour la dimension fractale :

$$D_f = d / (J+1) \quad (\text{Eq. I-35})$$

avec :

$$J = (K-1) \frac{\langle v_s \rangle}{\langle v \rangle}$$

K : constante

$\langle v_s \rangle$: volume moyen du plus petit des 2 agrégats subissant l'agrégation

$$\langle v \rangle = \frac{V}{N} : \text{volume moyen de l'agrégat}$$

$V = \sum_i v_i$: volume total occupé par tous les agrégats

N : nombre d'agrégats

d : dimension de l'espace euclidien englobant le système.

Beekmans suggère que la constante J soit comprise entre $0 \leq J \leq 0,64$ pour des agrégats en 3 dimensions et [Meakin 1999] a montré que cela correspondait à une dimension fractale comprise entre $3,0 \geq D_f \geq 1,83$.

I.1.3.3.2 Modèles d'agrégation balistique

Dans ce type de modèles, des paires d'agrégats (ou de particule - agrégat) s'ajoutent progressivement après avoir été "tirées" suivant une trajectoire linéaire et sélectionnée au hasard afin de simuler toutes les collisions possibles qui peuvent résulter entre 2 agrégats. Dans les modèles les plus simples, les agrégats restent accrochés entre eux dès le premier contact.

De nombreuses simulations à grande échelle reposant sur des arguments théoriques, indiquent que $D_f = d$ pour ces modèles d'agrégation particule - agrégat.

[Ravey 1975] a étudié plusieurs modèles d'agrégation balistiques à 3 dimensions dans lesquels des particules primaires ou de petits agrégats sont tirés pour faire croître l'agrégat. Dans ces simulations, la probabilité d'attachement est choisie suivant l'expression :

$$\sigma_{i,j} = e^{[-(i-j)/C]} \quad (\text{Eq. I-36})$$

C : constante

$\sigma_{i,j}$ est la probabilité d'attachement entre une particule du $i^{\text{ème}}$ agrégat tiré dans l'agrégat en croissance et une particule du $j^{\text{ème}}$ agrégat incorporé préalablement ($j < i$) ; i et j sont des nombres qui représentent l'ordre dans lequel les agrégats sont "tirés".

Après qu'un projectile (particule ou petit agrégat) entre en contact avec l'agrégat en train de croître, un nombre aléatoire X compris entre [0 - 1] est généré. Si $X < \sigma_{i,j}$ le projectile et l'agrégat restent attachés après être entré en contact. Si $X > \sigma_{i,j}$ le projectile n'est pas accroché et un nouveau projectile est tiré vers l'agrégat.

En utilisant ces modèles, Ravey a généré des agrégats contenant jusqu'à quelques centaines de particules. Le rayon externe de l'agrégat évolue suivant $a_i \propto i^{1/2}$, où i est le nombre de particules dans l'agrégat. Cela peut être interprété en terme de dimension fractale ($D_f = 2$).

[Sutherland et Goodaz-Nia 1971] ont estimé par simulations les rayons de giration a_i et les rayons maxima $a_{i \max}$ des agrégats comme une fonction du nombre de particules i. Ils ont trouvés que la dépendance de ces tailles caractéristiques vis-à-vis du nombre de particules peut très bien être représentée par une simple loi puissance $a_i \propto i^\beta$ et $a_{i \max} \propto i^{\beta'}$. Ces résultats peuvent être interprétés en terme de structures fractales avec des dimensions fractales effectives de $D_f = 1/\beta$ et $D'_f = 1/\beta'$, avec $D_f \approx D'_f \approx 1,85$.

Ces dimensions fractales sont identiques à celles obtenues plus récemment avec des simulations comportant un nombre de particules primaires beaucoup plus grand et des modèles d'agrégation balistique agrégat - agrégat hiérarchiques et polydispersés.

I.1.3.3.3 Modèles d'agrégation à diffusion limitante (DLA)

Dans le modèle d'agrégation de diffusion limitée agrégat - agrégat, les particules et les agrégats se déplacent suivant des trajectoires aléatoires ce qui représente le mouvement Brownien des particules et des agrégats dans un fluide dense. A chaque fois que 2 objets (particules ou agrégats) entrent en contact, ils s'attachent de manière irréversible.

I.1.3.3.4 Modèles d'agrégation à réaction limitante (RLA)

Dans de nombreux processus d'agrégation colloïdale, les agrégats suivent des trajectoires déterminées au hasard (= mouvement Brownien) mais ne s'accrochent pas à chaque fois qu'ils viennent en contact. Au lieu de cela, ils continuent leur chemin et de nombreuses collisions sont nécessaires avant que 2

agrégats s'accrochent ensemble. Ce comportement est le résultat d'une barrière d'énergie due au potentiel répulsif d'une paire particule - particule qui doit être franchie avant que les forces attractives de courte portée puissent s'exercer.

Ce processus peut être simulé en utilisant les modèles d'agrégations de diffusion limitée agrégat - agrégat décrit ci-dessus, avec une faible probabilité que les paires d'agrégats s'accrochent lorsqu'ils entrent en contact.

I.1.3.4 Valeur de la dimension fractale suivant les modèles d'agrégation

I.1.3.4.1 Valeur de la dimension fractale

Les simulations d'ordinateur et les études expérimentales montrent que la valeur de la dimension fractale est déterminée par le mécanisme d'agrégation et de fragmentation.

La principale distinction concerne le type prédominant de collision à choisir entre un mécanisme particule - agrégat et un mécanisme agrégat - agrégat :

Les modèles ont montré que le premier cas, pour lequel la croissance est principalement causée par l'addition de particules primaires à l'agrégat, conduit à une dimension fractale comprise entre 2,5 et 3,0 [Schaefer 1989], tandis que pour l'agrégation du type agrégat - agrégat, l'agrégation entre des agrégats de taille similaire est à l'origine de structures plus fragiles avec de faibles dimensions fractales, typiquement 1,6 – 2,2 [Witten et Cates 1986].

De nombreuses expériences ont démontré que la dimension fractale des agrégats formés par le mouvement Brownien est comprise entre 1,8 et 2,2 ce qui indique un mécanisme agrégat - agrégat. En particulier, la plus basse valeur 1,8 est typique d'une agrégation rapide d'agrégats non réarrangés et se compare très bien avec la valeur 1,78 obtenue par une simulation agrégat - agrégat à diffusion limitante où toutes les collisions conduisent à un lien permanent.

Quand les particules entrent en collision de nombreuses fois avant de se "coller", il est possible que des agrégats pénètrent dans d'autres agrégats, augmentant la densité de l'agrégat formé et conduisant à une dimension fractale plus élevée ($D_f = 2,2$). C'est le mécanisme à réaction limitante.

[Tang 2000] en utilisant différentes méthodes d'analyses (granulomètre laser, analyse d'images...) a obtenu une dimension fractale de 1,81 avec un mécanisme à diffusion limitante et une valeur de 2,06 pour un mécanisme à réaction limitante.

I.1.3.4.2 Modification de la dimension fractale due aux effets de restructuration

Dans les conditions turbulentes, les agrégats peuvent se rompre quand leur taille est comparable à la micro-échelle de Kolmogorov. D'autres travaux ont considéré les effets de restructuration à l'intérieur de l'agrégat après collision, traduisant une augmentation de la dimension fractale concomitante à des étapes de restructuration [Meakin 1988].

[Kolb 1986] a calculé D_f approximativement égal à 2 en utilisant un modèle DLA avec des liens se cassant au hasard. En revanche, [Tang 2000] considère que la valeur de D_f est plutôt de l'ordre de 1,8 pour un même modèle.

Dans le cas d'une agrégation induite par cisaillement, [Torres, Russel et Schowalter 1991] ont montré qu'une agrégation agrégat - agrégat d'agrégats non restructurés aboutit à la formation de structures d'agrégats avec $D_f = 1,8$ tandis que l'agrégation particule - agrégat conduit à des valeurs de D_f proche de 3.

La contribution de l'agrégation particule - agrégat à l'agrégation par cisaillement est petite et la valeur de $2n$ n'a pas été dépassée pour la dimension fractale. En fait, quand la liaison entre les particules composant l'agrégat est due exclusivement aux forces de Van der Waals et non à des liaisons chimiques, une certaine restructuration est attendue qui peut augmenter significativement la valeur de D_f .

Si on considère les répulsions électrostatiques entre les particules, le processus est plus lent puisque seule une partie des collisions est effective. La situation est tout à fait identique à RLA pour l'agrégation Brownienne et ainsi de plus grandes valeurs de D_f sont attendues.

Si le cisaillement est assez fort pour casser les agrégats formés, la dimension fractale devrait augmenter de façon importante étant donné que les structures les plus fragiles sont détruites pour donner des agrégats plus denses. Ainsi [Tang 2000] montre que pour un mécanisme RLA, D_f augmente jusqu'à 2,9 dans un flux turbulent.

En confrontant des simulations aux résultats expérimentaux sur des silices, [Gruy 2001] a montré que la dimension fractale était comprise entre 2,4 et 2,5 suivant l'énergie dissipée dans le milieu ce qui signifie qu'en milieu agité, les agrégats formés sont petits et peu poreux.

Enfin, d'autres travaux se rapportant à l'agrégation de petites particules en milieu turbulent ont obtenu les résultats suivants :

[Kusters et al 1997] ont trouvé une dimension fractale de 2,4 en accord avec les résultats portant sur l'agrégation de particules d'alumine effectués par [Saint-Raymond et al 1997]. [Tontrup et al 2000] ont étudié des oxydes de titane, et ont trouvé une dimension fractale égale à $2,35 \pm 0,15$ en confrontant des simulations aux résultats expérimentaux.

I.1.4 Hydrodynamique des agrégats

I.1.4.1 Ecoulement d'un fluide par rapport à un agrégat

L'écoulement d'un fluide par rapport à des agrégats composés de petites particules est un élément important de la modélisation des processus d'agrégation.

Les travaux théoriques ont commencé avec Brinkman (1947) et continuèrent avec Oom, Mijnlieff et Beeckers (1970), Sutherland et Tan (1970), Neale, Epstein et Nader (1973), Adler (1981), Nandakumar et Masliyah (1982) jusqu'aux récents articles de Chellem et Wiesner (1993) et de Veerapaneni et Wiesner (1996). L'approche utilisée par tous ces chercheurs a été de résoudre l'équation de Navier - Stokes pour l'écoulement extérieur à l'agrégat et d'appliquer soit l'équation de Darcy soit l'équation de Brinkman pour l'écoulement interne.

La plupart des auteurs cités ont considéré l'écoulement d'un fluide autour et dans un agrégat sphérique homogène. Cependant, il apparaît maintenant que la structure des agrégats n'est pas homogène et conduit à tenir compte de la relation entre la fraction volumique locale et la position radiale [Veerapaneni et Wiesner 1996].

L'équation la plus largement adoptée pour décrire l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux est la loi de Darcy :

$$\nabla P = \frac{-\mu}{k} u \quad (\text{Eq. I-37})$$

P : pression du fluide

k : perméabilité

u : vitesse du fluide dans la région poreuse

Cette équation offre une bonne représentation des systèmes de faible porosité mais ne convient pas pour décrire des systèmes de grande porosité comme des agrégats, spécialement à proximité de leur surface.

Quand un fluide visqueux s'écoule près de la surface d'un milieu poreux, sous l'effet du cisaillement visqueux, le fluide peut pénétrer sous la surface perméable pour former une sorte de couche limite dans le milieu poreux. La loi de Darcy n'est pas compatible avec l'existence d'une telle région parce qu'il n'y a pas de terme de pression macroscopique associé.

De telles considérations ont conduit [Ooms 1970] et [Neale, Epstein et Nader 1973] à la conclusion que l'équation de Brinkman (Eq. I-38) est préférable à la loi de Darcy lorsqu'on examine l'écoulement à travers des objets hautement perméables.

$$\nabla P = \mu \nabla^2 u - \frac{\mu}{k} u \quad (\text{Eq. I-38})$$

L'ajout du terme « visqueux » ($\mu \nabla^2 u$) permet d'une part de spécifier à la fois la continuité de la vitesse et de la pression hydrodynamique aux limites, et d'autre part de prédire l'existence d'une couche limite à l'intérieur de l'agrégat avec une épaisseur d'ordre de grandeur \sqrt{k} .

Des confirmations expérimentales des résultats obtenus en appliquant l'équation de Brinkman pour décrire le mouvement d'agrégats homogènes ont été effectuées par [Matsumo et Sukanuma 1977] et [Masliyah et Polikar 1980].

I.1.4.2 Perméabilité d'agrégats poreux

Le paramètre caractéristique entrant dans les équations d'écoulement est la perméabilité. Cette valeur dépend de la porosité et de la structure du milieu.

Si le milieu poreux peut être considéré comme composé de sphères identiques, ce qui est souvent le cas pour les agrégats réels, il est facile d'obtenir une relation explicite pour la "limite diluée" : la force par unité de volume s'opposant à l'écoulement en milieu poreux (calculée d'après la loi de Darcy) doit être égale à la densité du nombre de particules n_p multiplié par la force de traînée (équation de Stokes).

$$-\nabla P = \frac{\mu}{k_0} u = 6\pi\mu n_p a_1 \quad (\text{Eq. I-39})$$

En introduisant la fraction volumique de solide $\phi = \frac{4}{3}\pi a_1^3 n_p$, nous avons :

$$k_0 = \frac{2}{9} \frac{a_1^2}{\phi} \quad (\text{Eq. I-40})$$

Deux corrections doivent être appliquées aux résultats de l'équation (I-40) pour estimer la perméabilité dans un agrégat réel.

Premièrement, comme les monomères qui constituent l'agrégat doivent être en contact, l'hypothèse de sphères n'interagissant pas entre elles n'est pas rigoureusement valable même pour $\phi \ll 1$.

Il est bien connu, par exemple, que la résistance hydrodynamique d'une paire de particules en contact est inférieure à 2 fois celle d'une simple particule.

De plus, si le nombre de sphères en contact augmente, la résistance de chaque sphère diminue.

Une telle interaction de courte portée peut être prise en compte en divisant la perméabilité estimée ci-dessus par un coefficient d'écran ϕ comme l'ont proposé [Sonntag et Russel 1987]. Ces auteurs ont

modélisé la situation de la "limite diluée" en faisant l'hypothèse que tous les monomères constituant l'agrégat contribuent au coefficient d'écran d'après la relation :

$$\varphi = \sum_i f_i \varphi_i \quad \text{(Eq. I-41)}$$

où f_i est la fraction de particules primaires avec le nombre de coordination i et les termes φ_i sont les constantes qui déterminent la contribution de chaque nombre de coordination à « l'écrantage » global.

D'après Sonntag et Russel, il résulte que $\varphi \approx 0,4$ pour la limite diluée, en évaluant f_i soit à partir de l'examen de photos d'agrégats soit par des simulations numériques. Cet effet de courte portée semble décroître rapidement avec la fraction volumique, mais il est difficile de prévoir cette variation quantitativement.

La seconde correction à l'équation (I-40) est due aux effets de longue portée dont l'origine est l'interaction des couches limites de particules primaires lorsque la fraction volumique dépasse quelques centièmes. Ces effets peuvent être décrits par le coefficient multiplicatif L . L'expression de la perméabilité sera donc :

$$k = k_0 \frac{L}{\varphi} \quad \text{(Eq. I-42)}$$

Le coefficient d'attraction de longue portée peut être estimé par un des modèles suivants, valables pour des sphères interagissant hydrodynamiquement de façon aléatoire avec une configuration spatiale fixée:

[Brinkman 1947] :

$$L = 1 + \frac{3}{4}\varphi \left(1 - \sqrt{\frac{8}{\varphi} - 3} \right) \quad \text{(Eq. I-43)}$$

[Happel 1958] :

$$L = \frac{3 - \frac{9}{2}\varphi^{1/3} + \frac{9}{2}\varphi^{5/3} - 3\varphi^2}{3 + 2\varphi^{5/3}} \quad \text{(Eq. I-44)}$$

[Neale et Nader 1974] :

Dans ce cas, l'équation suivante, implicite en L , doit être résolue pour calculer le paramètre d'interaction :

$$L * \xi(\alpha, \beta) = 1 \quad \text{(Eq. I-45)}$$

avec :

$$\alpha = \sqrt{\frac{9\varphi}{2L}} \quad \text{(Eq. I-46)}$$

$$\beta = \frac{\alpha}{\varphi^{1/3}} \quad \text{(Eq. I-47)}$$

$$\xi(\alpha, \beta) = \frac{4(-6\beta^6 - 21\beta^5 - 45\beta^4 - 45\beta^3 + 5\beta^4\alpha^2 + 5\beta^3\alpha^2 + \beta\alpha^5 + \alpha^5)}{-4\beta^6 - 24\beta^5 - 180\beta^4 - 180\beta^3 + 9\beta^5\alpha + 45\beta^4\alpha - 10\beta^3\alpha^3 + 180\beta^3\alpha - 30\beta^2\alpha^3 + 9\beta\alpha^5 - 4\alpha^6 + 9\alpha^5}$$

(Eq. I-48)

[Kim et Russel 1985] :

$$L = \left(1 + \frac{3}{\sqrt{2}}\phi^{1/2} + \frac{135}{64}\phi\ln\phi + 16.456\phi \right)^{-1}$$

(Eq. I-49)

[Vanni 2000] a montré que les expressions considérées par Happel et par Kim et Russel ne conduisent pas à des résultats très différents.

L'hypothèse de la "limite diluée" donne de bonnes prédictions (pour des agrégats où $R/a_1 > 50$) pour le coefficient de traînée Ω et pour l'efficacité de collection du fluide η . Concrètement, le coefficient de traînée représente la résistance rencontrée par le fluide en passant à travers l'agrégat et peut se définir ainsi :

force exercée par le fluide sur un
agrégat perméable de rayon a_i
force exercée par le fluide sur une
sphère pleine de rayon a_i

$$\Omega = \frac{F_d}{6\pi\mu a_i u_\infty} \quad \text{(Eq. I-50)}$$

F_d : force de traînée

u_∞ : vitesse de l'écoulement du liquide « loin » de l'agrégat

De même, l'efficacité de collection du fluide reflète la capacité du fluide à traverser l'agrégat et a pour définition :

$$\eta = \frac{\text{Flux de liquide traversant l'agrégat}}{\text{Flux de liquide approchant de l'agrégat}} = \frac{Q}{\pi a_i^2 u_\infty} \quad \text{(Eq. I-51)}$$

Q : débit du fluide traversant l'agrégat

[Vanni 2000] a calculé numériquement ces valeurs en résolvant les équations de Stokes et de Brinkman et en prenant en compte la structure non-homogène des agrégats. Les résultats qu'il obtient (valables lorsque $D_f > 2$) sont bien représentés par les équations (I-52 et I-53) :

$$\Omega = \frac{2a_i^2/k \left[1 - \frac{\tanh\left(\frac{a_i/\sqrt{k}}{\left(\frac{a_i}{\sqrt{k}}\right)}\right)}{\left(\frac{a_i}{\sqrt{k}}\right)} \right]}{2a_i^2/k + 3 \left[1 - \frac{\tanh\left(\frac{a_i/\sqrt{k}}{\left(\frac{a_i}{\sqrt{k}}\right)}\right)}{\left(\frac{a_i}{\sqrt{k}}\right)} \right]} \quad \text{(Eq. I-52)}$$

$$\eta = \frac{9 \left[1 - \frac{\tanh\left(\frac{a_i}{\sqrt{k}}\right)}{\left(\frac{a_i}{\sqrt{k}}\right)} \right]}{2a_i^2/k + 3 \left[1 - \frac{\tanh\left(\frac{a_i}{\sqrt{k}}\right)}{\left(\frac{a_i}{\sqrt{k}}\right)} \right]} \quad (\text{Eq. I-53})$$

La perméabilité apparaissant dans les équations (I-52 et I-53) est évaluée à la surface de l'agrégat. [Veerapaneni et Wiesner 1996] ont montré que l'efficacité de collection du fluide est liée au coefficient de traînée de l'agrégat par la relation suivante:

$$\eta = 1,4814 - 2,7319 \Omega + 1,12337 \Omega^2 \quad (\text{Eq. I-54})$$

En résumé, les simulations effectuées par [Vanni 2000] sont en accord avec celles de [Veerapaneni et Wiesner 1996] et montrent que lorsque $D_f > 2$, le fluide entrant dans l'agrégat s'écoule presque exclusivement dans une fine couche le long de la surface de l'agrégat. Lorsque $D_f > 2,5$, l'agrégat peut être considéré comme une sphère solide compact et donc $\Omega = 1$.

I.1.4.3 Collision entre agrégats poreux

L'efficacité de collision est définie comme le rapport de la fréquence d'agrégation sur la fréquence de collision.

[Torres 1991a] et [Kusters 1991] ont élaboré une méthode qui s'applique aux collisions entre des agrégats poreux de taille équivalente ($\lambda \rightarrow 1$). Ils ont conçu leur approche avec un modèle noyau - enveloppe de rayons différents. Grâce à cette approche, Kusters calcule l'efficacité de collision α_{ij} entre 2 agrégats poreux ($i \geq j > 1$) en utilisant la méthode décrite ci-dessous :

1. Détermination de la perméabilité de la plus grosse particule. Pour cela, il utilise le modèle de [Happel 1958] à savoir :

$$k = \frac{3 - \frac{9}{2}\phi^{1/3} + \frac{9}{2}\phi^{5/3} - 3\phi^2}{9\phi \left(3 + 2\phi^{5/3} \right) C_s} 2a^2 \quad (\text{Eq. I-55})$$

Les interactions de courte portée interviennent au travers du coefficient C_s . Une valeur moyenne de 0,5 pour C_s semble être une bonne estimation pour toutes les tailles d'agrégats.

2. Détermination du rapport « d'écrantage » de Debye de cette particule :

$$\xi = \frac{a_i}{\sqrt{k}} \quad (\text{Eq. I-56})$$

3. Détermination de l'efficacité de collision d'après le modèle de Kusters α_{ij}^K :

$$\text{Si } \frac{a_j}{a_i} > 0,1 \text{ alors } \alpha_{ij}^K(\xi) = 1 - \tanh 0,1 \xi^{1,35} \quad (\text{Eq. I-57})$$

$$\text{Si } \frac{a_j}{a_i} < 0,1 \text{ alors } \alpha_{ij}^K(\xi) = 1 - \tanh 0,18 \xi^{0,4} \quad (\text{Eq. I-58})$$

4. Détermination de l'efficacité de collision d'après le modèle de [Van de Ven, Mason 1977], [Higashitani 1982] et [Higashitani 1983] α_{ij}^H .

5. Comparaison entre les valeurs de α_{ij}^K et α_{ij}^H et choix de la valeur de α_{ij} .

En fait, cette procédure a le mérite de « mélanger » deux démarches, l'approche de Kusters qui prend en compte la structure fractale des agrégats mais ignore les interactions physico-chimiques et l'approche d'Higashitani qui tient compte de ces interactions mais pour des agrégats compacts.

Comme critère de choix au niveau du point 5 précédent, [Kusters, Wijers, Thoenes 1997] ont proposé pour tenir compte des avantages de chaque méthode la solution suivante :

$$\text{Si } \alpha_{ij}^K < \alpha_{ij}^H \text{ alors } \alpha_{ij} = \alpha_{ij}^H \text{ autrement } \alpha_{ij} = \alpha_{ij}^K .$$

Si le fluide est capable de pénétrer dans les agrégats qui se sont formés lors de l'agrégation, les interactions hydrodynamiques seront beaucoup moins prononcées que dans le cas des sphères solides "rigides" d'où une augmentation de l'efficacité de collision.

[Veerapaneni et Wiesner 1996] ont proposé (sans support théorique ou expérimental) de prendre en compte la perméabilité des agrégats poreux (= fractals) dans l'expression des noyaux d'agrégation de la façon suivante :

$$K_{0,ij}^b = \frac{2kT}{3\mu} \left(\frac{1}{\Omega a_i} + \frac{1}{\Omega a_j} \right) (a_i + a_j) \quad (\text{Eq. I-59})$$

et

$$K_{0,ij}^c = \frac{\dot{\gamma}}{6} \left(\sqrt{\eta_i} a_i + \sqrt{\eta_j} a_j \right)^3 \quad (\text{Eq. I-60})$$

I.1.5 Fragmentation des agrégats

Au cours du processus d'agrégation, une taille maximale d'agrégat est presque toujours observée [de Boer 1989], [Kusters 1991] et [Oles 1992]. Les agrégats formés croissent donc jusqu'à atteindre une taille limite a_L qui dépend de la vitesse de cisaillement et des forces de cohésion de l'agrégat [Elimelech et al 1995]. La loi suivante est habituellement proposée :

$$\frac{a_L}{a_1} \propto \dot{\gamma}^{-c} \quad (\text{Eq. I-61})$$

L'exposant c est inférieur ou égal à 1 mais sa valeur varie dans la littérature : [Chimmili et al. 1998], [Serra 1998], [Serra et al 1997], [Higashitani 1998] et [Tontrup 2000] ont trouvé respectivement 0,56 ; 0,7 ; 1 ; 0,4 et 0,6.

Deux approches ont été développées pour expliquer l'existence de cette taille limite :

- la première approche ([Brakalov 1987]) stipule que lorsqu'un agrégat est nouvellement formé suite à la collision de deux petits agrégats et qu'il n'a pas assez de temps pour se restructurer, les forces de cisaillement peuvent le rompre en ses deux agrégats originaux. Ce comportement est particulièrement attendu lorsque de gros agrégats sont produits au cours du processus d'agrégation. C'est pourquoi [Brakalov 1987] considère que l'efficacité de collision est nulle lorsque la taille des agrégats formés pendant l'agrégation est plus grande qu'une taille limite a_L . Cependant, [Elimelech et al 1995] remarquent qu'il existe des cas pour lesquels l'approche de Brakalov n'est certainement pas applicable.

- la seconde approche développée considère donc que la taille limite est due à l'établissement d'un équilibre dynamique entre agrégation et fragmentation. Les mécanismes de rupture qui interviennent simultanément à l'agrégation peuvent être causés par :

- Erosion de surface causée par les forces de cisaillement du fluide entourant l'agrégat
- Fragmentation de l'agrégat en agrégats plus petits
- Fragmentation due à la collision entre agglomérats

Comme précédemment, (§ I.1), ce phénomène peut être représenté par des réactions quasi-chimiques :

- Fragmentation par érosion de surface :



Avec : $\frac{dn_i}{dt} = K_{i-1,1} n_i$ (Eq. I-62)

Par exemple, [Shamlou, Stavrinides, Titchener-Hooker et Hoare 1994] ont montré que le mécanisme de fragmentation prédominant pour de grands agrégats de taille inférieure à l'échelle de Kolmogorov est l'érosion de surface. Ainsi, en s'appuyant sur les travaux de [Hoare 1982] et [Rumpf 1962], ces auteurs ont proposé (sans démonstration) que le noyau de rupture du à l'érosion est :

$$K_{i-1,1} = f(a_i) \xi \quad (\text{Eq. I-63})$$

$f(a_i)$: fréquence de collision tourbillon-agrégat

ξ : probabilité que la collision mène à la fragmentation (efficacité de fragmentation)

D'après [Levich 1962] :

$$f(a_i) = \frac{1}{\sqrt{15}} \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. I-64})$$

La probabilité de fragmentation d'un agrégat suite à une collision dépend à la fois de la résistance mécanique de l'agrégat et de l'intensité de la contrainte turbulente agissant à sa surface. D'où :

$$\xi = \exp\left(\frac{-\sigma}{\tau_c}\right) \quad (\text{Eq. I-65})$$

σ : force de cohésion (due aux forces de Van der Waals entre particules primaires de l'agrégat)

$$\sigma = 0,44 \phi^{2,2} \frac{A}{H^2 d_p} \quad (\text{Eq. I-66})$$

En substituant les équation (I-64 à I-66) dans l'équation (I-63), il vient :

$$K_{i-1,1} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{15\nu}} \exp\left(\frac{-0,44\phi^{2,2}A\left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2}}{\mu H^2 d_p}\right) \quad (\text{Eq. I-67})$$

Cependant, les études expérimentales n'ont pas permis de déterminer directement le noyau de fragmentation.

- Fragmentation de l'agrégat en agrégats plus petits :

$$A_i \rightarrow A_{i-j} + A_j$$

$$\text{Avec : } -\frac{dn_i}{dt} = \left(\sum_j K_{i-j,j} \right) n_i \quad (\text{Eq. I-68})$$

Pour des agrégats plus petits que l'échelle de Kolmogorov, le noyau de fragmentation proposé par [Kusters 1991] est :

$$K_{ij,j} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{2\varepsilon_{\min}}{15\nu}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-\varepsilon_b}{2\varepsilon_{\min}}\right) \quad (\text{Eq. I-69})$$

ε_{\min} : vitesse de dissipation d'énergie minimale dans le réacteur

ε_b : vitesse de dissipation d'énergie à laquelle les agrégats se rompent

[Kusters 1991] propose également que les gros agrégats se fragmentent en deux agrégats plus petits dont l'un aura le tiers environ de la taille de l'agrégat initial et le second les deux tiers.

I.2 Interaction hydrophobe entre 2 particules et conséquences sur l'agrégation

I.2.1 Mouillabilité

Cette étude ayant pour but la compréhension des mécanismes d'agrégation de particules en milieu non mouillant, il est donc nécessaire de définir ce que représente concrètement la mouillabilité.

Un solide est mouillé par un liquide lorsque l'énergie d'adhésion du liquide sur le solide (W_{SL}) est supérieure ou égale à l'énergie de cohésion du liquide (W_{LL}) :

$$W_{SL} \geq W_{LL}$$

On sait que :

$$W_{LL} = 2 \gamma_{LV}$$

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

L'aptitude d'un liquide à mouiller un solide peut s'exprimer par le coefficient d'étalement S_e défini par :

$$S_e = W_{SL} - W_{LL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (\text{Eq. I-70})$$

γ_{SV} : énergie libre de surface du solide en présence de la vapeur.

γ_{SL} : tension interfaciale entre le solide et le liquide.

γ_{LV} : tension superficielle du liquide en présence de la vapeur.

Lorsque S_e est positif, le liquide s'étalera spontanément sur le solide tandis que si S_e est négatif, le liquide formera une goutte sur le solide.

A partir de l'expression du coefficient d'étalement, on peut dire que l'aptitude d'un liquide à mouiller un solide est d'autant plus grande que :

- l'énergie de surface du solide est grande
- la tension superficielle du liquide est faible
- l'énergie interfaciale solide – liquide est faible

Ainsi, lorsque dans un système solide – liquide – vapeur, le liquide adopte la forme d'une goutte, nous pouvons considérer que nous sommes à l'équilibre thermodynamique et que la forme prise par la goutte correspond à l'énergie libre minimale du système.

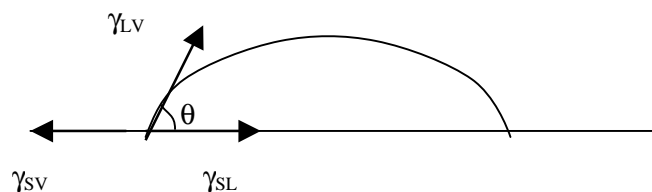


Figure I-7 : Modèle de Young

A l'équilibre l'équation de Young (Eq. I-71) est vérifiée :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{Eq. I-71})$$

Dans la littérature en général, deux définitions quelque peu différentes sont proposées pour définir concrètement la mouillabilité (et donc la non – mouillabilité par la même occasion). Lorsque le liquide recouvre entièrement le solide, il y a unanimité pour affirmer que l'on est en présence d'un milieu mouillant. En revanche, lorsque le liquide ne recouvre pas entièrement le solide et forme donc un angle de contact θ avec le solide, deux tendances s'opposent concernant la définition de la non – mouillabilité. Certains prétendent que l'on est en présence d'un milieu non – mouillant lorsque $\theta > 0^\circ$ alors que d'autres définissent un milieu non – mouillant uniquement lorsque $\theta > 90^\circ$. Nous nous placerons donc dans le deuxième cas. Ainsi, lorsqu'un liquide polaire (l'eau par exemple) est déposé sur un solide et forme une goutte dont l'angle de contact est $< 90^\circ$, on parle de solide hydrophile tandis que si l'angle de contact est $> 90^\circ$, on parle de solide hydrophobe.

I.2.2 Origine de la force hydrophobe

Les mesures directes d'interactions entre des surfaces macroscopiques et hydrophobes dans des solutions aqueuses, ont révélé la présence d'une forte attraction de portée plus grande que celle "prévue" par les forces de Van der Waals et que l'on nomme la force hydrophobe.

Quelques théories (perturbation du réarrangement des molécules de solvants entre les surfaces hydrophobes, interactions électrostatiques...) ont été avancées pour expliquer l'origine moléculaire de cette attraction de grande portée mais elles demeurent très controversées.

[Yaminsky 1999] distingue 3 types de surfaces hydrophobes :

- surface hydrophobe stable (téflon, polyéthylène...) où la couche de matériel destinée à rendre la surface hydrophobe est irréversiblement greffée, compacte et serrée.
Ce type de surface correspond à celle que l'on rencontre dans notre étude où une longue chaîne carbonée est irréversiblement greffée à la surface de la silice afin de la rendre hydrophobe.
- surface de silice ou de mica plongée dans une solution de tensio-actifs cationiques. Dans ce cas, l'adsorption due à la neutralisation des charges est réversible.
- surface préparée par dépôt de Langmuir – Blodgett où l'adsorption n'est ni totalement réversible, ni totalement irréversible. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une réaction de chimisorption ancre la monocouche de matériel hydrophobe au solide par des liaisons non-hydrolysables. Ainsi, le fait d'être en milieu aqueux par la suite se traduira par des liaisons chimiques stables qui font que la monocouche de matériel hydrophobe reste ancrée sur son support.

D'après [Yaminsky 1999], la portée de l'attraction exercée par la force hydrophobe est différente suivant le type de surfaces (différence qui ne peut s'expliquer par une variation de la mouillabilité puisque la valeur de l'angle de contact d'un même liquide sur ces différentes surface est la même) et peut varier du micron à 10 nm.

I.2.3 Mesure de la force hydrophobe

Afin de mesurer la force hydrophobe, deux types d'appareils ont été utilisés :

- appareil de mesure de force de surface (SFA)
- microscope à force atomique (AFM)

Cependant, quel que soit l'appareil utilisé, la technique est pratiquement la même puisque dans les deux cas, deux solides hydrophobes sont rapprochés l'un de l'autre tout en mesurant la force d'interaction (des cycles d'approche, mise en contact, éloignement peuvent aussi être faits et le sont généralement). Avec le SFA, deux surfaces courbes (généralement des cylindres de mica traités afin de leur conférer un pouvoir hydrophobe) sont approchées l'une de l'autre tandis qu'avec un AFM, l'interaction est mesurée entre une particule isolée et une surface plane constituée du même matériau que la particule isolée. La principale différence entre les deux techniques est que l'échelle n'est pas la même puisque avec le SFA, les cylindres de mica sont relativement gros (rayon de l'ordre du centimètre) tandis qu'avec l'AFM, les particules sont de l'ordre du micromètre. Les cavités gazeuses, qui se forment lorsque les surfaces sont approchées l'une de l'autre, n'auront donc pas la même taille.

Généralement les forces de surfaces mesurées sont comparées à celles calculées selon la théorie DLVO (Van der Waals essentiellement) :

$$F_t = F_d + F_e \quad (\text{Eq. I-72})$$

F_t : force totale entre 2 surfaces proches l'une de l'autre
 F_e : force électrique entre les doubles couches électriques
 F_d : force de London - Van der Waals

Si l'on prend en compte la mesure de la force hydrophobe, il vient:

$$F_t = F_d + F_e + F_h \quad (\text{Eq. I-73})$$

F_h : force hydrophobe

Ainsi, en utilisant un appareil de mesure de forces de surface (SFA), [Israelachvili et Pashley 1983] déterminent F_h et la représente suivant la relation empirique :

$$\frac{F_h}{R} = C_0 \exp\left(-\frac{H}{H_0}\right) \quad (\text{Eq. I-74})$$

R : rayon de courbure de la particule
 H : distance entre les 2 surfaces
 C_0, H_0 : constantes (= $0,14 \pm 0,02$ N/m et $1,0 \pm 0,1$ nm respectivement)

[Claesson, Blom, Herder et Ninham 1986] puis [Rabinovitch et Derjaguin 1988] toujours en utilisant la même technique, ont proposé une loi de puissance :

$$\frac{F_h}{R} = -\frac{K}{H^2} \quad (\text{Eq. I-75})$$

K est donc un paramètre qui peut être directement comparé à la constante de Hamaker

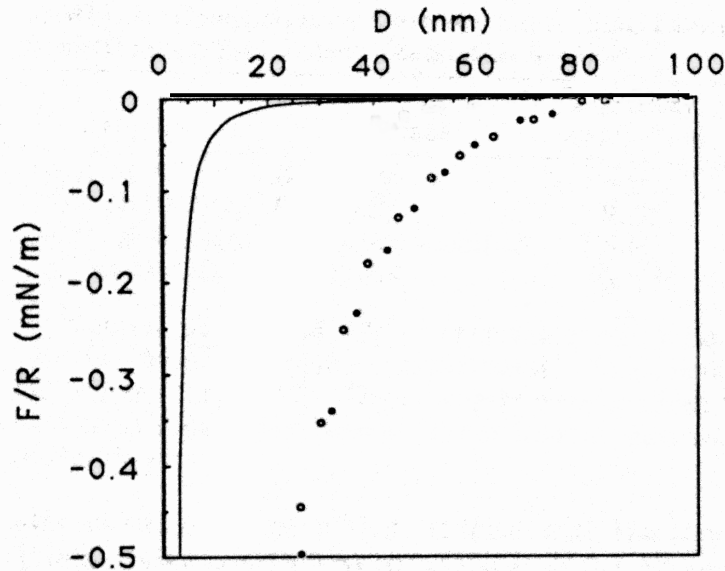


Figure I-8 : Représentation de la force (normalisée par le rayon de courbure de la surface) en fonction de la distance entre les 2 surfaces hydrophobes (●) comparée à celle calculée selon DLVO (—) [Christenson, Fang, Ninham et Parker 1990]

Plus récemment, [Yoon et Ravishankar 1996], à l'aide d'un microscope à force atomique, ont montré que les forces hydrophobes de grande portée commencent à apparaître lorsque l'angle de contact θ dépasse 90° .

De plus, [Yoon, Flinn et Rabinovitch 1997] ont confirmé que les forces hydrophobes mesurées entre des surfaces de même nature dépendent uniquement de l'angle de contact θ .

D'après Rabinovitch et Derjaguin, la force d'attraction hydrophobe et la longueur de portée dépendent du degré d'hydrophobie de la surface des particules. Quand l'angle de contact des particules est supérieur à 100° , l'équation (I-74) doit être modifiée par l'introduction d'un coefficient multiplicatif k_1 dépendant uniquement de l'hydrophobie de la surface :

$$k_1 \approx \frac{\exp\left(\frac{\theta}{100}\right) - 1}{e - 1} \quad (\text{Eq. I-76})$$

Enfin, [Song et Lopez-Valdivieso 1999] ont calculé les composantes de l'attraction hydrophobe pour des systèmes particules hydrophobes – bulles dans l'eau en utilisant l'équation (I-74) et, d'après leur mesure, ils trouvent que $C_0 = 2,51 \text{ mJ/m}^2$.

I.2.4 Formation des cavités

Très tôt, [Yushchenko 1979] et [Yaminsky, Yusupov, Amelina, Pchelin et Shchukin 1975] ont suggéré que lorsque des particules solides s'approchent dans un liquide non mouillant, le liquide se retire spontanément de la zone de contact pour former une cavité remplie par la vapeur saturante du liquide ou par un gaz diffusant depuis la phase liquide.

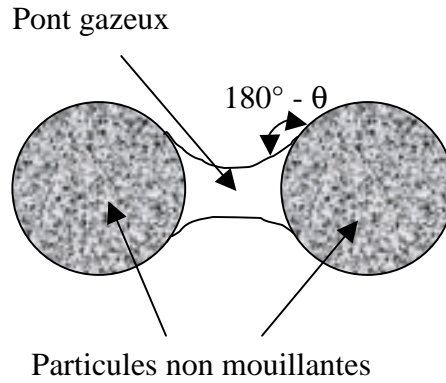


Figure I-9 : Représentation du pont gazeux entre des particules non mouillantes

En effet, la formation d'une cavité autour de la zone de contact entre des particules hydrophobes peut être thermodynamiquement avantageuse puisque la décroissance d'énergie libre causée par le retrait du liquide d'une surface hydrophobe (ΔF_1) est plus grand que le travail fourni pour la formation de l'interface liquide - vapeur (ΔF_2) et de la cavité (ΔF_3).

$$\Delta F_1 = S_{SV}(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LV} S_{SV} \cos \theta \quad (\text{Eq. I-77})$$

$$\Delta F_2 = \gamma_{LV} S_{LV} \quad (\text{Eq. I-78})$$

$$\Delta F_3 = V_c \Delta P \quad (\text{Eq. I-79})$$

où :

V_c : volume de la cavité

S_{SV} : surface de la cavité en contact avec le solide

S_{LV} : surface de la cavité en contact avec le liquide

ΔP : différence de pression entre le liquide et la cavité

[Yaminsky, Yushchenko, Amelina et Shchukin 1983] estiment que la rugosité des surfaces des particules n'influencera que très faiblement la taille de la cavité de même que la tension superficielle.

Soit a une valeur sans dimension :

$$a = \frac{a_1 \Delta P}{\gamma_{LV}} \quad (\text{Eq. I-80})$$

a_1 : rayon des particules

Si plusieurs gaz diffusent dans la cavité ou si le liquide est très volatil, la différence de pression entre le liquide et la cavité et donc a tendent vers 0.

[Yushchenko, Yaminsky et Shchukin 1983] ont montré que les paramètres de la cavité à $a = 1$ sont proches de ceux à $a = 0$ ce qui signifie que la pression externe et la pénétration d'air dans la cavité sont insignifiantes si les particules sont petites et au contraire, doivent jouer un rôle important dans le cas de grandes particules.

La taille de la cavité diminue rapidement avec l'augmentation de a et la diminution de l'angle de contact a une influence relativement petite excepté dans le cas où $\theta \rightarrow 90^\circ$. Il ne faut pas oublier que pour $\theta \leq 90^\circ$ (=cas hydrophile), la formation de cavité n'est pas thermodynamiquement possible.

Dans le cas hydrophobe, la formation d'une cavité si les particules sont en contact, ne requiert aucun franchissement de barrière énergétique. Dans ce cas, le liquide recule assez loin du point de contact. En revanche, s'il y a un petit espace entre les particules, la formation de la cavité sera thermodynamiquement favorable pourvu qu'une barrière énergétique soit franchie.

Lorsque la distance entre les particules dépasse une certaine limite, la formation de la cavité devient thermodynamiquement défavorable et la cavité n'est jamais observée.

En dehors de l'aspect théorique, [Christenson et Claesson 1988] puis [Parker, Claesson et Attard 1994] ont réussi expérimentalement à mettre en évidence l'existence de ces ponts gazeux entre des surfaces hydrophobes. D'après eux, l'attraction de grande portée entre des surfaces hydrophobes, aurait vraisemblablement pour origine la présence de ces ponts gazeux, qui seraient dus aux cavités ou aux bulles présentes à la surface des particules hydrophobes.

Les premières expériences ont montré que ces cavités se formaient uniquement après que les surfaces aient été mises en contact. Grâce à des expériences réalisées avec un microscope à force atomique, [Yakubov et al 2000] confirment ceci et montrent que l'attraction hydrophobe est liée à la formation de micro-cavités qui se forment lors du premier contact.

Ces micro-cavités sont relativement stables et restent donc confinées entre les surfaces hydrophobes. S'il semble désormais établi que l'attraction de grande portée entre surfaces hydrophobes peut être due à la présence de ponts gazeux entre les particules, en revanche, les mesures montrent qu'avant que le premier contact s'établisse entre les particules, une attraction plus forte que celle de Van der Waals existe déjà. L'origine de cette différence n'est pas encore élucidé pour le moment.

En effet, les mesures faites par [Yakubov et al 2000] montrent que l'attraction entre les surfaces conduit à un « saut » plus grand que celui espéré si seules les forces de Van der Waals agissaient. Ce « saut » correspond en fait à une variation brutale de la force d'interaction lorsque les deux particules hydrophobes sont approchées l'une de l'autre. Ainsi, leur mesures ont montré que ce premier saut se produisait lorsque les particules hydrophobes sont approchées de 5 à 12 nm (pour le système qu'ils ont étudié) alors que la théorie de Van der Waals prévoyait un saut de 3 nm. En revanche, cette distance augmente dès le second saut pour ensuite demeurer constante (5 à 275 nm). C'est la raison pour laquelle ils attribuent l'attraction hydrophobe à la formation de ces micro-cavités.

[Yakubov et al 2000] pensent que les micro-bulles qui s'attachent à la surface des particules lorsqu'elles sont plongées dans l'eau, sont responsables de l'ampleur du premier « saut » qui se produit lorsque l'on approche 2 particules hydrophobes.

[Carambassis et al, 1998] qui ont effectué le même type d'expériences confirment cette hypothèse même s'ils privilégient le fait que ces micro-bulles sont emprisonnées par la rugosité plutôt que simplement confinées entre les surfaces hydrophobes comme le pensent [Yakubov et al 2000].

[Ruckenstein 1997] a également proposé une interprétation dans laquelle la présence de cavités non encore pontées à la surface des particules peut expliquer une interaction attractive. En effet, il a suggéré qu'à cause de l'incompatibilité entre l'eau et la surface hydrophobe d'un solide, l'interface solide - liquide devient instable par rapport à des perturbations mécaniques et thermiques et des cavités gazeuses sont alors créées à l'interface. De plus, la formation de ces cavités serait stimulée par les traces d'air dissous dans l'eau.

Les fluctuations de l'interface se propagent via un champ de pression d'une interface à l'autre. Une force de grande portée est ainsi générée grâce aux fluctuations entre les interfaces. L'hypothèse a également été faite que lorsque l'amplitude des fluctuations devient assez grande, des ponts peuvent se former entre les surfaces.

Il est difficile de calculer cette force, c'est pourquoi Ruckenstein a utilisé un modèle simplifié dans lequel les interfaces fluctuantes ont été remplacées par des bulles « vibrantes ».

La force attractive connue sous le nom de force de Bjerkness, entre 2 bulles vibrant en phase dans un liquide peu visqueux, est ainsi supposée être à l'origine de la force hydrophobe.

Ruckenstein pense que l'hydrodynamique joue un rôle privilégié dans l'interaction hydrophobe. C'est pourquoi il utilise un modèle essentiellement hydrodynamique pour identifier les valeurs physiques les plus pertinentes nécessaires à la détermination de la force hydrophobe.

Ensuite, à partir d'une analyse dimensionnelle du problème et de quelques considérations expérimentales, il montre que :

$$F_h = -C_1 \rho \frac{(k_B T)^{3/2} \gamma_{LV}^{1/2}}{\eta^2 H^3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{-3/2} \quad (\text{Eq. I-81})$$

Une représentation similaire prenant en compte l'élasticité de l'eau a été formulée par [Yaminsky et Ninham 1993] tandis que [Parker et al 1994] ont suggéré un modèle statique invoquant des ponts gazeux.

Ruckenstein pense qu'à de grandes distances la représentation hydrodynamique est plus adéquate tandis qu'aux courtes distances, lorsque les ponts gazeux sont formés, les autres modèles peuvent être plus pertinents.

Enfin, [Forsman et al 1996 – 1997] suggèrent que la force hydrophobe a pour origine la diminution de la densité du solvant entre les surfaces hydrophobes ce qui a pour effet d'augmenter l'attraction entre ces surfaces. Cependant, cette explication n'est pas satisfaisante dans le sens où elle ne peut rendre compte quantitativement de l'ampleur et de la portée des forces d'attraction observées dans certaines expériences.

Bien que l'origine de ces ponts gazeux ne soit pas encore bien définie, l'ensemble des chercheurs s'accordent maintenant pour admettre leur existence et leur rôle essentiel dans la forte attraction entre des surfaces hydrophobes.

Il est à noter aussi que seule une fraction de la force totale de cohésion entre les particules est causée par la formation de la cavité. En effet, la force totale d'adhérence inclut aussi les forces d'attraction entre les phases solides.

Ainsi, le fait reconnu que les forces mises en jeu lors de l'adhésion de particules hydrophobes dans l'eau sont plus importantes que pour des particules hydrophiles, peut s'expliquer par la formation du pont gazeux entre les particules.

Cette hypothèse est aussi applicable aux systèmes non aqueux dans le cas de non mouillabilité des solides.

I.2.5 Effet de différents paramètres sur l'interaction entre des particules hydrophobes

[Parker, Claesson et Attard 1994] ont étudié l'influence de différents paramètres sur l'interaction entre des particules ayant un caractère hydrophobe. Les résultats qu'ils ont obtenus sont les suivants :

I.2.5.1 Effet de l'électrolyte

L'électrolyte a un effet mineur sur l'interaction entre des particules hydrophobes. En effet, les angles de contact mesurés en présence d'eau pure et en présence d'eau contenant un électrolyte sont les mêmes. Les propriétés de surface ne changent donc pas avec l'ajout d'un électrolyte. Cependant, pour des concentrations de sel élevées, les forces d'interaction augmentent quelque peu.

I.2.5.2 Effet de la température

La force d'interaction croît fortement avec la température. En effet, celle-ci provoquerait une croissance de la taille des bulles d'air dissoutes dans le milieu. Etant donné que certaines des bulles d'air sont présentes à la surface des particules, le pontage gazeux se fera d'autant plus facilement et la portée de l'interaction sera d'autant plus grande. Ruckenstein interprète cet effet par la variation de la viscosité en fonction de la température.

I.2.5.3 Effet de l'éthanol

L'éthanol qui diminue la tension superficielle du liquide engendre la diminution de l'adhésion entre les surfaces hydrophobes ainsi que la force et la portée de l'attraction qui s'exercent entre elles. Cependant, on suppose toujours que les particules sont pontées entre elles. Ceci dit, cet effet n'a rien de surprenant puisque la diminution de la tension superficielle du liquide engendre une diminution de la valeur de l'angle de contact du liquide sur le solide et donc une diminution de la force hydrophobe.

[Freitas et Sharma 2000] ont étudié les forces d'interaction entre différents types de surfaces (hydrophiles et hydrophobes) à l'aide d'un AFM. Les matériaux utilisés pour cette étude sont des billes de verre de 15 μm de diamètre dont certaines ont été rendues hydrophobes grâce à une solution d'octadécyltrichlorosilane. Leurs résultats montrent que dans une solution d'éthanol pur, l'interaction de grande portée qu'ils avaient observés dans l'eau, n'est plus mise en évidence ce qui signifie que la force hydrophobe n'existe plus dans l'éthanol pur.

I.2.5.4 Effet d'un gaz dissous dans le solvant

[Zhou, Xu et Finch 1995] ont effectué diverses expériences dont l'objectif était de comparer le comportement de différentes particules suivant qu'elles aient été désaérées ou pas. Les résultats obtenus montrent que la présence de cavités ou de bulles favorise l'agrégation.

En effet, en présence de bulles ou de cavités, la taille des agrégats observés est bien plus grande que celle obtenue dans les expériences où le milieu (solvant et particules) avait été désaéré.

De même, [Ralston et al 2001], en s'appuyant sur les travaux effectués par d'autres chercheurs sur les mesures de forces d'interaction, affirment que l'influence d'un gaz dissous dans le milieu se traduit par une attraction de plus grande portée. Donc, le fait de dégazer n'empêche pas une agrégation de type hydrophobe mais réduit simplement la portée de la force hydrophobe.

I.2.6 Influence de l'hydrophobie sur la dynamique de l'agrégation

La plupart des résultats expérimentaux pour un liquide visqueux en contact avec un solide montrent qu'il n'y a pas de glissement. Cependant, la rugosité des particules favorise la présence d'une multitude de poches de gaz entre le solide hydrophobe et l'eau qui induit un glissement du liquide sur le solide.

[Vinogradova 1995] a ainsi étudié l'effet du glissement d'un liquide sur la surface d'un solide rendu hydrophobe envers la force hydrodynamique (répulsive) entre un solide hydrophile et un solide hydrophobe. L'expression de cette force a été obtenue en remplaçant la condition de non glissement par une condition de glissement.

En s'appuyant sur les travaux de [Vinogradova 1995], [Spielman 1970], [Derjaguin et Muller 1975] et [Saint-Raymond et al 1997], [Cournil et Gruy 1997] ont calculé le coefficient d'efficacité d'agrégation α_{ij} relatif à deux sphères hydrophobes identiques (rayon a) portées par un écoulement cisailé :

$$\alpha_{ij} = \left[24 \int_{\delta}^{\infty} \frac{e^{-\frac{18\pi C_a}{a} \frac{1+\frac{3b}{a} F(r')}{1+\frac{2b}{a}}} F(r')}{r'^4 G(r')} dr' \right]^{-1} \quad (\text{Eq. I-82})$$

avec :

$$\delta = 2 + \frac{H_0}{a} \quad (\text{Eq. I-83})$$

H_0 : distance minimale entre les deux sphères.

$$G(r) = G(H) = \left[\frac{1}{6} \frac{a}{b} \frac{1+\frac{3b}{a}}{1+\frac{2b}{a}} \left[\left(\frac{H}{6a} + 1 \right) \ln \left(1 + \frac{6b}{a} \frac{a}{H} \right) - 1 \right] + 1 \right]^{-1} \quad (\text{Eq. I-84})$$

b représente le coefficient de glissement dont la valeur est homogène à une longueur. Ce coefficient traduit le fait que la vitesse tangentielle d'un liquide sur une particule hydrophobe n'est pas nulle comme c'était le cas pour une particule hydrophile.

$$F(r') = \int_{\infty}^{r'} \frac{1}{s^2} \frac{dV'(s)}{ds} ds \quad (\text{Eq. I-85})$$

chapitre
DEUX

Moyens expérimentaux

Introduction

Caractérisation des produits utilisés

Phases liquides

- Propriétés physiques
- Indice de réfraction

Solides

- Traitement de la silice
- Caractérisation de l'hydrophobie des silices traitées
- Préparation des pastilles
- Mesure des angles de contact
- Résultats obtenus
- Mesure de l'indice de réfraction de la silice
 - Mesure de l'indice de réfraction d'un mélange eau – glycérol
 - Mesure de l'absorbance de la silice

La turbidimétrie

- Diffusion de la lumière par une particule sphérique ou non sphérique (théorie de Mie)
- Exploitation de la mesure de turbidité

Analyseur de fluctuations de turbidité

Analyse d'images

Description du montage expérimental

- Protocole expérimental

Autres techniques expérimentales

- Zétamétrie
- Granulométrie laser
- Principe de la désintégration ultrasonique

II MOYENS EXPERIMENTAUX

II.1 Introduction

Une compréhension approfondie des processus d'agrégation exigerait de déterminer la distribution de tailles des agrégats dans le milieu et à tout instant. Pour cette tâche difficile, différentes techniques granulométriques sont a priori disponibles ; toutes ne sont pas nécessairement applicables en ligne telles que la microscopie optique suivie d'analyse d'images, tandis que d'autres le sont comme la granulométrie laser, la turbidimétrie....

Cependant, de par leur nature fragile, certains agrégats, sont délicats à étudier car la technique de caractérisation utilisée peut facilement les casser ou les altérer et conduire à des résultats non représentatifs. Il faut aussi mentionner la difficulté de prélèvement isocinétique d'une suspension en général.

C'est pourquoi, il est nécessaire de pouvoir les étudier in-situ, c'est-à-dire à l'endroit même où ils se forment. Pour cette raison, la principale technique d'analyse mise en œuvre dans ce travail repose sur l'utilisation d'un capteur turbidimétrique développé au laboratoire qui permet de suivre en continu l'évolution de la suspension.

D'autres techniques d'analyse non granulométriques seront également utilisées pour des mesures spécifiques ou bien pour caractériser les produits utilisés.

II.2 Caractérisation des produits utilisés

Les expériences présentées dans cette étude concernent différents systèmes solide –liquide dont les composantes sont présentées ci-après.

II.2.1 Phases liquides

- Eau :

L'eau utilisée provient d'un appareillage millipore qui lui confère une qualité ultrapure.

L'eau est traitée par plusieurs méthodes : filtrage sur charbon actif, osmose inverse, ultrafiltration (< 0.2 μm) et résines échangeuses d'ions.

- Ethanol :

L'éthanol employé est de l'éthanol à 95° de chez CARLO ERBA.

- Glycérol :

Le glycérol (qui nous servira pour mesurer les vitesses de sédimentation d'agrégats macroscopiques ainsi que pour déterminer l'indice de réfraction de la silice) est du glycérol anhydre (pureté > 98 %, H₂O < 1 %) commercialisé par Fluka.

II.2.1.1 Propriétés physiques

| Produit | Société | Masse volumique (kg.m ⁻³) | Viscosité (kg.s ⁻¹ .m ⁻¹) |
|-------------|------------|---------------------------------------|--|
| Eau | Milli Q | 1000 | 1,00.10 ⁻³ |
| Ethanol 95° | Carlo Erba | 805 | 1,22.10 ⁻³ |
| Glycérol | Fluka | 1260 | 1,4 (à 20°C) |

Tableau II-1 : Principales caractéristiques des liquides utilisés

II.2.1.2 Indice de réfraction

Comme nous pourrions le voir par la suite, pour calculer la distribution granulométrique d'une suspension lorsque l'on mesure la turbidité, la connaissance de l'indice de réfraction de la phase liquide pure (ou de la solution suivant les expériences réalisées) et celui des particules de solide est nécessaire. Pour cela, nous utiliserons un réfractomètre d'Abbe.

La figure 12 représente l'indice de réfraction du mélange eau-éthanol en fonction du pourcentage volumique en éthanol du mélange.

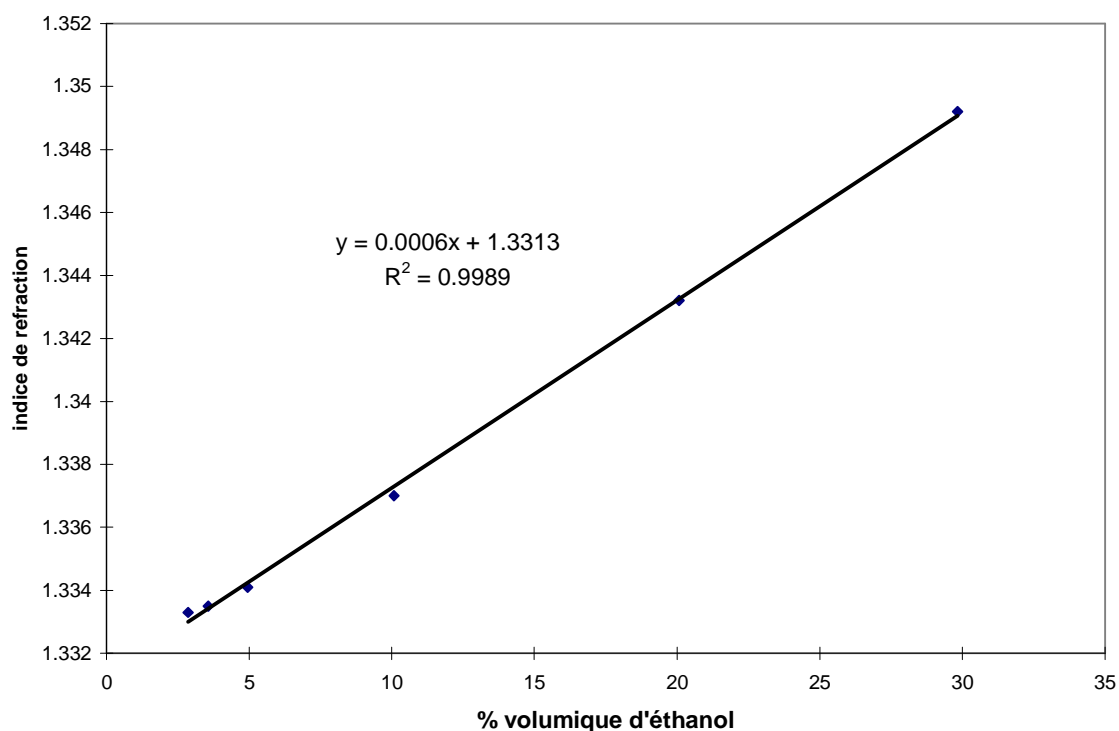


Figure II-1 : Mesure de l'indice de réfraction d'un mélange eau – éthanol

II.2.2 Solides

Les solides utilisés au cours de cette étude sont, d'une part des billes de verre pour fabriquer des agrégats macroscopiques et déterminer ainsi le coefficient de traînée d'un agrégat poreux et d'autre part des particules sphériques de silice dont on étudie le processus d'agrégation.

- Billes de verre :

Il s'agit de billes de verre de 1 mm de diamètre de type *mag : 40 B* distribuées par *Merck Eurolab*. Afin d'obtenir une distribution granulométrique très étroite, les billes ont été préalablement calibrées avec des tamis. Ainsi, toutes les billes utilisées ont un diamètre d_1 égal à $0,97 \pm 0,07$ mm. La masse volumique du verre utilisé est $\rho_S = 2500 \text{ kg.m}^{-3}$.

- Silice :

Les particules de silice utilisées (0,5 μm et 1,5 μm de diamètre) ont été produites et commercialisées sous les noms S0501 et S1501 par la société *Geltech Inc.* (USA). Cependant, une étude au microscope électronique à transmission (MET) montre que le diamètre moyen respectif de ces billes est de 0,522 et 1,446 μm . Des études antérieures [Cournil et Gruy 1998] ont montré que ces particules avaient une distribution granulométrique extrêmement étroite, ce qui est très important pour notre étude.

Pour réaliser une étude expérimentale à but fondamental de l'agrégation de particules en milieu non mouillant, il est intéressant d'utiliser de la silice, et ce pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, la silice a une solubilité très faible dans l'eau et de ce fait, les particules ne se dissolvent pas. Ensuite, le diamètre des billes de silice est proche du micromètre ce qui permet d'étudier l'agrégation en utilisant des méthodes optiques développées au laboratoire comme la turbidimétrie par exemple. Ces billes de silice ont une taille très proche de celle des particules primaires d'alumine dans l'acier liquide ce qui assure une certaine cohérence vis-à-vis du cas industriel. Enfin, il existe une méthode [Duchet et al 1997] qui peut rendre la silice hydrophobe en greffant à sa surface des chaînes carbonées de longueurs variables.

Ainsi, avant de commencer à étudier l'agrégation en milieu non mouillant, il est nécessaire de traiter les particules de silice naturellement hydrophiles afin de leur conférer un caractère hydrophobe.

Ce traitement a été réalisé dans les laboratoires de l'Ecole Centrale de Lyon.

II.2.2.1 Traitement de la silice

Dans le procédé de greffage mis en œuvre ici, une hydroxylation préliminaire de la silice est réalisée de façon à former des groupes silanols (-SiOH) très réactifs. Pour ce faire, la silice est mise dans un milieu aqueux à $\text{pH} = 6$ et maintenue à la température d'ébullition pendant une longue durée (160 heures).

Ensuite, à l'aide d'une trompe à eau, la suspension de silice est filtrée sur un fritté.

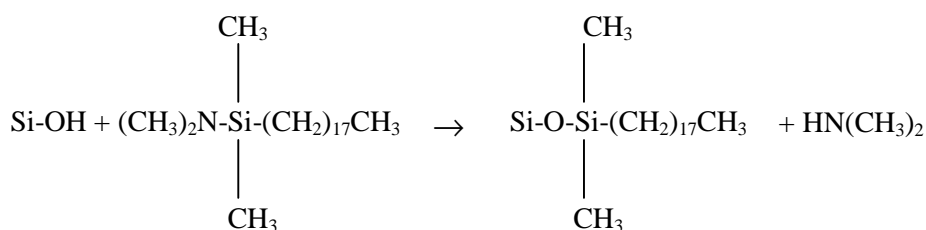
Après cette hydroxylation, les échantillons sont mis dans des tubes et séchés à 140 °C sous vide (0,2 Pa) pour éliminer l'eau qui était adsorbée physiquement. De plus, à cette température la recondensation des groupes silanols ne se produit pas.

Enfin, la poudre est mouillée avec une solution de N,N-Diméthyl-octadécylaminosilane de formule semi-développée $(\text{CH}_3)_2\text{N-Si}-(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ dans de l'isopentane (2% en volume) introduite directement dans les tubes, mais seulement après avoir rendu l'atmosphère de travail neutre avec de l'azote.

Sous la pression de 0,2 Pa, l'isopentane a une température d'ébullition de -30°C ; on est donc tout à fait sûr qu'il est sous forme gazeuse à 140°C.

Au bout de 48 heures, on ouvre les tubes et les particules de silice ainsi traitées sont lavées au tétrahydrofurane (THF) pendant 2 heures selon un procédé d'extraction par Soxhlet.

Grâce à cette méthode, on obtient directement une réaction des organo-silanes avec le silanol et on arrive ainsi à avoir une réaction de silanisation par la création d'une forte liaison Si-O-Si à la surface selon la réaction :



En revanche, le traitement des pastilles (utilisées pour la mesure de l'angle de mouillage) est quelque peu différent. En effet, à cause de la température élevée (1050°C) subie lors du frittage de la pastille, les sites réactifs de la silice ont été désactivés.

Pour les réactiver, on plonge les pastilles dans de l'acide sulfochromique (solution d'acide sulfurique saturée en bichromate de potassium) pendant 5 minutes environ.

Les pastilles sont ensuite abondamment rincées à l'eau distillée puis séchées. Elles peuvent alors subir le même traitement que les poudres.

II.2.2.2 Caractérisation de l'hydrophobie des silices traitées

Lorsque la silice a subi le traitement précédent, son caractère hydrophobe est évident car sa mise en suspension dans l'eau est quasiment impossible même avec l'utilisation prolongée des ultrasons.

La solution trouvée pour réaliser tout de même une suspension est de la disperser dans un milieu concentré en éthanol.

Les premières expériences montrent que la silice traitée se met entièrement en suspension, sans résidu ou presque à l'interface liquide – atmosphère, uniquement lorsque le mélange eau – éthanol est supérieur à 20% d'éthanol.

Le problème qui se pose alors est de déterminer précisément dans quelles conditions les solutions eau-éthanol peuvent être considérées comme non mouillantes. Pour cela, la seule façon d'accéder à cette information est de mesurer les angles de contact entre un mélange eau - éthanol à différentes compositions et la silice, pour voir à partir de quel pourcentage volumique en éthanol l'angle de contact passe au dessus de 90° ce qui représente le basculement entre un milieu mouillant et un milieu non mouillant.

Pour mesurer les angles de contact de différents liquides sur la silice, il est nécessaire d'avoir une surface plate, peu rugueuse et suffisamment résistante pour pouvoir être nettoyée entre deux mesures.

C'est pourquoi, il est nécessaire de préparer des pastilles de silice présentant ces différentes caractéristiques.

II.2.2.3 Préparation des pastilles

➤ Compression

Pour comprimer la poudre, une presse *Lloyd LR 50K* a été utilisée. Etant donné que les pastilles étaient très friables, il a fallu optimiser les paramètres de compression.

Il est vrai que pour obtenir une meilleure cohésion mécanique il existe des liants organiques. Mais, ceux-ci n'ont pas été utilisés de peur qu'ils faussent la valeur des angles de contact.

Les paramètres retenus sont les suivants :

- Vitesse de descente du piston : 2,5 mm/min
- Pression appliquée : 250 MPa
- Maintien : 5 min

- Vitesse de remontée du piston : 2,5 mm/min
- Pression appliquée : néant (pression atmosphérique)
- Maintien : 0 min

Ces conditions opératoires ont permis d'obtenir des pastilles présentant une résistance mécanique suffisante pour pouvoir être manipulées avec précaution. Cependant, pour avoir une bonne cohésion mécanique, il est nécessaire de fritter ces pastilles.

➤ **Frittage**

Afin d'obtenir un matériau mécaniquement résistant, les pastilles obtenues ont été frittées après compression de la silice.

