

THESE

présentée en vue d'obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

par

Mallorie TOURBIN

**CARACTERISATION ET COMPORTEMENT DE SUSPENSIONS
CONCENTREES DE NANOPARTICULES SOUS ECOULEMENT :**
Application aux processus d'agrégation et de rupture.

Soutenue le 14 Décembre 2006 devant le jury composé de :

M.	Frédéric GRUY (SPIN / ENSMSE – Saint Etienne)	Rapporteur
M.	Edouard PLASARI (LSGC / ENSIC – Nancy)	Rapporteur
M.	Eric SCHAEER (GEMICO / ENSIC – Nancy)	Examineur
M.	Alain LINE (LISBP / INSA – Toulouse)	Examineur
M.	Pierre AIMAR (LGC / UPS – Toulouse)	Examineur
MM.	Christine FRANCES (LGC / ENSIACET – Toulouse)	Directrice de thèse
MM.	Fabienne ESPITALIER (RAPSODEE / EMAC – Albi)	Membre invité
M.	Richard TWEEDIE (Malvern Instruments)	Membre invité

A ma chère petite maman,

A tous ceux qui croient en moi,

REMERCIEMENTS

Comme l'occasion m'en est donnée, je vais profiter de ces quelques pages pour donner un aperçu de ma gratitude aux personnes qui ont permis à cette thèse d'être ce qu'elle est et de mon affection à ceux qui ont été à mes côtés et qui m'ont soutenue au cours de ces années.

Monsieur Alain LINE m'a fait l'honneur d'accepter de présider mon jury de thèse. Je tiens à lui exprimer ici ma gratitude pour cela, pour ses commentaires sur mon mémoire, mais aussi surtout pour m'avoir permis d'amorcer l'étude numérique de l'agrégation en me fournissant un code de calcul précédemment développé au LIPE de l'INSA Toulouse en collaboration avec Benoît HAUT de l'Université Libre de Bruxelles.

Je remercie Monsieur Frédéric GRUY, Maître de recherches au Centre SPIN de l'Ecole de Mines de Saint-Etienne, et Monsieur Edouard PLASARI, Professeur au LSGC de l'ENSIC de Nancy, d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteurs. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour leurs commentaires pertinents sur ce manuscrit, malgré les courts délais que je leur ai laissé pour le faire...

Je remercie Monsieur Pierre AIMAR, directeur de recherche CNRS et directeur-adjoint du LGC, de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse. Je tiens aussi à le remercier en tant que directeur-adjoint de la structure fédérative toulousaine FERMaT qui a apporté son soutien financier et matériel à la réalisation des travaux de cette thèse.

Monsieur Eric SCHAER et Madame Fabienne ESPITALIER m'ont aussi fait l'honneur de participer à mon jury de thèse, et je les en remercie sincèrement. La discussion qui a suivi l'exposé de soutenance a été très riche, de par leurs interventions, et j'espère que cela leur a apporté à eux aussi.

Je suis profondément reconnaissant envers Mme Béatrice BISCANS, Directrice de recherche CNRS au LGC de m'avoir accueillie au sein de son équipe de recherche mais aussi pour ses conseils, sa gentillesse et ses encouragements.

Maintenant, vient la place toute particulière de mes remerciements à Mme Christine FRANCES, ma directrice de thèse. Cette thèse n'aurait jamais été ce qu'elle est sans toi, Christine. Je veux dire par là, que le côté humain que tu as apporté à ces trois ans de collaboration à travers ta gentillesse, ta disponibilité et

ta rigueur dans le travail est un des éléments majeurs du bon déroulement de cette thèse. Je me plais à dire que j'ai eu le meilleur encadrement qui puisse être pour mener à bien ce dur travail qu'est la thèse. Cette réflexion est tout à fait personnelle et n'engage que moi, bien sûr, mais ce lien d'amitié qui s'est tissé entre nous et cette confiance que tu as mise en moi ont été de véritables éléments moteurs pour que je me sente à l'aise et en confiance dans mon travail et pour me donner l'envie d'avancer.

Une autre personne que je souhaiterais vivement remercier pour tout le temps que nous avons passé ensemble est Mme Sylvie SCHETRITE, Ingénieur d'étude au LGC. Je te remercie énormément Sylvie pour ces nombreuses heures partagées autour de notre fameux Ultrasizer, heures pendant lesquelles nous avons refait le monde de l'acoustique et de la granulométrie, où nous nous sommes posé d'innombrables questions en tentant de trouver quelques réponses... Mais tout ce temps a lui aussi été très agréable, grâce à ta gentillesse et à ta persévérance.

Je remercie le personnel de la société MALVERN INSTRUMENTS LTD et en particulier Messieurs Richard TWEEDIE et Michel TERRAY pour leur précieux soutien technique sur l'Ultrasizer ainsi que les personnes de l'agence Malvern de Labège.

Je souhaite aussi remercier chaleureusement Mme Dominique ANNE-ARCHARD, Chargée de recherche CNRS à l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse pour m'avoir fait confiance pour travailler sur le rhéomètre. Je te remercie sincèrement Dominique de m'avoir initiée à la rhéologie ainsi que pour l'aide précieuse que tu m'as apportée lors de la réalisation de mes expériences au sein de ton laboratoire et ceci avec une grande simplicité et une grande gentillesse.

Je remercie de plus le personnel technique et administratif du laboratoire et en particulier Mesdames Marie Line DE SOLAN, Christine ROUCH, Christine LAMPURE, Claudine LORENZON et Danièle BOUSCARY.

Ces trois années de thèse ont aussi été l'occasion pour moi de découvrir et de prendre goût au métier d'enseignant. Cette première expérience fût très bénéfique grâce aux personnes qui m'ont encadrée et je remerciais donc particulièrement Mmes Anne-Marie BILLET, Pascale DE CARO, et Nadine GABAS pour leur soutien et le partage de leurs expériences.

Et qu'auraient été ces années sans le soutien de mes amis ?...

Je souhaiterais remercier l'ensemble des doctorants du laboratoire qui, par leur enthousiasme et leur dynamisme, donnent une vraie âme à ce laboratoire, ce qui m'a donné envie d'y travailler et de m'y investir.

Je souhaiterais dire un merci particulier à Mouna de m'avoir fait découvrir son pays et rencontrer sa chaleureuse famille.

Bien sûr, j'associe à la richesse de ces trois années les personnes qui ont partagé de nombreuses conversations, scientifiques ou non, souvent autour de tasses de thés et de gâteaux, dans les confins de notre cher bureau et dont certains sont devenus de vrais amis : Marie, Lionel, Sophie, Shila (et son adorable petite famille), Sébastien, Christophe, Romain, Mariem, Amélie, Nicolas, Soualo, Lynda. Et parmi eux, un merci spécial à Alicia, Micheline et Nelson pour leur aide précieuse dans les dernières semaines de rédaction où, à mes côtés, ils se sont « battus » avec Matlab pour que « la modélisation » fonctionne enfin !

Une pensée particulière bien sûr à mes partenaires de l'Alambic et de l'équipe organisatrice du fameux Espace Jeunes de la SFGP, pour cette aventure associative, et bien sûr humaine, que nous avons partagée.

Un énorme merci à mes amis les plus proches, qui croient en moi et qui m'aident à avancer et à être celle que je suis. Pour cela et pour tous les moments partagés, je souhaite exprimer mon affection la plus profonde à Flavie, Wassila, Pascal et Soufiane et à mes amis de plus longue date : Annaïck, Magali, Sophie, Julia, Issam, Romain, Isabelle, Caroline et la bande de filles de GC.

Et pour finir, ces dernières lignes vont me permettre de témoigner de ma plus profonde gratitude et de mon amour à ma chère maman. Merci pour ta dévotion à mon égard et pour tous les sacrifices faits pour que j'arrive jusqu'ici. Merci de m'avoir toujours soutenue...

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1-
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU PROCESSUS D'AGREGATION DE SUSPENSIONS COLLOIDALES.....	-7-
I-1. LES FORCES DANS LES MILIEUX DISPERSES	- 9 -
<i>I-1-1. Les forces diffusionnelles et hydrodynamiques.....</i>	<i>- 9 -</i>
I-1-1-1. Le mouvement brownien.....	- 9 -
I-1-1-2. Les forces hydrodynamiques.....	- 10 -
<i>I-1-2. Les forces interparticulaires.....</i>	<i>- 13 -</i>
I-1-2-1. Les forces DLVO.....	- 13 -
I-1-2-2. Les forces non DLVO.....	- 19 -
<i>I-1-3. Stabilisation et déstabilisation des milieux colloïdaux.....</i>	<i>- 20 -</i>
I-1-3-1. Stabilité des suspensions colloïdales.....	- 20 -
I-1-3-2. Stabilisation colloïdale.....	- 23 -
I-1-3-3. Déstabilisation colloïdale.....	- 24 -
I-1-3-4. Importance relative des différentes forces.....	- 25 -
I-2. L'AGREGATION SOUS ECOULEMENT	- 26 -
<i>I-2-1. Le phénomène d'agrégation</i>	<i>- 26 -</i>
I-2-1-1. Question de terminologie.....	- 26 -
I-2-1-2. Bilan de masse lors de l'agrégation	- 27 -
I-2-1-3. Phénomène de rupture.....	- 27 -
<i>I-2-2. Cinétique d'agrégation</i>	<i>- 29 -</i>
I-2-2-1. Mécanismes de transport.....	- 29 -
I-2-2-2. Modèles de collision	- 31 -
I-2-2-3. Efficacité de collision	- 33 -
<i>I-2-3. Approche structurale de l'agrégation.....</i>	<i>- 35 -</i>
I-2-3-1. Notions de fractales.....	- 35 -
I-2-3-2. Le modèle « Cluster-Cluster ».....	- 37 -
I-3. MODELISATION DE L'AGGLOMERATION PAR L'APPROCHE DU BILAN DE POPULATION	- 38 -
<i>I-3-1. Le formalisme du bilan de population</i>	<i>- 38 -</i>
I-3-1-1. Définition du bilan de population.....	- 38 -
I-3-1-2. Approche de Smoluchowski.....	- 40 -
I-3-1-3. Transformation du bilan.....	- 41 -
<i>I-3-2. Les noyaux d'agrégation et de fragmentation</i>	<i>- 44 -</i>
I-3-2-1. Enjeu du choix du noyau.....	- 44 -
I-3-2-2. Noyaux d'agrégation.....	- 44 -
I-3-2-3. Noyaux de fragmentation.....	- 46 -
I-4. CONCLUSION	- 48 -

CHAPITRE II : PRINCIPES ET NOTIONS FONDAMENTALES DE LA CARACTERISATION DE SUSPENSIONS DENSES DE NANOPARTICULES.....-51-

II-1. LES TECHNIQUES OPTIQUES DE CARACTERISATION DE LA TAILLE DES PARTICULES EN SUSPENSION - 53 -

II-1-1. Notions préliminaires de granulométrie..... - 53 -

II-1-1-1. Les différents diamètres équivalents - 53 -

II-1-1-2. Distributions et diamètres moyens..... - 54 -

II-1-1-3. Cas particulier des distributions normale et log-normale - 55 -

II-1-1-4. Quelle technique de caractérisation pour quelle particule ? - 56 -

II-1-2. Technique de diffusion statique de la lumière : La diffraction laser - 57 -

II-1-2-1. Principes théoriques de la diffusion simple de la lumière..... - 57 -

II-1-2-2. La théorie de Mie - 58 -

II-1-2-3. La diffusion de Rayleigh..... - 59 -

II-1-2-4. La diffusion de Rayleigh-Gans-Debye..... - 59 -

II-1-2-5. La diffraction de Fraunhofer..... - 60 -

II-1-3. Technique de diffusion dynamique de la lumière : la spectroscopie par corrélation de photons - 61 -

II-1-3-1. Principes de base de la diffusion dynamique de la lumière - 61 -

II-1-3-2. Effet des interactions interparticulaires - 62 -

II-1-3-3. Le diamètre hydrodynamique..... - 63 -

II-2. LA SPECTROSCOPIE ACOUSTIQUE - 64 -

II-2-1. Propagation des ondes acoustiques dans les milieux dispersés - 64 -

II-2-2. La théorie ECAH..... - 67 -

II-2-2-1. Principe général de la théorie ECAH..... - 67 -

II-2-2-2. Interactions interparticulaires et diffusion multiple des ultrasons - 70 -

II-2-3. Détermination des distributions de taille de particules..... - 71 -

II-2-3-1. Principes généraux - 71 -

II-2-3-2. Spécificités de l'Ultrasizer - 73 -

II-3. LA DIFFUSION MULTIPLE DE LA LUMIERE - 74 -

II-3-1. Principes théoriques de la diffusion multiple de la lumière..... - 75 -

II-3-1-1. Diffusion anisotrope et longueur de transport..... - 76 -

II-3-1-2. Expression du facteur de structure – Diffusion dépendante et indépendante - 77 -

II-3-2. Principe de fonctionnement des appareils de caractérisation - 79 -

II-3-2-1. Transmittance diffuse..... - 79 -

II-3-2-2. Réflectance diffuse..... - 80 -

II-3-2-3. Notion de diamètre moyen..... - 80 -

II-3-3. Mesure de la stabilité de dispersions concentrées..... - 80 -

II-4. CONCLUSION..... - 82 -

CHAPITRE III : CARACTERISATION EXPERIMENTALE DE SUSPENSIONS DENSES DE SILICE COLLOIDALE.....	-85-
III-1. LA SILICE COLLOÏDALE	- 87 -
<i>III-1-1. Choix du matériau.....</i>	<i>- 87 -</i>
<i>III-1-2. Propriétés physico-chimiques de la silice colloïdale</i>	<i>- 88 -</i>
III-1-2-1. Stabilité en fonction du pH.....	- 88 -
III-1-2-2. Application et limitations de la théorie DLVO aux suspensions de silice	- 89 -
<i>III-1-3. Le Klebosol 30R50.....</i>	<i>- 89 -</i>
III-1-3-1. Description des particules de Klebosol 30R50.....	- 89 -
III-1-3-2. Stabilisation du Klebosol 30R50.....	- 91 -
III-1-3-3. Abaissement de la viscosité.....	- 92 -
III-2. ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET DE LA STABILITE DES SUSPENSIONS..	- 93 -
<i>III-2-1. Dépendance de la stabilité avec le pH.....</i>	<i>- 93 -</i>
<i>III-2-2. Caractérisation des interactions interparticulaires.....</i>	<i>- 94 -</i>
III-2-2-1. Mesure du potentiel zêta	- 94 -
III-2-2-2. Diagramme d'énergie potentielle	- 96 -
<i>III-2-3. Migration des particules et variation de taille.....</i>	<i>- 97 -</i>
III-2-3-1. Modélisation de $f_t = f(\Phi)$ selon la théorie de Percus-Yevick.....	- 97 -
III-2-3-2. Mesure des variations de la transmittance au cours du temps	- 98 -
III-3. DETERMINATION DE LA TAILLE DES PARTICULES EN SUSPENSION	- 101 -
<i>III-3-1. Détermination de la distribution de taille de particules en milieu dilué par diffraction laser.....</i>	<i>- 102 -</i>
<i>III-3-2. Détermination de la distribution de taille de particules en milieu concentré par diffusion multiple de la lumière</i>	<i>- 103 -</i>
<i>III-3-3. Détermination de la distribution de taille de particules en milieu concentré par PCS</i>	<i>- 104 -</i>
III-3-3-1. Analyse du corrélogramme	- 104 -
III-3-3-2. Analyse des distributions obtenues en fonction de la concentration en silice.....	- 105 -
III-3-3-3. Influence des interactions interparticulaires.....	- 107 -
<i>III-3-4. Détermination de la distribution de taille de particules en milieu concentré par spectroscopie acoustique</i>	<i>- 109 -</i>
III-3-4-1. Les cellules de mesure.....	- 109 -
III-3-4-2. Stratégie de mesure du spectre d'atténuation.....	- 110 -
III-3-4-3. Procédure de mesure	- 111 -
III-3-4-4. Interprétation des spectres d'atténuation	- 111 -
III-3-4-5. Influence des interactions interparticulaires sur le spectre d'atténuation.....	- 114 -
III-3-4-6. Détermination des distributions de taille de particules	- 118 -
III-4. CONCLUSION	- 123 -

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE DE L'AGREGATION DE SUSPENSIONS CONCENTREES DE SILICE COLLOIDALE SOUS ECOULEMENT EN CUVE AGITEE.

.....	-125-
IV-1. ESSAIS PRELIMINAIRES EN CUVE BATCH.....	- 127 -
<i>IV-1-1. Détermination de la concentration critique de coagulation.....</i>	<i>- 127 -</i>
<i>IV-1-2. Expériences préliminaires.....</i>	<i>- 128 -</i>
IV-2. DESTABILISATION SOUS AGITATION EN REACTEUR CONTINU.....	- 130 -
<i>IV-2-1. Dispositif et protocole expérimental.....</i>	<i>- 130 -</i>
IV-2-1-1. Dispositif expérimental.....	- 130 -
IV-2-1-2. Suivi des PSD au cours du procédé.....	- 131 -
<i>IV-2-2. Evolution de la taille des particules au cours du procédé d'agrégation.....</i>	<i>- 132 -</i>
IV-2-2-1. Observation expérimentale de l'évolution de la taille des particules au cours du procédé d'agrégation.....	- 132 -
IV-2-2-2. Interprétation des mécanismes mis en jeu au cours du procédé d'agrégation.....	- 135 -
<i>IV-2-3. Influence des paramètres opératoires.....</i>	<i>- 138 -</i>
IV-2-3-1. Influence de la concentration en silice.....	- 139 -
IV-2-3-2. Influence de la température.....	- 142 -
IV-2-3-3. Influence de la concentration en sel.....	- 147 -
IV-2-3-4. Influence de la vitesse d'agitation.....	- 148 -
IV-2-3-5. Observation expérimentale de la rupture.....	- 151 -
<i>IV-2-4. Conclusion : Interprétation des mécanismes d'agrégation de la silice colloïdale.....</i>	<i>- 156 -</i>
IV-3. STRUCTURATION DES PARTICULES.....	- 156 -
<i>IV-3-1. Détermination de la dimension fractale par diffraction laser aux grands angles.....</i>	<i>- 157 -</i>
IV-3-1-1. Théorie de la diffraction laser aux grands angles.....	- 157 -
IV-3-1-2. Méthodologie expérimentale.....	- 157 -
IV-3-1-3. Détermination expérimentale de la dimension fractale.....	- 158 -
<i>IV-3-2. Principes et notions fondamentales de la rhéologie des suspensions denses.....</i>	<i>- 162 -</i>
IV-3-2-1. Grandeurs fondamentales de la rhéologie.....	- 163 -
IV-3-2-2. Modes de mesure rhéologique.....	- 164 -
IV-3-2-3. Typologie de l'écoulement.....	- 165 -
IV-3-2-4. Relation structuration/comportement rhéologique.....	- 168 -
<i>IV-3-3. Evolution de la viscosité au cours de l'agrégation.....</i>	<i>- 169 -</i>
<i>IV-3-4. Détermination de la dimension fractale des gels de silice par rhéologie.....</i>	<i>- 176 -</i>
IV-3-4-1. Protocole expérimental.....	- 176 -
IV-3-4-2. Résultats.....	- 177 -
<i>IV-3-5. Conclusion.....</i>	<i>- 179 -</i>
IV-4. CONCLUSION.....	- 180 -

CHAPITRE V : MODELISATION DE L'AGREGATION PAR L'APPROCHE DES BILANS DE POPULATION.....-183-

V-1. LES METHODES NUMERIQUES DE RESOLUTION	- 184 -
<i>V-1-1. Méthode standard des moments (SMM).....</i>	<i>- 184 -</i>
V-1-1-1. Principe de la méthode.....	- 184 -
V-1-1-2. Ecriture des équations	- 185 -
V-1-1-3. Intérêts des moments	- 185 -
V-1-1-4. Avantages et limitations de la méthode.....	- 186 -
<i>V-1-2. Méthode des classes (CM) ou méthode de discrétisation (DPB).....</i>	<i>- 186 -</i>
V-1-2-1. Principe de la méthode.....	- 186 -
V-1-2-2. Ecriture des équations	- 187 -
V-1-2-3. Avantages et limitations de la méthode.....	- 188 -
<i>V-1-3. Méthode de quadrature des moments (QMOM).....</i>	<i>- 188 -</i>
V-1-3-1. Principe de la méthode.....	- 188 -
V-1-3-2. Ecriture des équations	- 189 -
V-1-3-3. Application numérique.....	- 189 -
V-1-3-4. Avantages et limitations de la méthode.....	- 190 -
<i>V-1-4. Méthode de Monte-Carlo (MC).....</i>	<i>- 190 -</i>
V-1-4-1. Principe de la méthode.....	- 190 -
V-1-4-2. Exemple de la méthode directe (DSMC)	- 190 -
V-1-4-3. Méthode à N ou V constant.....	- 191 -
V-1-4-4. Avantages et limitations de la méthode.....	- 192 -
V-2. MISE AU POINT DU MODELE CINETIQUE	- 192 -
<i>V-2-1. Principe de la méthode.....</i>	<i>- 192 -</i>
<i>V-2-2. Description des équations.....</i>	<i>- 194 -</i>
V-2-2-1. Equations de l'agrégation.....	- 194 -
V-2-2-2. Equations de la rupture	- 195 -
V-2-2-3. Couplage agrégation-rupture.....	- 196 -
<i>V-2-3. Description du code de calcul.....</i>	<i>- 196 -</i>
V-2-3-1. Principe de la discrétisation	- 198 -
V-2-3-2. Etablissement d'une distribution initiale	- 198 -
V-2-3-3. Transformation des pourcentages en nombre en pourcentage en masse.....	- 200 -
V-3. MODELISATION DE L'AGREGATION DE LA SILICE COLLOÏDALE EN CUVE AGITEE	- 200 -
<i>V-3-1. Validation du code.....</i>	<i>- 201 -</i>
<i>V-3-2. Interprétation des mécanismes d'agrégation observés expérimentalement.....</i>	<i>- 202 -</i>
V-3-2-1. Utilisation d'un noyau d'agrégation unique.....	- 203 -
V-3-2-2. Modification du code pour l'utilisation de deux noyaux d'agrégation successifs ...-	- 205 -
V-3-2-3. Succession de plusieurs mécanismes d'agrégation	- 207 -
V-3-2-4. Couplage agrégation-rupture.....	- 210 -
V-4. CONCLUSION	- 213 -

CONCLUSION GENERALE	-217-
ANNEXES.....	-225-
NOMENCLATURE.....	-263-
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	-271-
LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX.....	-283-

INTRODUCTION GENERALE

On assiste depuis quelques années à un intérêt croissant pour le développement d'applications mettant en œuvre des poudres ultrafines comme produits finis ou intermédiaires dans des secteurs aussi variés que les industries chimique, pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, l'industrie des matériaux, etc. L'avantage principal de l'utilisation des nanoparticules réside dans leur réactivité accrue due à l'augmentation du rapport surface sur volume des particules. L'existence de ces propriétés spécifiques suscite de nombreuses études sur le plan fondamental car les nanopoudres offrent de larges perspectives industrielles. Les propriétés d'usage des nanoparticules comme par exemple la fluidité, la formulabilité, les propriétés optiques, la réactivité, etc. vont dépendre de la taille et des propriétés surfaciques et volumiques des particules.

Les nanoparticules constituent une classe particulière parmi les nanomatériaux. Contrairement aux nanotubes, nanofils ou aux nanoplots déposés sur une surface, les nanoparticules ont leur trois dimensions dans le domaine nanométrique. Mais là encore, il convient de faire une distinction entre les poudres submicroniques et les nanoparticules, à proprement parler, dont la taille est inférieure à une centaine de nanomètres.

Il existe des problèmes inhérents au fait même de travailler avec des nanoparticules : des problèmes de volatilité entraînant une certaine toxicité, des problèmes de cohésion des particules entre elles, des problèmes de volume occupé, etc. Le passage de particules microniques aux nanoparticules, peut induire une série de difficultés au cours des phases de génération, de manipulation, de transport, de stockage et de traitement de ces particules. Les propriétés très particulières des nanopoudres, et qui en font l'intérêt, constituent donc en même temps une difficulté. Au final, l'adaptation des procédés existants comme le développement de nouvelles méthodes de synthèse ou de traitement nécessitent de nouvelles méthodes de caractérisation des nanoparticules et des produits finis à base de nanoparticules et en particulier des méthodes en ligne pour aider au contrôle des procédés de production de ces particules colloïdales.

En regard de cette problématique, le travail de thèse présenté ici s'inscrit dans une thématique de recherche dont le but, à long terme, est de permettre l'élaboration de solides nanoparticulaires à propriétés contrôlées (cristallinité, distribution de taille, surface spécifique, densité, texture, etc.). Il intéresse tout particulièrement les procédés de synthèse et de traitement des nanoparticules en suspension dense (précipitation, nanobroyage en voie humide, nanofiltration, ...). En effet, l'une des premières difficultés rencontrées au cours de ces procédés réside dans l'absence de méthodes fiables de caractérisation des propriétés des nanoparticules en suspension dense en ligne des procédés. Par propriétés, on entend en tout premier lieu les propriétés granulométriques (distribution de taille), mais également des informations susceptibles de renseigner sur la stabilité et la structuration des nanoparticules au sein des suspensions au cours des procédés de transformation. Ces propriétés sont fortement influencées par les conditions physico-chimiques du milieu dispersé et les conditions hydrodynamiques du système.

Le premier objectif de ce travail sera donc d'améliorer la connaissance des méthodes de caractérisation des propriétés granulométriques et structurales des suspensions denses de nanoparticules placées sous des conditions hydrodynamiques comparables à celles rencontrées dans les procédés réels. Il s'agit ainsi d'un travail à caractère exploratoire qui vise à mieux cerner les apports et les limitations des méthodes actuelles de caractérisation en vue d'aider à leur développement. Ce travail s'appuiera sur un procédé d'agrégation d'une silice colloïdale en cuve agitée obtenu par déstabilisation électrostatique. Dans ce cadre, le deuxième objectif de ce travail sera de parvenir, par l'exploitation poussée des méthodes de caractérisation utilisées et en jouant sur leur complémentarité, à une meilleure compréhension des mécanismes d'agrégation de nanoparticules en milieu dense. Lorsque les mécanismes d'agrégation sont bien définis et caractérisés, il est alors possible de réussir à modéliser les phénomènes d'agrégation et de rupture mis en jeu. Le but ultime étant de réussir à maîtriser le processus d'agrégation en ligne du procédé lors de la génération ou du traitement de nanoparticules en suspension.

Pour tenter de répondre à cette problématique, les recherches réalisées dans le cadre de cette étude seront présentées en cinq chapitres dans ce manuscrit.

Le premier chapitre présente les éléments bibliographiques nécessaires à l'étude des phénomènes d'agrégation précisant quelles sont les différentes forces présentes dans les milieux dispersés ainsi que les éléments permettant de décrire les mécanismes d'agrégation et la structuration des agrégats en suspension. Ensuite le formalisme généralement utilisé pour modéliser les phénomènes d'agrégation et de rupture par la méthode des bilans de population sera aussi rappelé.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description des principes physiques sur lesquels reposent les méthodes de caractérisation de la distribution de taille et de la stabilité de particules en suspension utilisées dans les études expérimentales des Chapitres III et IV. Plusieurs techniques seront alors abordées allant des techniques optiques classiques de caractérisation de la taille de particules en milieu dilué aux techniques, encore en cours de développement, de caractérisation des suspensions denses telles que la spectroscopie acoustique.

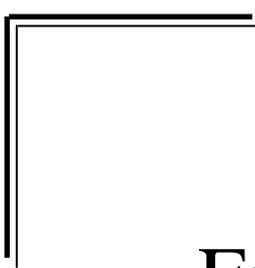
Les deux chapitres suivant aborderont la caractérisation expérimentale de suspensions denses de silice colloïdale. Dans le Chapitre III, nous présenterons les analyses de la stabilité des suspensions de silice et de la caractérisation de la distribution de taille en suspension pour une gamme de concentration s'étendant des conditions des milieux très dilués à celles des milieux denses. L'accent sera mis sur les difficultés que pose la caractérisation de nanoparticules (particules de très petite taille) en milieu dense (concentration trop élevée et opacité des suspensions) et en cours de procédé (analyse en ligne). Ceci nous permettra ainsi de cerner les apports et les limitations de chacune des méthodes utilisées.

En s'appuyant sur les connaissances des propriétés des suspensions initiales de silice colloïdale déterminées au Chapitre III, le quatrième chapitre donnera lieu à l'étude des mécanismes d'agrégation et à l'interprétation de l'influence des paramètres opératoires lors d'un procédé d'agrégation de la silice en cuve agitée provoqué par déstabilisation électrostatique. L'analyse sera basée sur l'évolution de la distribution de

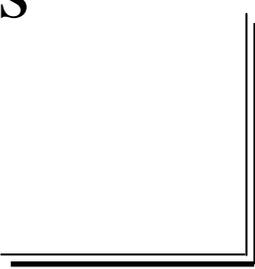
taille des particules en suspension déterminée en ligne et hors-ligne en conditions denses et en conditions diluées ainsi que sur la structuration des particules au cours de l'agrégation.

La dernière partie de ce manuscrit sera consacrée à la résolution du bilan de population appliqué aux processus d'agrégation et de rupture par une méthode numérique de discrétisation. Cette modélisation, basée sur les résultats expérimentaux obtenus au chapitre précédent, permettra de confirmer les hypothèses émises quant aux différents mécanismes mis en jeu lors de l'agrégation de la silice colloïdale en suspension dense.

CHAPITRE I



Etude bibliographique du
processus d'agrégation de
suspensions colloïdales



Ce chapitre présente brièvement quelques éléments bibliographiques nécessaires à l'étude des phénomènes d'agrégation et de rupture. Nous précisons d'abord quelles sont les différentes forces présentes dans les milieux dispersés et nous verrons que la stabilité de ces systèmes dépend de l'équilibre entre les forces diffusionnelles ou hydrodynamiques et les interactions particulières. Nous aborderons ensuite les phénomènes d'agrégation sous écoulement en rappelant les méthodes permettant de décrire les mécanismes d'agrégation et la structuration des agrégats en suspension. Enfin, nous présenterons le formalisme général des bilans de population couramment utilisés pour modéliser les procédés mettant en jeu des systèmes particuliers et nous détaillerons plus précisément les modèles permettant de représenter les processus d'agrégation et de rupture.

I-1. Les forces dans les milieux dispersés

Différents facteurs sont à prendre en compte pour l'étude de la stabilité des suspensions colloïdales et pour réussir ainsi à optimiser les procédés de génération et de traitement. Cette stabilité dépend des interactions qui ont lieu dans la suspension entre les différentes particules et qui mènent à des collisions ; lors de ces collisions, les particules peuvent alors rebondir ou s'agréger.

Les causes de ces collisions peuvent être diverses selon les conditions dans lesquelles est placée la suspension. Comme cela est expliqué ci-après, elles peuvent être le résultat du mouvement relatif des particules par diffusion (mouvement brownien) ou être induites par une force extérieure (cisaillement par agitation ou écoulement) ou encore être commandées par les interactions interparticulaires (attractives et/ou répulsives).

I-1-1. Les forces diffusionnelles et hydrodynamiques

I-1-1-1. Le mouvement brownien

Le mouvement brownien caractérise l'ensemble des mouvements aléatoires qui tendent à éloigner de leur position initiale les particules solides en suspension dans un fluide quel que soit l'écoulement macroscopique imposé à la suspension. Au sein de la suspension, une particule animée de mouvement brownien est soumise à des forces résultant de la présence des autres particules. Avec les forces de gravité, le mouvement brownien est une de ces forces qui induisent le mouvement relatif des particules.

D'un point de vue macroscopique, le mouvement brownien a pour effet d'augmenter les dissipations d'énergie de type hydrodynamique au sein d'une suspension. En effet, il induit une diffusion des particules d'une couche de fluide à une autre et, puisque ces couches sont en mouvement relatif les unes par rapport aux autres, le passage d'une particule d'une couche à une autre entraîne des fluctuations de vitesse des particules, donc des dissipations hydrodynamiques au travers de transferts de quantité de mouvement. Si l'on travaille en milieu dilué, donc en l'absence d'interaction, les particules peuvent prendre n'importe

quelle position et diffuser dans la suspension sans interférence avec les autres particules. Par contre, en milieu plus concentré, ce processus de diffusion est, en général, affecté par la présence des autres particules et les potentiels d'interaction influent sur leurs positions relatives à chaque instant.

Le mouvement brownien est aussi appelé « agitation thermique » car l'énergie cinétique communiquée à une particule par ce phénomène est directement liée à la température du milieu dans lequel évolue la particule. La diffusion associée à l'agitation thermique est généralement caractérisée par la résolution de l'équation de Langevin, qui est une approche simplifiée du phénomène. Il s'agit de l'équation fondamentale de la dynamique appliquée à la particule seule dans un liquide en tenant compte de la traînée visqueuse qui s'exerce sur elle et d'une force fluctuante résultant des chocs entre molécules. Elle s'écrit :

$$m \frac{\partial \overline{v(t)}}{\partial t} = -\gamma \overline{v(t)} + \overline{F(t)} + m\omega^2 \overline{x(t)} \quad (1-1)$$

avec m la masse de la particule, $\overline{v(t)}$ son vecteur vitesse, γ le coefficient de friction, $\overline{F(t)}$ les forces browniennes, ω la fréquence du mouvement harmonique et $\overline{x(t)}$ le vecteur position de la particule.

En négligeant le dernier terme, on peut écrire l'équation de Langevin en milieu dilué :

$$m \frac{d^2 \overline{x(t)}}{dt^2} = -\gamma \frac{d\overline{x(t)}}{dt} + \overline{F(t)} \quad (1-2)$$

La résolution de cette équation permet d'obtenir le déplacement quadratique des particules en fonction du temps et des caractéristiques du milieu (*Takeo, 2000*):

$$\frac{1}{2} \langle \overline{x^2(t)} \rangle = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\gamma} t \quad (1-3)$$

I-1-1-2. Les forces hydrodynamiques

En plus du mouvement brownien, les forces hydrodynamiques peuvent elles aussi fortement influencer sur le comportement de la dispersion colloïdale en engendrant un mouvement relatif des particules. Sous le terme « forces hydrodynamiques », on regroupe les forces de dissipation visqueuse dans le fluide suspendant et les forces d'origine convective. Le nombre de Reynolds particulaire permet d'estimer l'importance des effets d'inertie par rapport aux effets visqueux pour une particule isolée de diamètre d , de masse volumique ρ_p , en mouvement à une vitesse v dans un fluide de viscosité η_0 .

$$Re_p = \frac{\rho_p v d}{\eta_0} \quad (1-4)$$

Si $Re_p \ll 1$, le transport de quantité de mouvement se fait principalement par diffusion visqueuse. Si $Re_p \gg 1$, le transport de quantité de mouvement se fait principalement par convection.

Les forces hydrodynamiques sont générées par le mouvement relatif des particules et du fluide. Elles sont de fait étroitement liées à l'hydrodynamique du contacteur dans lequel est placé le milieu dispersé. Nous allons donc rappeler les notions générales indispensables à la compréhension de l'hydrodynamique.

Analyse globale de l'hydrodynamique

Si on s'intéresse à l'écoulement d'un fluide de masse volumique ρ , de viscosité cinématique ν , dans une cuve agitée munie d'un mobile d'agitation de diamètre D tournant à la vitesse N , il est caractérisé par le nombre adimensionnel de Reynolds suivant :

$$Re = \frac{ND^2}{\nu} \quad (1-5)$$

Selon la valeur que prend ce nombre adimensionnel, on peut distinguer trois régimes d'écoulement différents. Par exemple, pour une cuve agitée standard, les trois domaines sont : le régime laminaire, le régime transitoire et le régime turbulent :

- le régime laminaire pour $Re < 10$
- le régime transitoire pour $10 < Re < 10^4$.
- le nombre de Reynolds correspondant au début du régime turbulent dépend du type de mobile d'agitation et de la configuration du système d'agitation. Pour les mobiles à débit radial : $Re \approx 10^4$, pour les mobiles à débit axial : $Re \approx 10^5$.

Le régime laminaire se traduit par l'absence de mouvement du fluide dans une direction différente de celle imposée par le mobile d'agitation. Le seul mélange qui puisse se faire entre les couches parallèles au courant est dû uniquement à la diffusion moléculaire et est indépendant de la puissance fournie qui, d'ailleurs, est dissipée sous forme de chaleur. Le régime turbulent se caractérise par des mouvements dans toutes les directions et donc par un bon mélange des filets fluides.

Selon le type d'écoulement sous lequel la suspension est étudiée, il est alors important de calculer d'autres paramètres comme le nombre de puissance de l'agitateur, le nombre de pompage (dans le cas d'une cuve agitée) ou encore le gradient de vitesse moyen qui permettent une étude plus poussée des conditions hydrodynamiques du système.

En effet, le nombre de puissance caractérise la puissance nécessaire à fournir au mobile d'agitation, pour le mettre en rotation dans un fluide. Il est analogue à un coefficient de traînée. Il s'exprime sous la forme suivante :

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad (1-6)$$

avec P la puissance dissipée, N_p le nombre de puissance, ρ la masse volumique du fluide et D le diamètre de l'agitateur.

Le nombre de pompage quant à lui, représente le débit de fluide traversant l'agitateur :

$$N_{ap} = \frac{Q_c}{ND^3} \quad (1-7)$$

avec Q_c le débit de circulation de l'agitateur.

En ce qui concerne le gradient de vitesse moyen, généralement noté G ou $\dot{\gamma}$, il est relié à la puissance totale dissipée et permet de caractériser le « niveau » d'agitation au cours du procédé sous écoulement. Il

est calculé de la manière suivante :

$$G = \sqrt{\frac{P}{\eta V}} \quad (1-8)$$

avec P la puissance dissipée, V le volume de la cuve dans laquelle se fait l'écoulement et η la viscosité dynamique du fluide.

On écrit aussi souvent G sous la forme :

$$G = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \quad (1-9)$$

où ν est la viscosité cinématique du solvant et ε est le taux moyen de dissipation visqueuse de l'énergie cinétique turbulente et qui est reliée à la puissance dissipée par la relation :

$$\varepsilon = \frac{P}{\rho V} \quad (1-10)$$

Analyse locale de l'hydrodynamique

Après avoir rappelé succinctement les notions fondamentales de l'hydrodynamique, il est intéressant d'essayer de caractériser, en termes d'échelles de longueur et de vitesse, ce qu'est la turbulence d'un écoulement. La notion de turbulence, qui est basée sur le caractère irrégulier dans le temps et dans l'espace de l'écoulement du fluide, peut-être caractérisée par de larges gammes d'échelles de longueur et de vitesse et un taux de dissipation visqueuse de l'énergie cinétique.

Echelles de longueur :

Les trois échelles de longueur qui sont particulièrement utilisées pour caractériser la turbulence sont, par ordre décroissant de taille :

- la macro-échelle spatiale de Taylor (λ_l)
- la micro-échelle de Taylor (λ_ν)
- la micro-échelle de Kolmogorov (λ_k).

La macro-échelle spatiale de Taylor est définie comme la taille moyenne des structures les plus énergétiques présentes dans l'écoulement. Elle correspond à la distance sur laquelle la vitesse se trouve corrélée avec elle-même. Dans le cas d'une cuve agitée, il a été montré (*Costes et Conderc, 1988 ; Michelet, 1998*) que le rapport entre la macro-échelle de Taylor et le diamètre moyen de l'agitateur est constant quelles que soient les valeurs de la vitesse de rotation de l'agitateur et de son diamètre. Ceci confirme que la macro-échelle spatiale de Taylor est liée aux dimensions du système.

La micro-échelle de Taylor caractérise quant à elle les plus petits tourbillons énergétiques. Elle est, par exemple, de l'ordre de 0.5 à 1 mm dans la zone de jet d'une turbine de Rushton en cuve agitée.

La micro-échelle de Kolmogorov caractérise les plus petites structures de la turbulence. La cascade d'énergie de Kolmogorov illustre que, à cette échelle, les tourbillons dissipent l'énergie cinétique sous forme visqueuse. En turbulence homogène isotrope, la micro-échelle de Kolmogorov est définie par la relation suivante :

$$\lambda_k = \left(\frac{v^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad (1-11)$$

Pour avoir un ordre de grandeur de cette échelle, il est possible de citer *Michelet (1998)* qui, dans le cas d'une turbine de Rushton tournant à 360 trs/min, détermine une échelle de Kolmogorov de 50 μm dans une zone proche de l'agitateur, de 80 μm près des parois et de 120 μm dans les zones de recirculation.

Echelles de vitesse :

Pour que deux particules se rencontrent, il faut qu'elles aient des vitesses différentes. Il est nécessaire d'estimer les vitesses caractéristiques que subissent les agrégats pour mieux appréhender l'influence de l'hydrodynamique sur les phénomènes d'agrégation et de rupture. Les échelles de vitesse caractéristiques, auxquelles sont soumis les particules et les agrégats dans un écoulement turbulent, dépendent du rapport de taille entre les agrégats et la micro-échelle turbulente de Kolmogorov.

La vitesse $\sqrt{u^2(r)}$ représente l'écart de vitesse entre deux points de la suspension distants de r .

L'interprétation de cet écart doit se faire en terme de gradients locaux de vitesse :

- si $\Lambda_t > r > \lambda_t$:

$$\frac{\sqrt{u^2(r)}}{r} = \sqrt{\frac{3C}{2}} \left(\frac{\varepsilon}{r^2} \right)^{1/3} \text{ avec } C \text{ une constante,} \quad (1-12)$$

- si $\Lambda_t > \lambda_t > r$

$$\frac{\sqrt{u^2(r)}}{r} = \sqrt{\frac{C}{2}} \left(\frac{\varepsilon}{v} \right)^{1/2}. \quad (1-13)$$

I-1-2. Les forces interparticulaires

Les interactions colloïdales sont particulièrement importantes pour les petites particules car elles peuvent facilement l'emporter sur d'autres forces comme le cisaillement hydrodynamique ou la gravité qui deviennent, au contraire, dominantes lorsque les particules sont plus grosses.

On distingue deux types de forces d'interaction interparticulaire : les forces décrites par la théorie DLVO, et les autres, pour la plupart découvertes ces dernières années mais qui se révèlent très importantes pour la compréhension du comportement de certaines suspensions - non expliqué jusqu'ici par la théorie DLVO.

I-1-2-1. Les forces DLVO

Les forces de van der Waals

Les forces de van der Waals, qui sont des forces attractives entre atomes ou molécules, font parties des interactions colloïdales les plus importantes. Ce sont des interactions dipolaires de faible intensité. Toutes

les forces d'attraction intermoléculaires sont connues sous ce nom général de forces de van der Waals. Les différents types d'attraction ont été expliqués séparément à différentes époques : les forces de dispersions ont été décrites par London en 1930 et les interactions dipôle-dipôle par Keesom en 1912.

Il existe essentiellement deux approches pour le calcul des forces d'attraction entre deux corps macroscopiques qui sont celles de *Hamaker (1937)* et de *Lifschitz (1956)*. La méthode de Lifschitz est basée sur les propriétés d'ensemble du milieu dans lequel ont lieu les interactions. Mais pour mener à bien cette démarche, il faut connaître en détails certains paramètres d'interaction (comme les réponses diélectriques des différents milieux sur une large plage de fréquence), ce qui entraîne une certaine complexité pour l'avancement des calculs. Par soucis de simplification des calculs, on utilise bien plus fréquemment la démarche de Hamaker. Et dans de nombreux cas, les résultats obtenus sont relativement proches de ceux donnés par les calculs « macroscopiques » plus exacts de *Lifschitz (1956)*.

L'étude de *Hamaker (1937)* pour la détermination des forces d'attraction entre deux particules solides se base sur deux hypothèses simplificatrices :

- les forces sont non-retardées,
- les forces sont additives.

Si l'on considère deux particules sphériques de rayons respectifs r_1 et r_2 séparées d'une distance H , l'énergie d'attraction de van der Waals entre ces deux particules est déterminée par l'équation suivante :

$$V_a = -\frac{H_{a12}}{6} \left[\frac{2r_1r_2}{H^2 + 2r_1H + 2r_2H} + \frac{2r_1r_2}{H^2 + 2r_1H + 2r_2H + 4r_1r_2} + \ln \left(\frac{H^2 + 2r_1H + 2r_2H}{H^2 + 2r_1H + 2r_2H + 4r_1r_2} \right) \right] \quad (1-14)$$

avec H_{a12} la constante de Hamaker relative aux particules 1 et 2. Cette constante dépend des propriétés du milieu et de celles de la particule dispersée ; sa valeur est généralement comprise entre 10^{-19} et 10^{-21} J.

Dans le cas où l'on peut faire l'hypothèse que la distance entre les particules est inférieure à la taille des particules, la relation se simplifie et devient :

$$V_a = -\frac{H_{a12}r_1r_2}{6H(r_1 + r_2)} \quad (1-15)$$

Si de plus, les particules interagissant ont la même taille, on a alors :

$$V_a = -\frac{H_{a11}r}{12H} \quad (1-16)$$

Dans le cas d'une interaction plan-plan, l'expression de l'énergie d'interaction par unité de surface est la suivante :

$$V_a = -\frac{H_{a12}}{12\pi H^2} \quad (1-17)$$

Alors que dans le cas d'une interaction plan-sphère, et en considérant une distance interparticulaire inférieure à 15 nm, l'expression générale est la suivante :

$$V_a = -\frac{H_{a12}}{6} \left[\frac{r}{H} + \frac{r}{H + 2r} + \ln \left(\frac{H}{H + 2r} \right) \right] \quad (1-18)$$

Si $H \ll r$, alors l'expression simplifiée prend la forme :

$$V_a = -\frac{H_{a12}r}{6H} \quad (1-19)$$

Les forces électrostatiques

Puisque les particules en suspension ne s'agrègent pas à chaque collision, c'est donc qu'il existe d'autres forces contrebalançant les effets des forces de van der Waals : ce sont des forces répulsives électrostatiques.

La plupart des particules colloïdales portent en surface des charges pouvant provenir, par exemple, de l'ionisation des groupements de surface des particules. Dans une solution électrolytique, la distribution ionique est assez homogène loin de la surface des particules mais s'organise de manière plus hétérogène lorsque l'on se rapproche de la surface (*Figure 1-1*). En effet, les contre-ions, c'est-à-dire les ions de charges opposées à celles de surface, ont tendance à se concentrer préférentiellement à la surface des particules, alors que les co-ions, c'est-à-dire les ions de même charge que ceux de surface, sont alors repoussés plus loin dans la suspension. On appelle double couche électrique (ou double couche ionique) l'ensemble formé par les charges de surface et les contre-ions.

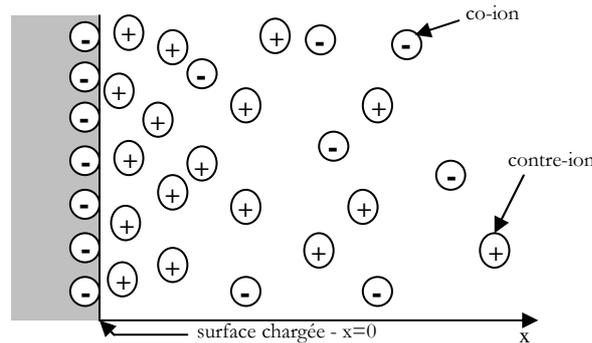


Figure 1-1: Distribution schématique des ions aux abords d'une surface chargée.

La structure de cette double couche dépend de la nature des particules mais aussi de la force ionique du milieu, F_I , qui rend compte de la nature et de la concentration des ions du milieu dispersant. Cette force ionique se détermine grâce à l'expression suivante :

$$F_I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (1-20)$$

avec c_i la concentration en ions i , et z_i le nombre de charge de ces ions.

La théorie de la double couche de Gouy-Chapman détermine la distribution des charges et du potentiel en fonction de la distance à la surface de la particule. Comme l'illustre la *Figure 1-2*, cette théorie décrit une décroissance exponentielle du potentiel en partant de la surface (considérée comme plane) selon le modèle

$$\psi(x) = \psi_s \exp(-\kappa x) \quad (1-21)$$

où ψ est le potentiel à la distance x , ψ_s le potentiel de la surface chargée et κ le paramètre de Debye-Hückel ($1/\kappa$ représente l'épaisseur de la double couche et correspond à la portée des forces

électrostatiques).

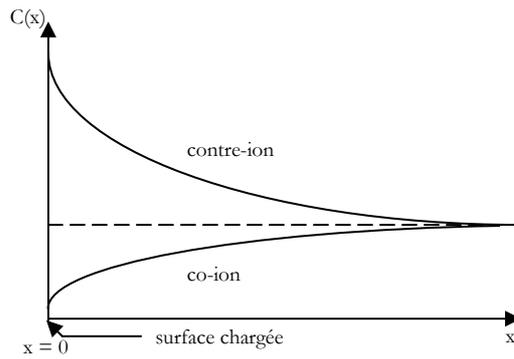


Figure 1-2 : Evolution de la concentration en ions avec la distance à la surface de la particule.

Marmur (1979) et Adamson et Gast (1997) ont étendu ce modèle aux surfaces non planes. En particulier, dans le cas de particules sphériques, ils proposent l'expression suivante pour le cas des faibles potentiels :

$$\psi(r) = \frac{z_i e}{\epsilon_r \epsilon_0} \exp(\kappa(a - r)) \quad (1-22)$$

où r est la distance au centre de la sphère par rapport à laquelle est évalué le potentiel, a le rayon de la sphère, e la charge de l'électron, ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_r la permittivité relative de l'eau.

La magnitude du paramètre de Debye ne dépend seulement que des propriétés du liquide et non pas des propriétés de surface telles que la charge ou le potentiel. Cette longueur est reliée à la force ionique par l'expression :

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{10^3 e^2 N_A 2F_I}} \quad (1-23)$$

avec N_A le nombre d'Avogadro.

Israelachvili (1992) donne des expressions simplifiées pour calculer cette distance selon la nature de l'électrolyte. En effet, à 25°C,

$$\frac{1}{\kappa} = \begin{cases} \frac{0,304}{\sqrt{[\text{électrolyte}]}} \text{ nm} & \text{cas 1} \\ \frac{0,176}{\sqrt{[\text{électrolyte}]}} \text{ nm} & \text{cas 2} \\ \frac{0,152}{\sqrt{[\text{électrolyte}]}} \text{ nm} & \text{cas 3} \end{cases} \quad (1-24)$$

Le cas 1 correspond à un électrolyte 1:1 (comme NaCl), le cas 2 à un électrolyte de type 2:1 ou 1:2 (comme CaCl₂ ou Na₂SO₄) et le cas 3 à un électrolyte de type 2:2 (comme MgSO₄).

