

STP07 : Congrès Science et Technologie des Poudres, Albi, 23-25/05/07

ANALYSE DU COMPORTEMENT DE SUSPENSIONS CONCENTREES DE SILICE COLLOIDALE LORS DE LEUR DESTABILISATION ELECTROSTATIQUE EN CUVE AGITEE

M. TOURBIN, C. FRANCES

Laboratoire de Génie Chimique CNRS UMR 5503, 5 rue Paulin Talabot, BP 1301

31106 Toulouse Cedex 01, France

e-mail : Mallorie.Tourbin@ensiacet.fr

Résumé. L'objectif de cette étude est d'analyser par spectroscopie acoustique le comportement, dans des conditions de déstabilisation, de la silice colloïdale en suspension dense soumise à des forces hydrodynamiques. Le phénomène d'agrégation des particules, obtenu par déstabilisation de dispersions stables, est provoqué par ajout de sel et est mis en œuvre dans une cuve agitée.

Des expériences ont été menées dans le but d'observer l'influence de différents paramètres opératoires (concentration en silice, température et vitesse d'agitation) sur le comportement des particules en suspension.

L'analyse par la spectroscopie acoustique en ligne du procédé a permis d'appréhender l'évolution de certaines propriétés des suspensions de silice au cours des processus d'agrégation mis en jeu.

Mots Clés. spectroscopie acoustique, nanoparticules, suspensions denses, agrégation, analyse en ligne.

INTRODUCTION

Un engouement très fort est apparu récemment autour des nanopoudres en raison de l'intérêt potentiel qu'elles présentent dans de nombreux secteurs industriels. Or les propriétés usuelles des nanoparticules, élaborées sous forme de poudres ou en suspension sont étroitement associées à la granulométrie des particules et à leur état de dispersion. Un problème inhérent aux différentes méthodes de génération de nanoparticules en voie liquide est la difficulté à maîtriser le processus d'agrégation et donc à conserver la qualité et la stabilité de ces produits. Les propriétés physico-chimiques du milieu et les conditions hydrodynamiques auxquelles l'écoulement est soumis jouent un rôle déterminant sur le phénomène d'agrégation. La stabilité des suspensions dépend des forces qui contrôlent le mouvement des particules. Elle peut être le résultat du mouvement relatif des particules par diffusion (mouvement brownien) ou sous les effets d'une force extérieure (cisaillement par agitation ou écoulement) ou encore commandée par les interactions interparticulaires attractives et/ou répulsives (Israelachvili, 1992) [1]. L'objectif de cette étude est de suivre le processus d'agrégation de suspensions concentrées de nanoparticules placées dans des conditions d'écoulement identiques à celles rencontrées dans des procédés réels en utilisant des méthodes de caractérisation appropriées permettant une analyse fiable des propriétés des suspensions en milieu dense. En effet, les méthodes granulométriques classiques nécessitent souvent de faire les mesures en milieu dilué et sont donc peu adaptées à la caractérisation de suspensions agrégées denses en écoulement car l'étape de dilution peut entraîner un changement de l'état de dispersion du système.

Ainsi, la spectroscopie acoustique, capable de mesurer dans les milieux concentrés et optiquement opaque semble une solution à la caractérisation en ligne de milieu dense.

MATERIAU ET METHODES

Suspensions de silice colloïdale

Le produit utilisé est une suspension de silice colloïdale, le Klebosol 30R50 (Clariant, France) à une concentration massique initiale de 30%. C'est une suspension basique de pH 8-9 stabilisée par des ions Na^+ , de densité moyenne 1,9 g/ml (densité de la silice 2,2g/ml) et de surface spécifique $50\text{m}^2/\text{g}$. Les

particules de silice sont sphériques et de diamètre environ 80 nm. De l'eau ultra-pure (pH~6 et $\Lambda \sim 5-7 \mu\text{S}$) est utilisée pour préparer les suspensions diluées de silice colloïdale à différentes concentrations.