Là encore, il a fallu optimiser les conditions opératoires car si la température est trop faible les pastilles n'ont pas une bonne cohésion mécanique et si elle est trop élevée, les pastilles se gondolent sous l'effet de la chaleur rendant impossible la mesure d'angles de contact. Il en est de même pour la durée du palier qui correspond à la durée du maintien de la température à la température de consigne.

Les paramètres retenus sont les suivants :

- Montée en température : 5°C/min
- Température de consigne : 1050 °C
- Durée du palier : 10 heures
- Descente en température : 5°C/min

II.2.2.4 Mesure des angles de contact

La mesure des angles de contact a été réalisée à l'Ecole Centrale de Lyon en utilisant un appareil de la marque *Digidrop*.

Le système de mesure contient :

- un porte substrat pour déplacer l'échantillon suivant l'axe vertical,
- un micro-régulateur de gouttes pour déposer un volume précis de liquide sur l'échantillon,
- une source de lumière,
- une caméra mobile sur l'axe horizontal pour effectuer la mise au point de l'image,
- un système d'analyse et de traitement d'images pour déterminer le contour et la forme de la goutte,
- un logiciel de mesures d'angles de contact et ses différentes méthodes de mesures assurant la gestion des éléments précédents.

II.2.2.5 Résultats obtenus

Plus on augmente la quantité d'éthanol, plus le liquide aura tendance à mouiller le solide. Cette augmentation de la mouillabilité se traduit par une diminution de la valeur de l'angle de contact. Ainsi, en utilisant l'appareil décrit précédemment (§ II.2.2.4), les angles de contact entre les pastilles de silice (§ II.2.2.3) et des solutions eau – éthanol de différentes compositions volumiques en éthanol sont mesurés. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (II-2).

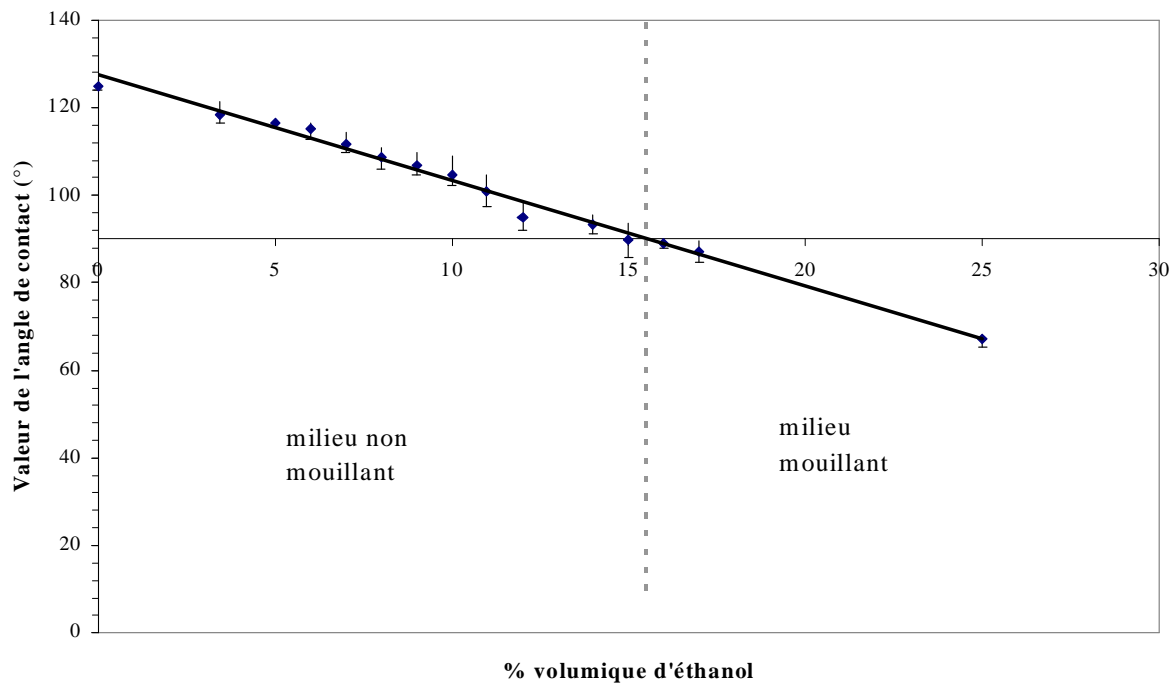


Figure II-2 : Représentation de la valeur de l'angle de contact liquide – solide en fonction du pourcentage volumique d'éthanol dans le mélange eau – éthanol

Tout d'abord, les valeurs inscrites sur la figure (II-2) représentent la moyenne de plusieurs mesures et on peut voir que l'incertitude sur ces valeurs est relativement faible ce qui traduit une bonne reproductibilité des mesures.

Nous voyons également que le basculement entre milieu mouillant et milieu non mouillant (c'est-à-dire lorsque l'angle de contact dépasse 90°) se produit lorsque la concentration volumique en éthanol est de 15 % environ.

En plus de la connaissance de cette valeur limite entre milieu mouillant et milieu non mouillant, la connaissance de la valeur de l'angle de contact est très importante car la plupart des modèles qui prennent en compte les *forces hydrophobes* font intervenir cette valeur.

Le même type de mesure a été effectué sur des pastilles de silice non traitées et la comparaison entre les valeurs des angles de contact montrent que le greffage des chaînes carbonées a parfaitement réussi.

En effet, en absence de traitement, l'eau et le mélange eau – éthanol aux différentes compositions abordées ci-dessus mouillent parfaitement la silice et de ce fait, la valeur de l'angle de contact est proche de 0°.

Ces expériences préliminaires montrent que le traitement de la silice lui confère effectivement un caractère hydrophobe au moins dans des solutions pauvres en alcool ce qui nous permettra de réaliser des expériences d'agrégation dans des conditions non mouillantes.

II.2.2.6 Mesure de l'indice de réfraction de la silice

Pour mesurer l'indice de réfraction de la silice, nous avons utilisé le principe suivant : lorsque des particules sont dispersées dans un liquide possédant le même indice de réfraction que les particules en suspension, nous obtenons un maximum de transmission de lumière, c'est-à-dire un minimum d'absorbance de la suspension.

Ainsi, en prenant deux liquides dont un a un indice de réfraction supérieur et l'autre un indice de réfraction inférieur à l'indice supposé de la poudre, il est alors facile de déterminer l'indice de réfraction de la poudre en faisant varier la proportion d'un liquide dans l'autre. Par exemple, le mélange eau – glycérol (d'indices respectifs 1,333 et 1,474 à 20°C) a été utilisé pour déterminer l'indice de réfraction de la silice voisin de 1,45.

C'est ainsi que nous avons mesuré l'indice de réfraction de mélanges eau - glycérol à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe, puis nous avons utilisé un spectrophotomètre pour mesurer la transmission de différentes suspensions eau – glycérol – silice afin de déterminer pour quels mélanges eau - glycérol l'absorbance est minimale ce qui signifie que l'indice de réfraction de la silice est alors très proche de celui du mélange eau – glycérol dans lequel elle est dispersée.

II.2.2.6.1 Mesure de l'indice de réfraction d'un mélange eau – glycérol

Afin de pouvoir déterminer par la suite l'indice de réfraction de la silice, on va tracer la courbe de l'indice de réfraction du mélange eau – glycérol en fonction du pourcentage massique de glycérol dans la solution (figure II-3).

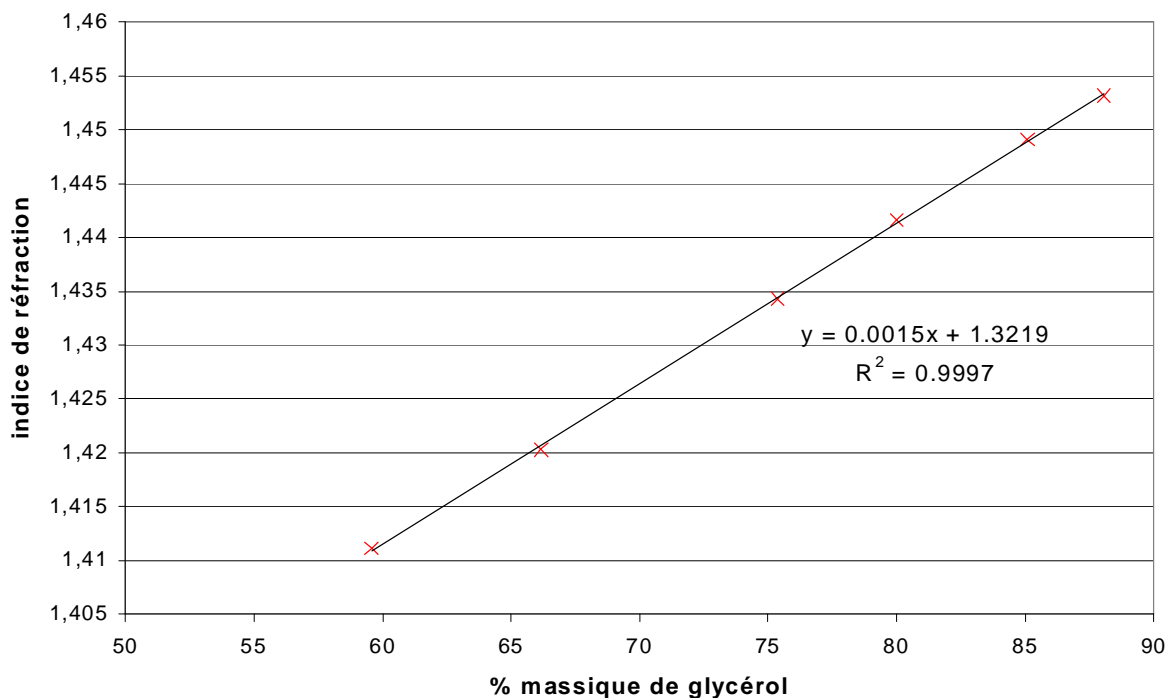


Figure II-3 : Courbe d'étalonnage de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage massique de glycérol dans le mélange eau - glycérol

II.2.2.6.2 Mesure de l'absorbance de la silice

Afin d'homogénéiser la suspension, on disperse la silice dans l'eau en utilisant les ultrasons. Ensuite, on prépare les différentes solutions en rajoutant au glycérol la suspension eau – silice en différentes quantités afin d'obtenir des solutions avec différents pourcentages massiques de glycérol. On mesure ensuite la transmission de ces suspensions à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 300 scan de chez Varian, en se plaçant à 589 nm qui est la longueur d'onde de la principale raie du spectre d'émission du sodium qui est utilisé pour les mesures avec le réfractomètre.

Le résultat obtenu est représenté sur la figure (II-4) :

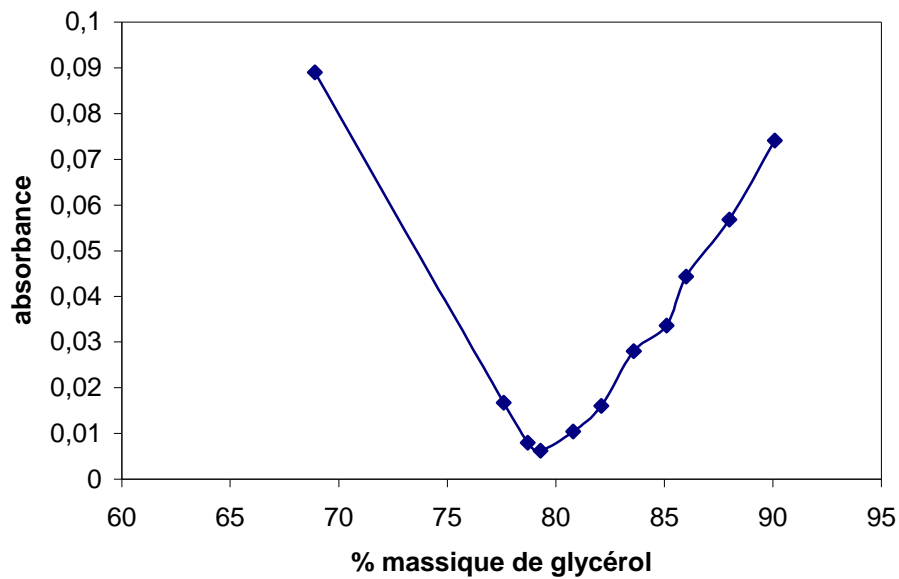


Figure II-4 : Absorbance en fonction du pourcentage massique de glycérol

Ainsi, on peut voir que le minimum d'absorbance est obtenu pour le mélange à 79 % massique de glycérol ce qui correspond, d'après la figure (II-3) à un indice de réfraction de 1,4408 pour la silice de 0,5 μm .

En procédant de la même manière, on trouve un indice de réfraction de 1,4416 pour la silice 1,5 μm . Cependant, il faut noter que cet indice de réfraction varie suivant la longueur d'onde à laquelle on le mesure et donc, il est nécessaire d'en tenir compte pour les calculs.

Ainsi, les indices de réfraction de ces deux silices obéissent à la loi de Cauchy c'est-à-dire :

$$n = 1,43905 + 3620,6 / \lambda^2 \quad \text{pour la silice de } 0,5 \mu\text{m}$$

$$n = 1,43394 + 3966,7 / \lambda^2 \quad \text{pour la silice de } 1,5 \mu\text{m}$$

Remarque : le traitement de surface des silices pour les rendre hydrophobes ne modifie pas les propriétés optiques, c'est pourquoi, par la suite, nous ne ferons pas de différence entre les indices de réfraction des silices traitées et non traitées.

De même, pour le milieu de dispersion de la silice, nous avons :

$$n_1 = 1,319 + 4996 / \lambda^2 \quad \text{pour l'eau}$$

$$n_2 = 1,3533 + 3167,3 / \lambda^2 \quad \text{pour l'éthanol}$$

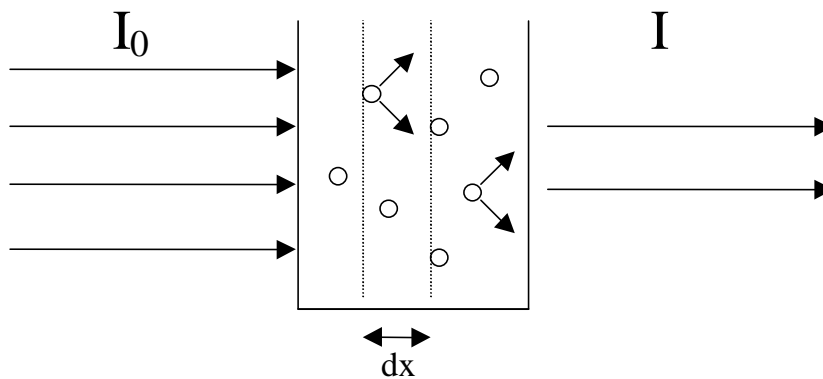
L'indice de réfraction d'un mélange de ces deux liquides sera déterminé grâce à des tables de constantes [International critical tables of numerical data physics, chemistry and technology].

II.3 La turbidimétrie

II.3.1 Diffusion de la lumière par une particule sphérique ou non sphérique (théorie de Mie)

Lorsqu'un rayon lumineux rencontre une particule dont la taille est proche de celle de la longueur d'onde, le renvoi du rayon lumineux se fait dans toutes les directions de l'espace : c'est le phénomène de diffusion. La diffusion de la lumière est à l'origine de l'extinction partielle dans la direction incidente.

Si l'on a une suspension de particules identiques plongées dans un liquide, la variation d'intensité sur un intervalle dx est égale à l'intensité incidente multipliée par le nombre de particules par unité de volume et par la section efficace d'extinction (figure II-5).



$$dI = -I C_{\text{ext}} n_p dx$$

C_{ext} : section efficace d'extinction

n_p : nombre de particules par unité de volume

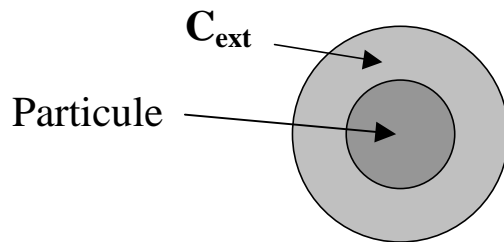


Figure II-5 : Représentation de la section efficace d'extinction d'une particule

Après intégration de l'équation précédente, on est amené à définir la turbidité comme le logarithme népérien du rapport de l'intensité incidente sur l'intensité transmise divisé par la longueur du trajet optique.

$$\tau(\lambda_0) = \frac{1}{L_{\text{opt}}} \ln \left(\frac{I_0(\lambda_0)}{I(\lambda_0)} \right) \quad (\text{Eq. II-1})$$

$\tau(\lambda_0)$: turbidité

L_{opt} : longueur du trajet optique

I_0 : intensité du faisceau incident

I : intensité du faisceau transmis

On obtient ainsi l'expression de $\tau(\lambda_0)$:

$$\tau(\lambda_0) = n_p C_{ext}(m, \alpha) \quad (\text{Eq. II-2})$$

m : rapport des indices de réfraction de la particule et du milieu

$$\alpha : \text{taille de particule adimensionnée} \left(\alpha = \frac{\pi d_p}{\lambda} \right)$$

La section efficace d'extinction C_{ext} est la somme de deux contributions :

$$C_{ext} = C_{sca} + C_{abs} \quad (\text{Eq. II-3})$$

Où :

C_{sca} : section efficace de diffusion pure

C_{abs} : section efficace d'absorption

Etant donné qu'il est plus simple de travailler avec des nombres adimensionnés, on introduit le facteur d'efficacité d'extinction Q_{ext} comme étant le rapport de la section efficace d'extinction C_{ext} sur l'aire de la section transversale de la particule C_{geom} .

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{C_{geom}} \quad (\text{Eq. II-4})$$

d'où :

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs}$$

Pour des rayonnements que les particules de silice n'absorbent pas, on a :

$$Q_{ext} = Q_{sca}$$

La turbidité d'une suspension de particules identiques sphériques est donc :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{\pi d_p^2}{4} n_p Q_{ext}(m, \alpha) \quad (\text{Eq. II-5})$$

d_p : diamètre de la particule

L'équation (II-5) peut être étendue par intégration au cas d'une population polydisperse pour donner :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{\pi}{4} \int_0^{\infty} Q_{ext}(m, \alpha) f(d_p) d_p^2 dd_p \quad (\text{Eq. II-6})$$

$f(d_p)$: densité de taille des particules

Remarque : S'il est relativement facile de calculer la section efficace de diffusion pour une sphère (théorie de Mie [Mie 1908]), cela est beaucoup plus difficile pour un agrégat à cause principalement de sa morphologie.

La difficulté augmente encore lorsqu'il faut calculer la section efficace de diffusion pour un agrégat dont les particules sont reliées entre elles par des ponts gazeux comme c'est le cas pour notre étude.

Du fait de la modification de la distribution granulométrique qu'elle provoque, l'agrégation peut être suivie par turbidimétrie.

La diminution de n_p au cours du processus se traduit par une diminution de τ , mais la contribution de l'intégrale peut être croissante ou décroissante au cours du temps.

Dans la présentation des résultats expérimentaux, on verra que selon le diamètre des particules initiales, la turbidité décroît ($d_p = 1,5 \mu\text{m}$) ou croît ($d_p = 0,5 \mu\text{m}$) au cours du processus d'agrégation.

II.3.2 Exploitation de la mesure de turbidité

D'après le paragraphe II.3.1, on a vu que la turbidité τ d'une suspension de particules, causée par la diffusion de la lumière, est accessible macroscopiquement par la mesure de l'atténuation de l'intensité du faisceau transmis.

Aussi, à partir de la mesure de la turbidité, on peut calculer théoriquement le diamètre de particules dans le cas d'une suspension monodisperse ou la distribution de taille de particules dans le cas d'une suspension polydisperse [Crawley et al 1997].

On peut aussi calculer dp à partir de modèles dynamiques du processus considéré ce qui permet alors de calculer la turbidité. Ainsi, en confrontant la turbidité calculée à celle obtenue de façon expérimentale, on peut en déduire quels sont les modèles les plus pertinents en sélectionnant ceux qui conduisent à une bonne corrélation entre la théorie et l'expérience.

II.4 Analyseur de fluctuations de turbidité

L'appareil utilisé est un Aello 4000 de chez GWT-TU Dresden, dont le principe est similaire à celui d'un spectrophotomètre (turbidimètre) à la différence près que cet appareil enregistre les fluctuations de turbidité et non uniquement la turbidité moyenne.

Cette méthode est basée sur la loi de Lambert – Beer qui est décrite par la relation suivante :

$$T_R(N) = e^{-NC_{ext}L_{opt}/V_M} \quad (\text{Eq. II-7})$$

où N est le nombre de particules, T_R la transmission, V_M le volume de mesure et C_{ext} représente la section efficace d'extinction.

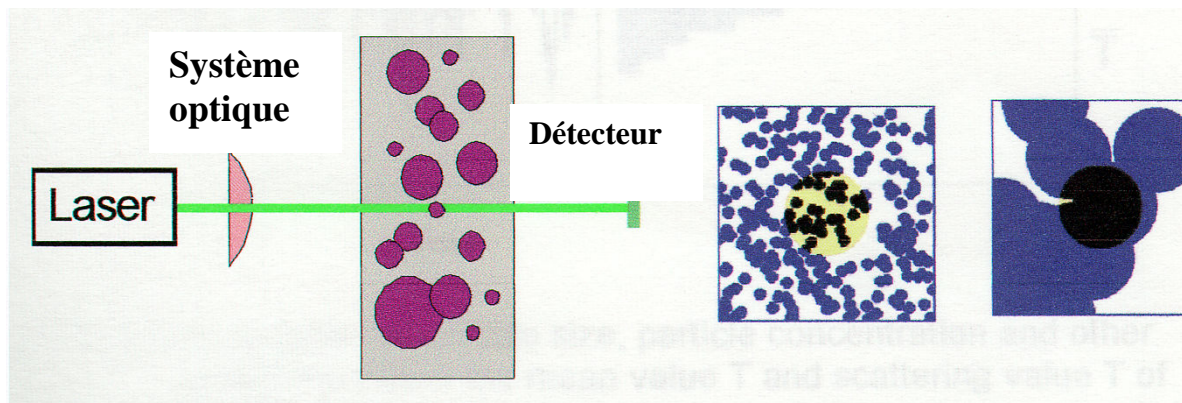


Figure II-6 : Principe de mesure de l'Aello 4000 utilisant la fluctuation du signal transmis

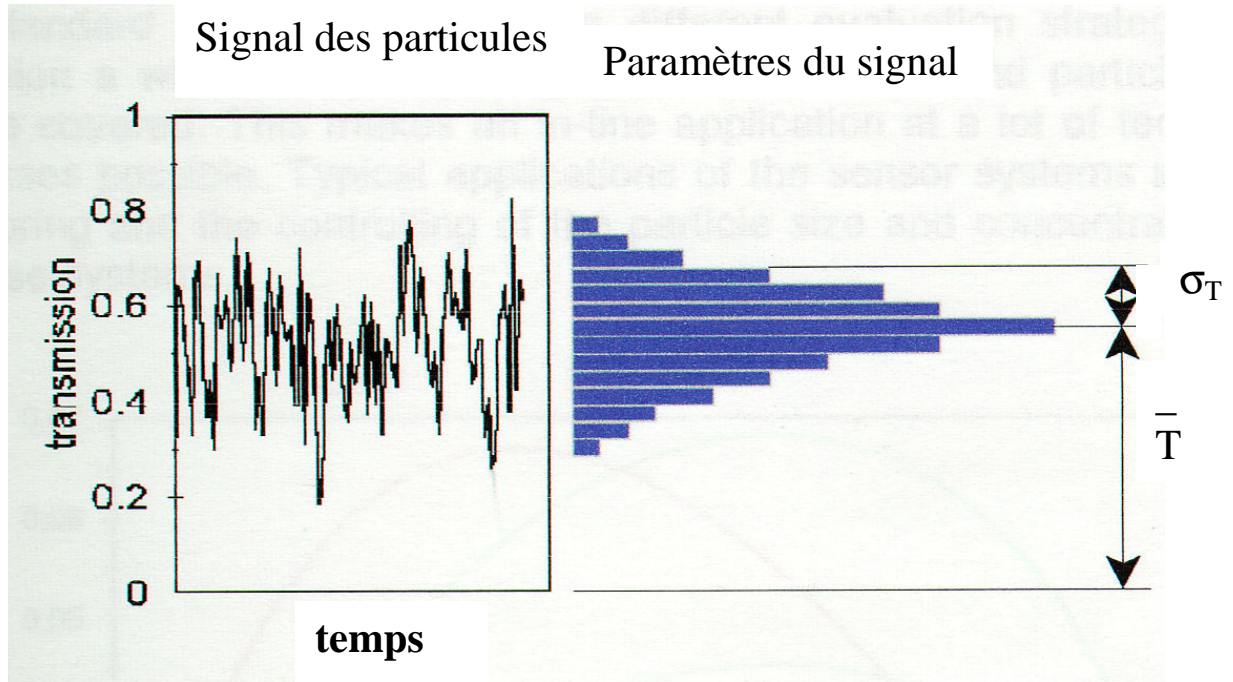


Figure II-7 : Paramètres mesurés par l'Aello 4000

En fait, l'intensité lumineuse transmise varie de façon aléatoire autour de sa valeur moyenne comme on peut le voir sur la figure (II-7). Cette fluctuation est causée par le nombre aléatoire (relativement faible) de particules circulant dans la cellule de mesure et traversant le faisceau lumineux. Ce nombre obéit à une distribution de Poisson.

Une analyse statistique de la transmission moyenne et de son écart type est utilisée pour évaluer le nombre moyen de particules \bar{N} dans la cellule de mesure et la section efficace d'extinction C_{ext} de la façon suivante ([Wessely, Altmann et Ripperger 1996]).

L'écart type de la transmission obéit à la relation :

$$\sigma_T = \frac{T_R(\bar{N} - \sqrt{\bar{N}}) - T_R(\bar{N} + \sqrt{\bar{N}})}{2} = e^{-\bar{N}C_{ext}L_{opt}/V_M} \sinh\left(\sqrt{\bar{N}}C_{ext}\frac{L_{opt}}{V_M}\right) \quad (\text{Eq. II-8})$$

σ_T : écart type de la transmission

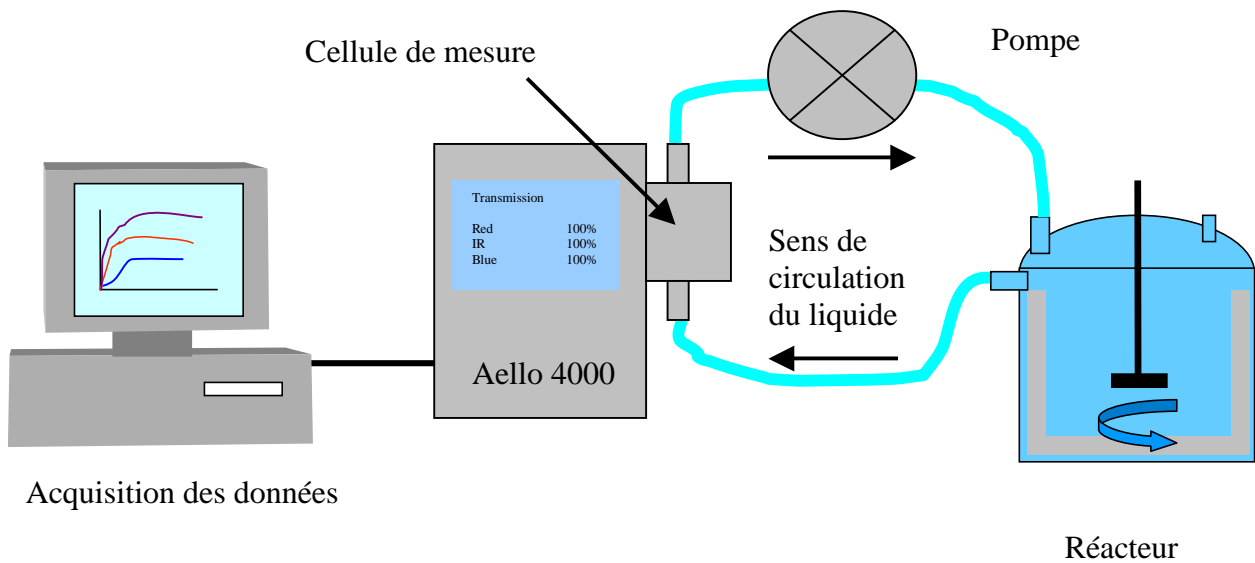
$\sqrt{\bar{N}}$: écart type du nombre de particules dans la cellule de mesure

En utilisant la valeur moyenne et l'écart type de la transmission, la section efficace d'extinction et le nombre moyen de particules peuvent être calculés en utilisant les relations suivantes :

$$C_{ext} = -\frac{V_M}{L_{opt} \ln T_R} \left[\ln \left(-\frac{\sigma_T}{T_R} + \sqrt{\left(\frac{\sigma_T}{T_R}\right)^2 + 1} \right) \right]^2 \quad (\text{Eq. II-9})$$

$$\bar{N} = \left[\frac{\ln \overline{T_R}}{\left(\frac{\sigma_T}{\overline{T_R}} \right)} \right]^2 \quad (\text{Eq. II-10})$$

La source de lumière de l'Aello 4000 est polychromatique (3 longueurs d'onde). La pratique montre que seule la source à 670 nm conduit à des résultats exploitables pour notre étude. L'angle d'ouverture et l'aire de détection sont respectivement de 1,15° et 0,018 mm². La longueur du chemin optique est 6,3 mm. La cellule de mesure est extérieure au réacteur contenant la suspension. Il convient donc d'installer une boucle de circulation comme on peut le voir ci-dessous. Cette méthode présente l'inconvénient d'être on line et non pas in situ.



Acquisition des données

Réacteur

Figure II-8 : Représentation du montage permettant la mesure de la section efficace d'extinction

Cet instrument de mesure est ainsi capable de mesurer des particules de tailles comprises entre 1 et 250 µm. Le changement de taille des particules peut également être détecté avec un temps d'acquisition proche de la seconde.

II.5 Analyse d'images

La principale méthode que nous utiliserons au cours des expériences sera la turbidimétrie à cause des nombreux avantages que cette méthode procure (mesure in-situ, validation de modèles ...). Cependant, le fait d'effectuer des prélèvements dans la suspension et d'analyser ces échantillons par analyse d'images permet également de remonter à la distribution de tailles des particules et de confronter ainsi les résultats trouvés suivant les deux méthodes.

Un microscope Axioskop de Zeiss est relié à une caméra vidéo JVC KY-F58. L'image acquise est traitée à l'aide du logiciel Leica Q-win. Etudiant l'agrégation d'une suspension initialement composée de particules primaires sphériques identiques, la suspension à un instant quelconque sera composée d'agrégats contenant un nombre variable de particules primaires. L'analyse de l'image du prélèvement nous donnera la composition en nombre de cet ensemble d'agrégats différents.

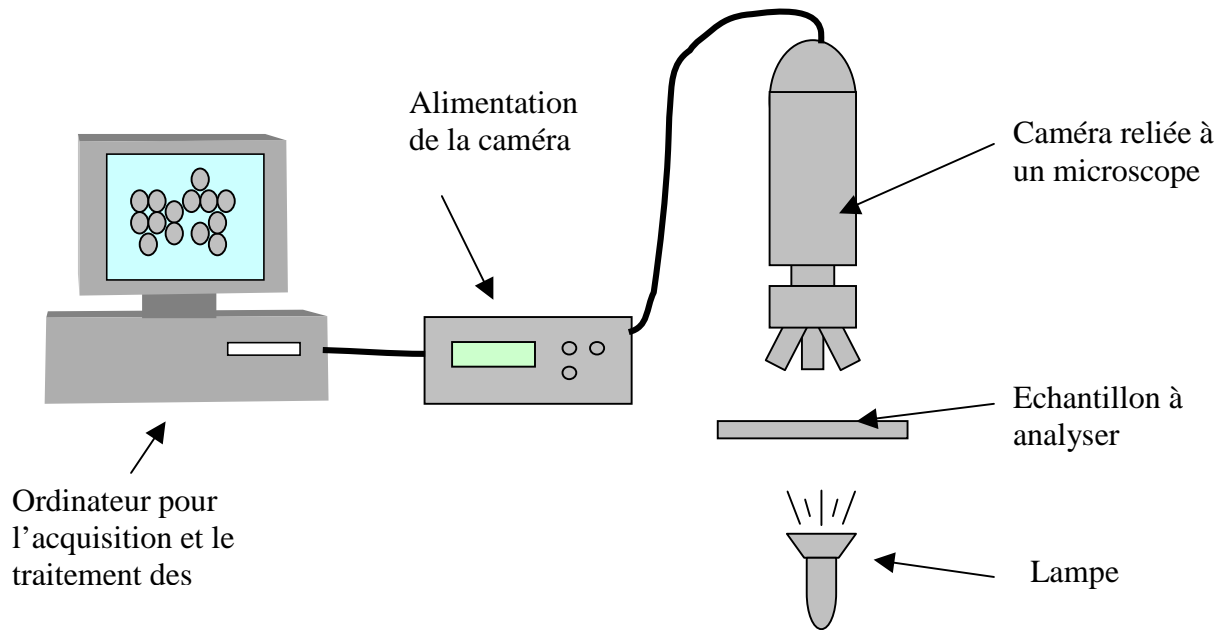


Figure II-9 : Dispositif expérimental pour l'analyse d'images

II.6 Description du montage expérimental

Le montage expérimental est composé de trois parties différentes :

- le réacteur et ses équipements divers
- le système optique permettant de mesurer la turbidité
- l'ensemble d'acquisition des données

◆ Le premier ensemble comporte le réacteur dans lequel plongent la sonde de turbidité et un agitateur téflon.

Cependant, le fait d'étudier l'agrégation de la silice en milieu non mouillant a nécessité la conception d'un nouveau réacteur répondant à des caractéristiques précises. En effet, à cause du caractère hydrophobe de la silice traitée, celle-ci aura tendance à venir se placer à la surface libre du liquide perturbant ainsi l'étude de l'agrégation en phase liquide. L'idée a alors été de concevoir un réacteur étanche que l'on pourrait entièrement remplir de liquide empêchant ainsi la silice de se piéger à l'interface liquide – atmosphère.

Les caractéristiques standards recueillies dans la littérature pour la conception de réacteur de cristallisation sont les suivantes :

- Dimensionnement d'une cuve standard :
 - diamètre de la cuve (d_R) = hauteur du liquide (h) soit $d_R = h$
 - diamètre du mobile d'agitation $D_a = d_R/3$
 - hauteur du mobile par rapport au fond de la cuve : $Y = D_a = d_R/3$
- Chicane (= contre-pales)
 - largeur : $b = 0,1 d_R$
 - distance entre la chicane et la paroi : $b' = 0,02 d_R$

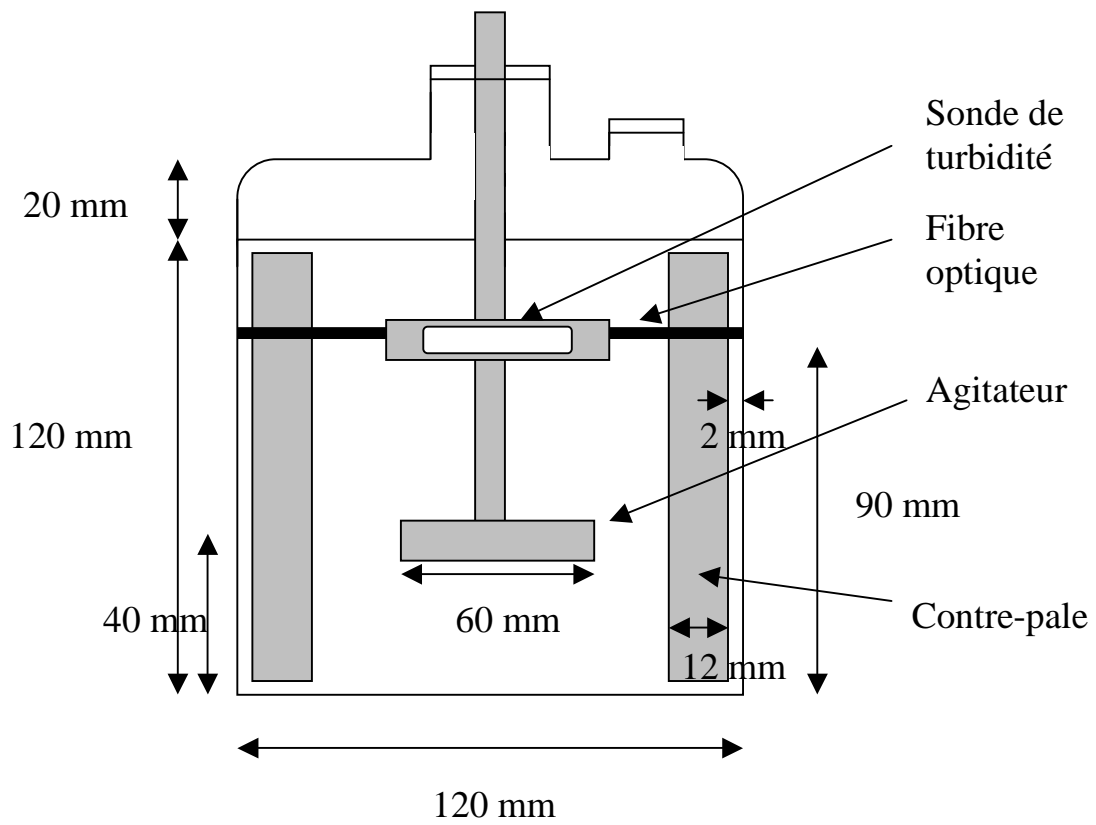


Figure II-10 : Représentation schématique du réacteur (vue de côté)

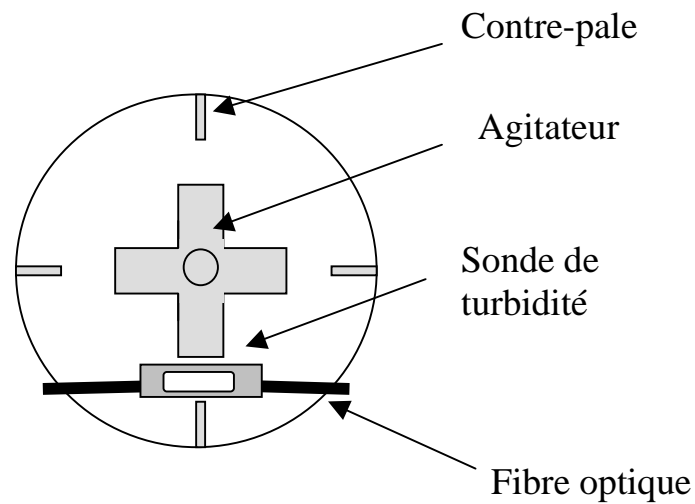


Figure II-11 : Représentation schématique du réacteur (vue de dessus)

Les choix retenus ont été les suivants :

Réacteur :

Les dimensions plus ou moins imposées par le constructeur étaient 10, 12 ou 15 cm pour le diamètre du réacteur.

Nous avons choisi 12 cm car un réacteur de 10 cm de diamètre laissait un espace un peu trop faible pour y placer l'agitateur, les contre-pales et les capteurs de turbidité. De même, un réacteur de 15 cm de diamètre représentait un volume trop grand ce qui nous obligeait à consommer une quantité de silice trop importante. Ainsi, le réacteur (lorsqu'il est entièrement rempli) a une capacité totale de 1,45 L.

Mobile d'agitation :

On a vu que pour un réacteur standard le diamètre de l'agitateur devait être $D_a = d_R/3$ c'est-à-dire $D_a = 4$ cm.

Cependant il y a une marge possible pour le dimensionnement du diamètre sans pour autant changer les caractéristiques de l'agitateur. Ce domaine de variation est :

$$2.4 < D_a < 6 \text{ cm}$$

La dimension choisie pour le diamètre de l'agitateur sera de 6 cm puisque cela nous permet d'être en milieu turbulent sans pour autant avoir une vitesse d'agitation trop importante.

L'agitateur retenu est un agitateur à 4 pales inclinées à 45° et entièrement en Téflon qui permet d'avoir un bon cisaillement et une bonne turbulence.

◆ Le deuxième ensemble, c'est-à-dire le système optique, comporte comme source de lumière une lampe Xe-Hg dont le spectre est compris entre 190 et 800 nm. La lumière est transmise par une fibre optique de 600 µm de diamètre qui laisse passer la lumière entre 350 et 800 nm.

Dans le réacteur, ce que l'on appelle la sonde de turbidité (figure II-12) est constituée en fait de deux tubes en acier fileté dans lesquels aboutit une extrémité de la fibre optique. Chaque embout des deux tubes en acier est muni d'une lentille plan convexe en silice de 5 mm de diamètre qui assure le parallélisme du faisceau lumineux. La distance focale et donc la distance entre la lentille et l'extrémité de la fibre optique est de 10 mm.

Les tubes en acier sont réunis par une pièce en PVC qui assure un trajet optique de 14,5 mm de longueur. L'axe du capteur de turbidité est horizontal.

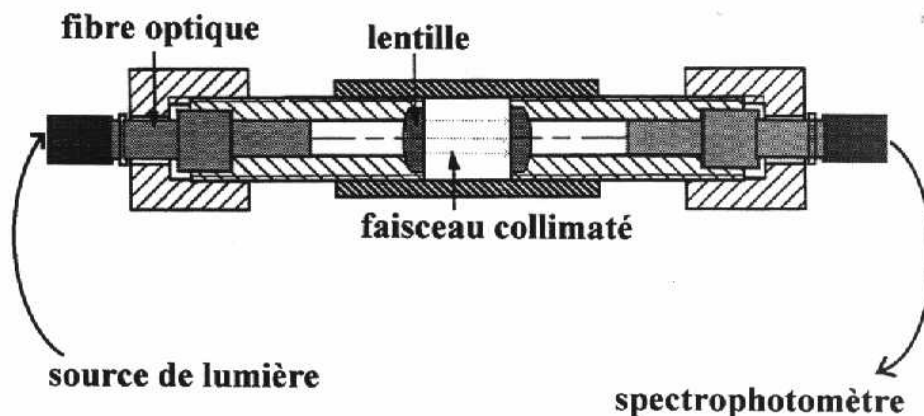


Figure II-12 : Schéma du capteur de turbidité

◆ L'acquisition des données se fait par l'intermédiaire d'un spectrophotomètre comprenant un monochromateur et un détecteur de lumière constitué d'une barette de 256 photodiodes qui couvre un domaine de longueur d'onde compris entre 300 et 1100 nm.

Etant donné le domaine spectral couvert par la lampe et par les fibres optiques, seules les valeurs de longueurs d'onde situées entre 350 et 800 nm sont exploitées et plus exactement 10 longueurs d'onde différentes espacées de 50 nm entre elles.

Enfin, le spectrophotomètre est relié à un ordinateur par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition.

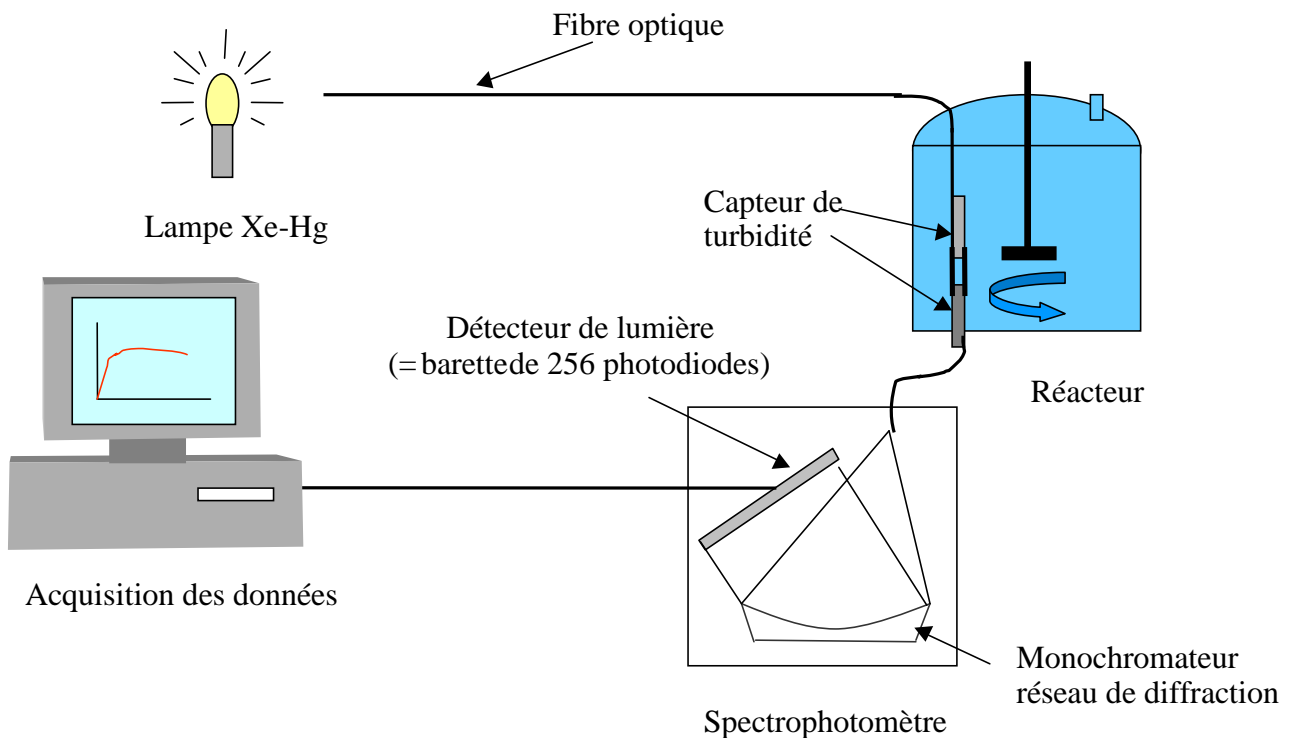


Figure II-13 : Schéma du montage expérimental

Un paramètre important du système de mesure est l'angle d'acceptance Ω du détecteur (celui-ci est défini au sens large : lentille + fibre + barrette de photodiodes). Un bon détecteur turbidimétrique a un angle d'acceptance nul. En réalité, sa valeur est non nulle, mais inférieure à 5° . Elle dépend en outre de la longueur d'onde. Le détecteur reçoit donc à la fois le rayonnement non diffusé, mais aussi une partie du rayonnement diffusé en avant. On s'attend donc à ce que ce phénomène soit non négligeable pour les grandes particules, lesquelles diffusent fortement vers l'avant. Ceci est confirmé pour les silices $1.5 \mu\text{m}$. Il convient donc de mesurer l'angle d'acceptance avec soin.

Pour ce faire, les spectres turbidimétriques de microsphères bien calibrées de latex de polystyrène de grandes tailles ($11.9 \mu\text{m}$ et $3 \mu\text{m}$) ont été mesurées. La valeur de l'angle d'acceptance est obtenue en faisant coïncider spectres mesurés et calculés (selon MIE). Ainsi, pour la longueur d'onde que nous avons utilisée ($\lambda = 550 \text{ nm}$), la valeur de l'angle d'acceptance est de $1,5^\circ$.

II.6.1 Protocole expérimental

La plupart des expériences réalisées ont suivi le protocole expérimental suivant :

- 1- **Mise en route de la lampe Xe-Hg 1h avant le début de l'expérience**
En effet, pour que l'intensité lumineuse de la lampe soit stabilisée, il faut une période de chauffe d'environ 1 heure.
- 2- **Dispersion de la silice aux ultrasons pendant 30 min**
Durant le stockage, la silice a tendance à s'agglomérer et donc il est impératif de disperser ces agglomérats afin de retrouver une distribution granulométrique initiale uniforme qui corresponde au mieux à la taille des particules individuelles.
Le temps d'application des ultrasons est de 30 minutes avec un cycle actif de 50% du temps.
Le volume d'eau (ou d'eau + éthanol pour la silice rendue hydrophobe) dans lequel on disperse la silice est d'environ 80 mL.
- 3- **Remplissage du réacteur avec de l'eau distillée**
Le réacteur n'est pas complètement rempli afin de pouvoir par la suite rajouter les autres composants (sel, acide et silice).
Le volume du réacteur est de 1450 mL lorsqu'il est entièrement rempli.
- 4- **Ajout de KNO_3 afin d'obtenir la force ionique voulue**
Afin de fixer la force ionique du milieu réactionnel, on ajoute un sel que l'on dissout préalablement avant de l'introduire dans le réacteur.
Pour calculer la quantité de sel nécessaire, on tient compte des anions NO_3^- apportés par l'acide.
Ainsi, pour fixer la force ionique à 10^{-2} M lorsque le pH = 3, on ajoute 1,395 g de KNO_3 .
- 5- **Mesure du courant d'obscurité**
Afin d'éliminer au maximum l'influence de la lumière parasite, on mesure le courant d'obscurité que l'on retranchera aux valeurs du blanc (c'est-à-dire l'intensité mesurée en absence de la suspension) et de l'intensité mesurée en présence de la suspension.
Pour cela on empêche la lumière de pénétrer dans la première fibre optique et on effectue l'acquisition du signal pendant 5 minutes environ à la fréquence d'un point toutes les 15 secondes.
La valeur du courant d'obscurité I_p est calculée pour chaque longueur d'onde étudiée comme la moyenne de ces mesures.
- 6- **Mesure du blanc**
Comme pour la mesure du courant d'obscurité, on effectue l'acquisition pendant 5 minutes environ à la fréquence d'un point toutes les 15 secondes.
De même, la valeur du blanc I_0 est calculée pour chaque longueur d'onde étudiée comme la moyenne de ces mesures.
On prendra soin de vérifier que les photodiodes ne saturent pas auquel cas il est nécessaire de recommencer les opérations 6 et 7.
- 7- **Début de l'acquisition**
Avant l'introduction de la silice, on déclenche l'acquisition car cela permet ensuite de vérifier que le signal est nul et stable à l'instant initial.
L'acquisition s'effectue à la fréquence voulue (mais inférieure à 50 Hz) et ce, pour la durée voulue.

8- Ajout de la silice en suspension

Dès que le temps de dispersion aux ultrasons est écoulé, on introduit la silice dans le réacteur en prenant soin de rincer plusieurs fois le récipient qui contenait la silice afin de ne pas perdre de matière, ce qui aurait pour conséquence de fausser la concentration.

Pour obtenir une fraction volumique de $7,54 \cdot 10^{-5}$ (valeur choisie pour pouvoir comparer les expériences avec d'autres réalisées antérieurement), la quantité de silice nécessaire est de 246 mg.

9- Ajout d'acide (HNO₃) qui permettra de déstabiliser la suspension et donc de déclencher l'agrégation

Pour déstabiliser la suspension et ainsi débiter l'agrégation, il faut se fixer dans une gamme de pH comprise entre 2 et 4 (potentiel zéta inférieur à 5 mV). C'est pourquoi on ajoute de l'acide afin de fixer le pH à 3.

Enfin on complète le volume du réacteur avec de l'eau distillée afin que ce dernier soit complètement rempli.

Remarque :

Toutes les expériences décrites dans ce manuscrit ont été réalisées à température ambiante c'est-à-dire à une température proche de 20 °C. En effet, la température a été contrôlée au cours des premières expériences et les résultats ont montré qu'une variation de quelques degrés n'engendraient aucune différence au niveau des résultats

II.7 Autres techniques expérimentales

II.7.1 Zétamétrie

Le potentiel zéta (qui caractérise l'état de dispersion des particules en suspension), peut être mesuré par la technique de micro-électrophorèse. Cette technique consiste à mesurer la vitesse de particules individuelles dans une suspension lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique.

L'appareil utilisé pour mesurer le potentiel zéta est un Malvern Zétasizer.

Toutes les valeurs du potentiel zéta sont en fait la moyenne des résultats de 3 mesures expérimentales.

II.7.2 Granulométrie laser

La granulométrie a pour objet la mesure de la taille et de la répartition statistique des particules constituant une population.

Pour cela nous allons utiliser un granulomètre à diffraction laser (COULTER LS 130) qui permet de mesurer des particules de 0.1 à 900 µm.

Pour les grandes particules (> 5 µm), la diffraction de Fraunhofer s'applique sans restriction.

Pour les petites particules (0.1 – 5 µm) la correction de Mie est nécessaire et l'indice de réfraction doit être pris en compte.

II.7.3 Principe de la désintégration ultrasonique

Le générateur du sonificateur utilisé (Bioblock vibra-cell) transforme une énergie électrique de basses fréquences (50/60 Hz) en énergie électrique de hautes fréquences (20 KHz) puis en énergie ultrasonique. Pour cela, l'énergie électrique à haute fréquence est transmise à un transducteur piézoélectrique à l'intérieur même du convertisseur, où elle est transformée en vibrations mécaniques. Les vibrations engendrées par le convertisseur sont intensifiées par la sonde, créant une alternance de compression dans le liquide. Cette action cause l'apparition de millions de bulles microscopiques, qui

se répandent lors de la chute de pression et explosent lorsque la pression remonte. Ce phénomène, appelée cavitation, permet la dissipation d'une énergie considérable au niveau de l'extrémité de la sonde, permettant ainsi une intense agitation des particules présentes dans la suspension.

Le sonificateur permet entre autres usages, de désagglomérer et de disperser les particules.

chapitre
TROIS

Résultats expérimentaux

Introduction

Caractérisation de la dynamique d'agrégation

Introduction
Influence de la fraction volumique en solide
Influence des ultrasons
Confirmation du point de charge nulle
Influence de la vitesse d'agitation
Influence de la mouillabilité
 Introduction
 Résultats expérimentaux

Caractérisation de la morphologie des agrégats

Introduction
Caractérisation d'une suspension d'agrégats par analyse de fluctuations de turbidité
 Mise en œuvre
 Analyse qualitative
 Analyse quantitative

Caractérisation d'une suspension d'agrégats par sa dynamique de sédimentation
 Introduction
 Etude turbidimétrique
 Exploitation des résultats expérimentaux

Analyse d'images sur les agrégats
Synthèse des résultats obtenus

Approche du système industriel

Introduction
Influence des bulles sur l'agrégation
 Généralités
 Conclusion
Expériences d'agrégation en milieu désaéré
 Protocole expérimental
 Résultats expérimentaux
 Conclusion

Synthèse des résultats expérimentaux obtenus

III RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1 Introduction

Les expériences effectuées au cours de ce travail répondent à deux préoccupations essentielles qui sont :

- comprendre les mécanismes d'agrégation (en milieu non mouillant notamment)
- se rapprocher au maximum du système industriel en analysant les paramètres pertinents

Dans cet objectif et en suivant le protocole expérimental décrit précédemment, des expériences ont été faites afin de répondre à la démarche expérimentale suivante :

- caractérisation de la dynamique d'agrégation
- caractérisation de la morphologie des agrégats
- résultats préliminaires sur le système solide – gaz - liquide qui préfigure le système industriel (inclusions d'alumine – bulles d'argon – acier liquide).

De plus, pour chaque série d'expériences, une confrontation sera faite entre la silice hydrophile et celle rendue hydrophobe et ce, pour deux tailles différentes : 0, 5 et 1,5 μm .

III.2 Caractérisation de la dynamique d'agrégation

III.2.1 Introduction

D'après les études bibliographiques (§ I), on s'aperçoit que comprendre la dynamique d'agrégation requiert l'étude de l'influence de différents paramètres tels que :

- nombre de particules initiales (\approx fraction volumique en solide) car l'étape initiale de l'agrégation est due aux collisions interparticulaires
- état initial de dispersion
- état hydrodynamique (caractérisé principalement par la vitesse d'agitation) qui a un effet sur le nombre de collisions durant un même laps de temps.
- paramètres physico-chimiques qui concernent les interactions répulsives d'origine électrostatiques entre particules (potentiel zéta via le pH) et sur les interactions attractives (force hydrophobe via la mouillabilité)

Avant d'aller plus loin, il faut expliquer comment seront interprétées les courbes de turbidité.

Tout d'abord, la première chose à examiner est la valeur mesurée de la turbidité initiale qu'il faut comparer à la valeur (calculée) qu'adopterait la turbidité s'il n'y avait pas d'agrégation. Ainsi, lorsqu'il n'y a pas coïncidence entre ces deux valeurs, cela traduit le fait que la dispersion initiale n'est pas parfaite. Une évolution ultérieure de la turbidité signifie que l'agrégation se produit. Plus la turbidité s'écartera de sa valeur initiale, plus l'agrégation sera importante.

De plus, la pente initiale de la turbidité en fonction du temps est proportionnelle à la vitesse d'agrégation.

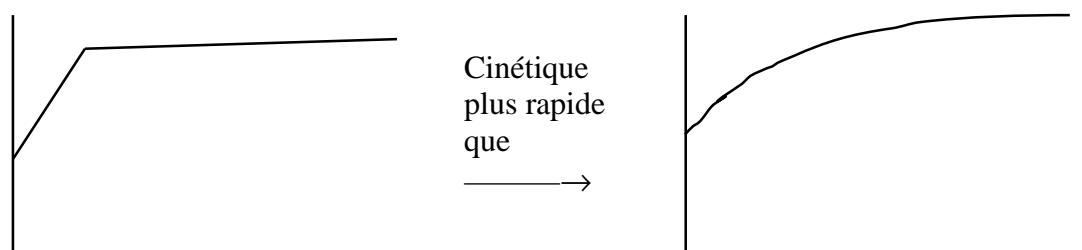


Figure III-1 : Représentation schématique des courbes de turbidité

Ensuite, la présence d'un palier vers la fin des expériences peut s'expliquer par le fait qu'un équilibre dynamique s'établit entre la formation et la rupture des agrégats.

Enfin, dernier point concernant les courbes de turbidité, il y a inversion du sens de variation de ces courbes de turbidité selon que le diamètre des particules de silice est de 0,5 ou de 1,5 μm . Ce phénomène est dû à la section efficace de diffusion des agrégats qui dépend de la taille des particules primaires.

III.2.2 Influence de la fraction volumique en solide

On s'attend à ce que l'agrégation soit favorisée par l'augmentation de la fraction volumique en solide ϕ puisque le nombre de collisions entre les particules doit être plus important. La figure (III-2) présente la variation de turbidité en fonction du temps pour diverses fractions volumiques en solide.

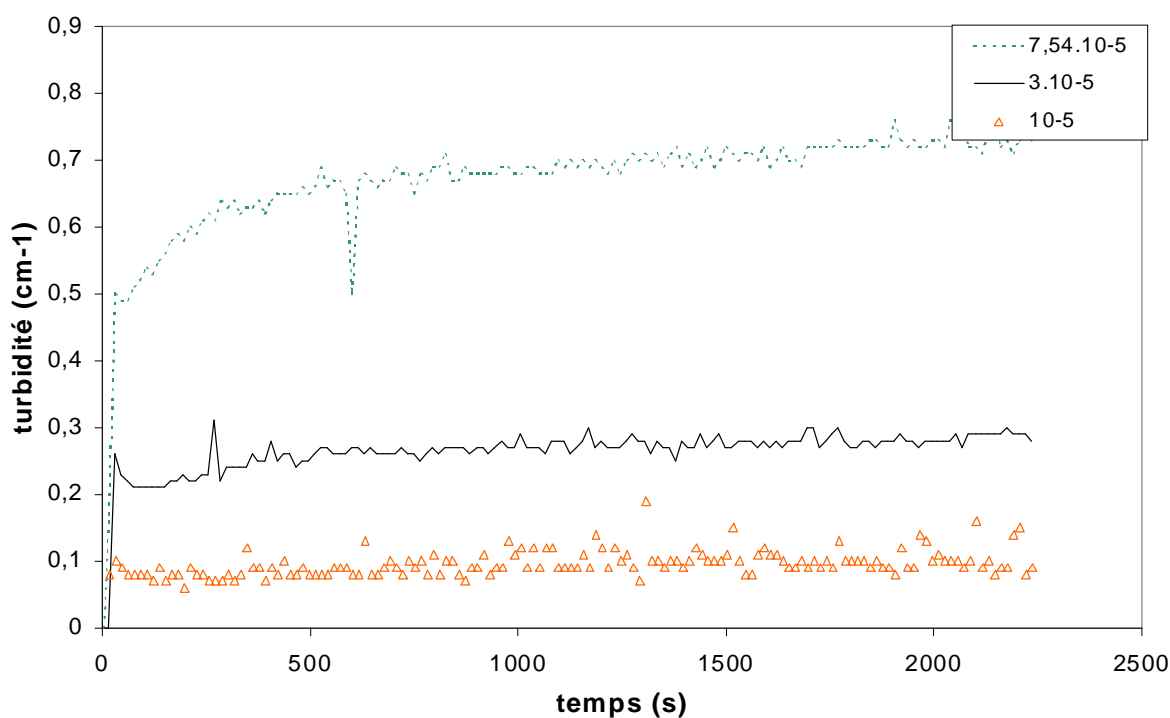


Figure III-2 : Mesure de la turbidité à différentes fractions volumiques pour la silice non traitée 0,5 μm à $\text{pH} = 3$, $I = 10^{-2} \text{ M}$, 600 tours/min, $US = 60 \text{ min}$, $\lambda = 550 \text{ nm}$

L'examen des courbes montre que la valeur de la turbidité est pratiquement invariante entre le début et la fin de l'expérience pour les faibles concentrations (10^{-5} et $3 \cdot 10^{-5}$).

Cela signifie que l'agrégation ne s'effectue pratiquement pas car la concentration en particules de silice est trop faible.

Pour une fraction volumique en solide de $7,54 \cdot 10^{-5}$, on remarque aisément que la turbidité évolue de manière plus sensible. Dans ce cas, la modification de la turbidité au cours du temps reflète la formation d'agrégats.

Afin de mieux observer l'agrégation, il conviendrait d'augmenter de façon radicale la concentration, mais l'opacité de la solution devient alors importante et l'intensité du signal lumineux recueilli trop faible pour pouvoir être exploitée correctement.

La valeur de $7,54 \cdot 10^{-5}$ sera donc adoptée pour l'ensemble des expériences présentées ici d'autant que des expériences antérieures ont été effectuées à cette concentration.

III.2.3 Influence des ultrasons

La présence d'agrégats déjà formés dans les échantillons est soupçonnée à partir de la simple observation visuelle et également parce qu'il n'y a pas coïncidence entre les valeurs calculées et mesurées de la turbidité. Pour les désagréger et pour disperser la poudre en milieu liquide, le recours aux ultrasons s'imposait. Grâce à un granulomètre laser nous avons visualisé l'état initial des particules au bout de différents temps de sonification.

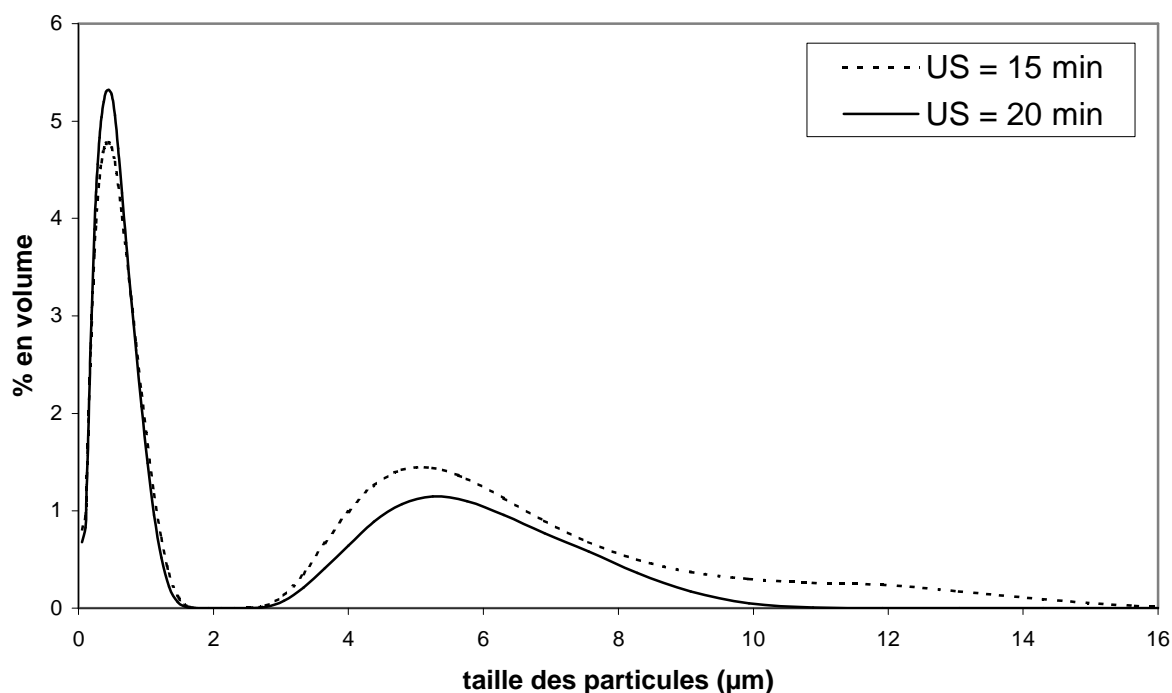


Figure III-3 : Distribution granulométrique de la silice 0,5 µm pour des temps de dispersion aux ultrasons de 15 et 20 min

On remarque aisément sur la figure (III-3) que pour un temps d'exposition de 15 ou 20 minutes, des agrégats restent encore présents et donc nous n'avons pas une distribution granulométrique uniforme. Pour remédier à ce problème, il est nécessaire d'augmenter le temps de sonification.

Les résultats que l'on obtient sont alors les suivants (figure III-4) :

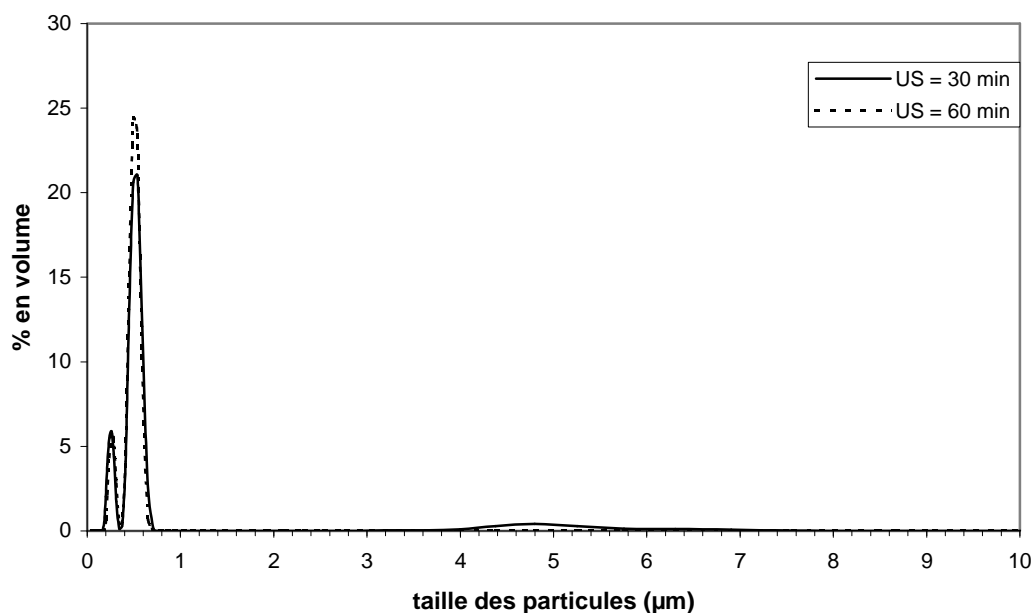


Figure III-4 : Distribution granulométrique de la silice 0,5 µm pour des temps de dispersion aux ultrasons de 30 et 60 min

Le même type d'expérience a été réalisé sur la silice de 1,5 µm comme on peut le voir ci-dessous :

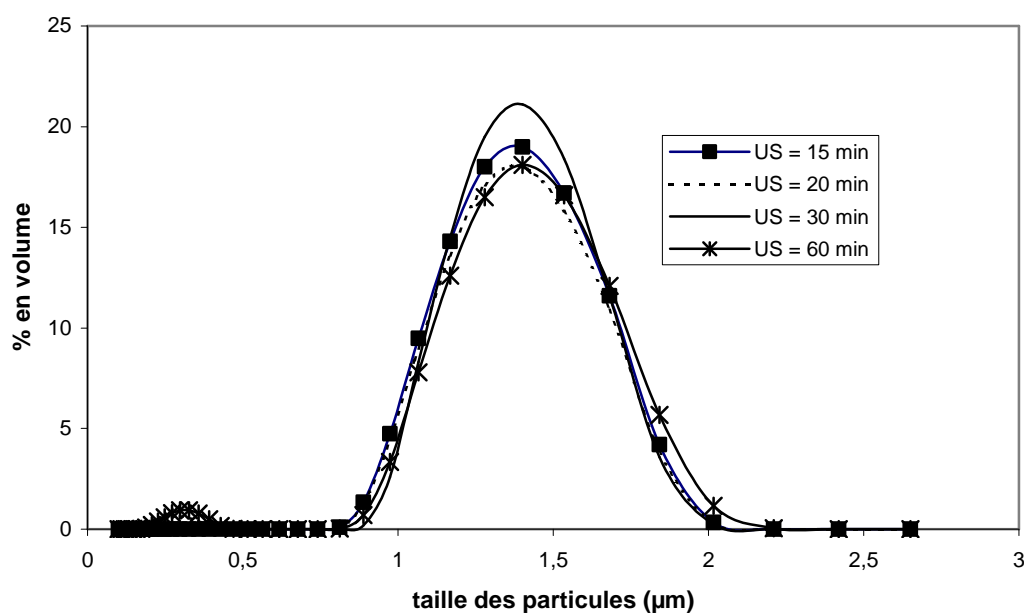


Figure III-5 : Distribution granulométrique de la silice 1,5 µm pour différents temps d'application des ultrasons

Sur les figures (III-4 et III-5), on peut remarquer la présence d'un petit pic vers 0,3 µm pour un temps de sonification supérieur ou égal à 30 minutes. On peut attribuer cela à la dégradation de la sonde à ultrasons pour des temps d'utilisation relativement élevés où de petites particules se détachent de l'embout de la sonde.