La nature de la double couche électrique peut avoir une influence importante sur les interactions interparticulaires. En effet, à faible force ionique, la couche de contre-ions entourant la particule peut s'étaler sur une distance assez importante, menant à l'existence de répulsions à grandes distances lors du rapprochement des particules (dès que leurs couches de contre-ions se rencontrent). Au contraire, à forte

concentration en électrolyte, c'est-à-dire pour des grandes forces ioniques, la double couche électrique est moins étendue et les particules doivent se rapprocher beaucoup plus avant d'être repoussées.

A partir de l'expression de la pression d'interaction entre deux surfaces chargées, on peut, en la dérivant, obtenir l'expression de l'énergie de répulsion électrostatique. En particulier, dans le cas d'un électrolyte de type 1:1 plongé entre deux surfaces planes séparées d'une distance H , l'énergie de répulsion est

$$V_r = \frac{64k_B T n_0 \gamma^2}{\kappa} \exp(-\kappa H) \quad (1-25)$$

Dans le cas de surfaces sphériques, *Derjaguin (1934)* donne l'expression suivante :

$$V_r = \frac{64\pi k_B T a n_0 \gamma^2}{\kappa} \exp(-\kappa H) \quad (1-26)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température du milieu, n_0 le nombre d'ions loin de la surface, γ l'énergie de surface, a le rayon des deux sphères et H la distance entre les deux particules.

La théorie DLVO

La stabilité des particules sphériques monodisperses de même type est expliquée de manière quantitative par les théories de *Derjaguin et Landau (1941)* et *Verwey et Overbeek (1948)* d'où le nom donné à la théorie à partir des initiales de ses auteurs (*DLVO*). Dans le cas d'homoagrégation, la stabilité colloïdale est interprétée en termes de variation d'énergie résultant des effets des forces colloïdales lorsque deux particules se rapprochent l'une de l'autre. Selon Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek, l'énergie totale, V_T , est décrite comme étant la somme d'un terme d'énergie attractive, V_A , résultant des forces de van der Waals et d'un terme d'énergie associée aux forces répulsives de la double couche électrique, V_R :

$$V_T = V_A + V_R \quad (1-27)$$

En représentant cette énergie totale en fonction de la distance interparticulaire H , on obtient le profil d'énergie potentielle représenté sur la *Figure 1-3*. A partir de ce schéma, *Islam et al. (1995)* décrivent le comportement de la suspension en fonction de la distance moyenne entre les particules :

- **Zone A** : Lorsque la distance entre les particules est grande ($H > 100 \text{ nm}$), les énergies de van der Waals et de la double couche électrique n'ont pas d'effet sur les particules.
- **Zone B** : Lorsque les particules se rapprochent, les deux potentiels, V_A et V_R , augmentent. Mais le terme V_R croît plus lentement que V_A . Il y a donc une légère domination des forces attractives, d'où l'existence d'un petit minimum secondaire pour une distance interparticulaire d'environ 60 nm.
- **Zone C** : Lorsque la distance interparticulaire diminue encore plus, V_R a un effet de plus en plus fort sur les particules. Et en particulier, à une distance entre particules d'environ 20 nm, ces forces répulsives ont pour résultat l'existence d'une large barrière d'énergie qui empêche l'approche des particules à plus courte distance.
- **Zone D** : Ceci est valable jusqu'à ce que la distance interparticulaire soit inférieure à une certaine distance où les forces attractives de van der Waals deviennent dominantes par rapport aux forces répulsives de la double couche ionique, ce qui a pour résultat la formation d'agrégats forts et irréversibles.

On observe alors un puit de potentiel (minimum primaire) plus ou moins profond expliquant que lorsque les particules sont en contact, il devient très difficile de redisperser le système.

- **Zone E** : Lorsque la distance entre les particules est nulle, on observe que l'énergie potentielle est alors infinie car pour des distances interparticulaires très petites (en dessous du nanomètre), l'énergie de van der Waals est très violemment répulsive ; c'est ce que l'on appelle l'énergie de Born correspondant à la répulsion lors de l'interpénétration des nuages électroniques autour des noyaux.

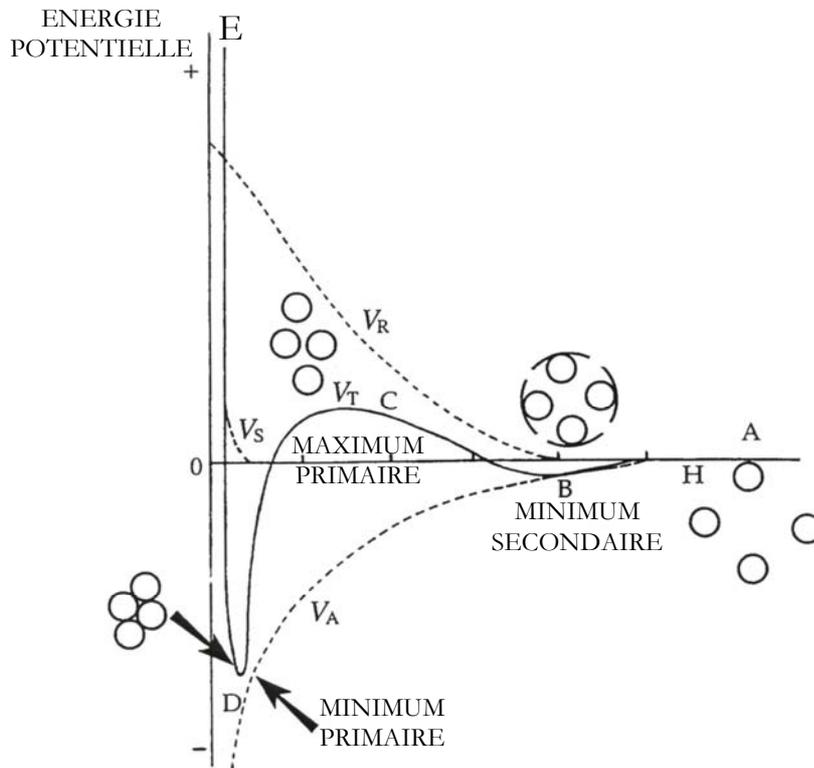


Figure 1-3 : Diagramme d'énergie potentielle en fonction de la distance interparticulaire.

On se rend effectivement compte que le comportement de particules qui se rapprochent est dirigé par leur énergie cinétique intrinsèque : lorsque deux particules rentrent en collision, si leur énergie cinétique est supérieure à la barrière d'énergie d'agrégation, le choc aura pour résultat la coagulation des particules dans le minimum primaire (*zone D*). Au contraire, si les particules ne possèdent pas une énergie cinétique suffisante pour dépasser la barrière énergétique, alors la dispersion se trouve dans le minimum secondaire (*zone B*). Dans ce cas, les agrégats formés sont facilement redispersables en ajoutant un électrolyte concentré ou en agitant le système.

Sur la *Figure 1-4*, on peut observer l'effet de l'augmentation de la concentration en sel dans la suspension sur la variation de l'énergie potentielle totale. Les différents stades représentés sont les suivants :

- Courbe a : Les surfaces des particules se repoussent fortement ; les petites particules colloïdales sont alors stables.
- Courbe b : Les surfaces atteignent un équilibre stable au niveau du minimum secondaire s'il est suffisamment profond ; les particules sont cinétiquement stables.

- Courbe c : Les surfaces sont dans le minimum secondaire ; les particules commencent à s'agréger lentement.
- Courbe d : **Concentration critique de coagulation** (c_{cc}) : les surfaces sont toujours dans le minimum secondaire ; les particules s'agèrent rapidement.
- Courbe e : Il n'y a plus de minimum secondaire ; les particules s'agèrent très rapidement.

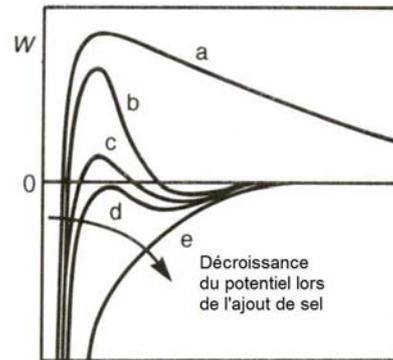


Figure 1-4 : Evolution de la forme de la courbe d'énergie potentielle lors de l'ajout de sel.

I-1-2-2. Les forces non DLVO

Les comportements non expliqués par la théorie DLVO de certains systèmes ont amené les chercheurs à réfléchir sur l'existence d'autres forces que les forces de van der Waals et les forces électrostatiques. Par exemple, il n'était pas possible d'expliquer le fait que certains colloïdes comme la silice n'étaient pas déstabilisés à très fortes concentrations en sel où seules les forces de van der Waals devraient intervenir. En particulier, selon *Islam et al. (1995)*, il existe donc d'autres forces structurales dues au solvant parmi lesquelles, les forces de solvation et les interactions hydrodynamiques. L'observation de ces différentes forces, de même que les forces de proximité et les liaisons hydrogène, amène à la conclusion que la théorie DLVO repose finalement sur des équations dont les domaines de validité sont relativement restreints.

Les forces de proximité

A des distances d'approche très faibles, les couches électroniques des atomes commencent à interagir entraînant la non-pénétration des molécules et l'existence d'une distance maximum d'approche. Ces forces répulsives de proximité sont très importantes à des distances de l'ordre de l'angström et sont totalement négligeables pour des distances plus importantes.

Les forces de solvation

Les forces de solvation sont la conséquence de l'hydratation des groupements ioniques sur la surface des particules. La structure de la couche d'hydratation peut être modifiée par une énergie libre plus faible que celle nécessaire pour modifier la structure des molécules d'eau du solvant. Donc, lorsque deux particules

se rapprochent, une force répulsive correspondant à l'apport d'énergie nécessaire pour transférer ces molécules d'eau de la couche d'hydratation vers le cœur du solvant croît et entraîne la déshydratation de la surface. Mais ces forces à courte portée ne sont significatives que pour une distance interparticulaire inférieure à 10 nm (courbe de potentiel V_s de la *Figure 1-3*). De plus, elles décroissent exponentiellement avec la distance et sont, pour une distance interparticulaire inférieure à 10 nm, plus fortes que les forces DLVO.

Les interactions hydrodynamiques

Les interactions hydrodynamiques sont à l'origine, au contraire, des forces répulsives qui sont le résultat d'un lent drainage du fluide qui suit la diminution de l'espace interstitiel lors de l'approche étroite de deux particules. L'importance de la résistance dépend de la taille des particules et de la distance entre elles. En cas de cisaillement ou de différence de taille importante entre les particules, les répulsions hydrodynamiques sont plus importantes.

Les liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène sont le résultat d'une interaction mécanique quantique entre un atome d'hydrogène attaché à un atome hautement électronégatif (comme l'oxygène ou le fluor) et le doublet d'électrons libres d'un atome voisin. Les liaisons hydrogènes peuvent jouer un rôle important dans de nombreuses interactions solide-liquide formant par exemple des liaisons fortes avec certains groupements de surface des matériaux. Alors que la magnitude des interactions diminue rapidement avec la distance, son effet sur le système est généralement calculé en la considérant comme une réaction de complexation chimique ou une réaction d'adsorption de surface.

I-1-3. Stabilisation et déstabilisation des milieux colloïdaux

I-1-3-1. Stabilité des suspensions colloïdales

La stabilité dépend des interactions qui ont lieu entre les particules et entre les particules et le solvant. La stabilité d'un système colloïdal est donc déterminée par les interactions entre toutes les particules présentes dans la dispersion. Mais les suspensions colloïdales en écoulement ne sont pas simplement décrites comme stables ou instables. Elles sont classées selon leur comportement sous cisaillement, ou dans le cadre d'un simple mouvement brownien, ou selon si leur instabilité intervient au niveau du minimum primaire ou secondaire. Selon la profondeur du minimum primaire, la barrière d'agrégation peut être trop importante pour que les particules arrivent à se redisperser. Donc une agrégation de ce type résulte en un contact permanent et irréversible entre les particules ; c'est un état stable de la suspension. La profondeur du minimum secondaire dépend de la valeur de la constante de Hamaker (qui détermine l'allure de V_A) et

de certaines caractéristiques des particules (entre autre leur rayon de courbure). Ce minimum est généralement plus petit que le minimum primaire donc l'association des particules y est moins forte et réversible (mais il existe cependant des minima secondaires relativement profonds).

Le potentiel zêta

La valeur du potentiel zêta donne une indication de la stabilité potentielle du système colloïdal (*Hunter, 1981*). En effet, la dispersion et la stabilité dans le temps d'une suspension ou d'une émulsion sont régies par un équilibre entre les forces attractives de van der Waals et les forces électrostatiques répulsives.

Le potentiel zêta représente le potentiel électrostatique des particules dans la solution. Il est mesuré non pas à la surface des molécules mais à l'extérieur de la double couche ionique de solvation. Le potentiel zêta représente la charge que la particule acquiert quand elle est mise en solution.

Il ne faut pas confondre potentiel zêta et charge de surface. La charge de surface d'une particule dépend de sa nature et du milieu qui l'entoure. Dans le cas de particules dispersées dans un milieu liquide, cette charge est essentiellement liée à l'ionisation de groupes chimiques situés à la surface ainsi qu'à l'adsorption de surfactants ioniques.

L'apparition d'une charge à la surface d'une particule affecte la distribution ionique dans la région interfaciale entre la particule et le liquide. Il en résulte une augmentation de la concentration en contre-ions près de la surface. Il existe donc une double couche électrique autour de chaque particule. La couche de liquide qui entoure la particule peut ainsi être modélisée sous la forme de deux couches (*Figure 1-5*) :

- La première couche correspond à la région la plus proche de la surface et comporte des ions solidement liés à cette dernière, c'est la couche de Stern.
- La seconde, externe, est plus diffuse et présente une distribution ionique déterminée par les forces électriques mais aussi par les mouvements thermiques aléatoires.

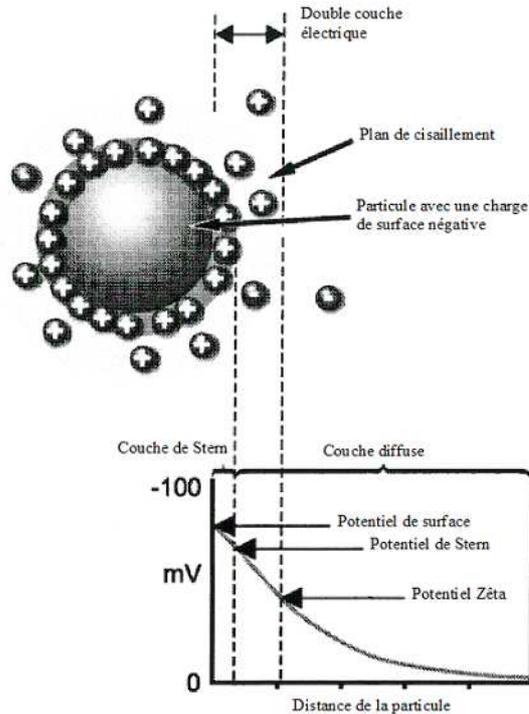


Figure 1-5 : Schéma de définition du potentiel zêta.

Le plan externe glissant de la particule est situé à la limite de cette seconde couche. Lorsque la particule bouge dans le milieu, on considère que la structure de ces couches restera stable. C'est au niveau du plan glissant que les particules interagissent réellement entre elles et c'est à ce niveau que l'on mesure le potentiel zêta.

Le potentiel électrostatique décroît de manière exponentielle lorsque l'on s'éloigne de la surface de la particule, jusqu'à atteindre parfois une valeur nulle au coeur de la solution.

La connaissance seule du potentiel de surface n'est donc pas suffisante pour caractériser le comportement d'une particule en suspension. C'est pourquoi, dans le but d'interpréter certains phénomènes physiques comme l'agrégation, il est alors indispensable de considérer la particule avec son entourage ionique.

Le potentiel zêta influe directement sur la stabilité des émulsions et des suspensions, sur la nature des interactions entre les particules et l'électrolyte mais aussi sur les caractéristiques rhéologiques. Une suspension présentant un potentiel zêta inférieur à $|10 \text{ mV}|$ est souvent instable, alors qu'une valeur supérieure à $|30 \text{ mV}|$ confère en général une bonne stabilité. Il est souvent considéré que, plus le potentiel zêta est élevé en valeur absolue, plus on se rapproche des conditions de stabilité des dispersions et inversement, plus le potentiel zêta est faible, plus on tend vers l'agrégation des particules.

Divers paramètres affectent le potentiel zêta. Parmi eux, les plus importants sont le pH et la conductivité :

- *Le pH :* En milieu aqueux, le pH de la suspension est un des facteurs influençant le plus le potentiel zêta. Donner une valeur du potentiel zêta sans définir les conditions de la mise en suspension

des particules n'a pas de signification en soi.

- *La conductivité* : L'épaisseur de la double couche dépend de la concentration des ions en solution et peut être calculée à partir de la concentration ionique du milieu. Plus la concentration ionique est élevée, plus la double couche est comprimée. La valence des ions influencera également l'épaisseur de la double couche. Par exemple, un ion trivalent tel que Al^{3+} comprimera plus la double couche qu'un ion monovalent tel que Na^+ .

De plus, l'adsorption spécifique des ions sur la surface des particules, même à de basses concentrations, peut avoir un effet important sur le potentiel zêta de la dispersion de particules. Dans certains cas, l'adsorption spécifique d'ions peut mener à l'inversion de la charge de la surface.

I-1-3-2. Stabilisation colloïdale

La stabilisation des systèmes colloïdaux est traditionnellement considérée comme résultant d'effets électrostatiques ou d'effets stériques au sein de la suspension.

Stabilisation électrostatique

La stabilisation électrostatique consiste à augmenter la charge électrostatique à la surface des particules. Pour cela, il faut diminuer la force ionique du milieu pour permettre à la double couche ionique de s'étendre et ainsi augmenter la portée des répulsions électrostatiques qui domineront par rapport aux forces attractives de van der Waals. Par exemple, pour des polymères colloïdaux comme le latex, on peut greffer des groupements chimiques qui vont se ioniser au contact de l'eau. Ce type de répulsion peut aussi être obtenu pour certaines espèces par modification de pH. En effet, on peut prendre l'exemple de la silice colloïdale qui est stable à pH 2 parce que les particules de silice forment des liaisons hydrogènes électrostatiques avec l'eau, stable pour des pH supérieurs à 8 parce que la portée des forces répulsives est alors grande, et instable pour des pH intermédiaires.

Stabilisation stérique

La stabilisation stérique, qui a l'avantage d'être insensible à la force ionique, consiste à ajouter un polymère à la solution pour qu'il s'adsorbe à la surface des particules colloïdales, ce qui, en construisant une barrière stérique, empêche les particules de se rapprocher en dessous d'une certaine distance. Ce type de stabilisation est donc obtenu lorsqu'une couche de polymère adsorbé à la surface du colloïde prend une structure d'équilibre correspondant à un maximum d'entropie (*Figure 1-6*).

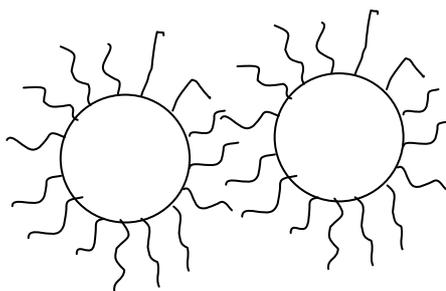


Figure 1-6 : *Stabilisation stérique : adsorption de chaînes de polymère.*

Comme nous venons de le voir, la stabilisation des systèmes colloïdaux provient donc de deux types d'effets principaux : électrostatiques ou stériques. La répulsion électrostatique est sensible à l'addition d'un électrolyte ou au changement de pH, alors que la répulsion stérique est sensible au changement de solvabilité et de masse molaire de la couche de polymère adsorbé. Dans de nombreux cas, la stabilisation est obtenue par combinaison des mécanismes. C'est par exemple le cas de la stabilisation électrostérique qui peut être obtenue par adsorption d'un polyélectrolyte mettant en œuvre les effets électrostatiques et stériques contribuant à la stabilité de la dispersion. Dans ce cas, la composante électrostatique peut être due à la charge de surface des particules et/ou aux sites chargés sur le polymère adsorbé.

I-1-3-3. Déstabilisation colloïdale

Comme dans le processus de stabilisation, pour la déstabilisation des systèmes colloïdaux, ce sont les modifications des forces attractives de van der Waals et des forces électrostatiques répulsives qui vont faire varier la thermodynamique et la cinétique de la solution.

Déstabiliser la solution, c'est agir sur le système de manière à réduire la portée des répulsions électrostatiques, c'est-à-dire diminuer l'épaisseur $1/\kappa$ de la double couche ionique et donc permettre aux particules de se rapprocher, et de s'agréger. Pour cela, on peut agir sur le système en modifiant la force ionique du milieu, le pH ou en introduisant un polymère ou un tensioactif dans la suspension. En effet, la force ionique de la suspension peut être modifiée par un ajout de sel qui permet de neutraliser les charges de surface des particules et ainsi diminuer la portée des forces électrostatiques. Il est alors possible, pour une concentration en sel supérieure à la concentration critique de coagulation, que les forces attractives de van der Waals prédominent et que les particules s'agrégent. De plus, il existe une valeur de pH de la solution, appelée point de charge nulle, pour laquelle la charge moyenne à la surface de la particule est nulle. A ce pH, il n'y a donc plus de répulsion électrostatique de longue portée et la stabilité du système est alors minimale. Par contre, dès que l'on s'éloigne un peu de cette zone instable de pH, le système redevient métastable.

La floculation par déplétion (Bordes, 2001) constitue un troisième type de déstabilisation. Cela consiste à ajouter des polymères libres en grande quantité dans la solution jusqu'à ce que l'espace interparticulaire soit rempli de polymère. Mais il reste toujours une couche de solvant autour des particules qui, en exerçant

une pression osmotique sur les particules colloïdales, va mener les particules à l'agrégation.

Bien sûr, la liste de ces méthodes de déstabilisation n'est pas exhaustive et il existe encore de nombreuses autres méthodes de déstabilisation.

I-1-3-4. Importance relative des différentes forces

Vu les différents phénomènes en jeu et les effets de chacun, il est intéressant de pouvoir évaluer l'importance relative des différentes forces en présence dans les milieux dispersés et ainsi déterminer les prédominances pour agir en conséquence (pour rétablir la stabilité du milieu si le but est d'obtenir un système stable, ou au contraire le déstabiliser). Pour cela, on fait appel à l'utilisation de certains nombres adimensionnels permettant d'évaluer le rapport d'une force à une autre :

- Le nombre de Reynolds particulaire (*équation 1-4*).
- Le nombre de Péclet :

$$Pe = \frac{a^2 \dot{\gamma}}{D} \quad (1-28)$$

avec a le rayon de la particule, $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement dans la suspension, D le coefficient de diffusion de la particule sphérique. Le nombre de Péclet permet d'estimer l'importance relative des forces hydrodynamiques par rapport au mouvement brownien.

Aux faibles vitesses, les particules mises en mouvement du fait du cisaillement macroscopique ont le temps de diffuser largement par rapport à leur position initiale. Aux fortes vitesses, les particules n'ont pas le temps de migrer d'une couche à une autre par mouvement brownien. Pour des particules colloïdales, donc de petites tailles, le mouvement brownien est important par rapport aux forces hydrodynamiques, ce qui se traduit par un nombre de Péclet plus faible que dans le cas de particules plus grosses.

- Le rapport traduisant l'importance des forces attractives par rapport aux forces diffusionnelles

$$\frac{\text{van der Waals}}{\text{diffusion}} = \frac{H_a}{k_B T} \quad (1-29)$$

- Le rapport traduisant l'importance des forces répulsives électrostatiques par rapport aux forces diffusionnelles

$$\frac{\text{électrostatique}}{\text{diffusion}} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \psi_s^2 a}{k_B T} \quad \text{avec } a \text{ le rayon de la particule.} \quad (1-30)$$

- Le rapport traduisant l'importance des forces répulsives stériques par rapport aux forces diffusionnelles

$$\frac{\text{stérique}}{\text{diffusion}} = \frac{(0.5 - \chi)a\delta^2}{v_s} \quad (1-31)$$

avec χ le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, δ l'épaisseur de la couche diffuse, et v_s le volume d'une molécule de solvant.

Dans certains cas, les valeurs prises par ces nombres adimensionnels permettent de définir l'état du

système. En effet, trois domaines peuvent déjà être définis :

- Si $\frac{H_a}{k_B T} \ll 1$ et $\frac{\epsilon_r \epsilon_0 \psi_s^2 a}{k_B T} \ll 1$, alors la suspension est neutre ;
- Si $\frac{H_a}{k_B T} \ll 1$ et $\frac{\epsilon_r \epsilon_0 \psi_s^2 a}{k_B T} \gg 1$, alors la suspension est stabilisée par répulsion électrostatique ;
- Si $\frac{H_a}{k_B T} \gg 1$ et $\frac{\epsilon_r \epsilon_0 \psi_s^2 a}{k_B T} \ll 1$, alors la suspension est agrégée.

Dans les autres cas, il n'est pas possible de déterminer aussi catégoriquement l'état dans lequel se trouve le système.

I-2. L'agrégation sous écoulement

I-2-1. Le phénomène d'agrégation

I-2-1-1. Question de terminologie

De nombreux termes sont employés pour nommer le contact entre deux particules et il peut être intéressant en premier lieu d'identifier les différents mécanismes d'agrégation auxquels cela fait référence et d'ainsi clarifier la terminologie utilisée.

Le terme « agrégation » est utilisé dans ce manuscrit au sens large pour caractériser l'union de particules en suspension pour en former de plus grosses. Il est préféré, par certains, au terme d'« agglomération » qui peut être plus spécifiquement employé dans le cadre de procédés de technologie des poudres comme la granulation par exemple. De plus, dans la littérature on retrouve aussi une confusion dans l'emploi des termes « coagulation » et « floculation » qui sont souvent utilisés comme synonymes sans reconnaître les différences entre ces deux mécanismes de l'agrégation.

Deux distinctions peuvent être faites :

- En terme de taille de l'agrégat (*Purchas, 1968 ; Kirk-Othmer, 1980 ; Perry et Green, 1984*) : le terme « coagulation » est utilisé pour l'addition de n'importe quel agent permettant l'agrégation des particules colloïdales alors que celui de « floculation » est réservé pour le procédé d'agitation douce qui entraîne des collisions entre ces petits agrégats pour former rapidement des floes.

- En terme de mécanisme d'agrégation (*La Mer et Healy, 1963, 1966 ; Akers, 1972 ; O'Melia et Weber, 1972 ; Unbehend, 1976*) : La coagulation est le procédé d'agrégation au cours duquel les particules primaires s'agrègent par addition d'un polyélectrolyte réduisant le potentiel répulsif de la double couche ionique de la surface des particules colloïdales. La floculation est le procédé d'agrégation caractérisé par l'action d'un agent liant (souvent un polymère de haut poids moléculaire qui crée des ponts entre les particules primaires).

I-2-1-2. Bilan de masse lors de l'agrégation

Il est possible de considérer l'agrégation comme un phénomène irréversible, où tout choc efficace donne lieu à la formation d'une liaison infiniment forte. Dans ce cas, seule la croissance des agrégats est étudiée. Cependant, dans les cas réels, l'agrégation est généralement réversible. Ainsi, au cours de l'agrégation, plusieurs mécanismes, schématisés sur la *Figure 1-7*, sont susceptibles de modifier la concentration de particules de masse k .

La formation d'agrégats de masse k se fait par chocs efficaces entre deux agrégats dont la somme des masses vaut k . La disparition d'agrégats de masse k se fait lors des chocs entre un agrégat de masse k et un autre agrégat de masse quelconque. De plus, on considère une possible fragmentation des agrégats. Ainsi, des agrégats de masse k peuvent se fragmenter et contribuer à augmenter les concentrations de particules plus petites, et des particules plus grosses peuvent, en se fragmentant, contribuer à l'augmentation de la concentration en particules de taille k . Cette approche est assez réaliste car, selon les valeurs des probabilités et des fréquences de collision, la cinétique conduit à une taille limite d'agrégats où la formation des agrégats est compensée par la rupture.

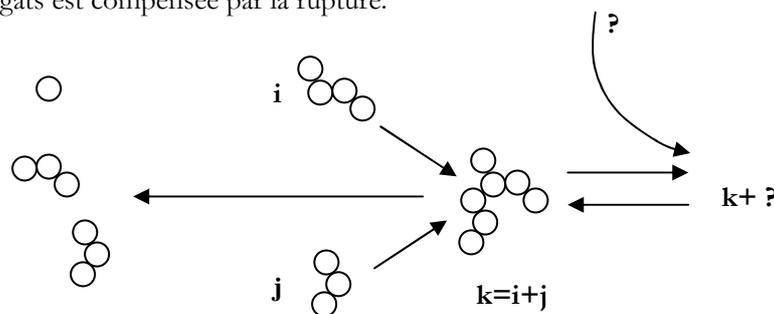


Figure 1-7 : Schéma des différentes voies de collisions pour la variation de concentration des agrégats de masse k .

I-2-1-3. Phénomène de rupture

La rupture des agrégats correspond à considérer qu'au-delà d'une certaine taille, les collisions entraînant la formation d'agrégats de taille supérieure n'ont pas lieu. La détermination de cette taille maximale n'est pas aisée, cependant, elle est souvent observable directement expérimentalement.

Lorsque la rupture est prise en compte au travers d'une taille maximale, il est possible de gérer de deux manières différentes les collisions menant à des tailles supérieures à la taille maximale. En première approche, on peut considérer que le choc est impossible ; ainsi tous les chocs possibles se produisent jusqu'à ce que tous les agrégats aient atteint la taille maximale. Dans la seconde approche, la fragmentation ne produit pas forcément deux particules semblables à celles qui avaient initialement subi une collision pour former cet agrégat ; il y a donc certains remaniements des tailles de particules. Les modalités de ce remaniement vont contrôler la distribution de taille des particules à l'équilibre entre agrégation et rupture.

La taille d'un agrégat résulte d'un équilibre entre les forces de cohésion interne et les contraintes hydrodynamiques qui s'appliquent à sa surface. Pour bien définir la rupture, il faut donc maîtriser les

phénomènes physico-chimiques qui contrôlent la cohésion des agrégats (les identifier et les quantifier) mais aussi maîtriser l'effet sur les agrégats des contraintes hydrodynamiques dépendant de l'écoulement, de l'agitation, de la taille et de la forme de l'agrégat ; d'où toute la difficulté. Des études ont été menées sur des floes (*Bouyer, 2002 ; Coufort, 2004*) mais il reste à voir si les phénomènes observés sont les mêmes que ceux qui sont mis en jeu pour des agrégats. Dans le cas de la floculation, le nombre adimensionnel de Weber, We , introduit par *Lu et al. (1998)*, permet de relier la taille maximale d'un agrégat aux forces hydrodynamiques du système :

$$We = \frac{\text{forces de cohésion}}{\text{forces hydrodynamiques}} \quad (1-32)$$

On voit alors que si $We < 1$, c'est-à-dire que si les forces hydrodynamiques sont supérieures aux forces de cohésion, alors le floe se rompt. Au contraire, si $We > 1$, alors le floe résiste et ne se rompt pas.

Kramer et Clark (1999), en s'appuyant sur les travaux de *Collins (1981)*, définissent quels sont les différents facteurs induisant une faille dans un agrégat, les différentes conséquences que peut avoir cette faille et les différents endroits où elle peut se localiser (*Figure 1-8*).

Dans un agrégat idéal formé de nombreuses petites particules primaires solides, une faille aura lieu là où est localisé un pont entre deux particules primaires. La rupture d'un pont interparticulaire résulte généralement du fait que ce pont est soumis à une force supérieure à sa force de cohésion (souvent forces de van der Waals et/ou électrostatiques). On considère généralement que la rupture d'un pont est le résultat de petites déformations élastiques ou plastiques de la structure de l'agrégat.

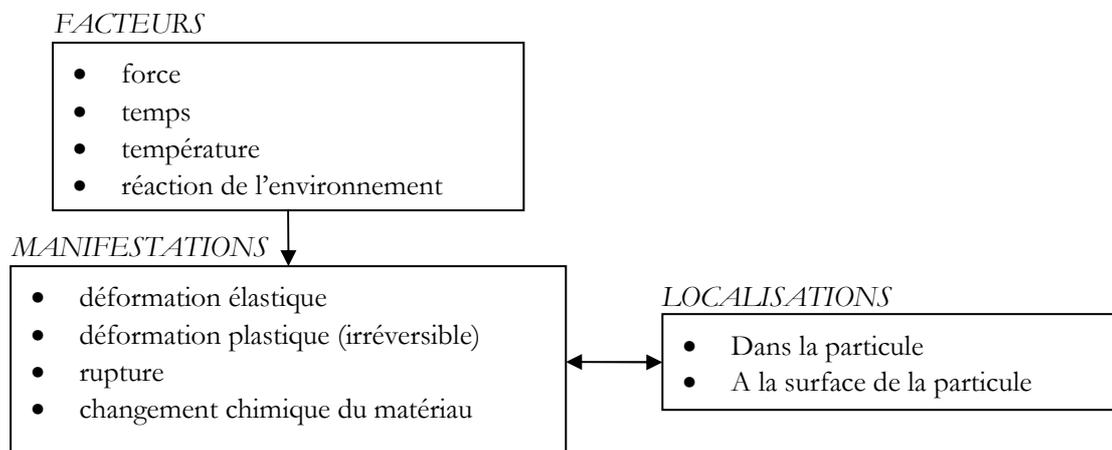


Figure 1-8 : Organigramme des causes et conséquences de l'apparition d'une faille dans un agrégat.

I-2-2. Cinétique d'agrégation

La plupart des études portant sur la cinétique de croissance des agrégats sont basées sur les concepts développés par les travaux de *Smoluchowski (1917)*. Selon lui, c'est la fréquence à laquelle se produisent les collisions qui contrôlent la vitesse d'agrégation. Le bilan de masse de l'agrégation dépend alors des fréquences de collision et des probabilités de collage entre les particules.

I-2-2-1. Mécanismes de transport

L'évolution des distributions de taille des agrégats dépend grandement de la nature des particules et de la manière dont les collisions ont lieu. Il existe trois mécanismes importants de transport :

- le mouvement brownien, conduisant à l'agrégation péricinétique ;
- le mouvement du fluide, conduisant à l'agrégation orthocinétique ;
- la sédimentation différentielle.

Agrégation péricinétique

Les petites particules en suspension peuvent être considérées comme subissant un mouvement continu aléatoire (mouvement brownien).

On considère deux particules i et j de rayon respectif r_i et r_j . Il y a collision entre les deux particules lorsque la distance entre les deux centres atteint la valeur $r_i + r_j$. Calculer le taux de collision dû au mouvement brownien revient donc à déterminer le nombre de particules j qui diffusent à l'intérieur de la sphère de rayon $r_i + r_j$.

La valeur du coefficient de diffusion pour des particules sphériques de diamètre r_j est donnée par la loi de Stokes-Einstein :

$$D^* = \frac{k_B T}{3\pi\eta(2r_j)} \quad (1-33)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et η la viscosité du fluide suspendant.

L'équation de diffusion à résoudre s'écrit alors

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D^* \frac{\partial r^2 \left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)}{r^2 \partial r} \quad (1-34)$$

avec les conditions aux limites : $n = 0$ pour $r = r_i + r_j$ et $n = n_\infty$ à $t = 0$ (n_∞ est le nombre de particules j susceptibles de rentrer en collision avec la particule i ; dans le cas d'un milieu suffisamment dilué, on peut considérer $n_\infty = 1$).

Le flux de particules traversant la sphère de rayon $r_i + r_j$ est donc donné par la relation

$$J = 4\pi D_{ij}^* n_\infty (r_i + r_j) \quad (1-35)$$

avec $D_{ij}^* = D_i^* + D_j^*$ rendant compte des mouvements respectifs des deux particules (si le milieu est

suffisamment dilué et que les coefficients de diffusion des deux particules ne sont pas corrélés). Comme le débit de particules j entrant dans la sphère de rayon $r_i + r_j$ représente le taux de collision entre les particules i et j , on a :

$$\beta_{i,j}^{\text{brownien}} = \frac{2k_B T}{3\eta} (r_i + r_j) \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) \quad (1-36)$$

Agrégation orthocinétique

Les collisions dues au mouvement brownien ne mènent généralement pas à une formation rapide de très gros agrégats, particulièrement en milieu dilué. En pratique, l'agrégation a souvent lieu dans des conditions où la suspension est soumise à une certaine forme de cisaillement, soit par agitation, soit par écoulement. Le transport des particules dû au mouvement du fluide peut significativement augmenter le taux de collision entre les particules, et l'agrégation se produisant dans ces conditions est appelée agrégation orthocinétique.

Les premières études sur la cinétique de l'agrégation orthocinétique ont été menées par *Smoluchowski (1917)* qui n'a considéré que le cas d'un cisaillement laminaire uniforme. Smoluchowski a écrit le taux de collision entre deux particules i et j de rayon respectif r_i et r_j comme étant le débit de particules j entrant dans la sphère de rayon $r_i + r_j$ autour de la particule i . En exprimant le gradient de vitesse d'une particule sous cisaillement constant et en l'intégrant sur toute la surface balayée, il arrive à l'expression suivante pour le noyau d'agrégation :

$$\beta_{i,j}^{\text{la min aire}} = \frac{4}{6} G (r_i + r_j)^3 \quad (1-37)$$

avec G le gradient de vitesse.

Il était supposé jusqu'ici que les particules étaient au sein d'une suspension en écoulement laminaire uniforme. Cependant, ce n'est pas le cas dans de nombreux procédés d'agrégation qui ont lieu dans des conditions turbulentes. Selon *Camp et Stein (1943)*, le problème peut être approché en calculant le gradient de vitesse moyen grâce à l'équation (1-8).

Sédimentation différentielle

L'agrégation par sédimentation différentielle résulte du fait que les particules de tailles ou de densités différentes placées dans un fluide sédimentent à des vitesses différentes et ont de fait la possibilité d'entrer en collision. Pour déterminer l'expression du taux de collision, le principe est analogue à celui du cas du mouvement brownien. On considère les deux mêmes particules i et j de rayons r_i et r_j . Si elles ne sont soumises qu'à la force de gravité et qu'il n'existe aucune interaction entre elles, leur trajectoire est linéaire pendant la décantation. La vitesse relative entre les deux particules est donnée par la relation

$$\Delta u = |v_i - v_j| \quad (1-38)$$

C'est à partir de la loi de Stokes que l'on détermine les vitesses de décantation. En régime laminaire, l'expression de la vitesse est :

$$v = \frac{\Delta\rho_p g_p d^2}{18\eta} \quad (1-39)$$

avec $\Delta\rho_p$ la différence de masse volumique entre la particule et le fluide, g_p l'accélération de la pesanteur, d le diamètre de la particule et η la viscosité dynamique du fluide.

Au final, l'expression du taux de collision dû à la sédimentation différentielle s'exprime par l'expression suivante :

$$\beta_{i,j}^{sédimentation} = \pi(r_i + r_j)^2 |v_i - v_j| \quad (1-40)$$

Comparaison des cinétiques d'agrégation péricinétique et orthocinétique

La différence la plus importante entre les taux de collision péricinétique et orthocinétique est la dépendance avec la taille des particules rentrant en collision. En effet, dans le cas de particules de tailles quasi identiques, le taux de collision péricinétique peut-être considéré comme constant et indépendant de la taille. Ce n'est pas du tout le cas du taux de collision orthocinétique qui est proportionnel au cube du rayon des particules rentrant en collision ce qui a un effet majeur sur la cinétique de croissance des agrégats. Physiquement, il est effectivement clair que de grosses particules dans une suspension agitée ou en écoulement balayent un plus grand volume que de petites particules et ont une plus grande probabilité de s'agréger avec d'autres particules. Dans le cas péricinétique, le plus grand rayon de collision est largement compensé par le plus petit coefficient de diffusion des grosses particules.

Malgré les limitations, la comparaison entre les taux de collision péricinétique et orthocinétique mène au rapport :

$$\frac{k_{orthocinétique}}{k_{péricinétique}} = \frac{4G\eta r_i^3}{k_B T} \quad (1-41)$$

I-2-2-2. Modèles de collision

Dans l'étude de l'agrégation, toute la « physique » du processus est contenue dans ce que l'on appelle les noyaux d'agrégation (et de fragmentation) qui rendent compte des fréquences de chocs entre les particules. De nombreux travaux ont permis de faire ressortir différents modèles de fréquence de chocs dont les deux principaux sont présentés ici.

Approche rectilinéaire

Dans le modèle rectilinéaire, on fait l'hypothèse que les particules ne modifient pas mutuellement leur trajectoire lorsqu'elles se rapprochent. C'est-à-dire, qu'elles conservent une trajectoire rectiligne jusqu'à un éventuel choc, et que le fluide n'a pas d'influence sur le processus d'agrégation autre que pour le transport des particules. Dans le cadre de cette hypothèse, il est alors possible de calculer les fréquences de chocs pour les différents mécanismes de collisions que sont le mouvement brownien, le mouvement des particules lié à l'agitation du solvant, et la sédimentation différentielle des particules. Dans le cas général

d'une solution agitée contenant des particules en suspension de taille variable, ces trois mécanismes de collision ont lieu en même temps. On fait alors généralement l'hypothèse que les différentes fréquences de collision sont additives. Les expressions de ces fréquences de chocs seront détaillées au paragraphe I-3-2-2, lors du traitement des noyaux d'agrégation utilisés pour la résolution des bilans de population.

Han et Lawler (1992) ont étudié les comportements (calcul des fréquences de collision) d'une particule de 2 μm de diamètre et d'une autre ayant un diamètre variant entre 1 et 1000 μm . Ils ont alors constaté que :

- l'agrégation péricinétique est prépondérante lorsque la seconde particule est à moins de 1 μm de la première particule ;
- la sédimentation différentielle, caractérisée par le fait que les deux particules ont des vitesses de chute différentes, prédomine lorsque la seconde particule a une taille supérieure à 10 μm ;
- dans les cas de l'agrégation orthocinétique et de la sédimentation différentielle, la fréquence de collision dépend fortement de la taille des particules et en particulier du diamètre de la plus grosse des deux particules.

De plus, pour une série de valeurs différentes de cisaillement, les auteurs trouvent que l'agrégation péricinétique est le mécanisme prédominant seulement lorsque les deux particules sont petites, alors que la sédimentation différentielle prédomine lorsqu'une des deux particules est assez grosse et que l'autre est bien plus petite. Dans tous les autres cas, c'est l'agrégation orthocinétique qui prédomine.

Donc, d'après l'approche rectiligne, l'agrégation orthocinétique est le phénomène le plus fréquent.

Approche curvilinéaire

Les études expérimentales des cinétiques de croissance des agrégats ne sont cependant pas en accord avec les prédictions des modèles rectilinéaires. Dans le cas où seul le mouvement brownien intervient et où les particules sont complètement déstabilisées, *Adachi (1995)* a montré que les vitesses observées expérimentalement sont entre 0.7 et 0.5 fois celles prédites par le modèle rectilinéaire. Le désaccord entre la théorie et l'expérience est attribué au fait que lors d'une collision, les agrégats ne suivent pas des trajectoires linéaires. En effet, les interactions hydrodynamiques ont pour conséquence l'influence mutuelle des trajectoires des particules lorsqu'elles se rapprochent (qui tournent alors légèrement l'une autour de l'autre).

Han et Lawler (1992) ont alors analysé le comportement de particules de diamètre variant de 1 et 1000 μm en se basant sur une approche curvilinéaire. Ils en ont tiré trois conclusions importantes :

- l'agrégation orthocinétique est beaucoup moins importante dans le modèle curvilinéaire que dans le modèle rectilinéaire ;
- le modèle curvilinéaire prévoit des fréquences de collision inférieures à celles prédites par le modèle rectilinéaire, bien que la différence soit moindre lorsque les particules sont de tailles similaires ;
- l'agrégation orthocinétique n'est pas proportionnelle au taux de cisaillement comme l'ont indiqué *Camp et Stein (1943)*.

Modèle intermédiaire

Les études expérimentales ont montré qu'aucun des deux modèles n'était totalement satisfaisant. En effet, les corrections curvilinéaires de *Han et Lawler (1992)* dans le cas de sphères imperméables réduisent de manière significative la fréquence des chocs ; notamment lorsque le rapport de taille est important, le modèle prédit une quasi-absence de chocs, qui pourtant se produisent effectivement expérimentalement. D'autre part, *Serra et Logan (1999)* montrent que les fréquences de chocs calculées à partir du modèle curvilinéaire sont nettement sous-estimées.

Il convient donc, si l'on veut être proche des données expérimentales, de considérer un modèle intermédiaire entre le modèle rectilinéaire, pouvant être considéré comme la limite supérieure des fréquences de chocs, et le modèle curvilinéaire, pouvant être considéré comme la limite inférieure.

I-2-2-3. Efficacité de collision

Jusqu'ici, nous nous sommes basés sur l'hypothèse que toutes les collisions entre particules produisaient des agrégats. Cependant, en pratique, ce n'est souvent pas le cas et il faut considérer l'existence d'une efficacité de collision, correspondant à la fraction de collisions qui mène réellement à la formation d'un agrégat.

Mais il est difficile de réussir à donner une valeur à cette efficacité de collision. En effet, l'efficacité de collision peut, par exemple, être diminuée de manière significative en présence d'interactions colloïdales répulsives. De même, les interactions hydrodynamiques ou visqueuses peuvent avoir un effet important sur l'efficacité des collisions car elles ont tendance à gêner l'approche des particules entrant en collision. Les collisions dues à la diffusion ou induites par le mouvement des particules sont affectées de différentes manières par ces interactions, et il est difficile d'en comprendre réellement le mécanisme.

Taux de stabilité

Les auteurs s'accordent (*Elimelech et al., 1995*) pour parler de taux de stabilité, W , plutôt que d'efficacité de collision dans le traitement des effets des interactions colloïdales répulsives sur l'agrégation péricinétique. Ce taux de stabilité (*Thill, 1999*) est simplement le rapport du taux d'agrégation en l'absence d'interaction colloïdale (c'est-à-dire contrôlée par la diffusion) sur le taux d'agrégation dans le cas de répulsions électrostatiques. Le taux de stabilité est donc l'inverse de l'efficacité de collision, α_c .

$$W = \frac{1}{\alpha_c} \quad (1-42)$$

Le taux de stabilité diminue lors de l'ajout de sel à la suspension, jusqu'à ce que la concentration critique de coagulation (ω_c) soit atteinte, auquel cas, le taux de stabilité reste alors constant (*Figure 1-9*). En effet, à la ccc, la barrière d'énergie potentielle disparaît et l'agrégation peut alors avoir lieu avec un taux limité par le transport. A ce point, l'efficacité de collision et le taux de stabilité sont tous deux égaux à un.

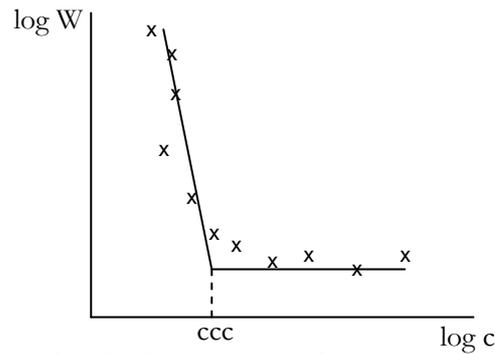


Figure 1-9 : Diagramme schématique de l'effet de l'augmentation de la concentration en sel sur le taux de stabilité.

Efficacité de collisions orthocinétiques

Concernant les particules non-browniennes, il faut considérer le mouvement relatif des particules induit par le cisaillement du fluide ou par une force externe, comme la gravité par exemple. Dans ce cas, les particules ont la possibilité de se rencontrer en dépassant les barrières d'énergie potentielle grâce à leur mouvement relatif. Il est effectivement possible que l'agrégation de particules très stables soit réalisée grâce à l'application d'un très fort cisaillement. Cela a été observé expérimentalement par *Zollars et Ali (1986)*, par exemple, qui ont montré qu'une suspension de particules de latex stable vis-à-vis de l'agrégation brownienne depuis quatre années, pouvait coaguler en quelques minutes sous l'effet de très forts taux de cisaillement.

La question de l'efficacité de collision dans le cas de collisions orthocinétiques ne peut donc être vraiment traitée qu'en s'appuyant sur les interactions hydrodynamiques. Nous n'aborderons pas ce sujet complexe ici.

Expression des efficacités de collisions

Certains auteurs ont donné des valeurs numériques du coefficient d'efficacité de collision selon le mécanisme de collision et la taille des agrégats.

Dans le cas de collisions dues au mouvement brownien, *Han et Lawler (1992)* ont établi une expression de l'efficacité de collision dépendant du rapport de taille entre les deux particules, de diamètre d_i et d_j , rentrant en collision :

$$\alpha_c^{\text{brownien}} = a + b\delta + c\delta^2 + d\delta^3 \quad (1-43)$$

avec $\alpha_c^{\text{brownien}}$, l'efficacité de collision ; a , b , c et d , des constantes données en fonction du diamètre de la plus grosse des deux particules ; et δ , le rapport de taille entre les deux particules :

$$\delta = \frac{\min(d_i, d_j)}{\max(d_i, d_j)} \quad (1-44)$$

On trouve alors que l'efficacité de collision due au mouvement brownien est comprise environ entre 0.4 et 1 et qu'elle est nettement meilleure lorsque ce sont des petites particules qui se rencontrent. Elle est très proche de 1 lorsque les deux particules sont de taille très différente. Et quelle que soit la taille des particules, l'efficacité reste constante à partir du moment où $\delta > 0.5$.

Dans le cas de collisions dues aux vitesses relatives des particules créées par l'agitation du fluide, une expression de l'efficacité de collision prenant en compte les forces hydrodynamiques ainsi que les forces de van der Waals et de répulsions électrostatiques a aussi été établie. Par exemple, pour un gradient de vitesse moyen égal à 20 s^{-1} , la relation est

$$\alpha_c^{agitation} = \frac{8}{(1 + \delta)^3} 10^{a+b\delta+c\delta^2+d\delta^3} \quad (1-45)$$

Les valeurs des efficacités sont, dans ce cas, très différentes de celles obtenues pour le mouvement brownien. Elles sont, en effet, beaucoup plus faibles ($10^{-10} < \alpha_c < 1$) et en particulier pour les grosses particules.

Dans le cas de la sédimentation différentielle, *Han et Lawler (1992)*, ont déterminé l'expression de l'efficacité de collision suivante :

$$\alpha_c^{sédimentation} = 10^{a+b\delta+c\delta^2+d\delta^3} \quad (1-46)$$

Par calcul, on se rend alors compte que, dans le cas de la sédimentation différentielle, les collisions les plus efficaces sont celles qui ont lieu entre les particules les plus petites. Les valeurs sont, dans le cas présent, comprises entre 10^{-4} et 1.

Expliciter les expressions des efficacités de collision rendant compte des différents phénomènes de collision des particules et des agrégats permet de décrire le comportement des particules au cours de l'agrégation.