La stabilité initiale des suspensions de silice a été mesurée. À partir d'analyses par diffusion dynamique de la lumière, par mesures de pH ou de potentiel zêta, il a été établi que les suspensions de silice restent stables et homogènes dans la gamme de concentration étudiée. L'homogénéité des suspensions n'est, de plus, pas affectée par une déstabilisation due à un phénomène de migration des particules ou de variation de taille. (Tourbin et al., 2005) [2]

Caractérisation par spectroscopie acoustique

La spectroscopie acoustique appliquée à la mesure de taille des particules consiste à envoyer des ondes ultrasonores de différentes fréquences (entre 1 MHz à 160 MHz) à travers un échantillon et à mesurer leur atténuation. L'atténuation de l'onde mesurée est caractéristique d'une suspension car il existe une relation entre la taille des particules en suspension, la concentration de l'échantillon et le spectre d'atténuation acoustique mesuré. Dans cette étude, les analyses ont été effectuées avec un appareil Ultrasizer (Malvern Instruments) dont le principe de mesure est basé sur le modèle d'Allegra et Hawley (1972) [3] et de Epstein et Carhart (1953) [4] considérant une onde longitudinale incidente sur une particule sphérique qui génère des ondes réfléchies de compression, thermique et de cisaillement dans la phase continue et les ondes transmises correspondantes dans la phase dispersée. Trois phénomènes principaux régissent les interactions entre l'onde incidente et la particule : la diffraction, l'effet visco-inertiel et l'effet thermo-élastique. (Dukhin et Goetz, 2001) [5]

La taille initiale des particules en suspension a été vérifiée avant la déstabilisation. Les analyses de distributions de taille de particule réalisées par spectroscopie acoustique donne des résultats concordant avec les mesures réalisées par diffraction laser qui donnent un diamètre moyen en nombre aux alentours de 80 nm (ce qui est cohérent aussi avec les observations par microscopie électronique à balayage) et un diamètre moyen en volume d'environ 112 nm. Ce résultat est intéressant car il est important de remarquer que les analyses par spectroscopie acoustique sont réalisées en milieu concentré alors que celles effectuées par diffraction laser, le sont en milieu dilué.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL et CARACTERISATION EN LIGNE DU COMPORTEMENT DES PARTICULES

Dispositif expérimental pour le suivi de l'agrégation en cuve agitée

Les expériences d'agrégation des suspensions de silice ont été menées dans une cuve agitée standard d'une capacité d'1 litre munie de 4 chicanes. La suspension est agitée par un mobile axial A310 (Lightnin). Le montage expérimental comporte aussi un bain thermostaté pour contrôler la température au sein du réacteur.

600 mL d'une solution de chlorure de sodium à 2 mol.L^{-1} afin que la concentration finale en sel dans la suspension soit de 0.8 mol.L^{-1} sont d'abord versés dans la cuve. Lorsque la température désirée est atteinte, 900 mL d'une suspension de silice colloïdale à une concentration donnée sont ajoutés le plus instantanément possible afin d'obtenir la concentration en solide désirée. La suspension est recyclée en continu de la cuve agitée vers la cellule en ligne du spectromètre acoustique (capacité = 450 mL) grâce à une pompe péristaltique permettant ainsi une analyse en ligne du milieu.

Détermination des cinétiques d'agrégation

Au cours de cette étude, l'agrégation de la silice colloïdale est observée en l'absence de tout autre phénomène comme la nucléation ou la croissance des particules. L'évolution des propriétés de la suspension en fonction du temps au cours du procédé est suivie en ligne en suspension dense par spectroscopie acoustique.