D'après ces courbes, on s'aperçoit qu'il faut appliquer un temps de sonification de 30 minutes, afin que les particules (0,5 et 1,5 µm) soient complètement dispersées. Dans les expériences suivantes, nous conserverons donc ce temps de référence.

Il est tout de même nécessaire de préciser que ce temps de sonification est appliqué avec un cycle actif de 50% du temps et ce, à la puissance 7 de l'appareil utilisé (Bioblock vibra-cell).

III.2.4 Confirmation du point de charge nulle

Lorsque l'on met des particules solides dans un milieu aqueux, il apparaît à leur surface une charge qui dépend du pH du milieu. La présence de ces charges engendre des interactions répulsives qui réduisent ou même empêchent l'agrégation. Le potentiel de surface résultant est assimilé au potentiel zéta qui est accessible à la mesure.

Ainsi, une suspension de point de charge nulle va s'agréger rapidement. Il est donc important pour notre étude de connaître pour quelle valeur de pH, ce point de charge nulle est atteint ce qui correspond à un potentiel de surface de 0 mV. Les expériences antérieures à notre étude ont montré que ce point de charge nulle est atteint pour un pH proche de 3. De nouvelles expériences ont été effectuées pour mesurer le potentiel zéta et voir l'influence que peuvent exercer des paramètres tels que la taille des particules, la composition du milieu ou la modification de la surface de la silice.

| Silice de 0,5 µm non traitée | | Silice de 1,5 µm non traitée | | Silice de 0,5 µm rendue hydrophobe | |
|--------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------|
| I = 10 ⁻² M pH = 3 | | I = 10 ⁻² M pH = 3 | | I = 10 ⁻² M pH = 3 | |
| % volumique d'éthanol dans le milieu | Potentiel zéta (mV) | % volumique d'éthanol dans le milieu | Potentiel zéta (mV) | % volumique d'éthanol dans le milieu | Potentiel zéta (mV) |
| 10 | 3 | 10 | 2 | 10 | -12 |
| 15 | 5 | 15 | 1 | 15 | -6 |
| 30 | 3 | 30 | 7 | 30 | 0 |
| 60 | 3 | 60 | 9 | 60 | 3 |
| 95 | 4 | 95 | 3 | 95 | 5 |

Tableau III-1 : Influence du pourcentage volumique d'éthanol sur le potentiel zéta

| Silice de 0,5 µm rendue hydrophobe | | | | | |
|--|---------------------|--|---------------------|--|---------------------|
| I = 10 ⁻² M % volumique d'éthanol : 10 % | | I = 10 ⁻² M % volumique d'éthanol : 30 % | | I = 10 ⁻² M % volumique d'éthanol : 60 % | |
| pH | Potentiel zéta (mV) | pH | Potentiel zéta (mV) | pH | Potentiel zéta (mV) |
| 1 | 4 | 1 | 0 | 1 | 8 |
| 2 | 0 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| 3 | -9 | 3 | 1 | 3 | 0 |
| 4 | -16 | 4 | 0 | 4 | 0 |
| 5 | -20 | 5 | 0 | 5 | -2 |

Tableau III-2 : Influence du pH sur le potentiel zéta

Remarque : d'après le constructeur, la précision de la mesure du potentiel zéta est de ±5 mV.

Nous nommons pH la grandeur : $-\log_{10} C_A$ où C_A est le nombre de mole d'acide fort ajouté divisé par le volume total de la solution liquide eau – éthanol.

D'après ces résultats, nous pouvons voir que la taille des particules, la composition du milieu ou la modification de la surface de la silice n'engendrent pas de modifications importantes du potentiel zéta et que la valeur de 3 pour le pH est une bonne estimation du point de charge nulle, aux erreurs expérimentales près.

Ainsi, l'agrégation doit se produire de la manière la plus intense sur une gamme de pH comprise entre 2 et 4 où le potentiel zéta est proche de zéro.

En dehors de cette zone, la valeur élevée du potentiel zéta traduit le fait que les interactions entre les particules soient répulsives ce qui peut réduire et même empêcher l'agrégation.

La figure (III-6) confirme en effet qu'à pH = 8 par exemple, l'agrégation de silice 0,5 μm non traitée ne se produit pas.

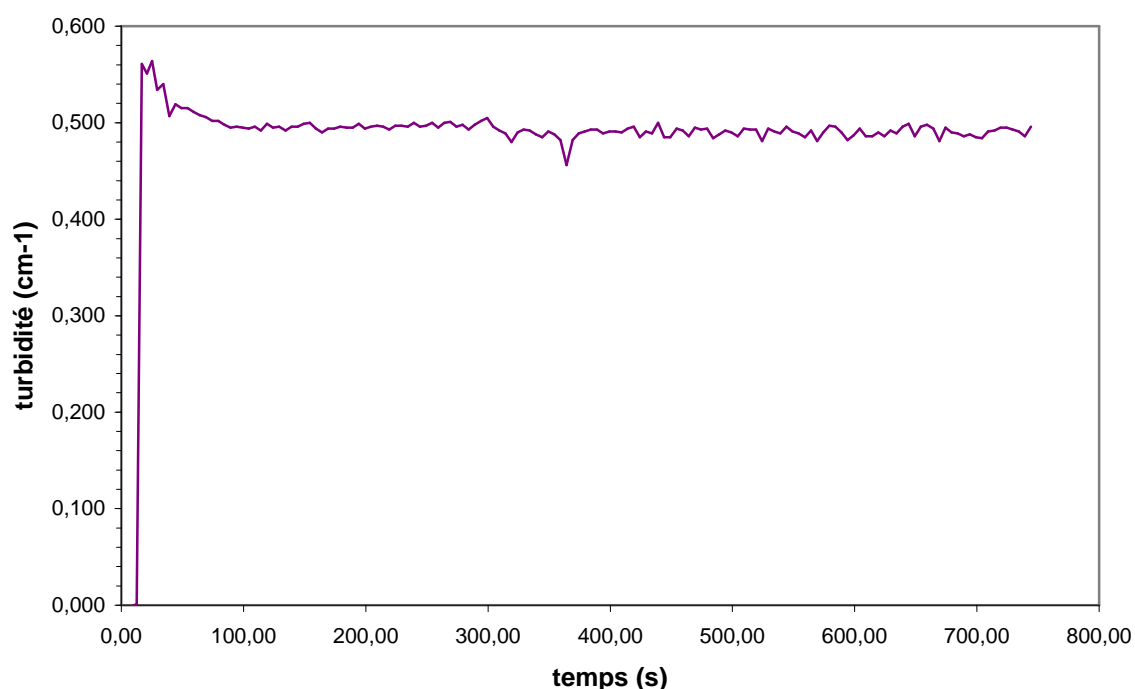


Figure III-6 : Mesure de la turbidité pour la silice non traitée 0,5 μm à pH = 8, $I = 10^{-2}$ M, 600 tours/min, US = 30 min, $\lambda = 550$ nm, $\phi = 7,54 \cdot 10^{-5}$

III.2.5 Influence de la vitesse d'agitation

L'un des premiers paramètres étudié concerne l'influence de la vitesse d'agitation qui joue un rôle très important pour le contrôle de l'agrégation.

Pour que deux particules coalescent, elles doivent d'abord se rapprocher grâce à un mécanisme de transport. C'est l'hydrodynamique de la suspension qui confère aux particules voisines des vitesses différentes qui peuvent provoquer la collision. Ainsi, le fait de changer la vitesse d'agitation du milieu va modifier l'hydrodynamique de la suspension notamment à travers la quantité d'énergie turbulente dissipée.

Juste avant la collision, les forces s'exerçant entre les particules (attractives ou répulsives) peuvent modifier les trajectoires et favoriser, réduire ou même empêcher le contact et l'agrégation.

Sur la figure (III-7), on peut voir des expériences d'agrégation s'effectuant dans les mêmes conditions mais à des vitesses d'agitation différentes. L'agrégation s'observe grâce à la variation de la turbidité en fonction du temps.

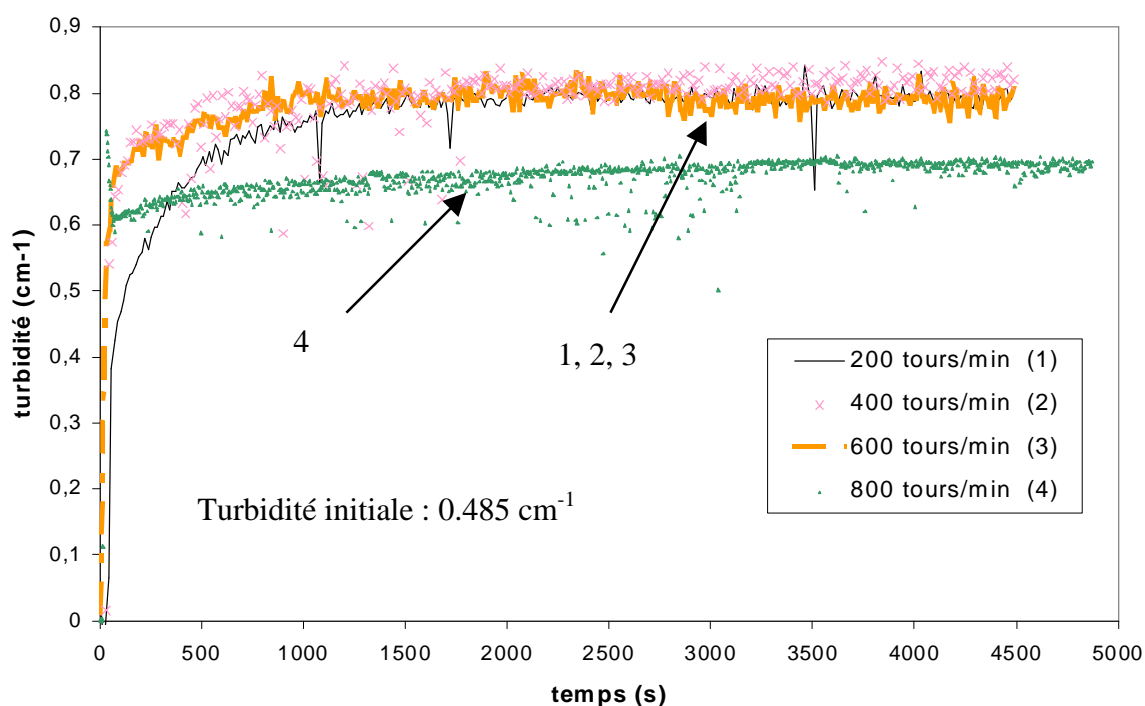


Figure III-7 : Silice non traitée 0,5 μm à pH = 3, $I = 10^{-2}\text{M}$, US = 30 min, $\phi = 7,54 \cdot 10^{-5}$, $\lambda = 550 \text{ nm}$

D'après ces courbes on s'aperçoit que les distributions granulométriques des agrégats au bout d'un temps très long pour les vitesses d'agitation 200, 400 et 600 tours/min sont voisines puisque la valeur de la turbidité est identique.

On remarquera cependant que pour la vitesse d'agitation de 200 tours/min, l'agrégation s'effectue beaucoup plus lentement (pente initiale de la courbe $\tau = f(t)$ plus faible que les autres courbes) ce qui est tout à fait normal puisque les rencontres entre particules ont lieu moins fréquemment.

En revanche, pour la vitesse d'agitation de 800 tours/min, on peut voir que la turbidité atteint la valeur du palier très rapidement puisque les agrégats sont formés en très peu de temps (quelques dizaines de secondes seulement).

On s'aperçoit également que la valeur de la turbidité finale est plus faible. Grâce aux recoupements avec d'autres expériences, on peut dire que la taille moyenne des agrégats est plus petite que pour les faibles vitesses d'agitation ce qui signifie que la fragmentation est plus importante ou que l'efficacité de collision est plus faible.

Le même type d'expériences a été réalisé avec les silices de diamètre 1,5 μm (figure III-8).

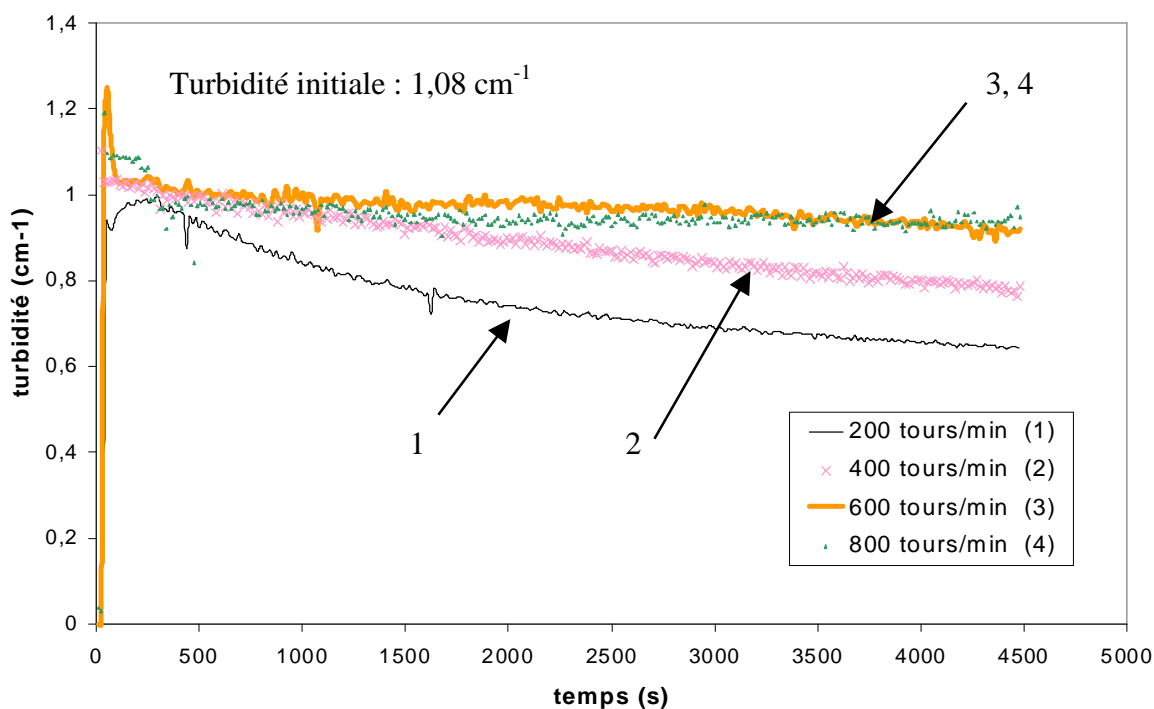


Figure III-8 : Silice non traitée 1,5 μm à pH = 3, I = 10^{-2}M , US = 30 min, $\phi = 7,54 \cdot 10^{-5}$, $\lambda = 550 \text{ nm}$

Sur la figure (III-8), on remarquera la différence de comportement entre l'agrégation de la silice aux faibles vitesses d'agitation et celle effectuées à des vitesses plus importantes. Cela peut s'expliquer par le fait que l'érosion est plus importante dans le cas d'agrégats formés avec des particules de silice de 1,5 μm . Cette fragmentation est d'autant plus importante que la vitesse d'agitation est élevée.

Puisque nos premiers résultats sont en accord avec des expériences effectuées auparavant [Gruy 2001], l'agrégation de la silice en milieu non mouillant va désormais pouvoir être étudiée.

Les mêmes expériences ont donc été effectuées avec la silice rendue hydrophobe (figure III-9 pour les silices 0,5 μm et figure III-10 pour les silices 1,5 μm).

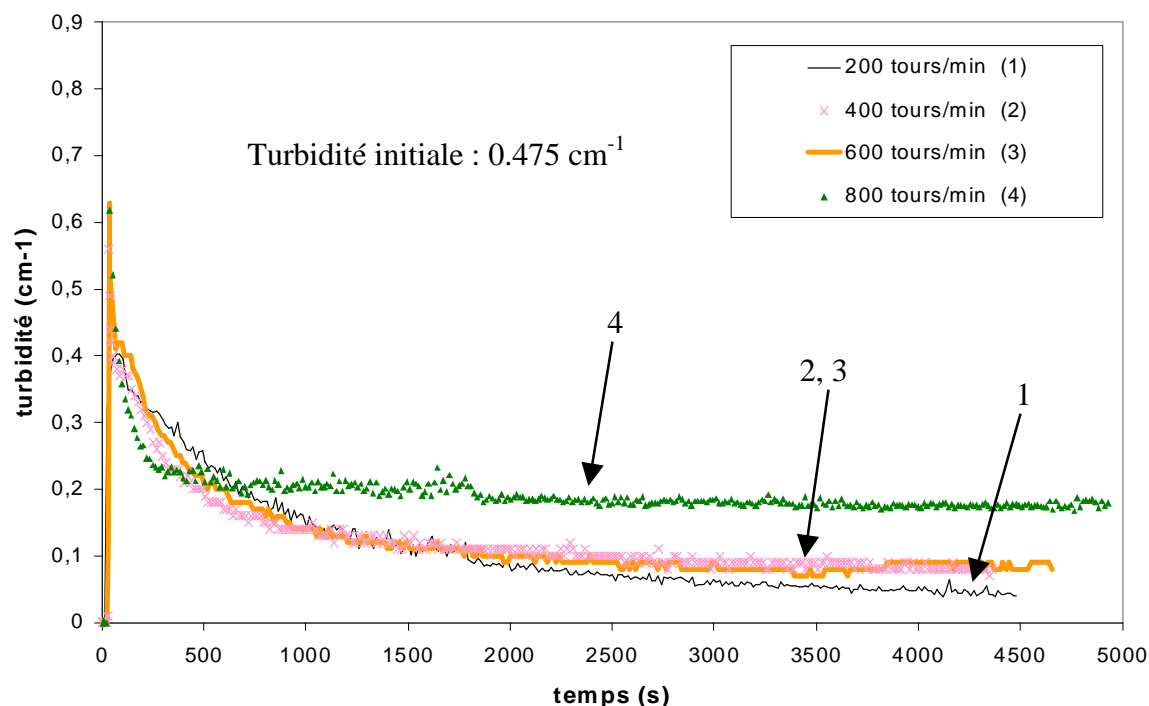


Figure III-9 : Silice rendue hydrophobe $0,5 \mu\text{m}$ dans un milieu eau –éthanol (3,45%) à $\text{pH} = 3$, $I = 10^{-2} \text{ M}$, $US = 30 \text{ min}$, $\phi = 7,54 \cdot 10^{-5}$, $\lambda = 550 \text{ nm}$

En analysant la figure (III-9), plusieurs renseignements intéressants peuvent en être extraits.

Le point le plus remarquable de cette figure concerne le fait que la variation des courbes de turbidité s'inverse par rapport à celles obtenues pour la silice non traitée. Pour expliquer ceci, l'hypothèse envisagée (§ chapitre IV) serait la présence de pontage gazeux entre les particules de silice hydrophobes changeant les propriétés optiques des agrégats.

Ainsi, pour les faibles vitesses d'agitation (200 et 400 tour/min), le fait que la valeur de turbidité en fin de processus soit pratiquement nulle indique que la taille finale des agrégats est effectivement très importante entraînant leur disparition du système soit par sédimentation soit par captation à l'interface liquide - atmosphère comme on peut le voir visuellement au cours des expériences. En effet, même si le réacteur a été conçu étanche pour être entièrement rempli de liquide, il demeure de petites poches de gaz aux niveaux des cols servant à remplir le réacteur et celui où passe l'agitateur.

A l'interface liquide – atmosphère, les agrégats ont l'aspect d'une mousse ce qui conforte l'idée que des ponts gazeux se créent entre les particules lorsque l'on est en milieu non mouillant et que ces agrégats doivent être entourés d'air.

Aux fortes vitesses d'agitation (600 et 800 tours/min), on observe que la valeur de la turbidité est plus élevée que pour les courbes aux faibles vitesses d'agitation, ce qui signifie que des agrégats demeurent en suspension. Cela n'a rien de surprenant puisqu'aux fortes vitesses d'agitation, la fragmentation est plus importante ou l'efficacité de collision est plus faible conduisant à des agrégats plus petits maintenus plus facilement en suspension par la forte agitation.

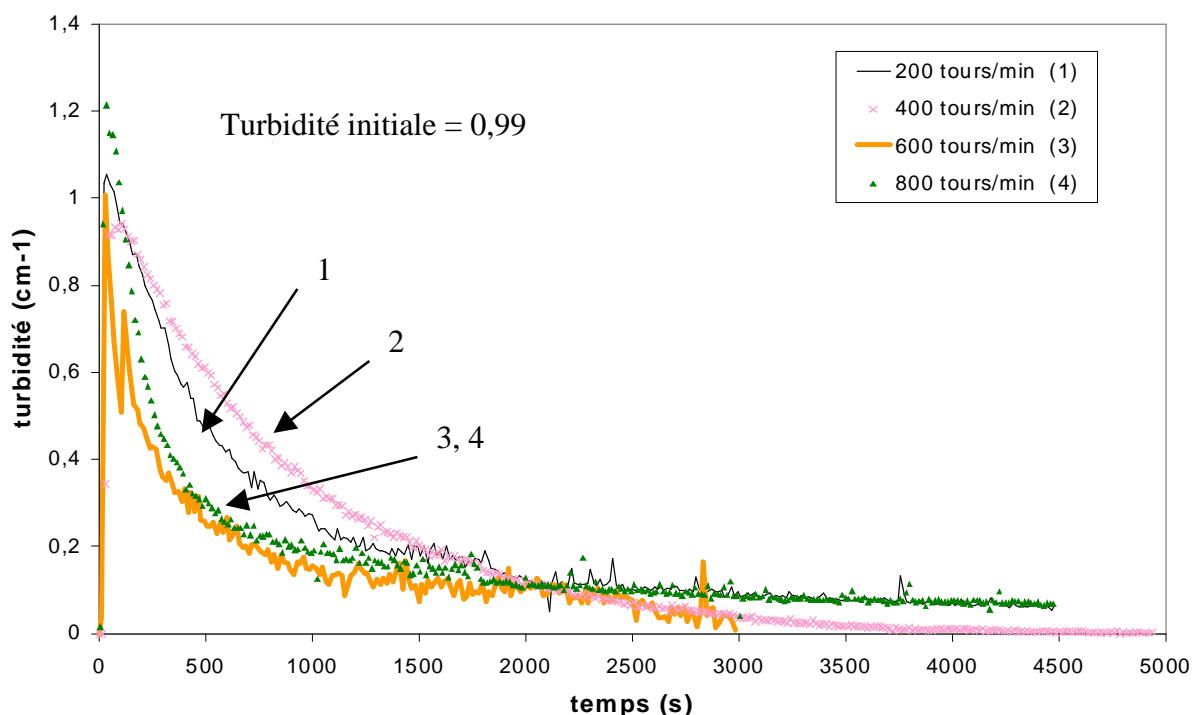


Figure III-10 : Silice rendue hydrophobe 1,5 μm dans un milieu eau –éthanol (3,45%) à pH = 3, I = 10^{-2} M, US = 30 min, $\phi = 7,54 \cdot 10^{-5}$, $\lambda = 550$ nm

En analysant les résultats obtenus pour la silice rendue hydrophobe de 1,5 μm , on peut voir là encore que la taille finale des agrégats est relativement importante puisque même aux fortes vitesses d'agitation, les agrégats disparaissent du système soit par sédimentation soit par captation à l'interface liquide - atmosphère.

Pour conclure cette série d'expériences, on peut donc dire que la silice suivant qu'elle ait été rendue hydrophobe ou non se comporte différemment. La principale différence étant que la fragmentation est beaucoup plus faible dans le cas des silices rendues hydrophobes. Une des raisons avancées pour expliquer cela, serait l'existence d'un pontage gazeux entre les particules hydrophobes qui jouerait plus ou moins le rôle d'un lien élastique empêchant les agrégats de se fragmenter.

III.2.6 Influence de la mouillabilité

III.2.6.1 Introduction

Tout au long de ce manuscrit, nous avons pu voir des différences de comportement suivant que des particules s'agrègent dans un milieu mouillant ou non mouillant. La littérature est généralement unanime pour affirmer que la valeur de l'angle de contact est étroitement liée aux interactions hydrophobes qui, rappelons-le, agissent directement sur l'interaction entre les particules et donc, sur l'agrégation. C'est pourquoi il apparaît intéressant d'étudier l'influence de la mouillabilité sur l'agrégation.

Pour cela, il suffit de modifier la valeur de l'angle de contact du liquide sur le solide en ajoutant de l'éthanol dans l'eau. Ainsi, plus le pourcentage volumique d'éthanol dans le mélange eau – éthanol sera élevé, plus l'angle de contact sera faible et donc, plus la mouillabilité sera grande.

III.2.6.2 Résultats expérimentaux

Avant d'analyser les résultats obtenus, il convient de préciser qu'un certain nombre de paramètres ont changé suite à l'ajout d'éthanol dans le milieu aqueux. Tout d'abord, la valeur de l'indice de réfraction est modifiée par l'ajout d'éthanol comme on peut le voir sur la figure (III-11).

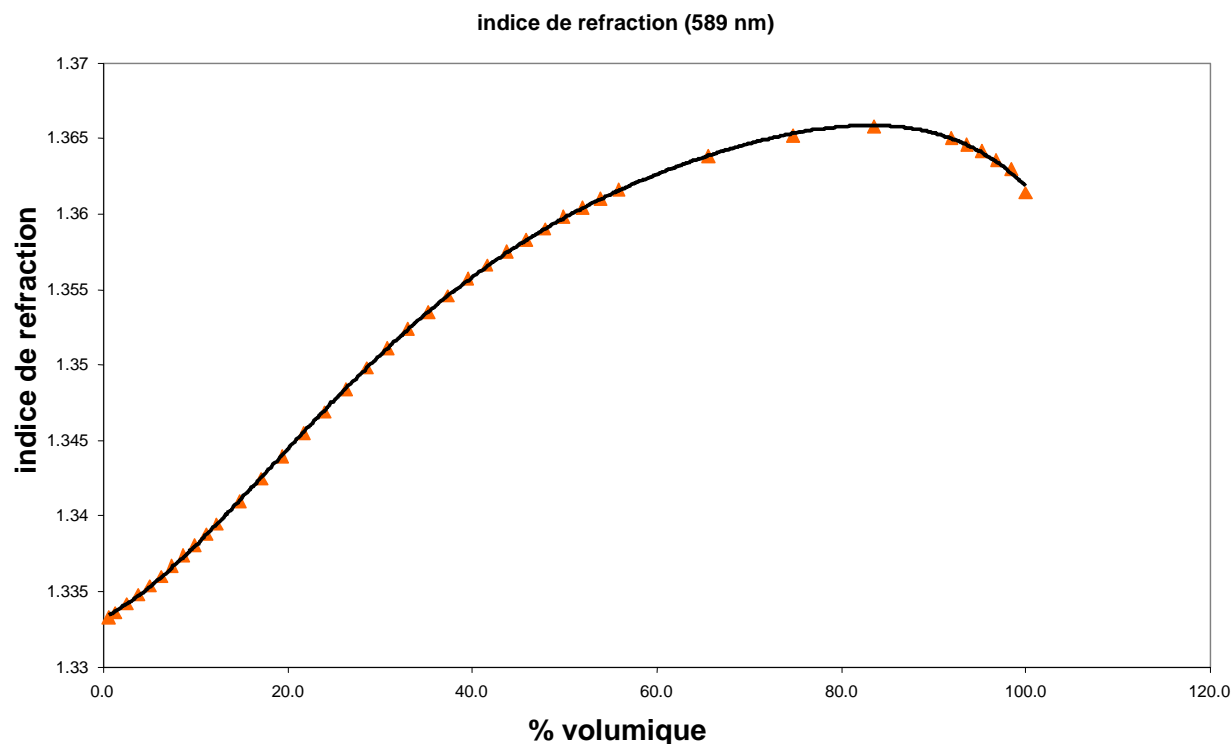


Figure III-11 : Indice de réfraction en fonction du pourcentage volumique d'éthanol (d'après International Critical Tables).

Ainsi, le fait que la valeur de l'indice de réfraction change suivant le pourcentage volumique d'éthanol entraîne une modification de la valeur de la turbidité initiale comme nous pouvons le constater dans le tableau (III-3).

| % volumique d'éthanol | 0 | 3,45 | 10 | 15 | 30 | 60 | 100 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Silice de 0,5 µm (valeur calculée) | 0,485 | 0,475 | 0,448 | 0,426 | 0,362 | 0,280 | 0,268 |
| Silice de 0,5 µm (valeur mesurée) | 0,485 | --- | 0,45 | --- | 0,38 | --- | --- |
| Silice de 1,5 µm (valeur calculée) | 1,21 | 1,19 | 1,13 | 1,08 | 0,933 | 0,734 | 0,704 |
| Silice de 1,5 µm (valeur mesurée) | 1,08 | 0,99 | 0,93 | 0,92 | 0,78 | 0,66 | 0,57 |

Tableau III-3 : Valeur de la turbidité initiale (en cm^{-1}) calculée suivant le pourcentage volumique d'éthanol dans le mélange eau – éthanol

Remarque :

Dans le tableau (III-3), seules quelques valeurs de turbidité initiales (= turbidité lorsque les particules sont parfaitement dispersées) ont été mesurées pour la silice 0,5 μm car comme on peut s'en rendre compte, il n'y a pratiquement aucune différence entre les valeurs mesurées et celles calculées. Cela est dû au fait que l'angle d'acceptance du système optique est sans effet sur la turbidité dans le cas des particules 0,5 μm contrairement aux silices 1,5 μm .

Le second point à prendre en compte concerne la modification de la viscosité due à l'ajout d'éthanol. En effet, le fait que la viscosité soit modifiée va entraîner notamment un cisaillement différent dans le liquide, affectant les conditions d'approche et de collision entre les particules.

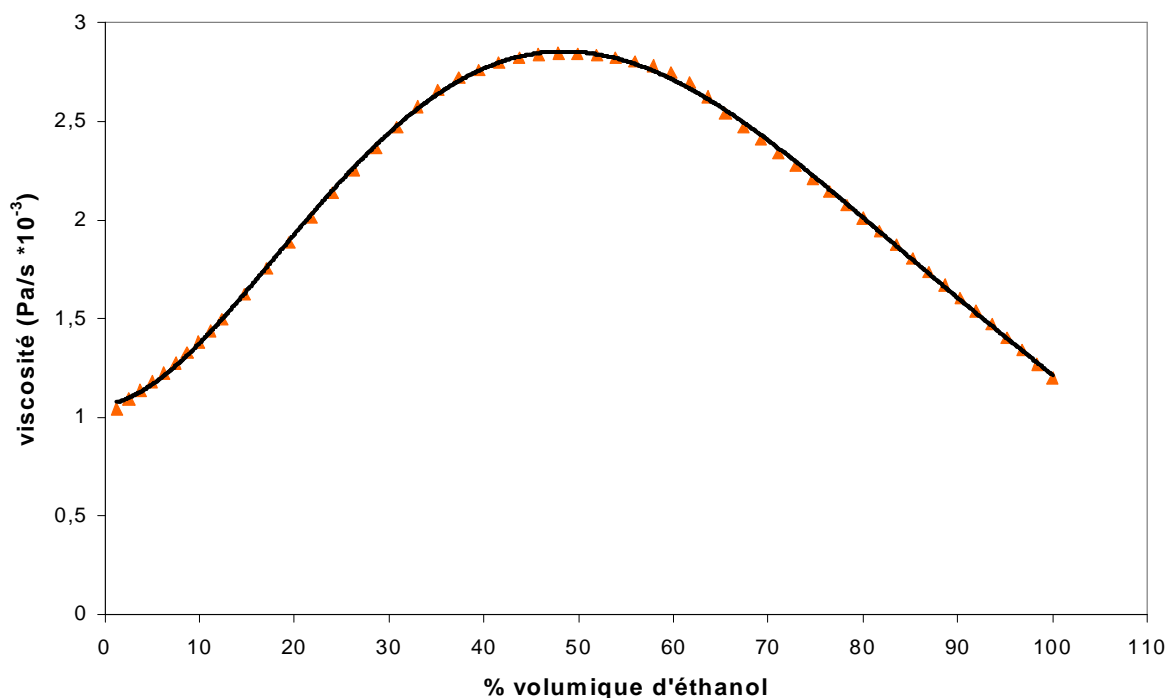


Figure III-12 : Evolution de la viscosité avec l'augmentation du pourcentage volumique d'éthanol dans le mélange eau – éthanol (d'après International Critical Tables).

Comme précédemment (III.2.5), nous allons effectuer une étude comparative entre les particules de silice hydrophiles et les particules de silice hydrophobes.

Les valeurs (mesurées) de turbidité à $t = 0$ sont indiquées dans le tableau (III-3).

Les figures (III-13 et III-14) sont relatives à l'agrégation des silices hydrophiles 0,5 et 1,5 μm pour la vitesse d'agitation 600 tours/min.

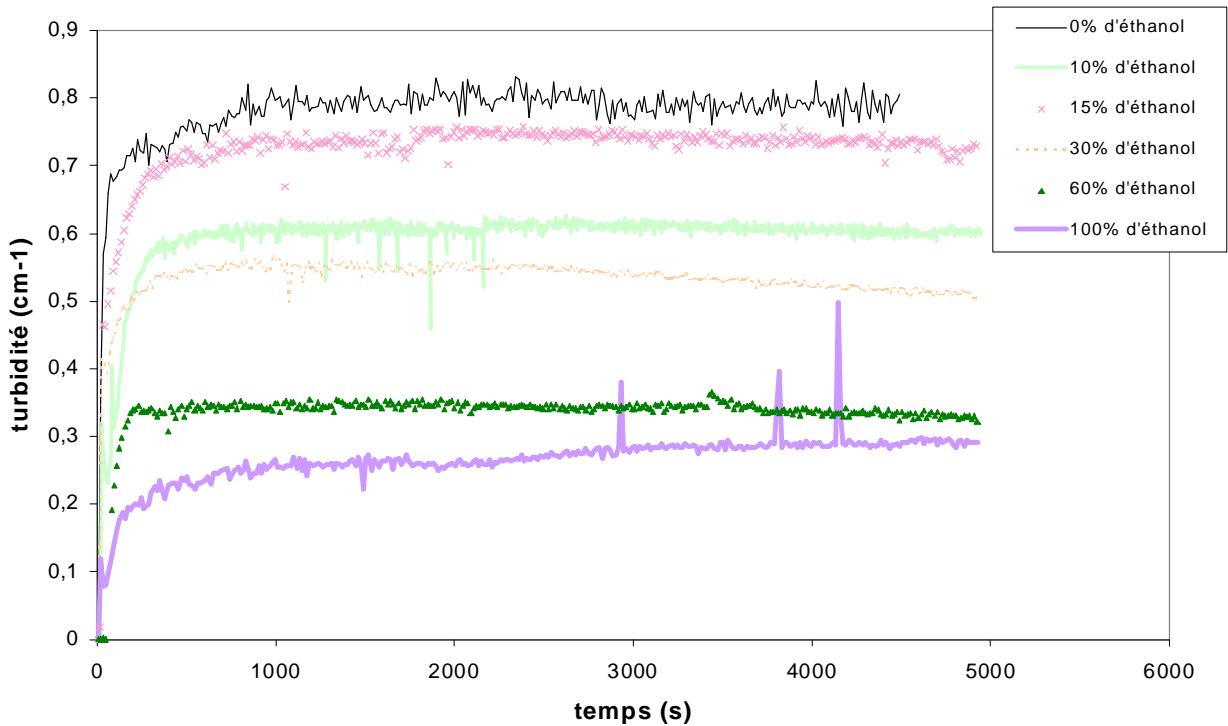


Figure III-13 : Influence du pourcentage d'éthanol dans le mélange eau - éthanol sur l'agrégation de la silice non traitée 0,5 µm à pH = 3, $I = 10^{-2}$ M, $\phi = 7,54 \cdot 10^{-5}$, $\lambda = 550$ nm, $\omega = 600$ tours / min

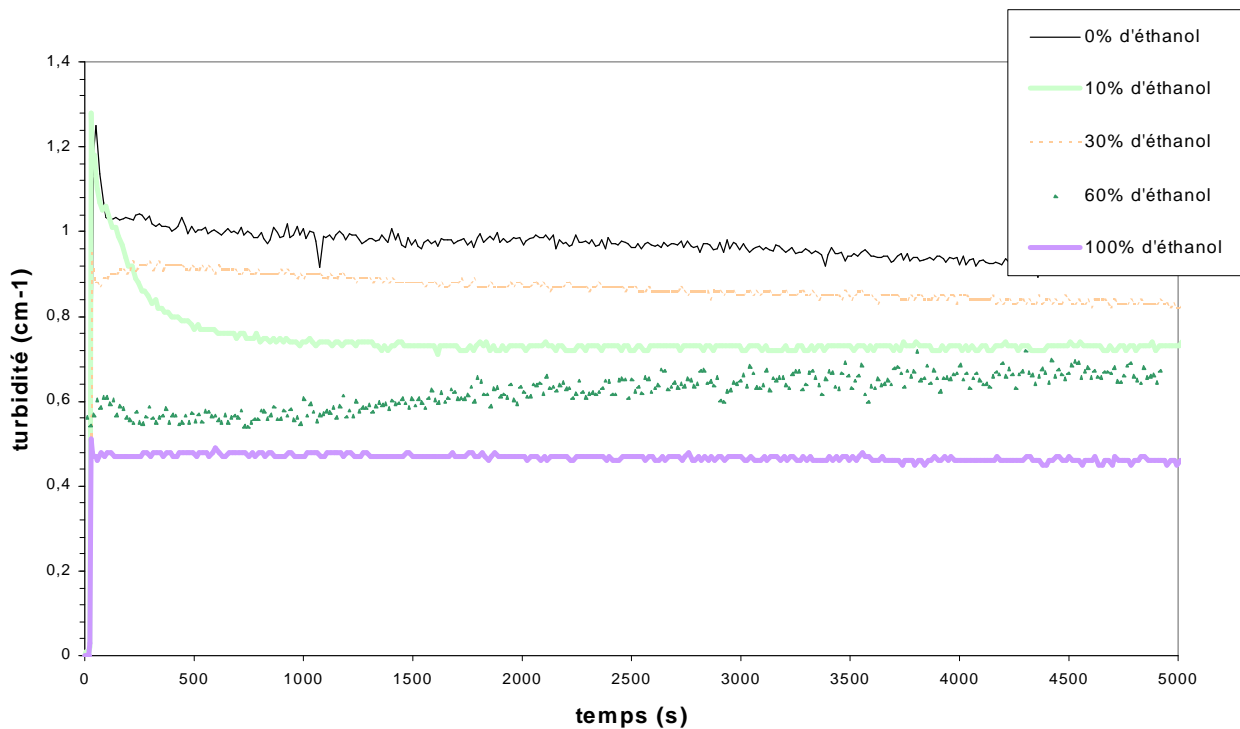


Figure III-14 : Influence du pourcentage d'éthanol dans le mélange eau - éthanol sur l'agrégation de la silice non traitée 1,5 µm à pH = 3, $I = 10^{-2}$ M, $\phi = 7,54 \cdot 10^{-5}$, $\lambda = 550$ nm, $\omega = 600$ tours / min

D'après les courbes des figures (III-13 et III-14), nous pouvons constater qu'aux forts pourcentages volumique d'éthanol, l'agrégation entre les particules ne se produit pas ou très peu (courbes de turbidité plates et valeur de la turbidité au palier pratiquement égale à la turbidité initiale).

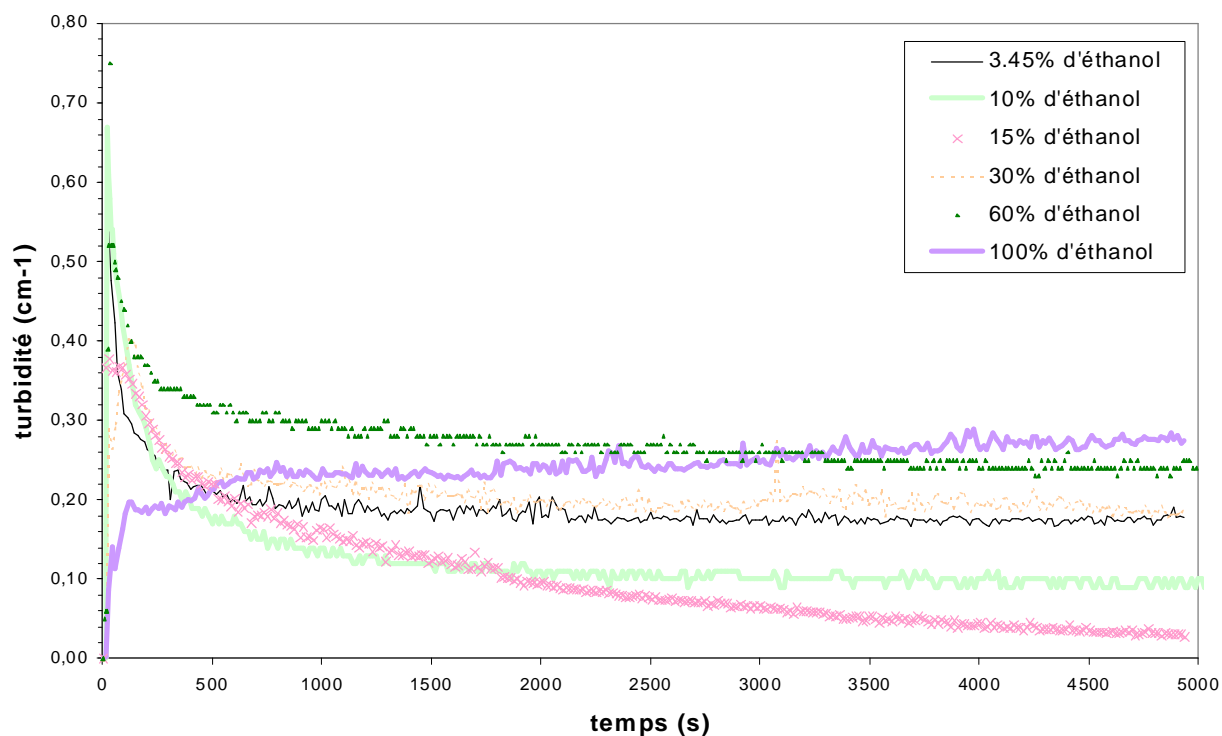


Figure III-15 : Influence du pourcentage d'éthanol dans le mélange eau - éthanol sur l'agrégation de la silice traitée 0,5 µm à pH = 3, $I = 10^{-2}$ M, $\phi = 7,54.10^{-5}$, $\lambda = 550$ nm, $\omega = 600$ tours / min

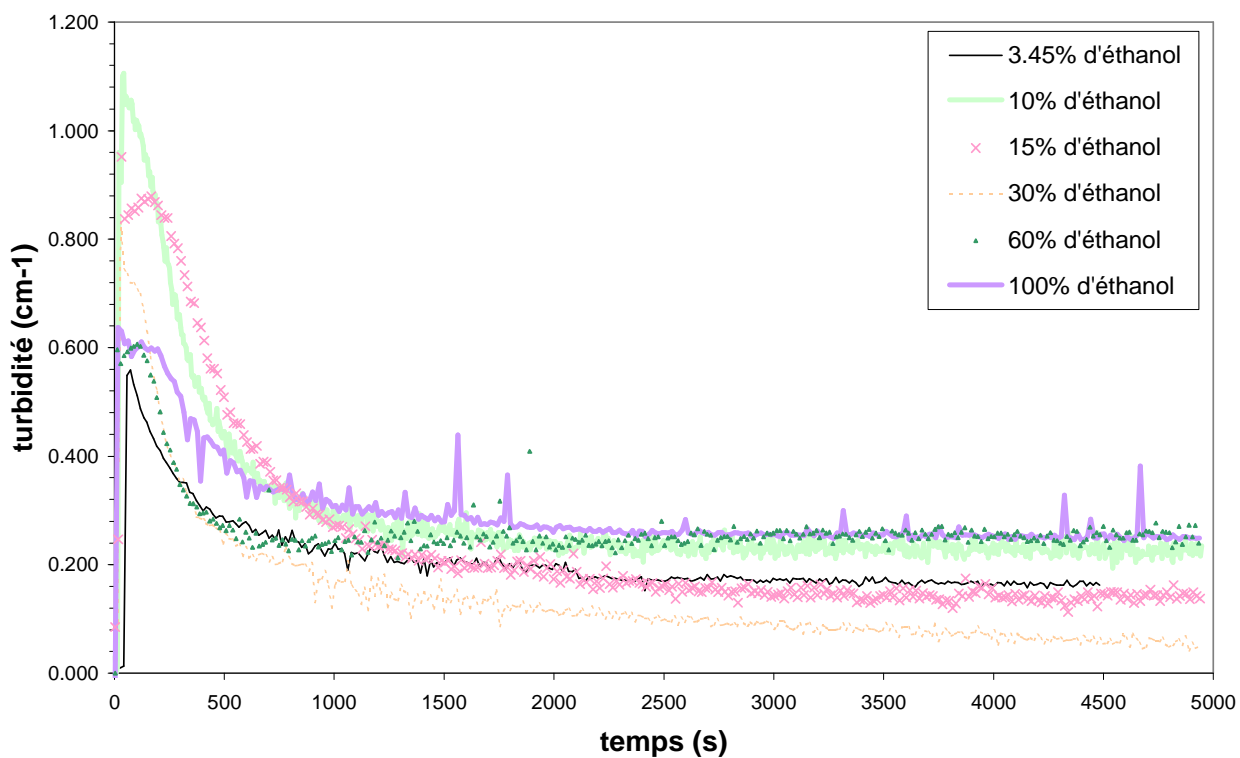


Figure III-16 : Influence du pourcentage d'éthanol dans le mélange eau - éthanol sur l'agrégation de la silice traitée 1,5 µm à pH = 3, $I = 10^{-2}$ M, $\phi = 7,54.10^{-5}$, $\lambda = 550$ nm, $\omega = 600$ tours / min

Les figures (III-15 et III-16) sont relatives à l'agrégation des silices hydrophobes 0,5 et 1,5 μm à la vitesse d'agitation 600 tours/min. Comme précédemment, nous pouvons constater qu'aux forts pourcentages volumique d'éthanol (60 et 100 %), l'agrégation ne se fait pas ou peu pour les 0,5 μm . Pour les 1,5 μm , cela est différent. La même hypothèse que pour les figures (III-13 et III-14) peut être faite d'autant plus qu'à ces teneurs en alcool, nous sommes en présence d'un milieu mouillant (§ II.2.2.5) et donc les phénomènes propres à l'agrégation en milieu non mouillant (pont gazeux, force hydrophobe...) n'existent pas.

Si l'on examine attentivement la courbe à 100% d'éthanol (figure III-17), nous pouvons remarquer que les courbes de turbidité des silices hydrophile et hydrophobe sont très voisines. Cela confirme que l'inversion des courbes de turbidité signalée au paragraphe III.2.5 est véritablement due à la présence de ponts gazeux entre les particules plongées dans un milieu non mouillant.

En effet, en présence d'éthanol pur sur la silice traitée, la valeur de l'angle de contact est nulle et nous sommes donc en présence d'un milieu entièrement mouillant.

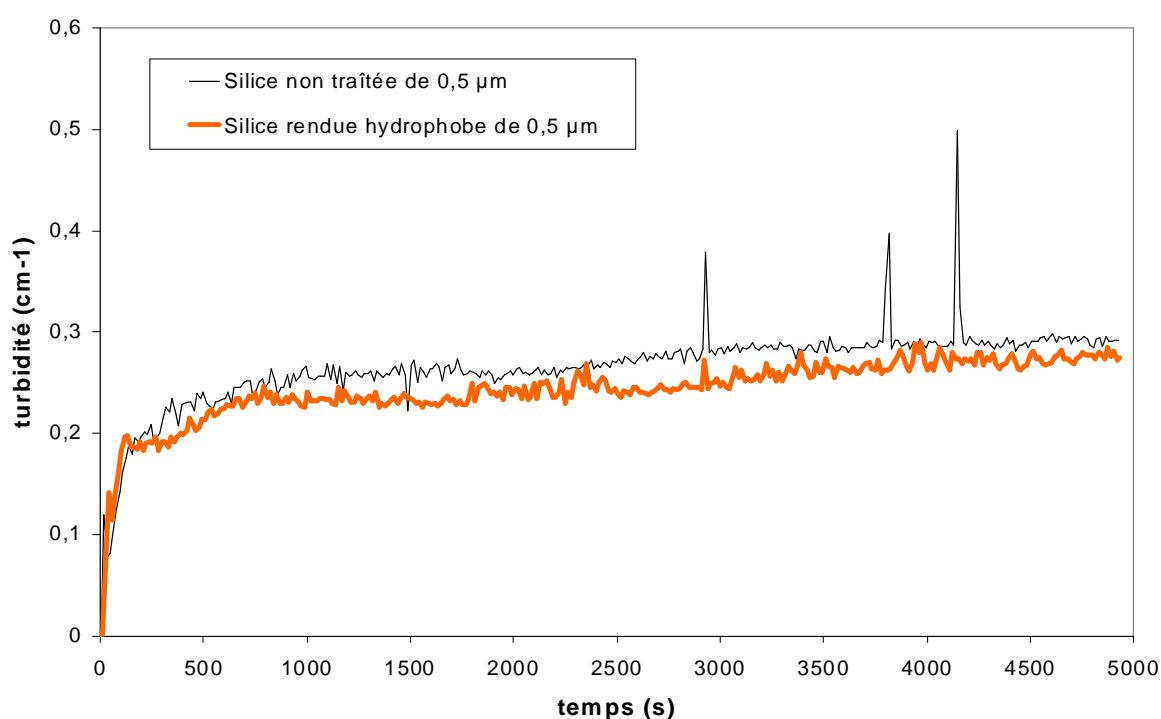


Figure III-17 : « Agrégation » de la silice traitée et non traitée 0,5 μm dans de l'éthanol pur avec $I = 10^{-2} \text{ M}$, $\phi = 7,54 \cdot 10^{-5}$, $\lambda = 550 \text{ nm}$, $\omega = 600 \text{ tours / min}$

III.3 Caractérisation de la morphologie des agrégats

III.3.1 Introduction

L'objectif de cette série d'expériences est de caractériser les agrégats. Pour cela, il est nécessaire de déterminer la taille moyenne, la morphologie ainsi que la distribution de taille des agrégats. Pour obtenir ces informations, les moyens que nous avons utilisés s'appuient tout d'abord sur l'utilisation d'un analyseur de fluctuations de turbidité monochromatique qui permet de mesurer la taille moyenne et la section efficace de diffusion moyenne des agrégats.

Ensuite, grâce à des expériences de sédimentation et à l'enregistrement de la turbidité polychromatique, nous avons accès à la distribution de taille des agrégats. L'utilisation d'un microscope couplé à un logiciel d'analyse d'images nous apportera également le même type d'informations.

Ces différentes méthodes nous permettront de comparer les résultats obtenus et donc de sélectionner la ou les méthodes les plus pertinentes.

III.3.2 Caractérisation d'une suspension d'agrégats par analyse de fluctuations de turbidité

III.3.2.1 Mise en œuvre

Avant de commencer les mesures systématiques de la section efficace d'extinction (= section efficace de diffusion étant donné que la silice n'absorbe pas), il est important de vérifier si l'appareil utilisé (Aello 4000) donne des mesures fiables sachant qu'il est censé pouvoir mesurer des particules de taille comprises entre 1 et 250 μm et que la taille des particules primaires que l'on utilise est proche de la limite inférieure d'utilisation de l'appareil.

Pour cela, nous effectuerons une expérience test à $\text{pH} = 8$ (figure III-18 et III-19) afin que les particules ne s'agglomèrent pas et puisqu'il est facile de calculer la section efficace d'extinction pour une particule sphérique isolée, nous pouvons ainsi vérifier si les résultats obtenus sont pertinents ou non.

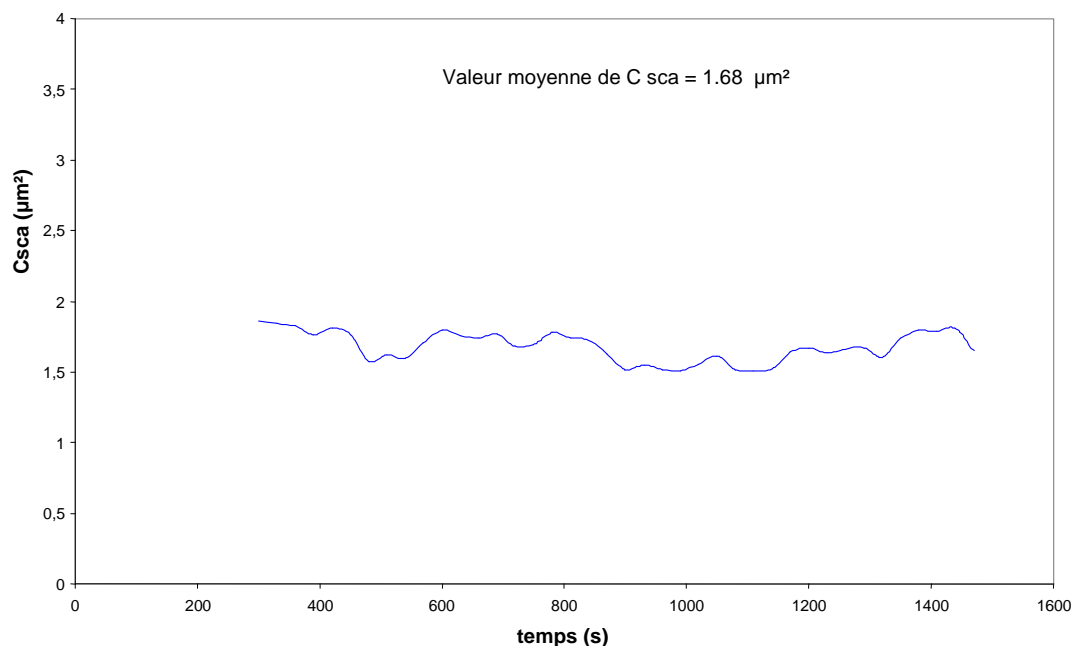


Figure III-18 : Mesure de la section efficace de diffusion en fonction du temps pour des particules de silice non traitées 1,5 μm à $\text{pH} = 8$

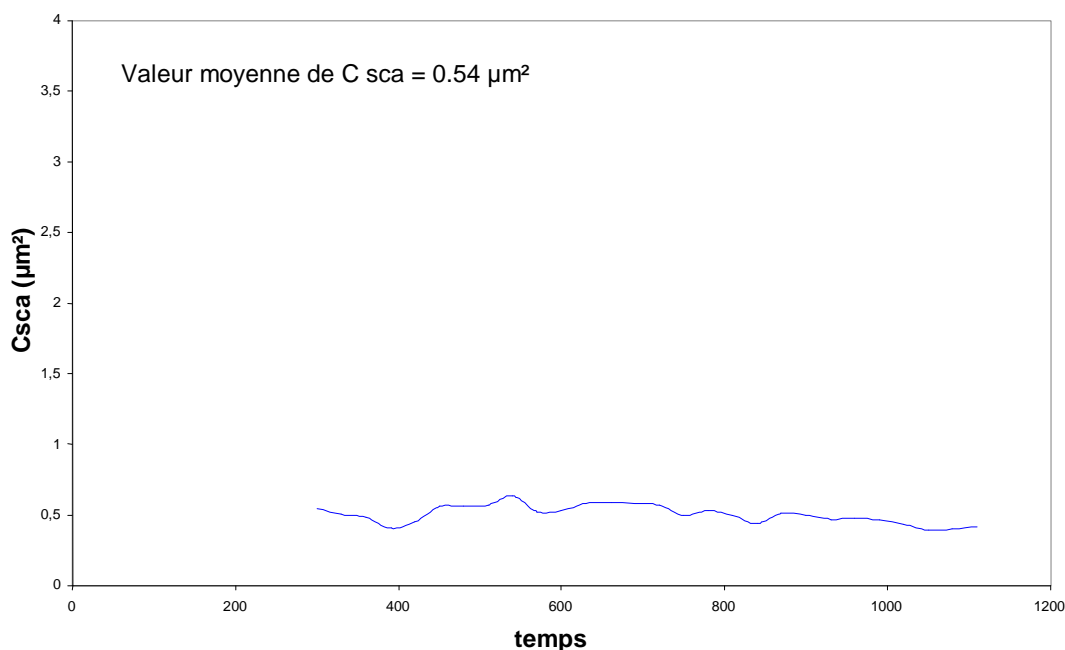


Figure III-19 : Mesure de la section efficace de diffusion en fonction du temps pour des particules de silice non traitées 0,5 μm à pH = 8

On peut voir sur les figures (III-18 et III-19) que les sections efficaces de diffusion sont respectivement de 1,68 μm^2 et 0,54 μm^2 pour la silice non traitée de 1,5 μm et 0,5 μm alors que les valeurs théoriques sont 1,69 μm^2 pour la silice de 1,5 μm et 0,03 μm^2 pour la silice de 0,5 μm .

Cela montre que les résultats obtenus pour la silice de 1,5 μm sont tout à fait fiables alors que ceux obtenus avec la silice de 0,5 μm sont à utiliser avec beaucoup plus de précautions comme cela était prévisible, mais ne sont pas complètement inutilisables comme nous pourrions le voir plus loin.

Nous prendrons le même réacteur que celui utilisé pour les premières expériences (III.2.5 – III.2.6) et nous garderons les mêmes conditions opératoires (II.6.1).

Afin de conserver la même fraction volumique de silice et la même concentration en sel, il faut tenir compte du volume additionnel causé par les tuyaux et par la cellule de mesure.

C'est pourquoi nous utiliserons désormais 0,268 g de silice et 1,517 g de KNO_3 pour un volume total (réacteur + tuyaux + cellule de mesure) de 1580 mL afin de maintenir une concentration en sel de 10^{-2} M et une fraction volumique de silice à $7,54 \cdot 10^{-5}$ lorsque les expériences seront faites à pH = 3 c'est-à-dire dans des conditions où l'agrégation s'effectue. La circulation est assurée par une pompe péristaltique. La vitesse de circulation a été choisie faible de façon à ne pas détruire les agrégats ($Q = 27 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Le volume de la cellule et des tubes de jonction est de 130 mL. On peut donc s'attendre à une période transitoire dont la durée est supérieure à 5 min.

III.3.2.2 Analyse qualitative

III.3.2.2.1 Courbes de turbidité en fonction du temps

Les figures (III-20 et III-21) montrent l'évolution de la turbidité moyenne obtenue avec le granulomètre Aello 4000.

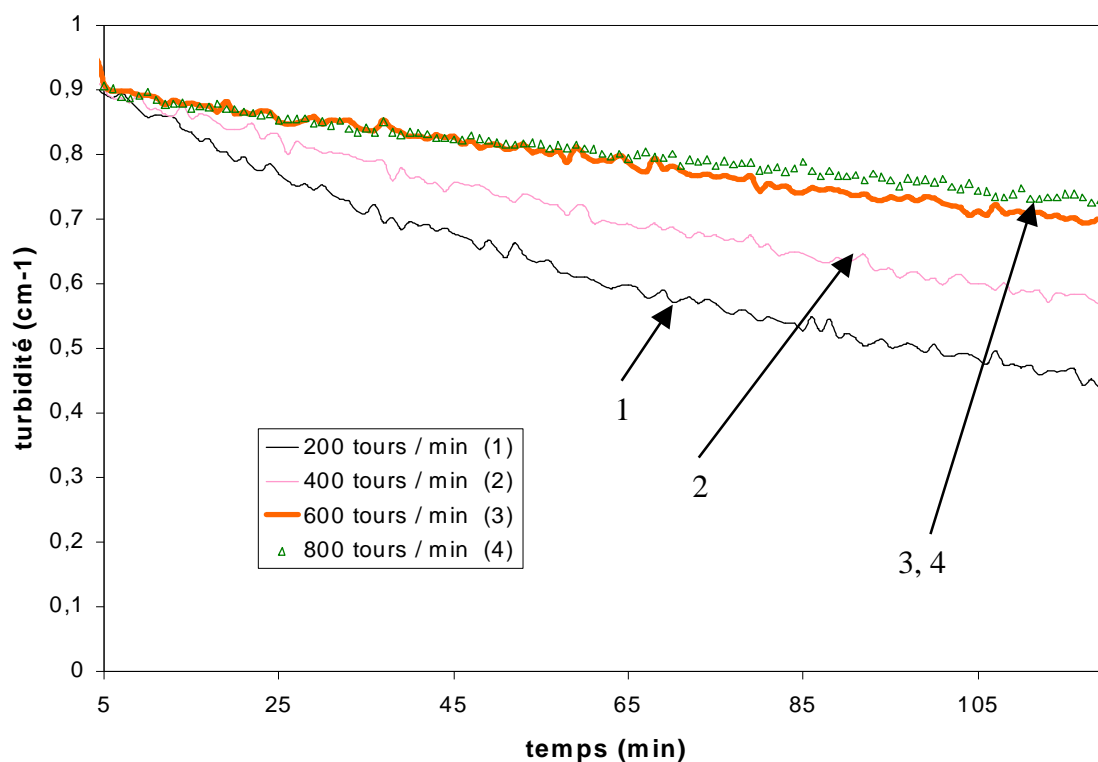


Figure III-20 : Turbidité à 670 nm en fonction du temps, pour la silice non traitée 1,5 µm et à différentes vitesses d'agitation

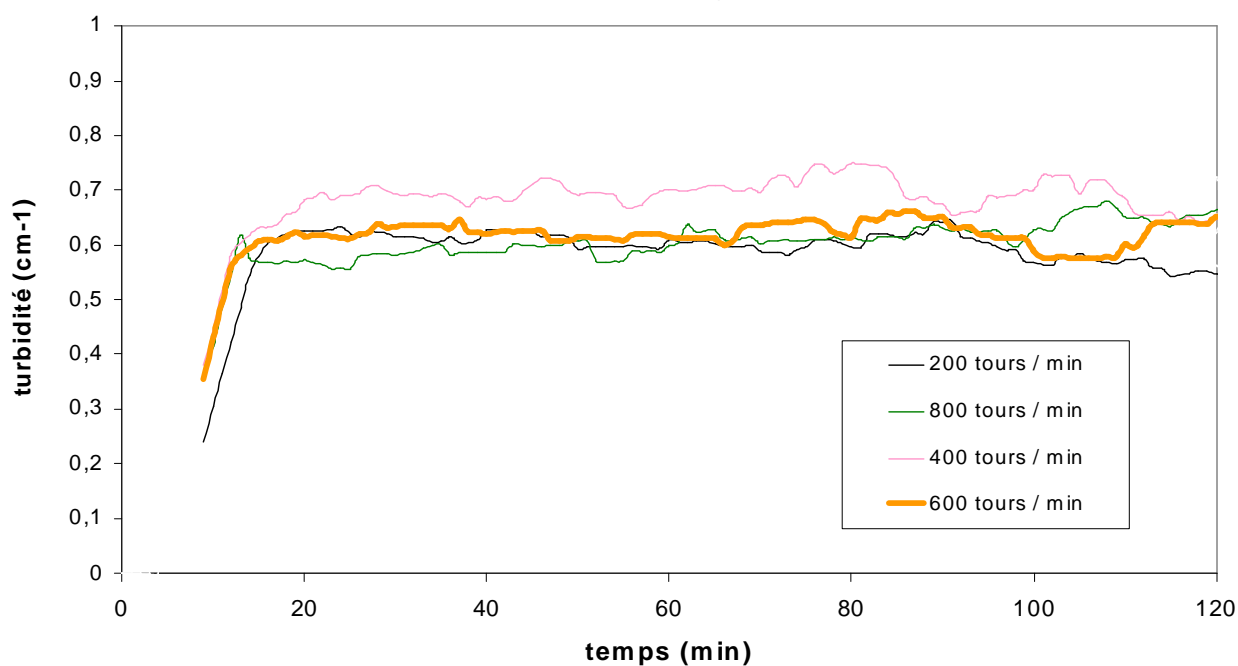


Figure III-21 : Turbidité à 670 nm en fonction du temps, pour la silice non traitée 0,5 µm et à différentes vitesses d'agitation

La turbidité mesurée suivant les deux méthodes différentes utilisées (sonde in situ et analyseur Aello) est représentée sur la figure (III-22) afin de mieux pouvoir les comparer.

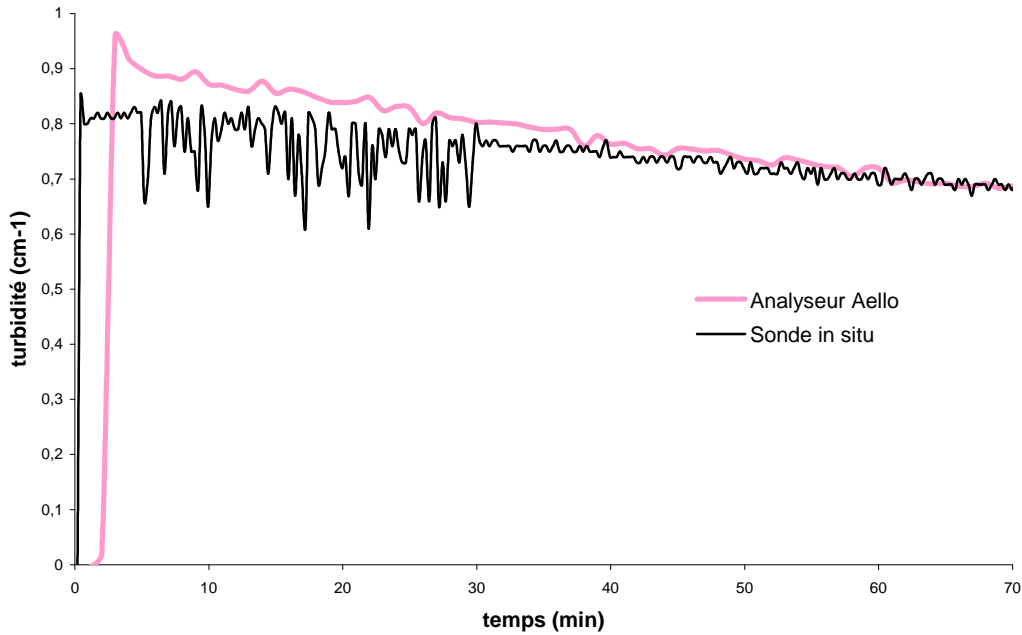


Figure III-22 : Comparaison des valeurs de turbidité mesurée d’après 2 méthodes différentes pour la silice non traitée 1,5 μm à 400 tours / min et à 670 nm.