I-2-3. Approche structurale de l'agrégation

I-2-3-1. Notions de fractales

La morphologie des agrégats dépend de la physico-chimie et des conditions hydrodynamiques de leur formation ainsi que de leurs propriétés mécaniques intrinsèques. Cependant, réciproquement, la dynamique de l'agrégation dépend aussi de la morphologie des particules rentrant en collision.

Depuis que l'on peut décrire précisément des formes régulières par des équations mathématiques, les propriétés des corps irréguliers sont souvent exprimées en utilisant certaines caractéristiques des corps réguliers, comme le diamètre équivalent d'une sphère par exemple. Cependant, certaines structures, comme celles des agglomérats, sont trop irrégulières pour être décrites de cette manière. La géométrie fractale est donc arrivée comme un nouvel outil mathématique pour le traitement de systèmes désordonnés, quelle que soit leur échelle. Et un grand progrès a pu être réalisé avec l'introduction de ces modèles qui, plus réalistes d'un point de vue géométrique, permettent aussi une représentation théorique plus satisfaisante du transport des agrégats par le fluide, de leurs interactions hydrodynamiques et physico-chimiques, de leur fragmentation, ainsi que de leurs propriétés optiques par exemple.

Les *Figures 1-10* représentent le modèle conventionnel d'agrégation (a) avec des cercles figurant des

sphères compactes et un modèle plus réaliste (*b*) où la structure des agrégats est décrite par des fractales. Comme le montrent *Lee et Matsoukas (2000)*, le volume de la grosse sphère compacte et du gros agrégat sont les mêmes mais le rayon de collision offert par l'agrégat fractal est plus grand.

Modèle Euclidien

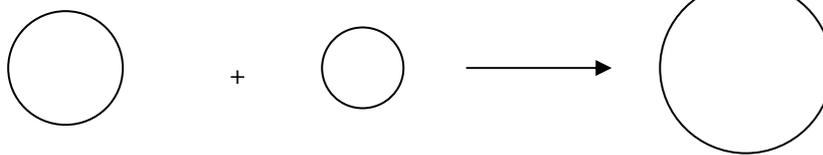


Figure 1-10-a : Agrégation « conventionnelle » de particules sphériques.

Modèle fractal

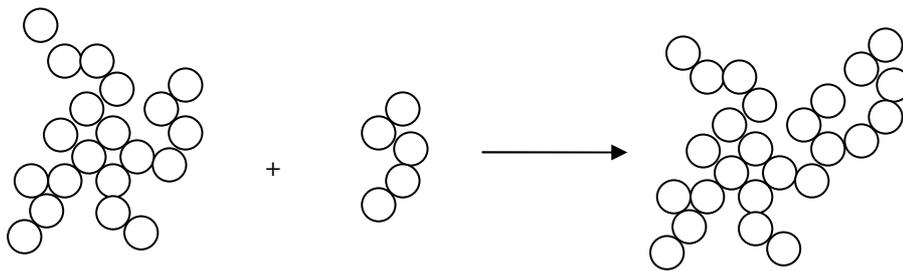


Figure 1-10-b : Agrégation fractale de particules sphériques.

Il existe divers nombres associés aux fractales qui peuvent être utilisés pour les comparer, et que l'on appelle généralement « dimensions fractales ». Ceux-ci sont des tentatives d'évaluation quantitative d'un sentiment subjectif que nous avons sur la façon avec laquelle la fractale occupe de manière plus ou moins dense l'espace dans lequel elle se trouve. Selon *Gmachowski (2002)*, la dimension fractale d'un agrégat détermine la taille hydrodynamique de celui-ci et donc par là même, son coefficient de friction de translation qui caractérise les propriétés de transport comme les coefficients de sédimentation et de diffusion. Pour une bonne caractérisation d'un agrégat il est donc important de déterminer expérimentalement, ou de calculer, sa dimension fractale.

La dimension fractale, D_f , est un nombre compris entre 1 et 3. $D_f = 1$ pour un agglomérat linéaire et $D_f = 3$ pour un agglomérat de forme sphérique compacte. On obtient de grandes dimensions fractales ($D_f \sim 2 - 2.25$) dans le cas d'un régime limité par la réaction, indiquant que l'agglomérat est compact, alors que des dimensions fractales plus faibles ($D_f \sim 1.5 - 1.75$) sont obtenues dans le cas d'un régime limité par la diffusion, correspondant à un agglomérat lâche et effilé.

De nombreux auteurs s'accordent sur le fait que seuls les agrégats assez larges ($i > i_{lim}$ où i est le nombre de particules primaires dans l'agrégat) peuvent être considérés comme ayant une structure fractale. Mais la valeur de i_{lim} est sujette à controverse : elle est admise égale à 16 par beaucoup, à 5 par *Adachi et al. (1994)*, ou encore 5 par *Takayasu et Galembeck (1998)*.

L'évolution de la masse avec la dimension fractale est une loi puissance du type :

$$M \propto R^{D_f} \tag{1- 47}$$

Il est, de plus, possible de calculer la dimension fractale en masse D_f par l'expression suivante :

$$N = k_f \left(\frac{R}{a} \right)^{D_f} \quad (1-48)$$

avec N le nombre total de particules primaires dans l'agrégat, R le rayon de l'agrégat, a le rayon de la particule primaire, et k_f une constante.

Le fait que les agrégats naturels obéissent à ce type de loi est maintenant bien établi, tout comme le fait que la dimension fractale est très dépendante des conditions de formation des agrégats. En effet, si théoriquement la dimension fractale peut prendre des valeurs entre 1 et 3, il a été constaté expérimentalement qu'elle prend généralement des valeurs comprises entre 1.4 et 2.8. Les modèles les plus représentatifs de la relation entre la dimension fractale des agrégats et leur mécanisme de croissance sont ceux du type « Cluster-Cluster ».

I-2-3-2. Le modèle « Cluster-Cluster »

Les modèles « Cluster-Cluster » permettent de simuler le type de croissance des agrégats.

Lorsqu'il n'existe aucune barrière d'énergie répulsive entre les particules, c'est-à-dire que chaque collision conduit à la formation d'une liaison irréversible entre les deux particules, alors les agrégats présentent une structure lâche. Les mesures expérimentales donnent des valeurs de dimension fractale de l'ordre de 1.7-1.8. Par contre, si la probabilité de collage entre les particules est très faible, alors les agrégats sont plus compacts et les valeurs obtenues sont comprises entre 2.05 et 2.1. Ces comportements différents ayant été observés quelle que soit la nature des particules, deux grands types de mécanismes ont ainsi pu être définis :

- Le mécanisme *DLCA* (*Diffusion-Limited Clusters Aggregation*). Dans ce cas, chaque collision qui a lieu entre deux agrégats qui diffusent donne lieu à la formation d'un « pont ». La cinétique d'agrégation est alors limitée par le temps que prend l'agrégat pour diffuser dans le milieu vers une autre particule ou un autre agrégat. La dimension fractale est alors faible, $D_f \sim 1.7$.

- Le mécanisme *RLCA* (*Reaction-Limited Clusters Aggregation*). Dans ce cas, une petite fraction des collisions aboutit à la formation de ponts. La vitesse d'agrégation n'est cette fois-ci pas limitée par la diffusion mais par le temps que prend l'agrégat à former un pont. La dimension fractale est alors forte, $D_f \sim 2.1$.

I-3. Modélisation de l'agglomération par l'approche du bilan de population

I-3-1. Le formalisme du bilan de population

I-3-1-1. Définition du bilan de population

Cas général

Comme le rappelle *Bourgeois (2003)*, le bilan de population est le cadre très souvent adopté pour l'étude de nombreux mécanismes de génie des procédés. Dans sa forme générale, le modèle du bilan de population est applicable à la majorité des procédés qui font intervenir des entités (des particules solides, des bulles, des gouttes, etc.) qui se distinguent les unes des autres par des variables discrètes ou continues (taille, forme, température, composition, position, etc.).

Chaque particule d'un système est caractérisée par des coordonnées externes x, y et z qui donnent la position spatiale de la particule au sein du système, et des coordonnées internes $\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \dots, \xi^{(K)}$ comme sa taille, son volume ou sa composition chimique par exemple. Toutes les propriétés retenues sont indépendantes. L'espace formé par les variables externes et internes est appelé espace-phase, au sein duquel on peut distinguer l'espace géométrique (x, y, z) et l'espace des propriétés $(\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \dots, \xi^{(K)})$.

Au sein d'un système donné, la diversité de comportements des propriétés des particules peut être appréhendée par la notion statistique de répartition. Pour le modèle à bilan de population, on utilise la densité de répartition en nombre. Dans le cas général où on a K propriétés internes, on note

$$f_0(\xi^{(1)}, \dots, \xi^{(K)}, x, y, z) d\xi^{(1)} \dots d\xi^{(K)} \quad (1-49)$$

la fraction en nombre de particules dans l'intervalle de propriétés

$$(\xi^{(1)} \text{ à } \xi^{(1)} + d\xi^{(1)}, \dots, \xi^{(i)} \text{ à } \xi^{(i)} + d\xi^{(i)}, \dots, \xi^{(K)} \text{ à } \xi^{(K)} + d\xi^{(K)}) \quad (1-50)$$

au point (x, y, z) et au temps t .

Pour simplifier les notations, on définit :

$$dV = dx dy dz \quad (1-51)$$

$$dR = d\xi^{(1)} \dots d\xi^{(K)} \quad (1-52)$$

$$\Psi(x, y, z, \xi^{(1)}, \dots, \xi^{(K)}, t) = n(x, y, z, t) f_0(\xi^{(1)}, \dots, \xi^{(K)}, x, y, z, t)^{(K)} \quad (1-53)$$

et $R(t)$ la région de l'espace-phase dont le volume est

$$\int \int \int \int \dots \int dx dy dz d\xi^{(1)} \dots d\xi^{(K)} \quad (1-54)$$

Ainsi, le nombre total de particules dans une région $R(t)$ de l'espace-phase est égal à l'intégrale

$$\int_{R(t)} (\Psi dV dR) \quad (1-55)$$

Et puisque l'objectif du modèle à bilan de population est d'exprimer le taux de variation du nombre de particules

$$\frac{d}{dt} \int_{R(t)} (\Psi dV dR) \quad (1-56)$$

dans la région $R(t)$, il faut donc identifier et formuler analytiquement les modes de déplacement des particules dans l'espace-phase. Pour cela, on distingue deux types de mouvements : des mouvements convectifs et continus qui sont des transformations graduelles des particules et des mouvements soudains et discontinus qui sont des évènements catastrophiques dits de naissance ou de mort. Pour réussir à gérer ces deux types de mouvement, on introduit les notions suivantes :

- le nombre de particules apparues par unité de temps et par unité de volume géométrique au point (x, y, z) et au temps t dans l'intervalle de propriétés $(\xi^{(1)} \text{ à } \xi^{(1)} + d\xi^{(1)}, \dots, \xi^{(K)} \text{ à } \xi^{(K)} + d\xi^{(K)})$

$$B(\xi^{(1)}, \dots, \xi^{(K)}, x, y, z, t) d\xi^{(1)} \dots d\xi^{(K)} \quad (1-57)$$

- le nombre de particules disparues par unité de temps et par unité de volume géométrique au point (x, y, z) et au temps t dans l'intervalle de propriétés $(\xi^{(1)} \text{ à } \xi^{(1)} + d\xi^{(1)}, \dots, \xi^{(K)} \text{ à } \xi^{(K)} + d\xi^{(K)})$

$$D(\xi^{(1)}, \dots, \xi^{(K)}, x, y, z, t) d\xi^{(1)} \dots d\xi^{(K)}. \quad (1-58)$$

Puisqu'on suit une population de particules donnée et que l'on utilise pour cela une approche Lagrangienne, les particules ne peuvent quitter la région $R(t)$ que par mort ou ne la gagner que par naissance. C'est exactement ce que traduit le bilan de population qui s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \int_{R(t)} (\Psi dV dR) = \int_{R(t)} (B - D) dV dR \quad (1-59)$$

Grâce au théorème de Leibniz, on peut écrire :

$$\frac{d}{dt} \int_{R(t)} \psi(l_1, \dots, l_1, t) dl_1 \dots dl_j = \int_{R(t)} \left[\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \sum_{i=1}^k \frac{\partial}{\partial l_i} \left(\frac{\partial l_i}{\partial t} \Psi \right) \right] dl_1 \dots dl_j \quad (1-60)$$

où les l_i sont les propriétés internes et externes. Puisque ces propriétés sont indépendantes dans le cas du modèle à bilan de population, alors

$$\frac{\partial l_i}{\partial t} \equiv \frac{dl_i}{dt} \quad (1-61)$$

Si on définit maintenant les vitesses

$$V_x = \frac{dx}{dt}, V_y = \frac{dy}{dt}, V_z = \frac{dz}{dt} \text{ et } v^{(k)} = \frac{d\xi^{(k)}}{dt} \quad (1-62) \text{ à } (1-65)$$

alors le bilan de population s'écrit

$$\int_{R(t)} \left[\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (V_x \Psi) + \frac{\partial}{\partial y} (V_y \Psi) + \frac{\partial}{\partial z} (V_z \Psi) + \sum_{k=1}^K \frac{\partial}{\partial \xi^{(k)}} (v^{(k)} \Psi) - (B - D) \right] dV dR = 0 \quad (1-66)$$

Cette équation est exacte pour toute région de l'espace-phase $R(t)$. Donc l'intégrale est égale à zéro partout. On obtient ainsi l'équation fondamentale du modèle à bilan de population :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{V} \Psi) + \sum_{k=1}^K \frac{\partial}{\partial \xi^{(k)}} (v^{(k)} \Psi) + D - B = 0 \quad (1-67)$$

Cette équation est dite « macroscopique » parce que l'on suppose que la fonction $\Psi(x, y, z, \xi^{(1)}, \dots, \xi^{(K)}, t)$ est

connue en tout point de l'espace. Par contre, pour prédire un mouvement moyen des particules dans un volume défini, il faut que le modèle perde sa qualité de « macroscopique ».

En supposant que les vitesses $v^{(k)}$ sont indépendantes de la position des particules dans l'espace géométrique, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{1}{V} \frac{d}{dt} (\bar{V} \bar{\Psi}) + \sum_{k=1}^K \frac{\partial}{\partial \xi^{(k)}} (v^{(k)} \bar{\Psi}) + \bar{D} - \bar{B} = \frac{1}{V} (Q_{in} \bar{\Psi}_{in} - Q_{out} \bar{\Psi}_{out}) \quad (1-68)$$

où $\bar{\Psi}$ est la moyenne sur le volume de Ψ et Q_{in} et Q_{out} les débits en nombre entrant et sortant c'est-à-dire des nombres de particules par unité de temps et de volume géométrique.

Cette équation est générale et ne s'applique pas à un procédé particulier. Elle est donc utilisable pour modéliser des procédés aussi variés que la cristallisation, l'agglomération, le broyage, etc. La maîtrise du modèle à bilan de population permet donc d'aborder la modélisation d'une large variété de procédés.

Cas particulier de l'agrégation

Le formalisme du bilan de population, introduit par *Hulburt et Katz* (1964) et formulé plus tard en détails par *Randolph et Larson* (1971), est largement utilisé pour la modélisation des processus d'agrégation. En sa forme la plus générale, le bilan de population est exprimé en termes d'un jeu de coordonnées internes (le volume des particules ou leur taille) et de coordonnées externes qui peuvent être omises dans le cas d'un système parfaitement agité.

Le nombre de particules d'une certaine taille est exprimé comme une densité de population n . La densité de population de la taille L , $n(L)$ étant définie comme le rapport du nombre de particules dN , dans un voisinage différentiel autour de L , sur la taille de ce voisinage dL . Soit $n(L) = dN/dL$, $N(L)$ étant le nombre total de particules de taille L .

Dans l'optique de notre étude, nous nous plaçons dans des conditions où l'on néglige la dispersion des propriétés des particules en fonction de leur position (système parfaitement agité) et où seules l'agrégation et la rupture sont prises en compte. Dans le cas d'un procédé discontinu, le bilan s'écrit alors

$$\frac{\partial n(L)}{\partial t} - B(L) + D(L) = 0 \quad (1-69)$$

I-3-1-2. Approche de Smoluchowski

Smoluchowski (1917) fut le premier à développer les équations du bilan de population pour des mécanismes d'agrégation. Il décrit l'agrégation comme un mécanisme simple, basé sur les collisions entre deux corps. L'équation de base développée par la théorie de Smoluchowski est la suivante :

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \beta_{i,j} n_i n_j - \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{i,k} n_i n_k \quad (1-70)$$

où i, j et k sont des particules discrètes. $\beta_{i,j}$ est le noyau d'agrégation des particules i et j .

Le terme de gauche de l'équation représente le taux de variation du nombre de particules de taille k . Le

premier terme du membre de droite définit l'augmentation du nombre de particules de taille k par agrégation de deux particules dont le volume total est égal à celui d'une particule de taille k . Le facteur $1/2$ permet de ne pas comptabiliser deux fois la même collision. Le second terme du membre de droite décrit la disparition de particules de taille k par agrégation avec des particules d'autres tailles.

Pour résoudre cette équation, *Smoluchowski (1917)* a construit une série d'équations différentielles non linéaires correspondant à chaque valeur de k . Et pour faciliter la résolution de ces équations, il introduisit un certain nombre d'hypothèses simplificatrices :

- Toutes les collisions mènent à l'agrégation, l'efficacité de collision est donc égale à 1 ;
- Le fluide subit un cisaillement de type laminaire ;
- Les particules sont monodisperses ;
- Il n'y a pas de rupture des agrégats ;
- Toutes les particules sont sphériques et le restent après collision ;
- Une collision ne peut avoir lieu qu'entre deux particules seulement.

Même si cette approche classique mène à des expressions analytiques définissant le processus d'agrégation, sa pertinence par rapport aux systèmes réels est significativement contrainte par les hypothèses simplificatrices qui ont été posées. C'est pourquoi dans la suite, nous nous appuyerons sur des travaux postérieurs, basés sur la théorie de Smoluchowski, mais qui ont tous essayé de mieux représenter la réalité.

I-3-1-3. Transformation du bilan

L'équation générale du bilan de population tenant compte des phénomènes d'agrégation et de rupture écrite en coordonnées de volume est :

$$\frac{dn'(v, t)}{dt} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta'(v - \varepsilon, \varepsilon) n'(v - \varepsilon, t) n'(\varepsilon, t) d\varepsilon - n'(v, t) \int_0^\infty \beta'(v, \varepsilon) n'(\varepsilon, t) d\varepsilon + \int_v^\infty a'(\varepsilon) b'(v / \varepsilon) n'(\varepsilon, t) d\varepsilon - a'(v) n'(v, t) \tag{1-71}$$

avec β' le noyau d'agrégation, d la fréquence de rupture et b' le noyau de rupture.

Le noyau d'agrégation exprime la fréquence de collision entre les particules de volume $v - \varepsilon$ et ε qui entraîne la production d'une particule de volume $v + \varepsilon$.

Le premier terme du membre de droite de l'équation, noté dans la suite $B'_a(v, t)$, correspond à la vitesse d'apparition des particules de volume v par agrégation de plus petites particules, comme l'illustre la *Figure 1-11-a*.

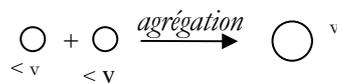


Figure 1-11-a : Apparition d'une particule de volume v par agrégation.

Le deuxième terme, noté $D'_a(v,t)$, correspond à la vitesse de disparition des particules de volume v par agrégation avec d'autres particules (Figure 1-11-b).



Figure 1-11-b : Disparition d'une particule de volume v par agrégation.

Le troisième terme, noté $B'_b(v,t)$, correspond à la vitesse d'apparition des particules de volume v par fragmentation de plus grosses particules (Figure 1-11-c).

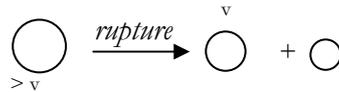


Figure 1-11-c : Apparition d'une particule de volume v par fragmentation.

Le dernier terme, noté $D'_b(v,t)$, correspond à la vitesse de disparition des particules de volume v par fragmentation (Figure 1-11-d).

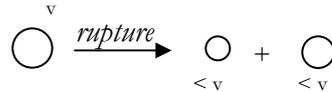


Figure 1-11-d : Disparition d'une particule de volume v par fragmentation.

Bien que la formulation du bilan de population dans le système de coordonnées en volume soit une bonne voie pour la modélisation de l'agrégation et de la rupture des particules, sur un plan pratique, il est plus aisé de manipuler ces mêmes équations en coordonnées de taille car c'est généralement une distribution de taille de particules qui est recherchée (un même volume pouvant correspondre à plusieurs tailles différentes de particules) et de plus, la plupart des appareils de caractérisation détermine des fractions en nombre ou en masse de particules sur différentes plages de taille. Pour cela, *Marchisio et al. (2003b)* procèdent aux changements de coordonnées suivants :

$$\begin{cases} a'(v) = a'(L^3) = a(L) \\ \beta'(v, \varepsilon) = \beta'(L^3, \lambda^3) = \beta(L, \lambda) \end{cases} \quad \text{avec } \varepsilon = \lambda^3 \text{ et } d\varepsilon = 3\lambda^2 d\lambda$$

$$B'_a(v, t) = \frac{1}{2} \int_0^v \beta'(v - \varepsilon, \varepsilon) n'(v - \varepsilon, t) n'(\varepsilon, t) d\varepsilon$$

$$B'_a(L^3, t) = \frac{1}{2} \int_0^L \beta'(L^3 - \lambda^3, \lambda^3) n'(L^3 - \lambda^3, t) n'(\lambda^3, t) \times 3\lambda^2 d\lambda$$

$$= \frac{1}{2} \int_0^L \beta'((L^3 - \lambda^3)^{1/3}, \lambda) \frac{n'((L^3 - \lambda^3)^{1/3}, t)}{3(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} n(\lambda, t) d\lambda$$

$$\text{or} \quad B_a(L, t) = 3L^2 B'_a(L^3, t)$$

$$\text{donc} \quad B_a(L, t) = \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta((L^3 - \lambda^3)^{1/3}, \lambda)}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} n((L^3 - \lambda^3)^{1/3}, t) n(\lambda, t) d\lambda \quad (1-72)$$

$$\text{De la même manière, } D'_a(v, t) = n'(v, t) \int_0^\infty \beta'(v, \varepsilon) n'(\varepsilon, t) d\varepsilon$$

$$\begin{aligned} D'_a(L^3, t) &= n'(L^3, t) \int_0^\infty \beta'(L^3, \lambda^3) n'(\lambda^3, t) \times 3\lambda^2 d\lambda \\ &= \frac{n(L, t)}{3L^2} \int_0^\infty \beta(L, \lambda) n(\lambda, t) d\lambda \end{aligned}$$

$$\text{or} \quad D_a(L, t) = 3L^2 D'_a(L^3, t)$$

$$\text{donc} \quad D_a(L, t) = n(L, t) \int_0^\infty \beta(L, \lambda) n(\lambda, t) d\lambda \quad (1-73)$$

$$\text{De même, } B'_b(v, t) = \int_v^\infty a'(\varepsilon) b'(v/\varepsilon) n'(\varepsilon, t) d\varepsilon$$

$$\begin{aligned} B'_b(L^3, t) &= \int_L^\infty a'(\lambda^3) b'(L^3/\lambda^3) n'(\lambda^3, t) \times 3\lambda^2 d\lambda \\ &= \int_L^\infty a'(\lambda^3) b'(L^3/\lambda^3) n(\lambda, t) d\lambda \end{aligned}$$

$$\text{or} \quad B_b(L, t) = 3L^2 B'_b(L^3, t)$$

$$\text{donc} \quad B_b(L, t) = \int_L^\infty a(\lambda) b(L/\lambda) n(\lambda, t) d\lambda \quad (1-74)$$

$$\text{avec} \quad b(L/\lambda) = 3L^2 b'(L^3/\lambda^3)$$

$$\text{Et pour finir, } D'_b(v, t) = a'(v) n'(v, t) = a'(L^3) n'(L^3, t) = a(L) \frac{n(L, t)}{3L^2}$$

$$\text{or} \quad D_b(L, t) = 3L^2 D'_b(L^3, t)$$

$$\text{donc} \quad D_b(L, t) = a(L) n(L, t) \quad (1-75)$$

Donc au final, en coordonnées de taille, l'équation de bilan de population est la suivante :

$$\frac{dn(L, t)}{dt} = B_a(L, t) - D_a(L, t) + B_b(L, t) - D_b(L, t) \quad (1-76)$$

I-3-2. Les noyaux d'agrégation et de fragmentation

I-3-2-1. Enjeu du choix du noyau

Le noyau d'agrégation, exprimé comme une fonction du volume ou de la taille de la particule, est une mesure de la fréquence de collision entre les particules de volume ε et $\nu-\varepsilon$ qui aboutissent à la formation d'une particule de volume ν . Le noyau d'agrégation dépend de l'environnement entourant les particules s'agglomérant et représente les forces physiques qui contribuent au mécanisme d'agglomération et qui en déterminent d'ailleurs sa forme fonctionnelle. Le noyau est donc fonction du mode d'agrégation. Et plus le degré de déstabilisation du système est grand, plus la valeur de l'efficacité de collision est importante. Selon le mécanisme auquel on attribue la cause de l'agrégation, de nombreuses formes fonctionnelles différentes ont été proposées dans la littérature pour exprimer les noyaux.

La description du système d'agrégation par le bilan de population requiert le choix d'un noyau. Cependant, les solutions analytiques de l'équation du bilan de population décrivant les processus d'agglomération ne peuvent être trouvées que dans le cas d'un nombre limité de solutions idéales. Le problème du choix d'un noyau approprié pour adapter les données expérimentales est appelé le problème inverse de l'agrégation, et on l'approche typiquement en trouvant le noyau qui fournit le meilleur ajustement aux données expérimentales.

I-3-2-2. Noyaux d'agrégation

Approche classique

L'agrégation des particules peut avoir lieu à partir d'un des mécanismes suivants :

- Le mouvement brownien ;
- Le cisaillement laminaire ou turbulent du fluide ;
- L'inertie des particules dans un écoulement turbulent ;
- La sédimentation différentielle.

Lorsque l'on néglige les forces interfaciales ou hydrodynamiques entre les particules, on obtient des expressions relativement simples des différents types de noyaux d'agrégation comme le résume le *Tableau 1-1* reprenant les différents cas présentés par *Vanni (2000)* dont les études cherchent à aboutir à une méthode pour le choix du type de modèle à utiliser selon les différents critères que l'on se fixe (caractéristiques du modèle, précision de la solution, simplicité d'utilisation, vitesse de simulation, etc.).

Noyau	$\beta(r_i, r_j)$	Auteur	Approximations usuelles
Mouvement brownien (agrégation péricinétique)	$\beta_{0b} \frac{(r_i + r_j)^2}{r_i r_j}$	Smoluchowski (1917)	$\approx 4\beta_{0b}$ (constant) si agrégation de particules de même taille
Agrégation orthocinétique Régime laminaire	$\frac{G}{6}(r_i + r_j)^3$		$\approx \beta_{0s}(r_i^3 + r_j^3)$ ou $\beta_{0s}(r_i + r_j)$ (noyau somme)
Turbulence isotropique	$\frac{4}{3} \left(\frac{3\pi}{10} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} (r_i + r_j)^3$	Saffman et Turner (1956) Adachi et al. (1994)	
Turbulence inertielle	$\frac{127}{\mu} \left(\frac{\varepsilon^3}{\nu} \right)^{1/4} (r_i + r_j)^2 \Delta\rho_i r_i^2 - \Delta\rho_j r_j^2 $	Saffman et Turner (1956)	
Sédimentation différentielle	$\frac{\pi g}{72\eta} (r_i + r_j)^2 \Delta\rho_i r_i^2 - \Delta\rho_j r_j^2 $	Schumann (1940)	

Tableau 1-1 : Expressions des noyaux d'agrégation selon les conditions hydrodynamiques.

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue, η la viscosité du fluide, r_i le rayon de la particule i , r_j le rayon de la particule j , ε le taux de dissipation turbulente, ν la viscosité cinématique, $\Delta\rho = \rho_{liq} - \rho_{part}$ avec ρ_{part} la densité de la particule, $\beta_{0b} = \frac{2k_B T}{3\eta}$, G le gradient de cisaillement et $\beta_{0s} = \frac{G}{6}$.

Lorsque l'on décide de s'intéresser, non pas à la prédiction du comportement du système agrégé, mais plutôt à l'étude des propriétés présentées par les différents bilans de population approchés, on utilise les expressions suivantes qui ont une dépendance avec la taille des particules similaire aux précédentes mais dont l'écriture est relativement simplifiée :

- Noyau indépendant de la taille (mouvement brownien et particules de même taille) :

$$\beta_{i,j}^{agg} = \beta_0^{agg} \quad (1-77)$$

- Noyau somme (agrégation orthocinétique) :

$$\beta_{i,j}^{agg} = \beta_0^{agg} (r_i^3 + r_j^3) \quad (1-78)$$

- Noyau hydrodynamique (régime laminaire et turbulence isotropique) :

$$\beta_{i,j}^{agg} = \beta_0^{agg} (r_i + r_j)^3 \quad (1-79)$$

- Noyau des forces différentielles (turbulence inertielle ou sédimentation différentielle) :

$$\beta_{i,j}^{agg} = \beta_0^{agg} (r_i + r_j)^2 |r_i^2 - r_j^2| \quad (1-80)$$

Pour comparer les différents travaux effectués sur le sujet, *Delichatsios et Probstein (1975)* ont rassemblé les valeurs des expressions adimensionnalisées trouvées par différents auteurs (*Tableau 1-2*).

L'adimensionnalisation est effectuée grâce à l'expression :

$$K = \beta \frac{\Gamma}{\Phi} \quad (1-81)$$

Auteurs	K
<i>Camp et Stein (1943)</i>	1.27
<i>Saffman et Turner (1956)</i>	1.23
<i>Levich (1962)</i>	9.24
<i>Delichatsios et Probstein (1975)</i>	0.77

Tableau 1-2 : Comparaison des valeurs obtenues par les différentes expressions du taux de collision.

Approche fractale

D'autres auteurs ont aussi donné des expressions des noyaux d'agrégation dans le cas de structures fractales (*Tableau 1-3*) :

Noyau	$\beta_{i,j}$	Auteur	Commentaires
DLCA	$\frac{2kT}{3\eta W} (i^{1/D_f} + j^{1/D_f})(i^{-1/D_f} + j^{-1/D_f})$	<i>Odriozola et al.</i> (2001)	
RLCA Si agrégat assez petit	$(\beta_{i,j})_{Br} + (\beta_{i,j})_{turb}$ avec $(\beta_{i,j})_{Br} = \frac{2kT}{3\mu} (i^{1/D_f} + j^{1/D_f})(i^{-1/D_f} + j^{-1/D_f}) \alpha_{i,j,Br}$ $(\beta_{i,j})_{turb} = \frac{4}{3} \dot{\gamma} (i^{1/D_f} + j^{1/D_f})^3 \alpha_{i,j,turb}$	<i>Adachi et al.</i> (1994)	On considère la contribution des deux phénomènes si la taille de l'agrégat est plus petite que la micro-échelle de Kolmogorov

Tableau 1-3 : Ecriture des noyaux d'agrégation avec prise en compte de la dimension fractale.

avec i le nombre de particules primaires dans le premier agrégat, j le nombre de particules primaires dans le second agrégat, T la température absolue, η la viscosité du fluide, D_f la dimension fractale de l'agrégat, W le taux de stabilité, a_i le rayon de l'agrégat contenant i particules, a_j le rayon de l'agrégat contenant j particules, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement et α_{ij} l'efficacité de collision d'un agrégat de i particules avec un agrégat de j particules.

I-3-2-3. Noyaux de fragmentation

La théorie de rupture des particules n'a, pour l'instant, pas été autant développée que celle de l'agrégation, mais cependant quelques expressions semi-empiriques des différents types de noyaux de rupture ont été proposées.

Les fonctions de rupture des particules peuvent se factoriser en deux termes $\beta(L,\lambda) = a(L)b(\lambda/L)$. Le noyau de rupture $a(L)$ est le coefficient du taux de rupture d'une particule de taille L , et $b(\lambda/L)$ définit la

probabilité qu'un fragment de taille λ se forme à partir de la fragmentation d'une particule de taille L . Plusieurs expressions du noyau de rupture en adéquation avec les mécanismes hydrodynamiques de rupture (dont peu pour les systèmes solide-liquide), ont été proposées dans la littérature (Tableau 1-4) :

$a(L)$	Auteurs	Commentaires
$\frac{1}{\sqrt{15}} \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{\tau_f}{\eta \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2}} \right]$ (*)	<i>Ayażi Shamlou et al. (1994)</i>	expression valable si la taille de l'agrégat est plus petite que la micro-échelle de Kolmogorov
$c_1 \nu^\alpha \varepsilon^\beta L^\gamma$ (**)	<i>Luo et Svenden (1996)</i> <i>Kramer et Clarck (1999)</i> <i>Wojcik et Jones (1998)</i>	
$1,294 R_0^3 k^{-3/D_f} G \left(i^{1/D_f} + j^{1/D_f} \right)^3$	<i>Jiang et Logan (1991)</i>	Rupture et agrégation orthocinétique couplés

Tableau 1-4 : Différentes Expressions des noyaux de rupture.

(*) L'expression de la force de l'agrégat τ_f est donnée par *Ayażi Shamlou et al. (1994)* :

$$\tau_f = \frac{9}{8} k_c \phi F \frac{1}{\pi L_0^2} \quad (1-82)$$

Avec L_0 le diamètre d'une particule primaire, k_c le nombre de coordination. Ce nombre est basé sur des observations expérimentales et se calcule par $k_c \approx 15 \Phi^{1.2}$ où Φ est la fraction volumique de solide dans l'agrégat. Cette quantité peut se déterminer lorsque l'on connaît la dimension fractale de l'agrégat :

$$\phi(L) = C \left(\frac{L}{L_0} \right)^{D_f - 3} \quad (1-83)$$

où $C = 0.414 D_f - 0.211$ (*Vanni, 2000*).

F est la force interparticulaire entre deux particules primaires qui s'écrit

$$F = \frac{H_a L_0}{12 H^2} \quad (1-84)$$

avec H_a la constante de Hamaker pour un système solide-liquide et H la distance entre deux particules primaires.

(**) Pour faire correspondre les considérations semi-théoriques et les données expérimentales, plusieurs valeurs ont été données à γ : 0.1 / 3.2 ou encore 3.1 par *Luo et Svenden (1996)*, $\gamma = 1$ pour *Pandya et Spielman (1982)* tandis que pour *Peng et Williams (1994)*, γ peut prendre des valeurs entre 1 et 3 et $\beta = 1/2$.

Tout comme dans le cas de l'agrégation, il est fréquent d'utiliser des expressions simplifiées des noyaux de rupture (en faisant l'hypothèse d'une rupture binaire), telles que :

- Noyau indépendant de la taille : $\beta_{i,j}^{frag} = \beta_0^{frag}$ (1-85)

- Noyau de loi puissance : $\beta_{i,j}^{frag} = \beta_0^{frag} i^\alpha$ (1-86)

- Noyau exponentiel : $\beta_{i,j}^{frag} = \beta_0^{frag} e^{\alpha i}$ (1-87)

L'expression du noyau indépendant de la taille est communément utilisée pour simplifier les analyses des systèmes lorsque la démarche est plus qualitative que quantitative. Au contraire, l'expression de la loi puissance est utilisée lorsque l'on attend une adéquation plus précise entre la théorie et les expériences. Dans cette loi, la valeur du coefficient a varie de 1/3 à 2 selon les auteurs. Quant à la loi exponentielle, elle permet de prendre en compte l'évolution de certaines propriétés des particules telle que l'augmentation extrêmement rapide du taux de rupture pour les grosses particules. On peut préciser que dans le cas d'une approche fractale, *Serra et Casamitjana (1998a, 1998b)*, proposent par exemple l'expression suivante pour le noyau de fragmentation :

$$\beta_{i,j} \approx \dot{\gamma}^{1,6} i^{\frac{1}{D_f}} \quad (1-88)$$

I-4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de présenter un état de l'art relatif au phénomène d'agrégation des particules colloïdales en suspension.

Nous nous sommes d'abord intéressés à la physico-chimie de la suspension et à son comportement hydrodynamique qui sont gérés par différentes forces diffusionnelles, hydrodynamiques ou d'interactions interparticulaires. Les forces hydrodynamiques sont induites par le mouvement relatif des particules et du fluide et sont intimement liées à l'hydrodynamique du contacteur dans lequel est placé la suspension, aussi avons nous rappelé brièvement quelques notions générales permettant de décrire l'hydrodynamique globale et locale des systèmes agités.

Par combinaison des différentes forces s'exerçant sur le milieu dispersé, la suspension colloïdale peut alors être en état stable (particules libres dans la solution) ou instable (particules agrégées). La théorie DLVO décrivant deux types de forces d'interaction interparticulaire fondamentales, les forces attractives de van der Waals et les forces répulsives électrostatiques, permet de mettre en évidence l'importance de certains paramètres sur la stabilité des suspensions comme le potentiel zêta des particules, fonction en particulier du pH et de la conductivité de la solution. Elle permet aussi de définir la concentration critique de coagulation qui est la concentration en sel minimale à partir de laquelle les particules en suspension s'agrègent rapidement. Toutefois, nous avons vu que la théorie DLVO ne permettait pas de tenir compte de d'autres types de forces comme les liaisons hydrogène, pourtant responsables de la stabilité des suspensions colloïdales de silice au point isoélectrique à pH 2.

Dans une deuxième partie nous nous sommes intéressés au phénomène d'agrégation, utilisé au sens large dans ce travail pour caractériser l'union de particules en suspension pour en former de plus grosses. L'agrégation est ainsi un phénomène réversible, induite par les collisions entre particules provoquant la formation d'entités plus grandes ou au contraire la rupture d'agrégats préalablement formés. L'évolution

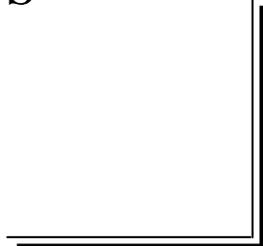
des distributions de taille des agrégats dépend grandement des forces de cohésion entre particules mais également de la manière dont les collisions ont lieu. Celles-ci peuvent être liées au mouvement brownien des particules, conduisant à l'agrégation péricinétique ou au mouvement du fluide, conduisant à l'agrégation orthocinétique ou encore à la sédimentation différentielle. Les expressions courantes permettant de décrire les taux de collisions correspondant à ces trois mécanismes ont été rappelées. De même, les notions d'efficacité de collisions péricinétiques et orthocinétiques ont été discutées. Enfin, au plan structural, l'introduction de la dimension fractale des agrégats permet une approche réaliste de la morphologie des agrégats et sa valeur constitue une signature du mécanisme de croissance des agrégats. Ainsi lorsque la cinétique d'agrégation est limitée par le temps que prennent les agrégats pour diffuser (mécanisme DLCA), la dimension fractale est faible, de l'ordre de 1.7, alors que lorsque la vitesse d'agrégation est limitée par le temps que prennent deux agrégats pour former un pont entre eux (mécanisme RLCA), la dimension fractale est plus forte, de l'ordre de 2.1.

Enfin, pour décrire mathématiquement l'évolution de la distribution de taille des particules en suspension au cours d'un procédé d'agrégation, nous avons choisi l'approche du bilan de population. Après avoir rappelé le formalisme général du bilan de population, nous avons décliné sa forme simplifiée dans le cas d'un procédé discontinu d'agrégation en se plaçant dans des conditions où la dispersion des particules en fonction de leur position est négligée. Et enfin, nous avons précisé les formes usuelles des noyaux d'agrégation et de rupture.

CHAPITRE II



Principes et notions fondamentales
de la caractérisation de suspensions
denses de nanoparticules



Après avoir rappelé les fondements du phénomène d'agrégation au Chapitre I, ce chapitre sera consacré à la description des principes physiques sur lesquels reposent les méthodes de caractérisation de la distribution de taille et de la stabilité des particules en suspension. Bien que notre travail soit focalisé sur l'étude des suspensions denses de nanoparticules, nous serons amenés à utiliser des techniques optiques de caractérisation de la taille de particules en milieu dilué, notamment comme technique de référence, lorsque nous aborderons la caractérisation des suspensions denses par spectroscopie acoustique. Nous allons donc décrire d'abord dans ce chapitre les principes physiques de la diffusion simple de la lumière, sur laquelle se base la diffraction laser (diffusion statique) et la spectroscopie par corrélation de photons (diffusion dynamique), puis nous détaillerons les principes physiques de la propagation des ondes acoustiques dans les milieux dispersés qui sont à la base de la spectroscopie acoustique et enfin nous développerons les principes théoriques de la diffusion multiple permettant de quantifier la stabilité des suspensions concentrées.

II-1. Les techniques optiques de caractérisation de la taille des particules en suspension

II-1-1. Notions préliminaires de granulométrie

Une mesure de distribution de taille des particules est souvent effectuée dans le but de relier cette analyse à une propriété ou un comportement particulier de la poudre ou des particules en suspension. De plus, lors du choix d'une méthode de mesure de la distribution de taille des particules, l'application finale doit toujours être prise en compte.

II-1-1-1. Les différents diamètres équivalents

Il existe diverses façons de définir la taille d'une particule sous l'appellation « diamètre ». *Allen (1968)* liste treize paramètres pour définir le diamètre équivalent d'une particule en faisant référence à des caractéristiques communes entre cette particule et une sphère. La sphère est en effet choisie comme référence car pour une sphère il existe une définition non ambiguë du diamètre. Cependant, la plupart des particules n'étant pas sphériques, la connaissance de plus d'une dimension devient nécessaire pour décrire la forme d'une particule. Les diamètres les plus utilisés (*cf. Tableau 2-1*) sont les diamètres de sphère équivalente et particulièrement le diamètre en volume, d_v , qui correspond au diamètre de la sphère possédant le même volume que la particule.

Symbole	Appellation	Définition
d_v	Diamètre en volume	Diamètre de la sphère qui a le même volume que la particule
d_s	Diamètre en surface	Diamètre de la sphère qui a la même surface que la particule
d_c	Diamètre de chute	Diamètre de la sphère qui a la même densité et la même vitesse de chute libre que la particule dans un fluide de même masse volumique et de même viscosité
d_{st}	Diamètre de Stokes	Diamètre d'une sphère chutant librement à la même vitesse que la particule dans la région d'écoulement laminaire ($Re_p < 0,2$)
d_t	Diamètre de tamisage	Côté de la plus petite maille carrée au travers de laquelle la particule peut passer
d_f	Diamètre de Féret	Valeur moyenne de la distance entre deux tangentes au contour projeté de la particule tracées parallèlement à une direction donnée
d_d	Diamètre de diffraction	Diamètre du cercle qui engendre la même déviation du faisceau que la particule en raison de la nature ondulatoire du rayonnement

Tableau 2-1 : Exemples de diamètres équivalents de particules.

Chaque technique mesure donc une certaine dimension qui, pour une géométrie sphérique, devrait donner le même résultat. Pour des formes irrégulières, par contre, il y a une influence de la grandeur attribuée avec les différentes méthodes de mesure, ce qui doit être pris en compte lors du choix de la méthode d'analyse.

II-1-1-2. Distributions et diamètres moyens

Puisque les poudres sont rarement constituées de particules de taille unique, on représente la variation de taille d'une population sous forme d'une distribution de taille. Dans ce travail, nous présenterons des distributions en fréquence ou des distributions cumulées. La plupart des techniques de caractérisation existantes donnent directement des distributions basées sur le nombre, la surface ou le volume des particules.

En fonction de la définition des classes de particules, ces trois types de distribution sont définis comme le montrent les formules du *Tableau 2-2* :

Distribution	Signification	Formule
Distribution en nombre	Pourcentage en nombre associé à chaque classe	$\%(nb) = \frac{\sum_{i=1}^{nb \text{ part ds la classe}} 1}{nb \text{ total part}} = \frac{nb \text{ part ds la classe}}{nb \text{ total part.}}$
Distribution en surface	Pourcentage en surface associé à chaque classe	$\%(surf) = \frac{\sum_{i=1}^{nb \text{ part ds la classe}} A_i}{surface \text{ totale part.}}$ <p>A_i : surface projetée de la particule i</p>
Distribution en volume	Pourcentage en volume associé à chaque classe	$\%(vol) = \frac{\sum_{i=1}^{nb \text{ part ds la classe}} V_i}{volume \text{ total part.}}$ <p>V_i : volume de la particule i</p>

Tableau 2-2 : Définitions des distributions en nombre, surface et volume.

Compte tenu de la complexité des formes que peuvent prendre certaines particules, et selon les propriétés que l'on cherche véritablement à mettre en évidence, il est important de définir un diamètre moyen (et un écart-type décrivant la largeur de la distribution autour de cette tendance moyenne) pour une population donnée de particules. On définit les diamètres moyens de la manière suivante (Brittain, 2001):

$$d_{p,q} = \left[\frac{\sum nd_i^p}{\sum nd_i^q} \right]^{\frac{1}{p-q}} \quad (2-1)$$

avec n le nombre de particules de diamètre d_i .

On appelle alors $d_{1,0}$ le diamètre moyen en nombre, $d_{2,0}$ le diamètre moyen quadratique, $d_{3,0}$ le diamètre moyen cubique, $d_{4,3}$ le diamètre moyen en masse ou volumique, $d_{3,2}$ le diamètre moyen surfacique ou diamètre de Sauter, etc.

II-1-1-3. Cas particulier des distributions normale et log-normale

La distribution de taille de particules dans une suspension peut être obtenue à partir des analyses (optiques ou acoustiques) mais cela nécessite souvent une hypothèse sur la forme de la distribution. Dans cette étude, nous ferons souvent référence à des lois de distribution de type log-normal.

Lorsque la granulométrie d'une poudre peut être décrite par une courbe de « Gauss », la distribution est dite normale. Les échantillons présentant une distribution de taille suivant cette loi sont alors décrits parfaitement par deux paramètres : la taille moyenne des particules, d_m , et la déviation standard de la distribution, σ . L'équation de la loi normale est alors

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-d_m)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2-2)$$

avec $y = \frac{dp}{dx}$ et p le terme général pour la fréquence en nombre, en longueur, en surface ou en volume (donc $p = \%(nb), \%(surf), \%(vol)$).

Il serait intéressant que la plupart des échantillons de poudre (secs ou en suspensions) puissent être décrits par une fonction de distribution normale parce que toutes les procédures statistiques déterminées pour les distributions gaussiennes pourraient être utilisées pour déterminer les propriétés de la poudre. Cependant, à moins que la gamme de taille soit très étroite, la plupart des poudres ne peuvent pas être décrites convenablement par une fonction de distribution normale. En réalité, les distributions de taille de la majorité des poudres sont « biaisées » vers les plus grandes tailles. De telles poudres sont alors mieux décrites par une loi de distribution de type log-normale. Cette terminologie provient du fait qu'en traçant ce type de distribution en fonction du logarithme de la taille des particules, alors la courbe se redresse et prend la forme de celle d'une distribution de type normal. La distribution en représentation log-normale peut alors être totalement décrite par deux paramètres : la moyenne géométrique des tailles de particules, d_g , et la déviation standard par rapport à la moyenne géométrique, σ_g . L'équation de la distribution log-normale est obtenue en remplaçant x par $z = \ln x$ dans l'équation de la loi normale, ce qui donne donc :

$$y = \frac{1}{\sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(z - d_g)^2}{2\sigma_g^2}\right] \quad (2-3)$$

avec $y = \frac{dp}{d \ln x}$, et $d_g = \frac{\sum z dp}{\sum dp} = \frac{\sum z dp}{p}$ (dp largeur de la classe)

Or
$$\ln x_g = \frac{\sum \ln x dp}{p} \quad (2-4)$$

d'où
$$x_g = \left[\prod x^{dp} \right]^{1/p} . \quad (2-5)$$

II-1-1-4. Quelle technique de caractérisation pour quelle particule ?

Chaque technique de caractérisation est exacte, mais chacune mesure des propriétés différentes de la particule. En plus de ceci, il faut aussi prendre en compte un autre paramètre dans le choix de la méthode de mesure utilisée : sa gamme d'analyse en terme de taille de particules et de concentration en particules. Ceci constitue un des problèmes principaux que pose l'objectif que nous nous sommes fixés qui est la caractérisation de nanoparticules en milieu concentré.

En ce qui concerne la question de la concentration en particules, cette étude tentera d'apporter quelques réponses par la suite. Cependant, concernant la taille, des tableaux tels que la *Figure 2-1* permettent de choisir rapidement une des techniques adéquates.

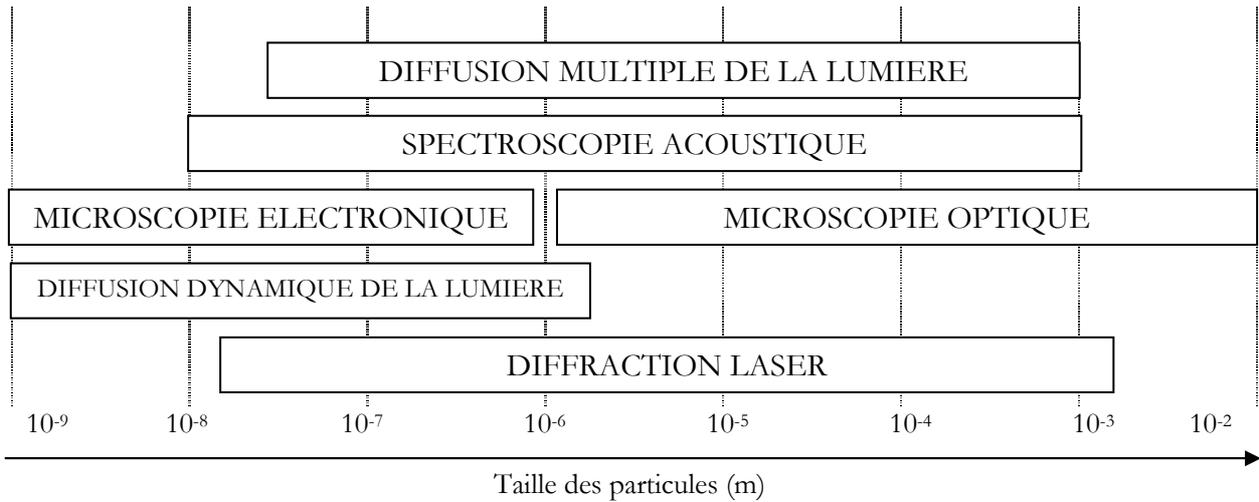


Figure 2-1 : *Gammes d'analyse en taille de différentes techniques granulométriques.*

Dans la suite, nous allons donc présenter les principes théoriques de fonctionnement et la description expérimentale des appareils de caractérisation de la taille que nous avons utilisés afin de concilier gamme de taille, concentration et détermination relativement fiable et précise des propriétés des particules. Pour cela, nous avons plus particulièrement étudié les possibilités offertes par deux techniques optiques, la diffraction laser et la spectroscopie par corrélation de photons, ainsi que par la technique de spectroscopie acoustique.