Par exemple, l'évolution des spectres d'atténuation enregistrés au cours de l'agrégation du Klebosol 30R50 à 6% massique en silice est représentée sur la *Figure 1*. À $t=0^+$, le spectre d'atténuation mesuré est celui de la suspension initiale non agrégée. Au temps $t=60 \text{ min}$, un changement significatif de la pente du spectre d'atténuation par rapport au spectre à $t=0$ est observé. Cette diminution de la pente du spectre, caractéristique d'une augmentation de la taille des particules au sein de la suspension analysée,

indique que la suspension a subi une déstabilisation accompagnée de l'apparition d'agrégats. Au temps suivant, une nouvelle diminution importante de la pente des spectres est observée traduisant l'apparition d'agrégats de taille encore plus grande. Ensuite, à partir de $t=135$ min- $t=150$ min les spectres sont relativement similaires, indiquant que les particules ne subissent plus de changements de taille très importants sur ce laps de temps. Enfin, on peut supposer que le procédé d'agrégation est relativement complet au bout de 8 heures car les spectres n'évoluent plus vraiment.

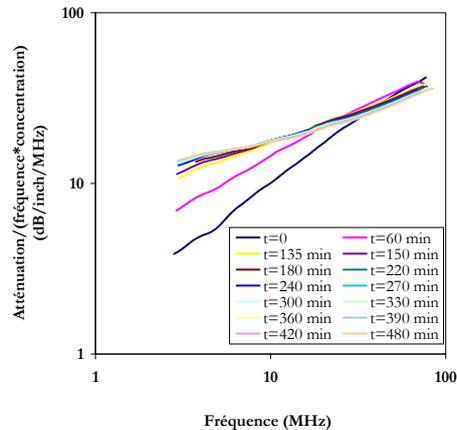


Figure 1 : Spectres d'atténuation au cours de l'agrégation de la suspension à 6% massique en silice déstabilisation par une solution de chlorure de sodium à 0.8M, sous $T=25^{\circ}\text{C}$ et une agitation de $450 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$.

A partir de la connaissance des spectres d'atténuation au cours du temps, il est possible de calculer la distribution de taille des particules. Toutefois, cette étape est rendue difficile par la nécessité d'introduire des facteurs correctifs tenant compte de la diminution de l'atténuation au sein de la suspension due au phénomène de diffusion multiple.

Les distributions de taille déterminées par spectroscopie acoustique au cours de la déstabilisation réalisée dans les conditions précédentes sont représentées sur la *Figure 2*. L'évolution des distributions de taille au cours du procédé d'agrégation présentée sur cette figure fait clairement apparaître une deuxième population de particules après un temps d'opération de 120 min due à la formation d'agrégats de taille relativement importante au sein de la suspension alors que simultanément le premier pic se décale progressivement vers des tailles plus élevées tout en diminuant en intensité. On peut donc penser que les particules en suspension sont de deux types : une première population constituée de particules primaires et de petits agrégats formés qui évolue lentement et tend à disparaître au profit d'une seconde population de gros agrégats qui apparaissent après 120 min. Toutefois, le pic correspondant à ces gros agrégats est déterminé avec une grande imprécision. La distribution obtenue est très sensible aux paramètres de calcul introduits par l'opérateur (concentration en solide imposée ou non lors du calcul, déviation géométrique minimale imposée, etc). En réalité, le pic des agrégats correspond à un pourcentage en nombre faible donc à une contribution trop faible, en nombre de particules, à l'atténuation totale. Signalons enfin que les corrections intermédiaires nécessaires au calcul pour tenir compte de la diffusion multiple rendent aussi peu fiables les distributions de taille obtenues.

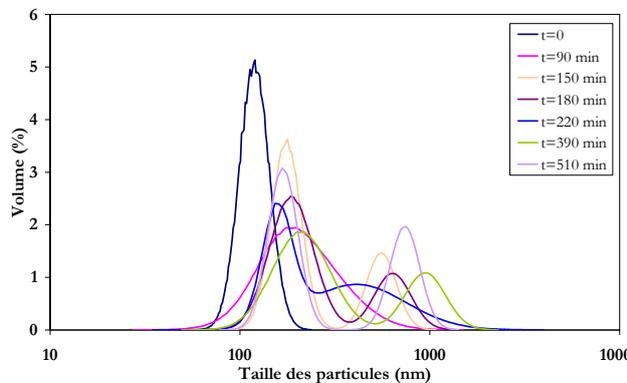


Figure 2 : Distributions de taille des particules mesurées par spectroscopie acoustique en milieu dense en ligne du procédé d'agrégation. $[\text{SiO}_2]=6\% \text{ wt.}/[\text{NaCl}]=0.8$
 $M/T=25^{\circ}\text{C}/\text{vitesse d'agitation} = 450 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$.