En examinant les courbes ci-dessus, on peut voir que pratiquement les mêmes courbes de turbidité sont obtenues avec une sonde turbidimétrique et un analyseur Aello.

On observe une décroissance de la turbidité avec le temps, qui est moins visible avec la turbidimétrie in situ : il est probable que celle-ci est due à une disparition de silice par sédimentation dans des zones mortes de la boucle de circulation.

III.3.2.2.2 courbes de section efficace de diffusion en fonction du temps

Après calcul, les données obtenues sur l’analyseur Aello sont converties en section efficace moyenne de diffusion (figures III-23 et III-24).

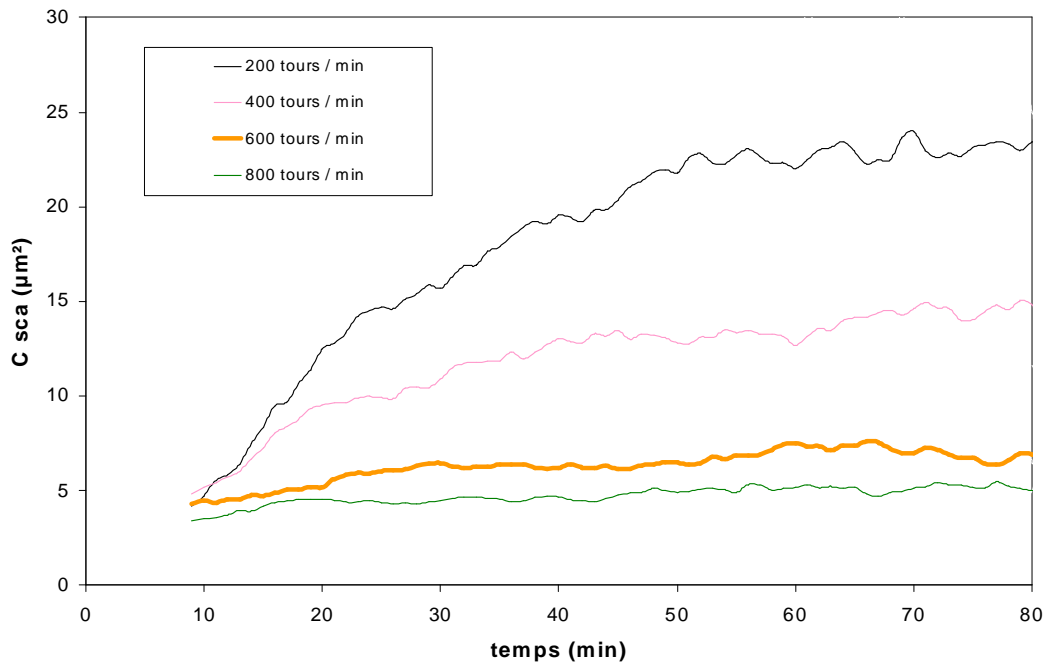


Figure III-23 : C_{sca} en fonction du temps pour la silice non traitée 1,5 μm et à différentes vitesses d’agitation

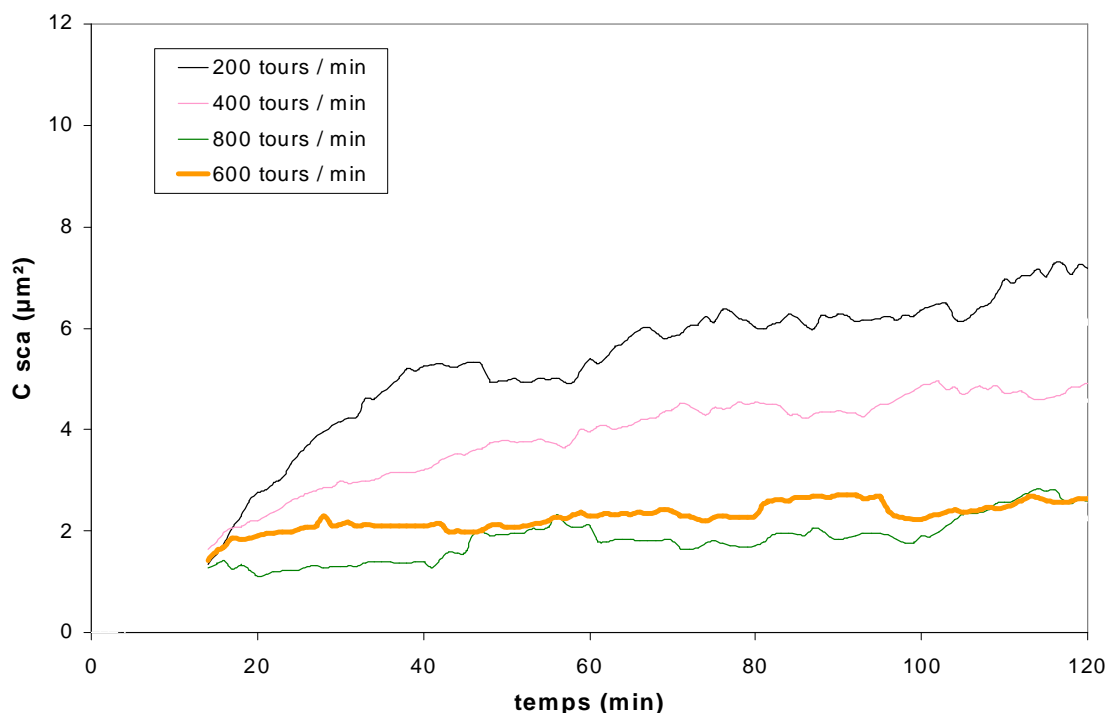


Figure III-24 : C_{sca} en fonction du temps pour la silice non traitée $0,5 \mu\text{m}$ et à différentes vitesses d'agitation

Nous pouvons déduire des courbes précédentes un certain nombre de renseignements intéressants.

Tout d'abord, nous pouvons voir que lorsque l'agrégation s'effectue, la section efficace de diffusion augmente ce qui est tout à fait normal étant donné que lorsque les agrégats se forment, les « objets » détectés deviennent plus gros et donc la section efficace de diffusion qui traduit plus ou moins leur taille ne peut que croître. Nous constatons aussi qu'une valeur limite est atteinte.

Nous pouvons également remarquer que plus la vitesse d'agitation est faible, plus la section efficace de diffusion limite est grande, traduisant le fait que les agrégats sont plus gros aux faibles vitesses d'agitation qu'aux fortes vitesses ce qui est logique puisque la fragmentation est nettement moins importante aux faibles vitesses d'agitation.

Ces résultats ne sont pas très surprenants et viennent étayer les suppositions faites au cours des expériences antérieures avec les mesures de turbidité.

Ainsi, pour les particules de silice de $0,5 \mu\text{m}$, il semble qu'aux fortes vitesses d'agitation la fragmentation est tellement grande que les agrégats ne se forment pas (valeur de C_{sca} proche de celle des particules primaires) et que l'on est uniquement en présence de particules primaires ou de très petits agrégats.

Cependant, pour les particules de $0,5 \mu\text{m}$, nous sommes quelque peu en dehors des limites de fiabilité de l'appareil et donc ces résultats (dans les premiers instant du processus) sont à utiliser avec beaucoup de précaution.

III.3.2.2.3 Variation du nombre moyen de particules en fonction du temps

Le programme de calcul de l'analyseur Aello fournit également le nombre total moyen de particules dans la cellule de mesure. Cependant, par nombre total de particules, il faut comprendre nombre d'objets observés par le détecteur car ce dernier ne fait pas de distinction entre une particule primaire et un agrégat. Pour les expériences d'agrégation précédentes, les résultats sont présentés sur les figures (III-25 et III-26).

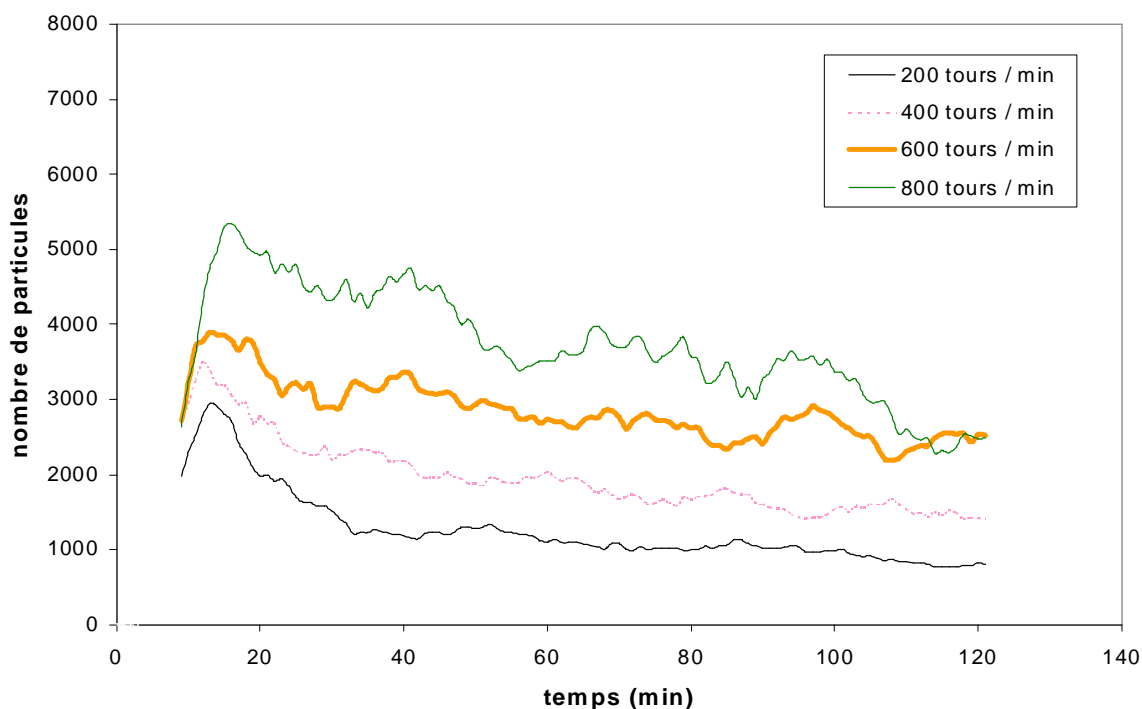


Figure III-25 : Nombre total calculé de particules en fonction du temps pour la silice non traitée $0,5 \mu\text{m}$ et à différentes vitesses d'agitation

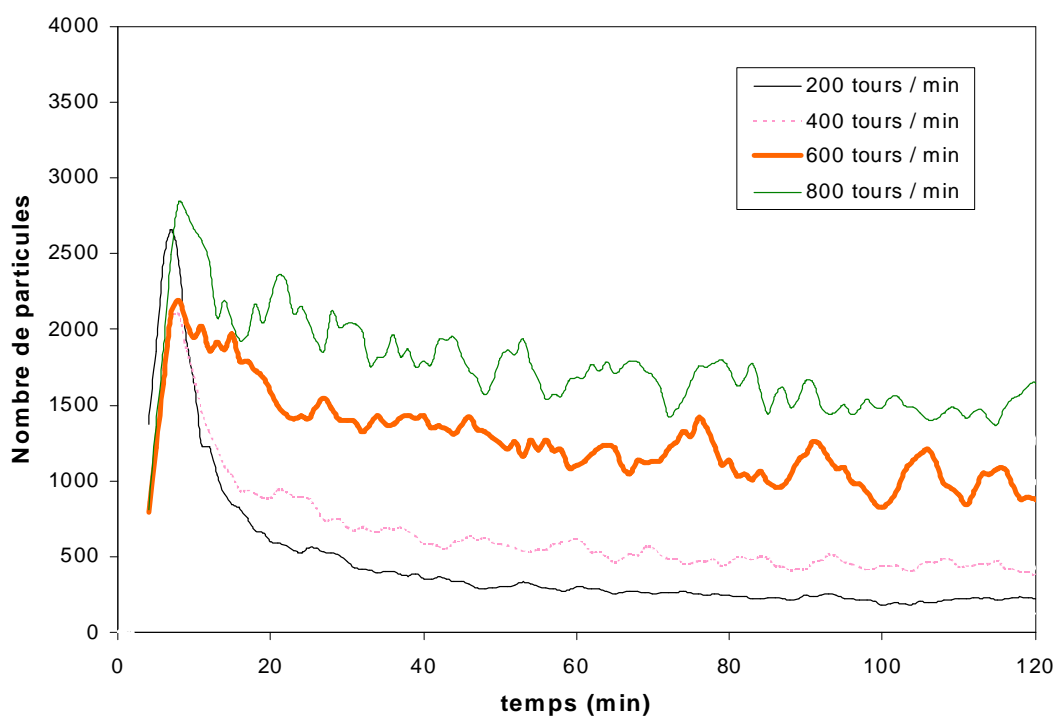


Figure III-26 : Nombre total calculé de particules en fonction du temps pour la silice non traitée $1,5 \mu\text{m}$ et à différentes vitesses d'agitation

Plus les agrégats sont gros, plus ils comportent de particules primaires et donc, le nombre total d'objets détectés sera d'autant plus faible que les agrégats seront gros.

C'est pourquoi nous pouvons voir que pour les faibles vitesses d'agitation, le nombre d'objets détectés à l'état stationnaire est très faible traduisant le fait que de gros agrégats sont surtout présents dans la solution contrairement aux fortes vitesses d'agitation (600 et 800 tour/min) où la plupart des agrégats sont de très petites tailles (et donc très nombreux) comme nous avons déjà pu le voir auparavant.

III.3.2.3 Analyse quantitative

III.3.2.3.1 Agrégation des silices 1,5 µm

Avec de telles particules primaires, l'agrégation peut être étudiée dès ses prémisses à l'aide de cette méthode.

A l'instant initial, $C_{sca} = 1,68 \mu\text{m}^2$ et $n_0 = 6000$

n_0 représente le nombre de particules primaires présentes dans la cellule de mesure de l'Aello à l'instant initial.

Un calcul préalable basé sur un modèle optique de la diffraction anormale [Gruy 2001] montre que pour $\lambda = 670 \text{ nm}$:

$$C_{sca,i} \approx iC_{sca,1}$$

$C_{sca,i}$: section efficace de diffusion d'un agrégat composé de i particules primaires.

$C_{sca,1}$: section efficace de diffusion d'une particule primaire.

D'après les courbes de la figure (III-23), la valeur mesurée de C_{sca} à l'état stationnaire rend possible l'évaluation du nombre moyen L de particules primaires par agrégat à l'état stationnaire. Ce dernier

peut aussi être calculé à partir de la donnée de n à l'état stationnaire (figure III-26) : $L = \frac{n_0}{n}$.

Nous pouvons ainsi construire le tableau (III-4) :

| | | | | |
|---------------------------------|-----|-----|------|------|
| ω (tours/min) | 200 | 400 | 600 | 800 |
| $C_{sca,L}$ (μm^2) | 23 | 14 | 6 | 5 |
| L | 14 | 9 | 4 | 3 |
| n | 210 | 400 | 1000 | 1500 |
| n_0/n (= L) | 28 | 15 | 6 | 4 |

Tableau III-4 : Estimation de la taille limite moyenne L d'agrégats pour la silice de 1,5 µm

Les valeurs de L obtenues à partir de n sont plus grandes que celles issues de C_{sca} . L'origine de cette différence reste obscure.

Le temps pour atteindre le palier est égal à environ 40 min. Ce temps est légèrement plus long que celui obtenu à partir de mesures de turbidimétrie in situ. La différence est probablement due à l'utilisation d'une boucle de circulation.

III.3.2.3.2 agrégation des silices 0,5 µm

Concernant la silice de 0,5 µm, l'analyse des résultats est plus délicate. Nous avons vu que l'état initial n'était pas correctement accessible par l'analyseur Aello, les particules primaires étant trop petites. Il n'est donc pas possible d'étudier dans ce cas l'ensemble de la dynamique de l'agrégation ; seule sera examinée la suspension de gros agrégats correspondant à l'état stationnaire.

Rappelons qu'à l'instant initial, $C_{sca} = 0,0316 \mu\text{m}^2$ et $n_0 = 127500$

Ces deux valeurs sont obtenues par le calcul.

D'après [Gruy 2001], pour cette particule primaire de 0,5 μm , nous avons : $C_{sca,i} \approx 2iC_{sca,1}$ pour $\lambda = 670 \text{ nm}$. Comme précédemment, nous pouvons construire le tableau suivant :

| | | | | |
|---------------------------------|-----|------|------|------|
| ω (tours/min) | 200 | 400 | 600 | 800 |
| $C_{sca,L}$ (μm^2) | 7 | 4.8 | 2.4 | 2 |
| L | 111 | 76 | 38 | 32 |
| n | 800 | 1400 | 2500 | 2500 |
| $n_0/n (= L)$ | 159 | 91 | 51 | 51 |

Tableau III-5 : Estimation de la taille limite L d'agrégats pour la silice de 0,5 μm

Les mêmes remarques peuvent être faites que pour les silices 1,5 μm quant à la comparaison des deux méthodes d'évaluation. Les agrégats formés de silice 0,5 μm contiennent beaucoup plus de particules que ceux formés de silice 1,5 μm .

III.3.3 Caractérisation d'une suspension d'agrégats par sa dynamique de sédimentation

III.3.3.1 Introduction

L'étude de la sédimentation des agrégats est très intéressante puisque de nombreux renseignements sur les agrégats (taille moyenne, morphologie, distribution de taille...) peuvent en être extraits.

En effet, le fait de connaître le temps moyen de sédimentation d'une suspension d'agrégats permet d'en déduire leur taille moyenne et leur morphologie (à travers la valeur de la dimension fractale).

De façon plus approfondie, l'allure des courbes de turbidité lors de la sédimentation permet d'obtenir, moyennant un modèle de sédimentation, la distribution de taille des agrégats avant sédimentation. Cette dernière est celle à l'état stationnaire.

III.3.3.2 Etude turbidimétrique

Avant toutes choses, il est nécessaire de préciser que toutes les expériences suivantes ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles effectuées pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation afin que l'agréation se fasse dans les mêmes conditions opératoires.

Ainsi, le même protocole opératoire que pour les expériences précédentes a été adopté avec cependant comme différence principale qu'au bout de 2 heures l'agitation est arrêtée tout en continuant d'enregistrer la turbidité afin d'observer la sédimentation des agrégats. La forme décroissante des courbes de turbidité recèle plusieurs « vagues » qui reflètent la distribution granulométrique polymodale de la population d'agrégats. En effet, suivant leur taille (et donc leur masse) les agrégats sédimenteront plus ou moins rapidement et donc, leur disparition du système se fera d'autant plus rapidement qu'ils seront gros. Les figures (III-27, III-28 et III-29) représentent respectivement l'instant initial, la période et la fin de la sédimentation.

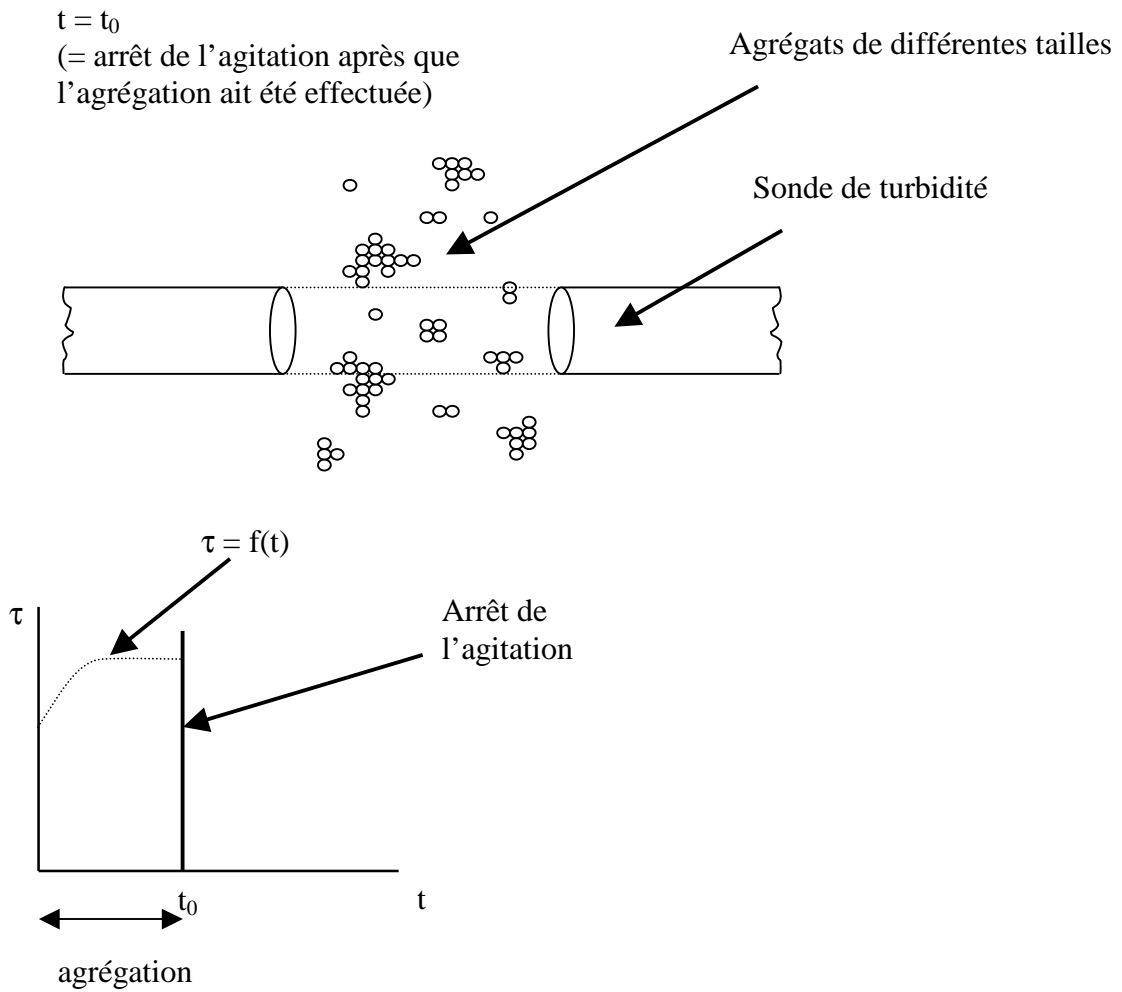
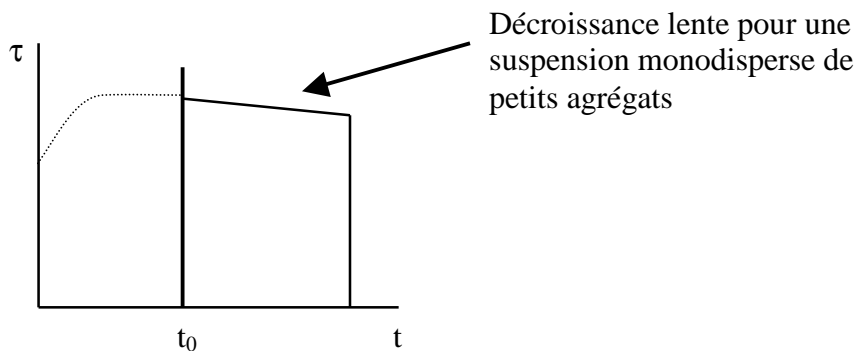
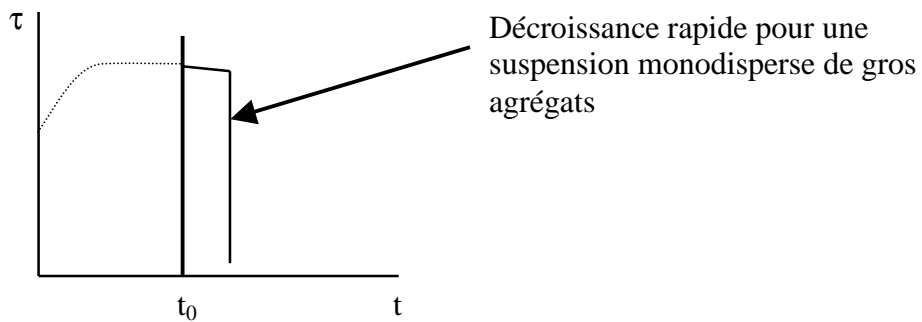


Figure III-27 : Instant initial de la sédimentation



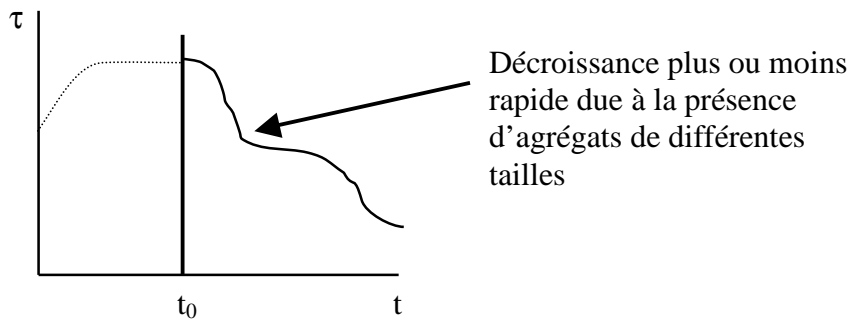


Figure III-28 : Sédimentation d'une population d'agrégats

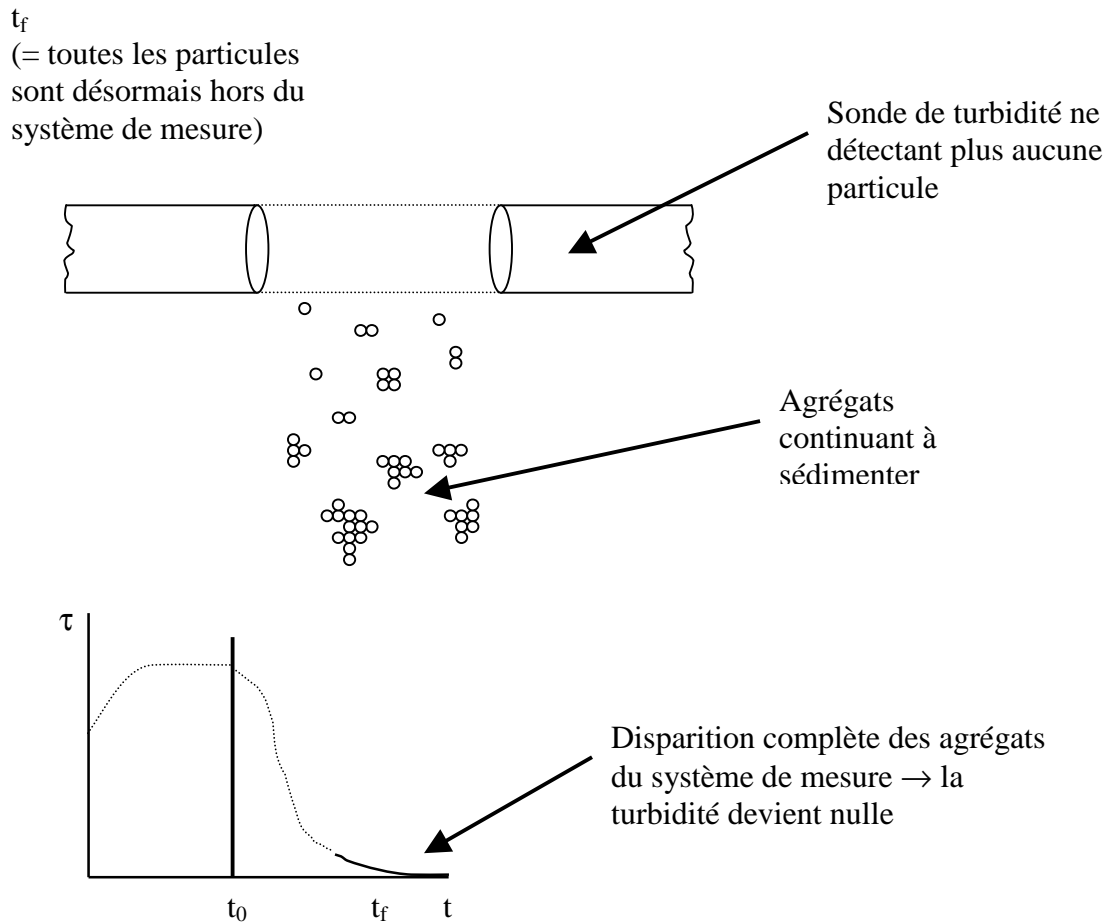


Figure III-29 : Fin de la sédimentation

Sur la figure (III-30), on peut observer la sédimentation de suspensions d'agrégats formés avec des particules de silice non traitées $0,5 \mu\text{m}$ et à différentes vitesses d'agitation.

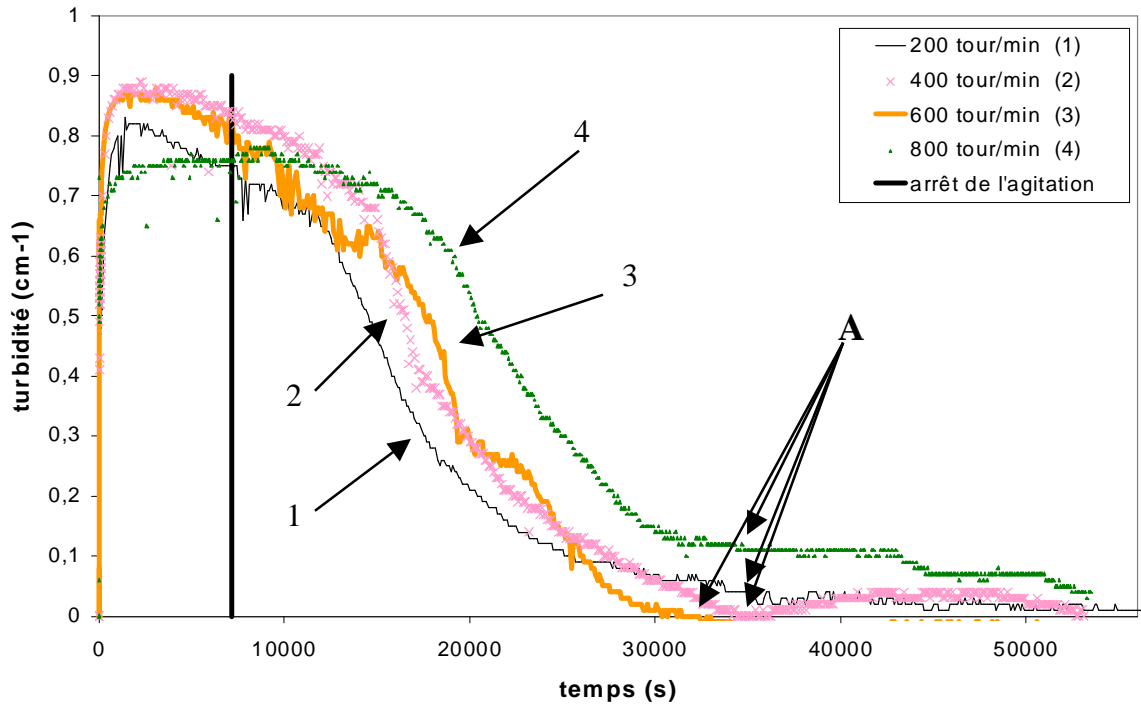


Figure III-30 : Sédimentation de la silice non traitée $0,5 \mu\text{m}$ à $\text{pH} = 3$, $I = 10^{-2} \text{ M}$,
 $\phi = 7,54 \cdot 10^{-5}$, $\lambda = 550 \text{ nm}$

Les résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales mais avec des particules de silice non traitées $1,5 \mu\text{m}$ sont représentés sur la figure (III-31) :

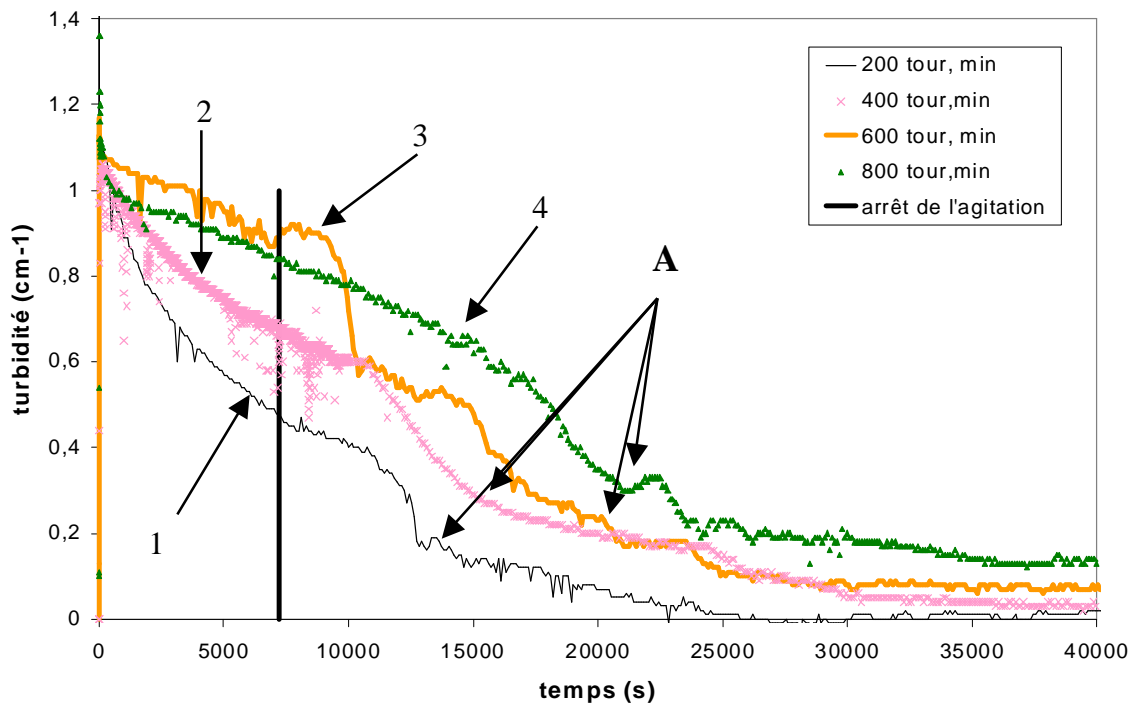


Figure III-31 : Sédimentation de la silice non traitée $1,5 \mu\text{m}$ à $\text{pH} = 3$, $I = 10^{-2} \text{ M}$,
 $\phi = 7,54 \cdot 10^{-5}$, $\lambda = 550 \text{ nm}$

Nous pouvons observer sur ce graphe que les « vagues » sont plus marquées que celles obtenues avec les particules de 0,5 μm indiquant la présence de classes granulométriques bien identifiées.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus en milieu non mouillant (figures III-32 et III-33) c'est-à-dire pour des agrégats formés avec de la silice rendue hydrophobe, on s'aperçoit très vite de la différence de comportement.

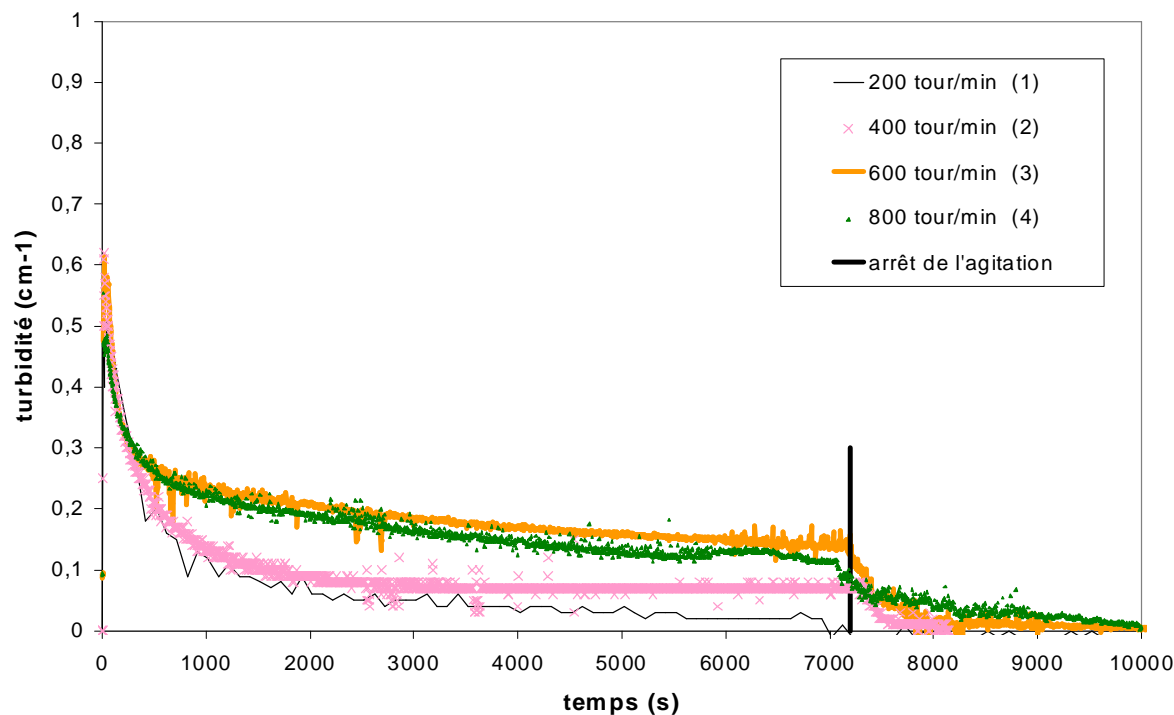


Figure III-32 : Sédimentation de la silice traitée 0,5 μm à $\text{pH} = 3$, $I = 10^{-2} \text{ M}$, $\phi = 7,54 \cdot 10^{-5}$, $\lambda = 550 \text{ nm}$

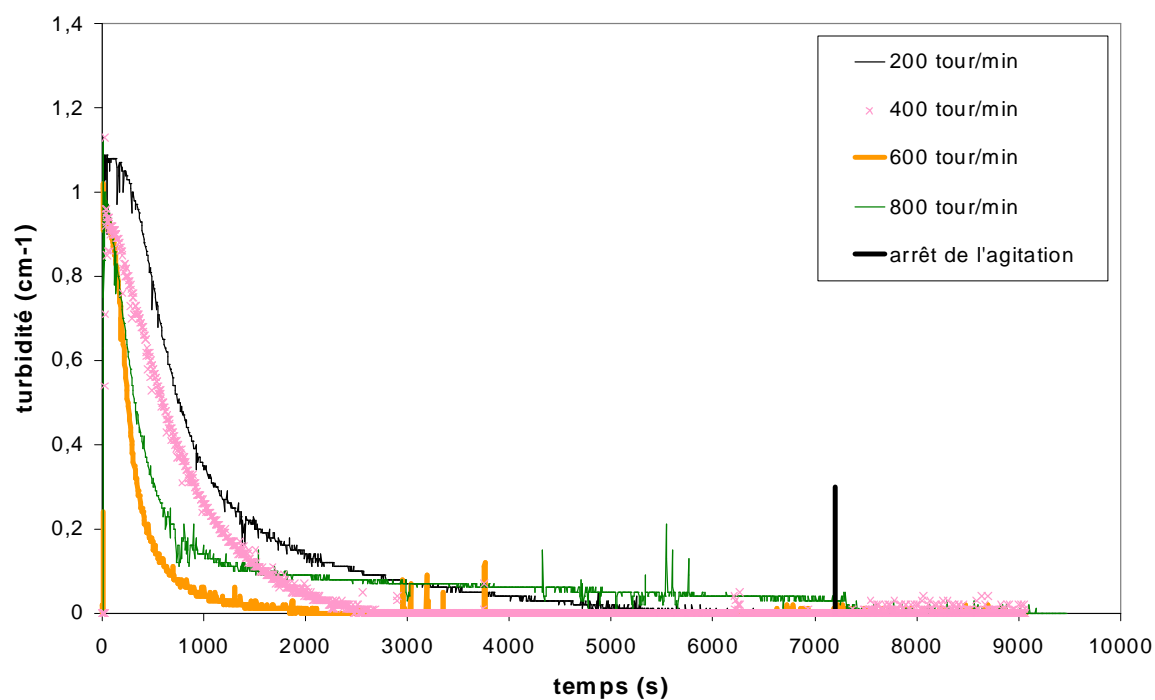


Figure III-33 : Sédimentation de la silice traitée 1,5 μm à $\text{pH} = 3$, $I = 10^{-2} \text{ M}$, $\phi = 7,54 \cdot 10^{-5}$, $\lambda = 550 \text{ nm}$

Avant même l'arrêt de l'agitation ou sitôt que l'agitation est coupée (suivant la taille des particules primaires), les agrégats disparaissent du système soit par sédimentation soit par capture à l'interface liquide - atmosphère.

Dans un milieu liquide au repos, la suspension peut non seulement subir l'agrégation brownienne, mais aussi l'agrégation par sédimentation. Ce dernier processus peut fausser l'analyse des expériences de sédimentation, c'est-à-dire, surestimer la taille des agrégats. Comme tout processus d'agrégation, l'agrégation par sédimentation est très sensible à la fraction volumique en solide. Nous avons donc réalisé des expériences de sédimentation pour la suspension de silice 1,5 μm à deux fractions volumiques en solide différentes. Les temps caractéristiques de sédimentation pour ces deux expériences sont voisines. Nous ferons donc l'hypothèse que chaque agrégat de la suspension sédimente indépendamment de ses voisins.

III.3.3.3 Exploitation des résultats expérimentaux

Grâce à ces expériences, nous pouvons tenter de déduire un certain nombre de paramètres tel que le nombre moyen de particules primaires dans l'agrégat à l'état stationnaire.

III.3.3.3.1 Relation taille – vitesse de sédimentation

Le nombre de Reynolds relatif à la sédimentation des agrégats de silice dans l'eau est inférieur à 1. Un bilan des forces appliqué à une sphère primaire conduit à :

$$6\pi\mu a_1 v_1 = \Delta\rho \frac{4\pi a_1^3 g}{3} \quad (\text{Eq. III-1})$$

d'où :

$$v_1 = \frac{2}{9} \Delta\rho \frac{a_1^2 g}{\mu} \quad (\text{Eq. III-2})$$

En revanche, pour un agrégat composé de i particules primaires, nous avons :

$$6\pi\mu a_i v \Omega = \Delta\rho \frac{4}{3} \pi a_1^3 g i \quad (\text{Eq. III-3})$$

d'où :

$$v = v_1 \frac{i}{\beta \Omega} \quad (\text{Eq. III-4})$$

avec :

$$\beta = \frac{a_i}{a_1} = \left(\frac{i}{S} \right)^{1/D_f}$$

Ω : coefficient correctif de traînée

v : vitesse de sédimentation d'un agrégat

v_1 : vitesse de sédimentation d'une particule primaire

$\Delta\rho (= \rho_S - \rho_L)$: différence entre les masses volumiques du solide et du liquide

III.3.3.3.2 Détermination expérimentale de Ω

Afin de déterminer avec précision le coefficient de traînée pour des agrégats (particulièrement les plus petits), l'idée a été de fabriquer de petits agrégats (composés de i particules primaires sphériques identiques) de taille macroscopique afin de pouvoir les étudier plus facilement. Pour cela, des billes de verre de 1 mm ont été utilisées.

Fabrication des agrégats macroscopiques :

Pour lier ces billes entre elles, 2 « colles » différentes sont nécessaires :

- Un liant organique pour maintenir les billes collées entre elles avant le chauffage. Cependant ce « collage », qui n'est pas permanent, permet de mettre en forme les agrégats.
- Un liant minéral qui, après chauffage, « soude » les billes de verre entre elles de façon irréversible.

Les 2 liants sont mélangés entre eux ce qui donne une pâte homogène dans laquelle les billes de verre sont plongées. Les billes de verre sont ensuite assemblées suivant un schéma prédéfini. Les agrégats les plus grands sont ensuite fabriqués par couche successive parce qu'il est très difficile de faire un agrégat ramifié en une seule fois étant donné que le collage (avant chauffage) n'est pas irréversible et ne permet pas de fabriquer une structure rigide.

Pour coller les billes entre elles de façon irréversible, les billes de verre sont portées à haute température dans un four. Ainsi, le liant organique s'évaporera et le liant minéral dont la température de « ramollissement » est de 565 °C, solidariser les billes de verre entre elles.

La quantité de liant minéral ne représente que quelques pourcents de la masse de l'agrégat.

Les paramètres du four Heraus utilisé pour le chauffage sont les suivants :

- montée en température : 8°C / min
- température de consigne : 650 °C
- durée du palier : 2 H
- descente en température : 5°C / min

Après être passés au four, les agrégats obtenus sont donc rigides.

Calcul du diamètre équivalent des agrégats rigides :

Nous caractériserons la morphologie des agrégats par leur surface projetée (moyennée sur toutes les orientations). On considère alors la sphère de diamètre d_p ayant la même surface projetée que l'agrégat. Ce diamètre équivalent est normalisé par le diamètre d_1 d'une bille :

$$\beta_i = \frac{d_p}{d_1} \quad (\text{Eq. III-5})$$

Pour mesurer la surface projetée des agrégats, on utilise un scanner qui donne une image papier correcte en utilisant une résolution et un zoom adaptés. On découpe et on pèse l'équivalent d'une surface donnée (1 cm² dans notre cas), puis on découpe l'agrégat en suivant ses contours et on pèse également cette partie. Il est alors facile de calculer la surface projetée de l'agrégat en faisant le rapport des masses. Pour les agrégats les plus petits (nombre de particules primaires inférieur ou égal à 8), la surface projetée peut être aussi déduite du calcul car on connaît alors les coordonnées de chaque particule primaire.

Mesure de la vitesse de sédimentation :

L'écoulement autour des particules ou agrégats de silice sédimentant dans l'eau est stokien ($Re \ll 1$). Pour respecter la nature de cet écoulement dans le cas des agrégats de billes de verre, leur sédimentation a été étudiée dans le glycérol.

Les temps de sédimentation des différents agrégats ont été mesurés en utilisant une éprouvette graduée de 250 ml comportant 2 marques distantes de $H_s = 25$ cm. Pour que l'agrégat soit bien mouillé et ait le temps de trouver sa position d'équilibre, un volume « mort » de hauteur 7 cm est laissé au-dessus du repère supérieur. Enfin, la température comprise entre 20 et 25°C est contrôlée à 0.1°C près.

Résultats :

En utilisant la loi de Stokes, il est facile de déterminer le coefficient de traînée à condition de connaître la masse M de l'agrégat, le temps de sédimentation T_s et un diamètre équivalent moyen d_i (choisi judicieusement).

Le coefficient correctif de traînée est défini par la relation :

$$\Omega_i = \frac{M \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s} \right) g T_s}{3 \pi \mu d_p H_s} \quad \text{(Eq. III-6)}$$

M : masse de l'agrégat

H_s : hauteur de sédimentation

Les expériences de sédimentation ont été réalisées avec des agrégats contenant un nombre de particules primaires compris entre 2 et 80. La figure (III-34) représente le coefficient correctif de traînée en fonction du diamètre équivalent normalisé.

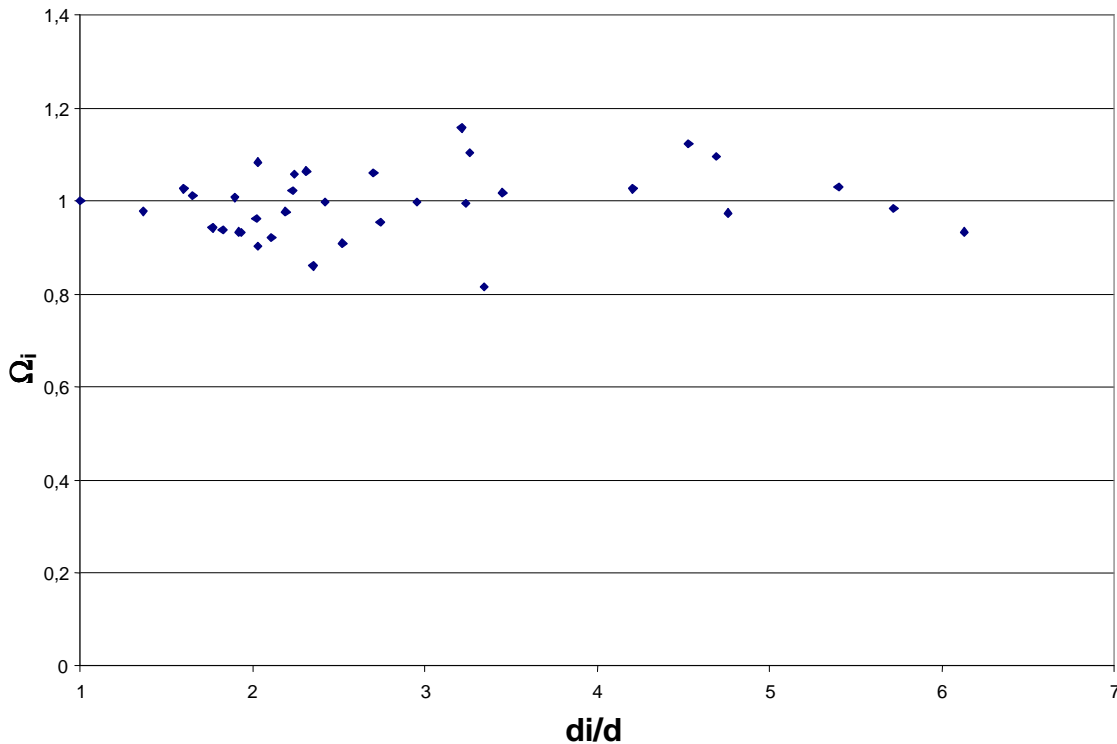


Figure III-34 : Valeur expérimentale de Ω en fonction de la taille adimensionnée des agrégats

Comme on peut le constater, la valeur de Ω est proche de 1. La légère dispersion des résultats ne semble pas liée à un effet d'orientation des agrégats durant la sédimentation mais serait plutôt due à une mauvaise estimation de la surface projetée.

Remarque :

Dans les valeurs ci-dessus, il a été tenu compte des effets de bords de l'éprouvette.

Nous considérerons dans la suite du texte que le coefficient correctif de traînée est égal à 1.

III.3.3.3 Application à la sédimentation des suspensions de silice

D'après l'équation (III-2), pour des particules de silice de 1,5 μm , on a :

$$v_1 : 1,42.10^{-6} \text{ m/s}$$

La figure (III-35) représente l'évolution de la turbidité lors de la sédimentation de particules primaires de silice de 1,5 μm sans agrégation.

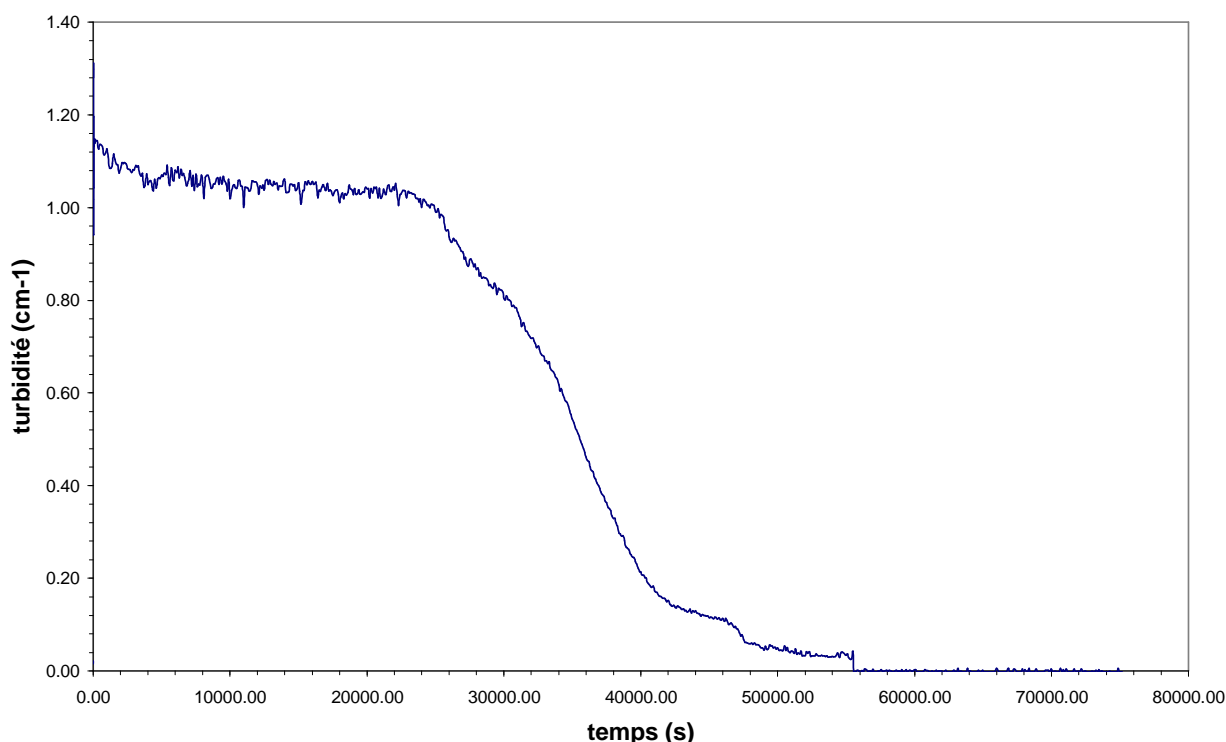


Figure III-35 : Sédimentation de la silice non traitée 1,5 μm à pH = 8 (sans agrégation)

D'après cette courbe, et en ayant à l'esprit que la hauteur entre le sommet du réacteur et le milieu de la sonde de turbidité est de 4,8 cm, nous voyons que le temps de sédimentation mis par une particule primaire de silice de 1,5 μm est de 35 000 secondes (temps égal à celui du milieu de la pente de la courbe ce qui correspond à un diamètre moyen) c'est-à-dire :

$$v_1 = 1,37.10^{-6} \text{ m/s}$$

Ces résultats étant assez proches, nous utiliserons pour la suite des calculs la valeur trouvée expérimentalement.

En ce qui concerne les particules de silice de 0,5 μm , nous obtenons par le calcul :

$$v_1 = 1,86.10^{-7} \text{ m/s}$$

L'expérience correspondante n'a pas été faite parce que trop longue.

Afin d'utiliser des grandeurs sans dimension, la vitesse de sédimentation des agrégats sera adimensionnée par la vitesse de sédimentation des particules primaires.

Ainsi, si on utilise le modèle de sédimentation d'agrégat (équations III-3 et III-4), nous obtenons les résultats suivants :

| Dimension fractale | 2 | 2,1 | 2,2 | 2,3 | 2,4 | 2,5 | 2,6 | 2,7 | 2,8 | 2,9 |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 8 | 3,1 | 3,1 | 3,2 | 3,2 | 3,3 | 3,4 | 3,6 | 3,7 | 3,8 |
| 16 | 4,3 | 4,4 | 4,6 | 4,8 | 5,0 | 5,2 | 5,4 | 5,7 | 5,9 | 6,2 |
| 24 | 5,3 | 5,5 | 5,7 | 6,0 | 6,3 | 6,6 | 7,0 | 7,3 | 7,7 | 8,0 |
| 32 | 6,0 | 6,3 | 6,6 | 7,0 | 7,5 | 7,9 | 8,3 | 8,8 | 9,2 | 9,7 |
| 48 | 7,3 | 7,7 | 8,2 | 8,8 | 9,4 | 10,0 | 10,7 | 11,3 | 12,0 | 12,7 |
| 64 | 8,4 | 8,9 | 9,6 | 10,3 | 11,1 | 11,9 | 12,7 | 13,6 | 14,4 | 15,3 |
| 96 | 10,1 | 10,9 | 11,9 | 12,9 | 14,0 | 15,1 | 16,3 | 17,5 | 18,7 | 19,9 |
| 128 | 11,5 | 12,6 | 13,8 | 15,1 | 16,5 | 17,9 | 19,4 | 20,9 | 22,5 | 24,1 |
| 256 | 15,9 | 17,7 | 19,9 | 22,1 | 24,5 | 27 | 29,7 | 32,3 | 35,1 | 37,9 |
| 512 | 21,8 | 25,0 | 28,6 | 32,4 | 36,5 | 40,8 | 45,3 | 50,0 | 54,7 | 59,7 |

Tableau III-6 : Vitesse de sédimentation adimensionnée par la vitesse de sédimentation des particules primaires (quelle que soit leur taille) d'après le modèle de sédimentation d'agrégat

Le tableau (III-6) permet de déduire le nombre moyen de particules composant ces agrégats si l'on connaît le rapport adimensionné de la vitesse de sédimentation et la dimension fractale.

| ω (tour/min) | Silice non traitée de 0,5 μm | | Silice non traitée de 1,5 μm | | Silice rendue hydrophobe de 0,5 μm | |
|------------------------|--|-------------|--|------------|--|--------------|
| | T_s | v/v_1 | T_s | v/v_1 | T_s | v/v_1 |
| 200 | 26500 | 10,3 | 6000 | 5,8 | ---- | ---- |
| 400 | 26800 | 10,1 | 8000 | 4,4 | 300 | 906,8 |
| 600 | 24800 | 11,0 | 13000 | 2,7 | 2000 | 136,0 |
| 800 | 26400 | 10,3 | 15400 | 2,3 | 3800 | 71,6 |

Tableau III-7 : Calcul du rapport adimensionné de la vitesse de sédimentation d'après les courbes expérimentales de sédimentation

Le tableau (III-7) contient pour chaque silice et vitesse d'agitation le temps de sédimentation et la vitesse de sédimentation adimensionnée.

Le temps de sédimentation correspond au point A (coude inférieur) de la « vague » principale. Le point A correspond aux agrégats les plus petits, c'est-à-dire ceux qui ne se sont pas beaucoup agrégés (car une agrégation est toujours possible) lors de la sédimentation, autrement dit, ceux présents lors de l'arrêt de l'agitation. Cela confirme que l'agrégation conduit à une suspension polydisperse. Cette façon de voir est applicable aux deux silices (0,5 μm et 1,5 μm).

- Silice hydrophile de 0,5 μm :

En croisant les indications des tableaux (III-6 et III-7) et en considérant le fait que la dimension fractale est proche de 2,4 – 2,5 (d'après des expériences antérieures), il apparaît que les agrégats contiennent environ 64 particules primaires quelle que soit la vitesse d'agitation.

- Silice hydrophile de 1,5 μm :

De même, toujours en considérant que les agrégats ont une dimension fractale de 2,4 - 2,5, il apparaît que les agrégats contiennent respectivement 20, 15, 5, 5 particules primaires pour les vitesses d'agitation 200, 400, 600, 800 tours/min.

- Silice hydrophobe de 0,5 μm :

Les valeurs répertoriées dans le tableau (III-7) sont très grandes et il faudrait donc poursuivre les calculs du tableau (III-6) pour des nombres de particules beaucoup plus grand. Cependant, la modélisation de la sédimentation de tels agrégats doit tenir compte d'une dimension fractale et d'un contenu gazeux pour l'instant inconnus. Tout au plus, nous pouvons en déduire que les agrégats sont plutôt compacts (dimension fractale élevée) et comportent plusieurs milliers de particules.

- Silice hydrophobe de 1,5 μm :

Aucun calcul n'a pu être effectué pour ce type de silice car les agrégats sont tellement gros qu'ils ont sédimenté avant même l'arrêt de l'agitation. Là encore, la seule information que nous pouvons en tirer est que les agrégats comportent quelques milliers de particules.

III.3.4 Analyse d'images sur les agrégats

La troisième méthode utilisée pour déterminer la taille des agrégats repose sur l'utilisation de l'analyse d'images. Pour cela, des prélèvements ont été effectués pour chaque expérience de sédimentation juste avant l'arrêt de l'agitation c'est-à-dire 2 h après l'introduction de la silice dans le réacteur.

Ces prélèvements ont été effectués à l'aide d'une pipette Pasteur en plastique dont la partie capillaire a été supprimée afin d'obtenir un embout de diamètre plus important pour éviter que les gros agrégats ou que les agrégats fragiles soient respectivement exclus ou « cassés » lors du prélèvement.

Ces prélèvements ont tous été faits au milieu du réacteur c'est-à-dire, en plein cœur de la solution. Ensuite, ils ont été séchés à l'étuve puis grâce à un microscope optique couplé à un logiciel d'analyse d'images, la distribution granulométrique de l'échantillon a été obtenue (figures III-36 à III-44).

Remarque :

Les distributions granulométriques représentées dans les figures III.36 à III.44 représentent des distributions granulométriques moyennes calculées d'après l'analyse de cinq échantillons pour chacune d'elles.

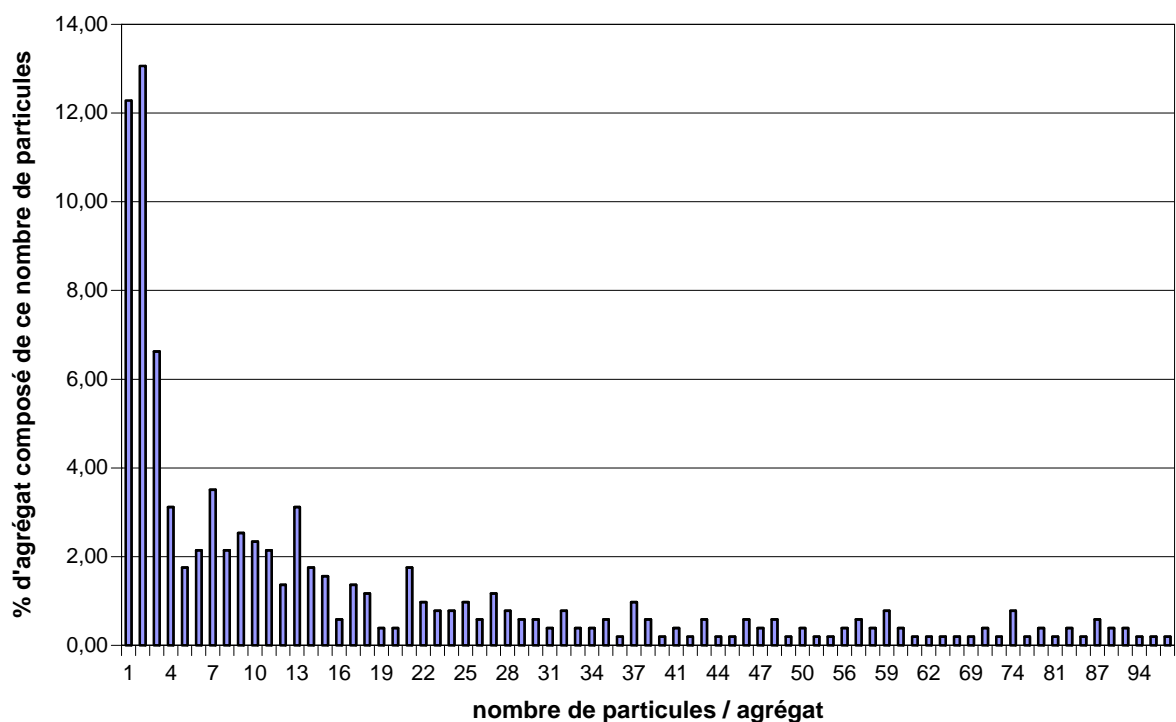


Figure III-36 : Distribution granulométrique (en nombre) des agrégats de silice non traitée 0,5 μm formés à 200 tours/min

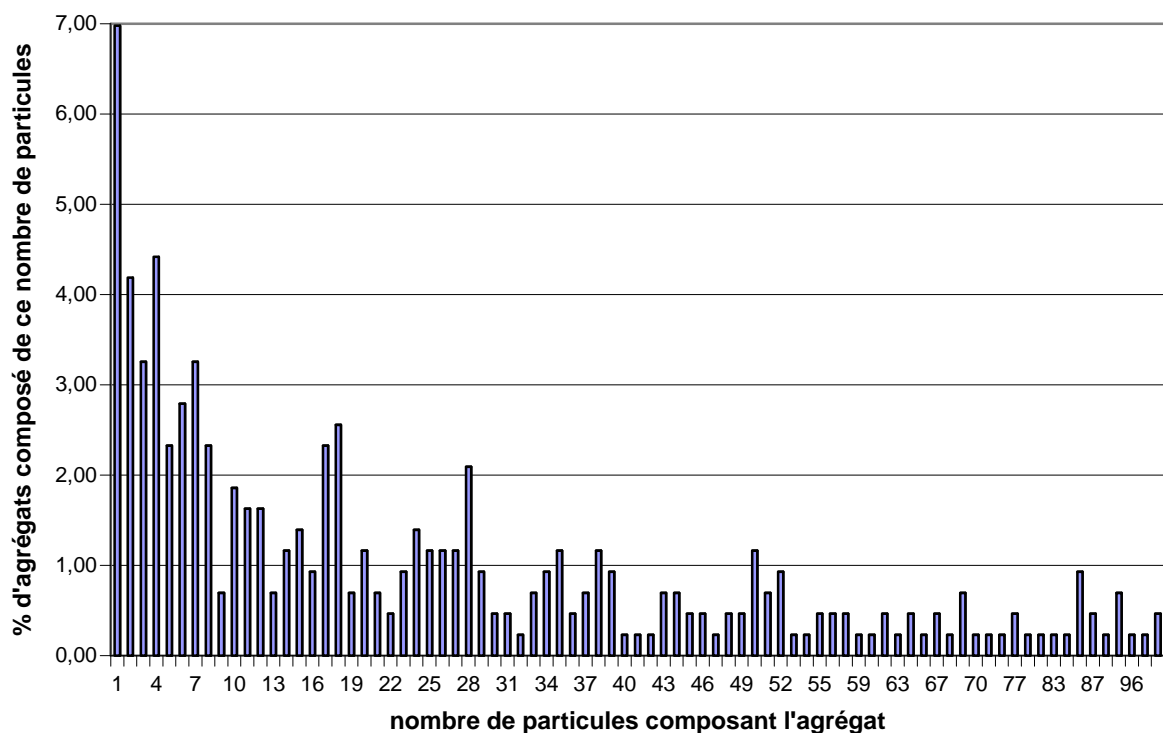


Figure III-37 : Distribution granulométrique (en nombre) des agrégats de silice non traitée 0,5 μm formés à 400 tours/min

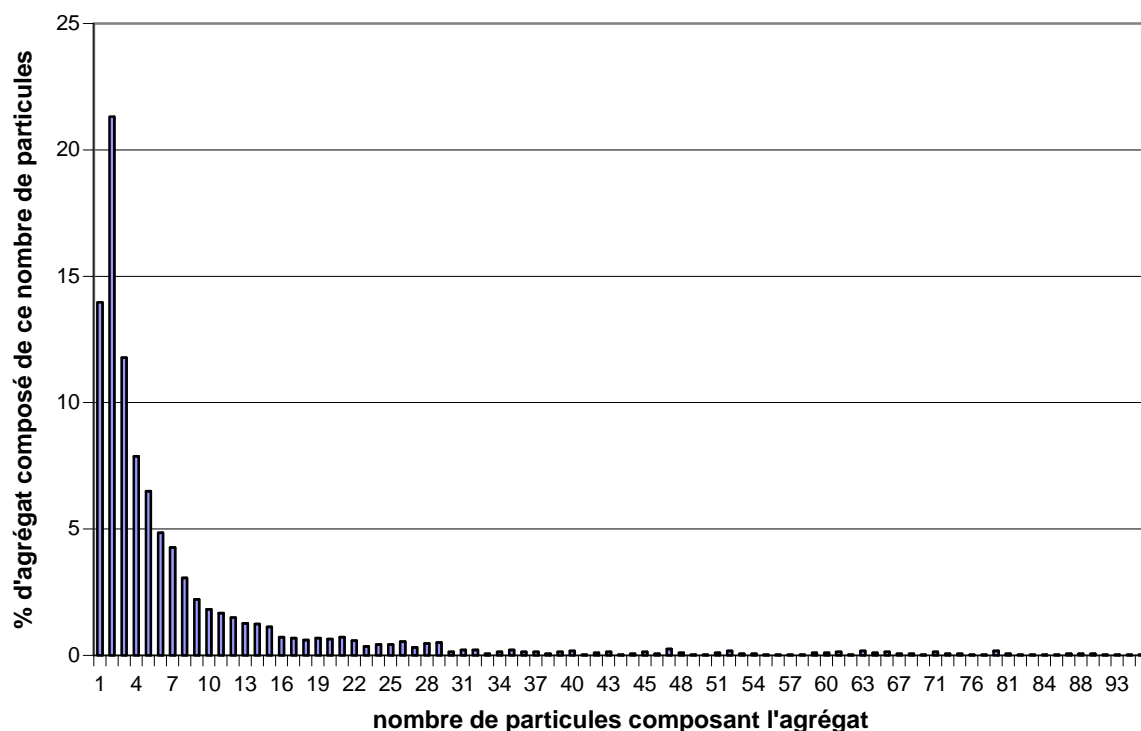


Figure III-38 : Distribution granulométrique (en nombre) des agrégats de silice non traitée 0,5 μm formés à 600 tours/min

D'après les distributions granulométriques ci-dessus (figures III-36 à III-38), on peut voir qu'une très forte majorité des agrégats sont de petites tailles ce qui signifie que la fragmentation est relativement importante dans le cas de la silice non traitée et ce, quelle que soit la vitesse d'agitation. Les petits pics de même hauteur (du côté des grandes tailles) correspondent à un seul agrégat : la notion de statistique est alors sujette à caution.