II-1-2. Technique de diffusion statique de la lumière : La diffraction laser

II-1-2-1. Principes théoriques de la diffusion simple de la lumière

Lorsqu'un faisceau lumineux éclaire une dispersion, caractérisée par sa constante diélectrique, la lumière subit un processus de diffusion/absorption fonction de la longueur d'onde λ de la lumière incidente et des propriétés optiques des phases dispersée et continue. Les phénomènes de diffusion/absorption induisent ainsi une extinction de la lumière incidente.

La *Figure 2-2* est une représentation schématique de la diffusion d'une onde incidente de longueur d'onde $\lambda = \lambda_0/n_0$ (n_0 désigne l'indice de réfraction du milieu et λ_0 la longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide), de vecteur d'onde \mathbf{k}_0 et d'intensité I_0 se propageant suivant la direction X . Le vecteur champ électrique de l'onde incidente est orienté soit de manière aléatoire (lumière non-polarisée), soit suivant une direction particulière (lumière polarisée) dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation.

L'intensité I_D de la lumière diffuse dépend de la direction (θ, φ) de diffusion par rapport à la direction du faisceau incident, de la polarisation de la lumière incidente et des caractéristiques du milieu diffusif.

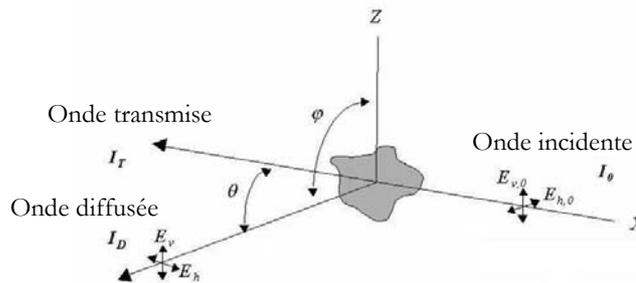


Figure 2-2 : Diffusion de la lumière. Onde incidente, transmise et diffusée sous un angle (θ, φ) .

Pour un faible nombre de diffuseurs, la majeure partie de la lumière incidente traverse le milieu sans subir de diffusion. Pour une forte extinction du faisceau incident (régime de diffusion multiple), la lumière diffusée par une particule constitue une source secondaire pour les particules voisines.

Dans le cas d'une particule, les ondes diffusées par les différentes régions du matériau interfèrent les unes avec les autres. L'interaction d'une onde incidente avec une particule sphérique, homogène, isotrope et non-magnétique de diamètre d dans un milieu non-absorbant est décrite par les équations de Maxwell. Seule la résolution des équations de Maxwell permet alors de déterminer l'intensité diffusée par la particule sous toutes les directions. Gustav Mie est le premier à avoir résolu le problème pour des sphères diélectriques homogènes et obtenu une solution analytique pour une particule sphérique de taille arbitraire. La théorie de Mie est à la base de nombreuses technologies utilisant la diffusion simple de la lumière pour la caractérisation de milieux hétérogènes optiquement minces. Dans ce qui suit, nous présenterons la théorie de Mie puis diverses approximations pour rendre compte de la diffusion par une particule de petite ou grande dimension par rapport à la longueur d'onde de la source lumineuse incidente.

II-1-2-2. La théorie de Mie

La théorie de Mie apporte une solution rigoureuse aux équations de Maxwell. Aux faibles angles de diffusion, l'intensité de diffusion est particulièrement importante dans le cas des grosses particules. De plus, la variation angulaire de la lumière diffusée évolue de manière non monotone pour des particules non absorbantes et diminue avec l'angle de diffusion en raison des interférences destructives dans la direction arrière. Les phénomènes d'absorption lumineuse tendent à supprimer les lobes de diffusion et la structure fine du diagramme de rayonnement. La dépendance angulaire de la lumière diffuse moins prononcée pour les petites particules, permet ainsi de tirer des informations sur la taille des particules. L'intensité de la lumière diffuse dépend également des valeurs des indices de réfraction des particules et du milieu environnant ainsi que de la longueur d'onde λ de la lumière incidente.

Selon la taille des particules par rapport à la longueur d'onde de la lumière, des approximations permettent cependant de rendre compte de manière satisfaisante des phénomènes de diffusion de la lumière.

II-1-2-3. La diffusion de Rayleigh

La théorie de Rayleigh décrit la diffusion de la lumière par des particules de dimension très petite devant la longueur d'onde de la lumière incidente ($d < \lambda/10$). Dans ce cas, le champ électrique incident illuminant une particule peut être considéré comme uniforme dans le diffuseur et l'intensité de la lumière diffuse est alors proportionnelle au carré du volume de la particule. Pour des particules non absorbantes, l'intensité I_D diffusée par unité de volume sous un angle θ à une distance r par un ensemble de particules s'exprime sous la forme :

$$\frac{I_D}{I_0} = \frac{8\pi^4(1+\cos^2\theta)}{\lambda^4 r^2} \left(\frac{\alpha_p}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 N \quad (2-6)$$

où I_0 désigne l'intensité de la lumière incidente de longueur d'onde λ , θ l'angle de diffusion, α_p la polarisabilité des particules, ϵ_0 la permittivité du vide et N le nombre de particules non absorbantes par unité de volume.

La polarisabilité d'une particule sphérique est donnée par la relation :

$$\alpha_p = \frac{\pi\epsilon_0}{2} d^3 \frac{(m^2-1)}{(m^2+2)} \quad (2-7)$$

où d représente le diamètre des particules et $m = n_p/n_o$ le contraste diélectrique (rapport des indices de réfraction n_p des particules et n_o de la phase continue). Les équations 2-6 et 2-7 permettent de déduire la relation suivante :

$$\frac{I_D(\theta)}{I_0} = \frac{\pi^4 N d^6}{8 r^2 \lambda^4} \frac{(m^2-1)^2}{(m^2+2)^2} (1+\cos^2\theta) \quad (2-8)$$

Cette dernière relation indique une variation de l'intensité diffusée proportionnelle au carré du volume de la particule et à l'inverse de la puissance quatrième de la longueur d'onde (loi de Rayleigh). En régime de Rayleigh, la diffusion augmente ainsi avec la taille des particules et le nombre d'onde $|k_0|$ de la lumière incidente.

II-1-2-4. La diffusion de Rayleigh-Gans-Debye

Lorsque la taille des particules est supérieure à $\lambda/10$, la théorie de Rayleigh ne s'applique plus. Les particules ne diffusent plus de façon isotrope, mais préférentiellement dans la direction avant. On utilise alors l'approximation de Rayleigh-Gans-Debye valable pour des particules de taille comprise entre $\lambda/20$ et λ . Cette théorie suppose chaque particule comme un ensemble compact de diffuseurs de Rayleigh et fait apparaître un facteur de forme $F(\theta)$ dans l'expression de l'intensité de la lumière diffuse. Le facteur de

forme représente une correction à la théorie de Rayleigh et rend compte des interférences entre les ondes diffusées au sein de la particule. Pour des sphères homogènes de diamètre d , le facteur de forme s'écrit :

$$F(\theta) = \left(\frac{3 (\sin u - u \cos u)}{u^3} \right)^2 \quad (2-9)$$

avec $u = qd/2$ où q représente le vecteur de diffusion donné par la relation:

$$q = \frac{4\pi n_o}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2-10)$$

Dans le cas limite d'un angle de diffusion nul, le facteur de forme prend la valeur unité et l'intensité diffusée s'obtient par la relation de Rayleigh. L'intensité diffusée aux très faibles angles par une suspension diluée d'agrégats est ainsi représentative du nombre de particules dans les agrégats.

L'approximation de Rayleigh-Gans-Debye permet une interprétation des mesures de diffusion à grand angle à travers le facteur de structure $S(\theta)$ de l'agrégat :

$$S(\theta) = \sum_i^k \sum_j^k \frac{\sin q r_{ij}}{q r_{ij}} \quad (2-11)$$

où r_{ij} désigne la distance entre les centres de deux particules dans un agrégat. La somme est réalisée sur l'ensemble des paires de particules dans l'agrégat.

A faible angle de diffusion ($q \ll 1/R$ où R désigne la dimension caractéristique des agrégats), les interférences entre les ondes diffusées par les particules sont constructives à l'échelle de l'agrégat ($qr_{ij} \ll 1$ pour toute paire de particules dans un agrégat). La diffusion de la lumière alors sensible à la structure des agrégats dépend essentiellement du volume des particules dans un agrégat.

A grand angle de diffusion ($q \gg 1/d$ où d représente la taille des particules élémentaires), la diffusion par un agrégat de k particules équivaut alors à la diffusion par k particules indépendantes ($S_k(\theta) = k$) et le processus d'agrégation influe dans ce cas assez peu sur l'intensité de la lumière diffuse.

Pour des valeurs intermédiaires du vecteur de diffusion, les variations de l'intensité de la lumière diffuse renseignent sur les corrélations spatiales de position des particules dans un agrégat.

II-1-2-5. La diffraction de Fraunhofer

Lorsque la taille des particules est très grande devant la longueur d'onde de la lumière incidente ($d > 10-20\lambda$), l'intensité diffusée est essentiellement concentrée dans la direction avant. On utilise alors les approximations de l'optique géométrique pour décrire la diffusion de la lumière. Une particule dans un faisceau lumineux peut alors être considérée comme un disque circulaire de même diamètre. La lumière incidente est diffractée par les contours du disque et on observe en champ lointain des anneaux sombres et brillants caractéristiques des maxima et minima de l'intensité lumineuse diffractée. Les positions des anneaux dépendent seulement du diamètre de la particule et de la longueur d'onde de la lumière et non des

propriétés de la particule ou du milieu environnant. Les variations angulaires de l'intensité lumineuse diffractée par une particule sphérique de diamètre d vérifient la relation :

$$I_D(\theta) \approx \frac{(\pi d / \lambda)^2 J_1^2(\pi d / \lambda \sin \theta)}{\sin^2 \theta} \quad (2-12)$$

où J_1 est la fonction de Bessel du premier ordre.

II-1-3. Technique de diffusion dynamique de la lumière : la spectroscopie par corrélation de photons

II-1-3-1. Principes de base de la diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (*DLS*), aussi appelée spectroscopie par corrélation de photons (*PCS*) ou diffusion quasi-élastique de la lumière (*QELS*), est une technique développée pour mesurer la taille des particules dans le domaine sub-micronique.

Cette technique est fondée sur la mesure du mouvement brownien des particules qui est le mouvement aléatoire des particules provoqué par les impacts des molécules du solvant sur la surface de la particule.

Elle est adaptée à tous les milieux colloïdaux c'est-à-dire constitués de particules en suspension dans un liquide ou dans un gaz et suffisamment petites pour que l'effet de l'agitation thermique y soit important voire prépondérant. Toutes particules soumises à des mouvements autres que cette agitation thermique ne peuvent être analysées afin d'en déterminer leur taille : par exemple, les particules en circulation dans une canalisation, ou soumises à des vibrations, ou encore, et c'est peut être là le point le plus délicat, soumises à la sédimentation. La valeur maximale de la taille mesurable par corrélation de photons est dépendante de la densité de l'échantillon et non de la technique elle-même. D'où la confusion qui peut exister sur les valeurs supérieures mesurables par cette technique. En effet, par exemple, dans le cas de l'uranium, sa forte densité ($\rho = 19 \text{ g.cm}^{-3}$) limite la technique à 50 nm. Par contre pour une vésicule en suspension dans l'eau et dont la densité est similaire à celle du milieu $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$, la limite supérieure peut atteindre 10 microns.

La fréquence et l'amplitude du mouvement brownien dépendent de la taille de la particule et de la viscosité du solvant : à une viscosité donnée, plus la particule est petite et plus son mouvement brownien présente une fréquence et une amplitude relative importantes. De même, plus la viscosité du solvant est basse (dans le cas d'une température plus élevée par exemple), plus ce mouvement brownien est rapide et ample pour une particule de taille donnée. Il est donc important de maîtriser la viscosité et donc la température du milieu pour faire une mesure correcte et représentative de la suspension analysée. La température dans la cellule doit être stabilisée sinon des courants de convection peuvent avoir lieu et introduire un mouvement parasite superposé au mouvement brownien que l'on mesure.

C'est la vitesse à laquelle les particules diffusent par mouvement brownien qui est mesurée. Pour cela, on mesure le taux auquel l'intensité de la lumière diffractée fluctue. Ce taux varie selon la taille des particules comme le présente la *Figure 2-3*. On observe effectivement que les petites particules font fluctuer l'intensité de lumière plus rapidement que les grosses particules.

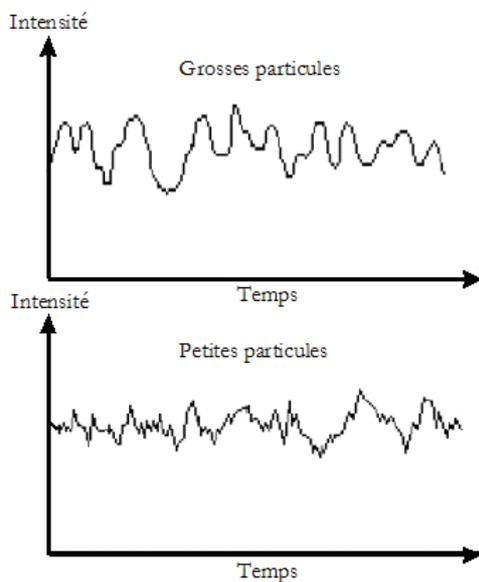


Figure 2-3 : Exemple de fluctuations d'intensité pour de grosses et de petites particules.

II-1-3-2. Effet des interactions interparticulaires

Batchelor (1976) et *Finsky (1990)*, ont montré que la PCS est une technique qui permet non seulement de mesurer la taille de particules dispersées en mouvement brownien dans un milieu, mais aussi une autre propriété des particules qui est leur coefficient de diffusion translationnel.

Pour des suspensions diluées, où l'effet des interactions peut être négligé, le coefficient de diffusion translationnel D_0 est relié au diamètre d de la particule par l'équation de Stokes-Einstein (*équation 2-14*). Mais dans la plupart des suspensions concentrées, ces interactions ne peuvent pas être négligées. Et puisque le coefficient de diffusion est lié à ces interactions, plutôt que d'essayer de les négliger, il est pertinent d'exploiter cet effet pour prouver la nature de ces interactions interparticulaires.

Pour la suite, on fait l'hypothèse que les particules dispersées sont des sphères dures monodisperses. Selon *Einstein (1908)*, le phénomène de diffusion est dû à un gradient de pression osmotique et est contrecarré par une force de friction. L'expression du coefficient de diffusion déduite du bilan de ces forces est la suivante :

$$D = b \left(\frac{\partial \Pi}{\partial n} \right)_{T,P} \quad (2-13)$$

où b est la mobilité des particules dispersées, Π représente la pression osmotique et n est la densité en nombre de particules (nombre de particules par unité de volume). Et puisque les interactions interparticulaires agissent sur Π et b , alors le coefficient de diffusion D est lui aussi dépendant de ces interactions. Il n'y a qu'à très faible concentration que les interactions interparticulaires peuvent être négligées. On en déduit alors l'équation de Stokes-Einstein :

$$D_0 = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (2-14)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température de la suspension, η la viscosité de la phase continue et d le diamètre de la particule.

Dans ses travaux, *Finsky (1990)* a considéré que pour une concentration donnée, les effets des interactions interparticulaires peuvent être pris en compte en développant les expressions de Π et de b comme des séries de puissance de la concentration ϕ . *Stimson et Jeffery (1926)* et *Goldman et al (1966)*, ont d'ailleurs montré que la dépendance finale du coefficient de diffusion avec la concentration peut s'écrire

$$D = D_0(1 + k_D\phi + \dots) \quad (2-15)$$

où
$$k_D = \lambda + \frac{2B_2}{v} \quad (2-16)$$

et v représente le volume d'une particule sphérique et λ et le coefficient B_2 peuvent être reliés au potentiel de la force moyenne s'exerçant entre deux particules.

II-1-3-3. Le diamètre hydrodynamique

Ce que l'on mesure à partir de la DLS n'est donc pas par conséquent directement un diamètre moyen des particules, mais un diamètre hydrodynamique (ou diamètre de Stokes). C'est une dimension qui se réfère à la notion de mouvement de la particule dans un fluide car c'est en fait le diamètre d'une sphère qui aurait le même coefficient de diffusion translationnel que la particule. Le plus proche équivalent mathématique est le $d_{6,5}$. Pour obtenir un diamètre moyen en volume ou en masse ($d_{4,3}$) il faut à nouveau utiliser la théorie de Mie et connaître les indices de réfraction du milieu et de la particule.

Physiquement ce rayon hydrodynamique représente le cœur de la particule entouré de sa double couche de contre ions (couches de solvation) comme le montre la *Figure 2-4*. En augmentant la force ionique du milieu environnant, on comprime cette double couche ionique au point de faire varier le diamètre hydrodynamique.

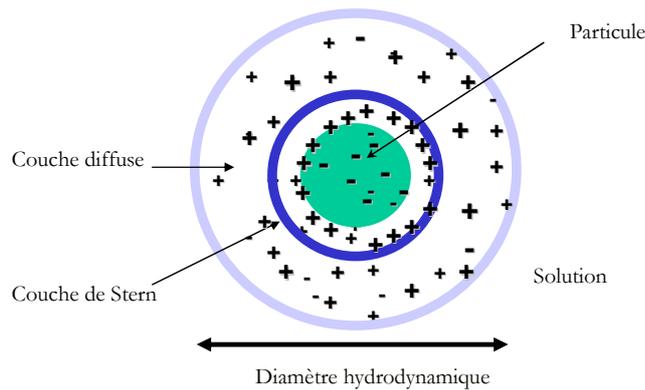


Figure 2-4 : Représentation du diamètre hydrodynamique de la particule.

II-2. La spectroscopie acoustique

Depuis quelques années, des chercheurs étudient les possibilités que peut offrir la spectroscopie acoustique pour déterminer les propriétés de particules en suspension, et en particulier la taille de ces particules. En effet, l'intérêt majeur que présente cette technique est de pouvoir mesurer les caractéristiques de milieux dispersés (suspensions et émulsions) concentrés et optiquement opaques sans aucune dilution.

II-2-1. Propagation des ondes acoustiques dans les milieux dispersés

Dans la spectroscopie acoustique, c'est l'atténuation du son et la dispersion de la vitesse de phase sur une large gamme de fréquences que l'on mesure et que l'on analyse. Cet effet a été identifié comme résultant de la diffusion des ondes sonores sur les particules associée à certains processus de dissipation inhérents à la propagation du son dans les systèmes dispersés.

La diffusion est un phénomène général de la physique des ondes correspondant à la redirection diffuse d'une onde incidente sur une particule par réflexion, réfraction, diffraction ou transmission. La diffusion acoustique est analogue en de nombreux points à la diffusion de la lumière, cependant, du point de vue physique, la nature différente des ondes de compression acoustique comparée à celle des ondes électromagnétiques entraîne l'existence de phénomènes de diffusion supplémentaires. En effet, on observe la déformation par compression des particules due à la pression acoustique alternative, et qui est généralement différente de celle du fluide. La pression alternative des particules ainsi créée les font devenir des sources sonores isotropiques dans le champ acoustique.

Les processus de dissipation font partie de la propagation acoustique, puisque les ondes acoustiques, par nature, ne sont rien d'autre que la propagation de perturbations de l'équilibre.

L'interaction des ultrasons avec un système dispersé hétérogène entraîne divers effets thermodynamiques, hydrodynamiques et électrodynamiques. L'ensemble est assez complexe, cependant, dans le cas de dispersions réelles, il y a toujours la possibilité de faire certaines simplifications. Ainsi, les interactions entre des ultrasons et un milieu dispersé peuvent être décrites d'après *Dukhin et Goetz (2001)* et *Babick et al. (1998)* par six mécanismes : (1) visqueux ou visco-inertiel, (2) thermique, (3) de diffusion, (4) intrinsèque, (5) structural et (6) électrocinétique.

(1) Le mécanisme « visqueux » est de nature hydrodynamique. Il est lié aux ondes de cisaillement générées par la particule oscillant dans le champ de pression acoustique (*Figure 2-5*). Ces ondes de cisaillement apparaissent à cause de la différence de densité entre la particule et le milieu qui crée le mouvement de la particule par rapport au milieu. Par conséquent, les couches de fluide glissent les unes par rapport aux autres à proximité de la particule. Ce mouvement glissant du fluide autour de la particule est appelé « onde de cisaillement ». Ce mécanisme est très important en acoustique parce qu'il entraîne des pertes de l'énergie acoustique par frottement de cisaillement. Ces pertes visqueuses dissipatives sont dominantes pour les petites particules rigides de taille inférieure à 3 μm .

Le mécanisme visqueux est étroitement lié au mécanisme électrocinétique qui est lui aussi lié aux ondes de cisaillement.

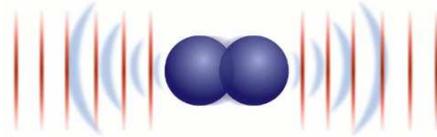


Figure 2-5 : Mécanisme de dissipation visco-inertiel de l'onde acoustique autour d'une particule en suspension dans un fluide.

(2) Le mécanisme « thermique » est de nature thermodynamique et est lié aux gradients de température générés près de la surface de la particule. Ces gradients de température sont dus au couplage thermodynamique entre la pression et la température. Il correspond à une onde de température se propageant en phase avec l'onde de pression créée par les ultrasons et entraînant un transfert de chaleur entre la particule et son volume environnant associé à un phénomène de compression/dilatation des particules (*Figure 2-6*).

Ce mécanisme est aussi très important en acoustique car la dissipation de l'énergie acoustique causée par les pertes thermiques est l'effet d'atténuation dominant dans le cas de particules déformables.

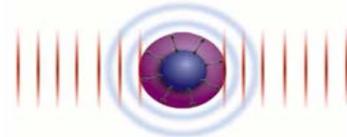


Figure 2-6 : Mécanisme de dissipation thermique de l'onde acoustique autour d'une particule en suspension dans un fluide.

(3) Le mécanisme de « diffraction » (*Figure 2-7*) est assez comparable au phénomène de diffraction de la lumière et a lieu dans le cas où le diamètre de la particule est supérieur à la longueur d'onde de l'ultrason incident. Mais la diffraction acoustique n'entraîne pas de dissipation de l'énergie acoustique car les particules redirigent simplement une partie du flux d'énergie acoustique, qui par

conséquent, n'atteindra pas le transducteur d'ondes sonores. Le mécanisme de diffraction contribue à l'atténuation globale et cette contribution est significative dans le cas de grosses particules ($>3\mu m$) et pour de hautes fréquences ($>10MHz$).

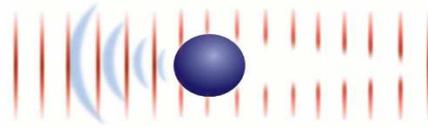


Figure 2-7: Mécanisme de dissipation par diffraction de l'onde acoustique autour d'une particule en suspension dans un fluide.

(4) Le mécanisme « intrinsèque » cause des pertes de l'énergie acoustique due à l'interaction entre l'onde acoustique et les matériaux des particules et du milieu, en tant que phases homogènes. Il faut le prendre en compte lorsque l'atténuation totale est faible, ce qui peut se produire lorsque les particules sont petites ou que la concentration est faible.

(5) Le mécanisme « structural » relie l'acoustique à la rhéologie. En effet, on peut considérer le spectromètre acoustique comme un micro-rhéomètre car dans les deux cas, un stress est appliqué et la réponse à celui-ci est mesurée et analysée. Cependant, la différence est au niveau de l'échelle à laquelle le stress est appliqué. Dans le cas des ondes acoustiques, un stress appliqué sur plus d'une demi longueur d'onde ne représente que quelques dixièmes de microns à l'échelle du mégahertz. Le mécanisme structural contribue à l'atténuation acoustique, mais actuellement, ce phénomène est encore mal décrit.

(6) Le mécanisme « électrocinétique » décrit l'interaction entre l'ultrason et la double couche ionique de la particule. L'oscillation de particules chargées dans le champ acoustique entraîne la génération d'un champ électrique alternatif, et donc d'un courant électrique alternatif. Mais il s'avère que sa contribution à l'atténuation acoustique est négligeable. C'est une des caractéristiques importantes de la spectroscopie acoustique, parce que cela montre que les résultats de cette technique sont indépendants des propriétés électriques de la dispersion dont font partie les propriétés de la double couche des particules.

Comme le précisent *Dukhin et Goetz* (2001), il n'y a pas de théorie prenant en compte ces six mécanismes. Par ailleurs, dans le cas de systèmes très concentrés, les interactions interparticulaires peuvent se rajouter à cela, engendrant des phénomènes de diffusion acoustique multiple sur lesquels nous reviendrons ultérieurement.

Une première approche consiste à simplifier cette théorie en appliquant « l'hypothèse des grandes ondes » (*long wavelength range*) qui nécessite que la longueur d'onde de l'onde sonore, λ , soit supérieure au rayon a de la particule : $\lambda \gg a$.

Cette approche restreint la taille des particules pour une certaine gamme de fréquences. Les travaux de *Dukhin et Goetz* (2001) ont permis de montrer qu'il faut que la taille des particules soit inférieure à quelques dixièmes de microns pour une gamme de fréquences de 1 à 100 MHz. Cette hypothèse permet donc de

caractériser les petites particules. On peut alors considérer tous les mécanismes séparément et exprimer l'atténuation totale mesurée, α_{tot} , comme la somme des cinq atténuations partielles :

$$\alpha_{tot} = \alpha_{vis} + \alpha_{therm} + \alpha_{diff} + \alpha_{int} + \alpha_{struct} \quad (2-17)$$

avec α_{vis} la contribution du mécanisme visqueux, α_{therm} la contribution du mécanisme thermique, α_{diff} la contribution du mécanisme de diffraction, α_{int} l'atténuation dans le liquide pur et α_{struct} l'atténuation causée par l'oscillation des frontières de la particule au sein de la dispersion structurée.

La seconde approche repose sur « l'hypothèse des ondes courtes » (*short wavelength range*). Elle a été introduite par *Riebel et Löffler (1989)* et ne fonctionne que pour des particules au dessus de 10 μm .

Dans la gamme de tailles que nous aurons à étudier dans nos travaux, nous nous limiterons au domaine de l'hypothèse des grandes ondes.

II-2-2. La théorie ECAH

II-2-2-1. Principe général de la théorie ECAH

La théorie des ondes acoustiques pour un système hétérogène la plus utilisée fut développée par *Epstein et Carhart (1953)* et *Allegra et Hanley (1972)*. Cette théorie, nommée théorie ECAH, prend en compte les quatre mécanismes de dissipation les plus importants : visqueux, thermique, de diffraction et intrinsèque. Elle décrit l'atténuation acoustique pour un système monodisperse de particules sphériques en milieu dilué.

La théorie considère trois équations de conservation (de la masse, du moment et de l'énergie), permettant ainsi d'écrire une équation de propagation complexe pour la vitesse et l'atténuation du son dans une suspension. A l'interface solide-liquide d'une sphère isolée en suspension dans un liquide, six ondes sont générées lorsqu'une onde plane de compression arrive sur la particule. Des ondes de compression, thermiques et de cisaillement se propagent à travers l'interface vers l'intérieur du solide, et du solide vers l'intérieur du fluide comme le montre la *Figure 2-8*. L'onde de propagation a pu être exprimée en considérant les amplitudes relatives de ces six ondes en comparaison à celle de l'onde de compression incidente, ce qui donne :

$$\left(\frac{\beta}{k_c} \right) = 1 + \frac{3\phi}{ik_c^3 a^3} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) A_n \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\omega}{V_s} + i\alpha \quad (2-18)$$

où k_c est le nombre d'onde de compression pour le liquide pur, ϕ la fraction volumique en solide, a le rayon de la particule, ω la fréquence angulaire de l'onde incidente, V_s la vitesse de propagation du son et α l'atténuation du son.

L'équation d'onde s'écrit donc en terme de coefficients inconnus, A_n , qui proviennent des séries de solutions de l'équation de l'onde de compression réfléchiée en coordonnées sphériques polaires. A_n a été défini à partir de la solution exacte des six conditions aux frontières existant à la surface de la particule, ce

qui réduit le système à un système de six équations à six coefficients inconnus. Ces équations font apparaître divers potentiels d'ondes, des fonctions de Bessel sphériques, des fonctions de Hankel sphériques, ainsi que les densités, et les propriétés thermiques et élastiques des deux phases.

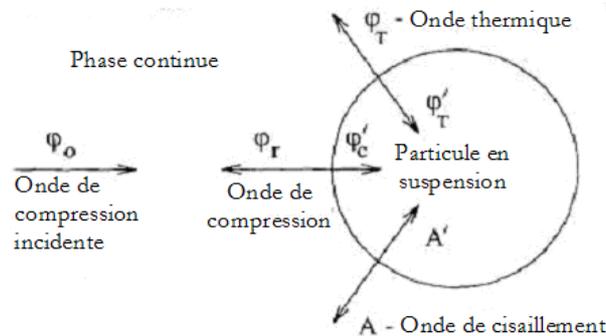


Figure 2-8 : Schéma des trois types d'ondes diffusées vers la particule et de la particule vers le liquide pour une particule isolée, comme modélisé par Allegra et Hawley (1972).

Coefficients de l'équation d'onde

Les coefficients A_n représentent l'amplitude du champ d'ondes de compression diffractées par les particules en suspension. Chaque coefficient est associé à une fonction sphérique de Hankel du même ordre définissant la décroissance du champ comme une fonction de la distance à la particule. La distribution angulaire de chaque champ est exprimée par les polynômes de Legendre, d'ordre n eux aussi. La symétrie d'un monopole est décrite par $n=0$, celle d'un dipôle par $n=1$, celle d'un quadripôle par $n=2$, etc.

A_0 contient trois des phénomènes physiques de base de la propagation des ondes :

- les effets de la substitution de matériaux (prise en compte du temps que met l'onde à traverser le solide aussi bien que le liquide) qui, sous sa forme la plus basique, est exprimée comme des différences de vitesse de propagation des ondes au sein des particules en suspension par rapport à celle de la phase continue ;
- les effets des différentes compressibilités des matériaux constituant les deux phases ;
- les effets du couplage pression-température lorsque les termes thermiques sont aussi inclus dans la solution A_0 ce qui prend en compte les flux de chaleur loin de la particule représentés par la diffraction des ondes thermiques aussi bien que l'expansion différentielle des particules par rapport à la phase continue.

Le coefficient A_1 représente les pertes visqueuses dues au mouvement oscillatoire de la particule par rapport au fluide environnant. Dans le domaine des plus grandes longueurs d'onde, et lorsque la différence de masse volumique entre les deux phases est faible, la solution tend à être dominée par A_0 . Lorsque le rapport des masses volumiques est supérieur à deux, le terme A_1 tend à prédominer et A_0 peut être négligé dans de nombreux cas, la solution est alors essentiellement hydrodynamique.

Les coefficients A_2 et d'ordres supérieurs représentent les résonances de la particule avec des champs de diffraction complexes associés aux polynômes de Legendre et fonctions de Hankel d'ordres supérieurs.

Généralement, dans le cas de suspensions minérales, pour lesquelles le rapport des densités est grand et que A_1 prédomine, la connaissance des propriétés thermiques des constituants n'est pas importante. À l'inverse, si les densités des particules et de la phase continue sont proches, le coefficient A_0 prédomine et la connaissance des propriétés thermiques est très importante. Des exemples de ces différents comportements sont donnés par *Challis et al. (2005)*. Lors de l'étude de particules de polystyrène de 200 nm de diamètre à 5.6% volumique dans de l'eau, les principales différences au niveau des propriétés physiques des constituants sont celles des conductivités thermiques et des capacités calorifiques ce qui entraîne la prédominance d'effets thermiques. Ce phénomène est confirmé en traçant les contributions à l'atténuation des coefficients d'onde partiels A_0 , A_1 et A_2 où la prédominance de A_0 est observée comme cela était attendu. Dans le cas de particules de silice de 320 nm de diamètre à 4.1% volumique dans l'eau, la *Figure 2-9* confirme la dominance des effets hydrodynamiques donnée par le coefficient d'onde partiel A_1 . Ce résultat était prévisible à cause de la grande différence de masse volumique entre les constituants de la suspension.

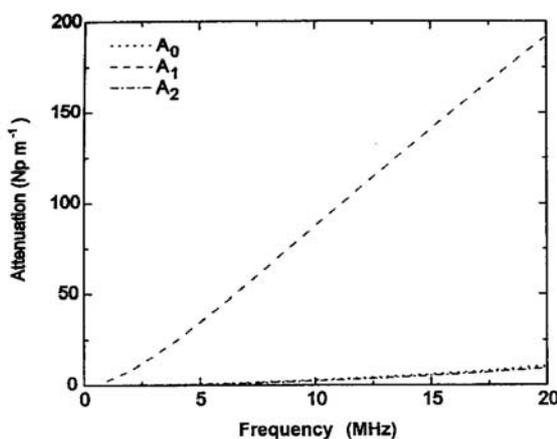


Figure 2-9 : Contribution des coefficients partiels d'atténuation de la théorie ECAH pour une suspension aqueuse de particules sphériques de silice de 320 nm à 4.1% volumique (*Challis et al., 2005*).

Validité de la théorie ECAH

Comme nous l'avons précisé précédemment, la théorie ECAH a été développée pour les milieux dilués, c'est-à-dire pour les milieux où il n'y a pas d'interaction interparticulaire. Cette limitation fondamentale restreint normalement l'application de cette théorie aux dispersions ayant une fraction volumique inférieure à 1%. Cependant, de nombreuses études (*Mc Clements, 1992 ; Holmes et al., 1993*) ont montré que cette théorie permet une bonne interprétation des résultats expérimentaux pour des concentrations volumiques allant jusqu'à plus de 30%. Il est alors important de noter que la validité inattendue de la théorie ECAH pour des systèmes modérément concentrés n'a été démontrée que pour des systèmes où les pertes thermiques sont dominantes, comme dans les émulsions ou des dispersions de latex.

II-2-2-2. Interactions interparticulaires et diffusion multiple des ultrasons

La théorie ECAH présente le grand désavantage d'être mathématiquement complexe. L'hypothèse des grandes ondes permet de passer outre le fait que les interactions interparticulaires ne sont pas prises en compte en simplifiant la théorie. Dans ce cas, l'atténuation totale mesurée est la somme des cinq atténuations partielles (Equation 2-17).

En l'absence d'interaction interparticulaire, les contributions des particules à l'atténuation totale sont additives. Par conséquent, l'atténuation est une fonction linéaire de la fraction volumique en particules. Mais les interactions interparticulaires affectent la dissipation de l'énergie acoustique due à chaque particule et leur contribution à l'atténuation totale n'est plus proportionnelle à leur volume, mais dépend de la présence des autres particules et de la distance interparticulaire.

Dans leur étude, Hipp *et al.* (1999) distinguent deux types de mécanismes dus à la présence de nombreuses particules (Figure 2-10) :

- La diffusion multiple due au fait que dans le cas d'un grand nombre de diffuseurs, les particules individuelles ne sont plus dans le champ acoustique initial sans perturbation, mais plutôt dans un champ avec un grand nombre de particules voisines. Dans ce cas, une onde incidente peut être redirigée plus d'une fois ;
- Les interactions particule-particule qui sont le fait que dans le cas de mécanismes dissipatifs, l'énergie d'absorption d'une particule donnée peut être influencée par ses voisines.

La diffusion multiple, telle que la nomment Hipp *et al.* (1999), est le phénomène que l'on rencontre pour les très grosses particules. Cependant, par abus de langage, le phénomène d'interaction particule-particule est communément appelé diffusion multiple lui aussi.

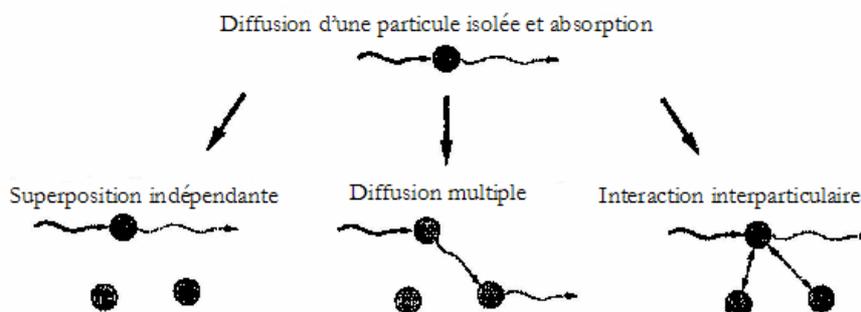


Figure 2-10 : Effets multi-particulaires au sein de la suspension.

II-2-3. Détermination des distributions de taille de particules

Pour réaliser notre étude de la spectroscopie acoustique, nous avons travaillé avec un Ultrasizer, spectromètre acoustique commercialisé par la société Malvern Instruments et acquis par la structure fédérative FERMaT associant plusieurs laboratoires de recherche toulousains. La description technique de l'Ultrasizer est reportée en *Annexe I-3*.

Les mesures d'atténuation et les déterminations de distributions de taille de particules avec cet appareil sont typiques de la mise en œuvre de la technique acoustique. Les différentes étapes impliquées sont décrites ci-dessous. Puis, les particularités dues à la conception même de l'Ultrasizer seront présentées elles aussi.

II-2-3-1. Principes généraux

Le modèle d'*Allegra et Hawley (1972)* permet de déterminer le spectre d'atténuation correspondant à une taille de particule et une fréquence. Dans la pratique, ce modèle est utilisé « à l'envers » afin de déterminer une distribution de taille de particules à partir de la mesure du spectre d'atténuation. Le processus utilisé n'est pas aisé. *Mougin et al. (2003)* expliquent clairement comment se fait la déconvolution des spectres d'atténuation en distributions de taille de particules.

La relation entre les données spectrales et la taille des particules est illustrée par les courbes d'atténuation de la *Figure 2-11* qui sont typiques de particules solides, rigides et de densité très différente de celle du liquide suspendant (de l'eau dans ce cas). Chaque courbe représente l'atténuation des ondes sonores à une fréquence donnée comme une fonction de la taille d'une population monodisperse à une concentration donnée. A partir de ces courbes, il apparaît que si l'atténuation acoustique était précisément à une seule fréquence, il n'y aurait seulement que quatre distributions monodisperses qui pourraient avoir causé cette atténuation : deux dans la région d'atténuation visqueuse, une dans la région de diffusion et une dans la zone de diffraction. Des mesures précises à plus de deux fréquences devraient éliminer toutes les tailles possibles sauf une. Cependant, le bruit de la mesure associé aux erreurs de modélisation mène à des instabilités de la procédure d'inversion des données, c'est pourquoi un plus grand nombre de fréquences est quand même nécessaire pour réaliser une analyse fiable. La procédure de déconvolution des spectres d'atténuation en concentration en particules et en distribution de taille se déroule alors en deux étapes :

- Génération d'une matrice de diffusion en trois dimensions décrivant les corrélations entre l'atténuation, la fréquence et la taille des particules. Cette matrice est obtenue en calculant le spectre d'atténuation associé à des tailles de particules dans une gamme de taille choisie par l'utilisateur (entre 10 nm et 1000 μm) et en appliquant le modèle ECAH avec les paramètres physiques décrivant le système particule-milieu. Cette modélisation se base sur l'hypothèse qu'il existe une relation entre le spectre d'atténuation et les propriétés physiques du système de la forme :

$$\vec{a} = K \times \vec{d} \quad (2-19)$$

où \vec{a} est le vecteur du spectre d'atténuation, K est la matrice des coefficients de diffusion et \vec{d} est le vecteur de la distribution de taille de particules.

- Inversion des données par comparaison avec la matrice de diffusion, pour déterminer la distribution de taille de particules et/ou la concentration de manière itérative à partir du spectre d'atténuation mesuré expérimentalement.

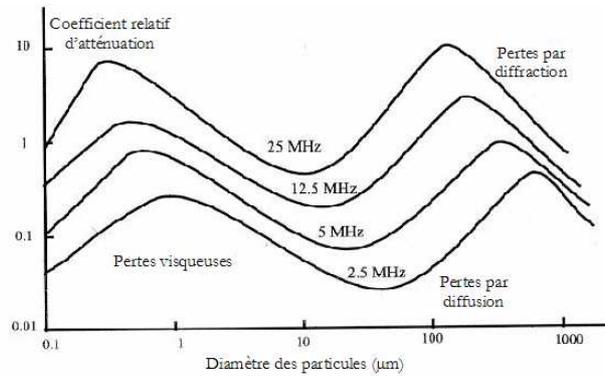


Figure 2-11 : Modèle de variation de l'atténuation avec la taille des particules à différentes fréquences.

La solution est fournie par minimisation de la somme des carrés des écarts entre les valeurs expérimentales des atténuations en fonction de la fréquence et les valeurs calculées par le modèle physique appliqué à la distribution monomodale ou bimodale, en optimisant les valeurs des paramètres ajustables de la distribution.

Un critère de qualité, le résiduel, décrit la divergence entre le spectre d'atténuation expérimental et le spectre prédit par la théorie pour une distribution de taille de particules et une concentration. Ce résiduel est défini par :

$$R\acute{e}sidual = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\alpha_{pi} - \alpha_{mi}}{\alpha_{mi}} \right)^2} \quad (2-20)$$

où N est le nombre de points du spectre d'atténuation, α_{pi} et α_{mi} sont les valeurs des atténuations respectivement prédites et mesurées à la fréquence du point i .

Le résiduel est minimisé par une procédure itérative et la distribution de taille choisie par le logiciel comme étant celle correspondant à la suspension étudiée résulte de la meilleure convergence (résiduel minimal) entre la théorie et la mesure.

Afin de transformer le spectre d'atténuation en distribution de taille de particules, le logiciel du spectromètre acoustique utilise une matrice de diffusion appropriée que l'utilisateur doit définir au préalable. Le logiciel permettant cela utilise la théorie ECAH pour produire des matrices de diffusion qui permettent d'associer un certain spectre d'atténuation à une certaine distribution de taille. Afin de calculer la matrice de diffusion, certaines propriétés physiques des deux phases présentes dans la dispersion sont nécessaires. Chaque matrice est donc spécifique à un échantillon et doit être calculée au préalable, indépendamment de la mesure.

Les propriétés physiques nécessaires sont listées dans le *Tableau 2-3* :

Propriétés	Phase dispersée	Phase continue
Masse volumique (kg.m ⁻³)	✓	✓
Vitesse du son (m.s ⁻¹)	✓	✓
Coefficient de dilatation thermique (°K ⁻¹)	✓	✓
Conductivité thermique (J.m ⁻¹ .s ⁻¹ .° K ⁻¹)	✓	✓
Capacité calorifique (J.kg ⁻¹ .° K ⁻¹)	✓	✓
Module élastique (Pa)	✓	
Viscosité (Pa.s)		✓
Facteur d'atténuation (dB.m)	✓	✓
Exposant d'atténuation	✓	✓

Tableau 2-3 : Propriétés physiques pour la construction des matrices de diffusion (unités propres à l'Ultrasizer).

Les deux dernières propriétés se réfèrent à la mesure d'atténuation du son dans le matériau qui est fonction de la fréquence sous la forme :

$$\text{Atténuation} = \text{Facteur d'atténuation} \times (f)^{\text{exposant d'atténuation}} \quad (2-21)$$

Pour les liquides, la mesure peut se faire directement avec le spectromètre acoustique.

II-2-3-2. Spécificités de l'Ultrasizer

L'algorithme de calcul implémenté dans l'Ultrasizer utilise deux modèles de distributions dimensionnelles : une distribution de type log-normal, décrite uniquement par deux paramètres (sa moyenne géométrique et sa déviation géométrique), ou une distribution bimodale correspondant à une distribution linéaire pondérée de deux distributions log-normales, décrite par cinq paramètres.

Cependant, la détermination des distributions de taille n'est souvent pas aisée. Il est donc important de connaître déjà quelques informations sur les particules, afin de les entrer dans le logiciel du spectromètre acoustique (nommé Ultramod dans le cas de l'Ultrasizer), et de guider ainsi l'appareil dans sa recherche de distributions de taille. Ces informations peuvent être :

- La gamme de concentration ou la concentration exacte, à laquelle se trouve l'échantillon. Elle est par défaut comprise entre 0.1% et 80% volumique.
- Le fait que la distribution soit monomodale. En effet, si rien ne lui est spécifié, le logiciel cherche d'abord une distribution monomodale, puis au bout de quelques itérations, passe à une distribution bimodale. Si l'utilisateur sait que son échantillon est monodisperse, cela peut guider le logiciel dans son calcul.

- Les points du spectre d'atténuation qui ne sont pas corrects et dont il ne faut pas tenir compte pour le calcul. Il est possible de commander au logiciel d'effectuer son calcul en ne tenant pas compte sur le spectre d'un certain nombre de points au début et à la fin du spectre. En effet, ces zones du spectre sont sujettes à des limitations d'ordre dynamique ou dues à la présence de bulles dans la suspension (basses fréquences).

La *Figure 2-12* présente un bon récapitulatif des connexions Ultrasizer/logiciel/utilisateur nécessaires à la détermination de la distribution de taille de particules en suspension avec l'Ultrasizer.

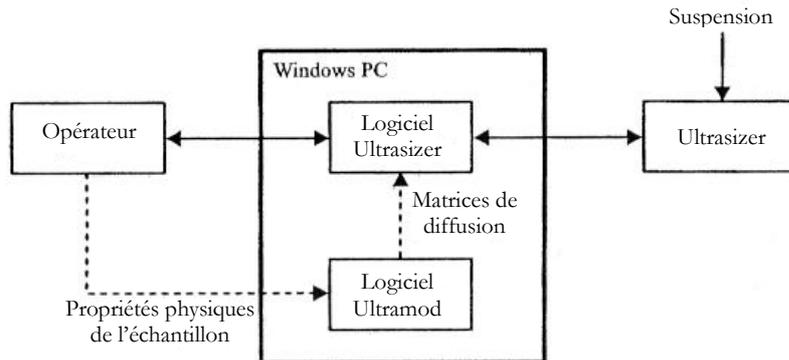


Figure 2-12 : Schéma récapitulatif des « connexions » nécessaires à la détermination de la distribution de taille de particules en suspension avec l'Ultrasizer.

II-3. La diffusion multiple de la lumière

Les méthodes de diffusion (statiques ou dynamiques) sont très utilisées pour évaluer la stabilité des dispersions et utilisent soit une source lumineuse (lumière blanche incohérente, faisceau laser cohérent) soit un faisceau de rayons X ou de neutrons selon la microstructure de la dispersion. La diffusion dynamique est généralement utilisée pour analyser les cinétiques d'agrégation de particules et obtenir une information sur la croissance des agrégats.

Dans les dispersions diluées, les particules diffusent la lumière indépendamment les unes des autres. Dans les dispersions concentrées, les particules sont assez nombreuses pour que la lumière diffusée par une particule serve de lumière incidente pour une ou plusieurs autres particules présentes dans le volume de diffusion : les phénomènes de diffusion multiple entrent en jeu et des interférences ont lieu entre les ondes diffusées par les particules (diffusion dépendante).

Nous présentons ici le principe de la diffusion multiple de la lumière sur lequel est basé la technique de caractérisation optique utilisée dans cette étude pour déterminer la stabilité des suspensions.

II-3-1. Principes théoriques de la diffusion multiple de la lumière

Dans le cas de la diffusion simple de la lumière, les photons subissent, au plus, une diffusion dans le milieu dispersé à analyser. Ainsi, les méthodes de caractérisation basées sur ce principe se limitent aux milieux dilués ou plus exactement aux milieux optiquement minces. L'épaisseur optique caractérise la transparence du milieu à la longueur d'onde de la source lumineuse incidente et s'exprime par la relation $\tau_E \approx L/\mathcal{A}$ où L représente la dimension du milieu et \mathcal{A} le libre parcours moyen spectral des photons dans le milieu. On peut considérer le milieu comme relativement transparent pour $\tau_E \ll 1$.

Dans le cas de la diffusion multiple, les photons subissent, par contre, un nombre variable de diffusions dans le milieu le long de trajectoires complexes. Les techniques de diffusion multiple de la lumière permettent ainsi la caractérisation des milieux dispersés concentrés de forte épaisseur optique ($\tau_E \gg 1$).

Dans le cas de diffuseurs indépendants (absence de corrélation spatiale entre les objets diffusants) et non absorbants, le libre parcours moyen λ_D de diffusion des photons représente la distance moyenne entre deux diffusions et s'exprime comme l'inverse de la surface efficace totale de diffusion $N \sigma_D$ par unité de volume (Snabre et Arhaliass, 1996) :

$$\lambda_D = \frac{1}{N \sigma_D} = \frac{1}{N (\pi d^2 / 4) Q_D} = \frac{2 d}{3 \phi Q_D} \quad (2-22)$$

avec $\phi = N\pi d^3 / 6$ où N désigne le nombre de diffuseurs par unité de volume, d le diamètre moyen des particules et Q_D le facteur efficace de diffusion. La surface efficace totale de diffusion σ_D correspond à l'énergie diffusée par une particule dans toutes les directions :

$$\sigma_D = \int_{4\pi} \frac{d\sigma_D(\Omega)}{d\Omega} d\Omega \quad (2-23)$$

où $d\sigma_D(\Omega)/d\Omega$ désigne la surface efficace différentielle de diffusion par unité d'angle solide dans la direction Ω .

Si le milieu absorbe la lumière, les phénomènes d'absorption contribuent à la surface efficace totale d'extinction $\sigma = \sigma_D + \sigma_A$ par unité de volume où σ_D et σ_A désignent respectivement la surface efficace totale de diffusion et d'absorption. Le libre parcours moyen \mathcal{A} d'extinction des photons équivaut alors à la moyenne géométrique des libres parcours moyen de diffusion λ_D et d'absorption λ_A soit :

$$\frac{1}{\mathcal{A}} = N\sigma = N\sigma_D + N\sigma_A = \frac{1}{\lambda_D} + \frac{1}{\lambda_A} \quad (2-24)$$

Une onde incidente subit ainsi une extinction progressive par diffusion / absorption dans un milieu hétérogène et donne lieu à une onde cohérente dans la direction incidente. Dans le cadre de l'approximation de diffusion faible et de l'hypothèse de champ uniforme au niveau de la particule ($|k_0|\mathcal{A} \gg 1$ où $|k_0| = 2\pi/\lambda$ désigne le module du vecteur d'onde incident et λ la longueur d'onde de la radiation lumineuse), les ondes diffusées parcourent une distance relativement grande devant la longueur

d'onde et deviennent des ondes planes pour les diffuseurs voisins. Dans ces conditions, la longueur caractéristique de décroissance exponentielle de l'énergie cohérente correspond au libre parcours moyen Λ des photons :

$$I_C(L) = e^{-N\sigma L} = e^{-\frac{L}{\Lambda}} \quad (2-25)$$

L'extinction exponentielle de l'onde cohérente due aux interférences de phase entre les ondes diffusées est un effet typique de la diffusion multiple de la lumière dans un milieu hétérogène. Le régime de diffusion multiple apparaît lorsque la taille caractéristique L du système est plus grande que le libre parcours moyen d'extinction. Les ondes multidiffusées par les particules donnent alors lieu à une diffusion incohérente dans toutes les directions de l'espace. L'intensité moyenne diffusée par un milieu désordonné se présente alors comme la somme d'une contribution cohérente I_C dans la direction de propagation et d'une contribution incohérente I_{INC} relative aux ondes multidiffusées. Dans le cas d'une source lumineuse fortement cohérente comme un faisceau laser, les interférences entre les ondes multidiffusées donnent lieu, à des fluctuations spatiales et temporelles de l'intensité incohérente qui ne contribuent seulement qu'à redistribuer localement l'énergie lumineuse sans modifier l'intensité moyenne de la lumière diffuse.