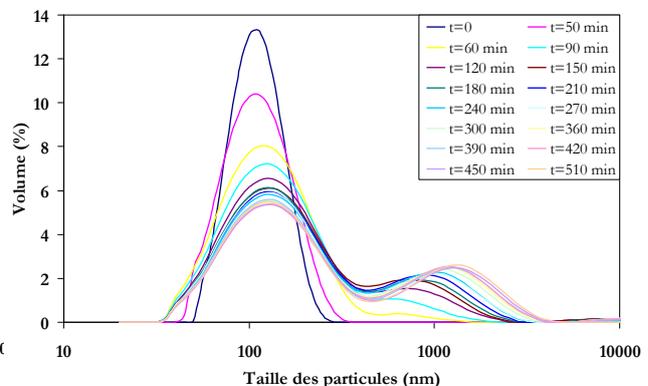


Figure 3 : Distributions de taille des particules mesurées par diffraction laser en milieu dilué hors ligne du procédé d'agrégation. $[\text{SiO}_2]=6\% \text{ wt.}/[\text{NaCl}]=0.8$
 $M/T=25^{\circ}\text{C}/\text{vitesse d'agitation} = 450 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les distributions de taille ont aussi été déterminées en milieu dilué (après trempe dans milieu tampon pH 2) par diffraction laser sur les échantillons prélevés (Figure 3). L'agrégation est illustrée par le glissement des distributions vers les tailles les plus grandes. Au début du procédé le diamètre moyen varie peu (112 nm) mais la distribution s'élargit. Un changement important au niveau de la taille des particules au cours de l'agrégation est observé à partir de 60 min car les distributions deviennent bimodales. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par spectroscopie acoustique amenant à la conclusion importante que les agrégats de silice ne sont pas ou peu affectés par l'étape de dilution. C'est pourquoi, l'analyse des mécanismes d'agrégation de la silice à partir de l'étude de l'évolution des distributions de taille de particules (qui ne sera pas présentée ici) se basera sur les résultats obtenus en diffraction laser.

INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LA CINETIQUE D'AGREGATION

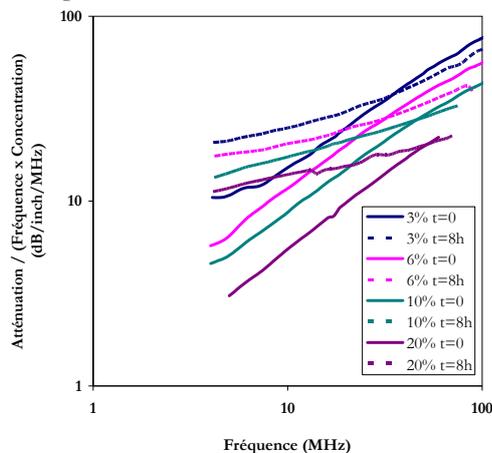
Le procédé d'agrégation est analysé en fonction de différents paramètres opératoires physico-chimiques et hydrodynamiques. Les expériences présentées ici sont relatives à l'influence de la concentration en particules de silice, la température et la vitesse d'agitation.

L'influence des paramètres opératoires en terme d'avancement de l'agrégation peut être déduite des analyses faites en ligne en spectroscopie acoustique.

Influence de la concentration en silice

L'influence de la concentration en silice sur le processus d'agrégation a été étudiée sur une série d'expériences réalisée avec $[\text{SiO}_2] = 3 ; 6 ; 10 ; 20\% \text{ wt.} / [\text{NaCl}] = 0.8 \text{ mol.L}^{-1} / T = 25^\circ\text{C} / \text{vitesse d'agitation} = 450 \text{ tr.min}^{-1}$.