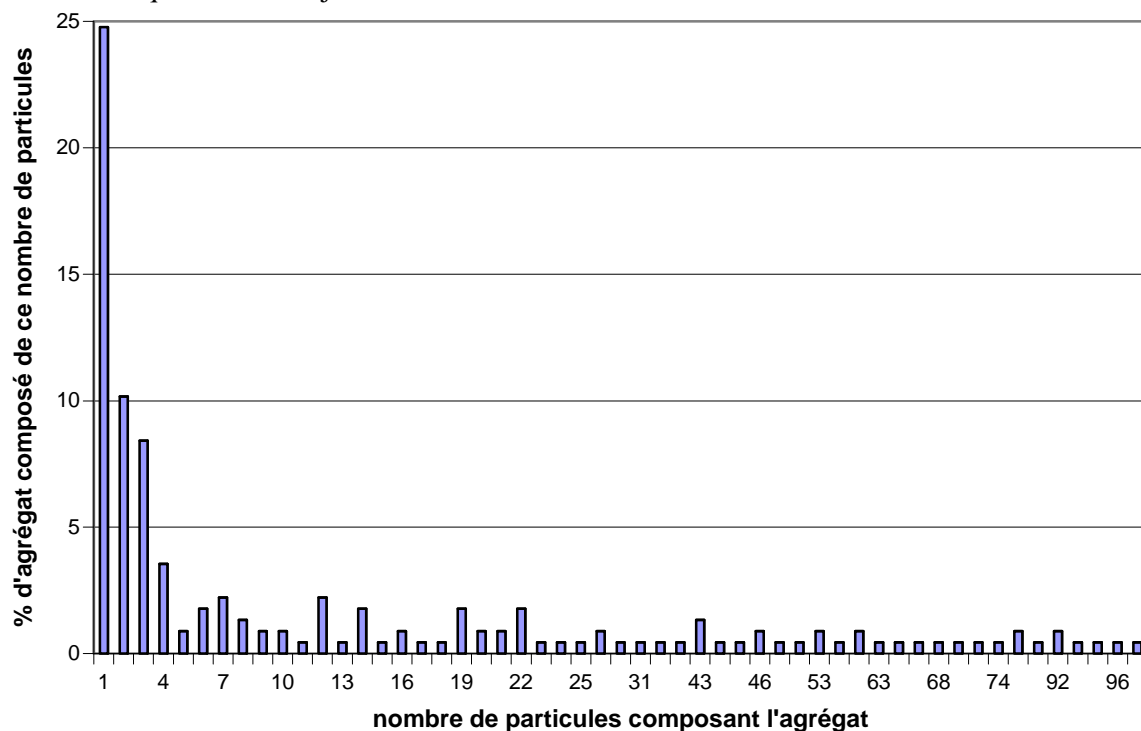


Figure III-39 : Distribution granulométrique (en nombre) des agrégats de silice non traitée 1,5 μm formés à 200 tours/min

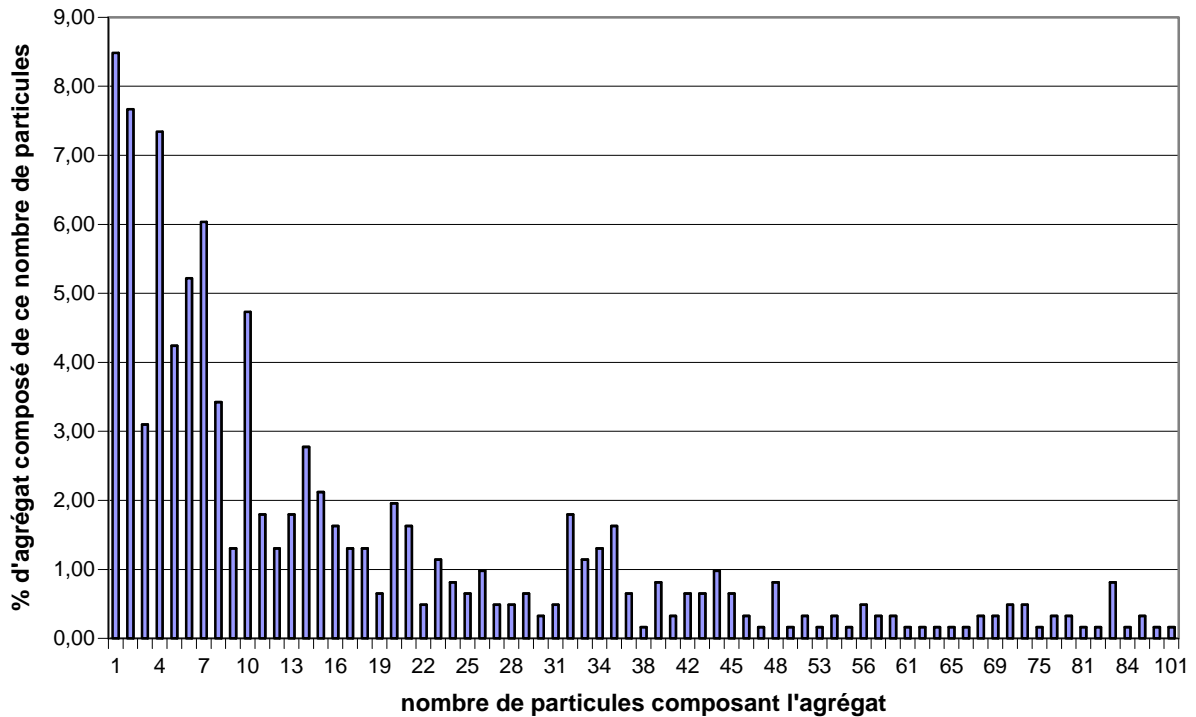


Figure III-40 : Distribution granulométrique (en nombre) des agrégats de silice non traitée 1,5 μm formés à 600 tours/min

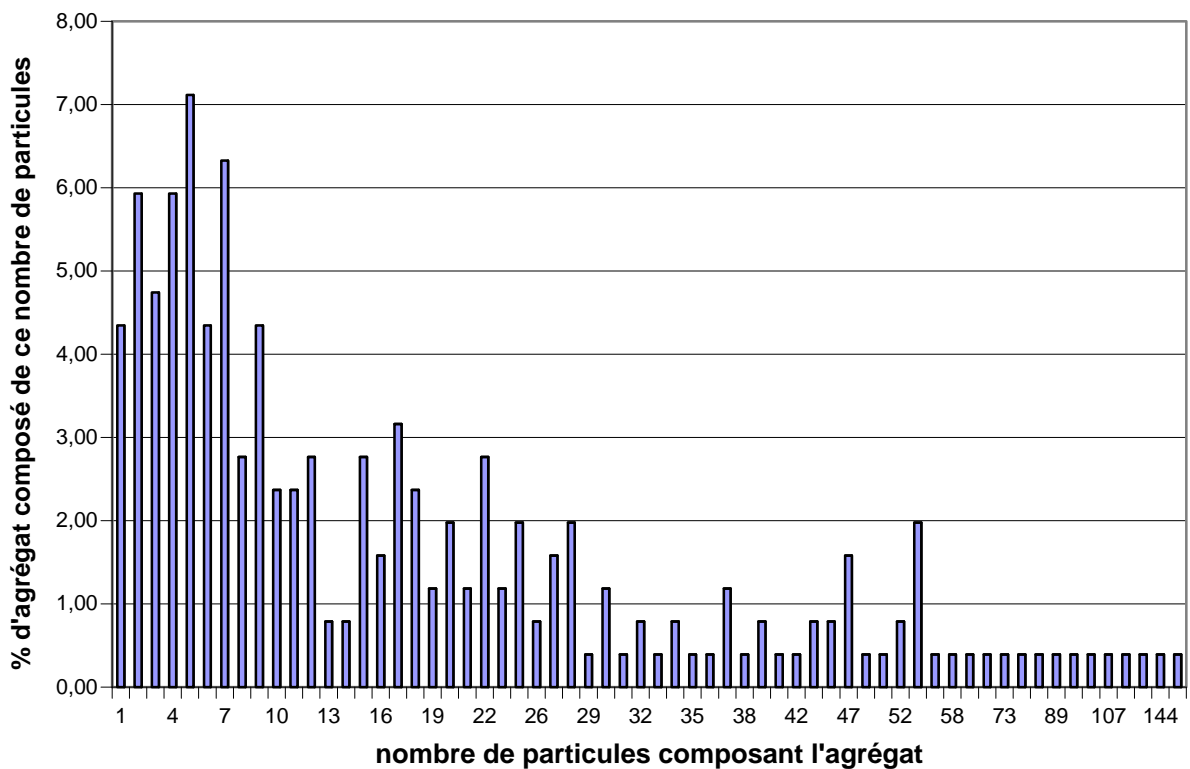


Figure III-41 : Distribution granulométrique (en nombre) des agrégats de silice non traitée de 1,5 μm formés à 800 tours/min

Comme pour les particules de silice 0,5 μm , on s'aperçoit qu'encore une fois les agrégats sont principalement de petites tailles et donc que la fragmentation est très importante dans le cas de la silice non traitée.

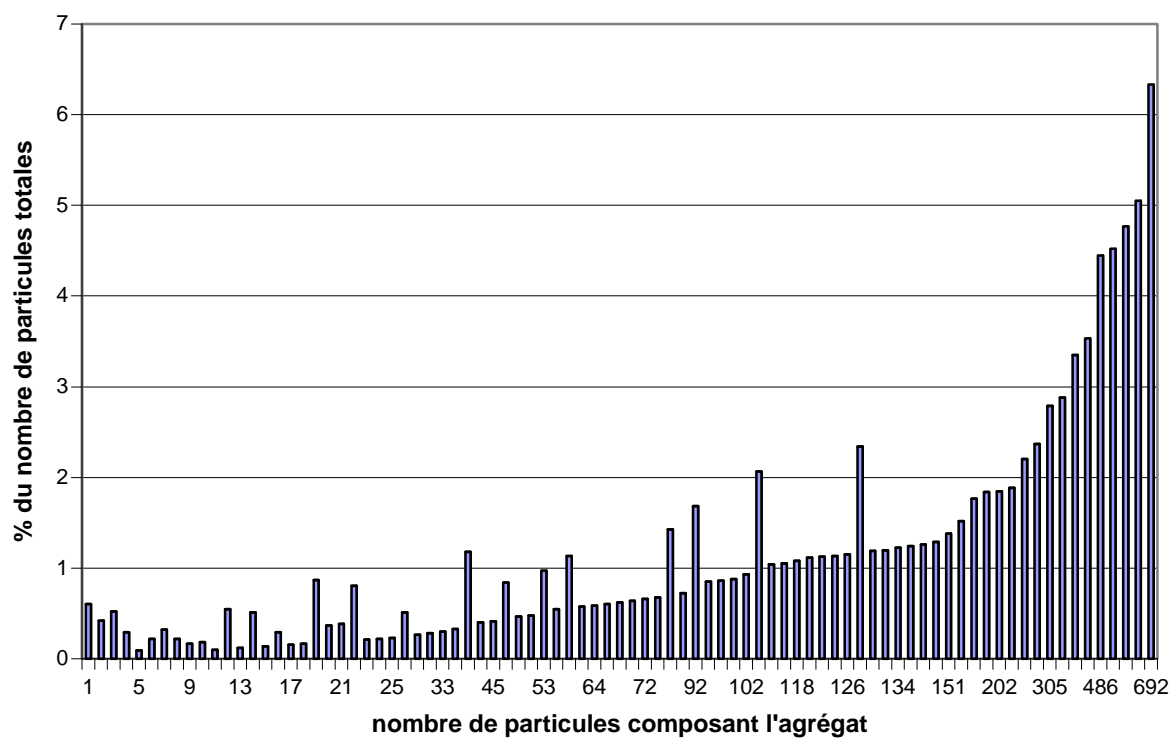


Figure III-42 : Distribution granulométrique en volume pour les agrégats de silice non traitée 1,5 μm formés à 200 tours / min

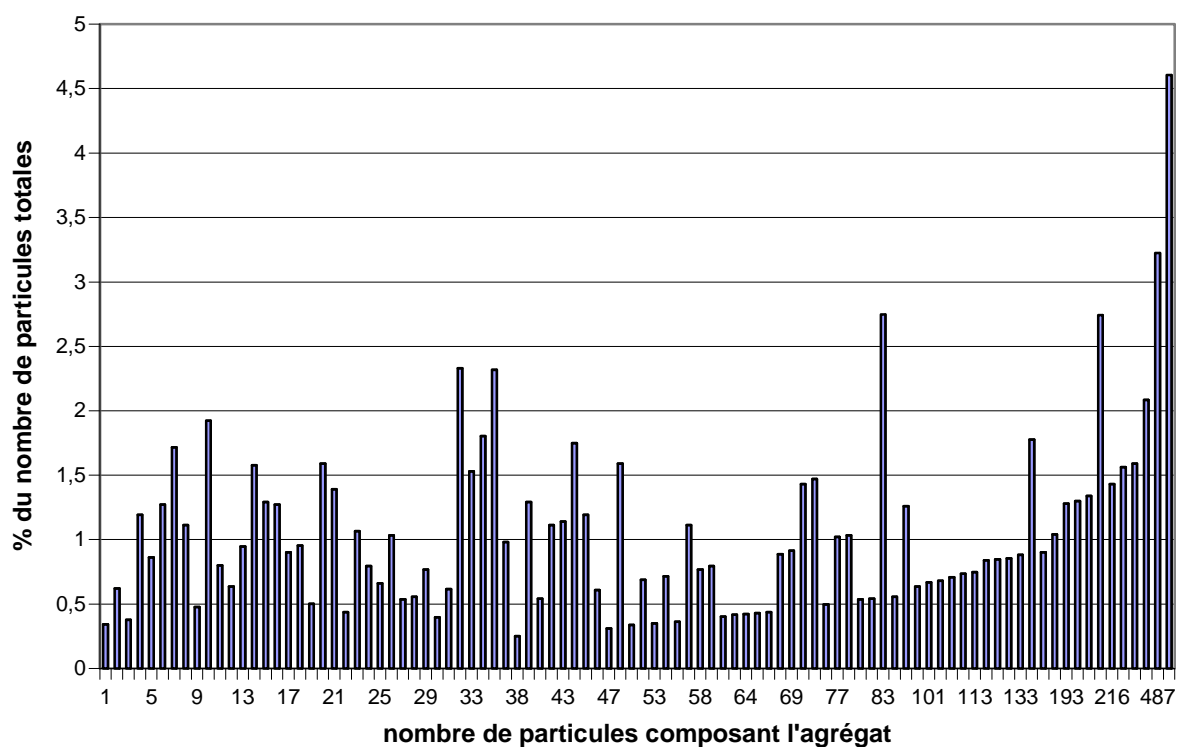


Figure III-43 : Distribution granulométrique en volume pour les agrégats de silice non traitée 1,5 μm formés à 600 tours / min

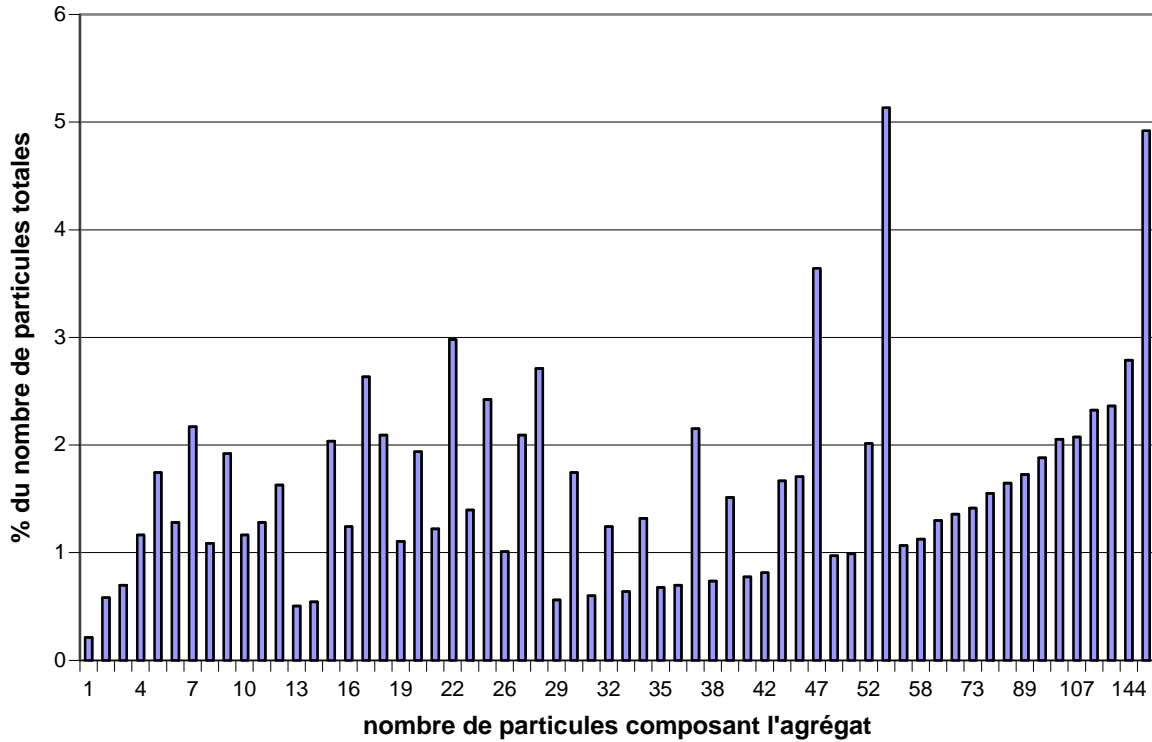


Figure III-44 : Distribution granulométrique en volume pour les agrégats de silice non traitée 1,5 µm formés à 800 tours / min

En comparant les distributions granulométriques par rapport au nombre de particules primaires (distribution en volume) et non plus au nombre d'agrégats, on peut voir que la fragmentation devient de plus en plus grande (puisque le nombre de petits agrégats augmente) lorsque la vitesse d'agitation augmente.

Ainsi, on peut connaître le nombre moyen de particules composant l'agrégat (tableau III-8).

| | 0.5 µm | | | 1.5 µm | | |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Vitesse d'agitation | 200 | 400 | 600 | 200 | 600 | 800 |
| Nombre moyen de particules par agrégat | 39 | 96 | 13 | 46 | 25 | 20 |

Tableau III-8 : Nombre moyen de particules par agrégat

Remarque :

Dans le tableau (III-8), seuls les résultats concernant la silice non traitée sont répertoriés car pour la silice hydrophobe, nous sommes uniquement en présence de très gros agrégats (plusieurs milliers de particules primaires). Il est difficile de faire l'analyse d'images de ces derniers car ils sont plus grands que la fenêtre de mesure du logiciel (observation d'un seul agrégat tronqué et donc impossibilité de faire une analyse statistique).

Les photos (III-1 et III-2) illustrent les commentaires ci-dessus.

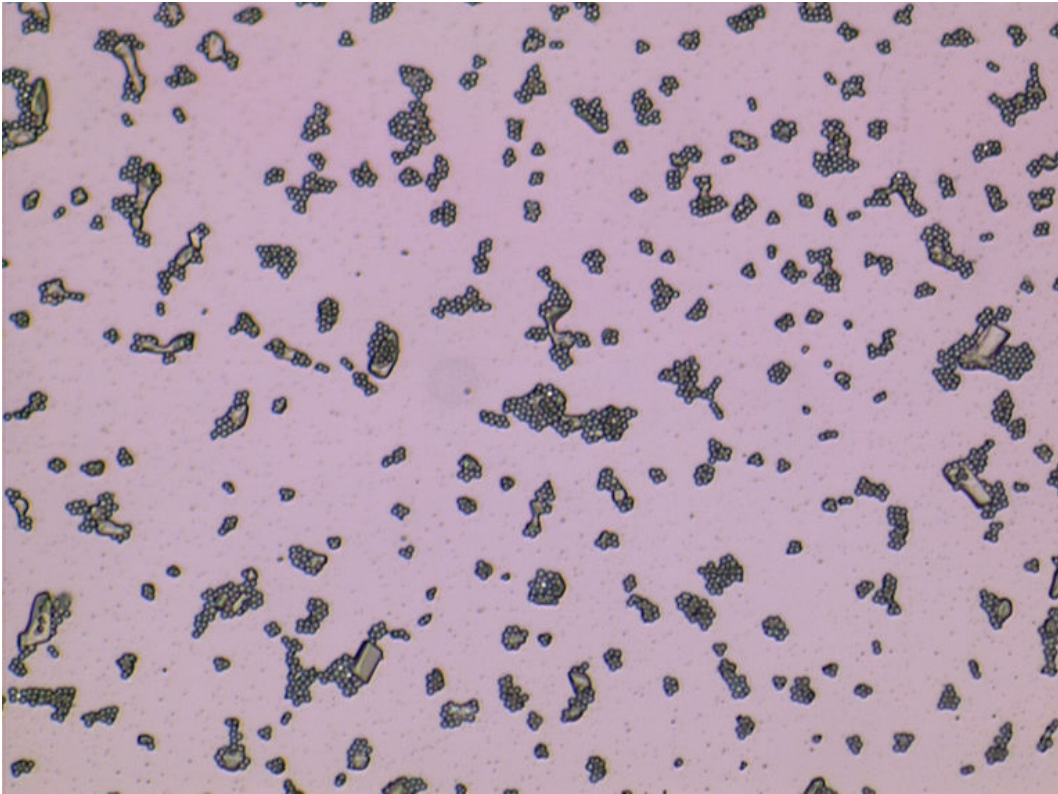


Photo III-1 : Agrégats formés à partir de silice non traitée 1.5 μm à 600 tour/min

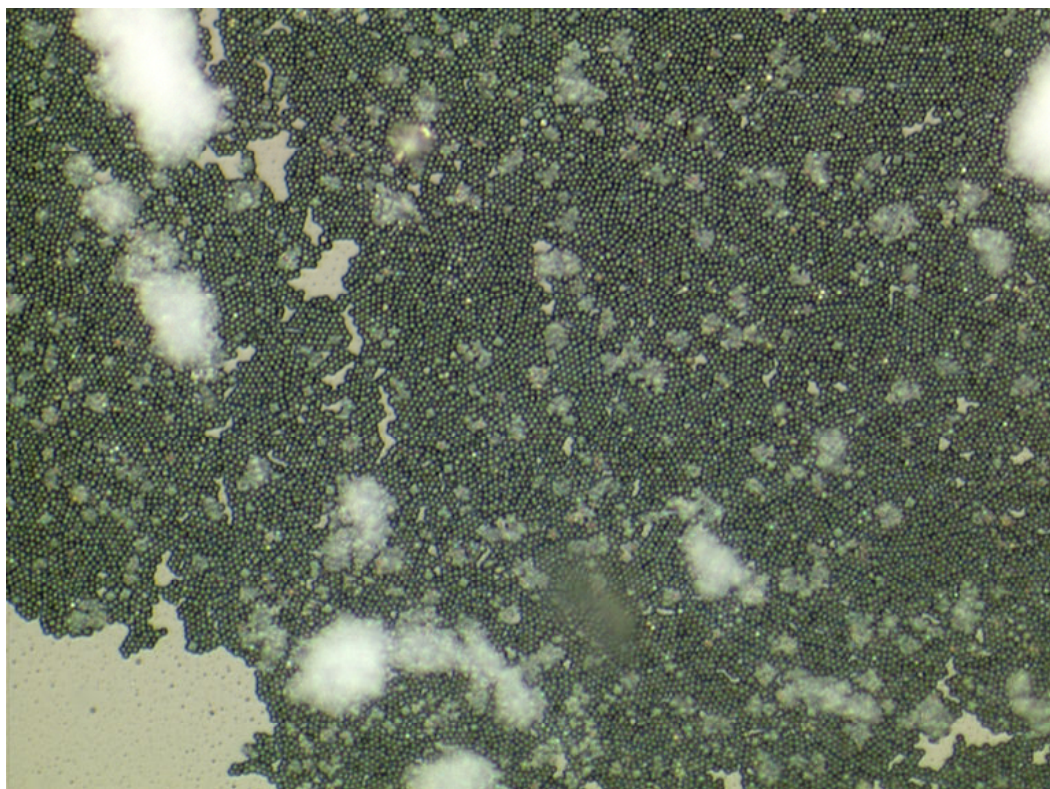


Photo III-2 : Agrégats formés à partir de silice rendue hydrophobe 1.5 μm à 600 tours/min

III.3.5 Synthèse des résultats obtenus

Afin de mieux pouvoir comparer les résultats obtenus grâce aux méthodes précédentes, toutes les valeurs de nombre de particules moyen par agrégat en fin de processus ont été regroupées au sein d'un même tableau :

| | | Silice non traitée 0,5 μm | | | | Silice non traitée 1,5 μm | | | |
|--------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-----|-----|-----|--------------------------------------|-----|-----|-----|
| | | 200 | 400 | 600 | 800 | 200 | 400 | 600 | 800 |
| Vitesse d'agitation (tours / min) | | 200 | 400 | 600 | 800 | 200 | 400 | 600 | 800 |
| Aello | C_{sca} | 111 | 76 | 38 | 32 | 14 | 9 | 4 | 3 |
| | n | 159 | 91 | 51 | 51 | 28 | 15 | 6 | 4 |
| Analyse d'images | | 39 | 96 | 13 | --- | 46 | --- | 25 | 20 |
| Sédimentation | | 64 | 64 | 64 | 64 | 20 | 15 | 5 | 5 |

Tableau III- 9 : Comparaison du nombre de particules primaires composant les agrégats d'après les différentes méthodes d'analyse

D'après le tableau (III-9), on s'aperçoit que des différences existent entre ces différentes valeurs. Analyse de fluctuations de turbidité et étude de la dynamique de sédimentation donnent des résultats voisins. On constate cependant un facteur 2 entre certaines valeurs. La différence entre les valeurs trouvées suivant les deux modes de calcul de l'Aello demeure obscure et difficilement explicable.

Quant à l'analyse d'images, il est clair que l'évaluation de la taille des agrégats isolés par prélèvement est source d'erreur : le prélèvement et le séchage à l'étuve doivent modifier fortement la morphologie des agrégats.

L'inconvénient concernant la sédimentation est qu'elle peut être accompagnée d'agrégation d'où une taille finale des agrégats plus grande que ce qu'elle est réellement lorsque nous sommes à l'équilibre dynamique.

III.4 Approche du système industriel

III.4.1 Introduction

L'introduction de bulles dans un système contenant des particules en cours d'agrégation est le principal moyen d'éliminer les inclusions d'alumine de l'acier liquide au niveau industriel. Cependant, l'injection d'air a aussi pour fonction de mettre en mouvement l'acier liquide dans les poches de métal. C'est pourquoi, il est intéressant d'étudier l'influence de bulles d'air sur l'agrégation afin de sélectionner les paramètres importants. L'introduction de gaz dans le système devrait nous apporter des informations sur ceux-ci.

La présence des ponts gazeux dans les agrégats modifie fortement le comportement des particules vis-à-vis de l'agrégation comme nous avons pu le constater au cours des expériences précédentes (§ III). L'origine de ces ponts gazeux n'étant pas encore définie avec précision (rugosité des particules ou air dissous dans le milieu), nous effectuerons donc quelques expériences en milieu désaéré pour lever cette incertitude.

III.4.2 Influence des bulles sur l'agrégation

Afin de distinguer les différentes expériences dans les paragraphes suivants, une nomenclature a été utilisée dont on voit un exemple ci-dessous :

0.5n-800-28

0.5 → diamètre des particules de silice en μm
n → silice non traitée
800 → vitesse d'agitation en tours / min
28 → débit d'air en L / h

III.4.2.1 Généralités

Avant de commencer l'étude systématique des interactions bulles - particules, il est nécessaire de préciser la façon dont les bulles d'air sont générées, à quel endroit du réacteur elles le sont et la manière dont elles se répartissent dans le réacteur.

Le gaz injecté dans le réacteur est tout simplement de l'air que l'on « disperse » dans le milieu réactionnel à l'aide d'un bouchon poreux tels ceux utilisés dans les aquariums. Ce bouchon poreux est de forme cylindrique de 2 cm de hauteur, 1 cm de diamètre et de porosité inconnue.

La photographie (III-3), permet de voir comment est situé le générateur de bulles par rapport au réacteur. Nous pouvons constater que les bulles sont localisées sur un quart seulement du réacteur lorsqu'aucune agitation mécanique n'est assurée.

Il est préférable pour interpréter plus facilement les expériences, d'avoir une distribution homogène des bulles dans tout le réacteur ce qui n'est pas le cas lorsque l'agitation est nulle.



Photo III-3 : Représentation du réacteur avec le générateur de bulles

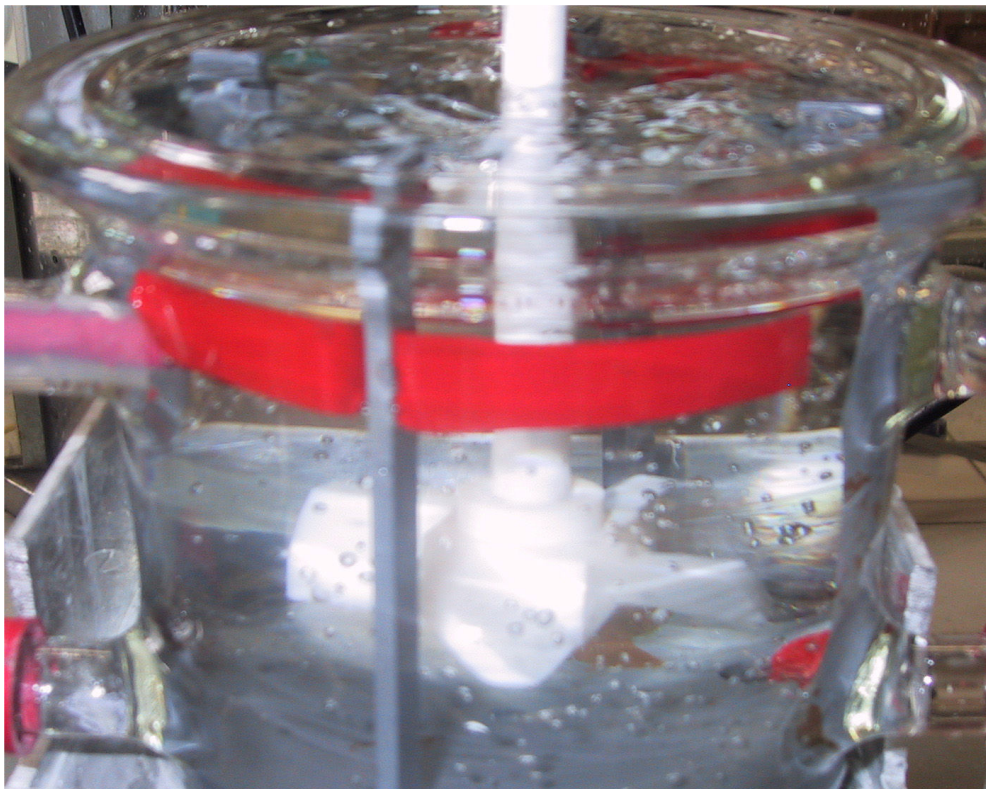


Photo III-4 : Répartition des bulles dans le réacteur en présence d'agitation

Cependant, la plupart des expériences réalisées ont été effectuées avec une vitesse d'agitation non nulle et de ce fait, les bulles se répartissent parfaitement dans le réacteur comme nous pouvons le voir sur la photo (III-4).

Comme précédemment, nous allons effectuer une étude comparative entre la silice hydrophile et la silice hydrophobe et ce, pour les différentes tailles de particules. Toutes les expériences ont été réalisées en utilisant le même mode opératoire que précédemment (§II.6.1) à la seule différence près que l'injection des bulles commence juste avant l'introduction de la silice et quelques secondes après le début de l'enregistrement de la turbidité.

Le premier point auquel nous allons nous intéresser concerne l'interaction entre des bulles et des particules isolées (primaires).

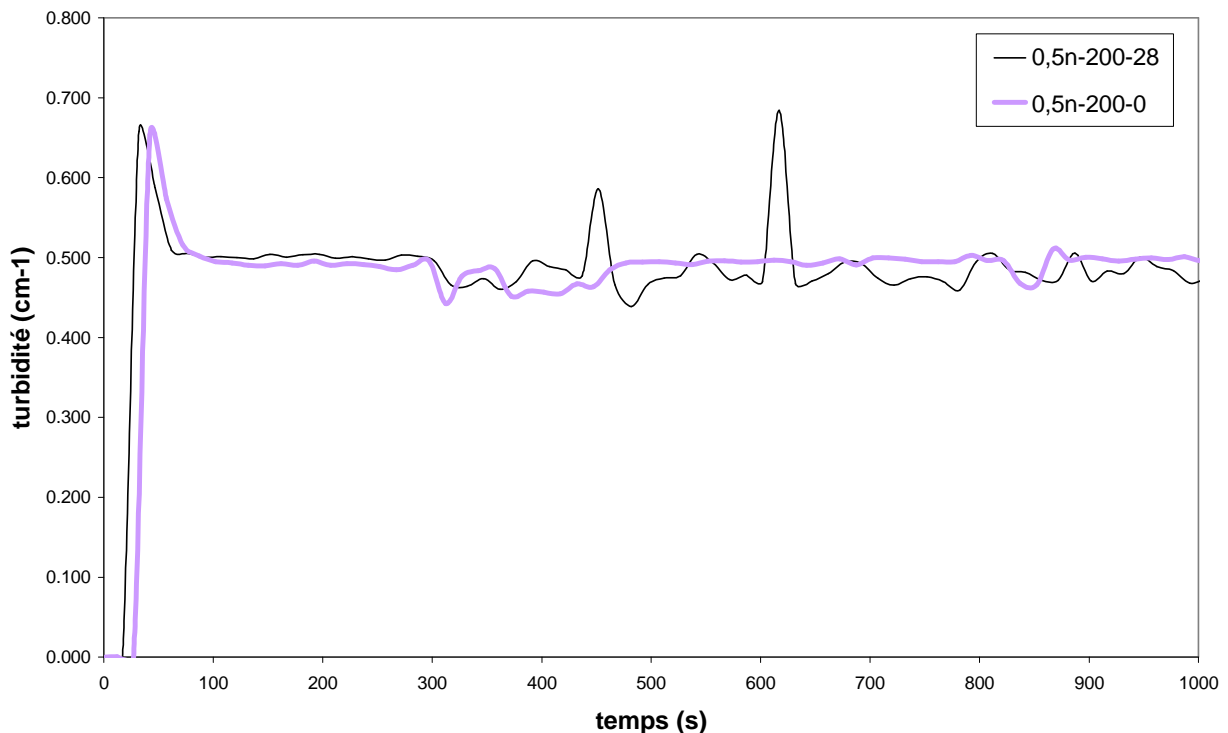


Figure III-45 : Influence des bulles sur des particules isolées de silice non traitée de 0.5 µm (pH = 8)

D'après les courbes de la figure III-45), on peut voir que les bulles n'ont aucune influence sur les particules hydrophiles isolées (pH = 8, § III.2.4) ce qui est normal car la probabilité d'accrochage de petites particules sur des bulles est très faible d'après [Zhang, Tanigushi 2000] et de plus la silice hydrophile n'a pas d'affinité particulière pour les bulles.

La figure (III-46) représente le comportement de la silice hydrophobe 0,5 µm non agrégée avec ou non présence de bulles. Nous pouvons voir que la turbidité diminue légèrement ce qui signifie que des particules isolées sont capturées par les bulles. Ceci traduit la grande affinité des particules hydrophobes pour les bulles. C'est le principe de la flottation utilisée industriellement pour collecter des particules hydrophobes.

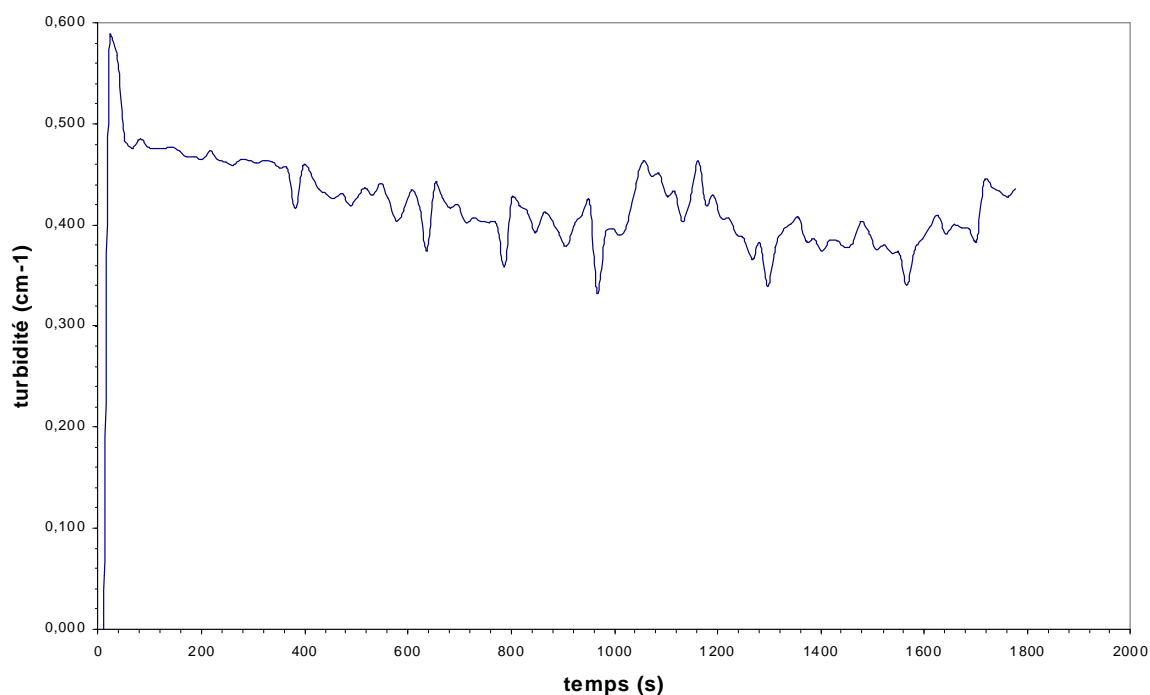


Figure III-46 : Influence des bulles sur des particules hydrophobes isolées de 0,5 μm à pH = 8

Afin de mieux interpréter les expériences à pH = 3, il est nécessaire d'étudier séparément les effets des différents paramètres (débit et vitesse d'agitation) car ceux-ci sont étroitement liés. En effet, débit et vitesse d'agitation influent à la fois sur la taille des bulles et sur celle des agrégats.

Une étude systématique (pH = 3), qui ne sera pas présentée dans ce texte, montre que l'évolution de la turbidité dans le cas des silices hydrophiles 0,5 et 1,5 μm est peu modifiée par la présence de bulles et quel que soit le débit de gaz.

Il faut remarquer que les bulles génèrent une turbulence dans la suspension qui n'est pas négligeable comparée à celle engendrée par l'agitateur. Ainsi, la turbulence créée par les bulles peut également être considérée comme un facteur non négligeable pour la formation des agrégats.

Nous discuterons désormais du comportement des silices hydrophobes en présence de bulles.

Les figures (III-47 et III-48) nous montrent que le débit n'exerce pratiquement aucune influence sur la silice hydrophobe de 0,5 μm et cela est quelque peu surprenant car l'affinité entre les bulles et ce type de silice est bien plus grande que dans le cas de la silice hydrophile.

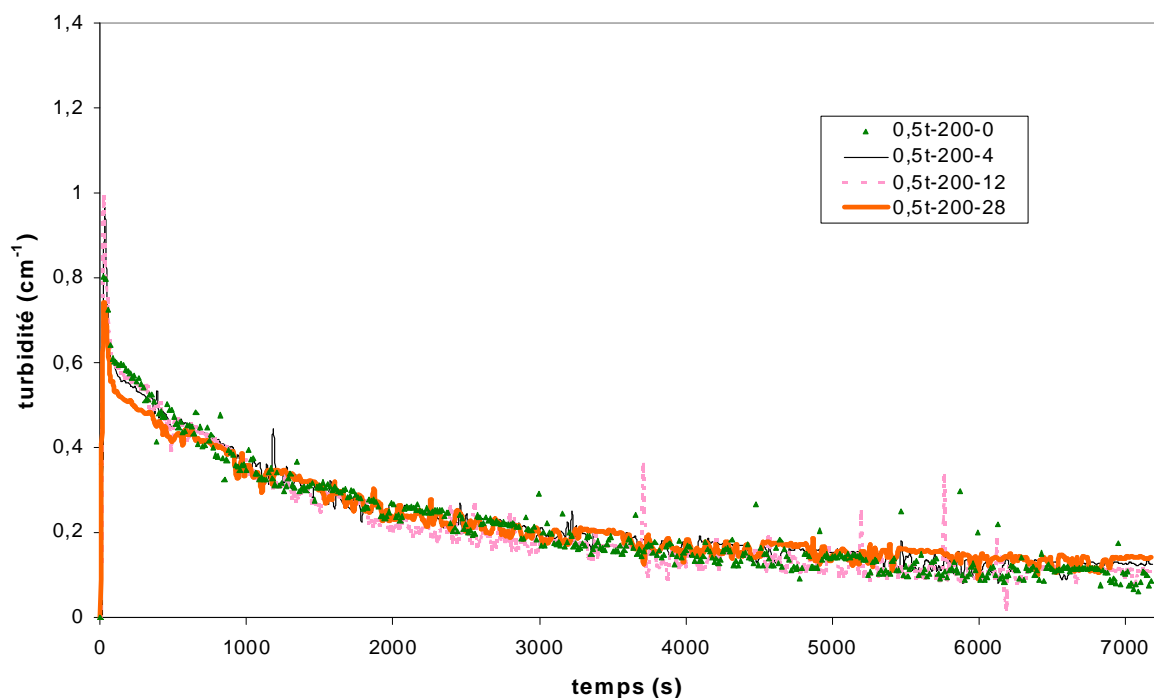


Figure III-47 : Influence du débit sur l'agrégation de la silice traitée 0,5 µm à 200 tours / min

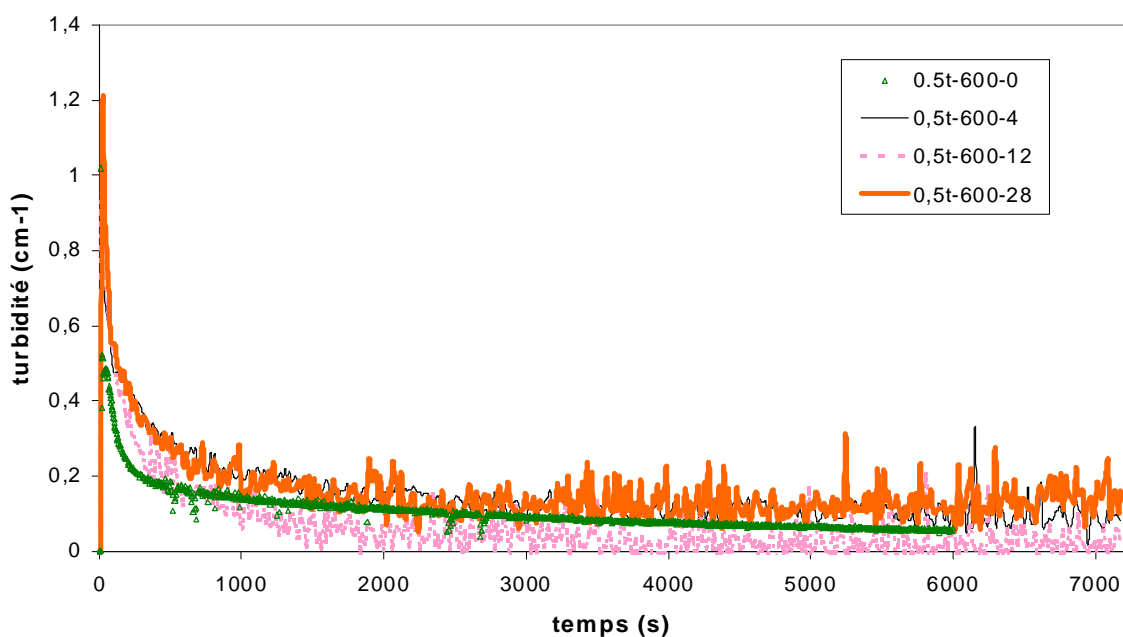


Figure III-48 : Influence du débit sur l'agrégation de la silice traitée 0,5 µm à 600 tours / min

Ces expériences (III.4.2) sont difficiles à interpréter puisque de nombreux paramètres sont liés entre eux et interagissent ensemble. Ainsi, pour une même vitesse d'agitation, la taille des bulles ne sera pas la même, suivant le débit, puisque les grosses bulles (= fort débit) pourront se fragmenter sous l'effet de l'agitation. De ce fait, pour un fort débit et une grande vitesse d'agitation, se formeront des bulles plus petites que pour un faible débit par exemple. Si on garde à l'esprit que la taille des agrégats varie également suivant la vitesse d'agitation, il est alors aisé de comprendre la difficulté à interpréter les résultats expérimentaux.

Remarque : Faute de produit (silice traitée 1,5 µm), les expériences visant à étudier l'influence du débit sur l'agrégation de la silice hydrophobe 1,5 µm n'ont pu être faites.

La seconde série d'expériences visait à étudier l'influence de la vitesse d'agitation à un débit donné (comme précédemment, seules quelques expériences concernant les silices hydrophobes seront présentées par soucis de clarté).

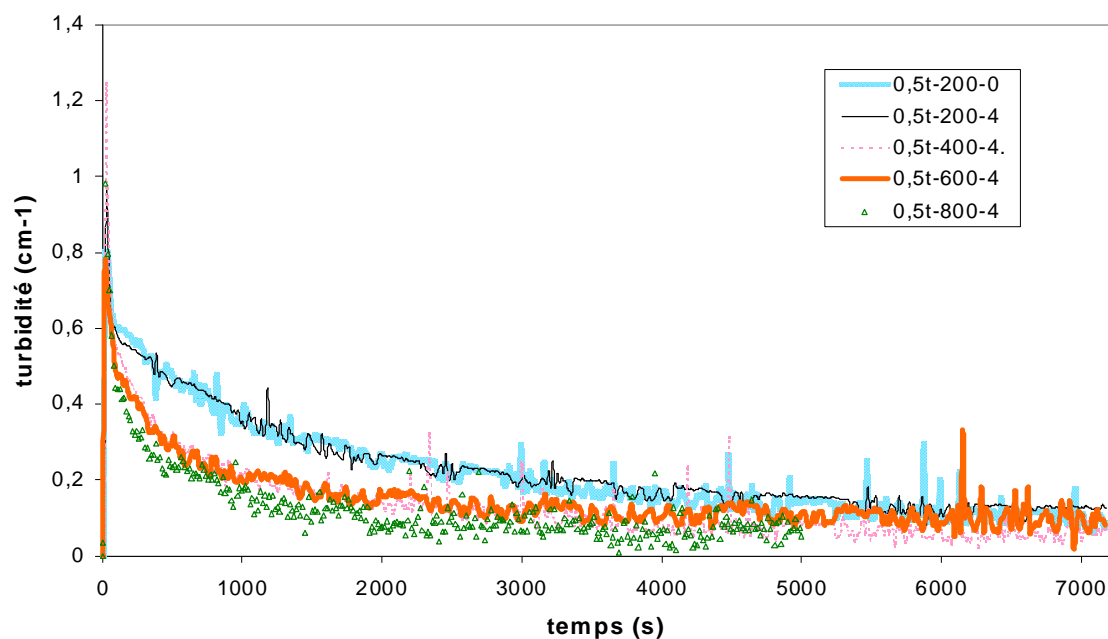


Figure III-49 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'agrégation de la silice traitée 0,5 µm à un débit de 4 L / h

Pour un faible débit, nous pouvons voir que les bulles n'exercent pratiquement aucune influence. Cependant, seule la flottation était présente alors que pour les expériences effectuées en l'absence de bulles, une partie des agrégats sédimentaient au fond du réacteur.

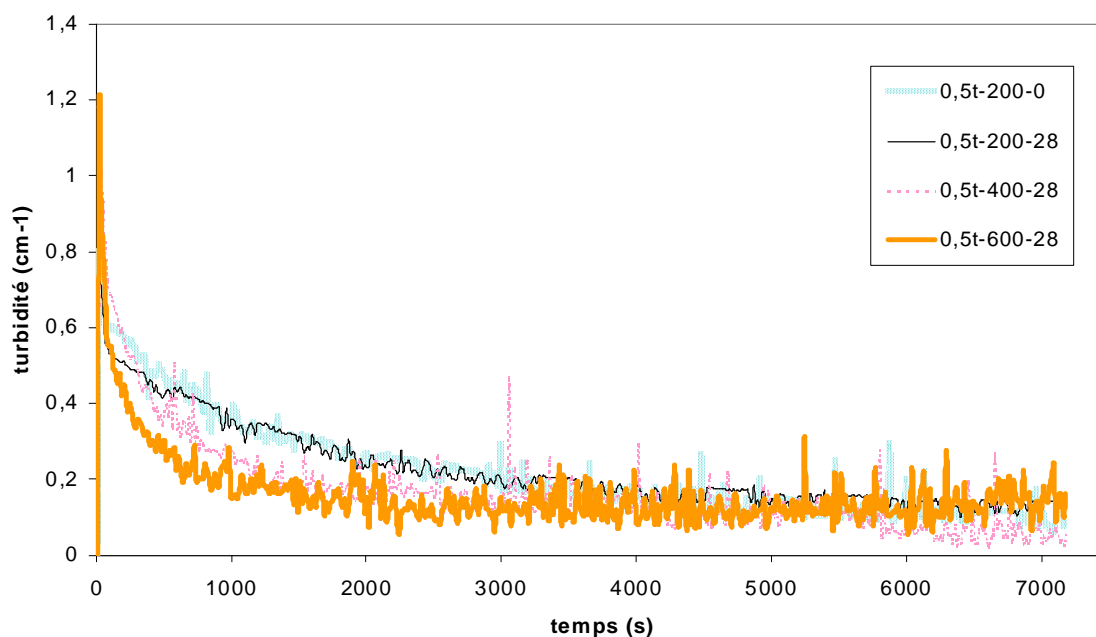


Figure III-50 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'agrégation de la silice traitée 0,5 µm à un débit de 28 L / h

Nous pouvons voir sur la figure (III-50) qu'il y a peu de changement par rapport aux expériences effectuées à faible débit. Globalement, les résultats obtenus pour la silice hydrophobe $0,5 \mu\text{m}$ montrent que les bulles n'exercent pratiquement aucune influence sur l'agrégation des particules.

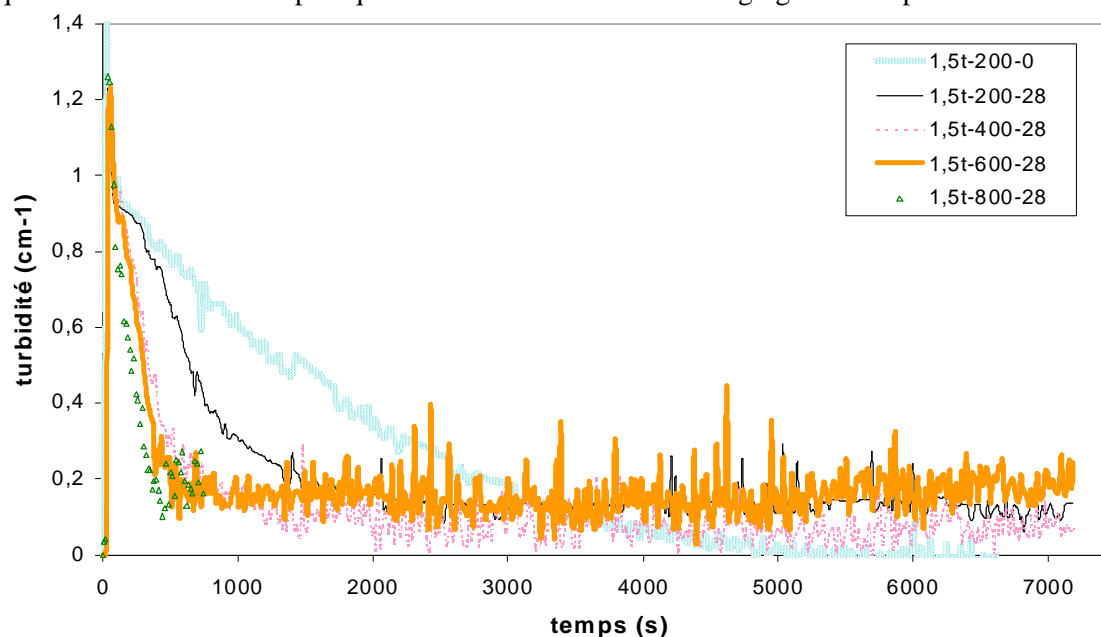


Figure III-51 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'agrégation de la silice traitée $1,5 \mu\text{m}$ à un débit de 28 L/h

Sur la figure (III-51), nous pouvons voir que la pente initiale des courbes de turbidité ainsi que le niveau du palier final sont pratiquement les mêmes, ce qui signifie que l'énergie dissipée est quasiment identique. Concrètement, cela signifie que la turbulence engendrée par les bulles est non négligeable et bien au contraire prépondérante. Cette affirmation est aussi confortée par le fait que l'agrégation en absence de bulles se fait beaucoup plus lentement puisque la courbe de turbidité à 200 tours / min montre une pente initiale beaucoup plus faible que celle en présence de bulles.

Cependant, aucun effet marquant n'a été constaté hormis la flottation : tous les agrégats ont été captés dans la partie supérieure du réacteur (à l'interface liquide – atmosphère) alors que pour les expériences effectuées sans intervention des bulles une partie des agrégats sédimentaient au fond du réacteur.

III.4.2.2 Conclusion

Il apparaît les bulles interagissent très peu avec la silice hydrophile et ce, quelle que soit la taille initiale des particules. Cependant l'effet est un plus marqué pour la silice de $1,5 \mu\text{m}$ et les grandes vitesses d'agitation.

Il a été constaté que les bulles exercent un effet non négligeable sur la turbulence de la suspension ce qui contribue bien évidemment à modifier l'agrégation des particules.

Quant à la silice hydrophobe, les particules de silice $0,5 \mu\text{m}$ ne sont pas influencées par les bulles alors que pour la silice $1,5 \mu\text{m}$, l'effet des bulles est marqué puisqu'elles accélèrent la cinétique d'agrégation.

Globalement, les bulles exercent très peu d'influence sur l'agrégation des particules de silice $0,5 \mu\text{m}$ et $1,5 \mu\text{m}$. Nous avons éprouvé quelques difficultés à interpréter certains comportements à cause des effets complexes de la vitesse d'agitation et du débit (fort débit = taille de bulles importante mais si la vitesse d'agitation est élevée, les bulles sont fragmentées en plus petites). Seule l'agrégation des grosses particules hydrophobes ($1,5 \mu\text{m}$) a été modifiée par la présence des bulles.

III.4.3 Expériences d'agrégation en milieu désaéré

Les expériences suivantes (figures III-52 à III-55) ont été réalisées pour étudier l'influence que l'air dissous dans l'eau pouvait exercer sur l'agrégation des particules de silice hydrophobes. En effet, si les particules hydrophobes sont liées entre elles par des ponts gazeux, la présence d'air dans la phase liquide n'est pas anodine.

III.4.3.1 Protocole expérimental

Le même mode opératoire que précédemment a été utilisé (§ II.6.1) avec néanmoins quelques différences dues au caractère particulier de ces expériences. Le protocole expérimental suivant a alors été appliqué :

- Remplir au maximum le réacteur avec l'eau et le nitrate de potassium en ne laissant qu'un petit volume libre pour ajouter la silice en suspension et l'acide nitrique.
- Faire le vide (dépression de 90000 Pa par rapport à la pression atmosphérique) à l'aide d'une trompe à eau et ce, pendant 30 minutes environ jusqu'à disparition complète des bulles de gaz dissoutes dans l'eau.
- Stopper la trompe à eau.
- Rajouter la silice en suspension
- Rajouter l'acide nitrique pour déclencher l'agrégation.

III.4.3.2 Résultats expérimentaux

L'effet de l'air dissous dans l'eau a été étudié lors de l'agrégation de silice hydrophobe 0,5 μm pour différentes vitesses d'agitation. Les figures (III-52 à III-55) représentent l'évolution de la turbidité pour les vitesses d'agitation 200, 400, 600 et 800 tours / min.

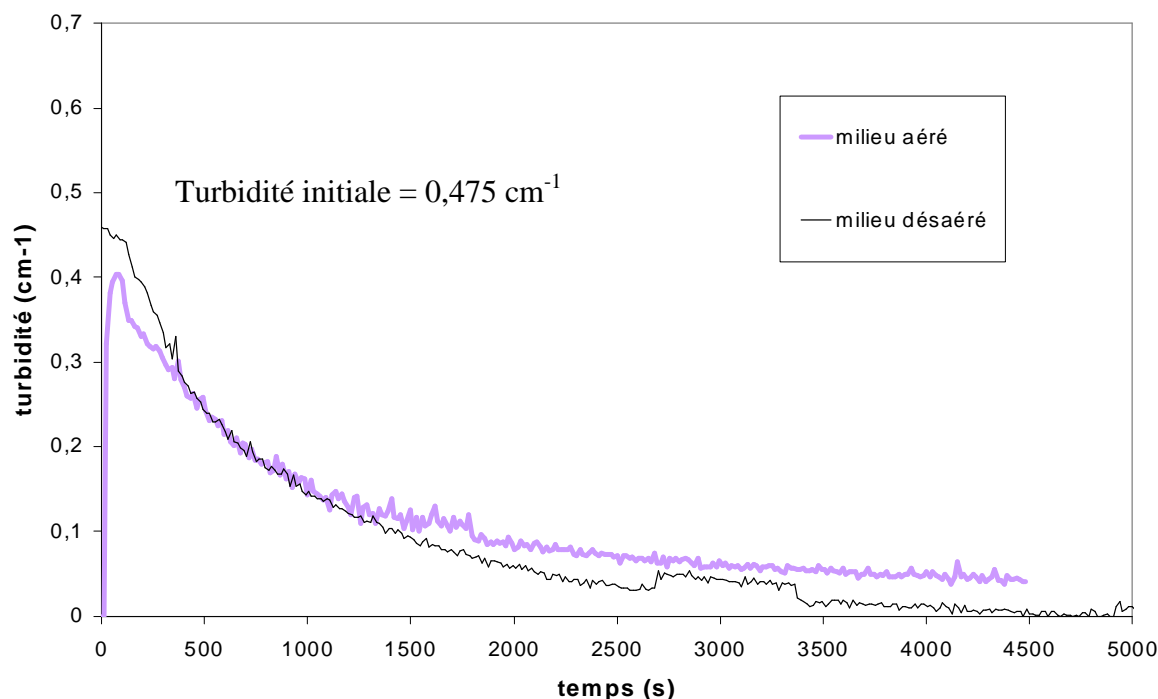


Figure III-52 : Influence d'un milieu désaéré sur l'agrégation de particules de silice traitée 0,5 μm à $\text{pH} = 3$, $I = 10^{-2} \text{ M}$, $\phi = 7,54 \cdot 10^{-5}$, $\lambda = 550 \text{ nm}$, $\omega = 200 \text{ tours/min}$

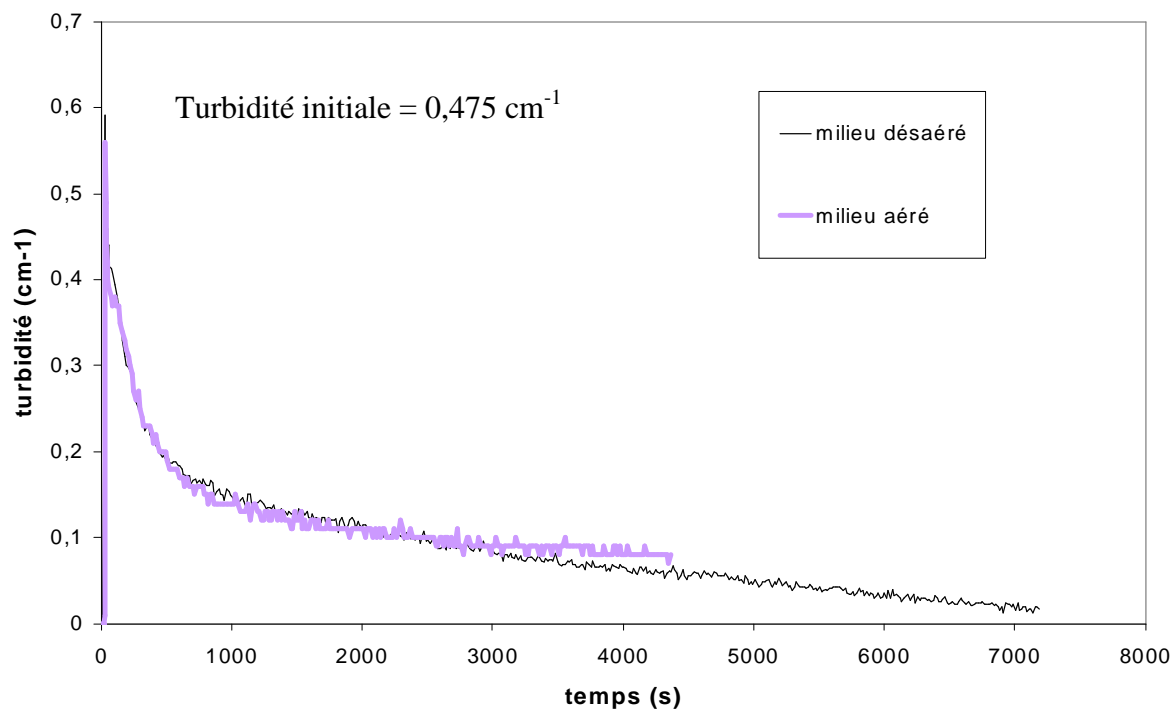


Figure III-53 : Influence d'un milieu désaéré sur l'agrégation de particules de silice traitée $0,5 \mu\text{m}$ à $\text{pH} = 3$, $I = 10^{-2} \text{ M}$, $\phi = 7,54 \cdot 10^{-5}$, $\lambda = 550 \text{ nm}$, $\omega = 400 \text{ tours/min}$

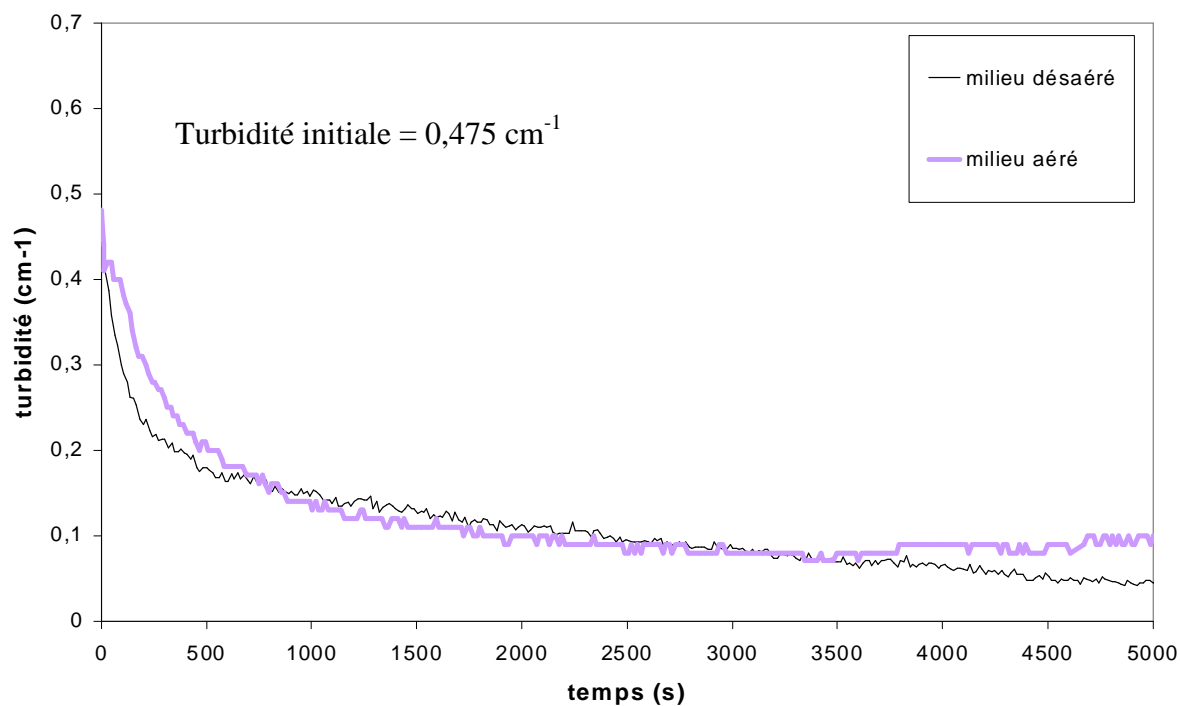


Figure III-54 : Influence d'un milieu désaéré sur l'agrégation de particules de silice traitée $0,5 \mu\text{m}$ à $\text{pH} = 3$, $I = 10^{-2} \text{ M}$, $\phi = 7,54 \cdot 10^{-5}$, $\lambda = 550 \text{ nm}$, $\omega = 600 \text{ tours/min}$

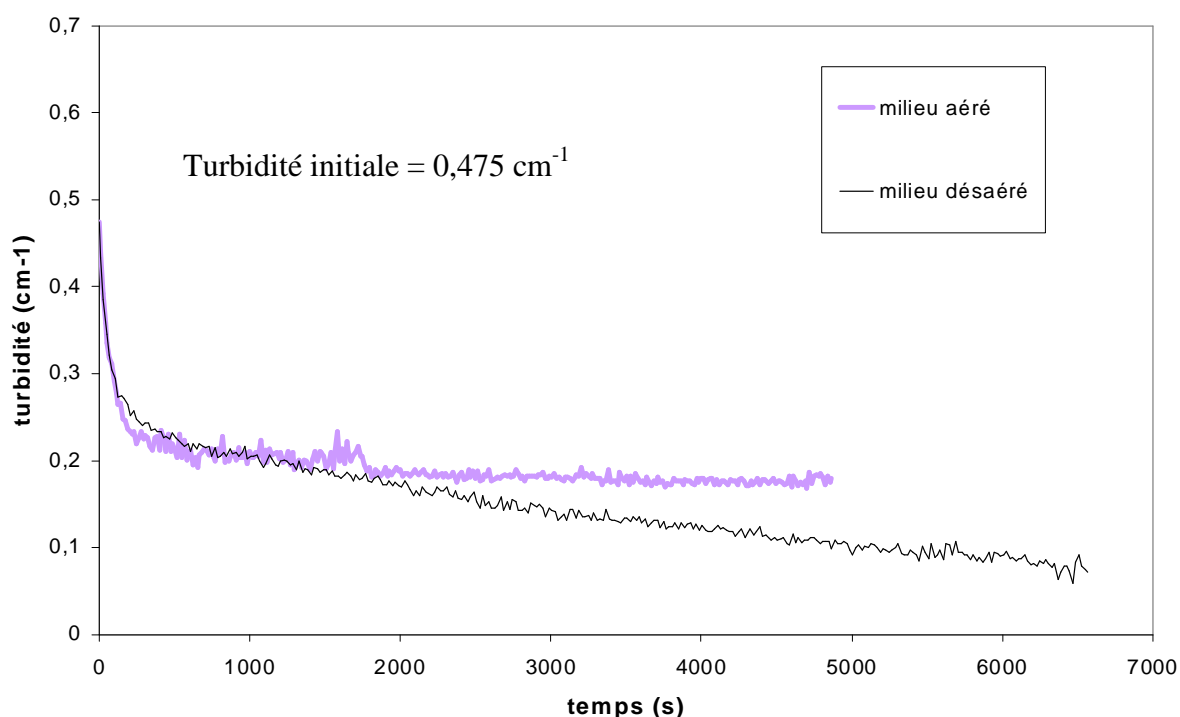


Figure III-55 : Influence d'un milieu désaéré sur l'agrégation de particules de silice traitée 0,5 μm à pH = 3, $I = 10^{-2}$ M, $\phi = 7,54 \cdot 10^{-5}$, $\lambda = 550$ nm, $\omega = 800$ tours/min

Les figures (III-52 à III-55) montrent que la désaération a un effet important sur l'évolution de la turbidité. Il semble clair qu'il n'y a plus d'agrégats en suspension en fin d'expérience pour le milieu désaéré. Ajoutons que visuellement, la principale différence entre un milieu aéré et un milieu désaéré provient du fait que, dans ce dernier cas, les gros agrégats ont tous sédimenté et qu'aucun agrégat n'est présent dans la partie haute du réacteur.