II-3-1-1. Diffusion anisotrope et longueur de transport

La distribution angulaire de la lumière diffusée par une particule est plus ou moins anisotrope suivant la taille de la particule.

Dans le cas d'un diffuseur de petite dimension ($|k_0|d \ll 1$: régime de diffusion de Rayleigh), les ondes diffusées au sein de la particule sont en phase et la particule diffuse autant le rayonnement incident vers l'avant que vers l'arrière : l'énergie incohérente est ainsi isotropisée sur une longueur sensiblement égale au libre parcours moyen d'extinction Λ . Par contre, pour des particules de dimension voisine ou supérieure à la longueur d'onde (diffuseurs de Rayleigh-Gans-Debye et diffuseurs de Mie), l'indicatrice de diffusion devient anisotrope car les interférences entre les ondes diffusées au sein de la particule sont plutôt constructives dans la direction avant et destructives dans la direction arrière.

En régime de diffusion anisotrope, une onde diffusée perd la "mémoire" de la direction incidente seulement après plusieurs diffusions. La longueur de transport ou libre parcours de transport λ^* correspond à la distance de décorrélation entre la direction de l'onde diffusée et la direction de l'onde incidente (*Snabre et Arhaliass, 1996*). Pour des processus aléatoires et des diffuseurs indépendants (absence de corrélations spatiales), la longueur de transport λ^* s'écrit :

$$\lambda^* = \frac{\Lambda}{1-g} = \frac{2d}{3\phi Q(1-g)} \quad (2-26)$$

avec $\lambda^* = \Lambda$ pour une diffusion isotrope (facteur d'asymétrie optique $g = 0$), g le facteur d'asymétrie optique et Q le facteur efficace de diffusion, caractéristique des propriétés optiques des particules individuelles. Le libre parcours moyen de transport des photons λ^* augmente ainsi avec la dimension des

diffuseurs et l'anisotropie du diagramme de rayonnement. Les interactions entre les particules (interactions de volume exclu, interactions physico-chimiques) peuvent cependant occasionner des interférences à l'échelle de la longueur d'onde entre les ondes diffusées (phénomène de diffusion dépendante). L'introduction du facteur de structure $S(\Omega)$ dans l'expression de la surface efficace différentielle d'extinction $d\sigma(\Omega)/d\Omega$ par unité de volume permet de rendre compte des effets de diffusion dépendante sur le libre parcours moyen λ et la longueur de transport λ^* :

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = \frac{F(k_o d, \Omega)}{k_o^2} S(\Omega) \quad (2-27)$$

soit
$$\frac{1}{\Lambda} = N \int_{4\pi} \frac{d\sigma(q)}{d\Omega} d\Omega = \frac{2\pi N}{k_o^4} \int_{4\pi} F(k_o d, q) S(q) q dq \quad (2-28)$$

et
$$\frac{1}{\lambda^*} = \frac{1-g}{\Lambda} = \frac{1-\langle \cos \theta \rangle}{\Lambda} = \frac{\langle q^2 \rangle}{2\Lambda k_o^2} = \frac{\pi N}{k_o^6} \int_0^{2k_o} F(k_o d, q) S(q) q^3 dq \quad (2-29)$$

où $q = |\mathbf{k}_D - \mathbf{k}_0| = 2k_o \sin(\theta/2)$ désigne le vecteur de diffusion avec $d\Omega = 2\pi q dq / k_o^2$ et \mathbf{k}_D le vecteur d'onde dans la direction de diffusion. On introduit ainsi la grandeur sans dimension $S_m(\phi, d)$ dite facteur de structure moyen dans l'expression générale du libre parcours moyen ou de la longueur de transport :

$$\Lambda = \frac{2d}{3\phi Q S_m} \quad \text{et} \quad \lambda^* = \frac{2d}{3\phi Q (1-g) S_m} \quad (2-30) \text{ et } (2-31)$$

II-3-1-2. Expression du facteur de structure – Diffusion dépendante et indépendante

Dans le cas d'une distribution aléatoire des particules, les phases des ondes diffusées ne présentent aucune corrélation (régime de diffusion indépendante) et le facteur de structure conserve une valeur unitaire dans toutes les directions.

Les interactions physico-chimiques (attractives ou répulsives) ou les effets de volume exclu à forte fraction volumique en particules ($\phi > 1\%$) induisent des corrélations de position entre les particules et des interférences à faible échelle entre les ondes diffusées caractéristiques du régime de diffusion dépendante. Le facteur de structure $S(q)$ s'exprime alors comme une intégrale volumique de la fonction de corrélation de paires $H(r)$ relative à la probabilité de présence des particules à une distance r d'une particule de référence :

$$S(q) = 1 + N \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} [H(\mathbf{r}) - 1] d^3\mathbf{r} \quad (2-32)$$

En l'absence de corrélations spatiales entre les diffuseurs ($\phi < 1\%$, régime de diffusion indépendante), la fonction de paires prend la valeur $H = 1$ pour $r > d$. A forte fraction volumique (régime de diffusion dépendante), les premiers ou seconds voisins donnent lieu à des maxima de la fonction de paires et les corrélations de position disparaissent à grande distance.

Pour des sphères dures monodisperses (exclusivement des interactions de volume exclu), l'intégrale de Percus-Yevick constitue une bonne approximation de la fonction de paires (*Isihmaru, 1978*).

La solution analytique de l'intégrale de Percus-Yevick donne le facteur de structure $S(q)$ et le libre parcours moyen des photons en régime de diffusion dépendante (*relation 2-29*) pour un ensemble désordonné de sphères dures (*Thiele, 1963*). Les corrélations spatiales à courte distance et les interférences induisent une anisotropie du facteur de structure et une moindre diffusion aux petits angles dans la direction avant ($qd < 10$, *Figure 2-13*).

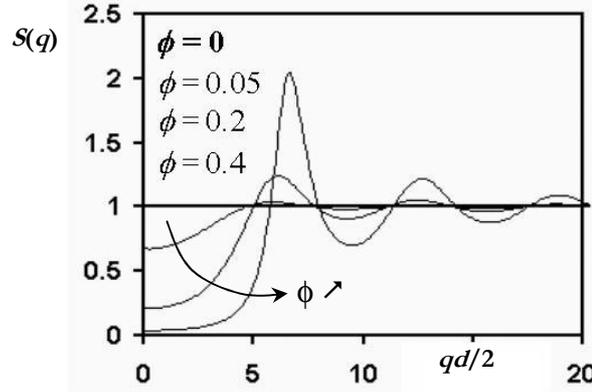


Figure 2-13 : Facteur de structure $S(q)$ pour un ensemble désordonné et isotrope de sphères dures de diamètre d . Fraction volumique ϕ variable.

Pour les diffuseurs de Rayleigh ($|k_0|d \ll 1$), les corrélations de position interviennent à faible échelle devant la longueur d'onde. Le facteur de structure $S_o = S(qd \rightarrow 0)$ s'écrit alors sous une forme indépendante de la direction de diffusion :

$$S_o = 1 + \frac{6\phi}{\pi d^3} \int_{2a}^{\infty} [H(r) - 1] 4\pi r^2 dr \approx \frac{(1-\phi)^4}{(1+2\phi)^2} \quad (2-33)$$

Dans le cas des suspensions concentrées de petites particules ($|k_0|d \ll 1$), les corrélations spatiales de position des diffuseurs et les interférences à l'échelle de la longueur d'onde se traduisent ainsi par une augmentation du libre parcours moyen Λ et de la longueur de transport λ^* (*relation 2-35*) caractéristique de la moindre extinction du rayonnement incident :

$$\Lambda = \frac{k_o^2}{N S_o \int 4\pi F(k_o, d, \Omega) d\Omega} = \frac{2d}{3\phi Q S_o} \approx \frac{2d}{3\phi Q} \frac{(1+2\phi)^2}{(1-\phi)^4} \quad \text{pour } |k_0|d \ll 1 \quad (2-34)$$

$$\lambda^* = \frac{\Lambda}{1-g_D} = \frac{2d}{3\phi(1-g)QS_o} \quad (2-35)$$

Pour les dispersions concentrées de grosses particules ($|k_0|d > 1$), les corrélations de position interviennent à grande échelle devant la longueur d'onde et perturbent assez peu l'extinction du rayonnement incident dans la mesure où les effets de champ proche au niveau des points de contacts des particules restent négligeables. Dans ce cas, la diffusion de la lumière est indépendante ($S_o = 1$) avec un libre parcours moyen et une longueur de transport des photons de la forme :

$$\Lambda = \frac{2d}{3\phi Q} \quad \text{et} \quad \lambda^* = \frac{\Lambda}{1-g_D} = \frac{2d}{3\phi(1-g_D)Q} \quad \text{pour } |k_0|d > 1 \quad (2-36) \text{ et } (2-37)$$

II-3-2. Principe de fonctionnement des appareils de caractérisation

La société Formulacion a développé des appareils de caractérisation optique des dispersions concentrées : le Turbiscan MA 2000 et le Turbiscan On Line reposant sur le principe de diffusion multiple de la lumière. Les deux instruments possèdent une cellule de mesure constituée par un tube de section circulaire. Le Turbiscan MA 2000 permet un balayage vertical du tube contenant le milieu diffusif alors que le Turbiscan On Line effectue une analyse de la dispersion en écoulement dans la cellule de mesure.

Une diode lumineuse infra-rouge (longueur d'onde $\lambda = 0.85 \mu\text{m}$) éclaire le tube selon une incidence proche de la normale et deux photo-détecteurs captent respectivement les flux lumineux rétrodiffusés sous un angle de 45° (par rapport au faisceau incident) et transmis sous un angle de 135° par la dispersion (Figure 2-14). A partir de la mesure du flux lumineux rétrodiffusé ou transmis à travers des milieux de référence, un logiciel permet de remonter à une réflectance diffuse R et une transmittance T de la lumière incidente dans la dispersion.

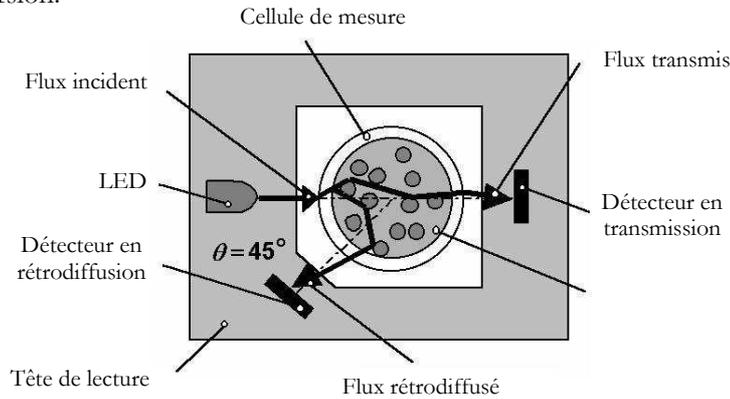


Figure 2-14 : Schéma simplifié de la tête de lecture du Turbiscan. Coupe transversale.

II-3-2-1. Transmittance diffuse

Dans le cas des milieux relativement transparents de faible épaisseur optique, une fraction de l'énergie lumineuse incidente parvient à traverser la dispersion et est reçue par le détecteur en transmission. Le détecteur intercepte alors un flux lumineux f_T transmis à travers la dispersion sous une incidence $\theta \approx 135^\circ$. Le niveau de transmission (ou transmittance diffuse) T_r est défini comme le rapport du flux lumineux f_T sur le flux f_{oT} transmis à travers un fluide de référence non absorbant et non diffusif :

$$T_r = \frac{f_T}{f_{oT}} \tag{2-38}$$

La transmittance T_r s'exprime par la loi de Lambert-Beer :

$$T_r = \frac{f_T}{f_{oT}} = e^{-\frac{2\bar{r}}{\Lambda(\theta,d)}} = e^{-\frac{3\bar{r}\theta Q}{d}} \tag{2-39}$$

où r_i désigne le rayon interne du tube et \mathcal{A} le libre parcours moyen des photons dans la milieu diffusif.

II-3-2-2. Réflectance diffuse

Dans le cas des milieux de forte épaisseur optique (cas général des dispersions relativement concentrées), les photons suivent des chemins de diffusion complexes avant de subir une rétrodiffusion et éventuellement pénétrer dans le système fente / détecteur.

Le détecteur en rétrodiffusion intercepte un flux lumineux f_R sous une incidence $\theta \approx 45^\circ$. Le niveau de rétrodiffusion (ou réflectance diffuse) R est défini comme le rapport du flux f_R sur le flux f_{oR} détecté pour un milieu de référence diffusif et non absorbant :

$$R = \frac{f_R}{f_{oR}} \quad (2-40)$$

II-3-2-3. Notion de diamètre moyen

La mesure du niveau de transmission ou de rétrodiffusion permet ainsi de déduire le libre parcours moyen et la longueur de transport des photons dans un milieu diffusif. A partir de la théorie de Mie–Percus Yevick et dans le cadre de l'approximation de sphères dures, une méthode inverse donne le diamètre moyen des particules.

Pour des sphères dures monodisperses, la notion de diamètre moyen ne pose pas de problème. En revanche, dans le cas de milieux polydisperses, la distribution de taille des particules influe sur les propriétés optiques de la suspension. Si les photons explorent un volume significatif de la dispersion, alors l'inverse du libre parcours moyen et l'inverse de la longueur de transport caractérisent les phénomènes de diffusion de la lumière dans une dispersion polydisperse.

Dans le cas de mélanges polydisperses de grosses particules ($d > 5\lambda$), des travaux ont montré que le diamètre moyen correspond effectivement à un diamètre surfacique d_{32} . Par contre, pour des particules de taille voisine de la longueur d'onde, le diamètre moyen se situe entre un diamètre surfacique d_{32} et un diamètre volumique d_{43} .

II-3-3. Mesure de la stabilité de dispersions concentrées

Dans le Turbiscan MA 2000, grâce à un moteur pas à pas, la tête de lecture mobile réalise un balayage vertical de la cellule de mesure dans laquelle se trouve la dispersion à analyser. Le Turbiscan analyse les variations du flux lumineux transmis ou rétrodiffusé sur la hauteur du tube tous les 40 μm . L'appareil affiche à chaque instant les courbes relatives du niveau de transmission et de rétrodiffusion en fonction de

la hauteur par rapport à la base du tube. La cellule de mesure consiste en un tube de verre cylindrique à fond plat fermé en haut et en bas par des bouchons étanches.

Pour une dispersion stable et homogène, les profils montrent un niveau de transmission ou de rétrodiffusion uniforme et invariant dans le temps sur l'ensemble de la longueur de l'échantillon. Les phénomènes de diffusion aux interfaces air / dispersion ou bouchon / dispersion se traduisent par un gradient du flux lumineux transmis ou rétrodiffusé sur une distance de l'ordre du libre parcours de transport.

Une instabilité physico-chimique de la dispersion (floculation, coalescence,...) ou une migration des particules (sédimentation, crémage,...) se traduit par une variation spatiale ou temporelle du flux transmis ou rétrodiffusé par le milieu comme le montre la *Figure 2-15* (Mengual et al., 1999). L'appareil offre la possibilité de soustraire le premier profil aux suivants afin de visualiser les variations temporelles du flux lumineux sur la hauteur du tube et de détecter ainsi des instabilités naissantes sur des échelles de temps relativement courtes.

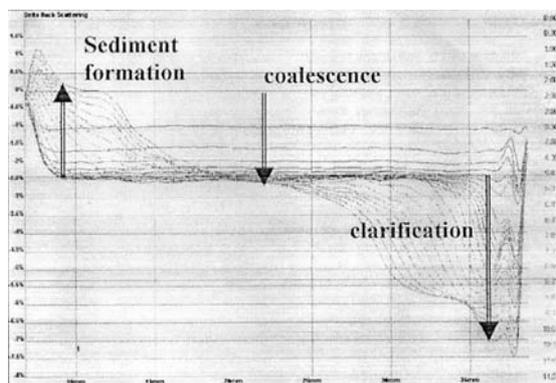


Figure 2-15 : Profils de rétrodiffusion en fonction de la hauteur de l'échantillon et au cours du temps pour une émulsion cosmétique eau/huile concentrée. Diamètre moyen des particules $>1\mu\text{m}$ à $t=0$, fraction volumique $\Phi=40\%$, temps d'analyse total = 11.5h. Mengual et al. (1999).

Mesure de la taille des particules en milieu concentré

Le Turbiscan On Line se compose d'une tête de lecture fixe et comporte une cellule de mesure en verre cylindrique où circule le milieu à analyser. Ainsi, cet instrument permet de suivre en temps réel les évolutions du milieu diffusif en écoulement (taille ou fraction volumique des diffuseurs). Par contre, il n'a pas été conçu pour détecter des phénomènes de migration des particules dans le milieu (crémage, sédimentation, etc.). (Bordes, 2001)

L'appareil peut se placer en ligne de procédés ou en dérivation afin de suivre l'évolution au cours du temps du flux transmis ou rétrodiffusé par une dispersion. A partir de la mesure du flux lumineux, un logiciel calcule et affiche l'évolution temporelle du libre parcours moyen λ et de la longueur de transport λ^* . L'intervalle de temps entre deux acquisitions successives est programmé par l'utilisateur et varie entre 0.1 et 10 s. Les travaux de Bordes et al. (2001, 2002) illustrent le suivi en ligne de procédés de broyage et de précipitation par le Turbiscan On-Line. L'influence des conditions opératoires sur le procédé de broyage

du carbonate de calcium a été suivi grâce aux fluctuations du flux rétrodiffusé avec la taille des particules analysées et leur concentration (Bordes *et al.*, 2002). Ainsi, la *Figure 2-16* illustre l'augmentation du flux rétrodiffusé au cours du procédé de broyage du carbonate de calcium avec la diminution du débit d'alimentation pour différentes concentrations volumiques. Cette évolution du flux rétrodiffusé indique que des fragments de plus en plus petits sont produits grâce à l'augmentation du temps de séjour des particules au sein du broyeur et à une meilleure efficacité du procédé de broyage. De même, Bordes *et al.* (2001) ont montré que le modèle de diffusion multiple du Turbiscan On-Line permet une analyse en ligne du procédé de précipitation du carbonate de calcium par suivi des phases de nucléation, de croissance et d'agglomération.

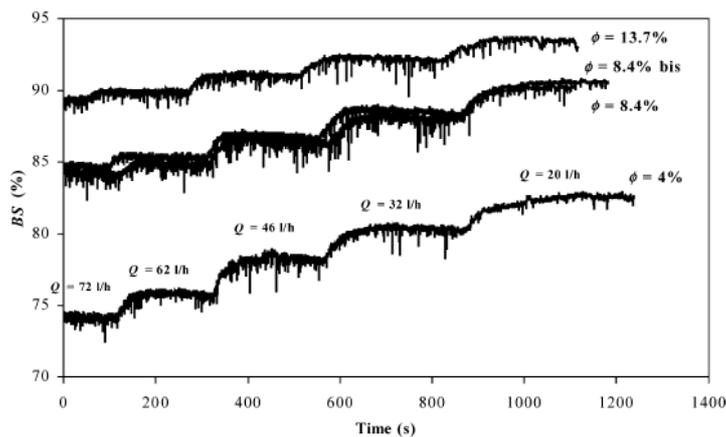


Figure 2-16 : Evolution du flux rétrodiffusé au cours du temps pour différentes fractions volumiques en solide et pour des flux d'alimentation variables pendant le procédé de broyage de carbonate de calcium. Bordes *et al.* (2002).

Si la fraction volumique ϕ des diffuseurs reste invariante au cours du procédé, alors le logiciel peut calculer en temps réel un diamètre moyen à partir de la mesure du libre parcours Λ ou λ^* et des indices de réfraction de chacune des phases. La fraction volumique ϕ peut aussi être calculée si le diamètre moyen d reste constant au cours du procédé.

II-4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté les différentes techniques de mesure qui vont nous permettre de caractériser les particules que nous avons choisies d'étudier. Rappelons que les « défis » à relever sont de mesurer des particules :

- nanométriques (taille initiale inférieure à 100 nm),
- en milieu concentré (gamme de concentration de 1 à 15 % volumique),
- en évolution (formation d'agrégats) sous écoulement (en ligne d'un procédé).

La connaissance des principes physiques à la base des techniques de caractérisation est nécessaire pour connaître précisément les grandeurs mesurées et les domaines d'applications des différentes méthodes en termes de concentration et de taille des particules en suspension.

La diffraction laser est ainsi une technique couramment utilisée pour mesurer des distributions de taille de poudres ou de particules en suspension. Elle repose sur la diffusion simple de la lumière décrite par la théorie de Mie qui apporte une solution rigoureuse aux équations de Maxwell, exprimant l'interaction d'une onde lumineuse incidente avec une particule sphérique et homogène. Selon la taille des particules par rapport à la longueur d'onde de la lumière, des approximations permettent de rendre compte de manière satisfaisante des phénomènes de diffusion de la lumière. Les appareils de mesure qui incorporent la diffusion de Mie sont aujourd'hui capables de mesurer des particules de quelques dizaines de nanomètres à quelques millimètres mais sont limités aux milieux très dilués.

La spectroscopie par corrélation de photons est une technique optique développée pour mesurer la taille des particules dans le domaine sub-micronique. Elle est basée sur la mesure de la vitesse à laquelle les particules diffusent par mouvement brownien. Elle permet d'accéder au diamètre hydrodynamique des particules, fonction de la dimension de la particule et de la force ionique du milieu environnant.

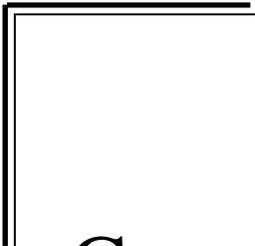
Contrairement aux méthodes optiques usuelles, la spectroscopie acoustique semble plus adaptée à l'analyse des milieux denses car les ultrasons se propagent bien dans les solides. Les spectromètres acoustiques déterminent l'atténuation des ondes ultrasonores à travers le milieu dispersé sur une certaine gamme de fréquences. L'appareil que nous avons utilisé dans cette étude repose sur la théorie ECAH qui est la théorie la plus complète développée aujourd'hui. Elle décrit l'atténuation acoustique pour un système monodisperse de particules sphériques en milieu dilué en tenant compte des quatre mécanismes de dissipation les plus importants : visqueux, thermique, de diffraction et intrinsèque. Bien qu'elle ait été développée pour les milieux dilués, de nombreuses études ont montré que la théorie ECAH permettait une bonne interprétation des résultats expérimentaux pour des concentrations volumiques allant jusqu'à plus de 30%. La validité inattendue de la théorie ECAH, qui ne tient pas compte des phénomènes de diffusion multiple et des interactions particule-particule, a toutefois été surtout démontrée dans des milieux où les pertes thermiques sont dominantes comme les émulsions ou les dispersions de latex. L'interprétation des spectres d'atténuation acoustique permet théoriquement de remonter à une distribution de taille des particules en suspension, moyennant la connaissance de certaines propriétés physiques des particules et du milieu. Toutefois, cette détermination n'est pas aisée, elle nécessite l'intervention de l'opérateur pour guider le calcul et elle est limitée au cas des distributions monomodales ou bimodales log-normales.

Enfin, la diffusion multiple de la lumière fait intervenir deux grandeurs fondamentales : le libre parcours moyen des photons (distance entre deux diffusions) et le libre parcours de transport (distance de décorrélation entre l'onde diffusée et l'onde incidente) qui sont fonction de la dimension des diffuseurs, de leur concentration volumique et des propriétés optiques des particules et du milieu environnant. Les

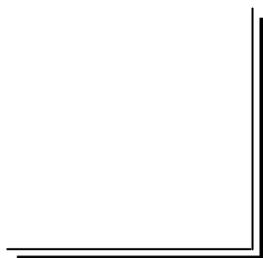
interactions de volume exclu ou les interactions physico-chimiques entre les particules peuvent occasionner des interférences à l'échelle de la longueur d'onde entre les ondes diffusées (phénomène de diffusion dépendante) et nécessite l'introduction d'un facteur de structure dans l'expression du libre parcours moyen, qui peut être approximé par le modèle de Percus-Yevick, développé dans le cas de sphères dures monodisperses. Ainsi, la mesure des flux transmis ou rétrodiffusé par une suspension concentrée peut être exploitée pour caractériser certaines propriétés des suspensions, comme une dimension moyenne des particules en suspension, ou bien encore quantifier la stabilité d'une suspension.

Il est clair qu'aucune technique ne permet de répondre convenablement à notre problème de caractérisation de l'évolution de la distribution de taille de nanoparticules en suspension concentrée sous écoulement. Nous allons toutefois exploiter les possibilités offertes par ces différentes techniques afin de réussir à combiner leurs domaines d'applications et ainsi caractériser de la manière la plus complète possible la stabilité des suspensions, leur distribution de taille, ainsi que d'autres propriétés qu'il est possible d'extraire.

CHAPITRE III



Caractérisation expérimentale de
suspensions denses de silice
colloïdale



Après avoir défini les méthodes de caractérisation des particules en suspension au Chapitre II, nous abordons dans le Chapitre III, la caractérisation expérimentale de suspensions denses de nanoparticules. La silice colloïdale a été choisie comme matériau pour cette étude. Après avoir donné les informations disponibles dans la littérature sur ce produit, nous présenterons les expériences réalisées pour analyser la stabilité des suspensions de silice à différentes concentrations. Puis, nous nous intéresserons à la caractérisation des propriétés physiques des particules et plus particulièrement leur distribution de taille en suspension pour une gamme de concentration s'étendant des conditions des milieux très dilués à celles des milieux denses en s'appuyant sur les méthodes optiques et acoustiques dont les principes physiques ont été présentés au chapitre précédent. L'objectif est d'arriver à avoir une connaissance aussi précise que possible des propriétés des suspensions de silice colloïdale initiales avant de provoquer une déstabilisation du milieu que nous traiterons au Chapitre IV. Ceci nous permettra aussi de cerner les apports et les limitations de chacune des méthodes utilisées.

III-1. La silice colloïdale

III-1-1. Choix du matériau

Pour réaliser cette étude, nous souhaitons choisir des particules répondant à certains critères :

- de taille : nous avons choisi de travailler avec des nanoparticules, c'est-à-dire des particules de dimension inférieure à 100 nm ;
- de concentration : le but de l'étude étant de comprendre le comportement de particules nanométriques en milieu concentré, et de réussir à surmonter la difficulté de caractérisation de particules à forte concentration, la concentration initiale des particules en suspension devait être élevée ($\geq 20\%$ massique) ;
- de forme : il est toujours plus facile de caractériser des particules sphériques que des particules ayant toute autre forme. D'abord parce que dans le cas de la sphère la notion de diamètre ne comporte pas d'ambiguïté, mais aussi parce que nombre de modèles (implémentés entre autres dans les techniques de mesures) se basent sur l'hypothèse de particules sphériques ;
- de dispersité : puisqu'après la caractérisation des suspensions initiales, nous souhaitons analyser le comportement des particules sous l'effet d'une déstabilisation, il était souhaitable que les particules initiales aient toutes sensiblement la même taille, ceci afin de caractériser ultérieurement plus facilement la taille et la nature des agrégats formés.

Notre choix s'est tourné vers de la silice colloïdale, répondant à tous les critères détaillés ci-dessus, et dont les caractéristiques sont décrites dans le paragraphe suivant. La silice colloïdale est de plus un matériau approprié pour une analyse par spectroscopie acoustique qui, comme nous l'avons rappelé au Chapitre II, est une technique qui semble bien adaptée à la caractérisation de milieux denses. En effet, la silice est

utilisée comme matériau de référence en spectroscopie acoustique et les propriétés physiques nécessaires à l'exploitation des spectres d'atténuation peuvent être trouvées dans la littérature.

III-1-2. Propriétés physico-chimiques de la silice colloïdale

III-1-2-1. Stabilité en fonction du pH

Le pH d'une suspension de silice est l'une de ses plus importantes caractéristiques car le comportement de la suspension peut grandement varier avec un changement, même minime, de pH. Par exemple, une augmentation du pH de seulement 1/2 unité fait doubler le taux de gélation à pH 4, ou convertit la suspension en solution de silicate de sodium à pH 10.5.

Le point isoélectrique de la silice est à pH 2. A ce pH, une suspension aqueuse de silice est stable car les particules de silice forment des liaisons hydrogène avec l'eau.

C'est seulement au-delà d'un pH 8 qu'une concentration suffisante de charges ioniques se développe à la surface des particules pour entraîner une répulsion mutuelle dont la portée est assez importante, et ainsi stabiliser la suspension contre l'agrégation. Aux pH intermédiaires, la suspension est instable et l'agrégation peut-être assez rapide.

Le schéma de la *Figure 3-1* représente les changements de la surface des particules de silice associés aux changements de pH.

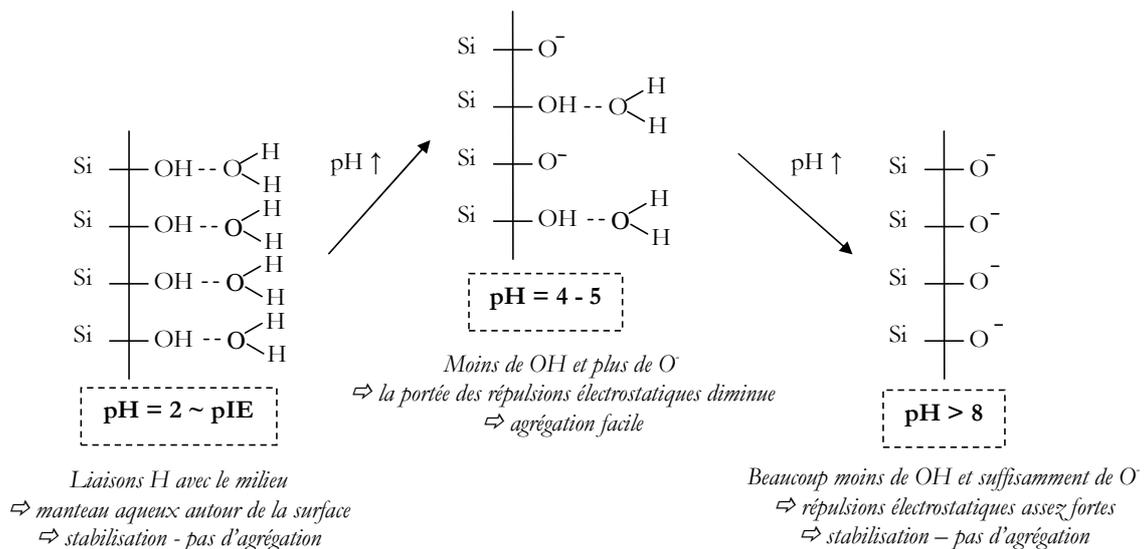


Figure 3-1: Structure superficielle de la silice en fonction du pH

III-1-2-2. Application et limitations de la théorie DLVO aux suspensions de silice

Comme le souligne *Francks (2002)*, les effets de la chimie de surface de la silice sur le comportement de suspensions de silice colloïdale ont été beaucoup étudiés, mais cependant, de nombreux aspects ne sont pas encore très bien connus. En effet, le comportement des suspensions de silice à leur point isoélectrique est peu commun de par leur stabilité vis-à-vis de l'agrégation et leur faible viscosité. De plus, on observe généralement une force de répulsion de courte portée non prédite par la théorie DLVO lors de mesure directe de la force de surface de la silice. *Yotsumoto et Yoon (1993)* rapportent que ce comportement est attribué à une force d'hydratation répulsive.

Sous certaines conditions, la stabilité des suspensions de silice est donc en contradiction avec la théorie DLVO comme l'a montré *Kitchener (1971)* et, il n'y a que dans une solution alcaline où les particules sont fortement chargées que la suspension reste stable en permanence. Dans ce cas, la théorie de la double couche s'applique plus logiquement. La quantité de base nécessaire pour stabiliser la suspension est alors généralement proportionnelle à la surface des particules de silice dans la suspension.

III-1-3. Le Klebosol 30R50

III-1-3-1. Description des particules de Klebosol 30R50

Cette étude a été effectuée avec du Klebosol 30R50 fabriqué par la société Rohm and Haas Electronic Materials (anciennement société Clariant).

C'est une suspension stable de particules discrètes de silice amorphe. La suspension est blanc laiteux et devient translucide lorsqu'on la dilue.

La référence 30R50 signifie que le fabricant postule que son produit est à une concentration en silice de 30% massique et que les particules ont un diamètre moyen de 50 nm. Cette valeur du diamètre est déduite d'un calcul effectué à partir de la mesure de la surface spécifique des particules qui est d'environ $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le fabricant annonce aussi un pH entre 9 et 10 à 20°C et une densité de la suspension entre 1.19 et $1.21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ à 20°C.

Pour avoir plus de précision, toutes ces données ont été mesurées à nouveau par nos soins.

Concentration

Une vérification de la teneur massique en silice de la suspension a été effectuée avec une balance de dessiccation Halogen Moisture Analyser HB 43 (Mettler Toledo). En effet, cet appareil permet de déterminer le taux d'humidité contenu dans l'échantillon analysé par thermogravimétrie (le chauffage de la substance se fait par rayonnement infrarouge avec une source halogène). La précision sur la concentration massique obtenue par cette technique est de $10^{-2} \%$.

La concentration mesurée de la suspension initiale de Klebosol 30R50 est 30.18% massique en solide.

Densité

La densité de la silice en suspension a été mesurée au pycnomètre à hélium. Nous travaillerons donc pour la suite avec la valeur de $\rho_{silice}=2.3692 \text{ g.cm}^{-3}$.

En ce qui concerne la suspension, le tableau ci-dessous récapitule les valeurs des densités de différentes suspensions correspondant à une gamme de dilution allant de 30% massique à 0.01% massique du Klebosol 30R50. Les dilutions ont été réalisées avec de l'eau déminéralisée. Les concentrations de ces suspensions diluées ont été mesurées avec la balance de dessiccation.

w_{SiO_2} (%)	30	20	15	10	5	3	1	0.3	0.1	0.03	0.01
$\rho_{suspension}$ (10^3 kg.m^{-3})	1.21	1.14	1.11	1.07	1.05	1.03	1.02	1	1	1	1
$\phi_{suspension}$ (%)	15.32	9.62	7.03	4.51	2.22	1.30	0.43	0.13	0.04	0.01	0.004

Tableau 3-1 : Correspondance fraction massique en silice / masse volumique de la suspension / fraction volumique en silice pour la gamme complète de suspensions étudiées.

La connaissance de la densité de la silice, ρ_{silice} , ainsi que celle de la suspension, $\rho_{suspension}$, nous permet de convertir la fraction massique en silice, w_{SiO_2} , en fraction volumique, $\phi_{suspension}$, à partir de la formule :

$$\phi_{suspension} = \frac{\rho_{suspension}}{\rho_{silice}} \times w_{SiO_2} \quad (3-1)$$

pH

Le pH des suspensions a été mesuré à l'aide d'un pHmètre standard MeterLab Radiometer analytical PHM210 et d'une électrode combinée PHC3001-8 spécialement conçue pour l'analyse de suspensions aqueuses.

Comme indiqué par le fabricant, la suspension initiale est basique puisque son pH est de 8.94.

Faciès

Les particules ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB) équipée d'un canon à émission de champ (FEG) afin de visualiser leur forme et de caractériser leur taille.

Pour réaliser les images, la suspension doit être séchée afin qu'il ne reste plus, ou presque plus, de traces d'humidité entre les particules analysées. Pour sécher les particules, nous avons procédé de deux manières différentes : un séchage par évaporation rapide de l'eau à la balance de dessiccation, ou un séchage plus lent par lyophilisation. Ces deux modes de séchages différents ont leur importance au niveau de l'organisation des particules séchées. En effet, un séchage rapide amène à des particules non organisées, se présentant sous forme de gros agrégats, de grappes, alors qu'un séchage lent par lyophilisation de certains

échantillons a conduit parfois à des particules très bien rangées. Le mode de séchage n'influe tout de fois pas sur la taille des particules élémentaires de silice. Un exemple est donné sur la *Figure 3-2*.

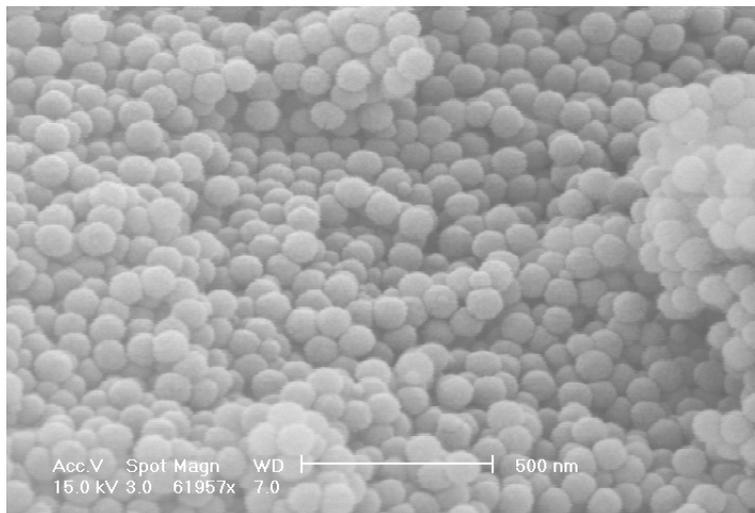


Figure 3-2 : Photographie prise à partir d'un microscope électronique à balayage sur de la poudre de Klebosol 30R50 obtenue par séchage lent par lyophilisation. Grossissement $\times 61957$

La microscopie électronique à balayage est une méthode de mesure directe pour déterminer la taille des particules colloïdales. Ainsi, l'observation des photos obtenues par cette méthode nous permet d'affirmer que la suspension est formée de particules relativement monodisperses et que leur diamètre moyen (en nombre) est d'environ 80-85 nm.

III-1-3-2. Stabilisation du Klebosol 30R50

Lors de sa formulation commerciale, la suspension de silice colloïdale est stabilisée par l'ajout en quantité optimale d'une base, Na_2O .

En effet, ce type de suspensions concentrées peut être stabilisé de deux façons : soit par stabilisation électrostatique, soit par stabilisation stérique. Ici, la stabilisation est électrostatique.

Les principes de base de la stabilisation par la double couche ionique autour des particules ont été développés dans la théorie DLVO rappelée dans le Chapitre I de ce manuscrit.

Le Klebosol 30R50 est stabilisé par des ions Na^+ qui viennent s'adsorber à la surface de la particule. En effet, à ce pH, la stabilité de la suspension est assurée par les répulsions électrostatiques entre particules dues au recouvrement des nuages ioniques formés par les contre-ions Na^+ dans la double couche électrique. La suspension est donc stabilisée contre la formation de liaisons siloxane (Si-O-Si) interparticulaires en augmentant la charge ionique des particules afin qu'elles restent éloignées par répulsion électrostatique. La *Figure 3-3* représente l'adsorption des ions Na^+ sur les groupements hydroxyles.

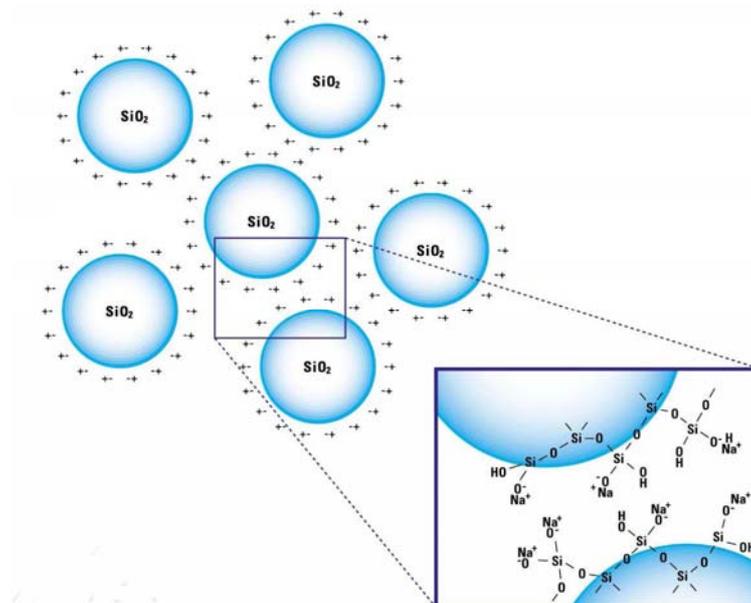


Figure 3-3 : Stabilisation du Klebosol 30R50 par les ions sodium (brochure Klebosol® The Colloidal Silica, Clariant).

Si les particules n'étaient pas en constant mouvement brownien, les contre-ions (ions sodium) formeraient une couche compacte dans l'eau, proche des ions hydroxyl adsorbés, mais avec l'agitation thermique des particules, la plupart des contre-ions forment un nuage diffus autour de la particule appelé « couche de Gouy », tandis que ceux restant à la surface sont considérés comme étant dans la « couche de Stern ».

La quantité de Na_2O ajoutée pour stabiliser la suspension correspond à une quantité minimale mais suffisante permettant à la suspension d'être au minimum secondaire de l'énergie potentielle d'interaction. Nous avons dosé cette quantité en analysant un échantillon, préalablement dissous avec de l'acide fluorhydrique, par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP). Cette analyse nous a permis de vérifier que la suspension contenait 0.2% massique de Na_2O , soit une concentration de $7.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Na^+ , et aux alentours de 30% massique de SiO_2 .

En se basant sur l'observation de suspensions colloïdales de même type que le Klebosol (suspensions à 30% en solide, avec un rapport $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ aux alentours de 100-200), *Iler (1979)* a montré que la sédimentation n'était significative sur une période de 20 ans que pour des particules dont le diamètre était supérieur à 70 nm environ. Les suspensions de plus petites particules restent relativement homogènes grâce aux courants de convection dus aux fluctuations de température entre 20 et 30°C.

III-1-3-3. Abaissement de la viscosité

D'après *Iler (1979)*, dans les suspensions de particules de taille supérieure à 10 nm de diamètre et à une concentration pouvant être supérieure à 500-700 g.L^{-1} en SiO_2 , la viscosité peut devenir très importante.

Elle peut alors être abaissée par une réduction, même minime, de la double couche en ajoutant une petite quantité de sel, sans rendre la suspension instable pour autant.

Ici, nous sommes dans le cas d'une suspension de particules de 80 nm de diamètre, à une concentration de 363 g.L⁻¹ en SiO₂. La concentration n'est pas très élevée, mais la taille des particules peut augmenter grandement la valeur de la viscosité. Il est donc rajouté une quantité suffisante de sel (KCl) à la suspension lors de la formulation afin de réduire la viscosité de la suspension mais sans la déstabiliser. La viscosité de la suspension commercialisée, mesurée avec un rhéomètre Bohlin C-VOR (Malvern Instruments), est de 1.13 10⁻³ Pa.s.

III-2. Etude des propriétés physico-chimiques et de la stabilité des suspensions

Afin de caractériser la stabilité des suspensions initiales avant de procéder à leur déstabilisation, les différentes techniques décrites au chapitre précédent ont été utilisées pour analyser la suspension de Klebosol 30R50 ainsi que toute une gamme de dilution de cette même suspension.

III-2-1. Dépendance de la stabilité avec le pH

Comme nous l'avons souligné précédemment, le pH du milieu a une grande influence sur la stabilité des suspensions de silice.

Puisque dans le reste de l'étude, nous procéderons à la déstabilisation de suspensions de silice colloïdale à différentes concentrations, il est important de s'assurer que, sur la gamme de concentration à laquelle nous allons travailler, la suspension reste dans une gamme de pH correspondant à une zone de stabilité de la silice.

Le pH initial de la suspension étant de 8.95, le pH des suspensions diluées devrait rester dans la zone pH>7 pour toute la gamme de concentration étudiée. La *Figure 3-4* montre la variation du pH du Klebosol 30R50 avec la dilution. La suspension initiale à pH 8.95 est diluée par de l'eau déminéralisée (pH=6.22). On observe que le pH de la suspension varie entre 7.73 et 9.25 sur la gamme de concentration étudiée avec une précision de 0.02 sur la mesure du pH. Cette analyse a été reproduite deux fois, les valeurs obtenues entre les deux essais diffèrent d'environ 4% sur le pH pour les faibles concentrations (<4.5% volumique) et de seulement 0.3% pour les concentrations supérieures. Toutefois, dans cette gamme de concentration, la suspension reste donc dans la zone de stabilité assurée par répulsions électrostatiques.

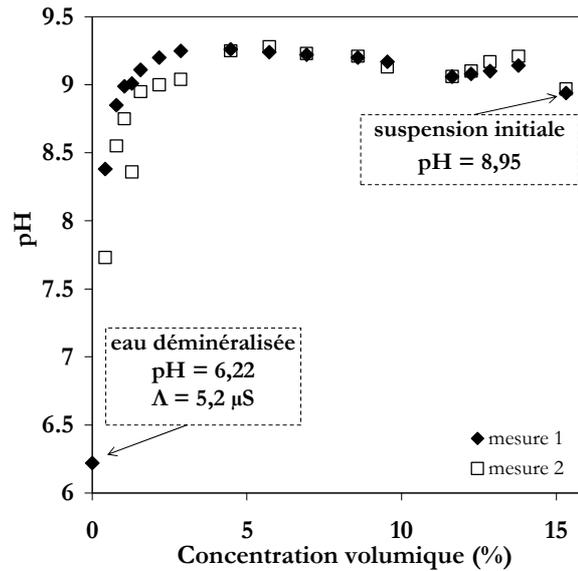


Figure 3-4: Courbe de dilution du Klebosol 30R50 - pH en fonction de la concentration volumique.

III-2-2. Caractérisation des interactions interparticulaires

III-2-2-1. Mesure du potentiel zêta

Technique de mesure

Le phénomène le plus connu et le plus exploité pour mesurer le potentiel zêta est l'électrophorèse, c'est-à-dire le mouvement de particules chargées, en suspension dans un liquide, sous l'influence d'un champ électrique. Dans notre cas, le champ appliqué sera alternatif afin d'éviter la polarisation des électrodes. Les particules auront donc un mouvement de va-et-vient dans le capillaire aux bornes duquel la tension est appliquée.

L'appareil dont nous disposons pour faire ces mesures est un Zetasizer 3000 de la société Malvern Instruments. La cellule de mesure en quartz pour milieux aqueux comporte une recirculation. La sonde de pH contenue dans l'appareil permet de balayer une gamme de 2 à 12. Les électrodes de mesures sont en palladium (non sensibles à l'oxydation).

Les parois de la cellule, en contact avec de l'eau, sont chargées négativement. Sous l'action du champ électrique, les ions compensateurs de charge induisent un flux de liquide le long de la paroi, contrebalancé par un flux de sens opposé au centre de la cellule. Ce phénomène appelé électro-osmose implique qu'en tout point de la cellule, la vitesse observée de la particule est la somme de la vitesse de la particule chargée soumise à l'action du champ (électrophorèse) et de la vitesse du solvant (électro-osmose).

Le profil des vitesses, qui a une allure parabolique dans un plan contenant l'axe de la cellule, est caractérisé par deux zones situées à 17% de la hauteur à partir de la paroi de la cellule (capillaire cylindrique dans notre cas). Ces deux zones définissent chacune un plan stationnaire, au niveau duquel la vitesse d'électro-

osmose est nulle et où il convient de mesurer la mobilité électrophorétique. La vitesse constante à laquelle se déplacent les particules dépend de la force du champ électrique, de la constante diélectrique, de la viscosité du milieu et du potentiel zêta. En effet, la mobilité électrophorétique U_E s'exprime de la manière suivante :

$$U_E = \frac{V}{E} \quad (3-2)$$

avec V la vitesse des particules et E le champ électrique.

Le potentiel zêta, ζ , est déduit par la loi de Henry :

$$U_E = \frac{\varepsilon \zeta f(\kappa\alpha)}{6\pi\eta} \quad (3-3)$$

où ε est la constante diélectrique du milieu, κ est la longueur de Debye, $\kappa\alpha$ est un facteur qui correspond au rapport entre l'épaisseur de la double couche ionique et le diamètre de la particule et η est la viscosité du milieu.

Résultats des analyses

A pH=8.42, sa valeur est $\zeta=-56.1$ mV.

Cette valeur est totalement en accord avec les valeurs de la littérature. En effet, elle se cale, par exemple, parfaitement sur la courbe du potentiel zêta de la silice en fonction du pH donnée par *Schwarz et al. (2000)*.

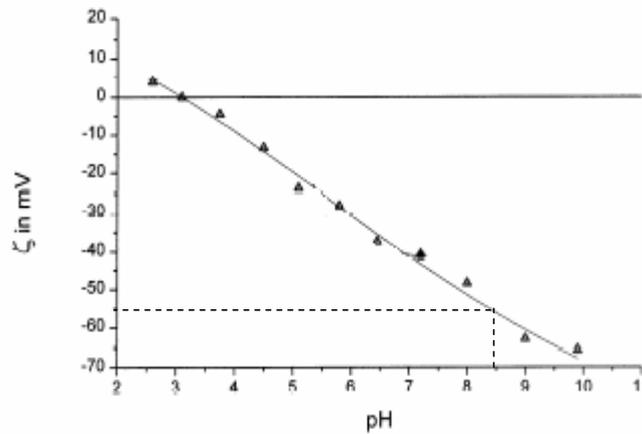


Figure 3-5 : Courbe de variation du potentiel zêta de la silice en fonction du pH – *Schwarz et al. (2000)*

Importance relative des forces

L'importance relative des interactions physico-chimiques et des forces de dispersion browniennes peut être estimée en utilisant les rapports définis au Chapitre I.

Dans le cas du Klebosol 30R50, le rapport des forces attractives de van der Waals et des forces de diffusion est égal à

$$\frac{\text{forces attractives}}{\text{diffusion}} = \frac{H_a}{k_B T} = 2.01 \quad (3-4)$$

et le rapport des forces électrostatiques répulsives et des forces de diffusion est égal à

$$\frac{\text{forces répulsives}}{\text{diffusion}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\psi_s^2 a}{k_B T} = 21.7 \gg 1 \quad (3-5)$$

avec $H_a=0.83.10^{-20}$ J la constante de Hamaker de la silice dans l'eau (Trompette et Meireles, 2003), k_B la constante de Boltzmann, T la température (choix de $T=25^\circ\text{C}$), $\varepsilon=80$ la constante diélectrique relative de l'eau, ε_0 la permittivité du vide et a le rayon de la particule ($a=40.10^{-9}$ m). ψ_s est le potentiel de surface de la particule qui est pris en première approximation comme étant égal à la valeur mesurée du potentiel zêta soit $\psi_s \approx \zeta = -56.1$ mV à pH=8.42.