Sur la Figure 4 ont été reproduits les spectres aux temps initiaux ($t=0$) et finaux ($t=8\text{h}$) du procédé d'agrégation pour les différentes concentrations en silice. On observe que au temps $t=0$, les spectres pour les différentes concentrations sont parallèles. Un changement de pente du spectre est le signe d'un changement de taille au sein de la suspension, donc les spectres au temps $t=8\text{h}$ pour les quatre expériences démontrent l'existence d'un phénomène d'agrégation ayant lieu au sein des différentes suspensions. Les pentes des spectres analysés à $t=8\text{h}$ pour les expériences réalisées à 3%, 6% et 10% massique ne diffèrent pas appréciablement, démontrant que les états stationnaires pour ces trois expériences ne sont pas très différents en terme de taille de particules. Par contre, la pente du spectre de l'expérience à 20% massique à $t=8\text{h}$ est légèrement inférieure aux autres, révélant que la suspension finale contient probablement dans ce cas des agrégats de taille légèrement supérieure à celle des agrégats formés lors des autres expériences. On notera par ailleurs que la fréquence pour laquelle les spectres d'atténuation à $t=8\text{h}$ et $t=0$ se coupent varie avec la concentration. Si on assimile les spectres d'atténuation à des droites (en tracé log-log), on peut calculer les pentes de ces droites. Les valeurs de ces pentes ainsi que les fréquences auxquelles se coupent les spectres sont rassemblées dans le Tableau 1.



Expérience	3%		6%	
	t=0	t=8h	t=0	t=8h
Pente spectre d'atténuation	0.68	0.38	0.72	0.29
Fréquence jonction	37 MHz		33 MHz	
Expérience	10%		20%	
	t=0	t=8h	t=0	t=8h
Pente spectre d'atténuation	0.72	0.30	0.81	0.23
Fréquence jonction	47 MHz		51 MHz	

Tableau 1 : Pentes des spectres d'atténuation assimilés à des droites et fréquences jonction – effet de la concentration en silice.

Figure 4 : Comparaison de l'évolution des spectres d'atténuation acoustique au sein de la suspension en début d'agrégation et au bout de 8h de procédé (exp n°1, 2, 3 et 4).

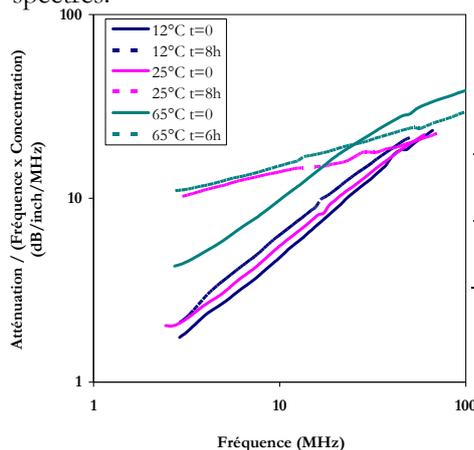
Les analyses granulométriques menées par diffraction laser montre que plus la concentration en silice est importante, plus l'agrégation est rapide (la deuxième population apparaît plus tôt).

Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée à partir d'une série d'expériences réalisée avec $[\text{SiO}_2] = 20 \text{ \% wt.} / [\text{NaCl}] = 0.8 \text{ mol.L}^{-1} / T = 12 ; 25 ; 65 \text{ }^\circ\text{C} / \text{vitesse d'agitation} = 450 \text{ tr.min}^{-1}$.