III.4.3.3 Conclusion

A partir des résultats de turbidimétrie et des observations faites, on conclut qu'en milieu désaéré, les agrégats ont tous sédimenté au fond du réacteur et aucun agrégat n'a été capturé à l'interface liquide - atmosphère. Un milieu désaéré n'empêche pas la formation de très gros agrégats (en accord avec les résultats de [Ralston et al 2001]) qui résistent à la fragmentation. Les ponts gazeux qui lient les particules entre elles existent donc toujours. Leur origine serait donc due à la rugosité des particules ou plutôt à des micro-cavités présentes à la surface des particules en accord avec ce qu'affirmaient [Yakubov, Butt, Vinogradova 2000].

III.5 Synthèse des résultats expérimentaux obtenus

Certaines de ces séries d'expériences vont essentiellement servir de base à la modélisation (influence de la vitesse d'agitation, d'un milieu désaéré et de la mouillabilité) tandis que les autres (analyse d'images, sédimentation et analyseur de fluctuations de turbidité) seront surtout utilisées pour vérifier la pertinence des résultats engendrés par les modèles.

De toutes ces expériences, il ressort que les agrégats formés en milieu non mouillant ont une taille plus importante que ceux formés en milieu mouillant. Cette différence de comportement est attribuée au fait que des ponts gazeux se créent entre les particules plongées dans un milieu non mouillant ce qui se traduit par une fragmentation plus faible et donc par une taille finale des agrégats plus importante.

Une approche du système industriel a également été faite en introduisant des bulles dans le réacteur et en effectuant des expériences en milieu désaéré. La première série d'expériences montre ainsi que la présence de bulles « défavorisait une agrégation totale » des particules primaires puisque les gros agrégats qui se forment se font capturer par les bulles laissant en suspension des particules isolées qui du fait de leur faible concentration ne peuvent plus s'agréger.

Enfin, les expériences effectuées en milieu désaéré incitent à penser que les ponts gazeux qui lient les particules entre elles lorsqu'elles sont dans un milieu non mouillant seraient dus à la rugosité des particules ou à des micro-cavités présentes à la surface de ces particules.

chapitre
QUATRE

*Modélisation et interprétation
des résultats*

Objectifs

Méthodologie

Modèles d'agrégation – fragmentation

Détermination des propriétés optiques des agrégats de silice

Diffusion de la lumière par une particule primaire

Diffusion de la lumière par un agrégat

Diffusion de la lumière par des agrégats de silice contenant des bulles d'air

Propriétés optiques d'un système eau – silice - air

Diffusion de la lumière par une particule primaire « contenant » de l'air

Diffusion de la lumière par un agrégat de silice contenant de l'air

Simulations de l'évolution temporelle de turbidité

Influence de la vitesse d'agitation sur l'agrégation

Silice hydrophile

Silice hydrophobe

Influence d'un milieu désaéré

Influence de la mouillabilité

Silice hydrophile

Silice hydrophobe

Synthèse

IV MODELISATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

IV.1 Objectifs

Afin d'interpréter quantitativement l'influence des paramètres expérimentaux, une confrontation systématique doit être faite entre les résultats expérimentaux et des simulations. Les simulations effectuées seront celles de l'évolution du spectre de turbidité en fonction du temps. Ces simulations reposeront sur un modèle mathématique contenant les différents paramètres expérimentaux que l'on veut étudier. Ainsi, lorsque les simulations coïncideront avec les résultats expérimentaux, le modèle sera validé.

L'objectif de ces simulations est donc d'établir un (ou des) modèle(s) afin de comprendre l'influence des paramètres expérimentaux sur les phénomènes d'agrégation de la silice en milieu mouillant et non mouillant.

IV.2 Méthodologie

D'après le § II.3.1, la turbidité d'une suspension obéit à l'équation :

$$\tau(\lambda) = \sum_{i=1}^n n_i C_{sca,i}$$

avec $1 \leq i \leq n$

n représente le nombre de particules primaires maximal dans un agrégat.

Ainsi, le fait de simuler le spectre de turbidité en fonction du temps exige de calculer les propriétés optiques des agrégats (= $C_{sca,i}$) et de prédire la concentration en nombre de ces agrégats (n_i) à chaque instant :

$$\tau(\lambda, t) = \sum_{i=1}^n n_i(t) C_{sca,i}(\lambda) \quad \text{(Eq. IV-1)}$$

IV.2.1 Modèles d'agrégation - fragmentation

La première chose à faire consiste donc à trouver des modèles d'agrégation qui permettent d'évaluer $n_i(t)$. Le calcul de la concentration en nombre repose sur l'équation de [Von Smoluchowski 1917] :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} K_{ji-j} n_j n_{i-j} - \sum_{k=1}^{\infty} K_{ik} n_i n_k + \sum_{k=1}^{\infty} B_{ik} n_{i+k} - \sum_{k=1}^{i-1} B_{ki-k} n_i \quad \text{(Eq. IV-2)}$$

K_{ij} : noyau d'agrégation (=formation de l'entité $i + j$)

B_{ij} : noyau de fragmentation (= disparition de l'entité $i + j$)

Ce bilan de population prend en compte à la fois les mécanismes d'agrégation des particules ainsi que les mécanismes de fragmentation des agrégats. Cependant, dans notre cas, la représentation de la fragmentation sera celle de Brakalov (coefficient d'efficacité d'agrégation nul au-delà d'une taille limite d'agrégat) et donc, l'équation (IV-2) devient alors :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} K_{ji-j} n_j n_{i-j} - \sum_{k=1}^{i-\max} K_{ik} n_i n_k \quad (\text{Eq. IV-3})$$

Il convient ensuite de spécifier quels noyaux d'agrégation devront être utilisés et calculer l'efficacité de collision sachant que ces paramètres prennent en compte les différents aspects physico-chimiques et hydrodynamiques du système.

Pour cela, nous utiliserons les équations développées dans le chapitre bibliographique. Ainsi, nous utiliserons l'équation (I-5) pour définir la constante cinétique K_{ij} laquelle dépend à la fois des équations :

(I-3) pour une collision brownienne

(I-4) pour une collision due au cisaillement

(I-25), (I-57) et (I-58) pour le coefficient d'efficacité d'agrégation de Kusters.

En revanche, pour l'étude de la silice hydrophobe, nous avons vu précédemment (§ I) qu'à cause de la présence de gaz autour des particules, un glissement du liquide sur la particule apparaissait. Il est nécessaire d'en tenir compte dans le calcul du coefficient d'efficacité d'agrégation en écoulement cisailé α_{ij}^c . Ainsi, les équations (I-25), (I-57) et (I-58) seront remplacées par l'équation (I-82). L'équation (I-82) peut être utilisée dans le cas le plus courant (c'est-à-dire même en absence de glissement) à condition de choisir une valeur très petite (10^{-4} par exemple) pour le paramètre de glissement adimensionné b/a .

L'objectif final de cette résolution d'équations est d'obtenir la distribution en taille des agrégats à chaque instant. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de discrétisation proposée par [Spicer et Pratsinis 1996]. Cette méthode consiste à diviser la population d'agrégats en sections plus petites qui regroupent les agrégats de tailles voisines. Chacune de ces sections sera numérotée par un indice i :

| | | | | | | | |
|--|---|---|--------|--------|---------|---------|-----|
| Nombre de particules composant l'agrégat | 1 | 2 | 3 ...5 | 6...10 | 11...21 | 22...42 | ... |
| Indice i | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | ... |

Tableau IV-1 : Discrétisation de [Spicer et Pratsinis 1996]

A chaque valeur d'indice i correspondra un volume V_i qui représente le volume moyen des agrégats contenus dans cette section :

$$V_i = \frac{(b_i + b_{i-1})}{2}$$

b_i représente la limite supérieure du volume de la section i .

Le volume d'une section i est défini grâce au volume de la section précédente par la relation :

$$V_i = 2 V_{i-1}$$

où V_1 correspond au volume d'une particule primaire.

Les valeurs des principales caractéristiques du système étudié sont :

- volume du réacteur (1,45 l)
- diamètre de l'agitateur (6 cm)
- nombre de puissance (1,1)
- masse volumique du solide (2250 kg.m^{-3})
- viscosité dynamique du fluide (variable suivant le pourcentage d'éthanol dans le milieu)
- viscosité cinématique du fluide (variable suivant le pourcentage d'éthanol dans le milieu)
- constante de Hamaker (10^{-20}) (Eq 11)

- le coefficient d'efficacité brownienne (0,2) (Eq 21)
- taille des particules primaires (0,522 et 1,446 μm)
- longueur d'onde (500 ou 550 nm)
- dimension fractale
- nombre maximum de particules par agrégat
- proportion de gaz dans chaque agrégat (< 0.3)
- coefficient de glissement

Parmi tous ces paramètres, seuls les quatre derniers seront ajustables pour simuler au mieux les courbes expérimentales tandis que les autres seront fixés soit par le système soit par les conditions expérimentales.

IV.2.2 Détermination des propriétés optiques des agrégats de silice

L'analyse des courbes turbidimétriques nécessite la connaissance des propriétés optiques des agrégats et plus particulièrement leur section efficace de diffusion de lumière.

IV.2.2.1 Diffusion de la lumière par une particule primaire

Le rapport m des indices de réfraction silice - eau (ou eau - éthanol) est inférieur à 1,10. De ce fait, les particules primaires de silice Geltech 0,5 μm sont quasiment des diffuseurs de Rayleigh – Debye – Gans (RDG) lesquels sont caractérisés par : $m - 1 \ll 1$ et $4\pi a_1 (m - 1) / \lambda \ll 1$. De façon plus générale, les particules primaires de silice 0,5 et 1,5 μm peuvent également être considérées comme des diffuseurs subissant la Diffraction Anormale (DA) puisque la comparaison des valeurs de sections efficaces avec celles calculées selon Mie sont très proches.

Lors de la diffraction anormale, il y a transmission directe (au travers de l'objet) suivie de diffraction. Dans ce cas, l'intensité diffusée est concentrée autour de la direction incidente de propagation. D'après [Van de Hulst 1957], la section efficace obéit alors à la relation :

$$C_{sca} = 2 \iint \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \delta(x,y)(m-1)\right) \right) dx dy \quad (\text{Eq. IV-4})$$

δ est le chemin parcouru (nommé aussi intercept) par le rayon lumineux dans l'objet. Ce dernier est une fonction des coordonnées d'espace dans le plan de projection (dont la normale est la direction du faisceau incident).

Pour une sphère, on a alors :

$$C_{sca} = \pi a_i^2 \left(2 - 4 \frac{\sin \rho}{\rho} + 4 \frac{1 - \cos \rho}{\rho^2} \right) \quad (\text{Eq. IV-5})$$

avec :

$$\rho = \frac{4\pi}{\lambda} a_i (m-1) \quad (\text{Eq. IV-6})$$

Par comparaison avec le résultat exact issu de la théorie de Mie, on montre que le modèle DA est une meilleure approximation que le modèle RDG pour les particules primaires de silice 0,5 et 1,5 μm .

IV.2.2.2 Diffusion de la lumière par un agrégat

S'il est relativement aisé de calculer exactement la section efficace de diffusion d'une particule primaire, la tâche est plus ardue pour un agrégat. Trois méthodes approchées sont donc proposées pour calculer la section efficace de diffusion de la lumière par des agrégats de silice dans un solvant aqueux :

- méthode de la sphère compacte (SC)
- méthode de l'indice de réfraction équivalent (IRE)
- méthode d'interférences (DA)

- Méthode de la sphère compacte (SC)

L'agrégat est considéré comme une sphère pleine c'est-à-dire contenant toute la matière. Cette méthode est valable pour des agrégats de compacité élevée. La section efficace de diffusion est alors calculée selon la théorie de Mie. Cette méthode, mentionnée pour mémoire, n'est pas utilisée par la suite.

- Méthode de l'indice de réfraction équivalent (IRE)

Cette méthode qui est destinée aux agrégats poreux consiste à déterminer le rayon de la « sphère » qui englobe l'agrégat, sa porosité ainsi que son indice de réfraction équivalent. La sphère représentant l'agrégat est définie à partir de la surface projetée moyenne $\langle S_p \rangle$ de ce dernier ; la moyenne est prise sur toutes les orientations de l'agrégat. Le rayon équivalent $a_{i,e}$ est tel que $\langle S_p \rangle = \pi a_{i,e}^2$. L'indice de réfraction équivalent m_{eff} est calculé suivant l'équation de Maxwell – Garnett :

$$(m_{\text{eff}}^2 - 1) / (m_{\text{eff}}^2 + 2) = \phi_i (m^2 - 1) / (m^2 + 2) \quad (\text{Eq. IV-7})$$

ϕ_i est la fraction volumique en silice dans l'agrégat (Eq 34).

La section efficace de diffusion est ensuite calculée selon Mie.

- Méthode d'interférences

Rappelons tout d'abord que lorsqu'une onde électromagnétique éclaire une particule, les charges électriques qui la constituent sont mises en vibration. Ces charges électriques oscillantes forment alors un ou plusieurs dipôles émettant dans toutes les directions un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est identique à celle de l'onde principale incidente. L'onde totale diffusée résulte de la superposition de chacune des ondes émises par les dipôles.

Ainsi, dans cette méthode, l'objet (particule primaire ou agrégat) est découpé en éléments identiques polarisables. Chaque élément est soumis au champ électromagnétique de l'onde incidente ainsi que celui généré par les autres dipôles. L'objet émet alors un rayonnement (= onde diffusée) qui contient la contribution de chaque dipôle.

Pour simplifier les calculs, on considère que l'onde incidente n'est pas polarisée et que l'objet peut prendre toutes les orientations spatiales possibles. Les propriétés optiques sont alors obtenues après calcul pour tous les états de polarisation et toutes les orientations de l'espace.

De nombreux modèles d'interférences existent mais celui retenu pour les agrégats de silice en solution aqueuse repose sur la Diffraction Anormale [Gruy 2001].

[Gruy 2001] a calculé la section efficace de petits agrégats ($i \leq 32$) de silice Geltech 0,5 et 1,5 μm suivant différentes méthodes. Il a montré que les méthodes IRE et DA conduisent à des valeurs de section efficace de diffusion très voisines.

IV.2.3 Diffusion de la lumière par des agrégats de silice contenant des bulles d'air

Nous avons vu précédemment (§ III) que les agrégats formés dans des conditions non mouillantes comportaient beaucoup plus de particules primaires que ceux formés dans des conditions mouillantes. Cette différence a été attribuée à la présence de ponts gazeux entre les particules ayant pour conséquence une nette diminution de la fragmentation. Cependant, la présence de ponts gazeux ou de bulles de gaz entre et/ou autour des particules entraîne une modification des propriétés optiques qu'il est nécessaire de quantifier préalablement à l'interprétation des expériences d'agrégation de silices hydrophobes.

Pour illustrer ces propos, il suffit de se rappeler que lors de l'agrégation, nous avons pu observer une croissance de la turbidité pour les particules hydrophiles de 0,5 μm tandis que nous observions une décroissance pour ces mêmes particules hydrophobes. L'origine de cette différence de comportement se trouve dans les propriétés optiques des agrégats de silice hydrophobe. Elle découlerait de la « compensation » de l'indice de réfraction des particules de silice ($n \approx 1,44$) par celui de l'air ($n = 1$). Le contraste optique par rapport au solvant ($n \approx 1,34$) serait donc moins important en présence d'air ce qui conduit à des valeurs de turbidité plus petites comme nous avons pu le constater précédemment (§ III).

IV.2.3.1 Propriétés optiques d'un système eau – silice - air

Le problème auquel nous sommes confrontés est donc d'expliquer l'inversion de tendance des courbes de turbidité pour les silices 0,5 μm . Si nous considérons tout d'abord que les particules primaires de silice et les bulles de gaz sont suffisamment petites pour être considérées comme des diffuseurs de Rayleigh, l'équation de Maxwell – Garnett (Eq. IV-7) qui repose sur l'additivité des polarisabilités (issue de l'additivité des champs électriques et non des intensités) peut s'appliquer. L'indice de réfraction équivalent peut donc être déterminé en utilisant cette relation. Les calculs montrent alors une diminution de la section efficace de diffusion lorsque l'on est en présence de gaz. Cela se traduit donc par une diminution de la valeur de la turbidité, laquelle est observée dans notre cas.

Cependant, au cours de l'agrégation, les agrégats vont croître et atteindre des tailles trop importantes pour pouvoir être considérés comme des diffuseurs de Rayleigh. Si le gaz se trouvait sous la forme de taille voisines des agrégats, il y aurait indépendance des diffuseurs et donc additivité des intensités (= principe de la turbidimétrie) qui sont proportionnelles aux sections efficaces de diffusion. Dans ce cas, la turbidité aurait tendance à augmenter en présence de gaz, ce qui n'est pas observé expérimentalement.

La solution envisagée pour rendre compte de la décroissance de turbidité et pour des objets ne pouvant pas être considérés comme des diffuseurs de Rayleigh, consiste alors à imaginer l'ensemble agrégat – bulle d'air comme un agrégat constitué de particules entourées d'une mince couche d'air. L'équation de Maxwell – Garnett peut alors s'appliquer à nouveau (c'est une approximation comme nous le verrons par la suite) et les calculs des sections efficaces de diffusion engendrent une diminution de la valeur de la turbidité au fur et à mesure que l'agrégat croît. Cela milite donc en faveur du fait que la répartition du gaz au sein de l'agrégat est homogène et c'est la représentation que nous utiliserons par la suite.

IV.2.3.2 Diffusion de la lumière par une particule primaire « contenant » de l'air

Deux géométries différentes (à fraction volumique en air constante) peuvent être envisagées pour traduire la présence de gaz autour d'une particule de silice :

- une petite bulle sphérique de gaz vient se coller à la particule primaire sphérique
- le gaz entoure la particule primaire sphérique d'une fine couche

Si l'on considère que la fraction volumique de gaz P (volume de gaz / volume des particules silice) est égale à 0,1 par exemple, cela correspond soit à une bulle d'air de 0,23 µm, soit à une couche de gaz d'épaisseur 0,008 µm pour une particule de silice Geltech 0,5 µm.

La première hypothèse (= bulle d'air accolée à la particule) ne sera donc pas retenue comme expliqué précédemment. Il faut ajouter que cette configuration géométrique est peu conforme à la non mouillabilité de la silice hydrophobe par l'eau.

Pour calculer les propriétés diffusantes d'une particule primaire de silice entourée d'une fine couche de gaz, nous avons utilisé la méthode DA :

$$C_{sca} = 2 \iint \left(1 - \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} \delta(x,y)(m-1) + \frac{2\pi}{\lambda} \delta'(x,y)(m'-1) \right) \right) dx dy \quad (\text{Eq. IV-8})$$

m et m' représentent respectivement l'indice de réfraction relatif en absence et en présence de gaz. δ et δ' sont les intercepts en absence et en présence de gaz.

Cette intégrale n'étant pas calculable de façon analytique (même pour une sphère coquée), il faut avoir recours à un calcul numérique.

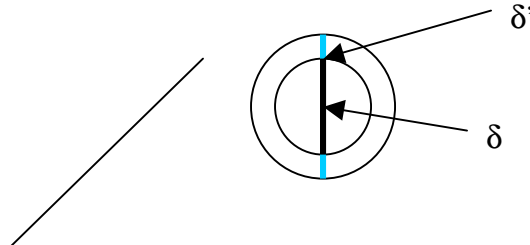


Figure IV-1 : Représentation des intercepts

A titre d'exemple, le calcul a été fait pour les Geltech 0,5 µm à λ = 500 nm pour deux fractions volumiques de gaz (Tableau 11).

| | P = 0 | P = 0,1 |
|-----|--------|---------|
| MIE | 0,0575 | --- |
| DA | 0.0582 | 0.0493 |

Tableau IV-2 : valeurs de C_{sca} (µm²)

Ce tableau montre que la section efficace de diffusion des particules primaires de silice est effectivement plus petite en présence de gaz

IV.2.3.3 Diffusion de la lumière par un agrégat de silice contenant de l'air

Dans le cas de la silice hydrophobe, les agrégats sont donc des objets emprisonnant de l'eau et du gaz. Cependant, on ne sait pas sous quelle forme le gaz est emprisonné : couche entourant les particules primaires et/ou l'agrégat, ponts gazeux entre particules, bulles d'air accolées aux particules, mélange de ces différents phénomènes ?

Le plus important est donc de représenter de façon réaliste la répartition du gaz dans l'agrégat : homogène ou concentré en une grosse poche de gaz. Il est probable que la répartition soit plus proche de l'homogène : particules pontées et agrégat entouré de gaz, mais par commodité, nous considérons chaque particule primaire de l'agrégat entourée d'une fine couche de gaz.

Désormais, nous allons nous intéresser aux modifications à apporter aux modèles IRE et DA déjà utilisés pour les agrégats de silices hydrophiles.

IV.2.3.3.1 Similitude des modèles IRE et DA

Considérons le modèle de Diffraction Anormale dans lequel on examine les interférences entre les rayons lumineux qui traversent de façon rectiligne l'agrégat. En absence de gaz, le chemin optique correspondant à un rayon lumineux est : $\delta(m - 1)$ où δ représente « l'intercept » du rayon.

En présence de gaz, le chemin optique est égal à $\delta(m - 1) + \delta'(m' - 1)$ où l'indice ' représente le gaz comme on peut le constater sur la figure suivante :

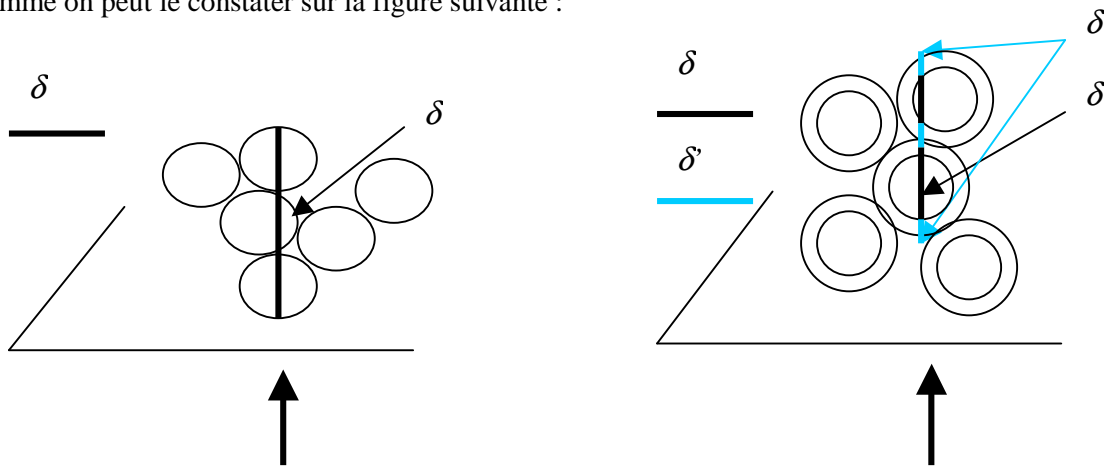


Figure IV-2 : Représentation de « l'intercept » en absence et en présence de gaz

Considérons maintenant le modèle de l'indice de réfraction équivalent (IRE) . L'équation de Maxwell - Garnett qui prend en compte la présence de gaz autour de la particule et dans un milieu donné, peut s'écrire de la façon suivante:

$$(m_e - 1) \frac{(m_e + 1)}{(m_e^2 + 2)} = \phi(m - 1) \frac{(m + 1)}{(m^2 + 2)} + \phi'(m' - 1) \frac{(m' + 1)}{(m'^2 + 2)} \quad (\text{Eq. IV-9})$$

avec $\phi' = \phi P$

Pour le système (silice + gaz + eau), les rapports $\frac{(m_x + 1)}{(m_x^2 + 2)}$ sont pratiquement identiques

($m_x = m_e, m, m'$)

L'équation (IV-9) devient donc :

$$(m_e - 1) \approx \phi(m - 1) + \phi'(m' - 1)$$

Compte tenu de la proportionnalité entre les intercepts moyens et les fractions volumiques, nous avons :

$$\langle \delta + \delta' \rangle (m_e - 1) \approx \langle \delta \rangle (m - 1) + \langle \delta' \rangle (m' - 1)$$

Nous montrons ainsi la similitude entre les modèles DA et IRE dans notre cas.

IV.2.3.3.2 Effet d'une mince couche de gaz

Nous allons examiner plus précisément l'effet d'une mince couche de gaz à la surface des particules primaires d'un agrégat sur la valeur de la section efficace de diffusion de lumière. La méthode utilisée est celle supposée la plus réaliste, c'est-à-dire la méthode DA. Nous l'avons testée sur des agrégats petits (famille S1 et S2 [Gruy 2001]). Dans le cas de la famille S2, les particules primaires ont été disposées sur un réseau cubique (dimension fractale $D_f = 2,4$). Pour chaque agrégat, nous avons calculé le rapport R des sections efficaces de diffusion sans gaz et avec gaz. Les figures 81 et 82 représentent R en fonction de P (volume de gaz / volume de silice dans l'agrégat) pour chaque agrégat et taille de particules primaires.

Chacune des valeurs inscrites dans les graphes (81 et 82) représente la moyenne de deux valeurs qui correspondent respectivement aux deux représentations suivantes de la couche de gaz :

- agrégat dont les particules primaires sont toutes entourées d'une couche de gaz
- agrégat dont l'unité élémentaire est la particule sans gaz ; la coque sphérique de gaz est « introduite en surimpression »

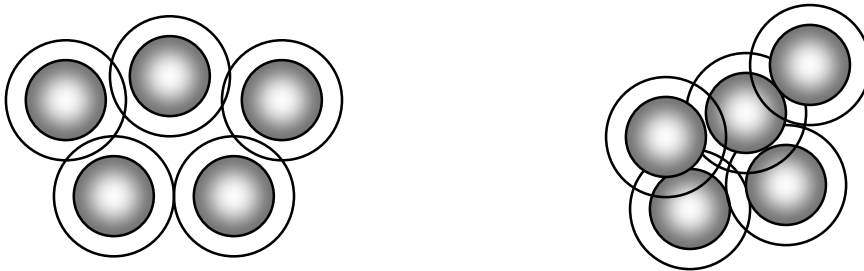


Figure IV-3 : Représentation des deux configurations envisagées pour la répartition du gaz au sein de l'agrégat

Ces deux représentations engendrent des résultats pratiquement identiques.

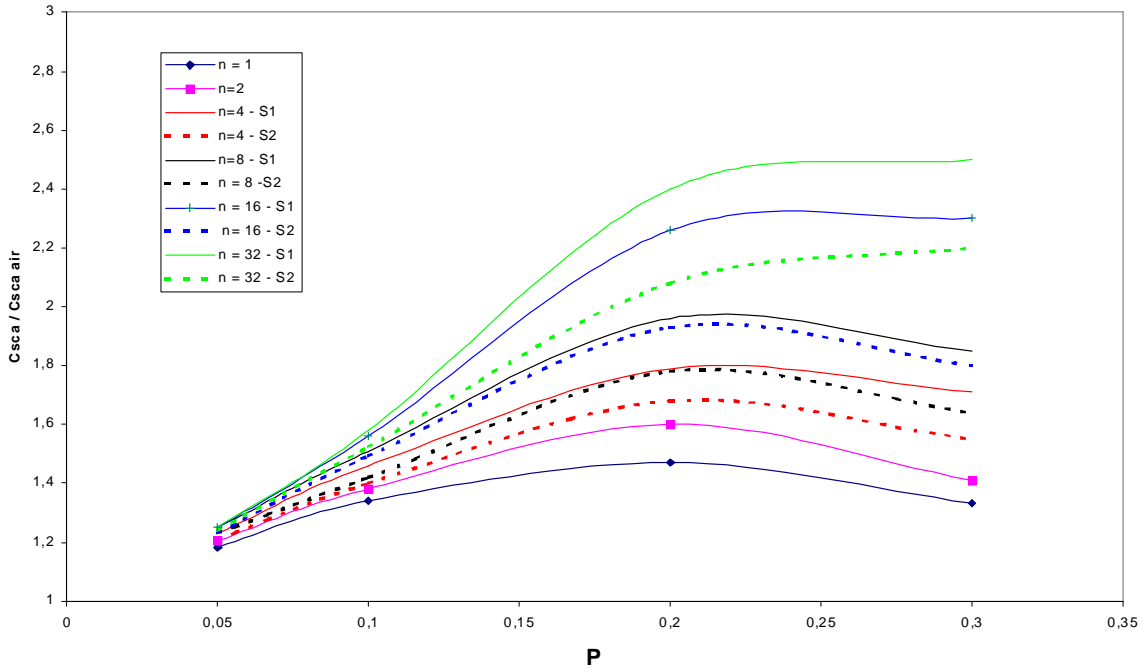


Figure IV-4 : Rapport $R = C_{sca} / C_{sca \text{ gaz}}$ en fonction de la proportion de gaz P et pour des particules $0,5 \mu\text{m}$.

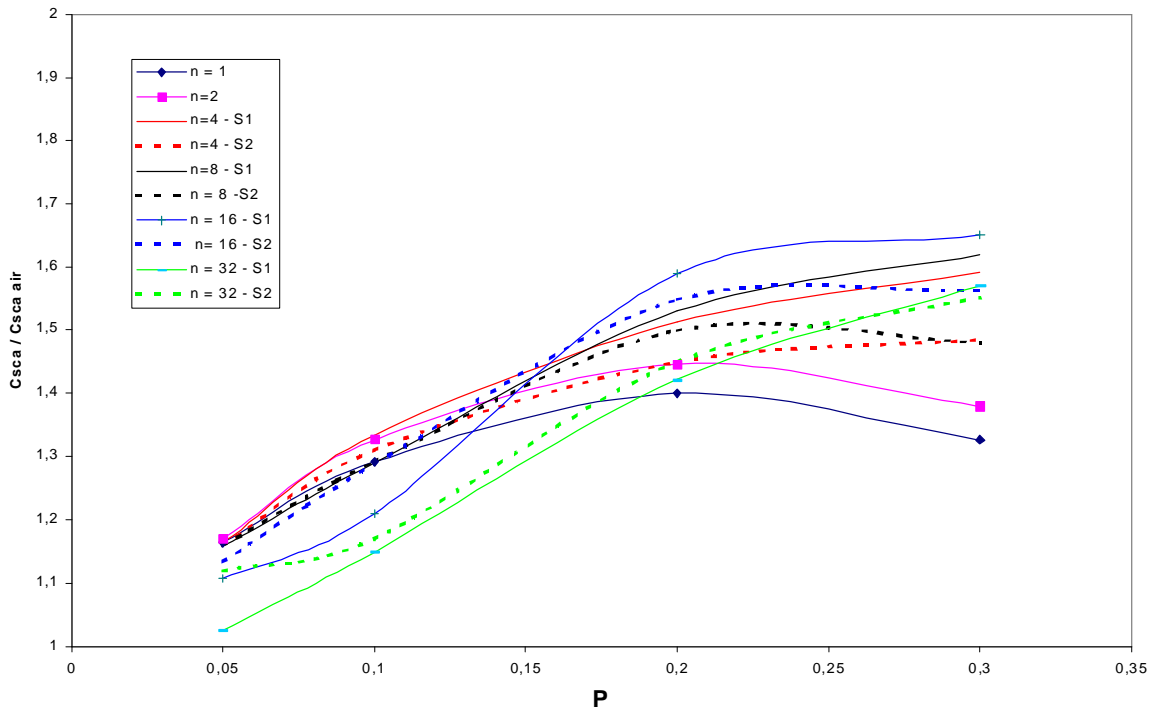


Figure IV-5 : Rapport $R = C_{sca} / C_{sca \text{ gaz}}$ en fonction de la proportion volumique de gaz P et pour des particules $1,5 \mu\text{m}$.

Dans un premier temps, les valeurs de R sont comparées à celles obtenues d'après l'expression :

$$R = \frac{C_{sca}^0}{C_{sca}^{00}} \quad (\text{Eq. IV-10})$$

C_{sca}^0 et C_{sca}^{00} sont respectivement les sections efficaces de diffusion d'un agrégat sans et avec gaz calculées suivant la méthode IRE mais en prenant en compte les modifications suivantes :

- C_{sca}^0 :

Le rayon a_i est remplacé par $a_i' = a_i \left(\frac{i}{S} \right)^{1/D_f} (1+P)^{1/3}$ (Eq. IV-11)

Cette équation permet de comparer le système avec gaz à celui sans gaz de façon rigoureuse c'est-à-dire en prenant la même distance entre les particules (figure 83). Dans le système avec gaz, les particules ont un rayon plus important (à cause de la couche de gaz) et donc, les particules seront légèrement plus éloignées les unes des autres.

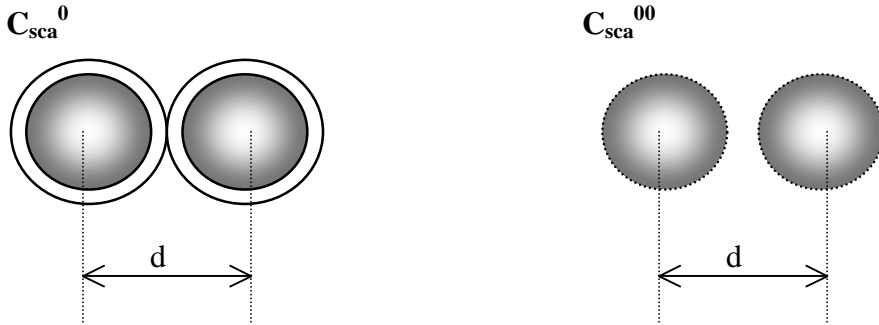


Figure IV-6 : Configurations géométriques avec et sans gaz

Et m_e est tel que :

$$\frac{m_e^2 - 1}{m_e^2 + 2} = \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \phi \quad \text{(Eq. IV-12)}$$

où :

$$\phi = i \left(\frac{a_i'}{a_i} \right)^3 \quad \text{(Eq. IV-13)}$$

m est l'indice de réfraction relatif de la silice

- C_{sca}^{00} :

m_e devient m_e' tel que : $\frac{m_e'^2 - 1}{m_e'^2 + 2} = \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \phi + \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \phi' C$ (Eq. IV-14)

avec $\phi' = \phi \cdot P$ (Eq. IV-15)

C est un facteur correctif dont l'expression empirique est fonction de ϕ' :

$$C = a e^{-b(\phi')^2} \quad \text{(Eq. IV-16)}$$

Le facteur correctif C ($C < 1$) a été introduit car l'application stricte de l'expression de Maxwell Garnett conduisait à un indice équivalent m_e' trop petit.

Différents jeux de constantes a et b ont été choisis pour chaque taille de particules primaires et pour chacune des deux familles d'agrégats ($D_f = 2,4$ et $2,7$). Les paramètres a et b sont déterminés grâce à une méthode de moindres carrés, de façon à obtenir un bon accord (écart inférieur à 10 %) entre les valeurs de R et R' :

$a = 0,77$ et $b = 34$ pour $0,5$ et $1,5 \mu\text{m}$ (famille $S_1 \rightarrow D_f = 2,7$)

$a = 0,66$ et $b = 92,6$ pour $0,5 \mu\text{m}$ (famille $S_2 \rightarrow D_f = 2,4$)

$a = 0,34$ et $b = 16$ pour $1,5 \mu\text{m}$ (famille $S_2 \rightarrow D_f = 2,4$)

La méthode IRE s'applique donc avec quelques aménagements au rapport des sections efficaces de diffusion avec et sans gaz.

Parallèlement, deux tests ont été réalisés suivant que les particules primaires à l'intérieur d'un agrégat se touchent ou non et ce, pour les deux tailles de particules primaires ($0,5$ et $1,5 \mu\text{m}$) et en absence de gaz.

- Test 1 : les particules composant l'agrégat se touchent [Gruy 2001].

La comparaison entre les simulations de Diffraction Anormale et le calcul suivant IRE (sphère équivalente + indice équivalent) montre une bonne coïncidence entre les deux modes de calcul.

- Test 2 : les particules composant l'agrégat ont chacune une coque (virtuelle) d'eau et donc ne se touchent pas.

Là encore, la comparaison entre les méthodes DA et IRE montre une bonne coïncidence à condition de remplacer la fraction volumique ϕ en silice par $\phi^{1-\frac{0,3}{i}}$ dans l'expression de Maxwell - Garnett. Cette correction est sensible si $i \leq 4$.

Ces deux tests montrent donc clairement que les méthodes DA et IRE engendrent des résultats très proches et ce, que les particules soient entourées d'air ou non.

Conclusion :

L'application de la méthode DA apparaît comme la plus juste pour déterminer la section efficace de diffusion des agrégats mais nécessite de longs temps de calcul puisqu'elle tient compte explicitement de la position de chaque particule primaire dans l'agrégat. Plus le nombre de particules primaires dans l'agrégat est important, plus difficile est sa représentation et plus long est le temps de calcul de la section efficace de diffusion. L'agrégation des silices hydrophobes conduisant à de grands agrégats, il convient donc de remplacer la méthode DA par une méthode approchée beaucoup plus rapide pouvant traiter de gros agrégats. Cette dernière reposera sur la méthode IRE, comme suggérée précédemment. Elle permet de calculer la section efficace de diffusion des agrégats en fonction du nombre de particules primaires, de la famille d'appartenance (c'est-à-dire de la dimension fractale), du contenu en gaz et de l'angle d'acceptance du système optique.

Compte tenu de ces développements préliminaires, il est proposé d'étendre la méthode IRE au calcul de la section efficace de diffusion d'agrégats contenant de l'air ou du gaz. La théorie de Mie est

appliquée à une sphère d'indice relatif m_e' tel que $\frac{m_e'^2 - 1}{m_e'^2 + 2} = \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \phi^{1-\frac{0,3}{i}} + \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \phi' C$ et de rayon

$$a_i' = a_1 \left(\frac{i}{S}\right)^{1/D_f} (1+P)^{1/3}$$

Pour le singulet (particule primaire) nous prendrons $a_1' = a_1 (1+P)^{1/3}$ et $a_2' = 1,364 \cdot a_1 \cdot (1+P)^{1/3}$ pour le doublet. La théorie de Mie prend également en compte l'angle d'acceptance. Ce calcul a priori valable pour les dimensions fractales $2,4$ (famille S_2) et $2,7$ (famille S_1), est étendu à des agrégats dont la dimension fractale appartient à l'intervalle $[2,4 ; 2,7]$ en utilisant une pondération basée sur la fraction volumique interne ϕ_i dans un agrégat :

On calcule x tel que :

$$\phi_i(D_f, i) = x \phi_i(D_f=2,4, i) + (1-x) \phi_i(D_f=2,7, i)$$

On en déduit C_{sca} à partir de la relation :

$$C_{sca}(D_f, i) = x C_{sca}(D_f=2,4, i) + (1-x) C_{sca}(D_f=2,7, i)$$

IV.3 Simulations de l'évolution temporelle de turbidité

Les modèles décrits précédemment vont être confrontés aux résultats expérimentaux. De cette comparaison, nous pourrons alors en extraire différentes informations telles que la morphologie des agrégats (au travers de la dimension fractale), le nombre moyen de particules primaires composant l'agrégat en fin de processus, la présence ou non de ponts gazeux entre les particules de silice hydrophobes...

Grâce à ces simulations, nous chercherons à comprendre l'influence de deux paramètres importants :

- la vitesse d'agitation
- la mouillabilité de la silice par le milieu environnant

Les paramètres d'entrée sur lesquels nous pourrons agir afin de simuler au mieux les courbes expérimentales sont la dimension fractale D_f , le nombre maximum de particules par agrégat, la proportion en gaz P et le coefficient de glissement du liquide sur les particules.

IV.3.1 Influence de la vitesse d'agitation sur l'agrégation

Avant de commencer l'étude systématique de l'influence de ce paramètre, il est nécessaire de rappeler dans quelles conditions ont été faites ces simulations :

- longueur d'onde : 500 nm
- modèle optique : Diffraction Anormale ou IRE pour la silice hydrophile, IRE pour la silice hydrophobe

Remarque :

Les simulations concernant l'influence de la vitesse d'agitation ont été réalisées pour une longueur d'onde de 500 nm car les propriétés optiques des agrégats hydrophiles (dont le calcul des valeurs est relativement long) avaient déjà été déterminées auparavant [Gruy 2001]. Aussi, pour éviter de refaire ce calcul pour une longueur d'onde de 550 nm, nous avons réalisé les simulations à 500 nm bien que le signal expérimental correspondant soit plus bruité, l'intensité transmise à cette longueur d'onde étant plus faible.

IV.3.1.1 Silice hydrophile

Les figures (IV-7 à IV-10) représentent l'évolution temporelle de la turbidité pour différentes vitesses d'agitation dans le cas des silices 0,5 μm . Sur chaque figure, apparaissent la courbe expérimentale et la courbe simulée obtenue avec les paramètres adéquats.

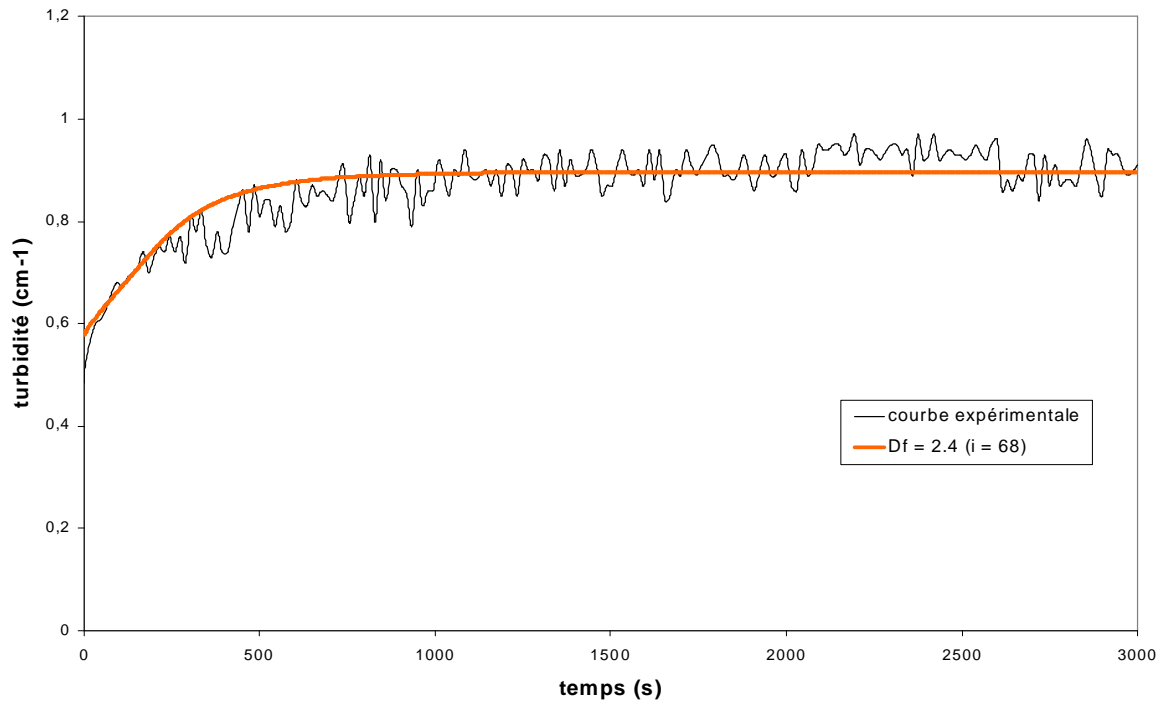


Figure IV-7 : Modélisation de l'agrégation de particules de silice 0,5 μm à 200 tours / min ($\lambda = 500$ nm)

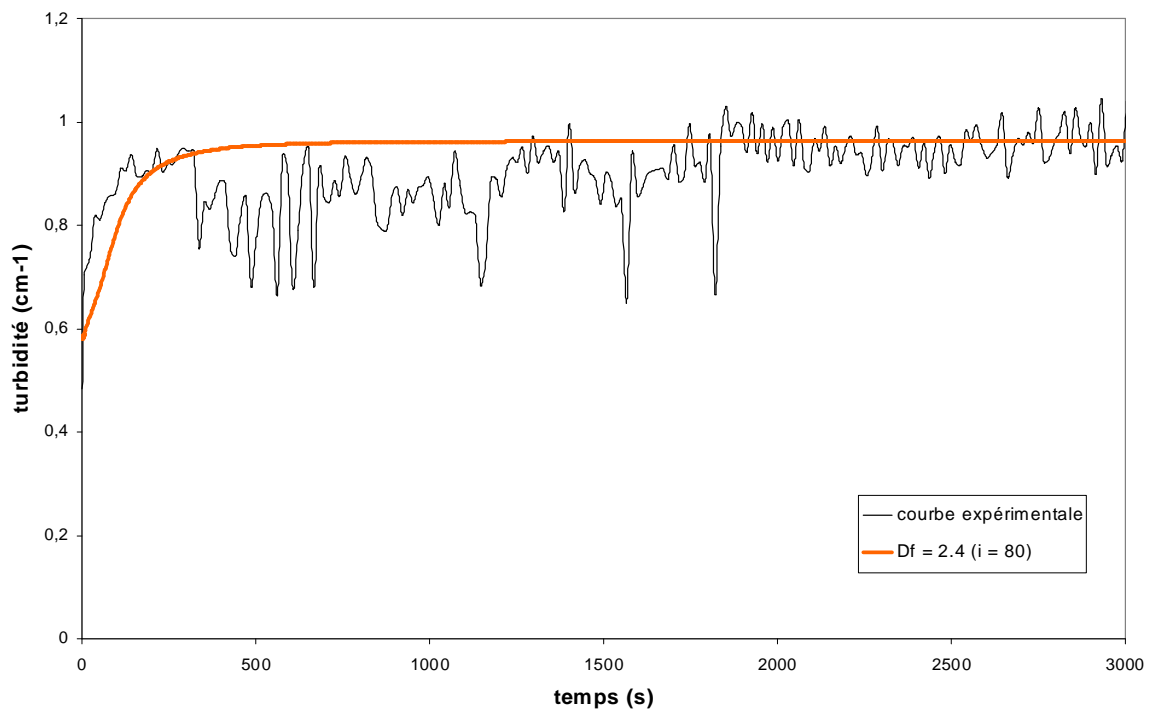


Figure IV-8 : Modélisation de l'agrégation de particules de silice 0,5 μm à 400 tours / min ($\lambda = 500$ nm)

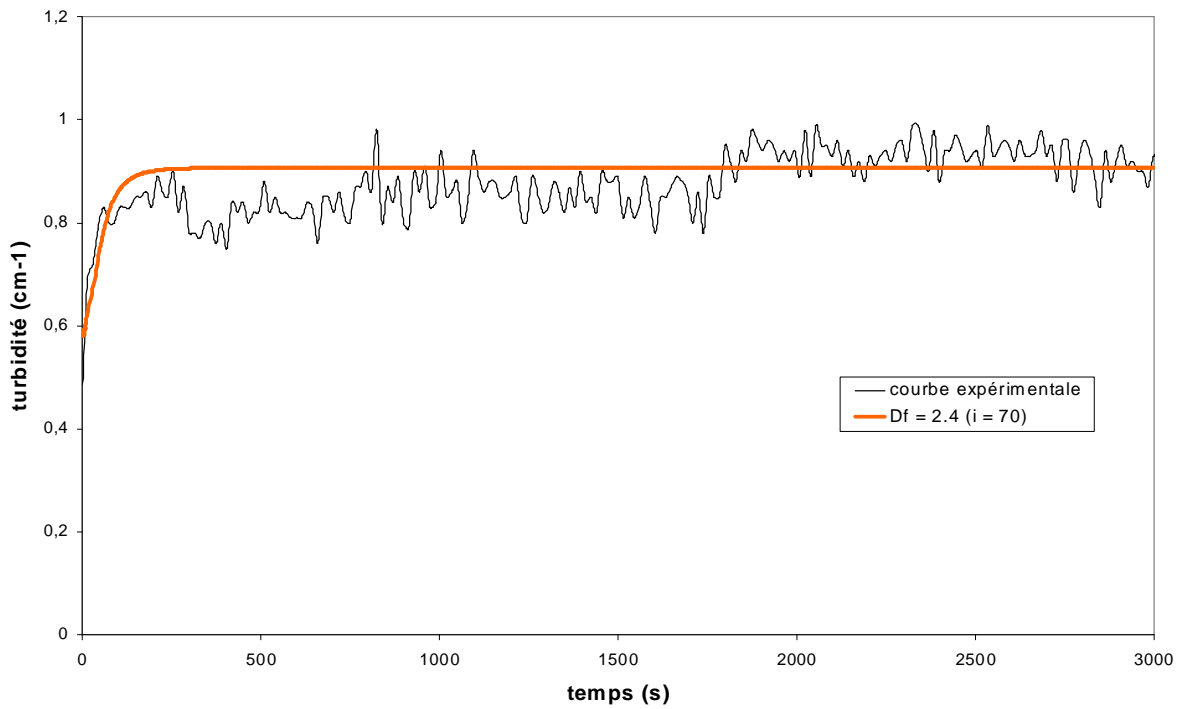


Figure IV-9 : Modélisation de l'agrégation de particules de silice 0,5 μm à 600 tours / min (λ = 500 nm)

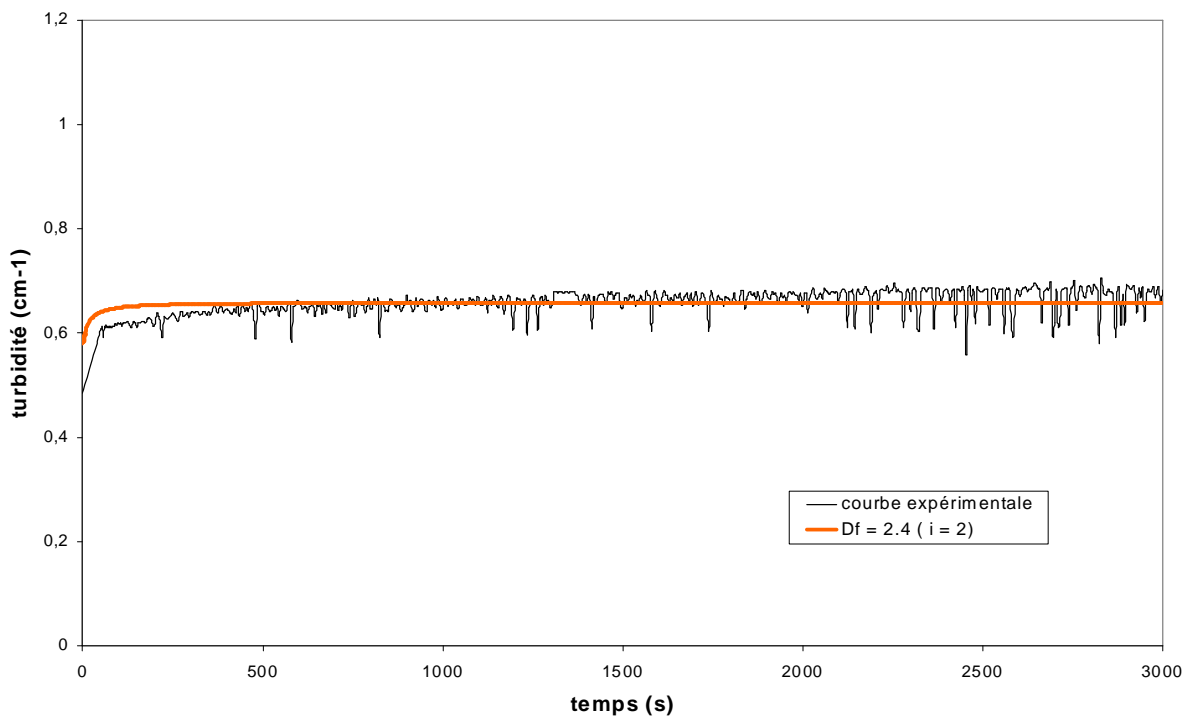


Figure IV-10 : Modélisation de l'agrégation de particules de silice 0,5 μm à 800 tours / min (λ = 500 nm)

Les figures (IV-11 à IV-14) représentent l'évolution temporelle de la turbidité pour différentes vitesses d'agitation dans le cas des silices 1,5 μm.

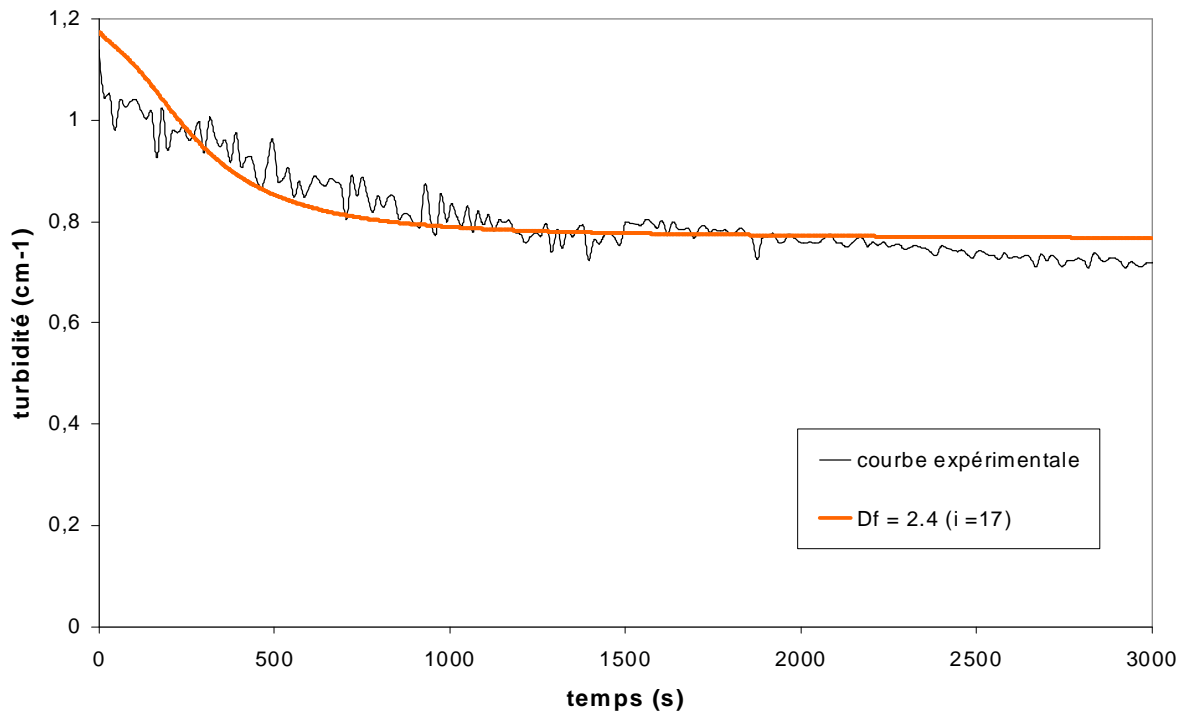


Figure IV-11 : Modélisation de l'agrégation de particules de silice 1,5 μm à 200 tours / min ($\lambda = 500$ nm)

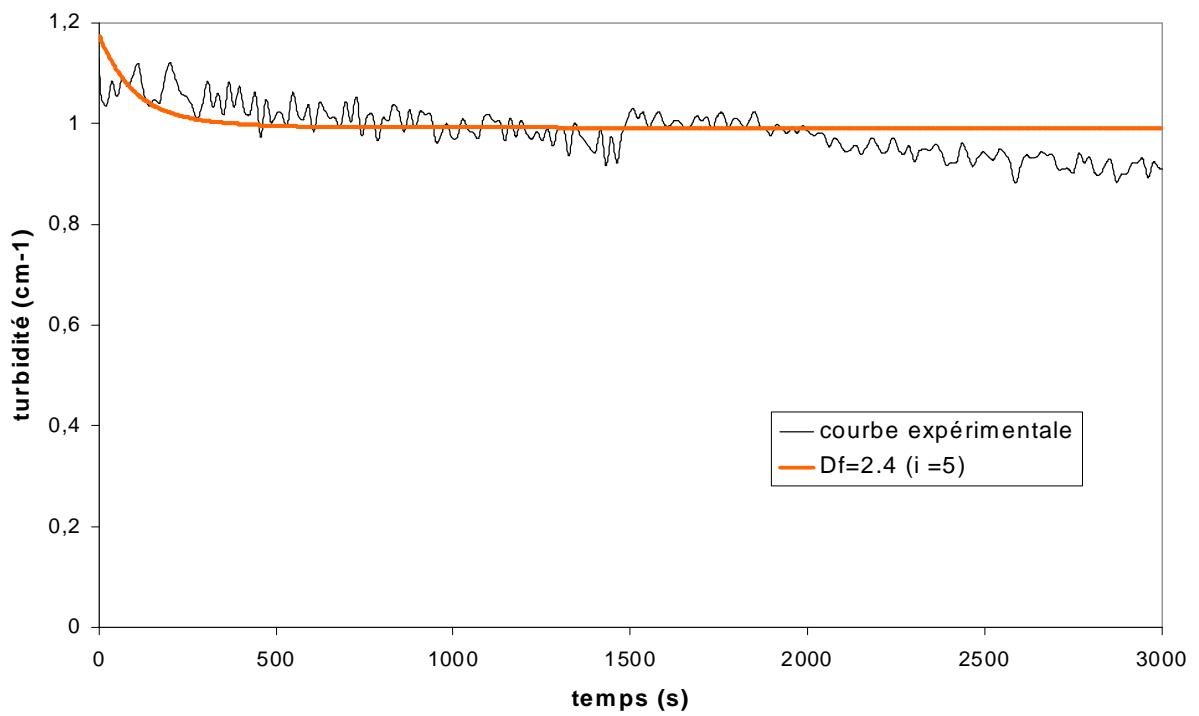


Figure IV-12 : Modélisation de l'agrégation de particules de silice 1,5 μm à 400 tours / min ($\lambda = 500$ nm)

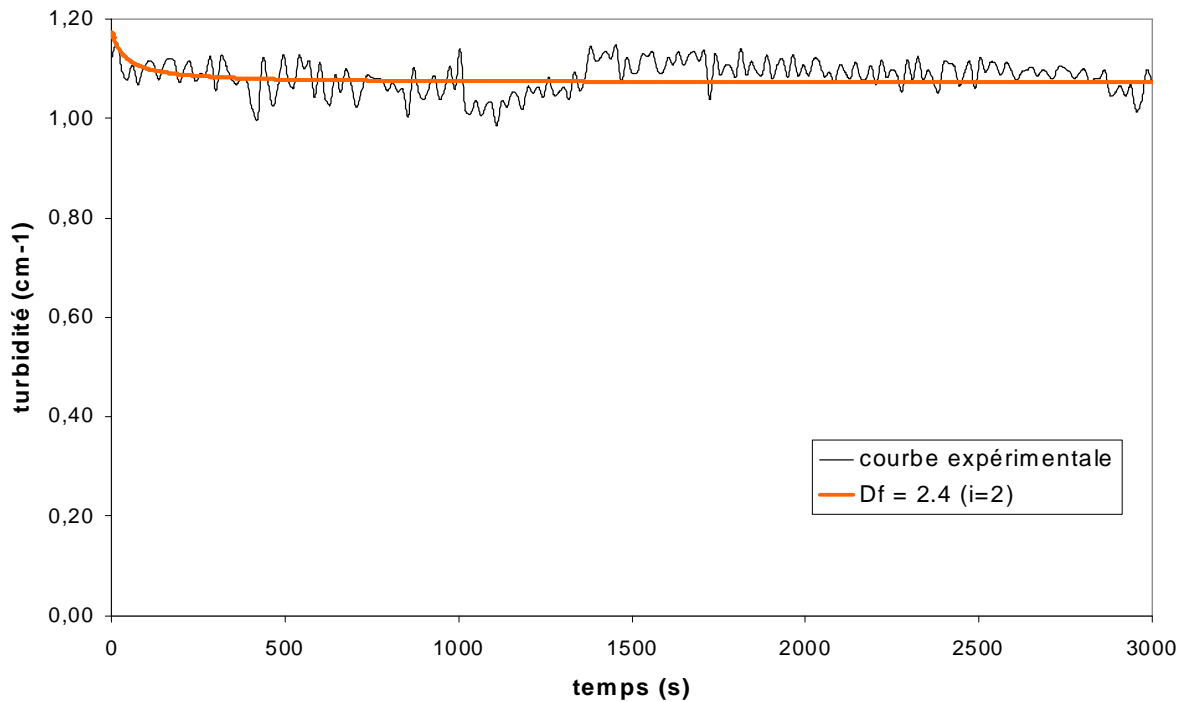


Figure IV-13 : Modélisation de l'agrégation de particules de silice 1,5 μm à 600 tours / min ($\lambda = 500 \text{ nm}$)

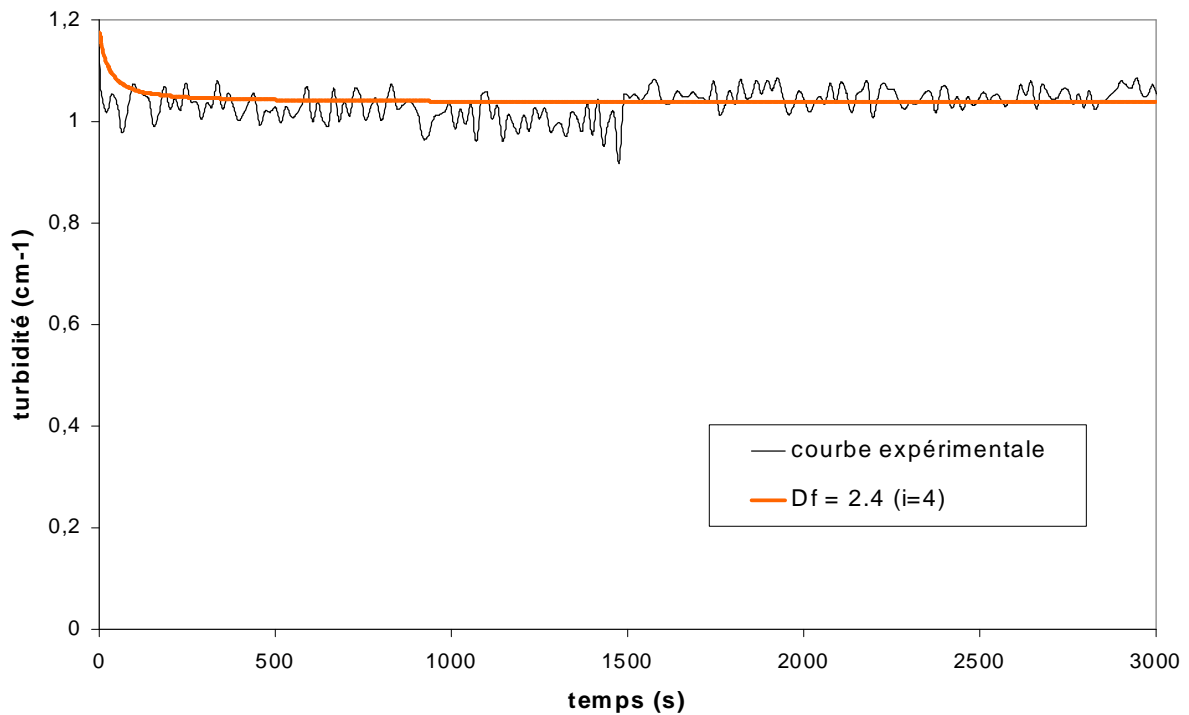


Figure IV-14 : Modélisation de l'agrégation de particules de silice 1,5 μm à 800 tours / min ($\lambda = 500 \text{ nm}$)

De ces premières simulations, nous pouvons d'ores et déjà extraire un certain nombre de renseignements. Tout d'abord, cela permet de connaître la dimension fractale des agrégats ainsi que le nombre moyen de particules primaires par agrégat à l'état stationnaire. En comparant les résultats obtenus grâce à ces simulations à ceux obtenus par les autres méthodes (analyse de fluctuations de turbidité, analyse d'images obtenues par microscopie optique et sédimentation), nous pouvons constater (tableau IV-3) qu'ils sont en relativement bon accord.

| | | Silice non traitée de 0,5 μm | | | | Silice non traitée de 1,5 μm | | | |
|-----------------------------------|-----------|---|-----|-----|-----|---|-----|-----|-----|
| Vitesse d'agitation (tours / min) | | 200 | 400 | 600 | 800 | 200 | 400 | 600 | 800 |
| Aello | C_{sca} | 111 | 76 | 38 | 32 | 14 | 9 | 4 | 3 |
| | n | 159 | 91 | 51 | 51 | 28 | 15 | 6 | 4 |
| Analyse d'images | | 39 | 96 | 13 | --- | 46 | --- | 25 | 20 |
| Sédimentation | | 64 | 64 | 64 | 64 | 20 | 15 | 5 | 5 |
| Modélisation | | 68 | 80 | 70 | 2 | 17 | 5 | 2 | 4 |

Tableau IV-3 : Comparaison du nombre de particules primaires composant les agrégats d'après les différentes méthodes

La cohérence d'ensemble des résultats confirme la pertinence du modèle optique (DA), de fragmentation (Brakalov) et d'agrégation (Kusters) en milieu agité. Cependant, nous constatons que pour la silice de 1,5 μm et pour de faibles vitesses d'agitation (200 et 400 tours/min), l'écart entre simulation et expérience croît au cours du temps. Celui-ci est tout simplement dû à la sédimentation de la suspension et dont on ne tient pas compte dans nos simulations. Les particules primaires et les agrégats de silice 1,5 μm sont plus sensibles à la sédimentation que ceux de silice 0,5 μm .

On confirme que les agrégats sont petits, puisque l'agrégat ne comporte que quelques dizaines de particules primaires en fin de processus. Nous constatons que lorsque la turbulence devient très importante (800 tours / min par exemple), les agrégats en formation sont soumis à de telles contraintes qu'ils se rompent aussitôt et donc, seuls des doublets, triplets ou quadruplets se trouvent en suspension. Les agrégats sont peu denses, la dimension fractale étant égale à 2,4.