Les valeurs de ces deux rapports confirment le fait que la suspension est bien stabilisée par des répulsions électrostatiques.

III-2-2-2. Diagramme d'énergie potentielle

La stabilisation de la suspension par des répulsions électrostatiques peut aussi s'interpréter sur le diagramme d'énergie potentielle en fonction de la distance interparticulaire. Les potentiels d'interaction attractif, V_A , et répulsif, V_R , pour une distance interparticulaire L , sont calculés à partir des expressions (1-14) et (1-26) données au Chapitre I. Dans l'expression (1-26), la valeur de n_0 (nombre d'ions Na^+ par m^3 se trouvant loin de la surface de la particule) a été déduit de la valeur de la concentration en ions Na^+ déterminée grâce à la caractérisation de la suspension à la torche à plasma : $[\text{Na}^+] = 7.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ d'où $n_0 = 4.70 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$. Pour le calcul de γ , on considèrera l'approximation $\psi_s \approx \zeta = -56.1$ mV d'où $\gamma = 0.497$.

Et d'après les expressions de Israelachvili (1992) (équation 1-24), la longueur de Debye, κ , et de $\kappa = 0.029 \text{ nm}^{-1}$. Pour le calcul du potentiel attractif, on utilisera l'expression simplifiée (1-18) appliquée au cas de particules sphériques de même taille. Le diagramme d'énergie potentielle est donné sur la Figure 3-6 pour les particules de Klebosol 30R50 de 80 nm de diamètre.

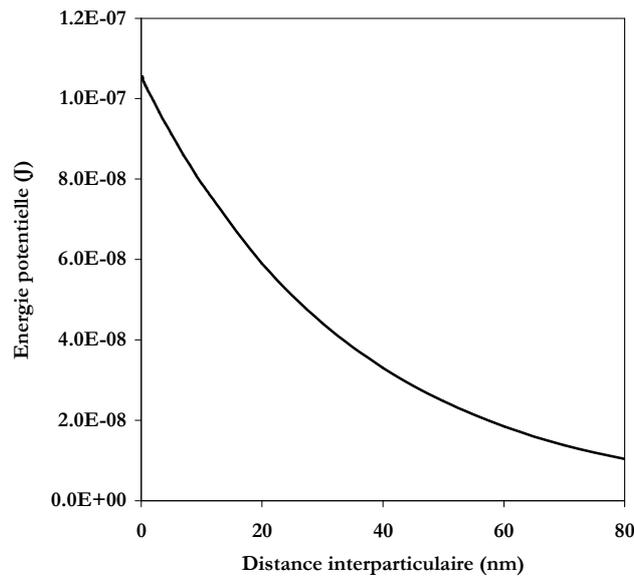


Figure 3-6 : Diagramme d'énergie potentielle d'interaction des particules de 80 nm de diamètre en suspension dans le Klebosol 30R50.

Comme nous pouvions le prévoir en sachant que la suspension était stabilisée par les répulsions électrostatiques, les interactions attractives sont négligeables devant les interactions répulsives, expliquant ainsi la stabilité du système.

III-2-3. Migration des particules et variation de taille

La stabilité des suspensions a été caractérisée par la technique optique de diffusion multiple de la lumière que nous avons présentée au chapitre précédent.

III-2-3-1. Modélisation de $I_t = f(\Phi)$ selon la théorie de Percus-Yevick

Comme nous l'avons indiqué au Chapitre II, le modèle de Percus-Yevick donne le facteur de structure et le libre parcours moyen des photons en régime de diffusion dépendante pour un ensemble désordonné de sphères dures. Il est alors possible de calculer le flux théorique transmis par une suspension dense de particules de concentration donnée. Compte tenu de la sensibilité dans le calcul du flux des valeurs des propriétés physiques des particules (taille et indice de réfraction des diffuseurs), nous avons effectué ce calcul pour différentes valeurs du diamètre des particules (*cf. Figure 3.7*) et de l'indice de réfraction du solide (*cf. Figure 3.8*) autour des données estimées pour la silice ($D=80$ nm et indice de réfraction=1.44). En revanche, nous avons fixé pour ces calculs la valeur de l'indice de réfraction du fluide suspendant $n_f=1.33$, ainsi que les paramètres géométriques du tube du TMA2000 (la longueur d'onde de la lumière incidente, $L_0=0.85$ μm , la hauteur et la largeur de la fente du détecteur, $dh \times dl = 500$ $\mu\text{m} \times 5$ μm , et le rayon interne du tube du TMA2000, $R_i=6.2$ mm).

Les *Figures 3-7* et *3-8* montrent que le meilleur accord entre expérience et théorie est effectivement obtenu pour des particules de 80 nm et d'indice de réfraction $Re(n_p)=1.44$. Les divergences observées sont certainement dues au fait que l'échantillon n'est pas parfaitement monodisperse.

En régime de diffusion indépendante ($\Phi \leq 10$ %), le libre parcours moyen des photons et le flux transmis diminuent avec la fraction volumique. A plus forte fraction volumique, ($\Phi \geq 10$ %), on est en régime de diffusion dépendante, et les interactions à l'échelle de la longueur d'onde entre les ondes diffusées se traduisent alors par une transparence accrue du milieu et une augmentation du flux lumineux transmis.

Compte tenu de l'évolution du flux transmis en fonction de la concentration et en particulier de l'existence d'un « puit de transmission » pour une concentration proche de 10%, nous pouvons en conclure que cette méthode d'analyse ne sera vraiment intéressante dans le cas de la silice que pour des concentrations inférieures à quelques pourcents. Au delà, la précision des données de transmission est moindre.

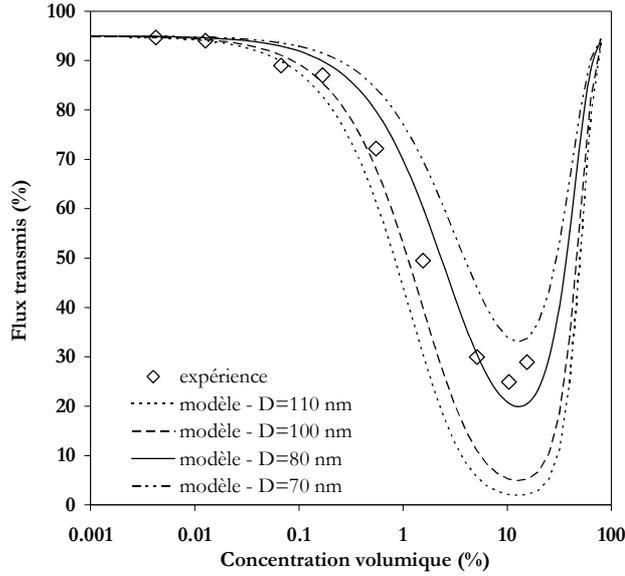


Figure 3-7: Profils théoriques à partir du modèle de Percus-Yevick de la transmittance en fonction de la concentration en particules pour différents diamètres de particules – $Re(Np)=1.44$.

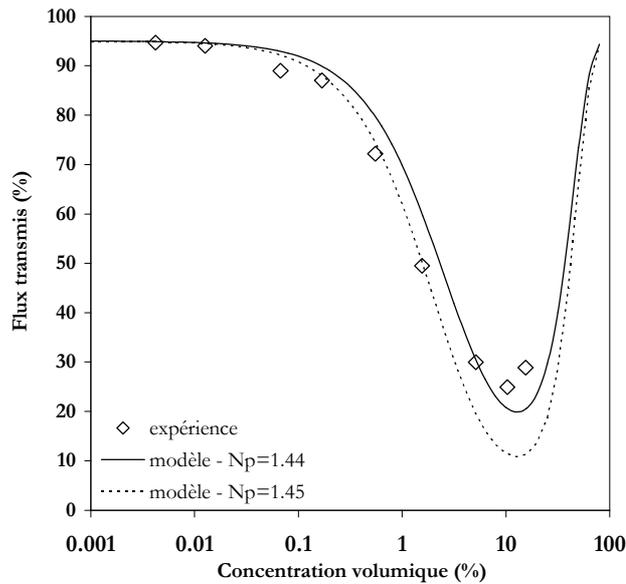


Figure 3-8: Profils théoriques à partir du modèle de Percus-Yevick de la transmittance en fonction de la concentration en particules pour différents indices de réfraction des particules – $D=80$ nm.

III-2-3-2. Mesure des variations de la transmittance au cours du temps

Les analyses de migration des particules et de variation de taille de particules ont été effectuées sur deux suspensions de Klebsol 30R50 représentatives de la gamme de concentration étudiée : la suspension initiale à 30% massique (15.3% volumique) et la suspension diluée 10 fois à 3% massique (1.3% volumique).

Pour cela, chaque suspension a été analysée pendant une durée de 5 jours $\frac{1}{2}$ avec une mesure toutes les 40 min des flux lumineux transmis et rétrodiffusés par la suspension. Les suspensions sont concentrées en particules, mais pour autant peu opaques car elles transmettent beaucoup la lumière. Nous nous intéresserons donc aux variations de profils de transmittance, et non de réflectance contrairement à la majorité des dispersions concentrées. Les profils obtenus (en terme de différence de flux transmis par rapport au flux mesuré à $t=0$) sont représentés par les courbes $\Delta \text{Transmittance} = f(\text{hauteur dans le tube})$ au cours du temps sur les *Figures 3-9* et *3-10*.

Afin d'avoir une vision plus précise de ce qu'il s'est passé au sein du tube en terme de migration de particules ou de variation de taille, les *Figures 3-11* et *3-12* représentent la transmittance en fonction du temps à trois endroits différents de la cellule de mesure : en haut du tube, au milieu du tube, et au fond du tube.

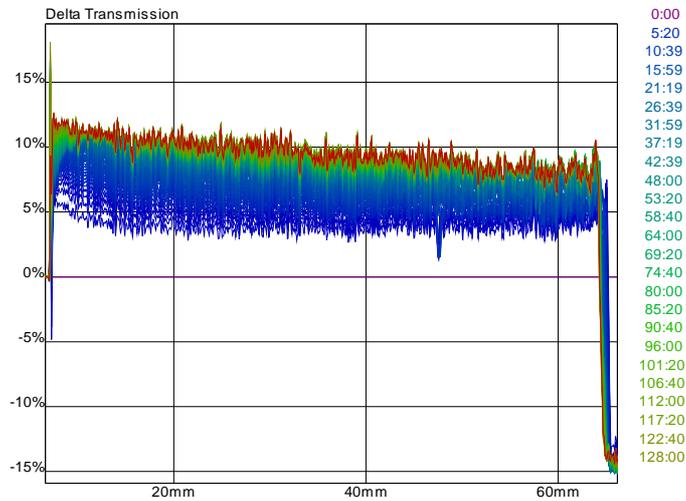


Figure 3-9 : Profils de transmittance selon la hauteur du tube en fonction du temps (pendant 5 jours $\frac{1}{2}$) pour la suspension initiale Klebsol 30R50.

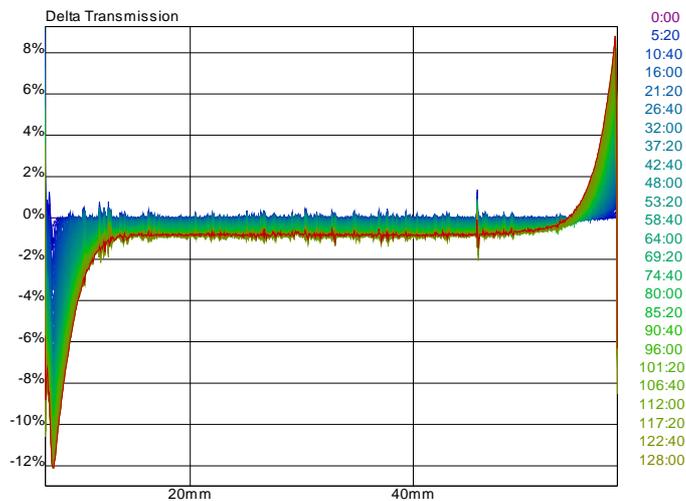


Figure 3-10 : Profils de transmittance selon la hauteur du tube en fonction du temps (pendant 5 jours $\frac{1}{2}$) pour la suspension de Klebsol 30R50 diluée à 3% massique (1.3% volumique).

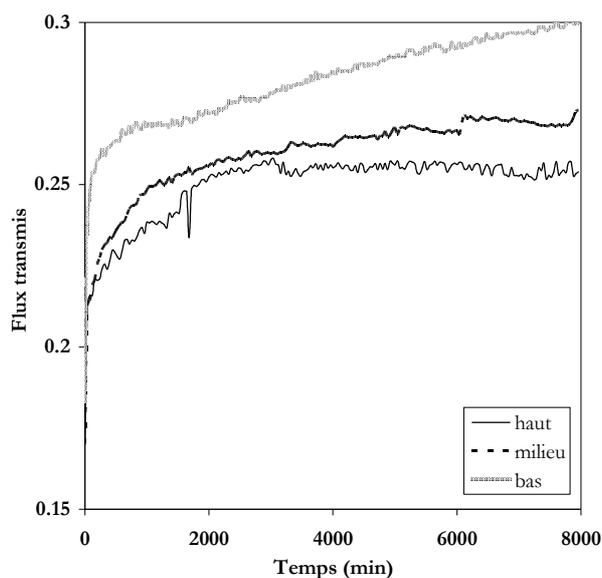


Figure 3-11 : Profils de transmittance en haut, au milieu et au fond du tube en fonction du temps (pendant 5 jours $\frac{1}{2}$) pour la suspension initiale Klebosol 30R50.

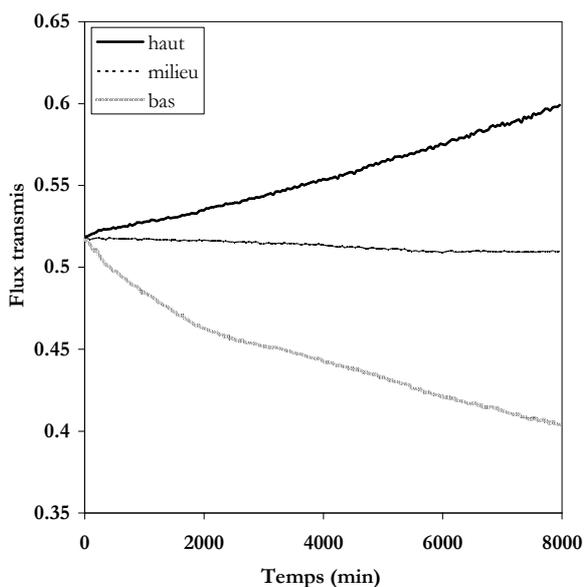


Figure 3-12 : Profils de transmittance en haut, au milieu et au fond du tube en fonction du temps (pendant 5 jours $\frac{1}{2}$) pour la suspension de Klebosol 30R50 diluée à 3% massique (1.3% volumique).

Ces mesures montrent, que sur cette durée d'analyse, les niveaux de transmission pour les deux suspensions ne sont pas uniformes et invariants dans le temps sur l'ensemble de la longueur de l'échantillon.

Dans le cas de la suspension initiale à 15.3 % volumique, les courbes révèlent une augmentation continue du flux transmis sur toute la longueur du tube. A forte concentration, la diffusion étant dépendante, une augmentation du flux transmis correspond à une diminution de la taille des particules à concentration

donnée (traduisant une désagglomération des particules) ou à une augmentation de la concentration pour une taille donnée de particules. Cependant, ces deux scénarii sont impossibles car chaque suspension a une concentration donnée et comme nous le verrons par la suite, des analyses granulométriques effectuées sur la suspension initiale de Klebosol à différents moments de sa conservation ne mettent pas en évidence une évolution de la taille des particules au cours du temps. L'explication possible est que l'évolution du flux transmis serait due à une structuration de la suspension modifiant ses propriétés optiques. On peut donc penser que lorsque la suspension est placée au repos pendant 5 jours $\frac{1}{2}$ dans le tube de mesure du TMA2000, elle tend à se structurer (en un état d'équilibre métastable probablement).

Dans le cas de la suspension diluée à 1.3 % volumique, les courbes mettent en évidence principalement une migration des particules. En effet, l'augmentation du flux transmis en haut du tube révèle une diminution de la concentration en particules signe d'une clarification de la suspension et la diminution du flux transmis en bas du tube révèle une augmentation de la concentration en particules, signe d'une sédimentation. On observe aussi une diminution continue du flux transmis sur le reste de la longueur du tube due à un phénomène de structuration dans l'espace des particules au repos (en régime de diffusion indépendante) mais le phénomène est beaucoup moins important ici que pour la suspension à 15.3% car le flux varie d'environ 1% (ce qui n'est pas significatif) alors qu'il varie entre 5 et 10% pour la suspension concentrée.

Ces analyses montrent que sur un temps relativement long, on ne peut pas considérer que les dispersions de silice restent parfaitement stables et homogènes lorsqu'elles sont au repos. En effet, elles peuvent présenter une instabilité physico-chimique (agrégation réversible) ou une migration des particules (sédimentation). Cependant, les instabilités observées restent minimales et sont sans conséquence pour les expériences de déstabilisation des suspensions de silice colloïdale qui seront menées par la suite (cf. Chapitre IV). En effet, concernant la suspension initiale à 15.3% volumique, il est possible de considérer que sur un temps de 8h (240 min), qui sera la durée sur laquelle seront menées les expériences de déstabilisation, l'agrégation des particules n'est pas très importante. Concernant la suspension à 1.3%, la sédimentation des particules a été observée au repos alors que les expériences de déstabilisation seront menées en cuve agitée ce qui devrait éviter le phénomène de migration des particules.

III-3. Détermination de la taille des particules en suspension

Dans le chapitre précédent, différentes techniques de détermination des distributions de taille de particules en suspension ont été décrites. Nous allons ici les mettre en application afin de caractériser la suspension stable de Klebosol 30R50.

Les techniques ayant chacune des spécificités de concentration ou de mise en œuvre, nous détaillerons précisément les conditions d'utilisation et nous comparerons l'adéquation des résultats obtenus.

III-3-1. Détermination de la distribution de taille de particules en milieu dilué par diffraction laser

La diffraction laser est une technique permettant de déterminer la distribution de taille des particules en milieu très dilué. Nous avons utilisé un granulomètre laser Mastersizer 2000 (Malvern Instruments), dont le principe de fonctionnement est rappelé en *Annexe I-1*. Les analyses ont été faites sur une suspension à 0.1 % volumique, ce qui correspond à une dilution par 150 environ de la suspension initiale. Sur la *Figure 3-13*, on peut observer les distributions de taille de particules mesurées dans la suspension et représentées en nombre et en volume.

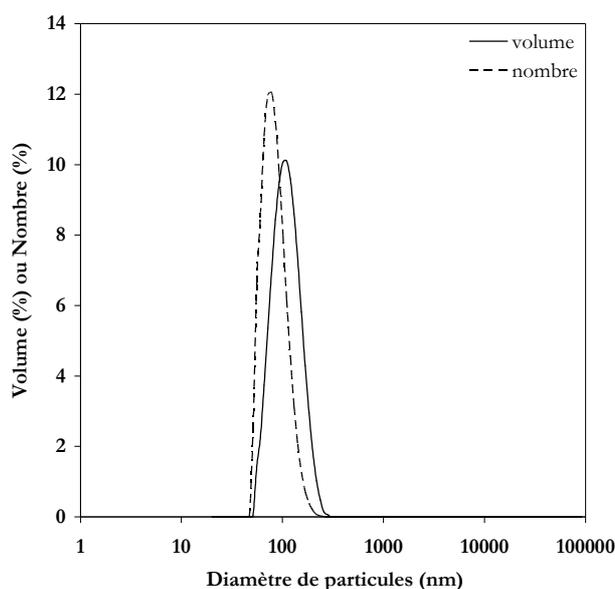


Figure 3-13 : Distributions de taille de particules en nombre et en volume mesurées en milieu dilué par diffraction laser sur le Klebosol 30R50.

Nous observons que les distributions de taille obtenues sont monomodales et relativement étroites ce qui est en accord avec les observations microscopiques et les spécifications du fabricant.

La distribution en nombre nous permet de voir que par diffraction laser, le diamètre moyen des particules mesuré en milieu dilué est $d_n^{laser} = 84 \text{ nm}$. On peut comparer cette valeur à la valeur du diamètre moyen estimé par microscopie électronique à balayage qui correspond lui aussi à un diamètre en nombre. Ces deux valeurs sont en parfait accord. Cette observation nous permet donc d'affirmer que puisque nous retrouvons la même taille que celle observée en microscopie, c'est donc que la dilution n'a pas déstabilisé la suspension ; les particules sont toujours individuelles.

La distribution en volume présente un diamètre moyen de $d_v^{laser} = 112 \text{ nm}$.

III-3-2. Détermination de la distribution de taille de particules en milieu concentré par diffusion multiple de la lumière

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les techniques de diffusion multiple de la lumière comme techniques de caractérisation de la stabilité. Nous avons également utilisé ce type de techniques pour estimer la taille moyenne des particules de silice dans la suspension initiale.

Nous avons fait les mesures avec le Turbiscan On-Line, ce qui nous a permis de faire une première détermination de la taille des particules en milieu concentré, et sous écoulement. Comme nous l'avons précisé précédemment, cette technique ne permet pas de déterminer une distribution de taille complète, mais un diamètre moyen de Sauter d_{32} .

Pour cela, une gamme de dilution du Klebosol 30R50 allant de 15.3% à 1.3% volumique a été réalisée et 1L de chaque suspension a été mis en écoulement à partir d'une cuve vers la cellule de mesure du Turbiscan On-line par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. L'analyse a été menée sur 300 min avec une mesure de la taille toutes les 3 min. Pour une concentration donnée, les valeurs du flux transmis varient à 1% près seulement sur toute la durée de l'analyse ; une moyenne des valeurs obtenues est réalisée. Les valeurs correspondantes sont récapitulées dans le *Tableau 3-2*.

Concentration volumique (%)	15.3 %	9.62 %	4.51 %	2.63 %	1.30 %
Flux transmis (%)	14.4	18.1	24.1	35.8	49.7
d_{32} calculé	87 nm	84 nm	89 nm	91 nm	98 nm

Tableau 3-2 : Diamètre calculé par le modèle de Percus-Yevick à partir des flux lumineux mesurés pour une gamme de dilution du Klebosol 30R50.

On observe une diminution du flux transmis lorsque la concentration augmente.

Comme nous l'avons vu précédemment, le phénomène de diffusion dépendante apparaît pour des concentrations supérieures à quelques pourcents, c'est-à-dire sur quasiment toute la plage de concentration avec laquelle nous avons travaillé. Or, le logiciel de traitement des données du Turbiscan On-Line ne tient pas compte du phénomène de diffusion dépendante. Il ne peut donc pas être utilisé directement pour estimer une valeur du diamètre moyen de Sauter des particules en suspension correspondant aux valeurs mesurées du flux transmis. Nous avons alors utilisé le modèle de Percus-Yevick, en prenant pour indice de réfraction du solide la valeur précédemment trouvée ($Np=1.44$), et en imposant la concentration volumique connue par ailleurs pour chaque suspension.

La *Figure 3-14* présente la variation du flux transmis en fonction du diamètre des particules, pour les différentes concentrations en silice, modélisée selon la théorie de Percus-Yevick. Sur cette figure, on observe que pour une concentration donnée, le flux transmis diminue avec le diamètre des particules. Pour chaque concentration, il est possible de retrouver la valeur mesurée du diamètre correspondant à la valeur du flux transmis et tenant compte de la structuration des particules au sein de la suspension. Ces valeurs

sont rassemblées dans le *Tableau 3-2*. On remarque donc, qu'en tenant compte de la diffusion dépendante, on trouve des valeurs de diamètre des particules relativement homogènes, aux alentours de 90 nm, sur la gamme de concentration étudiée. De plus, pour la suspension la plus diluée, c'est-à-dire celle pour laquelle la précision du calcul est la meilleure (pente de la courbe $flux = f(\phi)$ la plus élevée) et pour laquelle également, le phénomène de diffusion dépendante est moindre, on retrouve une valeur s'approchant de la valeur du diamètre surfacique déterminé en diffraction laser qui est $d_{3,2}=107$ nm.

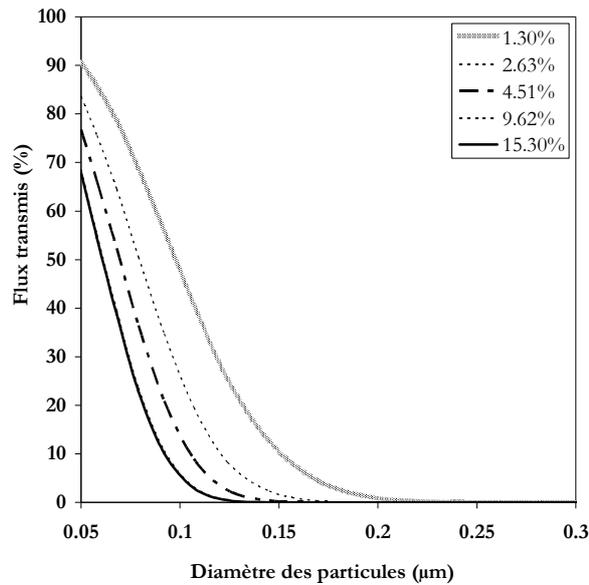


Figure 3-14 : Profils théoriques déterminés à partir de la transmittance en fonction du diamètre des particules pour différentes concentrations volumiques en solide.

III-3-3. Détermination de la distribution de taille de particules en milieu concentré par PCS

La technique de PCS nous permet de déterminer des distributions de taille et pas seulement un diamètre moyen. Nous avons utilisé le Zetasizer NanoS (Malvern Instruments) dont les caractéristiques techniques sont détaillées dans l'*Annexe I-2*. Nous avons travaillé sur une gamme de dilution du Klebosol 30R50 allant de 15.3% volumique à 0.0004% volumique. Trois mesures ont été effectuées sur chaque échantillon dont l'analyse porte sur quelques millilitres en milieu statique et les résultats rapportés ici sont une moyenne sur ces trois mesures.

III-3-3-1. Analyse du corrélogramme

Pendant la mesure, l'évolution de certains paramètres peut être observée afin de vérifier la justesse de la mesure mais aussi pour connaître les principales caractéristiques du résultat.

On peut s'intéresser par exemple au corrélogramme obtenu pour les analyses sur la suspension initiale à 15.3% volumique et qui est représenté en *Figure 3-15*. D'après les critères d'évaluation d'un résultat que

nous avons rappelés en *Annexe I-2*, on peut estimer que ce corrélogramme est correct puisqu'il est lisse et que l'intercept (hauteur du corrélogramme) qui exprime le rapport signal sur bruit est supérieur à 0.8.

Il est en plus possible d'en tirer des informations concernant la taille des particules. En effet, le moment auquel la corrélation du signal commence à décroître nous informe sur la taille moyenne des particules. Ici, ce temps est de l'ordre de la micro-seconde, ce qui est caractéristique de petites particules. De plus, le fait que la courbe descende avec un angle relativement petit nous informe sur le fait que la population de particules est monodisperse. Et pour finir, le fait que la ligne de base du corrélogramme soit plane prouve l'absence d'agrégat dans la suspension.

Donc nous pouvons conclure que l'analyse effectuée par PCS est correcte, même à forte fraction volumique.

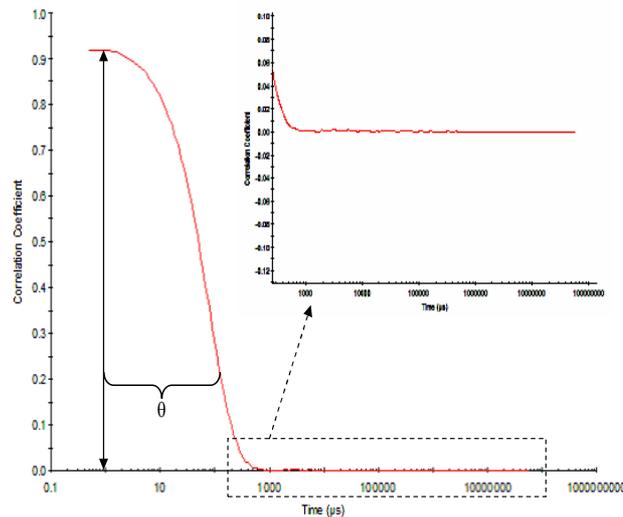


Figure 3-15 : Corrélogramme de mesure du Klebosol 30R50 à 30% massique (15.3% volumique) par PCS.

III-3-3-2. Analyse des distributions obtenues en fonction de la concentration en silice

En nous intéressant d'abord aux résultats en terme de diamètre moyen, nous observons sur la *Figure 3-16* que pour des suspensions très diluées (concentration volumique < 0.43%), la taille moyenne mesurée (Z-average mean) est aux alentours de 85.3 nm et qu'elle est relativement constante avec la concentration (reproductibilité des mesures $\sim 1\%$). Le graphe présente un plateau dans cette région où la taille est donc indépendante de la concentration. Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre précédent, la valeur du diamètre moyen correspond à un diamètre hydrodynamique qui est le diamètre d'une sphère ayant le même coefficient translationnel de diffusion que la particule.

On observe ensuite une diminution quasi linéaire de la taille moyenne lorsque la concentration augmente. Xu (2000) explique cette tendance par une modification du facteur de structure due aux interactions interparticulaires.

Il semble donc que la concentration de 0.43% volumique pour le système de silice colloïdale soit la concentration supérieure limite pouvant être étudiée correctement et directement par PCS.

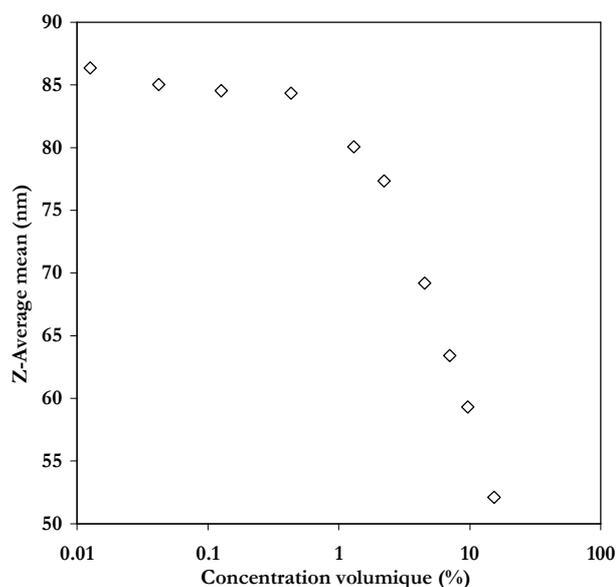


Figure 3-16 : Diamètre moyen mesuré par PCS au Zetasizer NanoS sur une gamme de dilution du Klebosol 30R50.

Si l'on regarde les distributions de taille de particules pour des concentrations inférieures à 0.43% volumique sur la Figure 3-17, on observe effectivement que les courbes de distribution sont bien quasiment identiques sur la gamme de concentration.

On peut relever que ces distributions présentent un diamètre moyen aux alentours des 80-85 nm pour des distributions en volume.

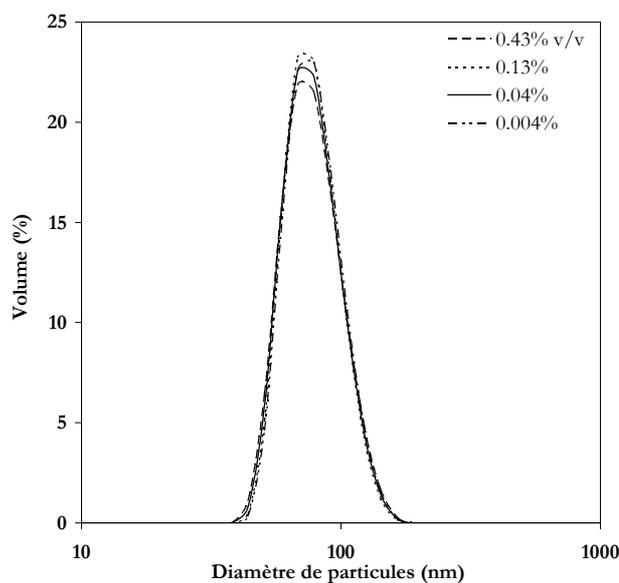


Figure 3-17 : Distribution de taille de particules mesurées par PCS sur les suspensions de concentration inférieures à 0.43 % volumique du Klebosol 30R50.

III-3-3-3. Influence des interactions interparticulaires

L'allure de la *Figure 3-16* est une représentation qualitative des effets des interactions répulsives entre les particules de silice au sein de la suspension. La dépendance du résultat trouvé en PCS avec ces interactions est encore plus mise en valeur en faisant les mêmes mesures que précédemment mais sur une suspension de salinité différente. On observe alors sur la *Figure 3-18* que pour un milieu salin dont la force ionique a été augmentée, le diamètre hydrodynamique mesuré à faible concentration est inférieur et sa décroissance avec la concentration se fait plus lentement. Ces deux observations s'expliquent par le fait qu'en augmentant un peu la force ionique du milieu, la double couche électrique des particules est comprimée et que la portée des forces répulsives est plus petite.

Rappelons que le diamètre des particules qui est mesuré est un diamètre hydrodynamique, donc dépendant de la concentration en solide et de la concentration en sel.

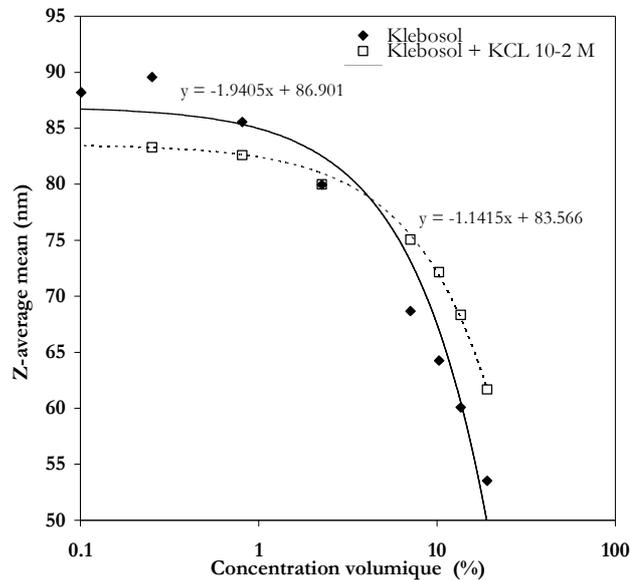


Figure 3-18 : Diamètre moyen en fonction de la concentration en solide mesuré par PCS pour deux suspensions de salinités différentes : Klebosol 30R50 et Klebosol 30R50+KCL $10^{-2}M$.

Il est à noter que si les interactions interparticulaires étaient attractives, l'allure des courbes aurait été différente. En effet, le diamètre moyen mesuré, Z-Average mean, que l'on notera \bar{z} , diminue lorsque la concentration en particules augmente si les interactions dominantes sont répulsives alors qu'il augmente avec la concentration si les interactions dominantes sont attractives.

De même, le coefficient de diffusion, défini par la loi de Stokes-Einstein par l'équation (3-6) augmente lorsque la concentration en particules augmente si les interactions dominantes sont répulsives comme le montre la *Figure 3-19* alors qu'il diminue si les interactions dominantes sont attractives :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta z} \tag{3-6}$$

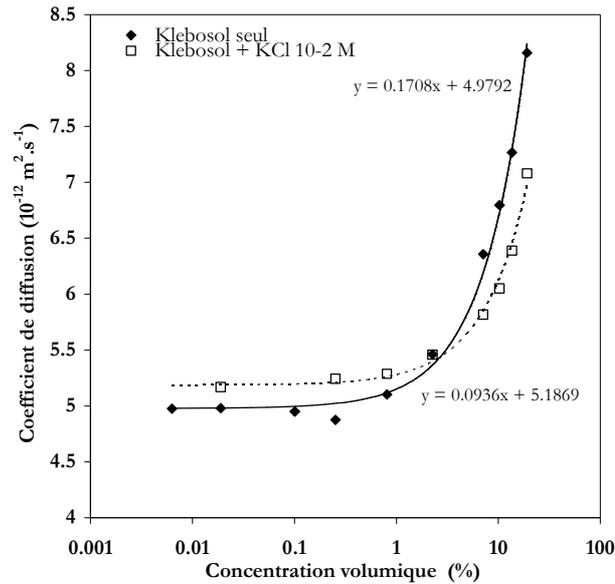


Figure 3-19 : Coefficient de diffusion en fonction de la concentration en solide mesuré par PCS pour deux suspensions de salinités différentes : Klebosol 30R50 et Klebosol 30R50+KCL 10⁻²M.

La dépendance à la concentration du coefficient de diffusion pour la suspension de silice étudiée peut être représentée par l'équation (2-15) avec les valeurs du coefficient de diffusion translationnel D_0 calculées à partir des résultats expérimentaux et reportées dans le Tableau 3-3.

En effet, à partir de D_0 , le diamètre hydrodynamique d_H , qui est le diamètre de la particule plus l'épaisseur de la couche de solvation qui l'entoure, est obtenu par l'équation (Finsy, 1990) :

$$D_0 = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_H} \quad (3-7)$$

On peut alors calculer le diamètre de la particule de silice connaissant la valeur du paramètre de Debye, puisque

$$d = d_H - \frac{1}{\kappa} \quad (3-8)$$

Pour calculer la valeur de κ , à partir de l'équation (1-24), il faut connaître la valeur de la concentration en ion monovalent. Dans le cas de la suspension initiale de Klebosol 30R50, la concentration est [ion monovalent]=[Na⁺]=7,8.10⁻⁵ mol.L⁻¹ et pour la deuxième suspension, la concentration est [ion monovalent]=[Na⁺]+[K⁺]+[Cl⁻]=2,0078.10⁻² mol.L⁻¹.

Comme attendu, le Tableau 3-3 montre bien qu'un petit ajout de sel entraîne une compression de la couche de solvation puisque le diamètre hydrodynamique diminue lorsque la salinité augmente. Cependant, les valeurs calculées du diamètre des particules, en particulier dans le cas de la suspension initiale de Klebosol, sont assez différentes des valeurs du diamètre moyen obtenu par diffraction laser.

Il est important de préciser toutefois que pour calculer l'épaisseur de la couche de Debye, nous nous sommes appuyés sur des expressions issues de la théorie DLVO qui n'est pas totalement applicable aux suspensions concentrées de silice car des forces non prises en compte par cette théorie régissent le comportement de la silice en suspension.

suspension	D_0 (m ² .s ⁻¹)	d_{H1} (nm)	$1/\kappa$ (nm)	d (nm)
Klebosol	4.98 10 ⁻¹²	87.7	34.4	53.3
Klebosol + KCl 10 ⁻² M	5.19 10 ⁻¹²	80.8	2.1	78.7

Tableau 3-3 : Coefficient de diffusion D_0 (m².s⁻¹), diamètre hydrodynamique d_{H1} (nm), longueur de Debye $1/\kappa$ (nm) et diamètre de particules pour la suspension de Klebosol 30R50 et la suspension de Klebosol 30R50 dans un milieu à 10⁻²M en KCL.

III-3-4. Détermination de la distribution de taille de particules en milieu concentré par spectroscopie acoustique

III-3-4-1. Les cellules de mesure

L'Ultrasizer présente l'intérêt de pouvoir effectuer des mesures hors ligne ou en ligne d'un procédé. Pour cela, il est possible d'utiliser une cellule discontinue dans laquelle on met l'échantillon, ou une cellule continue dans laquelle peut circuler la dispersion à partir d'un procédé annexe.

La cellule discontinue

D'une capacité de 450 mL, elle est munie d'un agitateur pouvant fonctionner dans une gamme allant de 40 à 2000 tr.min⁻¹. L'agitateur délivre un couple constant sur toute la gamme de vitesse pour une grande variété d'échantillons, même des échantillons très visqueux. Bien agiter l'échantillon permet d'assurer l'absence de gradient de température dans l'échantillon et aussi de réduire la possibilité de gradient de concentration. La vitesse d'agitation doit être choisie en se basant sur les trois critères suivant : la vitesse doit être suffisante pour bien mettre le solide en suspension, elle ne doit pas être trop importante pour ne pas introduire de bulles dans l'échantillon (car elles augmentent l'atténuation de l'onde), et elle ne doit pas introduire non plus de vibrations excessives de l'appareil. La cellule est munie d'un tuyau de vidange pour pouvoir être vidée après analyse.

La cellule continue

Cette cellule cylindrique, à double enveloppe, comporte une entrée et une sortie de fluide afin de faire circuler une suspension provenant d'un procédé (procédé d'agrégation, de floculation, de cristallisation, de broyage, etc). Ceci permet un suivi de l'évolution des propriétés de la dispersion dans les conditions réelles du procédé, c'est-à-dire sans dilution, et en écoulement. Cette cellule a une capacité d'environ 400 mL. Généralement, elle est placée en dérivation par rapport au contacteur dans lequel est mis en œuvre le procédé, par l'intermédiaire d'une pompe.

Puisque les bulles en suspension augmentent l'atténuation du son traversant l'échantillon, il est important de s'assurer de l'absence de bulles dans la cellule. Un tube, ouvert vers l'extérieur, est donc placé sur la cellule et sert d'évent principalement dans le cas d'analyse de suspensions visqueuses.

Cette cellule comporte un capteur de température externe.

III-3-4-2. Stratégie de mesure du spectre d'atténuation

L'Ultrasizer mesure le spectre d'atténuation acoustique d'une suspension sur une gamme maximale de fréquences de 1 à 150 MHz. La plage de fréquences sur laquelle se fait une mesure dépend des caractéristiques de l'atténuation de la suspension.

L'Ultrasizer a été conçu pour mesurer l'atténuation d'un système le plus précisément possible. Pour cela, les transducteurs sont à large bande et hautement sensibles afin d'effectuer des mesures sur une large gamme de fréquence. La longueur du trajet de propagation de l'onde, ainsi que la gamme de fréquence utilisée pendant la mesure sont contrôlées par le logiciel de l'appareil afin de maximiser le rapport signal sur bruit.

L'ensemble distances de propagation/fréquences est appelé « stratégie ». Le logiciel de l'Ultrasizer est capable de définir une « stratégie optimale » pour faire la mesure.

En général, l'atténuation dans une suspension augmente lorsque l'on augmente la fréquence. A basses fréquences, des distances de propagation relativement grandes doivent être employées pour obtenir une atténuation mesurable. A hautes fréquences, et par conséquent à fortes atténuations, les distances de propagation doivent être plus courtes sans quoi le signal entier serait absorbé par la suspension.

Comme nous l'avons dit précédemment, l'Ultrasizer utilise deux transducteurs, un sensible aux hautes fréquences et le second aux basses fréquences. La gamme de fréquences de chaque transducteur est divisée en deux canaux, chacun ayant une gamme de fréquences et une certaine distance de propagation. Un spectre d'atténuation type est donc divisé en quatre parties (a-d sur la *Figure 3-20*), chaque partie étant associée à une distance de propagation.

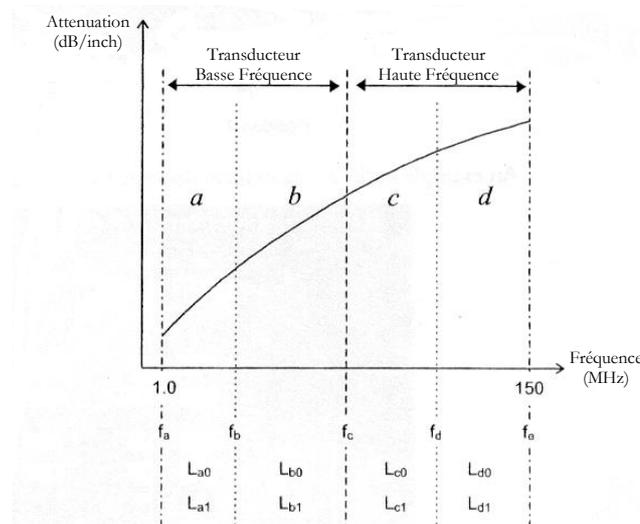


Figure 3-20 : Différentes parties du spectre d'atténuation.

Le changement de canal à la fréquence f_c (changement transducteurs haut et bas) se fait toujours dans la gamme 15-20 MHz et peut être choisi par l'utilisateur ou déterminé automatiquement par le logiciel. Les changements aux fréquences f_b et f_d peuvent aussi être choisis par l'utilisateur avec les limites $f_b > f_d \geq 1 \text{ MHz}$ et $f_d < f_c \leq 150 \text{ MHz}$.

A chaque mesure correspond une stratégie. Lors d'une mesure, le logiciel, comme l'utilisateur, peuvent choisir de ne pas travailler avec un ou plusieurs canaux. De même, l'utilisateur peut choisir les différentes fréquences (liées aux distances), indépendamment de la suspension étudiée, ou laisser le logiciel les déterminer.

III-3-4-3. Procédure de mesure

Les mesures par spectroscopie acoustique sur la gamme de dilution de la suspension initiale ont été effectuées dans la cuve discontinue de l'Ultrasizer (Malvern Instruments). Les analyses ont porté sur un volume de 450 mL de chaque suspension agitée à une vitesse de 600 tr.min⁻¹.

Dans cette partie de l'étude, nous ne nous sommes pas attachés à définir une stratégie particulière de mesure des spectres d'atténuation ; toutes les mesures ont donc été réalisées en utilisant la fonction de détermination automatique de la stratégie optimale. Les tableaux récapitulant les stratégies utilisées pour toute la gamme de concentration étudiée sont rassemblés en *Annexe II*.

On observe que les basses fréquences du canal 1 ne sont jamais utilisées. De plus, plus la concentration est importante, plus les distances sur lesquelles sont envoyées les ultrasons du canal 2 (basses et hautes fréquences) diminuent. La vitesse du son mesurée diminue avec la concentration en solide, sauf pour la suspension initiale à 15.3% volumique, où la vitesse du son est plus importante : *vitesse du son (suspension 15.3% volumique) = 1487 m.s⁻¹*.

III-3-4-4. Interprétation des spectres d'atténuation

Données relatives à l'excès d'atténuation

Les données fournies par le spectromètre acoustique sont relatives au spectre d'atténuation des ondes ultrasonores à travers le milieu pour différentes fréquences. Toutefois, il nous est paru plus pertinent de s'intéresser à l'excès d'atténuation qui n'est dû qu'à la présence des particules de silice dans le milieu et non pas à la contribution de l'atténuation intrinsèque provenant de chaque phase. L'excès d'atténuation α_e est défini par :

$$\alpha_e = \alpha_t - \phi \alpha_{pd} - (1 - \phi) \alpha_{pc} \quad (3-9)$$

avec α_t l'atténuation totale, α_{pd} l'atténuation de la phase dispersée, α_{pc} l'atténuation de la phase continue et ϕ la concentration volumique de la phase dispersée.

Le spectre d'atténuation de l'eau pure a été mesuré initialement avec l'Ultrasizer. Dans les tables (*références Malvern Instruments*), on trouve que l'équation de ce spectre en fonction de la fréquence, f , est

$$\alpha_{eau} = 0,0047 f^2 \quad (3-10)$$

Expérimentalement, la courbe de tendance du spectre d'atténuation de l'eau pure présentée sur la *Figure 3-21*, sans doute perturbé par un peu de bruit (présence d'impuretés en suspension), a pour équation :

$$\alpha_{eau} = 0,0047 f^2 + 0.0083 f \quad (3-11)$$

En négligeant l'atténuation dans la phase solide par rapport à celle dans la phase continue, on peut alors exprimer l'excès d'atténuation en fonction de la fréquence par l'équation suivante :

$$\alpha_e(f) = \alpha_i - (1 - \phi)(0,0047 f^2 + 0,0083 f) \quad (3-12)$$

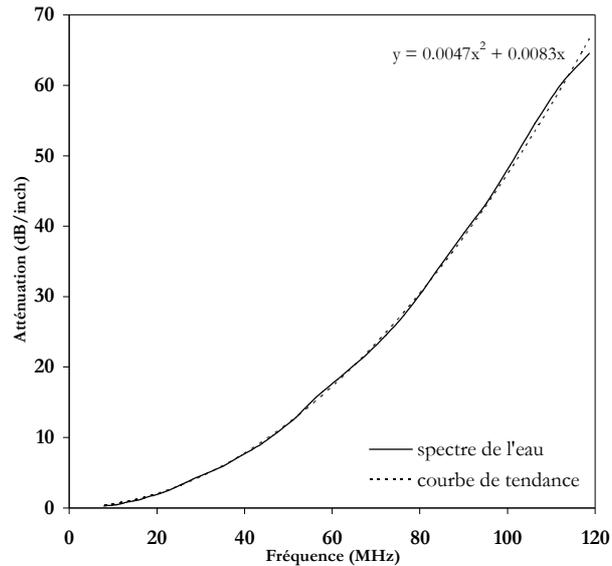


Figure 3-21 : Spectre d'atténuation de l'eau déminéralisée déterminée avec l'Ultrasizer.

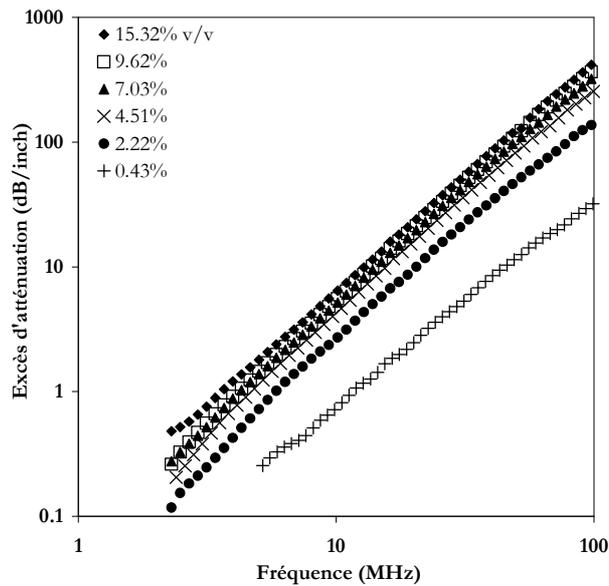


Figure 3-22 : Spectres d'excès d'atténuation du Klebosol 30R50 à différentes concentrations.

Pour la gamme de concentration étudiée allant de 15.3% volumique à 0.43% volumique, les spectres d'excès d'atténuation mesurés sont représentés sur la *Figure 3-22*. Ces spectres sont quasiment parallèles sur toute la gamme de concentration (les mesures sont reproductibles à $\sim 1.5\%$).

Identification du mécanisme d'atténuation prédominant

Selon les interactions onde-particule prédominantes dans la suspension, la forme du spectre d'atténuation est différente.