La *Figure 5* présente les spectres d'atténuation au temps initial et après 8 heures d'opération pour les différentes températures envisagées. Les spectres d'atténuation correspondants au temps $t=0$ pour les trois températures différentes sont parallèles et plus la température est importante, plus l'atténuation est grande pour une fréquence donnée. Ce résultat a été confirmé à partir de mesures effectuées dans la cellule batch de l'Ultrasizer sur une même suspension portée à trois températures différentes : 12°C , 25°C et 65°C . En effet, il a été observé qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation de l'atténuation (translation du spectre) (Tourbin, 2006) [6]. Au temps final du procédé, les pentes des spectres sont très différentes, preuve que l'avancement du procédé est très différent selon la température. A $T=12^\circ\text{C}$, la pente du spectre d'atténuation varie très peu, ce qui traduit un changement de taille minime au sein de la suspension. On en déduit que l'agrégation n'a presque pas eu lieu. Par contre, à $T=25^\circ\text{C}$, la pente du spectre à $t=8\text{h}$ est très différente prouvant qu'une importante modification de taille des particules a eu lieu au cours du procédé. De même, à $T=65^\circ\text{C}$, la pente du spectre est beaucoup plus faible qu'à l'instant initial ce qui signifie qu'en augmentant la température, le procédé d'agrégation est favorisé et la taille finale des agrégats est certainement plus importante.

Le *Tableau 2* récapitule les valeurs des pentes des spectres et des fréquences de jonction entre les spectres.



Expérience	12°C		25°C		65°C	
	t=0	t=8h	t=0	t=8h	t=0	t=8h
Pente spectre d'atténuation	0.85	0.82	0.80	0.23	0.66	0.28
Fréquence jonction	> 100 MHz		51 MHz		25 MHz	

Tableau 2 : Pentes des spectres d'atténuation assimilés à des droites et fréquences jonction – effet de la température.

Figure 5 : Comparaison de l'évolution des spectres d'atténuation acoustique au sein de la suspension en début d'agrégation et au bout de 8h de procédé (exp n°4, 5 et 6).

On notera toutefois que les spectres obtenus en fin de procédé à $T=25^\circ\text{C}$ et $T=65^\circ\text{C}$ sont très proches avec une pente du spectre pour $T=25^\circ\text{C}$ même légèrement plus faible que pour 65°C . Par ailleurs, la fréquence au point d'intersection des spectres à $t=0$ et $t=8\text{h}$ est nettement plus faible à 65°C qu'à 25°C . Nous pouvons émettre l'hypothèse, en se référant aux résultats précédemment obtenus en travaillant à différentes concentrations, que les agrégats obtenus à 65°C auraient une taille inférieure à celle des agrégats formés à 25°C . Cependant, cette hypothèse a été réfutée par les analyses de la distribution de taille des suspensions agrégées par diffraction laser (Tourbin, 2006). [6]

Une autre hypothèse qui permettrait d'expliquer le très faible écart entre les spectres à 25°C et 65°C est que la nature des dispersions est différente en terme de structuration des agrégats et donc qu'elles réagissent différemment à la propagation des ondes acoustiques.

Influence de la vitesse d'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation a été étudiée sur une série d'expériences réalisée avec $[\text{SiO}_2] = 20 \text{ \% wt.} / [\text{NaCl}] = 0.8 \text{ mol.L}^{-1} / T = 25^\circ\text{C} / \text{vitesse d'agitation} = 250 ; 450 ; 690 ; 1120 \text{ tr.min}^{-1}$.

Aux temps initiaux, les spectres d'atténuation au sein des quatre suspensions sont identiques car les suspensions contiennent des particules de même taille et sont à la même température (*Figure 6*). Par

contre, les spectres aux temps finaux sont très différents. A 1200 tr.min⁻¹, la pente du spectre décroît légèrement prouvant que la taille des particules au sein de la suspension a peu varié. Pour les trois autres vitesses d'agitation, les pentes des spectres au temps final sont beaucoup plus faibles (Tableau 3), ce qui est synonyme de changements de tailles de particules beaucoup plus importants au sein de la suspension. De plus, on remarque que la pente des spectres à 250 et 450 tr.min⁻¹ est plus faible qu'à 690 tr.min⁻¹ donc l'observation des spectres laisse penser que, pour les expériences réalisées, plus la vitesse d'agitation est faible, plus la taille des particules devrait augmenter.