On remarque que les agrégats formés avec des particules de petites tailles (0,5 μm dans notre cas) comportent un nombre moyen de particules primaires par agrégat plus important que pour de grandes particules primaires, bien que les conditions de turbulence soient les mêmes.

IV.3.1.2 Silice hydrophobe

Nous allons nous intéresser à la silice hydrophobe qui, comme nous l'avons vu tout au long de ce manuscrit, a un comportement très différent de la silice hydrophile.

Avant d'analyser les simulations, il est nécessaire de préciser que les outils informatiques de simulation ont subi des modifications de façon à prendre en compte une partie des nombreux aspects propre à l'agrégation en milieu non mouillant.

La première modification (et aussi la plus importante pour nos simulations) consiste à tenir compte de la présence de gaz autour des particules primaires composant l'agrégat ce qui a pour effet de modifier les propriétés optiques des agrégats. Ce premier point était essentiel pour nos simulations sous peine de ne pouvoir simuler les courbes de turbidité. Le paramètre introduit dans les programmes se présente sous la forme de la proportion de gaz P (volume de gaz / volume de silice). Deux cas ont été envisagés à propos de ce paramètre ; soit sa valeur était maintenue constante soit elle était fonction du nombre de particules primaires dans l'agrégat. Dans ce second cas de figure, nous avons considéré que plus l'agrégat comportait de particules primaires, plus il emprisonnait une quantité de gaz importante. Des

tests préliminaires ont donc été faits avec ces deux conformations et il résulte une meilleure adéquation expérience – théorie quand P est maintenue constante.

La seconde modification apportée aux programmes consiste à tenir compte d'un coefficient de glissement à l'interface particule - liquide. En effet, si l'on considère que les agrégats sont entourés d'une fine couche de gaz, l'écoulement du liquide sur cette couche de gaz ne sera pas le même que sur les particules solides. En absence de gaz, on considère que la vitesse du fluide est égale à celle de la particule à sa surface (condition classique de non glissement) alors que ce n'est plus le cas en présence de gaz. Ainsi, ce coefficient de glissement (qui a la dimension d'une longueur) représente le fait que la vitesse relative du fluide à la surface de la particule n'est plus nulle. Cette hypothèse est en accord avec [Vinogradova 1995] et les expressions du coefficient d'efficacité d'agrégation en présence de glissement ont été développées par [Cournil et Gruy 1997] (équations I-82 à I-85).

Enfin, nous avons tenu compte des modifications engendrées par l'ajout d'éthanol (de l'indice de réfraction et de la viscosité du milieu essentiellement) nécessaire pour pouvoir disperser la silice.

Les paramètres ajustables sont donc au nombre de quatre :

- la dimension fractale (D_f)
- la taille limite des agrégats (i)
- proportion de gaz (P)
- le coefficient de glissement (glissement)

Le domaine de variation de chacun de ces paramètres sera le suivant :

$$2,4 \leq D_f \leq 2,7$$

$$1 \leq i \leq \infty$$

$$0 \leq P \leq 0,4$$

$$0 \leq \text{glissement} \leq \infty$$

Remarque :

- la dimension fractale varie entre 2,4 et 2,7 car d'une part les expériences montrent que les agrégats sont relativement compacts (donc de dimension fractale élevée) et d'autre part, la loi empirique utilisée pour calculer la section efficace de diffusion de lumière s'appuie sur les données des trois familles d'agrégats (S_1, S_2, S_3 [Gruy 2001]) et donc cette loi empirique est valide uniquement pour cet intervalle de valeurs.
- Le coefficient de glissement gl , bien que pouvant varier jusqu'à l'infini théoriquement, a en fait un effet relativement modéré sur l'allure des courbes lorsqu'on le fait varier pour de grandes valeurs.

Afin de mieux visualiser l'effet de ces quatre paramètres sur les simulations des courbes d'agrégation, nous allons montrer leur influence sur les quatre caractéristiques principales des courbes d'agrégation (figure IV-15).

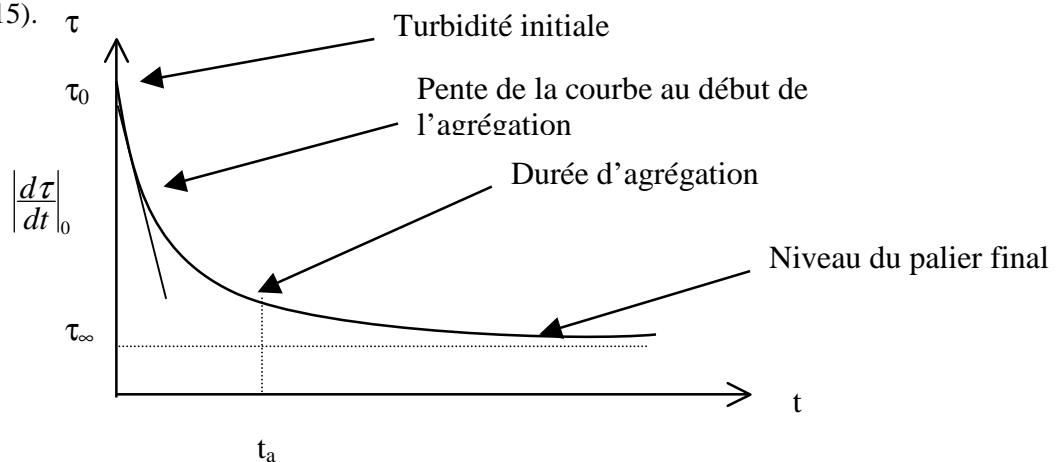


Figure IV-15 : Représentation des quatre caractéristiques principales des courbes d'agrégation

➤ Influence de P (= proportion d'air)

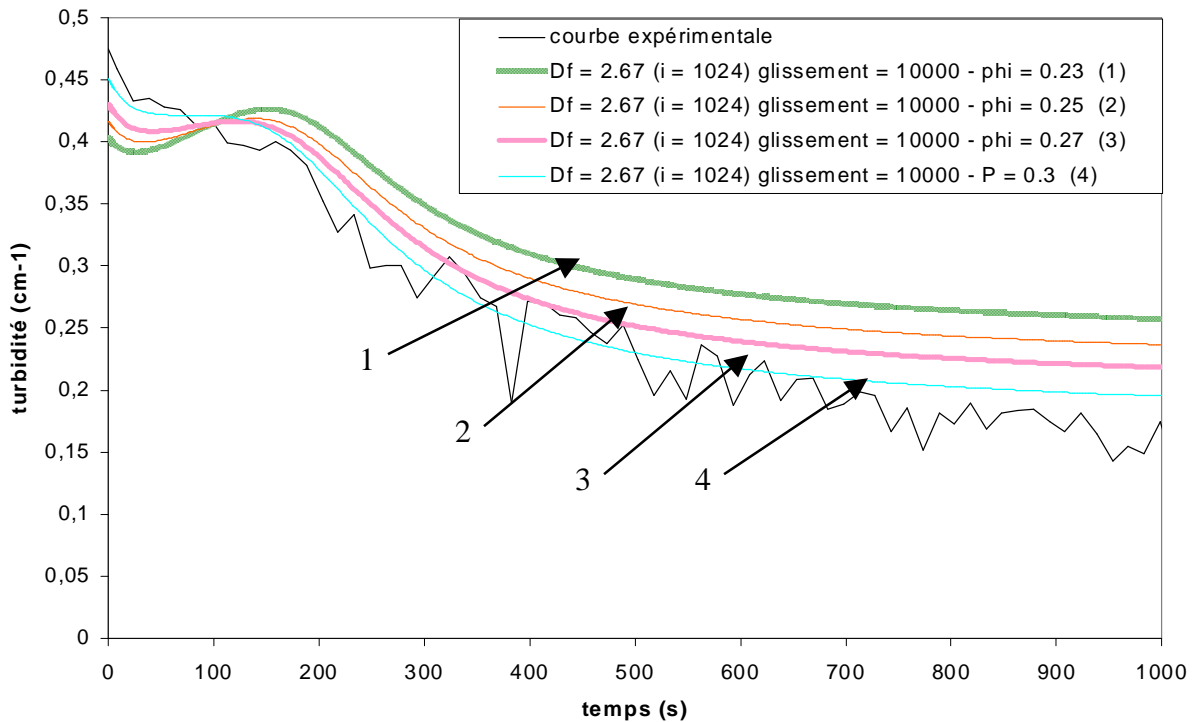


Figure IV-16 : Influence de la proportion de gaz sur l'allure des courbes simulées

Comme nous pouvons le constater sur le graphe ci-dessus, la proportion de gaz exerce une influence non négligeable sur la turbidité initiale, la durée de l'agrégation et la valeur du palier final. Cependant, seule la valeur de la turbidité initiale est influencée par ce paramètre (les autres paramètres n'agissant pas sur cette valeur) et donc, c'est celui que nous ajusterons en premier dans les simulations.

➤ Influence de D_f

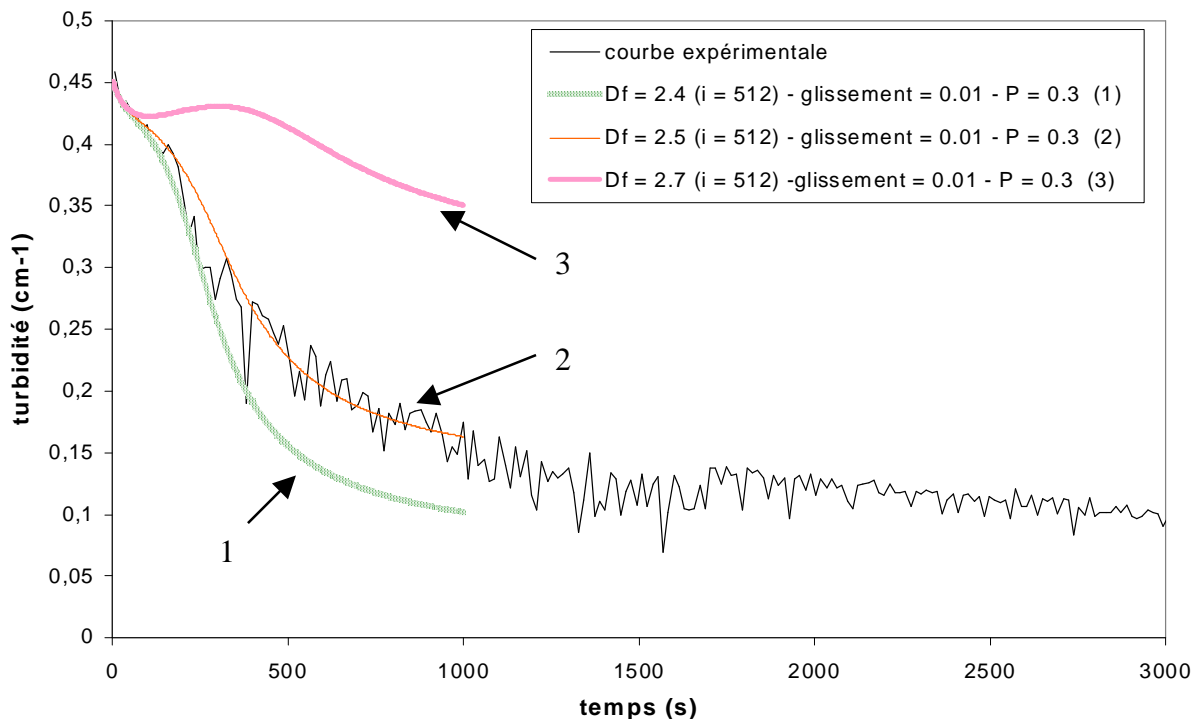


Figure IV-17 : Influence de la dimension fractale sur l'allure des courbes simulées

Après avoir déterminé la valeur de la turbidité initiale, le second point à prendre en compte pour simuler les processus d'agrégation est la valeur de la pente initiale c'est-à-dire la vitesse d'agrégation en début de processus. Cette vitesse dépend certes beaucoup des conditions de turbulence du milieu mais aussi de la dimension fractale des agrégats formés. Puisque c'est ce paramètre qui exerce la plus grande modification sur la valeur de la pente initiale des courbes de turbidité (figure IV-17), nous l'ajusterons en seconde position.

➤ Influence du glissement

Au regard de la figure (IV-18), nous pouvons constater que le glissement exerce une influence certaine sur la durée d'agrégation ; aussi le coefficient de glissement sera ajusté en troisième position pour simuler les courbes de turbidité. D'après la figure (IV-18), on peut également voir que lorsque la valeur de ce coefficient devient important (glissement > 1), son effet devient négligeable sur le processus d'agrégation.

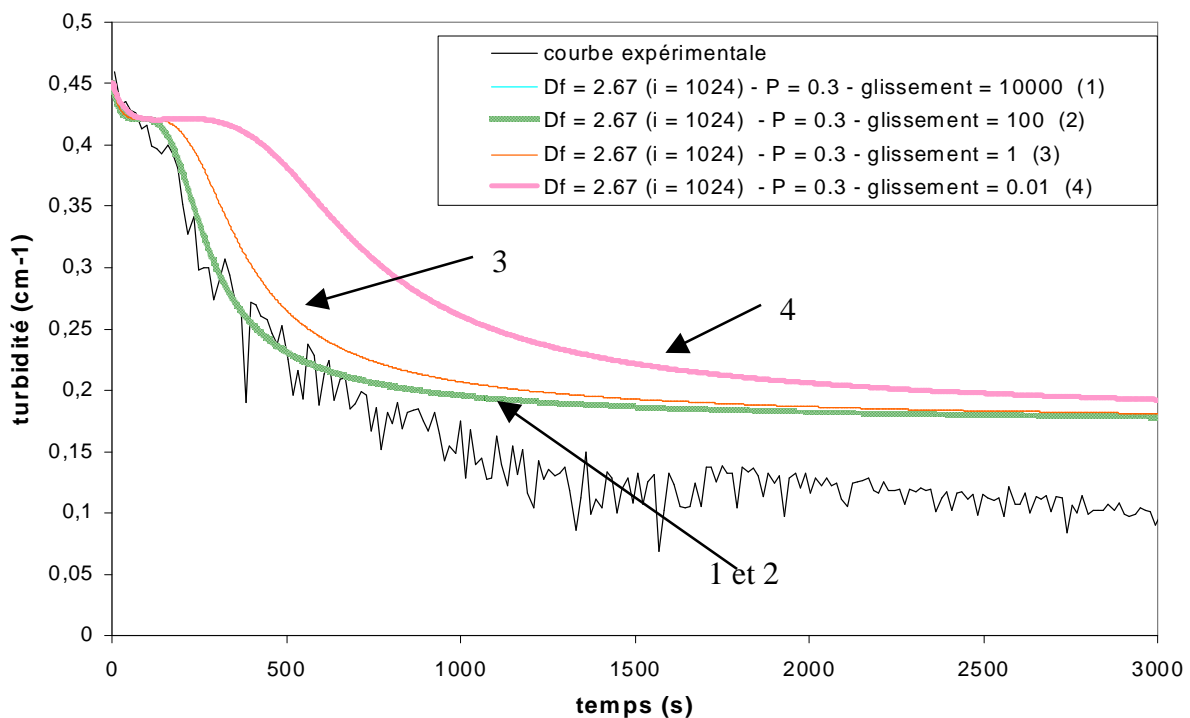


Figure IV-18 : Influence du glissement sur l'allure des courbes simulées

➤ Influence de i (= nombre maximum de particules primaires par agrégat)

Enfin, le dernier paramètre que nous ajusterons pour simuler au mieux les courbes de turbidité est le nombre maximum de particules primaires par agrégat, lequel exerce surtout une influence sur la valeur de la turbidité finale.

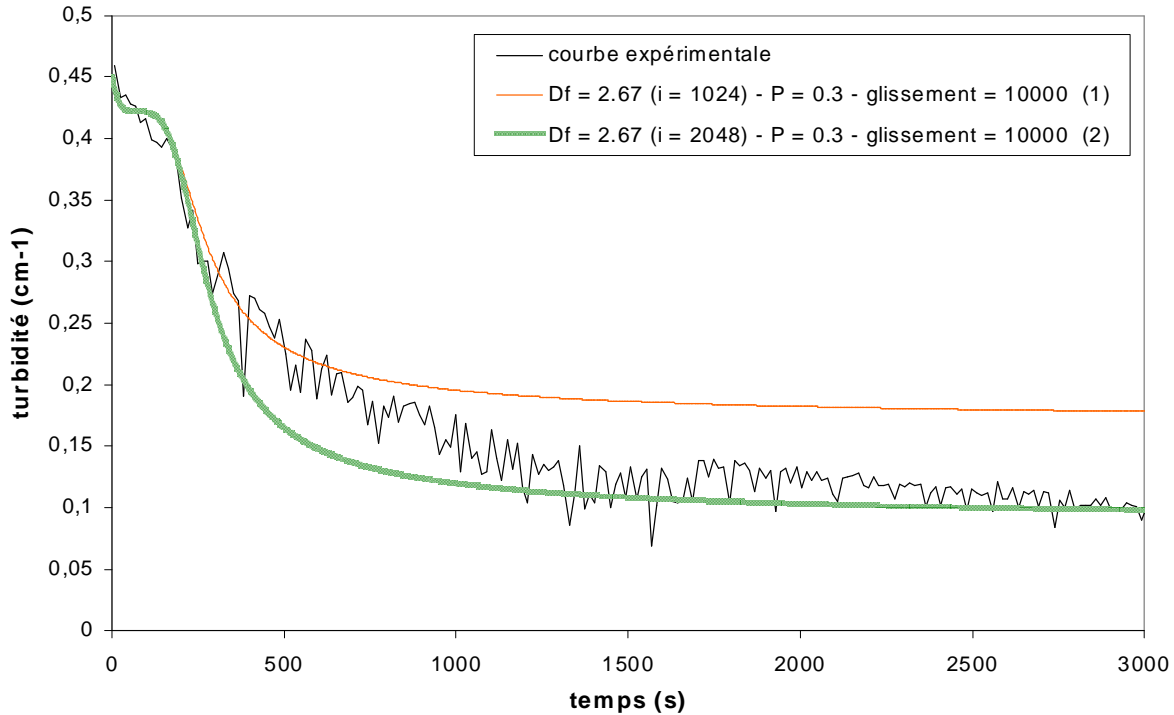


Figure IV-19 : Influence du nombre moyen de particules primaires par agrégat sur l'allure des courbes simulées

Il faut tout de même noter que chacun de ces paramètres n'a pas un effet complètement indépendant par rapport aux autres et de ce fait, il est souvent nécessaire de réajuster un paramètre fixé auparavant. Cependant, nous respecterons l'ordre ci-dessus qui permet d'arriver « rapidement » à la convergence entre la courbe simulée et la courbe expérimentale.

Pour résumer, ces différents paramètres agissent sur la valeur initiale de la turbidité (τ_0), sur la valeur absolue de la vitesse initiale de décroissance de la turbidité $\left| \left(\frac{d\tau}{dt} \right)_0 \right|$, sur la durée d'agrégation t_a et sur la valeur finale de la turbidité τ_∞ , toutes quatre caractéristiques des courbes de turbidité. Le tableau (IV-4) représente l'action positive (+), négative (-) ou nulle (0) d'une augmentation (+) de ces paramètres sur ces 4 grandeurs.

| | τ_0 | $\left \left(\frac{d\tau}{dt} \right)_0 \right $ | t_a | τ_∞ |
|-----------|----------|--|-------|---------------|
| $D_f (+)$ | 0 | - | 0 | + |
| $i (+)$ | 0 | + | 0 | - |
| $P (+)$ | + | + | 0 | - |
| $gl (+)$ | 0 | + | - | - |

Tableau IV-4 : Effet des différents paramètres sur l'allure des courbes de turbidité

Chacune des courbes suivantes sera donc le résultat de l'ajustement de ces quatre paramètres. Les figures (IV-20 à IV-27) représentent l'évolution de la turbidité pour différentes vitesses d'agitation et les deux tailles de particules primaires. Nous présentons d'abord la comparaison expérience – simulation pour les silices 0,5 μm .

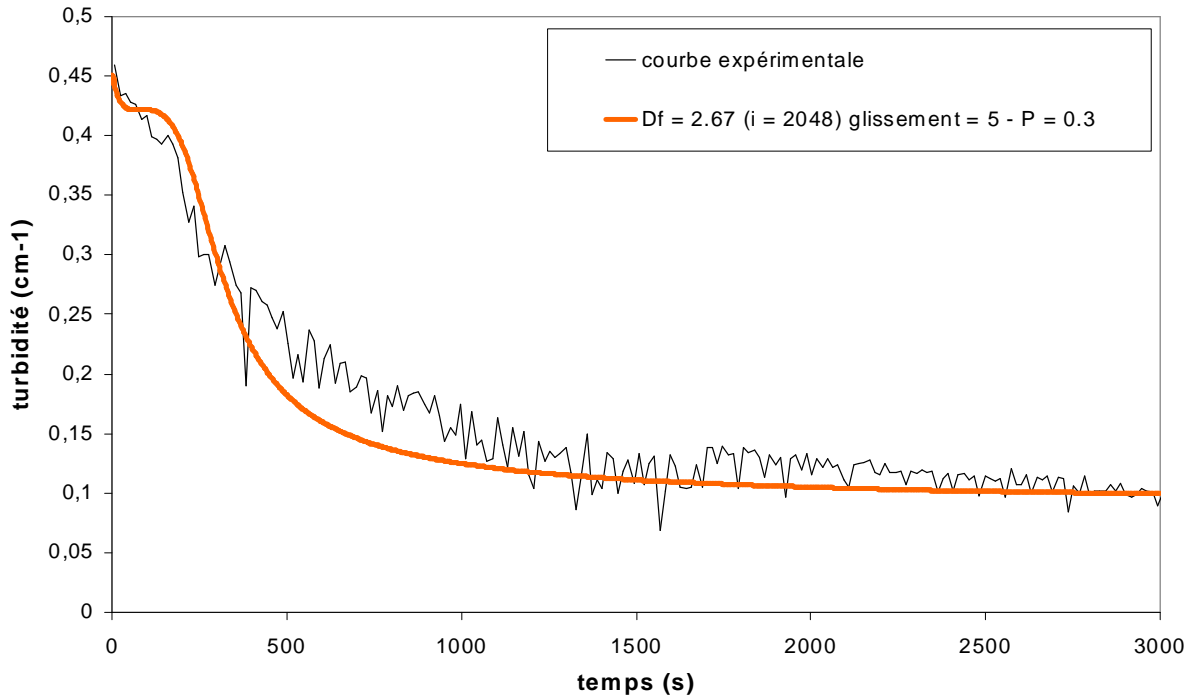


Figure IV-20 : Modélisation de l'agrégation de particules de silice 0,5 μm rendue hydrophobe à 200 tours / min ($\lambda = 500$ nm)

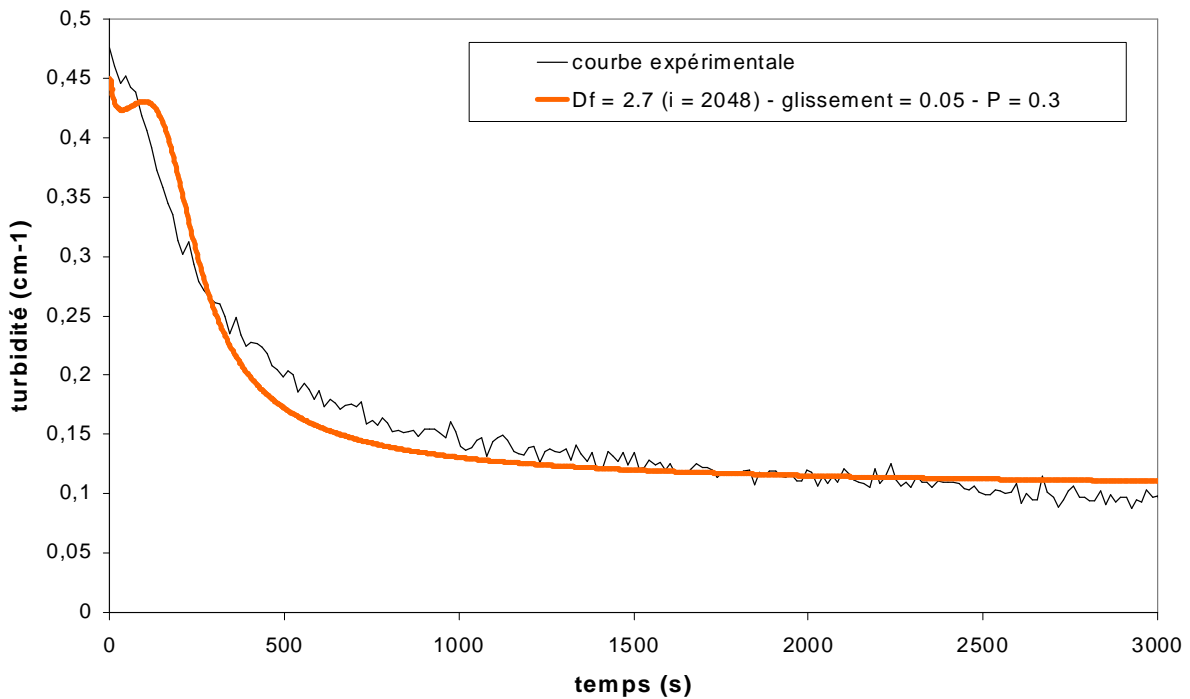


Figure IV-21 : Modélisation de l'agrégation de particules de silice 0,5 μm rendue hydrophobe à 400 tours / min ($\lambda = 500$ nm)

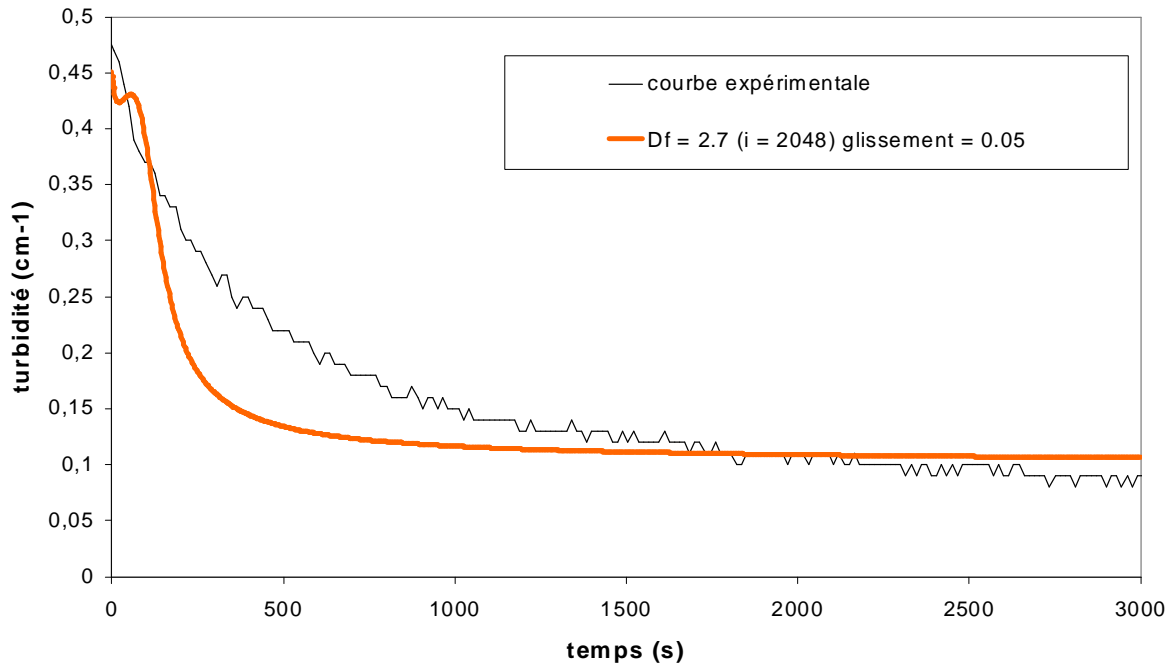


Figure IV-22 : Modélisation de l'agrégation de particules de silice 0,5 μm rendue hydrophobe à 600 tours / min ($\lambda = 500$ nm)

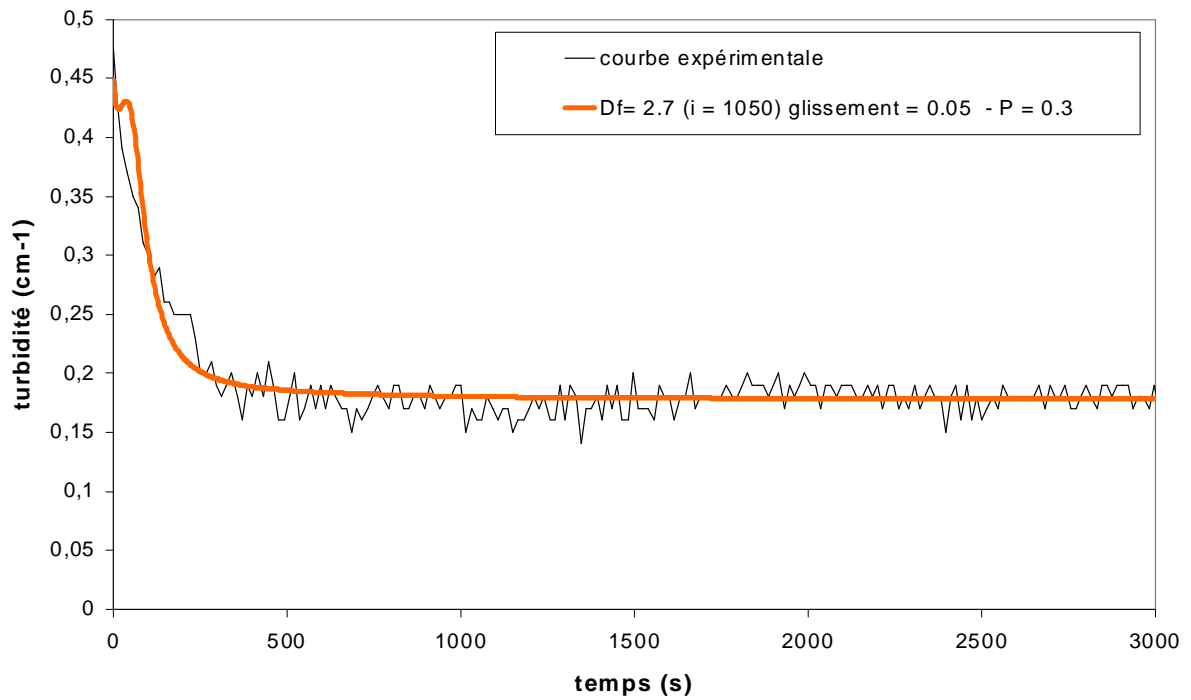


Figure IV-23 : Modélisation de l'agrégation de particules de silice 0,5 μm rendue hydrophobe à 800 tours / min ($\lambda = 500$ nm)

De même, les résultats obtenus avec les silices de 1,5 μm sont les suivants :

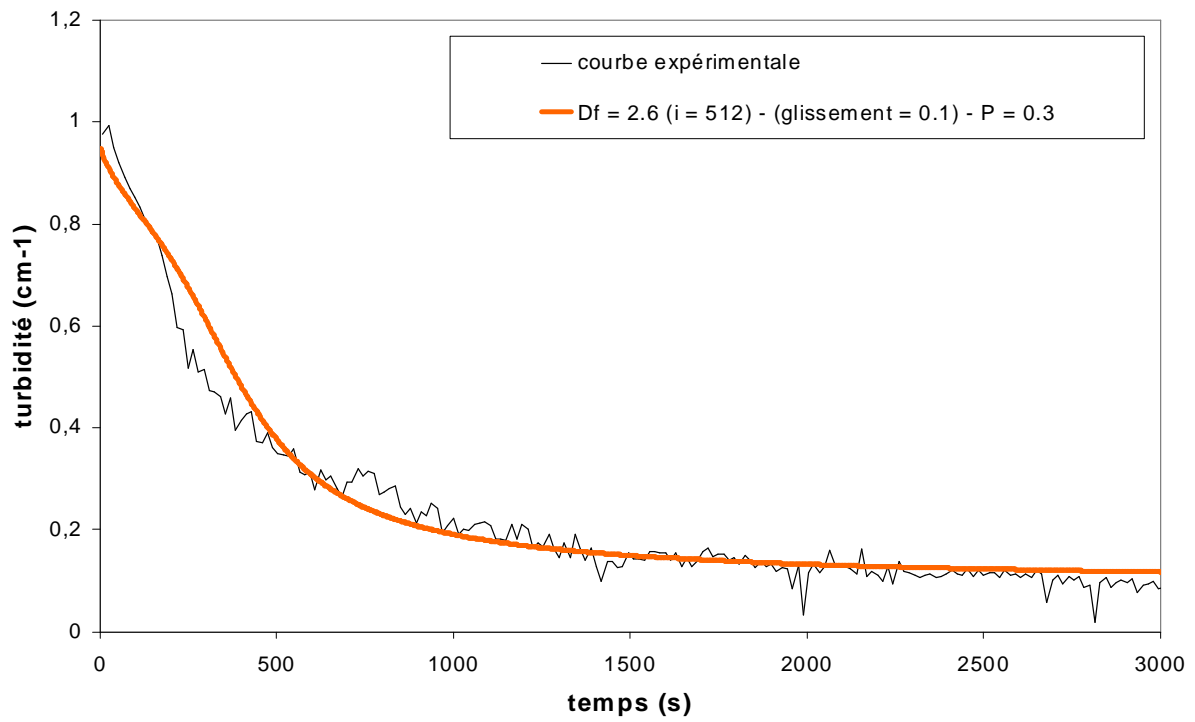


Figure IV-24 : Modélisation de l'agrégation de particules de silice $1,5 \mu\text{m}$ rendue hydrophobe à 200 tours / min ($\lambda = 500 \text{ nm}$)

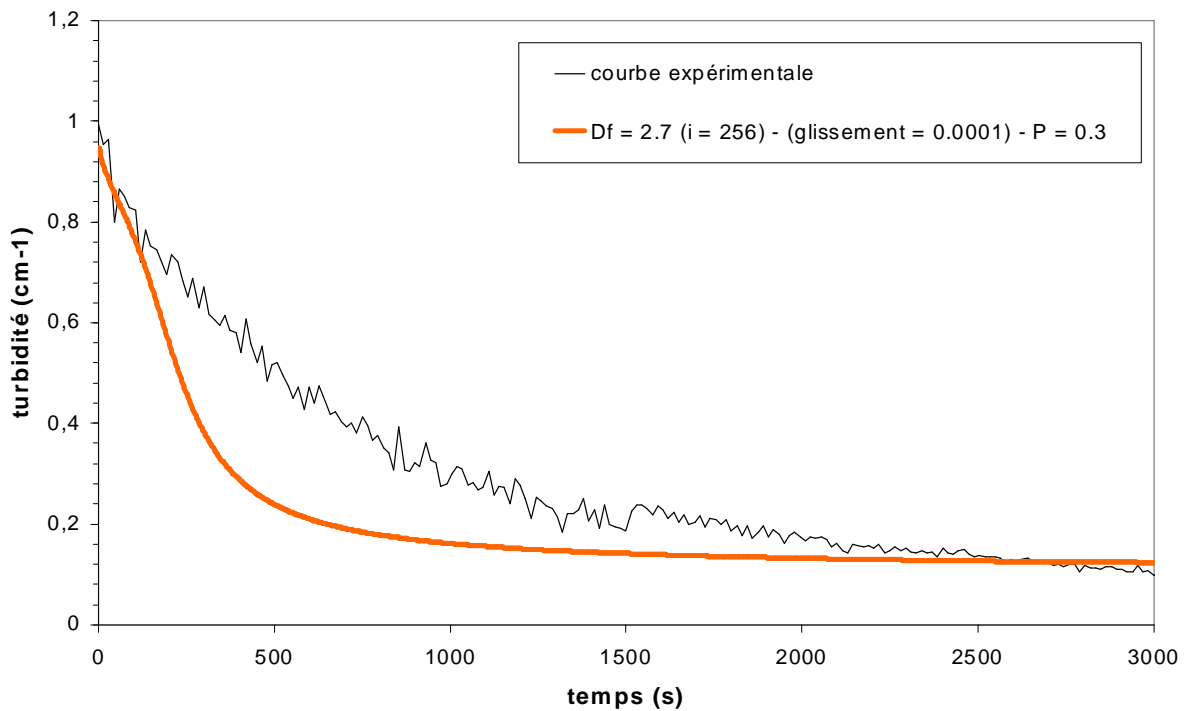


Figure IV-25 : Modélisation de l'agrégation de particules de silice $1,5 \mu\text{m}$ rendue hydrophobe à 400 tours / min ($\lambda = 500 \text{ nm}$)

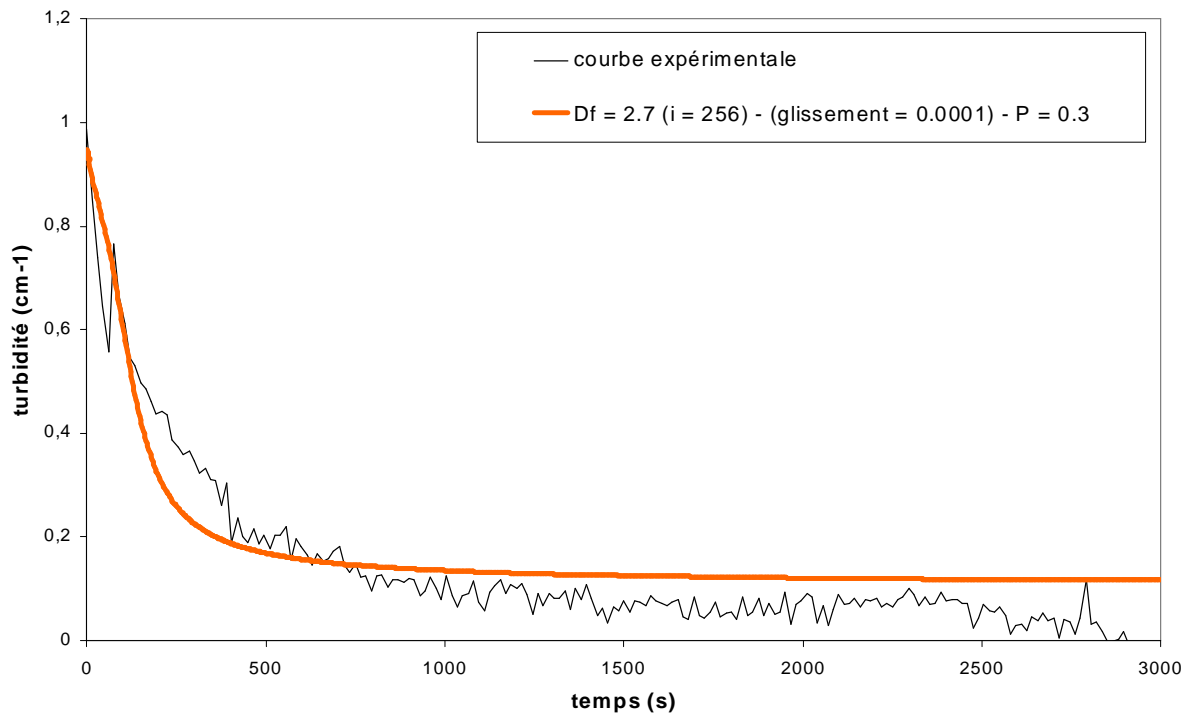


Figure IV-26 : Modélisation de l'agrégation de particules de silice 1,5 µm rendue hydrophobe à 600 tours / min ($\lambda = 500$ nm)

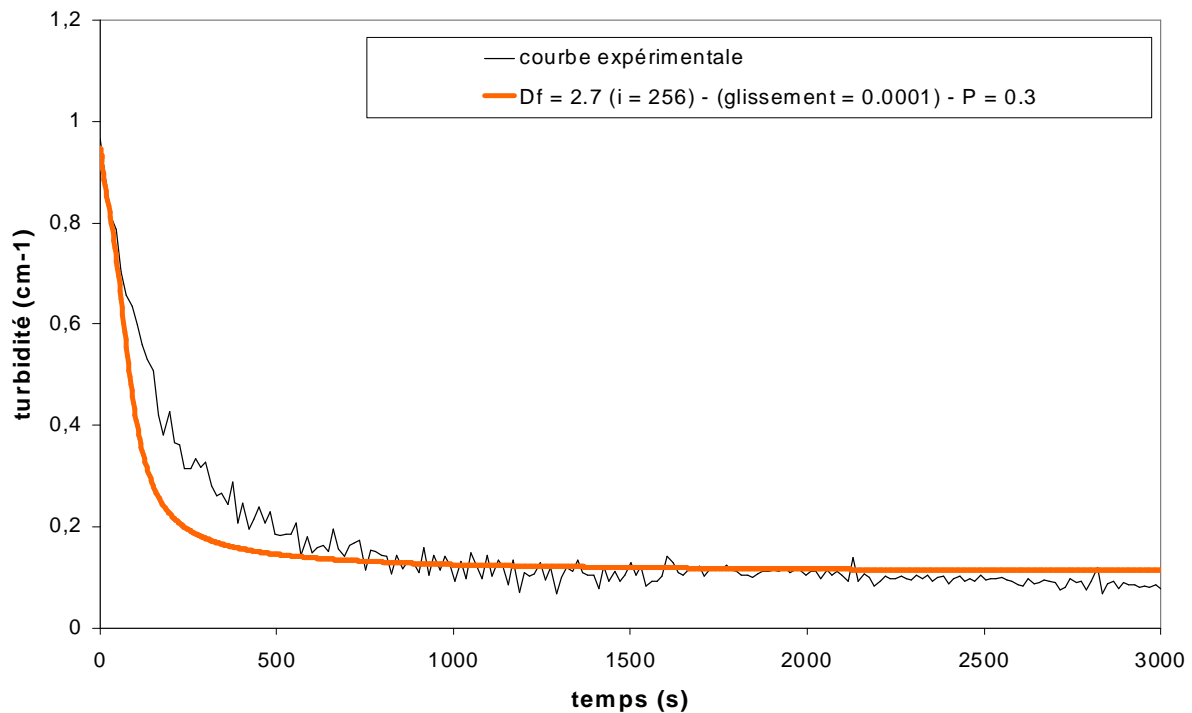


Figure IV-27 : Modélisation de l'agrégation de particules de silice 1,5 µm rendue hydrophobe à 800 tours / min ($\lambda = 500$ nm)

Les figures précédentes (IV-20 à IV-27) montrent un assez bon accord entre les courbes simulées et les courbes expérimentales. Cependant, de petites différences subsistent notamment pour la courbe à 600 tours / min (silice de 0,5 µm) et celle de 400 tours / min et 600 tours / min (silice de 1,5 µm). En réalité, il est tout à fait possible d'obtenir des courbes simulées proches des courbes expérimentales en ajustant les coefficients décrits précédemment mais nous avons cherché à garder une certaine cohérence concernant les valeurs de ces paramètres d'ajustement. Cela explique pourquoi dans les trois cas cités précédemment, l'accord entre simulation et expérience est moins bon que ce qu'il aurait

pu être mais en contrepartie, la cohérence des paramètres d'ajustement est respectée. Quoi qu'il en soit, ces différences ne sont pas normales et au regard des diverses simulations et résultats expérimentaux, il semblerait que la dimension fractale des agrégats formés en milieu non mouillant soit légèrement plus élevée que celle utilisée dans les simulations (2,75 – 2,8 par exemple). Malheureusement, nous ne pourrions vérifier cette hypothèse car comme nous l'avons déjà dit auparavant, la loi empirique qui nous sert à calculer les propriétés optiques des agrégats n'est valable que dans le domaine : $2,4 \leq D_f \leq 2,7$. A terme, il serait intéressant de pouvoir effectuer des simulations avec une dimension fractale plus élevée afin de pouvoir déterminer avec précision cette valeur et celle du glissement par la même occasion.

En revanche, la petite vague observée dans les premiers instants des simulations de l'agrégation de la silice $0,5 \mu\text{m}$ s'explique facilement. En effet, cela est dû à une mauvaise estimation des propriétés optiques du doublet ou du quadruplet mais nous avons vu au début de ce chapitre la nécessité de recourir à une loi empirique pour calculer rapidement les propriétés optiques de ces agrégats : il conviendrait alors d'utiliser la méthode DA (plus juste) pour estimer la valeur de la section efficace de diffusion du doublet ou du quadruplet.

L'analyse des figures précédentes nous conduit aux constatations suivantes. Tout d'abord, le fait d'avoir tenu compte de la présence de gaz dans le calcul des propriétés optiques engendre une diminution de la section efficace d'extinction (par compensation des indices de réfraction) qui explique la diminution de turbidité observée expérimentalement pour la silice $0,5 \mu\text{m}$ rendue hydrophobe. Cela apporte donc la preuve que les ponts gazeux existent réellement entre les particules plongées dans un milieu non mouillant. De plus, la quantité de gaz « emprisonnée » par les agrégats n'est pas négligeable, ce qui nous permet de penser que le gaz vient effectivement « entourer » les particules qui composent l'agrégat. Le fait que l'on soit obligé de prendre en compte un facteur de glissement dans les simulations permet d'ailleurs d'étayer cette hypothèse. Cependant, les valeurs de ce coefficient de glissement étant relativement faibles, il est raisonnable de penser que le gaz est surtout contenu à « l'intérieur » de l'agrégat et peu présent en surface.

Nous voyons sur les simulations que la dimension fractale est plus élevée que pour la silice hydrophile c'est-à-dire que les agrégats formés en milieu non mouillant sont plus compacts que ceux formés en milieu mouillant. Ce phénomène est attribué à la présence de gaz autour des particules qui a tendance à « regrouper » ces particules par l'intermédiaire des ponts gazeux qui vont se former entre ces particules.

Nous proposons donc (figure IV-28) une représentation d'un agrégat de silice hydrophobe.

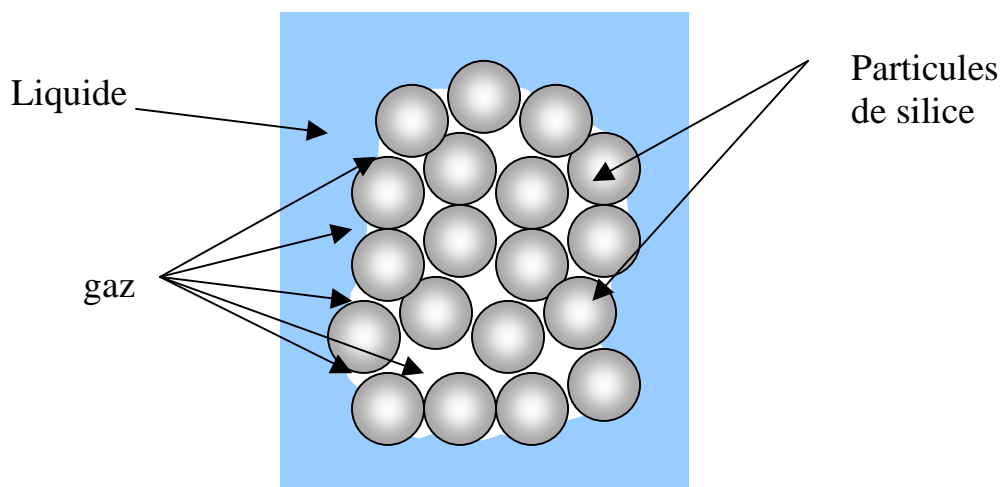


Figure IV-28 : Représentation de la répartition du gaz à l'intérieur et autour de l'agrégat

Les simulations montrent également que le coefficient de glissement est légèrement plus faible lorsque l'agrégat est compact ($D_f = 2,7$) que lorsqu'il est plus ramifié ($D_f = 2,6$ par exemple). Cela est tout à fait normal puisque les « protubérances » auront tendance à créer des zones favorables pour l'emprisonnement du gaz (figure IV-29).

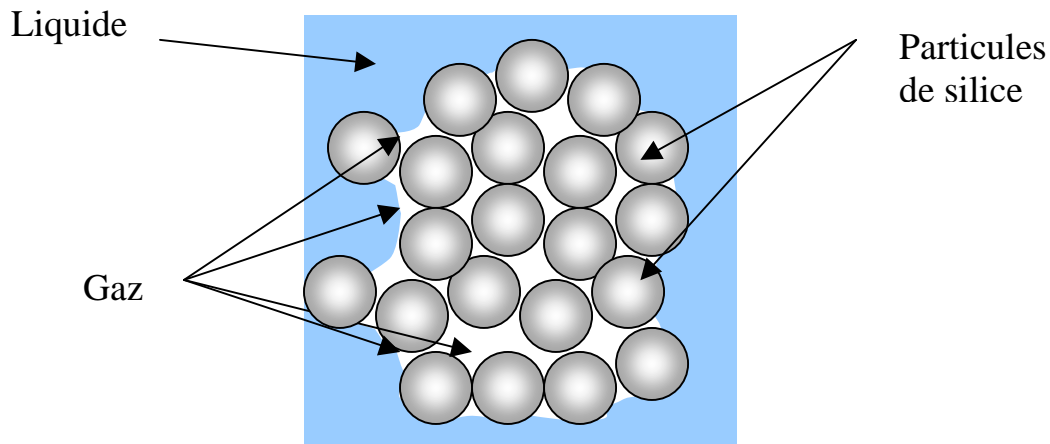


Figure IV-29 : Représentation de la répartition du gaz à l'intérieur et autour d'un agrégat de dimension fractale plus faible

De même, les hypothèses faites jusqu'à présent concernant la résistance à la rupture des agrégats formés en milieu non mouillant (cohésion de l'agrégat attribuée à la présence de ponts gazeux), se révèlent exactes puisque les agrégats comportent plusieurs centaines, voir plusieurs milliers pour les $0,5 \mu\text{m}$. Encore une fois, nous remarquons que les agrégats formés avec de petites particules comportent beaucoup plus de particules primaires par agrégats que ceux formés avec de grosses particules.

Le tableau IV-5 compare le nombre de particules primaires composant les agrégats déduit des simulations avec celui des expériences de sédimentation.

| | Silice hydrophobe de $0,5 \mu\text{m}$ | | | |
|------------------------|--|--------|-------|-------|
| ω (tours / min) | 200 | 400 | 600 | 800 |
| Sédimentation | --- | 52 000 | 2 500 | 1 050 |
| Modélisation | 2 048 | 2 048 | 2 048 | 900 |

Tableau IV-5 : comparaison du nombre de particules primaires composant les agrégats d'après différentes méthodes

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par analyse des courbes de sédimentation montre que pour les fortes vitesses d'agitation (600 et 800 tours/min), les résultats s'accordent plutôt bien. En revanche, pour les faibles vitesses d'agitation (200 et 400 tours / min), la différence est grande mais peut s'expliquer du fait qu'à ces vitesses d'agitation les agrégats formés sont relativement gros et ont donc tendance à sédimenter avant l'arrêt de l'agitation : l'analyse des courbes de sédimentation est donc faussée lorsque les agrégats en présence ont une taille très importante.

IV.3.2 Influence d'un milieu désaéré

Les figures (IV-30 à IV-33) représentent les courbes expérimentales d'agrégation de la silice hydrophobe 0,5 μm en milieu désaéré et aéré comparées aux simulations faites précédemment (figure IV-20 à IV-23) qui correspondaient à l'agrégation de la silice hydrophobe 0,5 μm en milieu aéré.

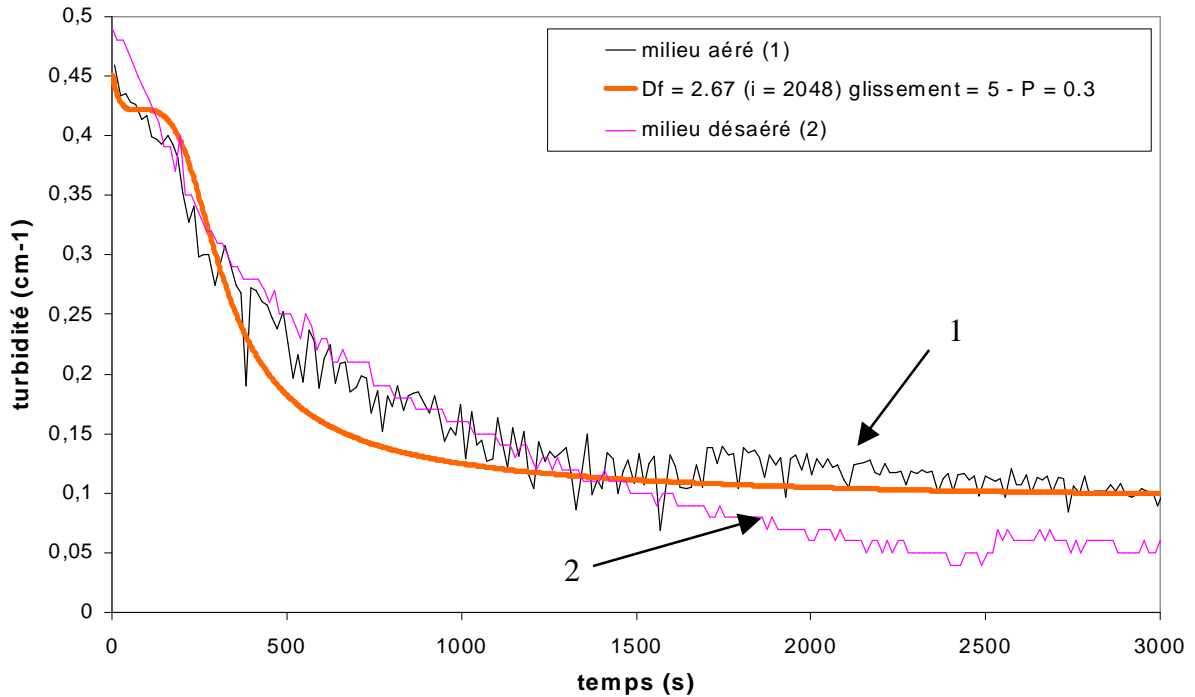


Figure IV-30 : Comparaison simulation milieu aéré – expérience milieu désaéré pour la silice hydrophobe 0,5 μm à 200 tours / min ($\lambda = 550 \text{ nm}$)

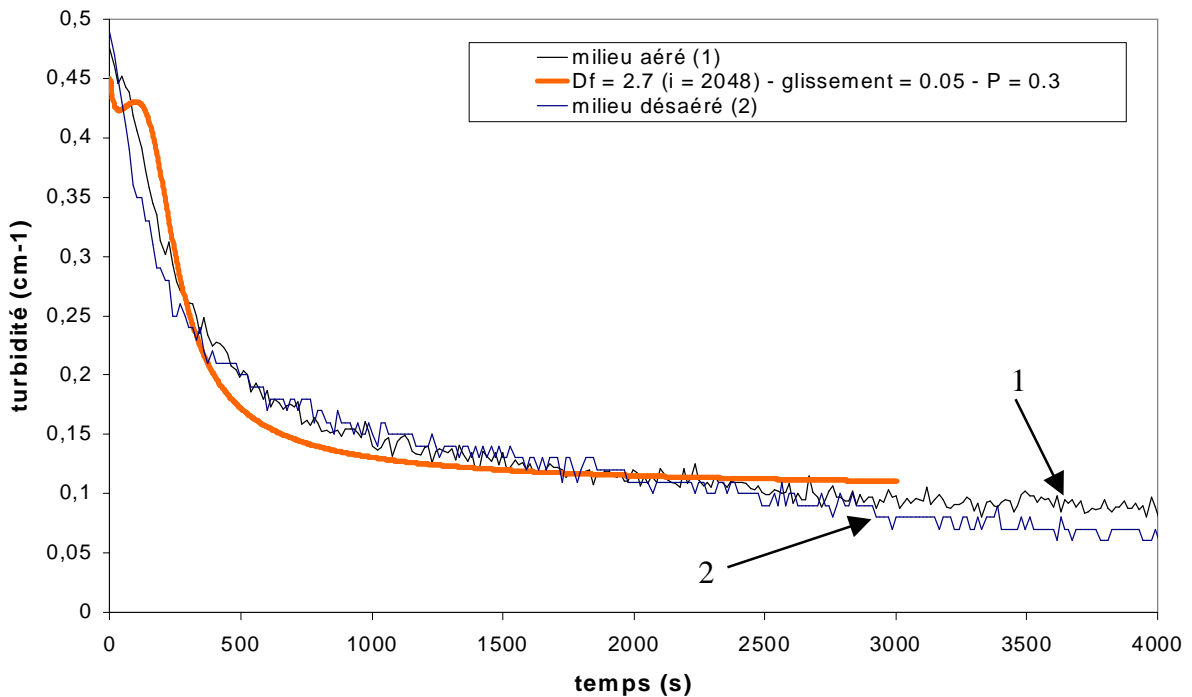


Figure IV-31 : Comparaison simulation milieu aéré – expérience milieu désaéré pour la silice hydrophobe 0,5 μm à 400 tours / min ($\lambda = 550 \text{ nm}$)

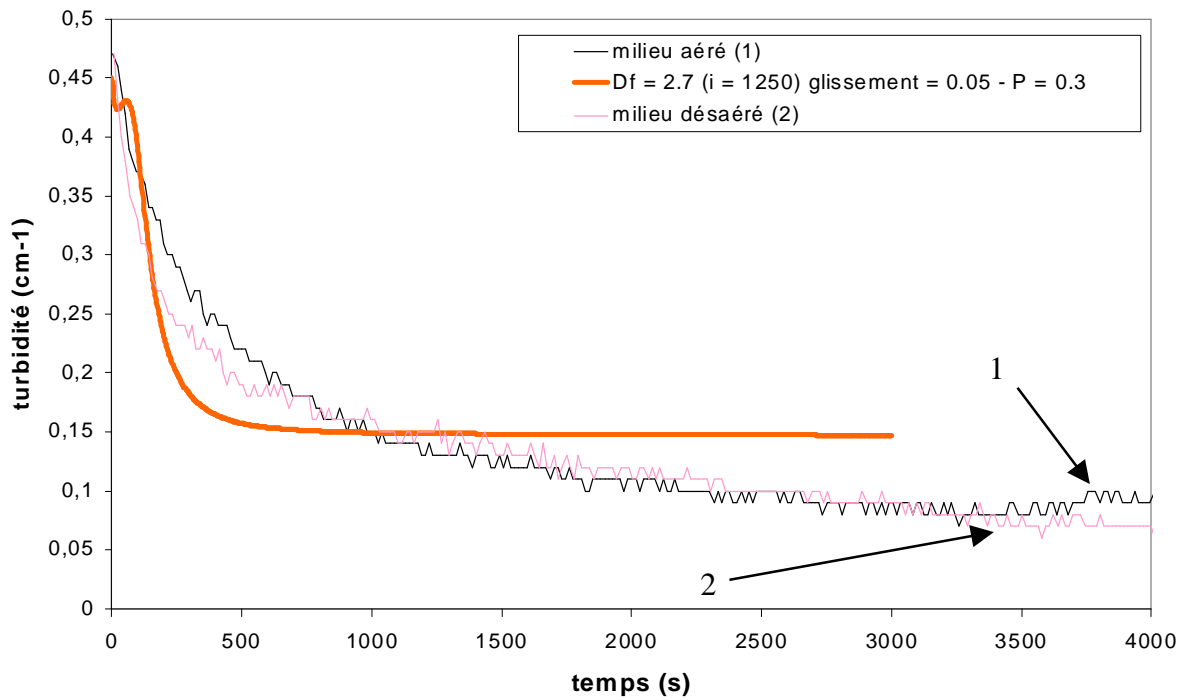


Figure IV-32 : Comparaison simulation milieu aéré – expérience milieu désaéré pour la silice hydrophobe 0,5 μm à 600 tours / min ($\lambda = 550 \text{ nm}$)

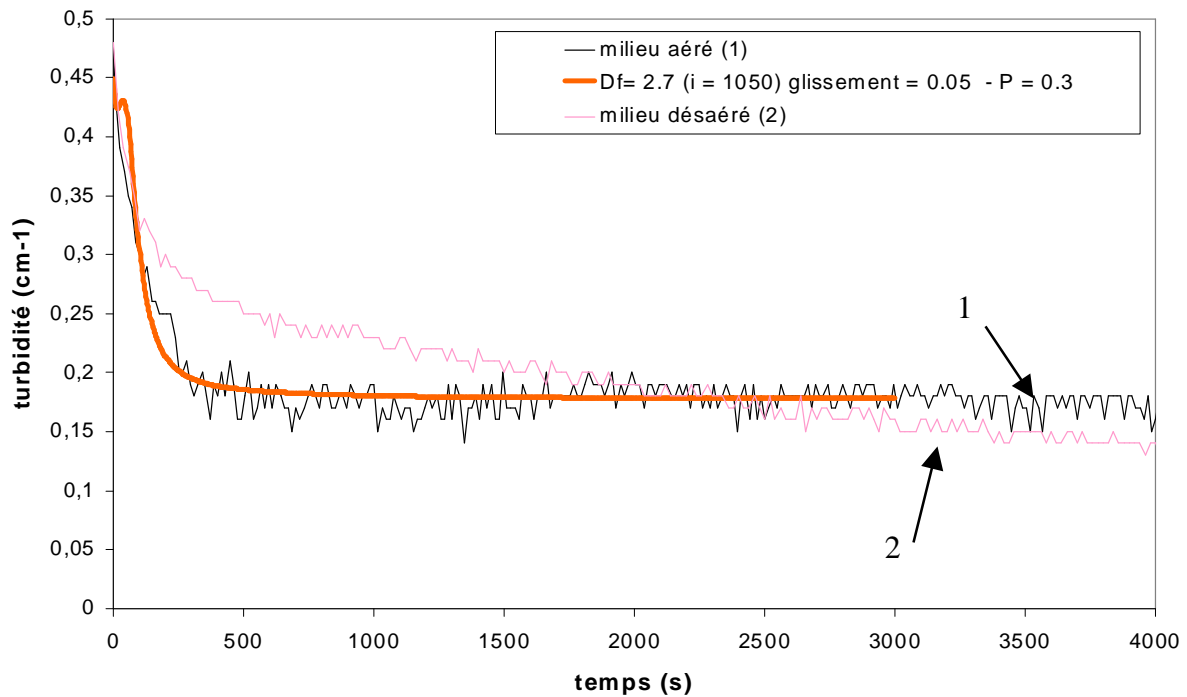


Figure IV-33 : Comparaison simulation milieu aéré – expérience milieu désaéré pour la silice hydrophobe 0,5 μm à 800 tours / min ($\lambda = 550 \text{ nm}$)

L'analyse de ces courbes montrent une assez bonne concordance entre courbes expérimentales et simulations pour les premiers instants de l'agrégation mais au fil du temps, l'écart entre ces courbes a tendance à s'accroître. Cela signifie donc que les phénomènes propres à l'agrégation en milieu non mouillant (présence de ponts gazeux, agrégats plus compacts) se produisent systématiquement que l'on soit en milieu aéré ou non.

Rappelons qu'en milieu désaéré la captation des agrégats dans la partie supérieure du réacteur est absente contrairement aux expériences en milieu aéré. L'importance concomitante de la sédimentation peut s'expliquer soit par un contenu gazeux (P) des agrégats amoindri (en milieu désaéré), soit par une plus faible efficacité de captation de ces agrégats à la partie supérieure du réacteur. La comparaison expérience – simulation montre que le contenu en gaz des agrégats et donc l'agrégation sont peu altérés par la « désaération » du milieu. Cependant, il faut rappeler que la silice est dispersée grâce aux ultrasons et dans un petit volume de liquide (≈ 80 ml). Or, cette suspension n'est pas désaérée (autrement la perte de matière est très importante) et donc, à cause des ultrasons, une certaine quantité d'air est présente dans la suspension. Cette petite quantité d'air pourrait donc être suffisante pour favoriser la création des ponts gazeux mais insuffisante pour « alléger » les agrégats et leur permettre de se faire capturer à l'interface liquide – gaz.

En résumé, le modèle d'agrégation utilisé est tout à fait valable pour simuler l'agrégation de particules solides en milieu non mouillant et en milieu désaéré.

IV.3.3 Influence de la mouillabilité

Le second paramètre dont nous avons cherché à modéliser l'effet est la mouillabilité. En effet, d'après la littérature ce paramètre doit avoir une influence relativement importante puisque les interactions entre particules dépendent principalement de la mouillabilité du matériau au travers de l'angle de contact. Pour modifier la valeur de cet angle de contact, nous rajoutons de l'éthanol dans le milieu aqueux. Cependant, cet ajout d'éthanol entraîne quelques modifications des conditions d'agrégation (§ I.1.1.3 et I.2.5.3). Des simulations ont d'abord été réalisées sur les silices hydrophiles ($0,5 \mu\text{m}$) afin de vérifier si nos modèles prenaient en compte correctement les effets dus aux propriétés physiques du mélange eau - éthanol (modification de la viscosité, propriétés optiques...). Elles ont été ensuite effectuées pour les silices hydrophobes $0,5 \mu\text{m}$.

IV.3.3.1 Silice hydrophile

Les figures (IV-34 à IV-38) représentent l'évolution de la turbidité pour des silices hydrophiles $0,5 \mu\text{m}$ pour plusieurs pourcentages d'éthanol dans l'eau.