La *Figure 3-23* rappelle l'allure générale du spectre d'atténuation en fonction de la taille des particules pour différentes fréquences. L'allure des spectres met en évidence l'existence des différents phénomènes d'interaction onde-particule selon la taille des particules et la fréquence à laquelle on travaille. En effet, à très basses fréquences, et pour des très petites particules (de l'ordre de la centaine de nanomètres), l'effet thermo-élastique prédomine et l'atténuation augmente avec la fréquence. Pour des tailles de particules un peu plus importantes, on observe une bosse caractérisant la prédominance des effets visco-inertiels. Plus la fréquence augmente, plus ce phénomène est observé pour des petites tailles de particules. En ce qui concerne la diffraction, elle est observable seulement pour des grosses particules ($>100 \mu\text{m}$) mais là encore, plus la fréquence est importante, plus la taille des particules pour laquelle elle prédomine diminue.

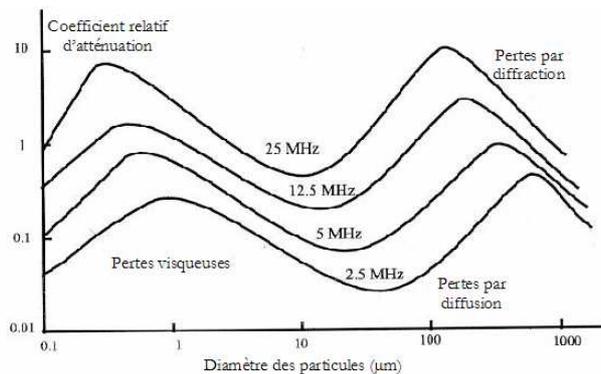


Figure 3-23 : Spectre d'atténuation en fonction de la taille des particules pour différentes fréquences.

Pour des particules de tailles petites à intermédiaires, la prédominance des effets visco-inertiels et thermo-élastiques dépend aussi de la différence de densité entre le fluide suspensé et les particules en suspension. Dans le cas d'un rapport de densité supérieur à 2, les effets visco-inertiels sont prédominants, alors que dans le cas d'un rapport inférieur à 2, les effets thermo-élastiques sont prédominants. Dans le cas des suspensions de silice, le rapport de densité $\rho_{\text{particule}}/\rho_{\text{phase dispersée}} = 2.37$; les effets visco-inertiels sont donc généralement prédominants (*Challis et al., 2005*). Toutefois, dans le cas du Klebosol 30R50, le fait d'avoir de très petites particules a une très grande incidence sur les effets thermo-élastiques. En effet, l'allure de la courbe caractéristique du comportement thermo-élastique des particules en suspension peut être observée à partir de nos données expérimentales en normalisant les spectres par la fréquence. Si on les normalise par la fréquence au carré, alors le phénomène est encore mieux mis en évidence. On observe

effectivement sur la *Figure 3-24* que les spectres correspondent à la pente ascendante de la courbe d'atténuation caractéristique de l'effet thermo-élastique.

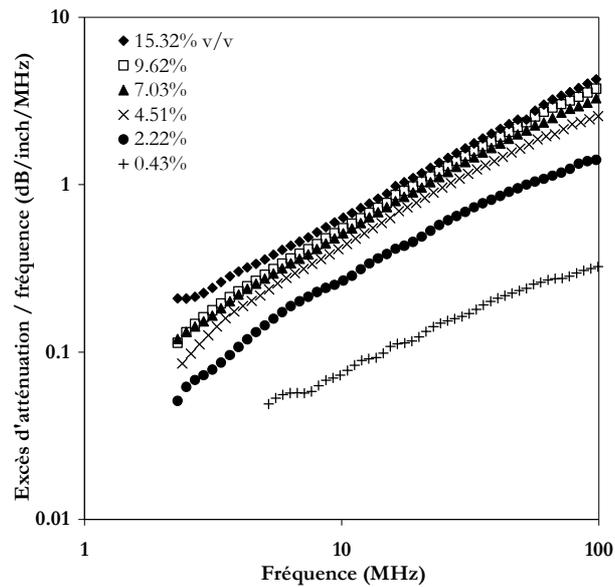


Figure 3-24 : Spectres d'excès d'atténuation normalisés par la fréquence du Klebosol 30R50 à différentes concentrations.

III-3-4-5. Influence des interactions interparticulaires sur le spectre d'atténuation

Mise en évidence expérimentale

En théorie (*Allegra et Hawley, 1972*), dans le cas d'une prédominance des effets thermo-élastiques, l'atténuation est proportionnelle à la concentration des particules en suspension et à la fréquence d'émission de l'onde. Aussi, en normalisant les spectres d'excès d'atténuation par la fréquence et la concentration, les courbes obtenues devraient toutes être superposées. Cependant, comme nous l'observons sur la *Figure 3-25*, ce n'est pas le cas pour la suspension étudiée car les courbes ne coïncident pas (l'écart relatif entre deux courbes allant de 3 à 20 %).

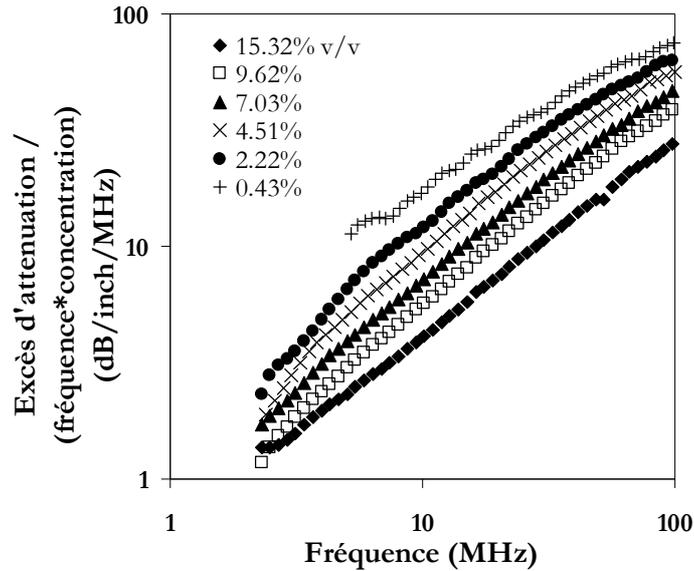


Figure 3-25 : Spectres d'excès d'atténuation du Klebosol 30R50 normalisés par la fréquence et la concentration à différentes concentrations.

Comme l'ont montré *Dukhin et Goetz (1996)* et *Hipp et al. (1999)*, le comportement non-linéaire de l'atténuation en fonction de la concentration est associé à un phénomène de diffusion multiple des ondes acoustiques au sein de la suspension qui modifie la réponse du système à l'onde ultrasonore incidente. La diffusion multiple est d'autant plus importante que la concentration est élevée, c'est pourquoi les spectres à forte concentration sont quasiment plats et linéaires, alors que pour des dilutions plus importantes, les spectres sont plus incurvés, en accord avec les modèles théoriques de l'atténuation acoustique. Dans le cas de petites particules, comme c'est le cas pour les particules de silice en suspension du Klebosol 30R50, le phénomène de diffusion multiple observé est très certainement dû aux interactions particule-particule (*Hipp et al., 1999*). Rappelons que ce phénomène est très différent du phénomène de « diffusion multiple » observé en optique ou en acoustique pour de très grosses particules mais par abus de langage, ce phénomène est aussi appelé communément diffusion multiple.

Ainsi, la non-linéarité de l'atténuation en fonction de la concentration en particules à une fréquence donnée sur le graphe de la *Figure 3-26*, confirme l'existence de diffusion multiple au sein de la suspension de Klebosol. Cette perte de linéarité, mise en évidence sur ce graphe en comparant les données expérimentales de l'excès d'atténuation en fonction de la concentration avec les courbes théoriques du modèle ECAH pour trois fréquences est observée pour des concentrations supérieures à 2.5% volumique. Afin d'observer l'effet de la fréquence sur ce phénomène de diffusion multiple, les données expérimentales de la *Figure 3-26* ont été reproduites sur la *Figure 3-27* en prenant une échelle arbitraire définie en rapportant toutes les données à celles obtenues pour la plus petite fréquence ($f=10$ MHz) et comparées à la courbe prédite par la théorie ECAH qui est basée sur l'hypothèse de particules isolées. Les données expérimentales montrent que l'excès d'atténuation en fonction de la fraction volumique en particules diminue à hautes fréquences en comparaison avec le comportement de particules isolées. De

plus, la théorie ne prévoit pas que la dépendance de l'atténuation avec la fréquence soit aussi importante. La déviation par rapport au comportement de particules isolées est plus prononcée aux basses fréquences qu'aux hautes fréquences. Ce résultat est en accord avec les observations de la littérature (Hipp *et al.*, 1999).

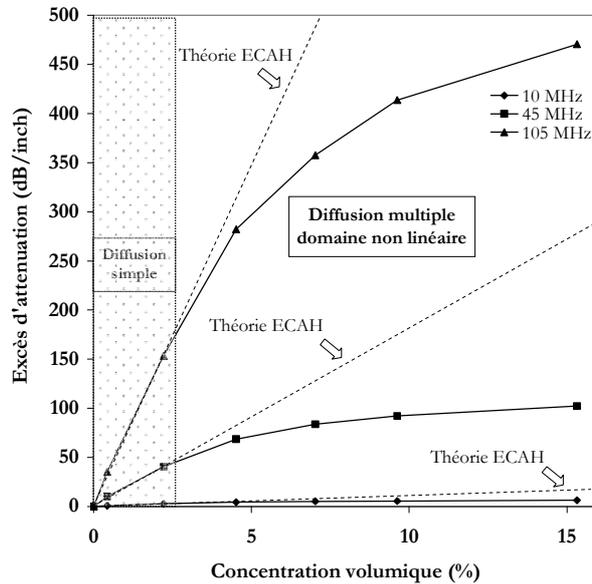


Figure 3-26 : Excès d'atténuation du Klebsol 30R50 en fonction de la concentration volumique en particules à différentes fréquences.

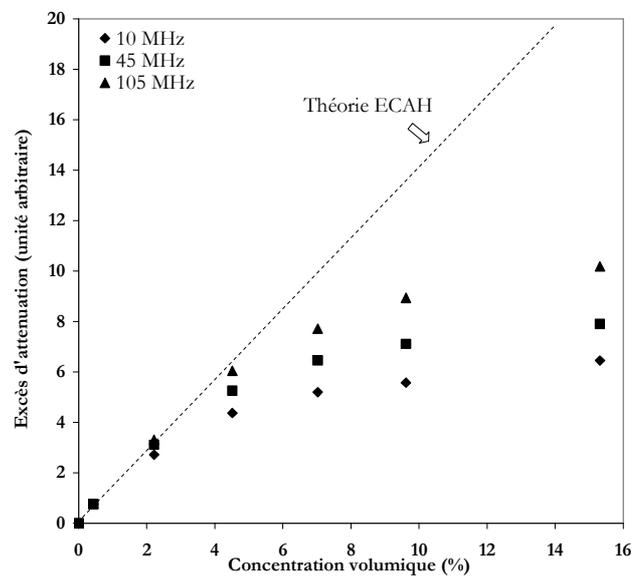


Figure 3-27 : Excès d'atténuation du Klebsol 30R50 en fonction de la concentration volumique en particules à différentes fréquences à une échelle arbitraire définie en rapportant toutes les données à celles obtenues pour la plus petite fréquence ($f=10$ MHz) et comparées à la courbe prédite par la théorie ECAH.

Quantification du phénomène de diffusion multiple

Afin de quantifier l'importance du phénomène de diffusion multiple lié aux interactions interparticulaires nous avons cherché à calculer l'épaisseur d'interpénétration des couches limites des ondes autour des particules.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, en plus de la création d'ondes secondaires de compression à la surface de la particule, une partie de l'onde initiale est convertie en des ondes visqueuses et des ondes thermiques. Les ondes thermiques diminuent rapidement dans une fine couche limite autour de la particule. Les épaisseurs des couches liées aux ondes visqueuses, δ_v , et thermiques, δ_t , peuvent être estimées à partir des propriétés physiques de la phase continue par les expressions (Mc Clements et al., 1989) :

$$\delta_v = \sqrt{\frac{2\eta}{\omega\rho}} \quad (3-13)$$

et

$$\delta_t = \sqrt{\frac{2k_T}{\omega\rho C_p}} \quad (3-14)$$

avec η la viscosité du fluide, $\omega=2\pi f$ la fréquence angulaire, ρ la masse volumique du fluide, k_T la conductivité thermique du fluide et C_p la capacité calorifique du fluide.

La théorie ECAH repose en particulier sur l'hypothèse que les particules sont suffisamment éloignées pour que leurs couches limites ne s'interpénètrent pas. Cependant, les ondes secondaires peuvent interférer s'il n'y a pas assez d'espace interparticulaire pour les couches limites, c'est-à-dire si la distance entre deux particules voisines devient inférieure à deux fois l'épaisseur des couches liées aux ondes visqueuses ou thermiques. Les Figures de l'Annexe III permettent de se rendre compte de l'occupation spatiale en 2 dimensions et en 3 dimensions des particules selon la concentration volumique.

La Figure 3-28 représente le cas de couches limites adjacentes.

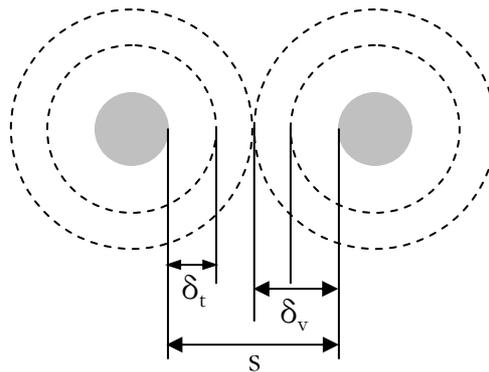


Figure 3-28 : Représentation de la distance interparticulaire et des couches limites thermiques et visqueuses.

La distance moyenne de surface à surface entre deux particules voisines, s , peut être estimée selon Mc Clements D.J (1992), par l'expression

$$s \approx d \sqrt[3]{\frac{\pi}{6\phi}} - d \quad (3-15)$$

avec ϕ la fraction volumique en particules et d la taille des particules.

Sur le graphe de la *Figure 3-29*, les longueurs caractéristiques s , $2\delta_v$ et $2\delta_t$ pour les particules de Klebosol 30R50 sont représentées en fonction de la fréquence.

Les lignes droites horizontales correspondent à la distance moyenne entre particules selon la concentration volumique en particules donnée par l'équation (3-15).

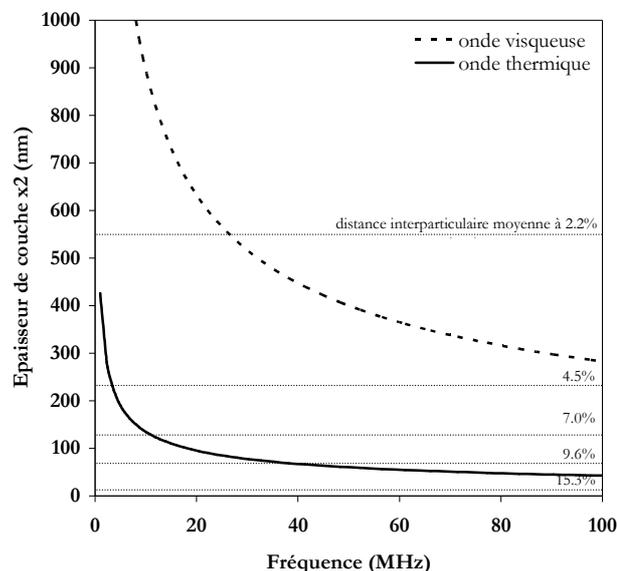


Figure 3-29 : Représentation de la distance interparticulaire selon la concentration en particule et des couches limites thermiques et visqueuses en fonction de la fréquence.

L'aire sous les courbes correspond à de possibles interactions interparticulaires. On observe que le recouvrement peut commencer par exemple à 7% volumique pour une fréquence de 10 MHz et devient de plus en plus important lorsque la concentration augmente (diminution de s) ou lorsque la fréquence diminue (augmentation de δ). Ceci correspond bien à ce que l'on observe expérimentalement (*Figure 3-27*). D'après ces calculs illustrés sur la *Figure 3-29*, on peut conclure que l'interpénétration des ondes est assez importante, surtout à faible fréquence, pour presque toute la gamme de concentration étudiée et elle est même totale pour les concentrations supérieures à 4.5% volumique.

On observe de plus que, comme dans la plupart des dispersions aqueuses (*Hipp et al., 1999*), la couche thermique est bien plus fine que la couche visqueuse ($\delta_t = 0.15 \delta_v$). De fait, lorsque le mécanisme d'atténuation dominant est l'effet thermo-élastique, comme c'est le cas pour le Klebosol 30R50, le phénomène de diffusion multiple va intervenir dès les plus faibles fréquences et même pour des concentrations faibles.

III-3-4-6. Détermination des distributions de taille de particules

Comme nous l'avons décrit au chapitre précédent, l'Ultrasizer permet de déterminer des distributions de taille par modélisation selon la théorie ECAH dans le cas de diffusion simple des ondes acoustiques au sein de la suspension. Afin de déterminer les distributions de taille correspondant aux spectres d'atténuation mesurés, les propriétés mécaniques, acoustiques et thermiques du fluide suspensé ainsi

que des particules en suspension à 25°C ont été fournies au logiciel de traitement des données (Ultramod). Ces propriétés sont les suivantes :

Propriétés	Silice	Eau
Masse volumique (g.cm ⁻³)	2.3692	9.9524 10 ⁻¹
Vitesse du son (cm.s ⁻¹)	5.9600 10 ³	1.4970 10 ⁵
Coefficient de dilatation thermique (°C ⁻¹)	1.5600 10 ⁻⁶	2.5677 10 ⁻⁴
Conductivité thermique (erg.cm ⁻¹ .s ⁻¹ .° C ⁻¹)	1.3703 10 ⁵	5.9525 10 ⁴
Capacité calorifique (erg.g ⁻¹ .° C ⁻¹)	7.4200 10 ⁶	4.1785 10 ⁷
Module élastique (dynes.cm ⁻²)	3.1300 .10 ¹¹	
Viscosité (Po)		9.0300 10 ⁻³
Facteur d'atténuation (dB.inch ⁻¹)	3.75 10 ⁻⁵	4.8539 10 ⁻³
Exposant d'atténuation	2.0000	2.0000

Tableau 3-4 : Propriétés physiques du système silice-eau.

Cependant, comme nous l'avons souligné au Chapitre II, la détermination des distributions de taille n'est pas simple. Il est nécessaire de guider la recherche en fournissant au logiciel des informations connues, comme la concentration en solide ou faire le choix d'une distribution mono ou bi dispersée.

De plus, dans le cas présent, le phénomène de diffusion multiple ne peut pas être négligé pour des concentrations supérieures à quelques pourcents. Comme le logiciel de l'Ultrasizer, qui utilise la théorie ECAH, ne tient pas compte du phénomène de diffusion multiple, nous devons modifier les données d'atténuation obtenues expérimentalement.

Pour cela, à partir des spectres d'atténuation normalisés par la concentration, nous calculons le coefficient de translation de chaque spectre par rapport à celui à 0.43% volumique (où la diffusion multiple n'existe vraisemblablement pas) ce qui nous donne pour chaque concentration l'écart à l'idéalité pour laquelle tous les spectres seraient superposés. Une fois ces coefficients multiplicateurs calculés, on corrige avec les données d'atténuation pour chaque concentration. Puis on fait la détermination de taille sur ces spectres corrigés.

Nous avons procédé dans un premier temps en imposant au calcul que les distributions soient monomodales, et en fixant les concentrations volumiques en particules. Les courbes obtenues sont représentées sur la *Figure 3-30*. Ces distributions, et en particulier celles à 15.30% sont très différentes les unes des autres. De plus, les diamètres moyens calculés, comme le montre le *Tableau 3-5*, sont très éloignés de nos attentes.

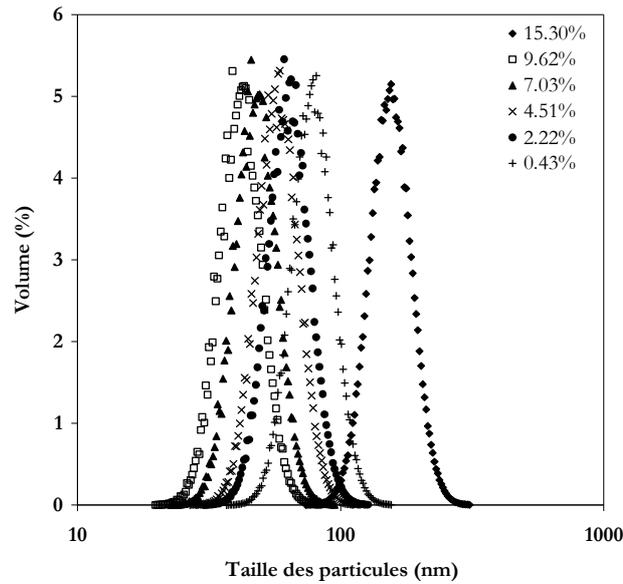


Figure 3-30 : Distributions de taille de particules mesurées par spectroscopie acoustique sur une gamme de concentration allant de 15.3% à 0.43 % volumique du Klebosol 30R50 – avec concentration exacte imposée.

Concentration volumique (%)	15.3 %	9.62 %	7.03 %	4.51 %	2.22 %	0.43 %
Diamètre moyen (nm)	151 nm	41 nm	46 nm	56 nm	62 nm	76 nm

Tableau 3-5 : Diamètre moyen en volume déterminé par spectroscopie acoustique sur une gamme de concentration allant de 15.3% à 0.43 % volumique du Klebosol 30R50 – avec concentration exacte imposée.

Dans un second temps, nous avons essayé de retrouver les caractéristiques des distributions proches de celles que l'on avait obtenues par diffraction laser (en terme de diamètre moyen \approx 112 nm). Pour cela, il est nécessaire de déterminer les facteurs de correction au niveau des spectres d'atténuation, ou d'imposer des concentrations en particules différentes des concentrations réelles (ce qui revient au même que de trouver un facteur de correction) afin de se caler sur la taille moyenne cible. Le résiduel (qui est un indicateur de qualité de l'adéquation entre mesure et calcul), correspondant à chaque courbe n'est dans ce cas pas très bon car il est toujours supérieur à 5%.

Le *Tableau 3-6* récapitule les concentrations déterminées par l'Ultrasizer et correspondant aux distributions calculées et représentées sur la *Figure 3-31*. Il est clair que les concentrations calculées sont très différentes des concentrations réelles. On observe toutefois que plus la suspension est diluée, plus la déviation, comme rapport de la concentration réelle sur la concentration calculée, diminue.

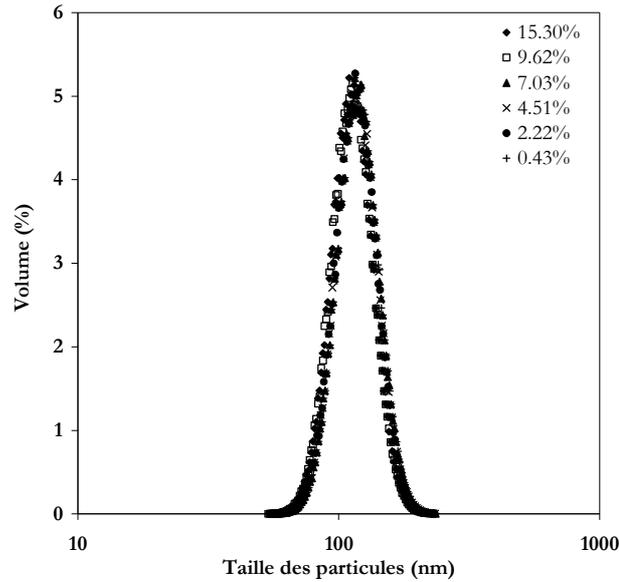


Figure 3-31 : Distributions de taille de particules mesurées par spectroscopie acoustique sur une gamme de concentration allant de 15.3% à 0.43 % volumique du Klebosol 30R50 – avec correction de la concentration pour retrouver le diamètre moyen.

Concentration volumique exacte (%)	15.3 %	9.62 %	7.03 %	4.51 %	2.22 %	0.43 %
Concentration volumique calculée (%)	2.94 %	2.42 %	2.1 %	1.79 %	1.16 %	0.32 %

Tableau 3-6 : Diamètre moyen en volume déterminé par spectroscopie acoustique sur une gamme de concentration allant de 15.3% à 0.43 % volumique du Klebosol 30R50 – avec correction de la concentration pour retrouver le diamètre moyen.

Finalement, pour se rendre compte de l'écart entre les distributions déterminées par diffraction laser et par spectroscopie acoustique, nous avons procédé en sens inverse. Le logiciel de traitement de l'ultrasizer permet en effet de déterminer le spectre d'atténuation théorique correspondant à une suspension donnée de particules. La modélisation s'effectue en introduisant six paramètres qui sont : le diamètre moyen en volume et la déviation standard de chaque pic (pour des distributions log-normales monomodales ou bimodales), la proportion en volume correspondant au premier pic (une proportion de 100% correspondant à une distribution monomodale) et la concentration volumique en particules pour laquelle on souhaite calculer le spectre d'atténuation théorique.

Nous avons utilisé cette fonctionnalité afin de comparer les résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie acoustique sur le Klebosol 30R50 et les résultats théoriques que l'on obtiendrait pour des suspensions à différentes concentrations en particules ayant une distribution de taille comparable à celle obtenue par diffraction laser (Figure 3-13).

La distribution de taille de particules mesurée par diffraction laser sur une suspension diluée de Klebosol 30R50 peut être considérée comme une loi log-normale dont les paramètres sont le diamètre moyen = 112 nm et la déviation standard géométrique = 1.5. Après modélisation par la théorie ECAH, les spectres d'atténuation correspondant à cette distribution de taille pour différentes concentrations sont représentés

sur la *Figure 3-32*. En comparant ces spectres à ceux obtenus expérimentalement, on observe que les spectres théoriques sont bien parallèles entre eux, mais qu'ils ne sont pas parallèles aux spectres expérimentaux. Il est clair qu'une simple correction de la concentration ne permettra pas de trouver une distribution similaire à celle que l'on obtient par diffraction laser.

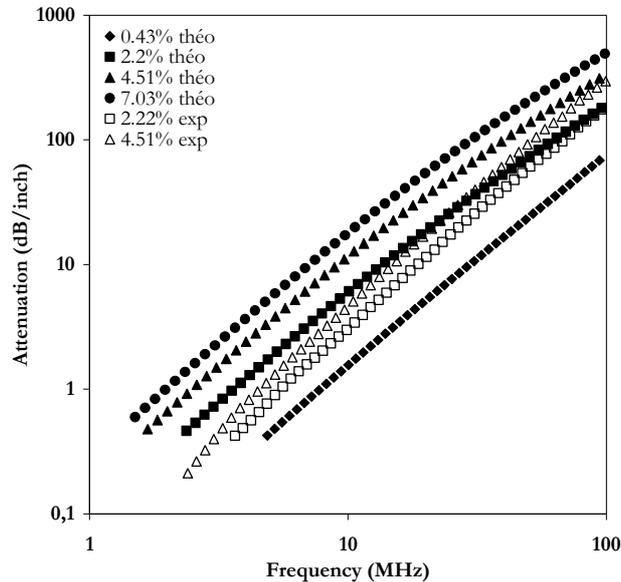


Figure 3-32 : Comparaison entre les spectres d'atténuation expérimentaux de suspensions de Klebosol 30R50 à 4.51% et à 2.22% volumique et les spectres d'atténuation modélisés pour différentes concentrations obtenus avec les paramètres de la distribution de taille expérimentale mesurée en diffraction laser.

Tous les essais que nous avons tentés pour extraire des distributions de taille à partir des données des spectres d'atténuation ne sont avérés insatisfaisants. Le phénomène de diffusion multiple lié à l'interpénétration des couches limites des ondes thermiques et visqueuses autour des particules est trop important pour pouvoir être négligé dans le cas des suspensions de nanoparticules, comme le Klebosol 35R50, et ce même pour des concentrations encore assez faibles, contrairement à ce qui a été observé dans la littérature sur des émulsions ou des dispersions de latex (*Mc Clements, 1992 ; Holmes et al., 1993*).

Par contre, le spectre d'atténuation constitue une donnée brute, non entachée d'erreur et indépendante des données physiques sur le matériau introduites par l'opérateur. Il représente en quelque sorte la signature du milieu dispersé en réponse à une sollicitation extérieure. Nous essaierons donc de voir au chapitre suivant quelles indications cette analyse pourra nous fournir au cours du procédé de déstabilisation des suspensions de silice, étant entendu qu'au cours d'un processus d'agrégation, la concentration volumique de la suspension reste constante.

III-4. Conclusion

Pour aborder ce travail, nous avons choisi de travailler avec une silice colloïdale, le Klebosol 30R50 dont les propriétés de taille et de concentration répondent aux caractéristiques des milieux denses de nanoparticules. La suspension commercialisée de Klebosol 30R50, à une concentration de 30% massique et un pH de 8.94, est stabilisée par répulsions électrostatiques, la formulation contenant une quantité optimale de Na_2O .

La stabilité des suspensions de silice à différentes concentrations a été quantifiée par la mesure du flux transmis par la suspension au cours du temps. Les suspensions de silice, même diluées, sont relativement stables et nous permettent d'envisager la réalisation d'expériences sur plusieurs heures sans que des phénomènes importants d'instabilité physico-chimique (agrégation, floculation) ou des migrations de particules (crémage, sédimentation) ne viennent perturber les analyses. En outre, l'évolution du flux transmis par la suspension en fonction de la concentration volumique en particules peut être convenablement décrite par le modèle de Perkus-Yevick. Du fait des très faibles tailles de particules en suspension, des interactions entre les ondes diffusées par les suspensions (phénomène de diffusion dépendante) se manifestent pour des concentrations supérieures à 10% volumique par une transparence accrue du milieu. L'existence d'un « puit » de transmittance réduit fortement la précision des mesures pour des concentrations en silice supérieure à quelques pourcents.

Les différentes techniques de caractérisation de la distribution de taille de particules en suspension décrites au Chapitre II ont ensuite été utilisées. La distribution de taille de la suspension de silice en milieu très dilué, mesurée par diffraction laser, se caractérise par une population monodale, faiblement dispersée, de particules d'un diamètre moyen en volume de 112 nm. Le diamètre moyen en nombre correspondant à cette distribution est de 84 nm, valeur très proche du diamètre moyen estimé par microscopie électronique à balayage. La mesure du flux transmis par des suspensions de silice de différentes concentrations nous a également permis d'évaluer le diamètre moyen de Sauter des particules en s'appuyant sur le modèle de Perkus-Yevick.

La technique de spectroscopie par corrélation de photons permet la mesure de la distribution de taille hydrodynamique des particules en milieu statique. Toutefois, la distribution n'a pu être déterminée directement par PCS que pour des concentrations inférieures à 0.4% volumique. Pour des valeurs plus élevées de la concentration, le diamètre moyen mesuré par PCS diminue avec la concentration, en raison de l'importance des forces interparticulaires répulsives qui induisent une augmentation du coefficient de diffusion défini par la loi de Stokes-Einstein. En calculant la longueur de Debye pour une suspension de silice de salinité connue, sur la base des expressions issues de la théorie DLVO, nous avons pu estimer le diamètre moyen des particules à partir de la valeur du diamètre hydrodynamique mesuré pour des suspensions à différentes concentrations. Toutefois, les valeurs trouvées sont imprécises, notamment pour

la suspension de Klebosol 30R50, dont le comportement ne peut être convenablement prédit par la théorie DLVO.

Enfin, la spectroscopie acoustique a été utilisée pour caractériser les propriétés des suspensions denses de silice. L'interprétation du spectre d'atténuation des ondes ultrasonores à travers le milieu dispersé en fonction de la fréquence a mis en évidence la prédominance des effets thermo-élastiques rarement observée sur des suspensions minérales mais due ici à la très faible taille des particules de silice. Par ailleurs, les analyses effectuées pour des suspensions à différentes concentrations ont révélé un phénomène de diffusion multiple des ondes acoustiques. Plus précisément, il s'agit ici d'une interpénétration des ondes secondaires visqueuses et thermiques autour des particules. En calculant les épaisseurs de couches limites en fonction de la fréquence et pour différentes concentrations en solide nous avons pu confirmer l'existence probable d'interactions interparticulaires dès les faibles fréquences et même pour des concentrations relativement faibles. La détermination des distributions de taille à partir des données d'atténuation acoustique est délicate et les résultats sont peu satisfaisants, la théorie ECAH ne permettant pas de rendre compte des phénomènes de diffusion multiple. Ainsi, contrairement à ce qui a été rapporté par plusieurs auteurs dans le cas d'émulsions ou de suspensions de latex, l'extension de la théorie ECAH pour des suspensions denses de nanoparticules minérales n'est pas valable.

CHAPITRE IV

Etude expérimentale de l'agrégation
de suspensions concentrées de silice
colloïdale sous écoulement en cuve
agitée

Dans le Chapitre III, les propriétés physiques et physico-chimiques des suspensions stables de silice colloïdale ont été déterminées pour une gamme de concentration allant de conditions diluées à des conditions denses jusqu'à 30% massique. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'évolution de ces propriétés lors d'un procédé d'agrégation en cuve agitée provoqué par la déstabilisation des suspensions initiales par ajout de sel.

L'analyse des mécanismes d'agrégation et l'interprétation de l'influence des paramètres opératoires seront tout d'abord basées sur l'évolution des spectres d'atténuation acoustique et de la distribution de taille des particules en suspension déterminée en ligne en conditions denses par spectroscopie acoustique d'une part et hors-ligne en conditions diluées par diffraction laser d'autre part.

Dans une seconde partie, l'étude portera sur la structuration des particules en l'absence ou présence de cisaillement. Cette étude sera abordée expérimentalement par deux méthodes différentes : la diffraction laser aux grands angles et la rhéologie en mode dynamique.

IV-1. Essais préliminaires en cuve batch

Des essais préliminaires ont été menés afin de définir les conditions opératoires qui seront retenues pour l'étude du procédé d'agrégation en cuve agitée.

IV-1-1. Détermination de la concentration critique de coagulation

La méthode retenue pour déstabiliser la silice colloïdale et provoquer l'agrégation est l'ajout de sel, agissant par modification de la force ionique du milieu. La concentration en sel utilisée pour déstabiliser la silice colloïdale peut être déterminée par calcul de la concentration critique de coagulation (*ccc*).

S'appuyant sur la théorie DLVO, *Trompette et Meireles (2003)* déterminent la *ccc* par l'expression suivante :

$$ccc = 3.9 \times 10^{-39} \frac{\gamma^4}{H_a^2 z^6} \quad (4-1)$$

avec $\gamma = \tanh(\frac{ze\psi_0}{4k_B T})$, H_a la constante de Hamaker et z la valence de l'ion.

Pour une suspension de silice dont le potentiel zêta est -56.1 mV, déstabilisée par une solution de chlorure de sodium, la *ccc* évaluée par l'expression (4-1) est égale à 3.47 mol.L⁻¹. Toutefois la théorie DLVO ne s'applique que dans le cas de systèmes dilués et la valeur calculée par cette expression est très certainement surévaluée pour des suspensions concentrées de silice.

Iler (1979) propose la formule suivante pour une suspension de silice de concentration donnée à pH 9 et contenant des particules de taille comprise entre 5 et 25 nm :

$$ccc = 0.26 - 0.005[SiO_2] - 0.0012(T - 40) \quad (4-2)$$

où la α est exprimée en mol.L⁻¹, $[SiO_2]$ la concentration en silice en g.L⁻¹ et T la température en °C.

Ainsi, par exemple, d'après cette expression, une suspension contenant 1% massique en silice commence à s'agréger, à 25°C, lorsque la concentration en sodium atteint 0.227 mol.L⁻¹ alors qu'une suspension à 3% massique commence à s'agréger lorsque la concentration en chlorure de sodium atteint 0.123 mol.L⁻¹.

Les valeurs calculées par la formule d'Iler sont environ 20 fois inférieures à la valeur calculée en s'appuyant sur la théorie DLVO. Par ailleurs, lors de leur étude de l'agrégation de la silice colloïdale de 12 nm de diamètre en cuve agitée déstabilisée par ajout de chlorure de sodium, *Schaer et al. (2001)* ont utilisé les conditions suivantes : 18.7 g.L⁻¹ ≤ $[SiO_2]$ ≤ 34.70 g.L⁻¹, 0.4 mol.L⁻¹ ≤ $[NaCl]$ ≤ 0.8 mol.L⁻¹ et 60°C ≤ T ≤ 80°C. Nous avons choisi de nous appuyer sur ces valeurs mais en modifiant la température de sorte à modifier la cinétique du processus.

IV-1-2. Expériences préliminaires

Des expériences de déstabilisation de la suspension initiale de silice ont été menées dans la cellule batch de l'Ultrasizer afin de vérifier que les conditions opératoires choisies permettaient un suivi du procédé d'agrégation dans un temps adéquat pour que l'observation du phénomène soit possible avec ce dispositif. De plus, ces expériences ont permis de mettre au point le suivi en ligne de l'agrégation avec l'Ultrasizer.

Pour cela, des expériences ont été réalisées dans les conditions rapportées dans le *Tableau 4-1*.

Expérience	$[SiO_2]$ (% wt.)	$[SiO_2]$ (% vol.)	$[NaCl]$ (mol.L ⁻¹)	Température (°C)	Vitesse agitation (tr.min ⁻¹)
A	1	0.43	0.6	25	600
B	1	0.43			
C	3	1.30	0.8		
D	6	2.63			
E	10	4.51			

Tableau 4-1 : Paramètres des expériences préliminaires de déstabilisation de la silice colloïdale par le chlorure de sodium.

L'Ultrasizer est utilisé pour qualifier les changements de taille des particules en suspension en fonction du temps en cours de procédé. Par exemple, l'évolution des spectres d'atténuation enregistrés chaque demi heure pendant 8 heures pendant l'agrégation du Klebosol 30R50 à 10% massique en silice est représentée sur la *Figure 4-1*.

A $t=0^+$, le spectre d'atténuation mesuré est celui de la suspension initiale non agrégée. Au temps $t=30$ min, un changement 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. Cette diminution de la pente des spectres d'atténuation est relativement continue au cours du procédé de déstabilisation traduisant l'apparition d'agrégats de plus en plus grands. Les spectres d'atténuation continuant à évoluer jusqu'à la fin de l'expérience, on peut penser que l'équilibre en termes de taille d'agrégats n'est pas atteint avec les conditions de l'essai après 8 heures d'opération. Un changement plus significatif de la pente des spectres entre les temps $t=210$ min et $t=270$ min est probablement significatif d'une modification de la cinétique d'agrégation.

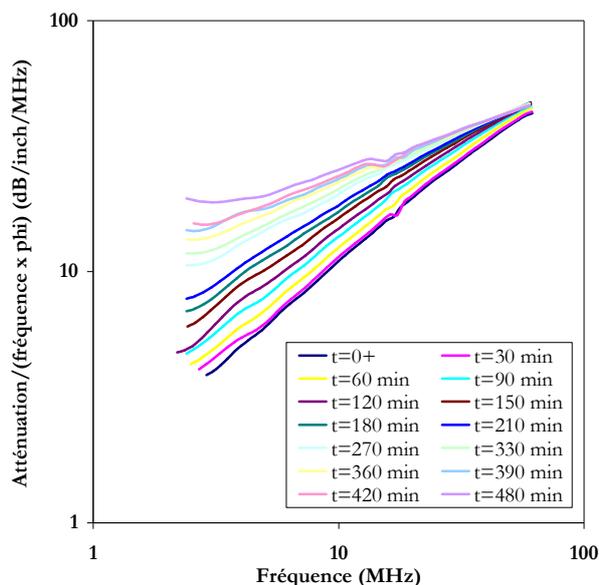


Figure 4-1 : Spectres d'atténuation au cours de l'agrégation de la suspension de la silice à 10% massique en silice déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8M, sous $T=25^{\circ}\text{C}$ (Expérience E).

Les spectres d'atténuation mesurés au cours du temps pour les différentes expériences sont consultables en *Annexe IV*.

Pendant l'expérience A, le processus d'agrégation n'est pas assez rapide par rapport au temps d'analyse qui a été choisi. Pour les expériences B à E, la concentration en électrolyte a été augmentée (donc la force ionique du milieu aussi). L'évolution des courbes d'atténuation au cours du temps est beaucoup plus prononcée que pour l'expérience A, signe que le processus d'agrégation est plus marqué. Les conditions étant réunies pour un suivi correct de l'agrégation par spectroscopie acoustique, les expériences suivantes sous écoulement seront réalisées, initialement, dans des conditions similaires de température et de concentration.

IV-2. Déstabilisation sous agitation en réacteur continu

IV-2-1. Dispositif et protocole expérimental

IV-2-1-1. Dispositif expérimental

Les expériences d'agrégation ont été menées dans une cuve agitée standard d'une capacité d'1 litre munie de 4 chicanes. Il est important de rappeler que le volume de la cellule de mesure en ligne de l'Ultrasizer est d'environ 450 mL. Le volume de la cuve agitée au sein de laquelle vont être réalisées les expériences suivantes a été choisi afin de s'assurer que le volume analysé soit, à tout instant, le plus représentatif possible de la totalité du volume du réacteur.

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, de telle sorte 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 grâce à une pompe péristaltique permettant ainsi une analyse en ligne du milieu (cf. *Figure 4-2*). A tout instant, le volume de suspension en circulation, dans les tuyaux et dans la cellule de mesure du spectromètre acoustique, est d'environ 600 mL sur les 1500 mL au total.

Il est certain que la pompe, la recirculation de la suspension dans le circuit en dérivation, ainsi que le passage de la suspension dans la cellule d'analyse du spectromètre acoustique induisent des cisaillements complémentaires par rapport au cisaillement imposé par l'agitateur dans la cuve agitée. Afin de minimiser cet effet, notre choix s'est porté sur une pompe péristaltique en ajustant le débit à un niveau juste suffisant pour permettre la mise en circulation de la suspension tout en évitant la sédimentation des agrégats et la formation de bulles dans le circuit, ce qui perturberait les mesures en acoustique. La pompe a de plus été placée en aval de l'Ultrasizer pour que l'analyse soit faite avant le passage dans la pompe. Nous serons amenés à analyser par la suite l'influence du cisaillement induit par le montage en dérivation sur l'agrégation de la silice.



Figure 4-2 : Photographie du dispositif expérimental d'agrégation de la silice en cuve agitée avec circulation du milieu vers la cuve en ligne de l'Ultrasizer.

IV-2-1-2. Suivi des PSD au cours du procédé

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.

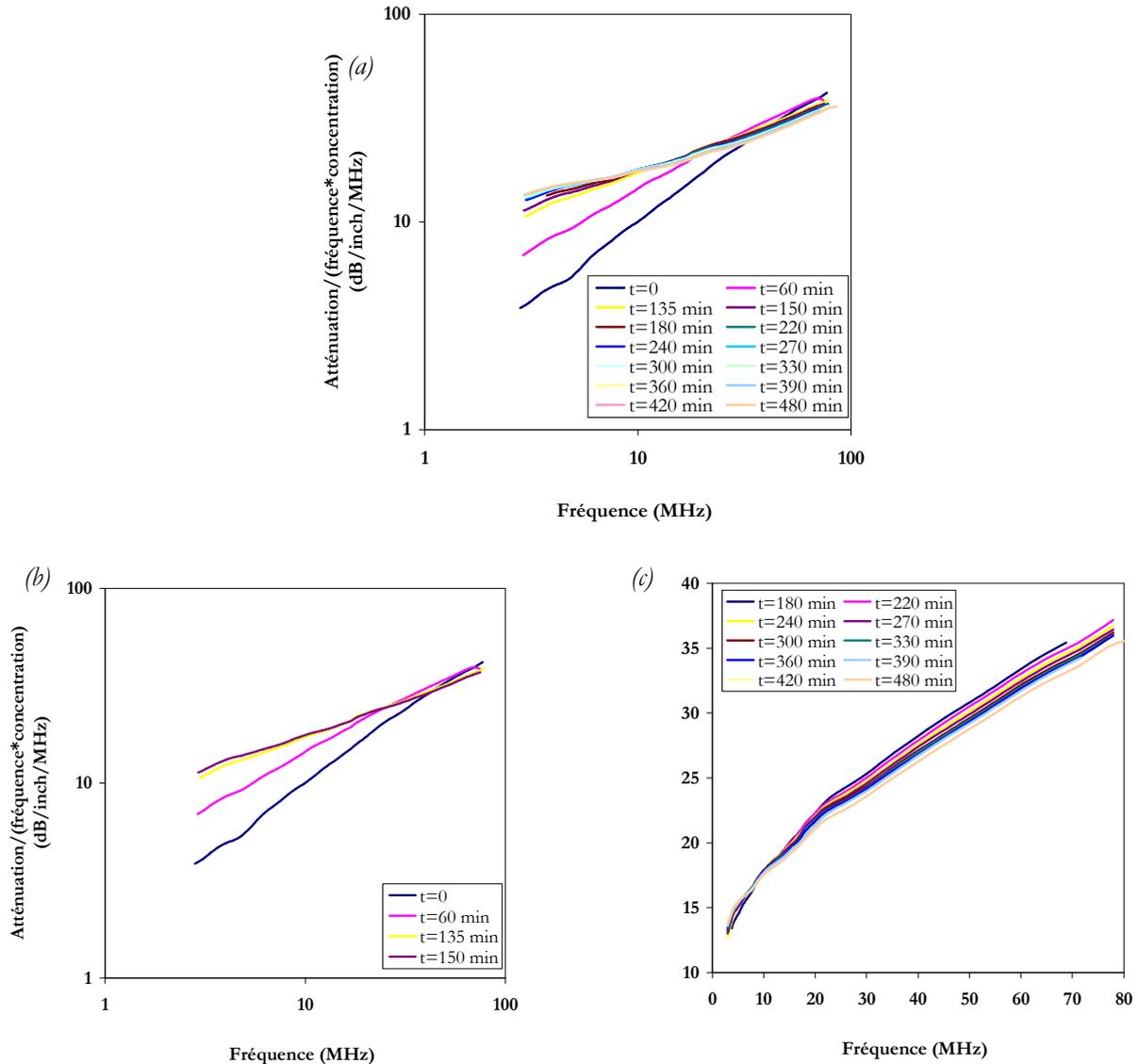
L'évolution des propriétés de la suspension en fonction du temps au cours du procédé est suivie en ligne en suspension dense par spectroscopie acoustique. De plus, des échantillons sont prélevés régulièrement et analysés par diffraction laser après une dilution appropriée afin de comparer et d'interpréter les informations obtenues en milieu dense et en milieu dilué.

Afin d'étudier l'évolution des propriétés de la suspension au cours du temps par diffraction laser (analyses réalisées hors ligne en différé), il est nécessaire de bloquer l'agrégation dans l'échantillon prélevé. Une méthode, s'appuyant sur la stabilité maximale des suspensions de silice à pH 2, a été mise au point par *Schaer (1997)*. Celle-ci consiste en une trempe de la suspension agrégée par mélange d'1/5 de suspension (échantillon prélevé au sein de la cuve agitée) avec 4/5 d'une solution tampon à pH 1.9 afin que la suspension finale ait un pH aux alentours de 2. L'analyse par granulométrie laser se fait alors sur une suspension de silice agrégée diluée 5 fois, dont la non-évolution après neutralisation a été vérifiée sur un échantillon conservé plusieurs mois.

IV-2-2. Evolution de la taille des particules au cours du procédé d'agrégation

IV-2-2-1. Observation expérimentale de l'évolution de la taille des particules au cours du procédé d'agrégation

Suivi des PSD en ligne en milieu concentré



Figures 4-3: 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 $450 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ (Expérience 2).
 a) Evolution des spectres sur toute la durée de l'expérience, b) entre 0 et 150 min, c) entre 180 et 480 min.

L'Ultrasizer est utilisé pour qualifier les changements de taille des particules en suspension au cours du temps, en ligne du procédé. Par exemple, l'évolution des spectres d'atténuation enregistrés toutes les demi-heure pendant 8 heures au cours de l'agrégation du Klebosol 30R50 à 6% massique en silice est représentée sur la Figure 4-3-a.

Au temps $t=60$ min, un changement significatif de la pente du spectre d'atténuation par rapport au spectre à $t=0$ est observé (*Figure 4-3-b*). Cette diminution de la pente du spectre indique que la suspension a subi une déstabilisation conséquente 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 4-3-c*).

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, comme cela a été montré au Chapitre III, il est nécessaire d'introduire des facteurs correctifs tenant compte de la diminution de l'atténuation due au phénomène de diffusion multiple.

Les distributions de taille déterminées par spectroscopie acoustique au cours de la déstabilisation réalisée dans les conditions $[\text{SiO}_2]=6\%$ massique/ $[\text{NaCl}]=0.8$ M/ $T=25^\circ\text{C}$ /vitesse d'agitation = 450 tr.min⁻¹ (Expérience 2), sont représentées sur la *Figure 4-4*. 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.

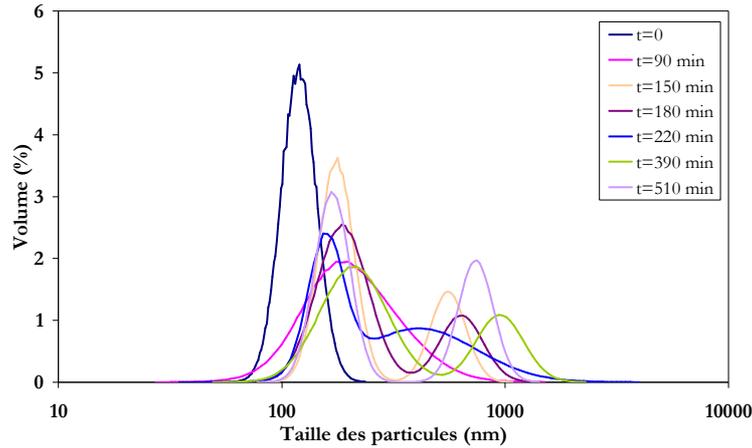


Figure 4-4 : Distributions de taille des particules mesurées par spectroscopie acoustique en milieu dense en ligne du procédé d'agrégation. $[SiO_2]=6\%$ wt./ $[NaCl]=0.8$ M/ $T=25^\circ C$ /vitesse d'agitation = 450 tr.min⁻¹ (Expérience 2).

Suivi des PSD hors-ligne en milieu dilué

Dans le même temps, les distributions de taille ont aussi été déterminées en milieu dilué par diffraction laser sur les échantillons prélevés. L'évolution de la distribution de taille des particules au cours de la même expérience déterminée par diffraction laser est représentée sur la Figure 4-5.