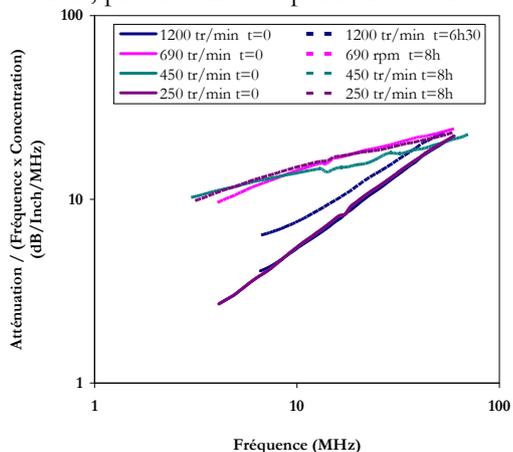


Figure 6 : Comparaison de l'évolution des spectres d'atténuation acoustique au sein de la suspension en début d'agrégation et au bout de 8h de procédé (exp n°4, 7 et 8).

Expérience	1120 tr.min ⁻¹		690 tr.min ⁻¹	
	t=0	t=8h	t=0	t=8h
Pente spectre d'atténuation	0.80	0.66	0.81	0.33
Fréquence jonction	> 100 MHz		65 MHz	
Expérience	450 tr.min ⁻¹		250 tr.min ⁻¹	
	t=0	t=8h	t=0	t=8h
Pente spectre d'atténuation	0.81	0.26	0.81	0.28
Fréquence jonction	52 MHz		60 MHz	

Tableau 3 : Pentes des spectres d'atténuation assimilés à des droites et fréquences jonction – effet de la vitesse d'agitation.

CONCLUSION

Bien qu'elles reposent sur des principes physiques différents et qu'elles nécessitent des procédures d'analyse et de traitement des données également très différentes, la spectroscopie acoustique et la diffraction laser ont conduit à des résultats tout à fait comparables. Les agrégats de silice formés au cours du procédé sont donc peu affectés par une phase importante de dilution. L'influence de paramètres physico-chimiques et hydrodynamique sur le processus d'agrégation a été mise en évidence. Même si la détermination de distributions de tailles sur ce système par spectroscopie acoustique n'est pas aisée, l'analyse directe des spectres nous apportent néanmoins des renseignements sur la cinétique des processus d'agrégation et nous permet une comparaison rapide des effets des différents paramètres opératoires.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient R. Tweedie et M. Terray de la société Malvern Instruments pour leurs conseils et appui scientifique dans l'analyse des données relatives à la spectroscopie acoustique.

Les auteurs remercient également la structure fédérative FERMaT pour la mise à disposition des outils de caractérisation de la granulométrie utilisés dans cette étude.

REFERENCES

- [1] ISRAELACHVILI J., Intermolecular and Surface Forces, 2nde édition, *Academic Press*, Londres. (1992).
- [2] TOURBIN M., SCHETRITE S., BISCANS B., FRANCES C., Aggregation of colloidal silica concentrated dispersions in flow, 7th World Congress of Chemical Engineering SECC ; Glasgow (UK) ; 10/14.07.05, (2005).
- [3] ALLEGRA J.R, HAWLEY S.A, Attenuation of Sound in Suspensions and Emulsions: Theory and Experiments, *Journal of Acoustic Society of America*, 51 (5 part 2), 1545 – 1564, (1972).
- [4] EPSTEIN P.S., CARHART R.R., The absorption of sound in suspensions and emulsions. I. Water fog in air, *Journal of Acoustic Society of America*, 25, 553–565, (1953).
- [5] DUKHIN A.S. et GOETZ P. J., New developments in acoustic and electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 192, 267-306, (2001).
- [6] TOURBIN M., Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : Application aux processus d'agrégation et de rupture, *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*, (2001).