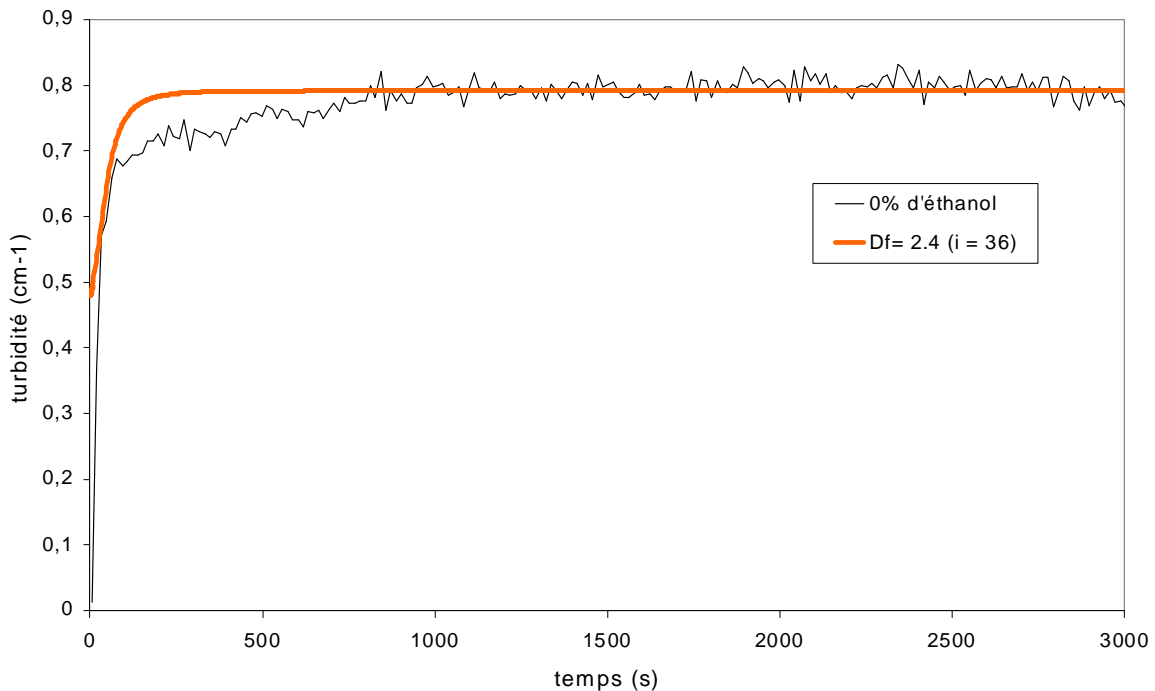


Figure IV-34 : Modélisation de l'agrégation de la silice $0,5 \mu\text{m}$ à 600 tours/min ($\lambda = 550$ nm) dans l'eau

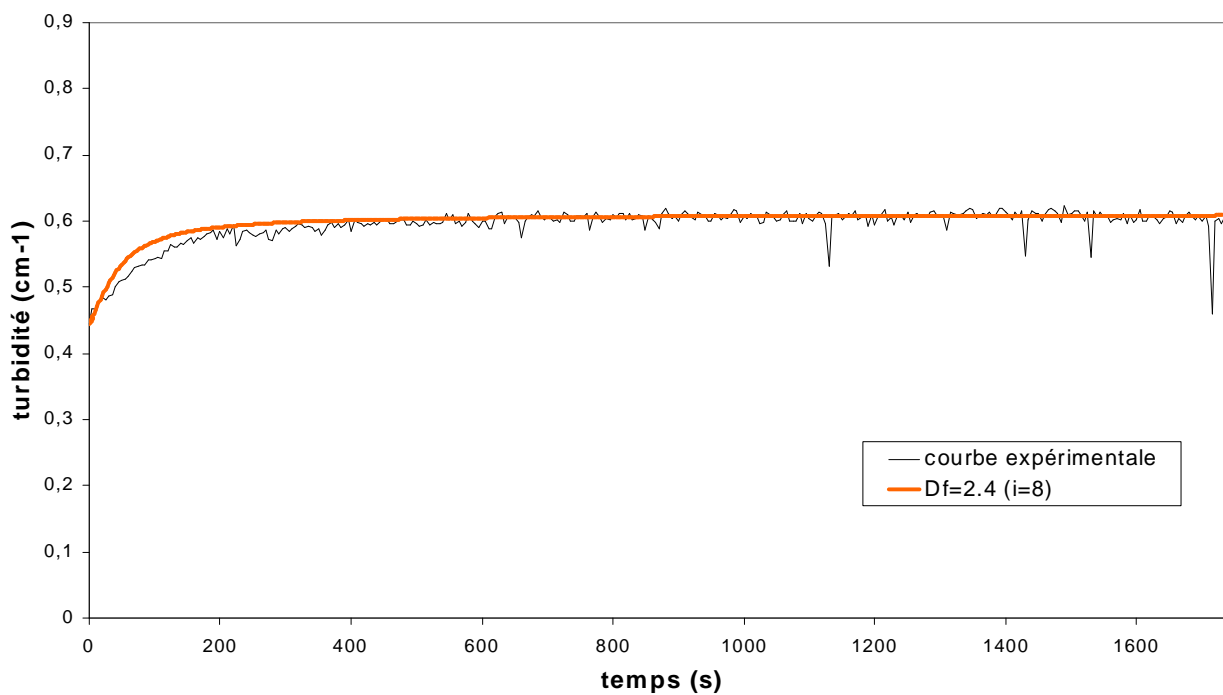


Figure IV-35 : Modélisation de l'agrégation de la silice 0,5 μm à 600 tours/min ($\lambda = 550$ nm) dans un mélange eau – éthanol 10 %

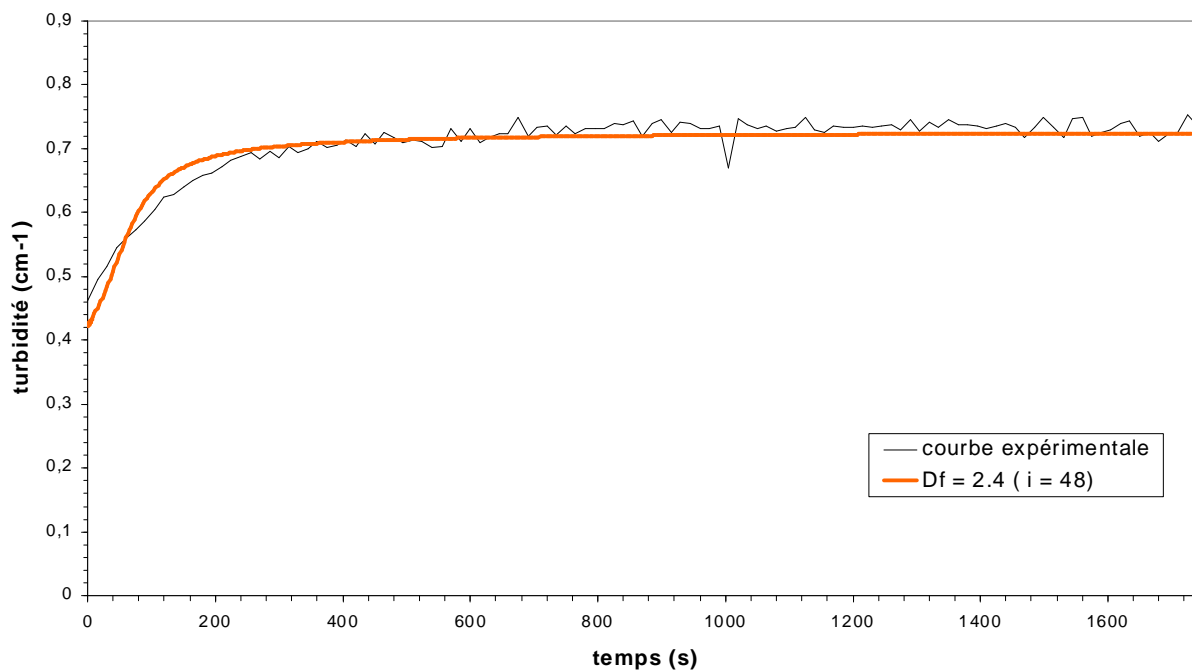


Figure IV-36 : Modélisation de l'agrégation de la silice 0,5 μm à 600 tours/min ($\lambda = 550$ nm) dans un mélange eau – éthanol 15 %

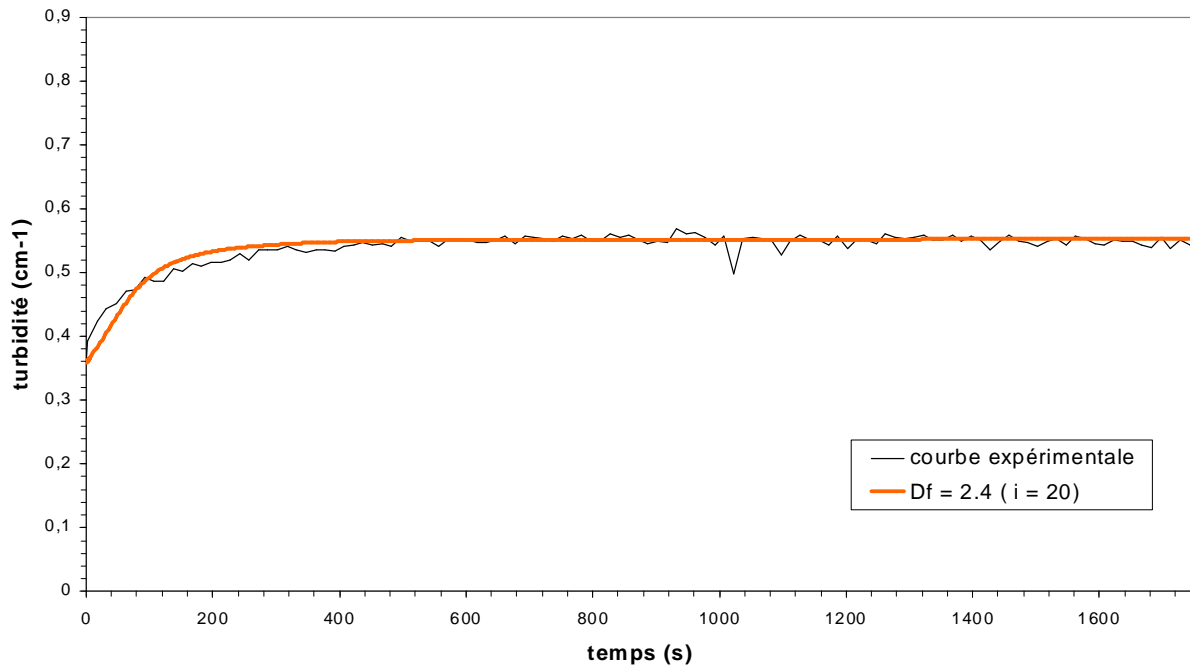


Figure IV-37 : Modélisation de l'agrégation de la silice 0,5 μm à 600 tours/min ($\lambda = 550 \text{ nm}$) dans un mélange eau – éthanol 30 %

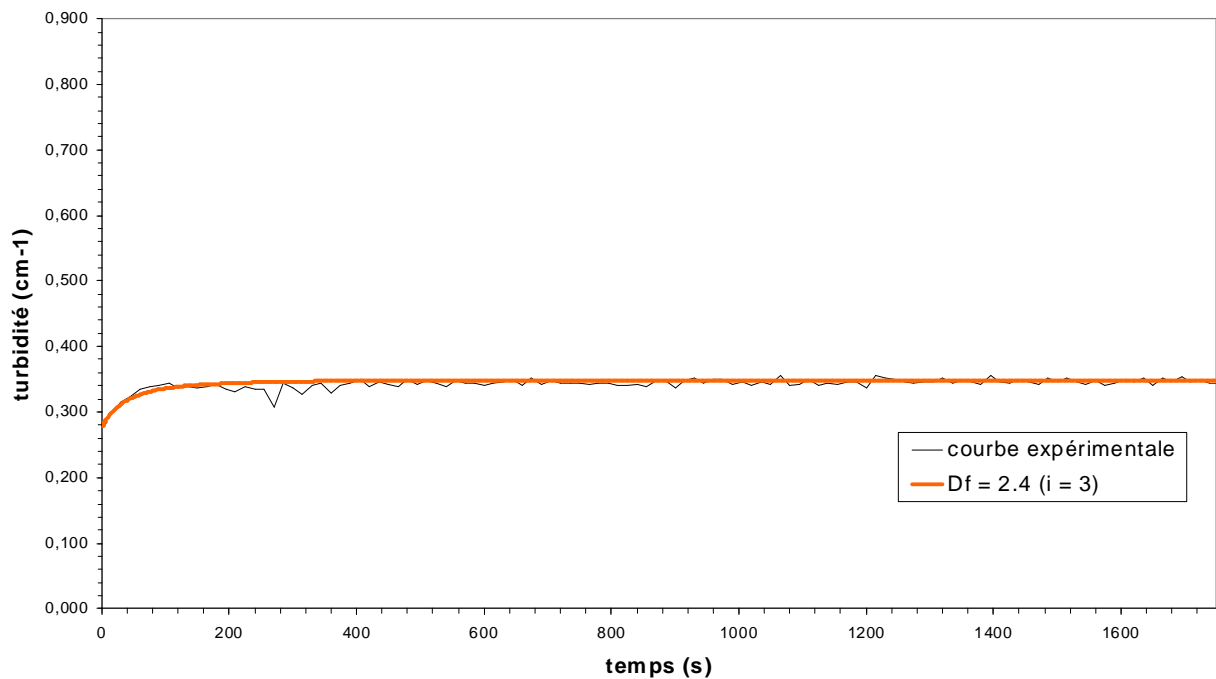


Figure IV-38 : Modélisation de l'agrégation de la silice 0,5 μm à 600 tours/min ($\lambda = 550 \text{ nm}$) dans un mélange eau – éthanol 60 %

Nous constatons que plus le pourcentage d'éthanol augmente, moins l'agrégation s'effectue puisque le nombre moyen de particules primaires par agrégat devient de plus en plus faible.

Une des hypothèses envisagées pour expliquer cela s'appuie sur des travaux effectués par [Shinto, Miyahara, Higashitani 2000] où ces auteurs simulent (tout en s'appuyant sur des mesures effectuées avec un AFM) l'interaction entre deux particules dans des mélanges eau – alcool.

Leurs résultats montrent que les amphiphiles (l'éthanol dans notre cas) viennent s'adsorber à la surface des particules hydrophiles et forment alors une couche stable autour de la particule.

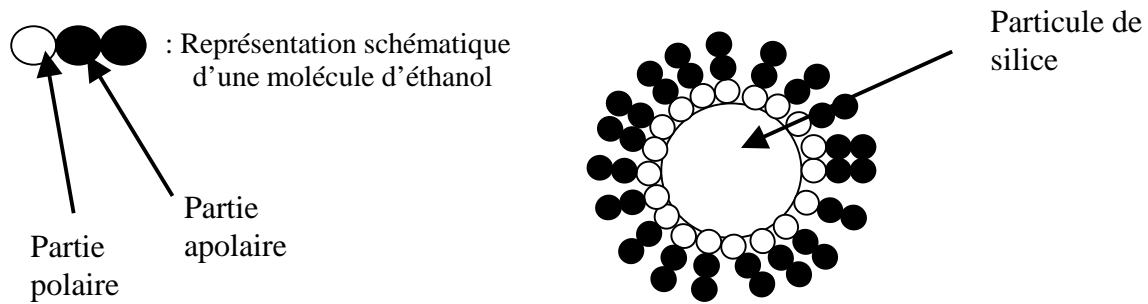


Figure IV-39 : Représentation schématique d'une particule de silice entourée de molécules d'éthanol

En présence d'eau les molécules d'eau viennent s'insérer entre la surface de la particule et la tête de l'amphiphile mais n'empêche pas la formation de la couche d'amphiphile.

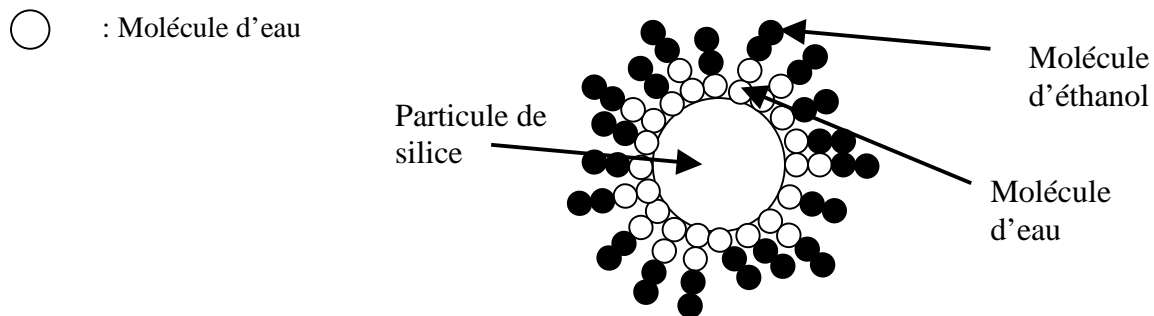


Figure IV-40 : Représentation schématique d'une particule de silice entourée de molécules d'éthanol en présence d'eau

Ainsi, à cause de l'orientation des molécules d'éthanol (partie polaire orientée en direction de la particule de silice), les particules de silice ne parviennent pas à s'agglomérer lorsque le pourcentage volumique d'éthanol dans le mélange eau – éthanol est important.

Cet effet n'est certes pas pris en compte dans le modèle mais cela explique pourquoi les résultats des simulations montrent que le nombre moyen de particules primaires par agrégat est plus faible en présence d'éthanol.

Remarque :

Bien qu'étant reproductible, l'expérience effectuée à 10 % volumique d'éthanol et pour des particules de 0,5 µm ne cadre pas avec les commentaires fait ci-dessus (contrairement aux autres expériences) mais, aucune explication de ce comportement n'est avancée pour le moment.

IV.3.3.2 Silice hydrophobe

Les figures (IV-41 à IV-45) représentent l'évolution de la turbidité pour des silices hydrophobes 0,5 μm pour plusieurs pourcentages d'éthanol dans l'eau.

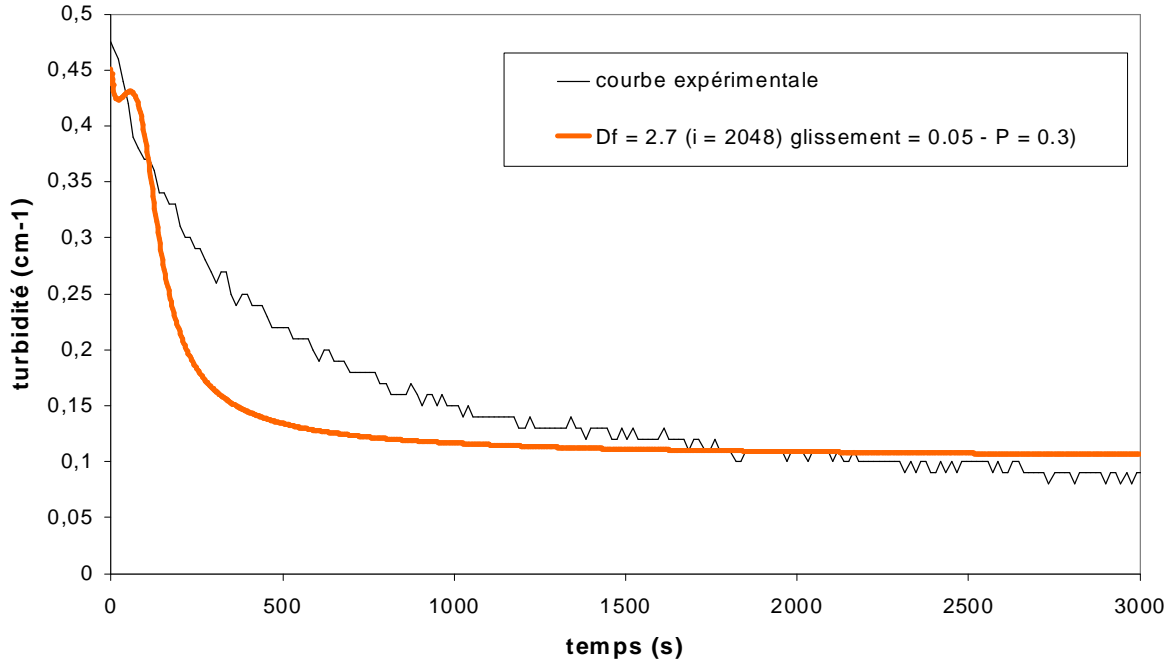


Figure IV-41 : Modélisation de l'agrégation de la silice hydrophobe 0,5 μm à 600 tours/min ($\lambda = 550 \text{ nm}$) dans un mélange eau – éthanol 3,45 %

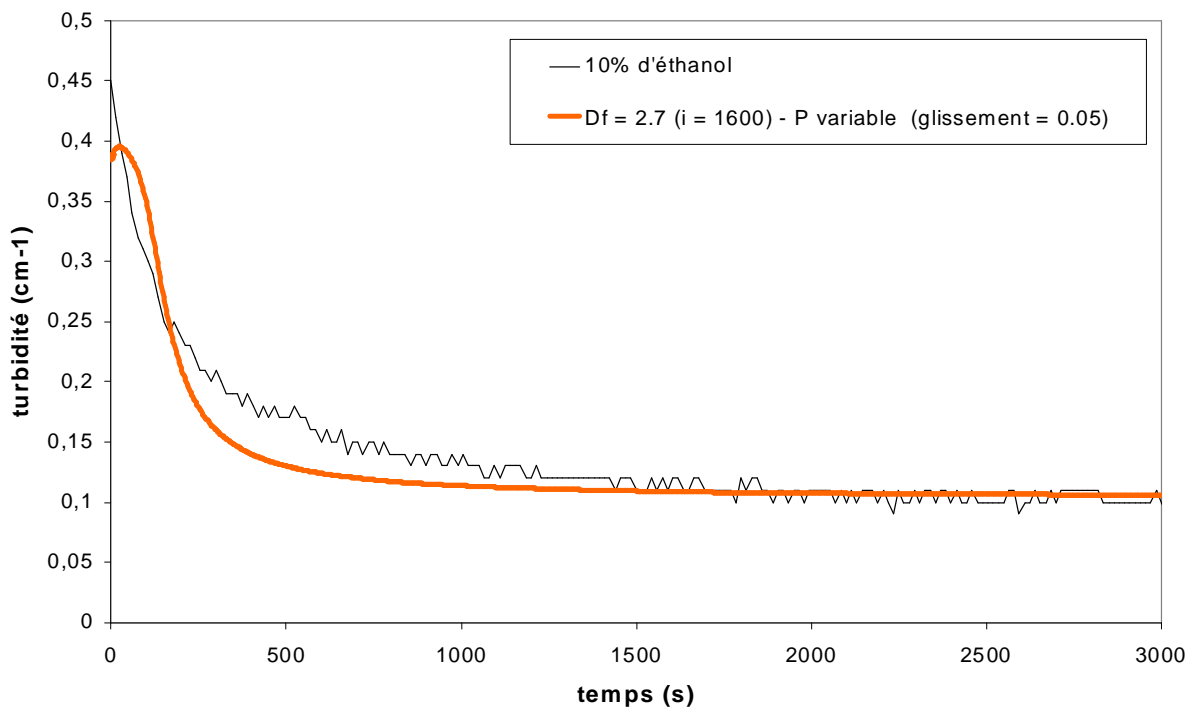


Figure IV-42 : Modélisation de l'agrégation de la silice hydrophobe 0,5 μm à 600 tours/min ($\lambda = 550 \text{ nm}$) dans un mélange eau – éthanol 10 %

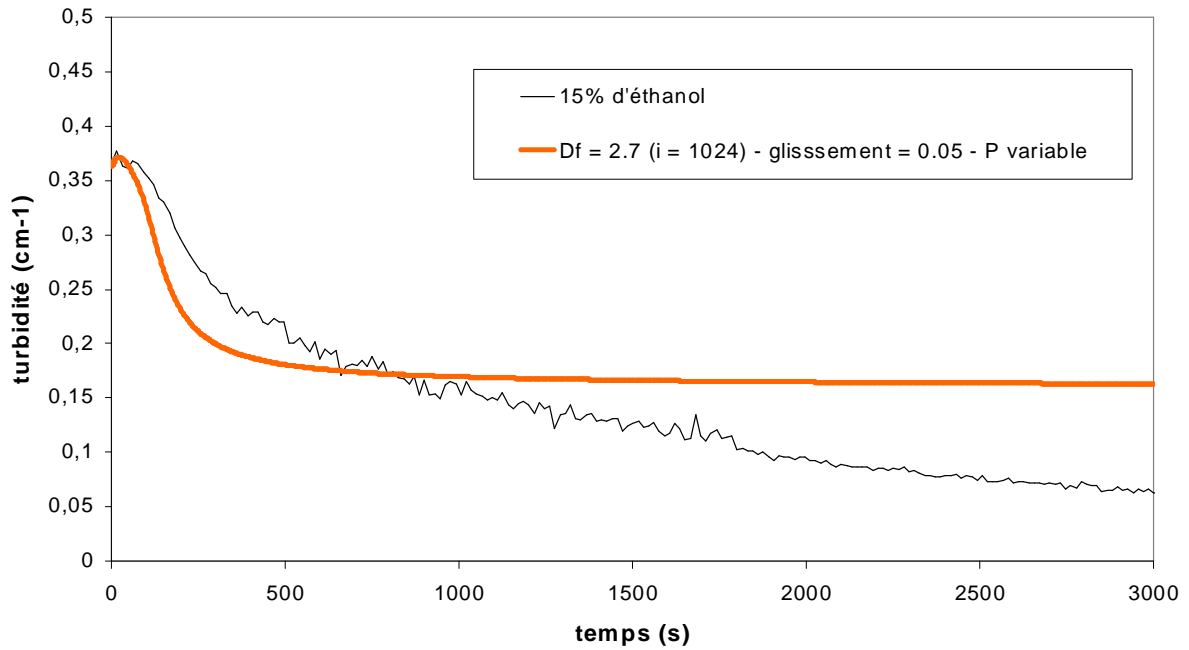


Figure IV-43 : Modélisation de l'agrégation de la silice hydrophobe 0,5 μm à 600 tours/min ($\lambda = 550 \text{ nm}$) dans un mélange eau – éthanol 15 %

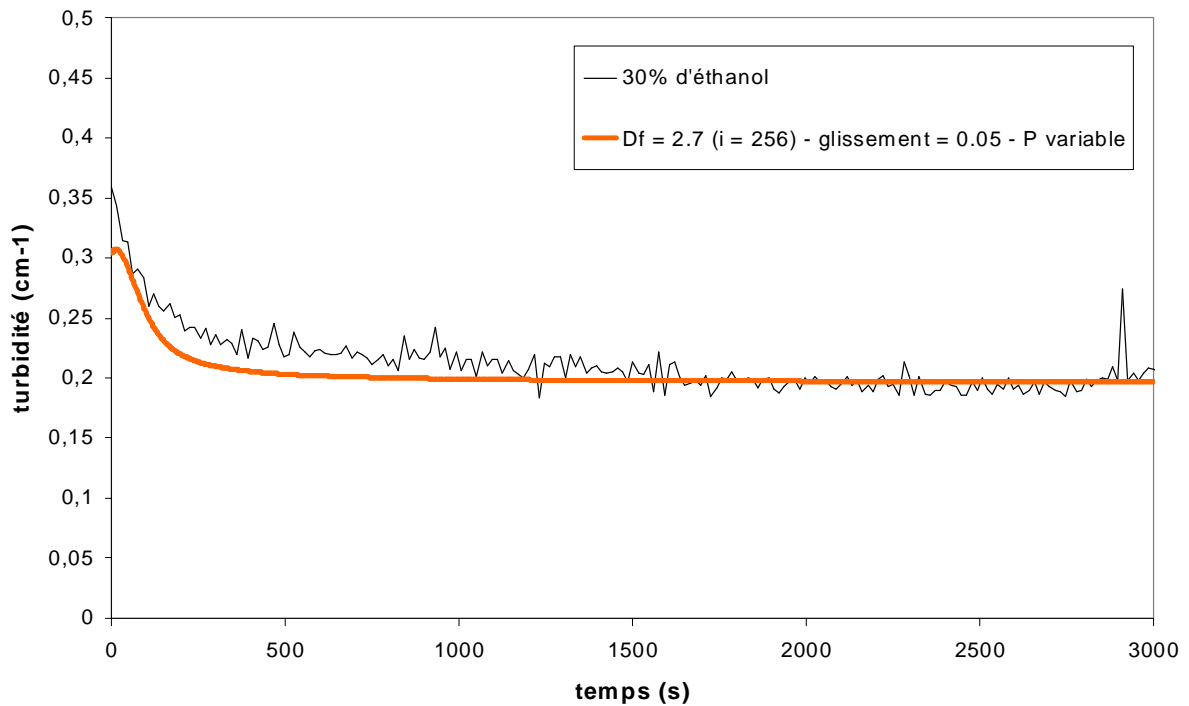


Figure IV-44 : Modélisation de l'agrégation de la silice hydrophobe 0,5 μm à 600 tours/min ($\lambda = 550 \text{ nm}$) dans un mélange eau – éthanol 30 %

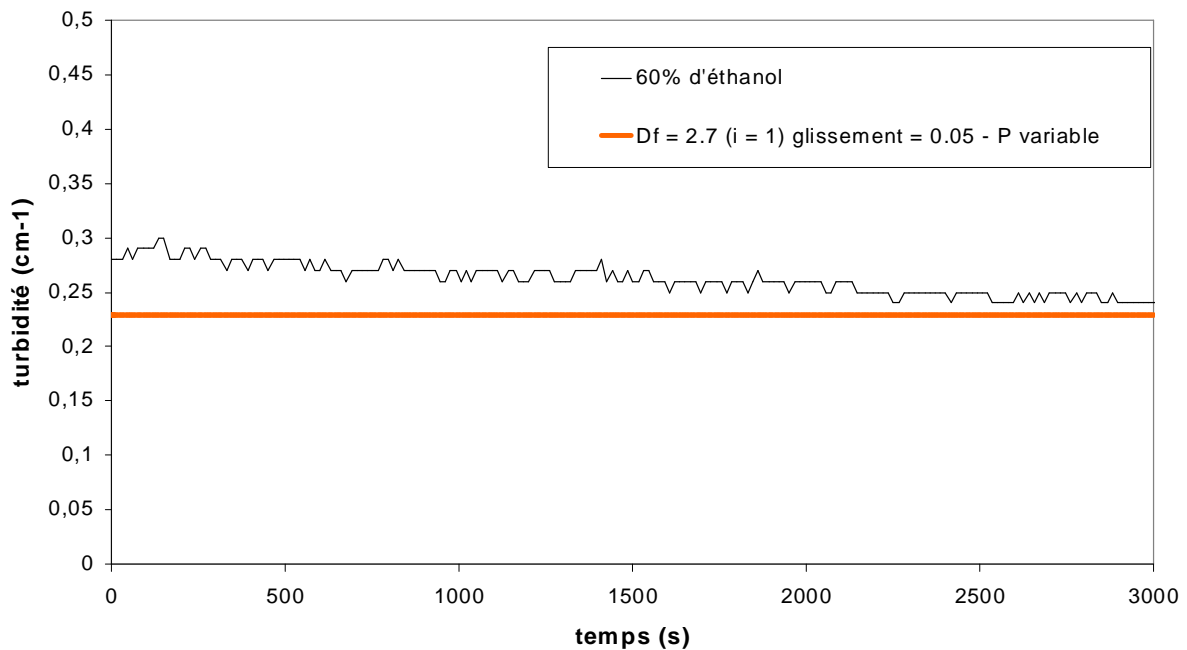


Figure IV-45 : Modélisation de l'agrégation de la silice hydrophobe 0,5 μm à 600 tours/min ($\lambda = 550 \text{ nm}$) dans un mélange eau – éthanol 60 %

Les courbes ci-dessus (figures IV-41 à IV-45) montrent que plus le pourcentage volumique d'éthanol augmente dans le milieu, moins l'agrégation s'effectue. Ces résultats sont tout à fait en accord avec les observations faites auparavant. Ainsi, pour l'expérience à 60 % d'éthanol, on remarque qu'il n'y a plus d'agrégation puisque l'on est uniquement en présence de particules primaires.

Remarque :

Aucune explication n'est avancée pour expliquer l'écart entre la simulation et la courbe expérimentale pour l'expérience effectuée à 15 % d'éthanol.

Pour les simulations dont le pourcentage volumique d'éthanol est supérieur ou égal à 10 %, nous avons utilisé (pour obtenir une meilleure adéquation expérience – simulation) une fraction volumique en gaz variable c'est-à-dire telle que la quantité de gaz est d'autant plus importante que le nombre de particules primaires composant l'agrégat est grand :

$$P = a \frac{bi}{1+bi} \quad \text{(Eq. IV-17)}$$

avec $a = 0.3$ et $b = 0.1$

L'hypothèse émise pour expliquer que la quantité de gaz augmente au fur et à mesure que l'agrégation s'effectue, serait due à la viscosité plus importante du milieu (due à la présence d'éthanol) si bien que le liquide est plus difficile à drainer entre les particules, et de ce fait le pont gazeux se créera plus difficilement lorsque seules quelques particules primaires sont présentes. Lorsque leur nombre augmentera, des zones favorables à la « capture » du gaz se créeront et la quantité de gaz global augmentera alors jusqu'à atteindre une valeur limite ($P_{\infty} = 0,3$ dans notre cas).

On peut également remarquer sur ces simulations que la dimension fractale reste élevée ($D_f = 2,7$) et que la valeur du coefficient de glissement reste faible ($= 0,05$).

Dans ces simulations, nous ne prenons pas en compte l'effet de la force hydrophobe dont la portée varie, rappelons-le, avec la valeur de l'angle de contact qui dépend du pourcentage d'éthanol dans le milieu. Cependant, étant donné la complexité des phénomènes présents et la précision de mes mesures, il n'est pas paru nécessaire ou pertinent de faire intervenir la force hydrophobe.

IV.4 Synthèse

Pour résumer les aspects les plus importants de ce quatrième chapitre, une synthèse peut être faite en ce qui concerne les principaux résultats obtenus.

Tout d'abord, préalablement à la modélisation, il était nécessaire de choisir des modèles optiques qui rendent compte de la diffusion de la lumière par les particules aussi bien pour des agrégats ne contenant pas de gaz que pour ceux en contenant. Ainsi, les agrégats formés avec de la silice hydrophile (=absence de gaz dans l'agrégat) ont été traités indépendamment de ceux formés avec de la silice hydrophobe (=présence de gaz entre et/ou autour de l'agrégat).

Dans le premier cas, les modèles optiques retenus sont :


- Diffraction Anormale (lorsque $i \leq 64$ particules primaires)
- Indice de Réfraction Equivalent (lorsque $i \geq 64$ particules primaires)

Dans le second cas, étant donné que l'on est en présence de gros agrégats, nous utiliserons le modèle de l'Indice de Réfraction Equivalent mais ce dernier sera modifié pour prendre en compte la présence de gaz d'une part et pour obtenir des résultats jugés plus fiable d'autre part.

Si l'on s'intéresse désormais à la modélisation des phénomènes d'agrégation – fragmentation, les résultats montrent que les agrégats formés en milieu mouillant (silice hydrophile) sont petits (quelques dizaines de particules primaires tout au plus) et de dimension fractale proche de 2,4.

En revanche, les agrégats formés en milieu non mouillant (silice hydrophobe) ont une taille plus importante (plusieurs centaines ou milliers de particules primaires suivant la taille des particules primaires), sont plus compacts ($D_f \approx 2,7 - 2,8$) et le gaz est surtout contenu à « l'intérieur » de l'agrégat.

Enfin, l'augmentation d'éthanol dans le milieu de dispersion se traduit par une agrégation moins importante et ce, aussi bien dans le cas mouillant que non mouillant.



Conclusion et perspectives

V CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La compréhension des mécanismes d'agrégation de particules d'alumine dans les bains d'acier liquide revêt une très grande importance pour connaître la taille finale et la morphologie de ces inclusions. L'objectif final de ce travail était donc d'étudier expérimentalement la formation de ces inclusions.

La difficulté de travailler avec de l'acier liquide ($T \approx 1900$ K), a été tournée en remplaçant le système industriel par un système modèle dont les phénomènes d'agrégation sont supposés proches. Notre choix s'est donc porté sur un système eau – particules de silice rendues hydrophobes afin d'étudier l'agrégation en milieu non mouillant comme c'est le cas pour les particules d'alumine plongées dans l'acier liquide.

De par leur nature, les agrégats sont relativement fragiles et donc il convenait de les étudier in-situ, c'est-à-dire à l'endroit même où ils se forment. Cela a pu se faire grâce à un capteur turbidimétrique développé au laboratoire. Ainsi, la plupart des études expérimentales ont été réalisées avec ce capteur bien que d'autres méthodes aient été utilisées ; notamment un analyseur de fluctuations de turbidité (Aello 4000) placé on-line et un analyseur de microphotographies de prélèvements de la suspension eau –silice. Ces différentes méthodes ont permis d'évaluer indépendamment la taille moyenne des agrégats en fin de processus.

Le fait d'étudier l'agrégation en milieu non mouillant a nécessité de comprendre les processus d'agrégation d'une part et ceux propres aux interactions hydrophobes (dues au milieu non mouillant) d'autre part. C'est pourquoi nous avons étudié l'effet d'un certain nombre de paramètres tels que la vitesse d'agitation, la mouillabilité. Pour coller au mieux au processus industriel, nous avons également étudié l'agrégation en milieu désaéré ainsi que l'effet de la présence de bulles dans la suspension.

Ces expériences ont permis de mettre en évidence un certain nombre d'informations concernant les processus d'agrégation et qui plus est en milieu non mouillant.

Tout d'abord, les expériences montrent que les agrégats formés avec des particules de silice $0,5 \mu\text{m}$ comportent beaucoup plus de particules qu'avec les silices $1,5 \mu\text{m}$.

La vitesse d'agrégation des particules hydrophobes dans l'eau est voisine de celle des particules hydrophiles. La mouillabilité a peu d'influence sur la vitesse d'agrégation. Cependant, les agrégats en fin de processus contiennent quelques unités ou dizaines de particules primaires dans le cas des silices hydrophiles et quelques milliers dans le cas des silices hydrophobes.

Lorsque l'agrégation s'effectue avec des particules de silices hydrophiles, le fait d'augmenter la vitesse d'agitation du milieu se traduit par une augmentation de la fragmentation. Cet effet est encore vrai pour des particules de silice rendues hydrophobes mais est moins prononcé, ce qui aboutit à la formation d'agrégats beaucoup plus gros et plus compacts.

Les agrégats formés en milieu non mouillant (= particules hydrophobes) peuvent comporter plusieurs milliers de particules. La raison principale de cet effet est la formation thermodynamiquement possible de ponts gazeux entre les particules plongées dans un milieu non mouillant, lesquels jouent plus ou moins le rôle d'un lien élastique entre les particules augmentant leur résistance à la fragmentation.

En milieu désaéré la présence de ponts gazeux entre les particules hydrophobes a été confirmée et donc, l'origine de ces ponts gazeux est attribuée à la rugosité des particules ou à des micro-cavités présentes à leur surface.

La présence de ponts gazeux a d'ailleurs été confirmée par les modèles optiques puisque pour obtenir l'inversion de tendance des courbes de turbidité entre la silice hydrophile $0,5 \mu\text{m}$ et la silice hydrophobe $0,5 \mu\text{m}$, il est nécessaire de prendre en compte la présence de gaz au sein de l'agrégat. Deux modèles optiques adaptés aux systèmes silice – eau en général, ont donc été choisis et modifiés pour prendre en compte la présence de gaz :

- la diffraction anormale (DA)
- l'indice de réfraction équivalent (IRE)

Bien que ces deux modèles engendrent des résultats similaires, le modèle DA est plus précis pour le calcul des valeurs de sections efficaces de diffusion mais nécessite des temps de calcul beaucoup plus longs que le modèle IRE. Ainsi, le modèle DA est utilisé lorsque les agrégats sont petits ($i \leq 64$) tandis qu'il vaut mieux utiliser le modèle IRE pour de gros agrégats ($i > 64$).

Ces modèles optiques conjugués au modèle d'agrégation (et en accord avec les résultats expérimentaux trouvés auparavant) ont fourni divers renseignements sur la morphologie et la « composition » des agrégats. En effet, les modèles montrent que les agrégats de silice formés en milieu mouillant ont une dimension fractale de 2,4 et comportent tout au plus quelques dizaines de particules primaires tandis que les agrégats formés en milieu non mouillant sont beaucoup plus compacts ($D_f \approx 2,7$) et plus gros (plusieurs centaines ou milliers de particules primaires suivant la taille de celles-ci, à savoir $1,5$ ou $0,5 \mu\text{m}$). Enfin, ces modèles permettent de faire l'hypothèse que le gaz est surtout contenu à « l'intérieur » de l'agrégat (cf figure IV-29) et peu présent en surface. Cela milite en faveur du fait que le gaz est surtout présent dans les ponts gazeux qui lient les particules entre elles et dans les zones favorables à la capture du gaz (ramifications de l'agrégat par exemple).

Les expériences réalisées en faisant varier le pourcentage volumique d'éthanol dans le milieu aqueux et donc la mouillabilité, montrent que plus ce pourcentage augmente, moins l'agrégation s'effectue puisque le nombre moyen de particules primaires par agrégat devient plus faible. De plus, au-delà de 60 % volumique d'éthanol dans le mélange eau – éthanol, l'agrégation est inhibée et seules les particules primaires demeurent dans la suspension.

Un autre point intéressant qui se dégage des expériences concerne l'injection de bulles dans la suspension durant l'agrégation. Ces expériences montrent qu'il n'y a pas capture des agrégats hydrophiles par les bulles contrairement aux agrégats formés avec des particules de silice rendue hydrophobe. L'injection des bulles accélère l'agrégation initiale des particules hydrophobes car la turbulence dans la suspension est alors plus importante, mais au final, défavorise l'agrégation. En effet, à cause de la forte turbulence dans le milieu, des agrégats de grandes tailles se forment rapidement et se font donc capturer par les bulles laissant en suspension les petits agrégats et les particules isolées. Ainsi, du fait de leur faible concentration, la probabilité de collision devient moindre d'où un maintien en suspension de ces petits objets.

En conclusion, ces résultats expérimentaux et théoriques sont prometteurs (bonne reproductibilité, résultats cohérents entre eux et cadrant avec la théorie, modèles optiques et d'agrégation validés). Cependant, des études complémentaires seront nécessaires pour affiner ces travaux. Nous pouvons ainsi dégager un certain nombre de perspectives.

Il est envisagé de mesurer la force d'interaction entre deux particules de silice en situation non mouillante en utilisant pour cela un microscope à force atomique.

Malgré la difficulté de mise en oeuvre, il serait intéressant de poursuivre l'étude consistant à mesurer la section efficace de diffusion (analyseur de fluctuations de turbidité) pour des agrégats se formant en milieu non mouillant puisque cela permettrait d'affiner les modèles optiques.

De plus, il faudrait continuer le travail entrepris par [Gruy 2001] pour définir d'autres familles d'agrégats de compacité plus élevée ($D_f > 2,7$) qui permettrait d'étendre les simulations au-delà de ce domaine et vérifier ainsi que les simulations expliquent mieux les résultats expérimentaux.

Enfin, il sera tenu compte de la sédimentation et de la flottation dans les simulations de l'agrégation des silices hydrophobes.



Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Adachi et al 1994] :
Adachi, Y., Cohen Stuart, M.A., Fokkink, R., J. Colloid Interface Sci. **165**, 310 (1994).
- [Beeckmans 1964] :
Beeckmans, J.M., Annals of Occupational Hygiene **7**, 299-305 (1964).
- [de Boer 1989] :
de Boer, G.B.J., Hoedemakers, G.F.M., Thoenes, D., Chem. Engng Res. Des. **67**, 308-315 (1989).
- [Born et Wolf 1980] :
Born, M., Wolf, E., Principles of Optics, Pergamon Press, Oxford 1980.
- [Botet 1987] :
Botet, R., Jullien, R., Aggregation and fractal aggregates, World Scientific, Singapore (1987).
- [Brakalov 1987] :
Brakalov, L. B., Chemical Engineering Science, **42**, 2373 (1987).
- [Brinkman 1947] :
Brinkman, H.C., Applied Scientific Research, A1, **27** (1947).
- [Calderbank 1958] :
Calderbank, P.H., Inst. Chem. Eng., **36**, 443 (1958).
- [Carambassis et al 1998] :
Carambassis, A., Jonker, L.C., Attard, P., Rutland, M.W., Phys. Rev. Lett., **80**, 5357-5360 (1998).
- [Chen 1987] :
Chen, Z.Y., Meakin, P., Deutch, J.M., Phys. Rev. Lett., **59**, 2121 (1987).
- [Chimmili et al 1998] :
Chimmili, S., Doraiswamy, D., Gupta, R. K., Ind. Eng. Chem. Res., **37**, 2073 (1998).
- [Christenson et Claesson 1988] :
Christenson, H.K., Claesson, P.M., Science, **239**, 390-392 (1988).
- [Christenson, Fang, Ninham et Parker 1990] :
Christenson, H.K., Fang, J., Ninham, B.W., Parker, J.L., J. Phys. Chem., **94**, 8004 – 8006 (1990).
- [Churaev et al 1985] :
Churaev, N.V., Derjaguin, B.V., J. Colloid Interface Sci. **103**, 542 (1985).
- [Claesson, Blom, Herder et Ninham 1986] :
Claesson, P.M., Blom, C.E., Herder, P.C., Ninham, B.W., J. Colloid Interface Sci. **114**, 234 (1986).

- [Cournil et Gruy 1997] :
Cournil, M., Gruy, F., Rapport IRSID (1997).
- [Cournil et Gruy 1998] :
Cournil, M., Gruy, F., Rapport IRSID (1998).
- [Crawley et al, 1997] :
Crawley, G. M., Cournil, M., Di Benedetto, D., Powder Technol., **91**, 197 (1997).
- [De Boer 1989] :
De Boer, G. B. J., Hoedemakers, G. F. M., Thoenes, D., Chem. Eng. Sci., **67**, 301 (1992).
- [Derjaguin et al 1974] :
Derjaguin, B.V., Churaev, N.V., J. Colloid Interface Sci. **49**, 249 (1974).
- [Derjaguin et al 1975] :
Derjaguin, B.V., Muller V.M., Toporov, Y.P., J. Colloid Interface Sci. **53**, 314-326 (1975).
- [Duchet et al 1997] :
Duchet, J., Chabert, B., Chapel, J.P., Gérard, J.F., Chovelon, J.M., Jaffrezic-Renault, N., Langmuir, **13**, 2271-2278 (1997).
- [Elimelech et al 1995] :
Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., Williams, R., Particle deposition and aggregation, Butterworth-Heinemann, Oxford (1995).
- [Evans et al. 1992] :
Evans, G.M., et al., Trans. Chem. Eng. Sci., **47**, 3265-3272 (1992).
- [Forsman et al 1996] :
Forsman, J., Jönsson, B., Woodward, C.E., J. Phys. Chem., **100**, 15005-15010 (1996).
- [Forsman et al 1997] :
Forsman, J., Jönsson, B., Woodward, C.E., J. Colloid Interface Sci. **195**, 264-266 (1997).
- [Freitas et Sharma 2000] :
Freitas, A., M., Sharma, M., M., J. Colloid Interface Sci., **223**, 73-82 (2001).
- [Glasgow and Luecke 1980] :
Glasgow, L.A., Luecke, R.H., Ind. Eng. Chem. Fund., **19**, 148 (1980).
- [Gmachowski 1995] :
Gmachowski, L., J. Colloid Interface Sci. **178**, 80 (1995).
- [Gmachowski 2000] :
Gmachowski, L., Colloids and Surfaces, Physicochemical and engineering aspects, **170**, 209-216 (2000).
- [Gregory 1981] :
Gregory, J., J. Colloid Interface Sci. **83**, 138 (1981).

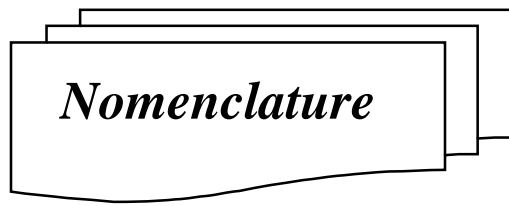
- [Gruy 2001] :
Gruy, F., J. Colloid Interface Sci. **237**, 28-39 (2001).
- [Happel 1958] :
Happel, J., A.I.C.H.E. Journal, **4**, 197-201 (1958).
- [Heindel et Bloom 1999] :
Heindel, T., J., Bloom, F., J. Colloid Interface Sci. **213**, 101-111 (1999).
- [Higashitani 1982] :
Higashitani, K., Ogawa, R., Hosokawa, G., J. Chem. Engng Japan **15**, 299-304 (1982).
- [Higashitani 1983] :
Higashitani, K., Yamauchi, K., Hosokawa, G., J. Chem. Engng Japan **16**, 299-304 (1983).
- [Higashitani 1998] :
Higashitani, K., Jimura, K., J. Colloid Interface Sci. **204**, 320 (1998).
- [Hoare 1982] :
Hoare, M., Trans. Inst Chem Eng., **60**, 157-163 (1982).
- [Israelachvili et Pashley 1983] :
Israelachvili, J.N., Pashley, R.M., J. Colloid Interface Sci. **98**,500 (1983).
- [Kerker 1969] :
Kerker, M., New-york, Academic Press (1969).
- [Kim et Russel 1985] :
Kim, S., Russel, W.B., Journal of Fluid Mechanics, **154**, 269-286 (1985).
- [Kolb 1986] :
Kolb, M., Journal of Physics A, **19**, L263-L268 (1986).
- [Kozakevitch et Lucas 1968] :
Kozakevitch, P., Lucas, L.D., Revue de métallurgie, **9**, 589-598 (1968).
- [Kozakevitch et Olette 1971] :
Kozakevitch, P., Olette, M., Revue de métallurgie, **10**, 635-646 (1971).
- [Kusters 1991] :
Kusters, K.A., « The influence of turbulence on aggregation of small particles in agitated vessel. » Ph.D. Thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherlands (1991).
- [Kusters, Wijers, Thoenes 1997] :
Kusters, K.A., Wijers, J.G., Thoenes, D., Chemical Engineering Science, **52**, 107-121 (1997).
- [Levich 1962] :
Levich, V.G., Physicochemical Hydrodynamics. Prentice-Hall, New-York (1962).
- [Lin et al 1970] :
Lin, C.J., Lee, K.J., Sather, N.F., J. Fluid Mech., **43**, 35 (1970).

- [Marmur 1994] :
Marmur, A., J. Colloid Interface Sci. **168**, 40 (1994).
- [Masliyah et Polikar 1980] :
Masliyah, J.H., Polikar, Canadian Journal of Chemical Engineering, **58**, 299-302 (1977)
- [Matsumo et Suganuma 1977] :
Matsumo, K., Suganuma, A., Chemical Engineering Science, **32**, 445-447 (1977).
- [Meakin 1988] :
Meakin, P., Advances in Colloid and Interface Science, **28**, 249-331 (1988).
- [Meakin 1999] :
Meakin, P., Journal of Sol-Gel Science and Technology, **15**, 97-117 (1999).
- [Melik et Fogler 1983] :
Melik, D.H., Fogler, H.S., J. Colloid Interface Sci. **92**, 161-179 (1983).
- [Mie 1908] :
Mie, G, Ann. Physik., **25**, 377 (1908).
- [Neale, Epstein, Nader 1973] :
Neale, G., Epstein, N., Nader, W., Chemical Engineering Science, **28**, 1865-1874 (1973).
- [Neale et Nader 1974] :
Neale, G.H., Nader, W.K., A.I.C.H.E. Journal, **20**, 530-538 (1974).
- [Nguyen et al 1997] :
Nguyen, A.V., Schulze, H.J., Ralston, J., Int. J. Miner. Process., **51**, 183-195 (1997).
- [Ooms 1970] :
Ooms, G.H., Mijnlief, P.F., Beckers, H.L., Journal of Chemical Physic, **53**, 4123-4130 (1970).
- [Oeters 1994] :
Oeters, F., Metallurgy of steelmaking. VSHD, Berlin, 225-240 (1994).
- [Oles 1992] :
Oles, V., J. Colloid Interface Sci. **154**, 351 (1992).
- [Parker, Claesson et Attard 1994] :
Parker, J.L., Claesson, P.M., Attard, P., J. Phys. Chem., **98**, 8468-8480 (1994).
- [Rabinovitch et Derjaguin 1988] :
Rabinovitch, Ya.I., and Derjaguin, B.V., in "proceedings of the 5th Hungarian Conference on Colloid Chemistry.", (1988).
- [Ralston et al 2001] :
Ralston, J., Fornasiero, D., Mishchuk, N., Colloids and surfaces, **192**, 39-51 (2001).
- [Ravey 1975] :
Ravey, J.C., J. Colloid Interface Sci. **50**, 545-558 (1975).

- [Ren et al 2001] :
Ren, J., Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Shen, J., Lu, S., J. Colloid Interface Sci. **238**, 279-284 (2001).
- [Ruckenstein 1997] :
Ruckenstein, E., J. Colloid Interface Sci. **188**, 218-223 (1997).
- [Rumpf 1962] :
Rumpf, H., Agglomeration. Wiley, New-York (1962).
- [Saint-Raymond et al 1997] :
Saint-Raymond, H., Gruy, F., J. Colloid Interface Sci. **185**, 281 (1997).
- [Schaefer 1989] :
Schaefer, D.W., Science, **243**, 1023-1027 (1989).
- [Schmitt-Ott 1990] :
Schmitt-Ott, A., Baltensperger, U., Gäggeler, H.W., Jost, D.T., Aerosol Sci, **21**, 711-717 (1990).
- [Schulze 1984] :
Schulze, H., J., Developpments in mineral processing, Springer, Berlin, 41-206 (1984).
- [Serra 1998] :
Serra, T., Casamitjana, X., AICHE. J., **44**, 1724 (1998).
- [Serra et al 1997] :
Serra, T., Colomer, J., Casamitjana, X., J. Colloid Interface Sci. **187**, 466 (1997).
- [Shamlou, Stavrinides, Titchener-Hooker et Hoare 1994] :
Shamlou, P.A., Stavrinides, S., Titchener-Hooker, N., Hoare, M., Chemical Engineering Science, **49**, 2647-2656 (1994).
- [Shinto et al 1999] :
Shinto, H., Miyahara, M., Higashitani, K., Langmuir, **16**, 3361-3371 (1999).
- [Song et Lopez-Valdivieso 1999] :
Song, S., Lopez-Valdivieso, A., J. Colloid Interface Sci. **212**, 42-48 (1999).
- [Sonntag et Russel 1987] :
Sonntag, R.C., Russel, W.B., J. Colloid Interface Sci. **115**, 378-389 (1987).
- [Spicer et Pratsinis 1996] :
Spicer, P., T., Pratsinis, S., E., AICHE. J., **42**, 1612 (1996).
- [Spielman 1970] :
Spielman, L.A., J. Colloid Interface Sci. **33**, 562 (1970).
- [Sorensen 1997] :
Sorensen, C.M., Roberts, G.C., J. Colloid Interface Sci., **186**, 447 (1997).
- [Sutherland et Goodaz-Nia 1971] :
Sutherland, D.N., Goodaz-Nia, I., Chemical Engineering Science **26**, 2071-2085 (1971).

- [Tang 2000] :
Tang, S., Preece, J.M., Mc Farlane, C.M., Zhang, Z., *J. Colloid Interface Sci.*, **221**, 114-123 (2000).
- [Tontrup et al 2000] :
Tontrup, C., Gruy, F., Cournil, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 511-525 (2000).
- [Torres 1991a] :
Torres, F.E., Russel, W.B., Schowalter, W.R., *J. Colloid Interface Sci.* **142**, 554-574 (1991)
- [Torres, Russel et Schowalter 1991] :
Torres, F.E., Russel, W.B., Schowalter, W.R., *J. Colloid Interface Sci.* **142**, 554-574 (1991)
- [Van de Hulst 1957] :
Van de Hulst, H.C., New-York, John Wiley (1957).
- [Van de Ven, Mason 1977] :
Van de Ven, T.G.M, Mason, S.G., *Colloid and Polymer Sci.* **255**, 468 (1977).
- [Vanni 2000] :
Vanni, M., *Chemical Engineering Science*, **55**, 685-698 (2000).
- [Veerapaneni et Wiesner 1996] :
Veerapaneni, S., Wiesner, M.,R., *J. Colloid Interface Sci.* **177**, 45-57 (1996).
- [Vinogradova 1995]
Vinogradova, O.I., *J. Colloid Interface Sci.* **169**, 306-312 (1995).
- [Von Smoluchowski 1916] :
Von Smoluchowski, M., *Z. Phys. Chem.* **17**, 557 (1916).
- [Von Smoluchowski 1917] :
Von Smoluchowski, M., *Z. Phys. Chem.* **92**, 129 (1917).
- [Wessely, Altmann et Ripperger 1996] :
Wessely, B., Altmann, J., Ripperger, S., *Chemical Engineering Science*, **19**, 438-442 (1996).
- [Witten et Cates 1986] :
Witten, T.A., Cates, M.E., *Science*, **232**,1607-1612 (1986).
- [Yakubov et al 2000] :
Yakubov, G.E., Butt, H.J., Vinogradova, O.I., *J. Phys. Chem.*, **104**, 3407-3410 (2000).
- [Yaminski 1999] :
Yaminski, V.V., *Colloids and Surfaces, Physicochemical and engineering aspects*, **159**, 181-195 (1999).
- [Yaminsky et Ninham 1993] :
Yaminsky, V.V., Ninham, B.W., *Langmuir* **9**, 3618 (1993).
- [Yaminsky, Yusupov, Amelina, Pchelin et Shchukin 1975] :
Yaminsky, V.V., Yusupov, R.K., Amelina, E.A., Pchelin, V.A., and Shchukin, E.D., *Kolloidn. Zh.* **37**(5), 918 (1975).

- [Yaminsky, Yushchenko, Amelina et Shchukin 1983] :
Yaminsky, V.V., Yushchenko, V.S, Amelina, E.A., Shchukin, E.D., Journal of Colloid and Interface Science, **96** (2), 301-306 (1983).
- [Zhang, Tanigushi 2000] :
Zhang, L., Tanigushi, S., International Materials Review, **45**, No.2, 59-82 (2000).
- [Zhang, Tanigushi 2000a] :
Zhang, L., Tanigushi, S., Materials Processing in the Computer Age III, V. R. VOLLER and H. HENEIN (2000).
- [Zhou, Xu et Finch 1995] :
Zhou, Z.A., Xu, Zhenge, Finch, J.A., J. Colloid Interface Sci. **179**, 311-314 (1996).
- [Yoon, Flinn et Rabinovitch 1997] :
Yoon, R.H., Flinn, D.H., Rabinovitch, Y.I., J. Colloid Interface Sci. **185**, 363-370 (1997).
- [Yoon et Ravishankar 1996] :
Yoon, R.-H., Ravishankar, S.A., J. Colloid Interface Sci. **179**, 391 (1996).
- [Yushchenko 1979] :
Yushchenko, V.S., in "Fifth Congress on Surfactants. Abstracts," p.70 Berlin, (1979).
- [Yushchenko, Yaminsky et Shchukin 1983] :
Yushchenko, V.S, Yaminsky, V.V., Shchukin, E.D., Journal of Colloid and Interface Science, **96** (2), 307-314 (1983).
- [Zeichner 1977] :
Zeichner, G.R., Schowalter, W.R., AICHE. J., **23**, 243 (1977).



Nomenclature

NOMENCLATURE

Symboles généraux :

| Symbole | Description | Unité | Dimension |
|----------------|---|--------------|-------------------------|
| a | constante | - | - |
| a_i | rayon externe d'un agrégat | m | L |
| a_1 | rayon d'une particule primaire | m | L |
| a_L | nombre maximal de particules dans un agrégat | - | - |
| A_i | agrégat composé de i particules primaires | - | - |
| A_{ij} | constante de Hamaker relative aux interactions entre un matériau de type i et un matériau de type j | J | ML^2T^{-2} |
| b | largeur des contrepâles | m | L |
| b | longueur de glissement | m | L |
| b' | distance entre une contrepâle et la paroi du réacteur | m | L |
| C_{abs} | section efficace d'adsorption | m^2 | L^2 |
| C_{ext} | section efficace d'extinction | m^2 | L^2 |
| C_{sca} | section efficace de diffusion pure | m^2 | L^2 |
| C_i | nombre de charge de valence Z_i par unité de volume | m^{-3} | L^{-3} |
| d | dimension de l'espace euclidien | - | - |
| d_p | diamètre équivalent de l'agrégat | m | L |
| d_r | diamètre du réacteur | m | L |
| d_1 | diamètre d'une particule primaire | m | L |
| e | charge de l'électron | C | TA |
| D_a | diamètre de l'agitateur | m | L |
| D_f | dimension fractale | - | - |
| f_i | fraction de particules primaires | - | - |
| F | force d'interaction entre 2 sphères | N | MLT^{-2} |
| F_d | force de traînée | N | MLT^{-2} |
| F_D | force de London – Van der Waals | N | MLT^{-2} |
| F_e | force exercée entre les doubles couches électriques | N | MLT^{-2} |
| F_h | force hydrophobe | N | MLT^{-2} |
| F_t | force totale entre 2 surfaces | N | MLT^{-2} |
| g | accélération de la pesanteur | ms^{-2} | LT^{-2} |
| G | fonction de Spielman | - | - |
| \overline{G} | gradient de vitesse du cisaillement | s^{-1} | T^{-1} |
| h_L | hauteur du liquide dans le réacteur | m | L |
| h_g | hauteur d'une goutte | m | L |
| H | distance entre les particules | m | L |
| H_0 | distance minimale entre les particules | m | L |
| H_S | distance sur laquelle les agrégats sédimentent | m | L |
| i | nombre de particules composant un agrégat | - | - |
| I | force ionique | $mol.m^{-3}$ | $mol.L^{-3}$ |
| I | intensité du faisceau transmis | A | A |
| I_0 | intensité du faisceau incident | A | A |
| I_p | intensité correspondant aux bruits | A | A |
| J | constante | - | - |
| k | perméabilité | m^2 | L^2 |
| k_0 | perméabilité de la limite diluée | m^2 | L^2 |
| k_B | constante de Boltzmann | JK^{-1} | $ML^2T^{-2}\theta^{-1}$ |
| K | constante | - | - |

Nomenclature

| | | | |
|------------|--|--------------|-----------------|
| K_{ij} | noyau d'agrégation total (brownien + turbulent) | $m^3 s^{-1}$ | $L^3 T^{-1}$ |
| K_{ij}^b | noyau d'agrégation brownien | $m^3 s^{-1}$ | $L^3 T^{-1}$ |
| K_{ij}^c | noyau d'agrégation turbulent | $m^3 s^{-1}$ | $L^3 T^{-1}$ |
| L | taille caractéristique de l'agrégat | m | L |
| L | facteur d'interaction de longue portée pour la perméabilité | - | - |
| L_C | épaisseur de la cellule de mesure | m | L |
| L_{opt} | longueur du trajet optique | m | L |
| m | indice de réfraction relatif | - | - |
| M | masse de l'agrégat | kg | M |
| n | nombre de particules présentes dans la cellule de mesure de l'Aello | - | - |
| n_0 | nombre de particules primaires présente dans la cellule de mesure de l'Aello à l'instant initial | - | - |
| n_i | concentration en agrégat composé de i particules primaires | - | - |
| n_p | nombre de particules par unité de volume | m^{-3} | L^{-3} |
| N | nombre d'agrégats | - | - |
| N_0 | nombre d'agrégats à l'instant initial | - | - |
| N_p | nombre de puissance | - | - |
| P | proportion de gaz dans un agrégat | - | - |
| P | pression du fluide | Nm^{-2} | $ML^{-1}T^{-2}$ |
| Q | débit de la pompe peristaltique | $m^3 s^{-1}$ | $L^3 T^{-1}$ |
| r_a | rayon hydrodynamique de l'agrégat | - | - |
| S | facteur de structure | - | - |
| S_e | coefficient d'étalement | Nm^{-1} | MT^{-2} |
| S_{LG} | surface de la cavité en contact avec le liquide | m^2 | L^2 |
| S_{SG} | surface de la cavité en contact avec le solide | m^2 | L^2 |
| t | temps | s | T |
| T | température | K | θ |
| T_a | temps caractéristique d'agrégation brownienne | s | T |
| T_R | transmission | - | - |
| T_S | temps de sédimentation | s | T |
| u | vitesse du fluide | ms^{-1} | LT^{-1} |
| u_∞ | vitesse du fluide loin de l'agrégat | ms^{-1} | LT^{-1} |
| v | vitesse de sédimentation d'un agrégat | ms^{-1} | LT^{-1} |
| v_1 | vitesse de sédimentation d'une particule primaire | ms^{-1} | LT^{-1} |
| V | volume du réacteur | m^3 | L^3 |
| V_a | potentiel d'attraction dû aux forces de Van der Waals | J | ML^2T^{-2} |
| V_c | volume des cavités gazeuses | m^3 | L^3 |
| V_h | potentiel d'attraction dû à l'attraction hydrophobe | J | ML^2T^{-2} |
| V_i | volume moyen des agrégats contenus dans la section i | m^3 | L^3 |
| V_M | volume de mesure de la cellule | m^3 | L^3 |
| V_r | potentiel d'attraction dû à la double couche électrique | J | ML^2T^{-2} |
| V_t | potentiel d'attraction total | J | ML^2T^{-2} |
| W_{LL} | énergie de cohésion d'un liquide | Nm^{-1} | MT^{-2} |
| W_{SL} | énergie de cohésion d'un liquide sur le solide | Nm^{-1} | MT^{-2} |
| Y | hauteur de l'agitateur par rapport au fond du réacteur | m | L |
| Z_i | valence d'un ion | - | - |

Symboles grecs :

| Symbole | Description | Unité | Dimension |
|----------------|---|-----------------------------------|--|
| α | taille adimensionnée | - | - |
| α_{ij} | efficacité de collision | - | - |
| β | constante | - | - |
| γ_{LV} | tension superficielle d'un liquide | Nm ⁻¹ | MT ⁻² |
| γ_{SL} | tension interfaciale entre un solide et un liquide | Nm ⁻¹ | MT ⁻² |
| γ_{SV} | énergie libre de surface d'un solide | Nm ⁻¹ | MT ⁻² |
| $\dot{\gamma}$ | gradient de vitesse sous cisaillement moyen | s ⁻¹ | T ⁻¹ |
| δ | intercept d'un objet | m | L |
| δ' | intercept d'un objet entouré d'une couche de gaz | m | L |
| ε | vitesse de dissipation d'énergie par unité de masse | m ² s ⁻³ | L ² T ⁻³ |
| ζ | potentiel zéta | V | ML ² T ⁻³ A ⁻¹ |
| η | échelle de Kolmogorov | m | L |
| η | efficacité de collection du fluide | - | - |
| θ | angle de contact entre un liquide et un solide | ° | ° |
| κ | paramètre de Debye – Hückel | - | - |
| λ | longueur d'onde dans le milieu | m | L |
| μ | viscosité dynamique du fluide | kgm ⁻¹ s ⁻¹ | ML ⁻¹ T ⁻¹ |
| ν | viscosité cinématique du fluide | m ² s ⁻¹ | L ² T ⁻¹ |
| ξ | paramètre d'écrantage de Debye | - | - |
| ξ | probabilité de collision tourbillon – agrégat | - | - |
| ξ_0 | permittivité électrique du vide | Fm ⁻¹ | A ² L ⁻³ M ⁻¹ T ⁻⁴ |
| ξ_D | constante diélectrique du milieu | Fm ⁻¹ | A ² L ⁻³ M ⁻¹ T ⁻⁴ |
| ρ | masse volumique du fluide | kgm ⁻³ | ML ⁻³ |
| ρ_s | masse volumique du solide | kgm ⁻³ | ML ⁻³ |
| σ | force de cohésion d'un agrégat | Nm ⁻² | ML ⁻¹ T ⁻² |
| σ_{ij} | probabilité d'attachement entre 2 particules | - | - |
| σ_T | écart type de la transmission | - | - |
| Σ | surface de collision | m ² | L ² |
| τ | turbidité | m ⁻¹ | L ⁻¹ |
| τ_c | contrainte moyenne de cisaillement | Nm ⁻² | ML ⁻¹ T ⁻² |
| ϕ_i | facteur d'interaction de courte portée pour la perméabilité | - | - |
| ϕ | fraction volumique en solide dans la suspension | - | - |
| ϕ_i | fraction volumique de solide dans un agrégat | - | - |
| ψ | potentiel électrostatique | V | ML ² T ⁻³ A ⁻¹ |
| ω | vitesse de rotation de l'agitateur | s ⁻¹ | T ⁻¹ |
| Ω | coefficient de traînée | - | - |

Résumé

La compréhension des mécanismes d'agrégation de particules solides en milieu non mouillant revêt une grande importance dans de nombreuses disciplines scientifiques. Pour réaliser cette étude, le système modèle retenu est constitué de particules de silice rendues hydrophobes plongées dans un mélange eau - éthanol. Etant donné le caractère fragile des agrégats, l'agrégation se devait d'être étudiée in-situ ce qui a pu être réalisé grâce à un capteur turbidimétrique développé au laboratoire. Pour connaître la taille finale et la morphologie des agrégats, d'autres méthodes ont également été utilisées ce qui a permis de confronter les résultats entre eux. L'influence de différents paramètres sur l'agrégation ont ensuite été étudiés telles que la vitesse d'agitation, la mouillabilité, la présence ou non d'un milieu désaéré, l'injection de bulles...

La modélisation des phénomènes d'agrégation – fragmentation utilise l'approche des bilans de populations et prend en compte l'hydrodynamique de la suspension ainsi que les aspects physico-chimiques propres à la non mouillabilité. L'un des points les plus importants qui ressort de cette étude concerne la diminution de la fragmentation due à la présence de ponts gazeux entre les particules solides plongées dans un milieu liquide non mouillant.

Mots clefs :

Agrégation - particules - hydrophobe - mouillabilité – turbidité

Abstract

The understanding of solid particles aggregation mechanisms in a non wetting medium is of great importance in many scientific fields. To study it, a model system is used ; it is composed of hydrophobic silica particles in a water – ethanol mixture. Since the aggregates are fragile, aggregation had to be studied in-situ. This was possible thanks to a "laboratory-made" turbidimetric sensor. To know the aggregates' final size and morphology , other methods have also been used and their respective interest or validity determined. The influence of various parameters on aggregation have been studied, such as stirring speed, wettability, presence or not of gas, bubble injection...

The modelling of aggregation - fragmentation phenomena takes place in the framework of a population balance (validated by experimental particle sizing) and accounts for the hydrodynamics of the suspension as well as the physicochemical aspects of the non wetting medium. One of the most important points which comes out from this study is a reduction of fragmentation due to the presence of gas bridges between the solid particles in a non wetting liquid.

Key words :

Aggregation - particle - hydrophobic - wettability - turbidity