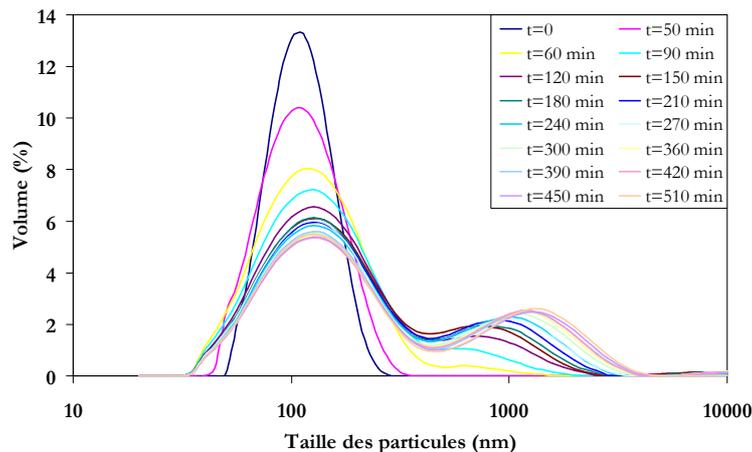


Figure 4-5 : Distributions de taille des particules mesurées par diffraction laser en milieu dilué hors ligne du procédé d'agrégation. $[SiO_2]=6\%$ wt./ $[NaCl]=0.8$ M/ $T=25^\circ C$ /vitesse d'agitation = 450 tr.min⁻¹ (Expérience 2).

L'agrégation est illustrée par le glissement des distributions vers les tailles les plus grandes. Au début du procédé ($t=0^+$), la courbe de la distribution de taille des particules présente un diamètre moyen en volume de 112 nm. Jusqu'à environ $t=50$ min, le diamètre moyen ne varie pas beaucoup 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 ; les distributions deviennent bimodales. Il existe alors deux populations de particules :

- une aux environs de 120 nm correspondant au pic de particules primaires qui devient de plus en plus faible car les particules de cette taille sont de moins en moins nombreuses ;
- une autre aux alentours de 1000 nm qui devient de plus en plus importante car, en même temps, les agrégats de cette taille sont de plus en plus nombreux.

On pourrait penser que les résultats mesurés par diffraction laser sont moins fiables que ceux déterminés par spectrométrie acoustique car ils sont obtenus après arrêt du processus de déstabilisation et dilution de la suspension agrégée (dans le tampon à pH 2, puis dans l'eau de la cuve de mesure) et que le comportement d'agrégats lors d'une phase de dilution est méconnu. Or on constate que les résultats obtenus par les deux méthodes sont en bon accord. En effet, nous avons observé par les deux méthodes que l'agrégation reposait sur un processus se déroulant en deux étapes : une étape lente avec élargissement progressif du pic des particules primaires puis un changement brusque dans la distribution de taille avec apparition d'un deuxième pic caractéristique d'agrégats de taille proche du micromètre. Il s'agit là d'un résultat essentiel d'autant plus surprenant que les techniques utilisées reposent sur des principes physiques différents (atténuation acoustique et diffraction laser), qu'elles nécessitent des procédures d'analyse différentes (sur une boucle en dérivation pour l'acoustique et hors ligne en différé pour la méthode optique) et qu'elles introduisent toutes deux des biais dans le calcul des distributions :

- non prise en compte de la diffusion multiple des ondes acoustiques et distribution bimodale suivant des lois log-normales pour la spectroscopie acoustique ;
- conditions de mesure en milieu très dilué (fraction volumique de l'ordre de 0.02 %) pour la diffraction laser.

Une première conclusion importante est donc que les agrégats de silice ne sont pas ou peu affectés par l'étape de dilution.

IV-2-2-2. Interprétation des mécanismes mis en jeu au cours du procédé d'agrégation

A partir de ces observations, le procédé d'agrégation de la silice colloïdale semble être la succession d'au moins deux étapes correspondant vraisemblablement à deux mécanismes distincts. La cinétique d'agrégation pourrait ainsi correspondre à ce que certains auteurs (*Schaer, 1997*) appellent deux étapes d'agrégation péricinétique : d'abord, une étape lente, suivie d'une autre plus rapide.

Afin d'expliquer ce processus, nous avons calculé les fréquences de collision pour des chocs dus au mouvement brownien (*cf. Figure 4-6*) ou à l'agitation (*cf. Figure 4-7*) entre une particule de diamètre 100 nm (ou 5 μm) et une autre de diamètre compris entre 10 nm et 10 μm .

A partir de la *Figure 4-6*, on observe dans le cas du mouvement brownien que, lorsque les particules sont de taille identique ($r_i=r_j$), les fréquences de collisions sont minimales. Par contre, les particules plus grosses ont un comportement différent : elles ont des agitations browniennes très faibles et la fréquence de collision avec des petites particules est importante.

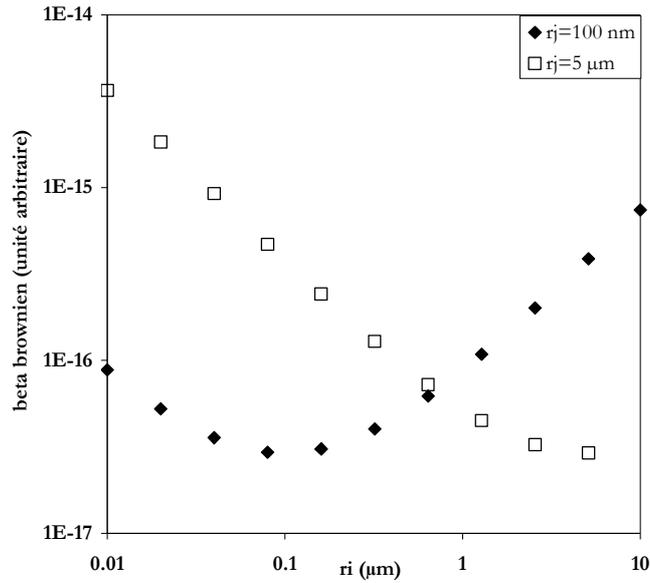


Figure 4-6 : Fréquences de collision pour des chocs dus au mouvement brownien entre une particule de diamètre $r_j=100\text{ nm}$ ou $r_j=5\text{ }\mu\text{m}$ et une autre de diamètre $10\text{ nm}<r_i<10\text{ }\mu\text{m}$. $T=25^\circ\text{C}$.

Lorsque l'on s'intéresse plutôt aux mouvements des particules dus à l'agitation, on observe sur la *Figure 4-7* que les collisions entre particules sont favorisées. De plus, la fréquence de collision par agitation d'une grosse particule avec une autre est relativement indépendante de la taille alors que pour une petite particule, la fréquence de collision par agitation augmente avec la taille de la particule rencontrée.

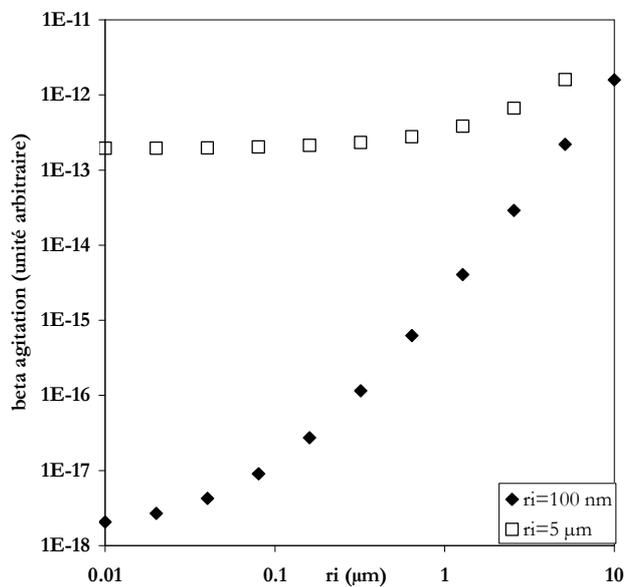


Figure 4-7 : Fréquences de collision pour des chocs dus à l'agitation entre une particule de diamètre $r_j=100\text{ nm}$ ou $r_j=5\text{ }\mu\text{m}$ et une autre de diamètre $10\text{ nm}<r_i<10\text{ }\mu\text{m}$. Vitesse d'agitation= 450 tr.min^{-1} .

Dans le cas général, s'appliquant à la suspension de silice utilisée, tous les mécanismes ont lieu en même temps. En supposant que l'agrégation par sédimentation différentielle est négligeable dans le contexte de cette étude menée en régime turbulent (cf. § IV-2-3-4) et en supposant que les fréquences de collision sont

additives, nous avons porté sur la *Figure 4-8* la fréquence de collision pour des chocs entre des particules de 100 nm (taille des particules primaires de silice) et une autre de diamètre compris entre 10 nm et 10 μm . Le passage d'une phase d'agrégation lente à une phase rapide peut donc être expliquée par l'augmentation de la fréquence de collision entre les particules lorsque les agrégats commencent à grossir.

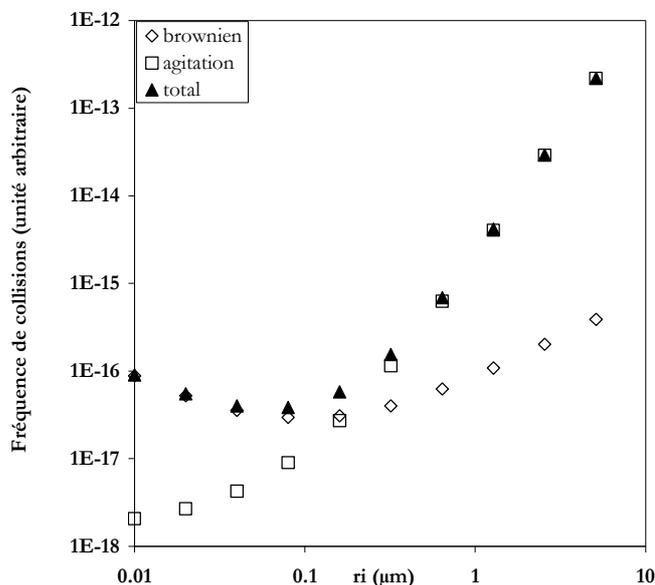


Figure 4-8 : Fréquence de collision pour des chocs entre une particule de diamètre $r_j=100$ nm et une autre de diamètre de diamètre $10 \text{ nm} < r_i < 10 \mu\text{m}$. $T=25^\circ\text{C}$ / vitesse d'agitation = 450 tr.min^{-1} .

En effet, la première étape, correspondant aux collisions de particules primaires de taille voisine de 100 nm, est relativement lente parce que le mouvement des petites particules est dû à la diffusion (mouvement brownien). A ce stade on observe une augmentation progressive de la largeur de la distribution de taille des particules primaires vers les tailles les plus grandes. Puis, lorsque la suspension commence à être constituée de particules primaires et d'agrégats, la fréquence de collision augmente et l'agrégation devient plus rapide. En effet, pendant la seconde étape, les collisions sont dues au mouvement du fluide (dû principalement à l'agitation) et la fréquence de collision est plus grande parce les particules dépassent plus facilement la barrière de potentiel grâce à leur mouvement relatif. Cette deuxième étape rapide conduit donc à l'apparition de larges agrégats qui forment une seconde population aux alentours de 1 μm .

Mais il est utile de rappeler que les conclusions précédentes reposent toutes sur le fait que l'efficacité de collision entre les particules de silice au sein de la suspension est considérée comme étant égale à l'unité. Cette hypothèse est tout à fait justifiable car les expériences sont effectuées dans des conditions où la concentration en sel est supérieure à la *cc*. Cependant, il ne faut pas oublier que l'efficacité de collision dépend de la concentration en sel et de la taille des particules. Il peut donc se produire des conditions où il serait important de considérer la valeur de cette efficacité de collision. En effet, dans le cas du mouvement brownien, l'efficacité est très faible pour les particules de taille semblable et plus les particules ont des tailles différentes, plus l'efficacité augmente et tend vers 1. Ce qui tendrait encore à renforcer la conclusion selon laquelle la première étape d'agrégation est lente ; celle-ci ayant lieu entre particules de faible taille et

relativement monodisperses. De plus, dans le cas d'un mouvement des particules contrôlé par l'agitation, ce qui est le cas des gros agrégats, l'efficacité de collision est très faible entre des particules de taille différente, de sorte qu'on peut penser que l'agrégation au cours de la deuxième étape se fait préférentiellement entre agrégats.

IV-2-3. Influence des paramètres opératoires

Le procédé d'agrégation est analysé en fonction de différents paramètres opératoires (physico-chimiques et hydrodynamiques) qui sont :

- la concentration en particules de silice ;
- la concentration en électrolyte ;
- la température ;
- la vitesse d'agitation.

Les différentes expériences sur lesquelles vont porter les études présentées dans la suite de ce document sont résumées dans le *Tableau 4-2*.

Expérience n°	[SiO ₂] (% wt.)	[NaCl] (mol.L ⁻¹)	Température (°C)	Vitesse agitation (tr.min ⁻¹)	Circulation (vers Ultrason)
1	3	0.8	25	450	✓
2	6	0.8	25	450	✓
3	10	0.8	25	450	✓
4	20	0.8	25	450	✓
5	20	0.8	12	450	✓
6	20	0.8	65	450	✓
6*	20	0.8	65	1120	✓
				1740	
				2000	
7	20	0.8	25	1120	✓
8	20	0.8	25	690	✓
9	20	0.8	25	250	✓
11	20	0.6	25	450	
12	20	1.5	25	450	
13	20	0.4	25	450	
14	20	0.8	25	450	
15	10	0.8	25	450	
16	6	0.8	25	450	
17	15	0.8	25	450	

Tableau 4-2 : Paramètres des différentes expériences de déstabilisation de la silice colloïdale par le chlorure de sodium en cuve agitée.

IV-2-3-1. Influence de la concentration en silice

Expériences 1, 2, 3 et 4.

L'influence des paramètres opératoires en terme d'avancement de l'agrégation peut être déduite des analyses faites en ligne en spectroscopie acoustique. L'ensemble des spectres d'atténuation obtenus au cours du temps pour les différents essais sont reportés en *Annexe V*. Sur la *Figure 4-9* ont été reproduits les spectres aux temps initiaux (t=0) et finaux (t=8h) du procédé d'agrégation pour les différentes concentrations en silice. On observe que, comme cela a été montré au chapitre précédent, 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 $t=8h$ 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 $t=8h$ 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 $t=8h$ 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 $t=8h$ 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 4-3*. Nous reviendrons sur ces résultats plus loin.

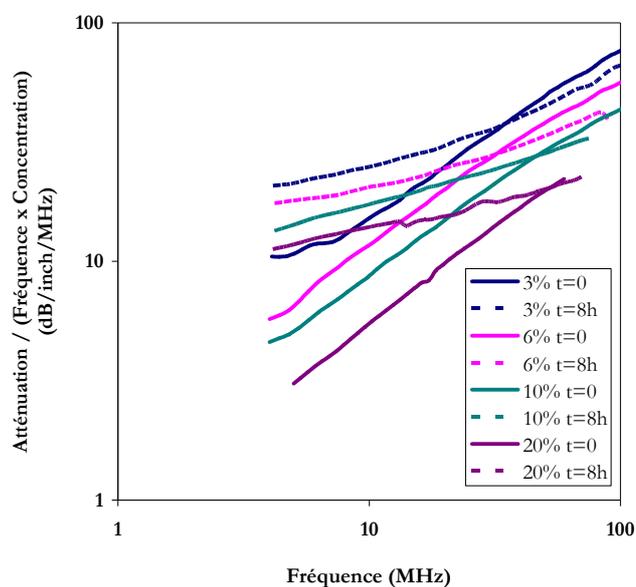


Figure 4-9 : Comparaison de l'évolution des spectres d'atténuation acoustique au sein de la suspension en début d'agrégation et au bout de 8h de procédé (expériences n°1, 2, 3 et 4).

Expérience	3%		6%		10%		20%	
	t=0	t=8h	t=0	t=8h	t=0	t=8h	t=0	t=8h
Pente spectre d'atténuation	0.6759	0.3728	0.7170	0.2888	0.7202	0.3017	0.8101	0.2298
Fréquence jonction	37 MHz		33 MHz		47 MHz		51 MHz	

Tableau 4-3 : Pentes des spectres d'atténuation assimilés à des droites et fréquences jonction – effet de la concentration en silice.

Les distributions de taille des particules déterminées par diffraction laser sur les prélèvements effectués au cours du procédé d'agrégation pour les expériences 1 à 4 sont représentées sur les *Figures AVI-1* de l'*Annexe VI*. Pour comparer l'évolution des distributions de taille de particules selon la concentration en

silice, les résultats sont représentés ici en termes d'évolution des modes de la distribution sur la *Figure 4-10* et en terme d'évolution du rapport w_2/w_1 sur la *Figure 4-11* avec

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{\text{pourcentage volumique du deuxième mode (pic d'agrégats)}}{\text{pourcentage volumique du premier mode (pic de particules primaires)}} \quad (4-3)$$

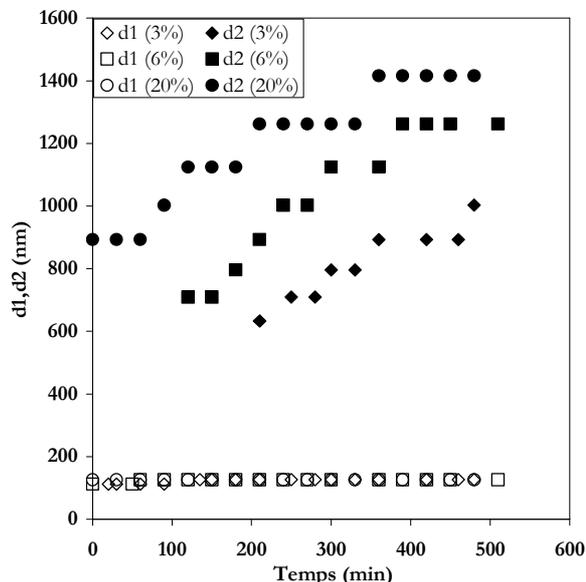


Figure 4-10 : Comparaison de l'évolution des modes (d_1 =mode des particules primaires et d_2 =mode des agrégats) des distributions de taille de particules pour les expériences n°1, 2 et 4.

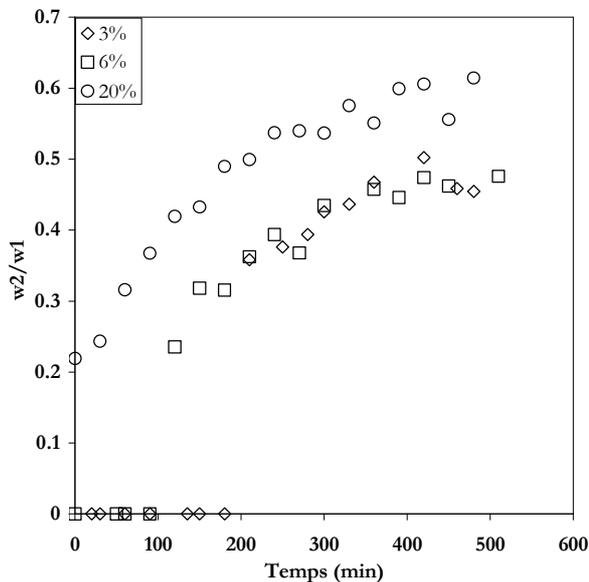


Figure 4-11 : Comparaison de l'évolution du taux w_2/w_1 des distributions de taille des particules pour les expériences n°1, 2 et 4.

On peut observer que la concentration en silice a une influence sur la cinétique d'agrégation de la silice colloïdale. En effet, la comparaison des résultats des quatre expériences montre que plus la concentration en silice est importante, plus l'agrégation est rapide (la deuxième population apparaît plus tôt). Ce résultat n'est pas étonnant si on se réfère au formalisme introduit par *Smoluchowski (1917)* :

$$\text{nombre de collisions} = \beta(i, j)n_i n_j \quad (4-4)$$

qui exprime le nombre de collisions entre deux particules i et j en fonction du noyau d'agglomération et des concentrations n_i et n_j des particules i et j . Le nombre de collisions est alors proportionnel aux concentrations en particules

IV-2-3-2. Influence de la température

Expériences 4, 5 et 6.

La *Figure 4-12* 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. On observe effectivement (*Figure 4-13*) que la température a une influence sur l'atténuation comparable à celle de la concentration car une augmentation de la température entraîne une augmentation de l'atténuation (translation du spectre). 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 minimale 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 4-4* récapitule les valeurs des pentes des spectres et des fréquences de jonction entre les spectres.

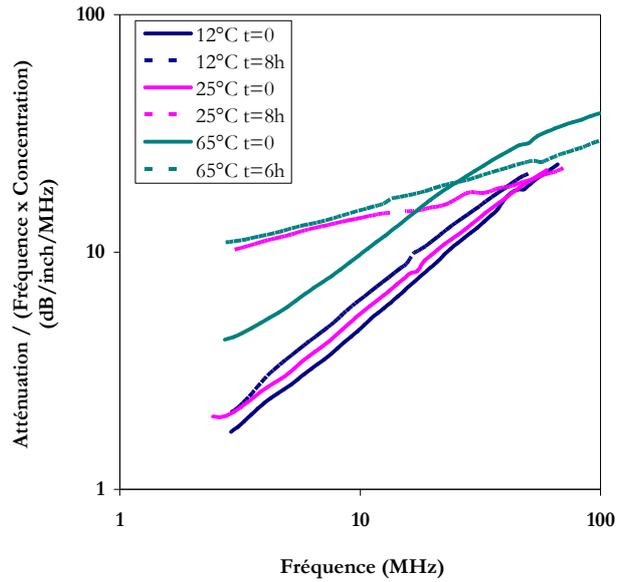


Figure 4-12 : Comparaison de l'évolution des spectres d'atténuation acoustique au sein de la suspension en début d'agrégation et au bout de 8h de procédé (expériences n°4, 5 et 6).

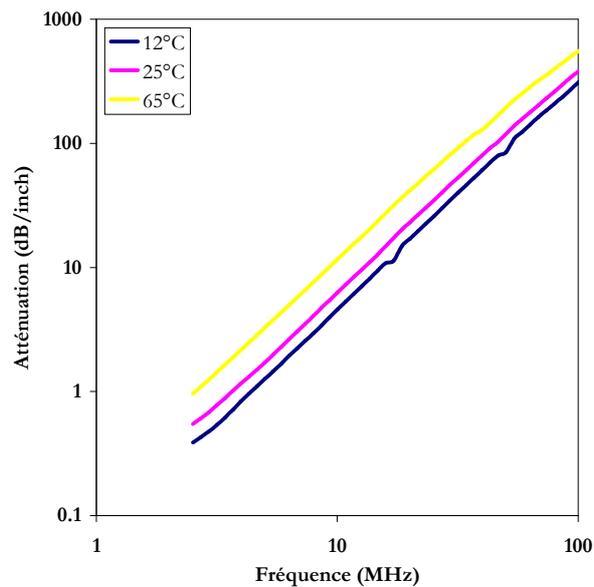


Figure 4-13 : Spectres d'atténuation acoustique au sein d'une suspension de Klebosol 30R50 à 30% massique pour différentes températures : 12°C, 25°C et 65°C.

Expérience	12°C		25°C		65°C	
	t=0	t=8h	t=0	t=8h	t=0	t=8h
Pente spectre d'atténuation	0.8483	0.8165	0.7954	0.2317	0.6640	0.2791
Fréquence jonction	> 100 MHz		51 MHz		25 MHz	

Tableau 4-4 : Pentas des spectres d'atténuation assimilés à des droites et fréquences jonction – effet de la température.

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 . Ces résultats demanderaient à être confirmés en imposant notamment des températures intermédiaires, voire supérieures à 65°C , mais des hypothèses peuvent néanmoins être formulées. La première hypothèse, en se référant aux résultats précédemment obtenus en travaillant à différentes concentrations serait que les agrégats obtenus à 65°C auraient une taille inférieure à celle des agrégats formés à 25°C . Nous allons voir si cette hypothèse est vérifiée en analysant la distribution de taille des suspensions agrégées par diffraction laser.

Les *Figures 4-14* et *4-15* représentent l'évolution de la taille des particules ainsi que des concentrations massiques des différentes populations au cours du procédé. Les distributions de taille correspondantes sont représentées sur les *Figures AVI-2* de l'*Annexe VI*. Cependant, pour mieux visualiser l'évolution des distributions au cours de l'expérience 6, la *Figure 4-16* représente les distributions cumulées de taille de particules.

A $T=12^{\circ}\text{C}$, l'agrégation de la silice est relativement lente. En effet, la distribution de taille des particules évolue et se déplace vers les tailles les plus importantes (le d_{50} change de 102 nm à 124 nm) mais reste monomodale. A $T=25^{\circ}\text{C}$, la distribution devient rapidement bimodale et continue à évoluer vers les tailles les plus grandes. A $T=65^{\circ}\text{C}$, l'agrégation est encore plus rapide. Comme précédemment, la distribution devient rapidement bimodale et continue à évoluer vers les tailles les plus grandes. Au final, les collisions entre des particules primaires et des agrégats deviennent tellement importantes qu'à partir de 240 min d'agrégation, il n'y a plus de particule primaire, la suspension ne contient plus que des agrégats (*Figure 4-16*).

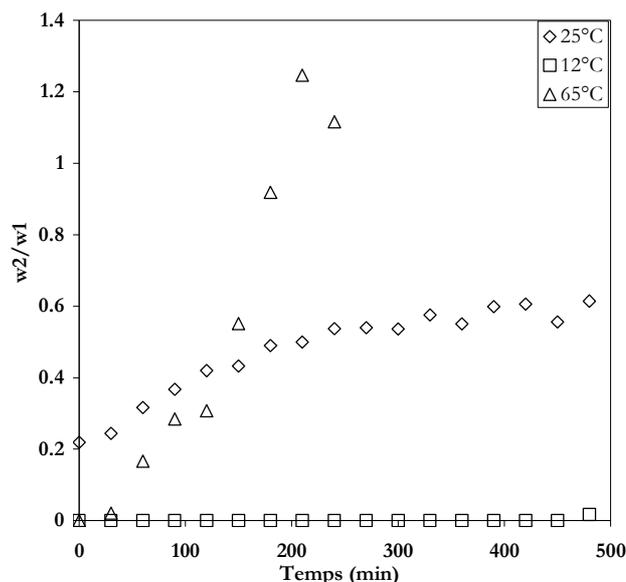


Figure 4-14 : Comparaison de l'évolution des modes ($d1$ =mode des particules primaires et $d2$ =mode des agrégats) des distributions de taille des particules pour les expériences n°4, 5 et 6.

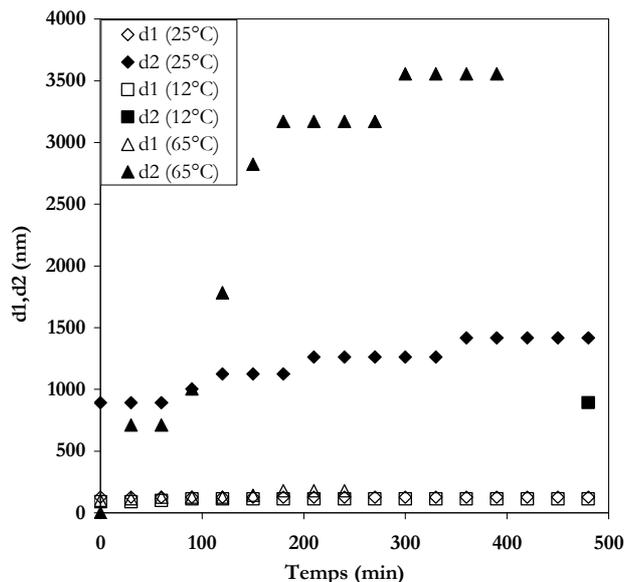


Figure 4-15 : Comparaison de l'évolution du taux w_2/w_1 des distributions de taille des particules pour les expériences n°4, 5 et 6.

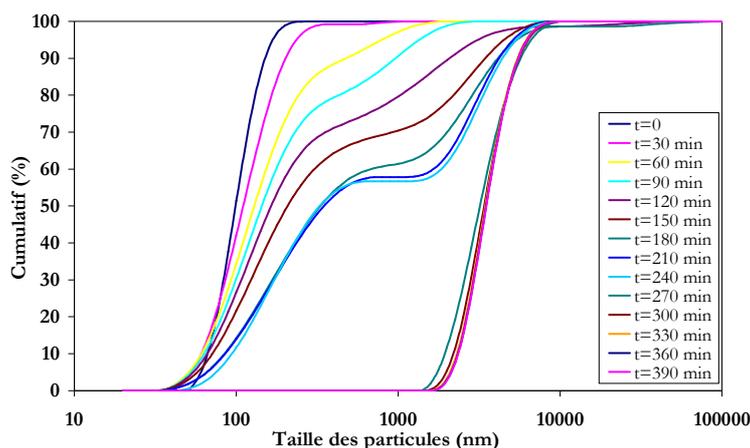


Figure 4-16 : Distributions de taille des particules représentée en pourcentage volumique cumulé lors de l'agrégation d'une suspension de Klebosol à 20% massique, déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M, sous 65°C et 450 $tr.min^{-1}$ (Expérience 6).

La différence de comportement observée sur les spectres d'atténuation à $T=25^{\circ}C$ et $T=65^{\circ}C$ peut ainsi être due au fait qu'à $65^{\circ}C$ la suspension ne contient plus que des agrégats alors qu'à $25^{\circ}C$ on a, en fin de processus, une suspension bimodale contenant environ 50% d'agrégats et 50% de particules primaires ou de petits agrégats. Toutefois, la présence d'une seule ou de deux populations de particules ne peut pas, à elle seule, expliquer la différence de comportement au niveau des spectres entre $25^{\circ}C$ et $65^{\circ}C$.

En effet, lors des analyses effectuées sur des mélanges de suspensions stables de silice de différentes tailles, il a été montré que le spectre d'atténuation d'un mélange de particules en proportions fixées était identique au spectre moyen pondéré des deux spectres de chaque type de particules déterminés séparément. Toutefois, ceci ne reste vrai que tant que les mesures sont faites à même concentration ou en l'absence de phénomène de diffusion multiple. Dans le cas contraire, la concentration en particules

agissant sur la diffusion multiple, le spectre d'atténuation acoustique du mélange bimodal de particules ne peut être déduit des spectres primaires établis à une autre concentration. Pour illustrer ce point, nous avons reproduit sur la *Figure 4-17* des résultats obtenus par Karen Largen, stagiaire au Laboratoire de Génie Chimique.

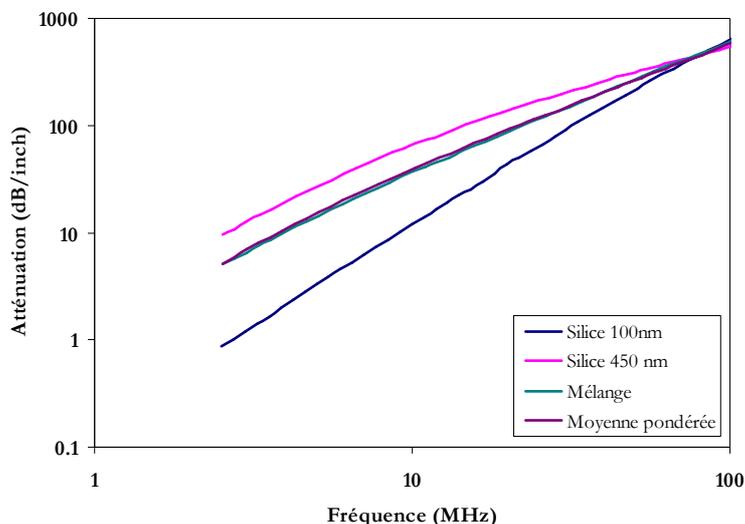


Figure 4-17 : Spectres d'atténuation acoustique mesurés sur une suspension à 20% massique de silice de 100 nm, une suspension à 20% massique de silice de 450 nm, une suspension à 20% du mélange en proportion 50/50 de silice de 100 nm et de 450 nm. Comparaison avec le spectre calculé issu de la moyenne pondérée des deux suspensions initiales en mélange à 20% massique.

Le phénomène de diffusion multiple dans la suspension à 65°C ne contenant plus que des agrégats est certainement moindre que dans la suspension à 25°C obtenue après 8h d'opération dans laquelle la proportion de petites particules est encore importante. Or comme nous l'avons vu au Chapitre III, l'existence de phénomènes d'interactions interparticulaires (généralement appelés diffusion multiple) entraîne une réduction de l'atténuation sonore en fonction de la fréquence. En l'absence de diffusion multiple, la courbe obtenue à 25°C se situerait au-dessus de la courbe expérimentale obtenue, ce qui tendrait encore plus à rapprocher les deux spectres à 25°C et 65°C.

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

De manière générale, nous pouvons aussi conclure sur le fait que la température a une très grande influence sur la cinétique de l'agrégation de la silice colloïdale. Plus la température est importante, plus la première phase d'agrégation est rapide (les agrégats se forment plus tôt) et plus la taille finale des agrégats est grande.

En effet, la température influence la diffusion des particules, c'est-à-dire la première phase de l'agrégation où les collisions sont fonction du mouvement brownien des particules qui est caractérisé par l'équation de Stokes-Einstein : $D = k_B T / (3\pi\eta d)$. Le coefficient de diffusion brownienne est donc directement une

fonction de la température. La température intervient aussi de manière indirecte dans la valeur de la viscosité de la suspension.

IV-2-3-3. Influence de la concentration en sel

Expériences 11, 12, 13 et 14.

Suite à un problème mécanique rencontré avec l'Ultrasizer, les expériences relatives à l'influence de la concentration en sel n'ont pas été suivies en ligne par spectroscopie acoustique. La circulation est supprimée et le montage expérimental se résume alors à la cuve agitée munie de l'agitateur et du bain thermostaté.

Les résultats obtenus sont ceux des analyses réalisées hors-ligne en milieu dilué par diffraction laser et représentées en terme de diamètre moyen des différentes populations sur la *Figure 4-18*.

On remarque immédiatement sur les distributions de taille de particules des *Figures AVI-4* de l'*Annexe VI* que l'utilisation d'une recirculation de la suspension avec passage des agrégats par une pompe péristaltique et par la cellule de l'Ultrasizer a induit un cisaillement important responsable de la rupture des agrégats, ou en tout cas de la limitation de croissance de ceux-ci. En effet, dans le cas de l'absence de recirculation, les distributions de taille de particules obtenues sont trimodales et la taille des plus gros agrégats est nettement supérieure ($\sim 100 \mu\text{m}$) à celle des expériences précédentes ($\sim 4 \mu\text{m}$), même pour des conditions opératoires similaires (expérience n°4 / expérience n°14).

Pour une concentration en sel élevée (1.5 mol.L^{-1}), l'agrégation est extrêmement rapide car dès le prélèvement effectué à 30 min, la suspension n'est déjà plus composée que d'agrégats. On passe d'une population de particules primaires à une population constituée uniquement d'agrégats sans phase intermédiaire (ou alors avec une transition plus rapide que le temps entre deux prélèvements). Les expériences réalisées à 0.6 mol.L^{-1} et à 0.8 mol.L^{-1} présentent des états stationnaires relativement similaires où la suspension est constituée de trois populations : des particules primaires, des agrégats de taille moyenne ainsi que des gros agrégats de tailles identiques à ceux obtenus pour l'expérience à 1.5 mol.L^{-1} . Cependant, à 0.8 mol.L^{-1} , cet état stationnaire est atteint plus rapidement qu'à 0.6 mol.L^{-1} où l'agrégation est plus progressive. La suspension à 0.8 mol.L^{-1} contient en proportion au temps final plus de gros agrégats mais aussi plus d'agrégats de taille moyenne que la suspension déstabilisée par le sel à 0.6 mol.L^{-1} . En effet, la suspension à 0.8 mol.L^{-1} contient 5.2 % en volume d'agrégats d'environ $1 \mu\text{m}$ et 1.5 % d'agrégats de $100 \mu\text{m}$, alors que la suspension à 0.6 mol.L^{-1} contient 1.5 % en volume d'agrégats d'environ $2 \mu\text{m}$ et 0.5 % d'agrégats de $100 \mu\text{m}$. Concernant l'agrégation à 0.4 mol.L^{-1} , elle présente la particularité de mettre clairement en évidence la succession d'un mécanisme d'agrégation et d'un autre de rupture. En effet, dès 30 min, la suspension est constituée de deux populations : des particules primaires ainsi que des gros agrégats de plus de $100 \mu\text{m}$, c'est-à-dire de taille similaire, et même légèrement supérieure, à ceux

obtenus pour les trois autres expériences. Au bout de 180 min de procédé, la suspension est monomodale et ne comporte plus que de gros agrégats. Mais ces agrégats doivent être fragiles, car sans variation de la vitesse d'agitation, ils finissent par se casser et au bout de 350 min, la suspension est à nouveau constituée de particules de l'ordre de taille des particules primaires ainsi que d'agrégats avec un rapport fraction volumique agrégats/fraction volumique particules primaires de l'ordre de 0.5.

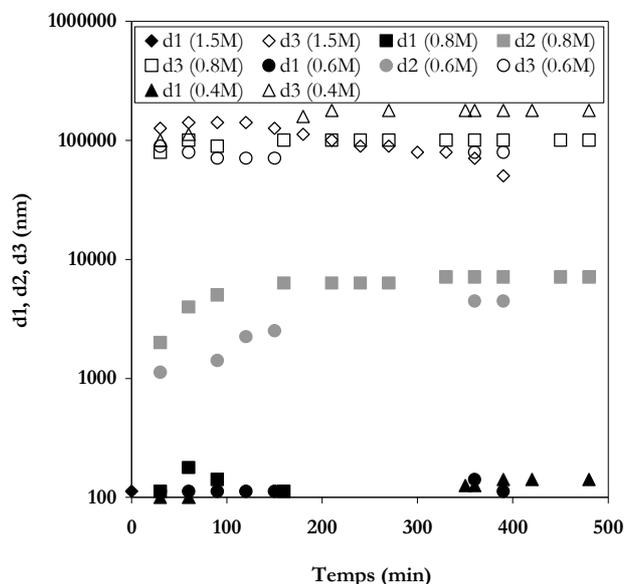


Figure 4-18 : Comparaison de l'évolution des modes ($d1$ =mode des particules primaires et $d2$ et $d3$ =modes des agrégats) des distributions de taille de particules pour les expériences n°11, 12, 13 et 14.

Selon *Spicer et Pratsinis (1996)*, l'augmentation de la taille moyenne des floccs avec l'augmentation de la concentration en flocculant indique clairement le renforcement des liaisons entre les particules primaires et les floccs. En effet, d'après *Dentel et Gossett (1988)*, selon le mode de déstabilisation, l'augmentation de la concentration en flocculant peut soit augmenter la taille moyenne des particules ou la concentration en nombre des particules, soit entraîner l'augmentation du taux de croissance des floccs. En accord avec les résultats obtenus par *Spicer et Pratsinis (1996)*, au cours des expériences d'agrégation menées pour cette étude, augmenter la concentration de chlorure de sodium augmente la vitesse d'apparition des agrégats (due à l'augmentation de l'efficacité de collision des particules) ainsi que la taille des agrégats, en les rendant probablement plus résistants à la rupture.

IV-2-3-4. Influence de la vitesse d'agitation

Expériences 4, 7, 8 et 9.

Les grandeurs caractéristiques de l'écoulement selon la vitesse d'agitation dans la cuve sont récapitulées dans le *Tableau 4-5*.

Vitesse d'agitation (tr.min ⁻¹)	N (s ⁻¹)	Re	ϵ (W.kg ⁻¹)	Micro-échelle de Kolmogorov - λ_k (μ m)
250	4.17	13280	0.02	87.7
450	7.50	27000	0.10	56.5
690	11.50	41400	0.35	41.0
1120	18.67	67200	1.52	28.5

Tableau 4-5 : Grandeurs caractéristiques de l'écoulement selon la vitesse d'agitation dans la cuve

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 (cf Figure 4-19). 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 (cf Tableau 4-6), 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.

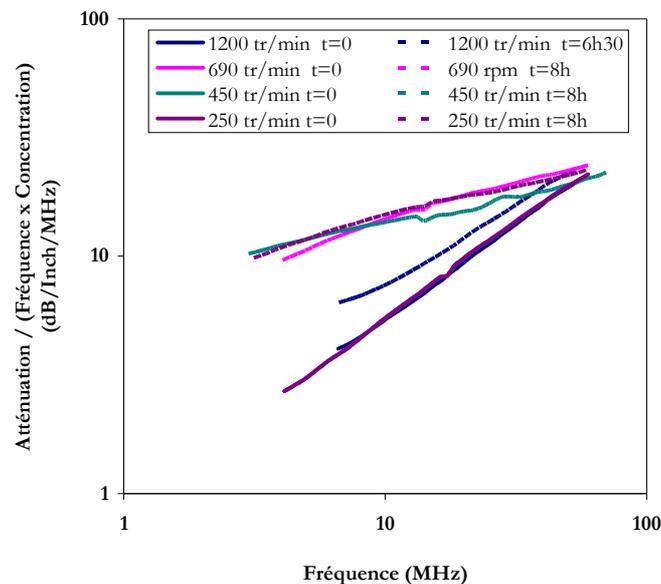


Figure 4-19 : Comparaison de l'évolution des spectres d'atténuation acoustique au sein de la suspension en début d'agitation et au bout de 8h de procédé (expériences n°4, 7 et 8).

Expérience	1120 tr.min ⁻¹		690 tr.min ⁻¹		450 tr.min ⁻¹		250 tr.min ⁻¹	
	t=0	t=8h	t=0	t=8h	t=0	t=8h	t=0	t=8h
Pente spectre d'atténuation	0.7975	0.6570	0.8097	0.3330	0.8097	0.2613	0.8097	0.2771
Fréquence jonction	> 100 MHz		65 MHz		52 MHz		60 MHz	

Tableau 4-6 : Pentas des spectres d'atténuation assimilés à des droites et fréquences jonction – effet de la vitesse d'agitation.

Les résultats issus de l'analyse granulométrique par diffraction laser de l'expérience à 250 tr.min⁻¹ ne seront pas traités ici car les analyses effectuées se sont révélées peu reproductibles. En effet, au cours de cette expérience, la quantité et la taille des agrégats formés ont été importantes ne permettant aucune reproductibilité des mesures en milieu dilué. Les agrégats, relativement fragiles semble-t-il dans ce cas, se sont fragmentés à chaque mesure différente effectuée.

Pour une vitesse d'agitation de 450 tr.min⁻¹, la distribution de taille de particules devient bimodale et continue d'évoluer vers les tailles les plus grandes. Pour une vitesse d'agitation de 690 tr.min⁻¹, la taille maximale est plus grande que précédemment, mais au temps final, il y a moins d'agrégats et plus de particules primaires. Pour une vitesse d'agitation de 1120 tr.min⁻¹, la distribution de taille reste monomodale au cours du procédé.

On peut supposer que les évolutions des tailles des agrégats et des concentrations massiques en particules primaires et en agrégats sont la conséquence de deux processus contradictoires :

- l'augmentation de la fréquence de collision due à l'augmentation du cisaillement par agitation, qui expliquerait l'augmentation de la taille des agrégats entre l'expérience 4 (450 tr.min⁻¹) à l'expérience 7 (690 tr.min⁻¹).

- et la diminution de l'efficacité de collision due à l'augmentation de l'agitation (*van der Ven et Mason, 1977*) ou à la rupture des agrégats dès qu'ils se forment, ce qui expliquerait la diminution de la concentration massique du pic des agrégats lorsque la vitesse d'agitation augmente. Au cours de la croissance des agrégats, la rupture devient de plus en plus importante car la taille des agrégats susceptibles d'être pris dans la turbulence augmente (*Spicer et Pratsinis, 1996*).

Nous observons effectivement une diminution de la taille moyenne des agrégats lorsque la vitesse d'agitation passe de 690 à 1120 tr.min⁻¹. Dans tous les cas toutefois, cette taille reste très inférieure à la micro-échelle de Kolmogorov calculée sur la base de la vitesse d'agitation imposée dans la cuve.

Nous avons vu par ailleurs, que lors des essais effectués à 450 tr.min⁻¹ sans mise en ligne de l'Ultrasizer, la taille moyenne des plus gros agrégats obtenus en fin du processus d'agrégation est de l'ordre d'une centaine de micromètres, quelle que soit la concentration en sel utilisée ; celle-ci agissant plutôt sur la cinétique d'agrégation et la proportion de chacune des populations. Remarquons de plus, que la micro-échelle de Kolmogorov à 450 tr.min⁻¹ est de 56 µm (*cf. Tableau 4-6*). Il n'est donc pas surprenant, dans le cas du dispositif sans mise en circulation de la suspension, que la taille même des plus gros agrégats soit d'environ 100 µm. En effet, des études ont montré (*Bouyer, 2002*) que dans une cuve agitée standard munie d'un agitateur de type A310, quel que soit le gradient de cisaillement imposé à la suspension, le diamètre maximal des agrégats est compris entre la valeur de la micro-échelle et sept fois cette valeur.

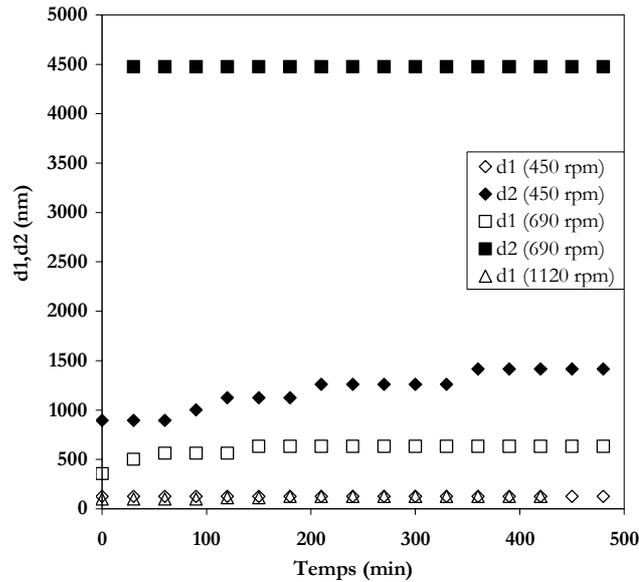


Figure 4-20 : Comparaison de l'évolution des modes (d_1 =mode des particules primaires et d_2 =mode des agrégats) des distributions de taille de particules pour les expériences n°4, 7 et 8.

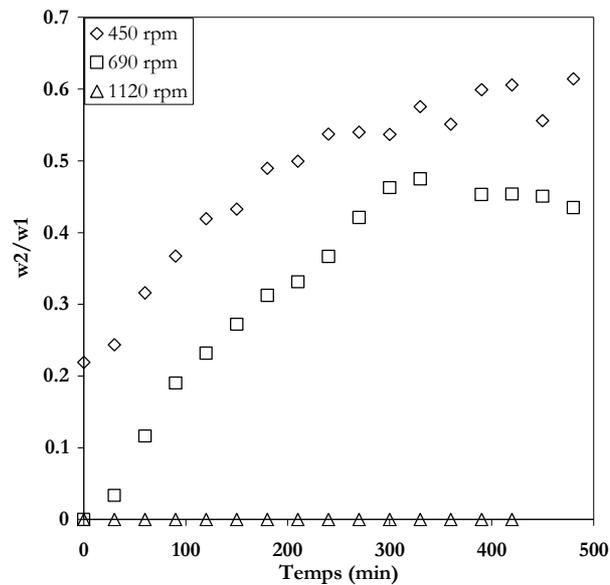


Figure 4-21 : Comparaison de l'évolution du taux w_2/w_1 des distributions de taille de particules pour les expériences n°4, 7 et 8.

IV-2-3-5. Observation expérimentale de la rupture

Expériences 6 et 6*.

Les expériences 6 et 6* permettent de mettre en évidence la rupture des agrégats par augmentation du cisaillement au sein de la cuve. En effet, à la fin de l'expérience 6 réalisée sur 6h30, la suspension agrégée ne contient plus que des agrégats dont la distribution de taille expérimentale est monomodale et centrée

sur un diamètre moyen d'environ 3.5 μm . Plusieurs paliers de vitesse d'agitation (*Figure 4-22*) ont alors été imposés à la suspension afin d'observer leur influence sur le comportement des agrégats.

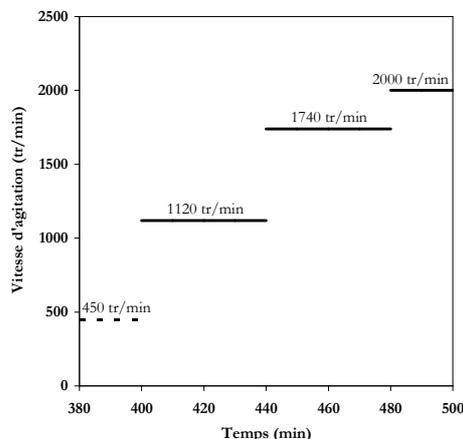


Figure 4-22 : Rampe de vitesse d'agitation réalisée au cours de l'expérience 6*.

L'analyse des échantillons en diffraction laser nous permet de tracer l'évolution des distributions de taille de particules caractéristiques du phénomène de rupture des agrégats dû à l'augmentation du cisaillement dans la cuve. Les distributions de taille tracées en pourcentage en volume cumulé permettent de mieux mettre en évidence les variations de modalité des distributions (*Figures 4-23 et 4-24*). En effet, la distribution finale sous 450 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ est monomodale et correspond à un pic constitué uniquement d'agrégats. Lorsque la vitesse est augmentée brutalement jusqu'à 1120 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, la taille des agrégats diminue légèrement mais la population reste monomodale. L'agitation est maintenue à 1120 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à ce que la distribution de tailles se stabilise. Au bout de 40 min, la vitesse est brutalement augmentée à 1740 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. La distribution de tailles redevient alors bimodale avec une population d'agrégats dont la taille est légèrement inférieure à celle des agrégats précédents et une autre population dont la taille moyenne est aux alentours de 200 nm. Puis la distribution de taille se stabilise rapidement. Lorsqu'on augmente alors à nouveau la vitesse d'agitation jusqu'à 2000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, les agrégats sont encore plus fragmentés et le pic de petites particules aux alentours de 150 nm devient prépondérant.

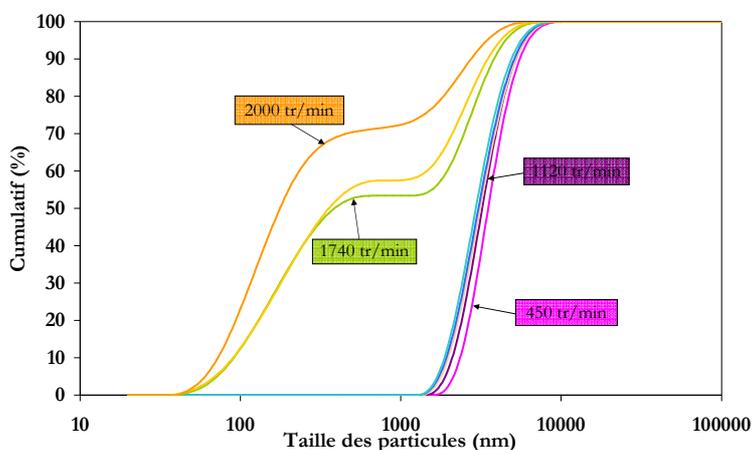


Figure 4-23 : Distributions de taille de particules représentées en pourcentages volumiques cumulés au cours de l'exp. 6*.

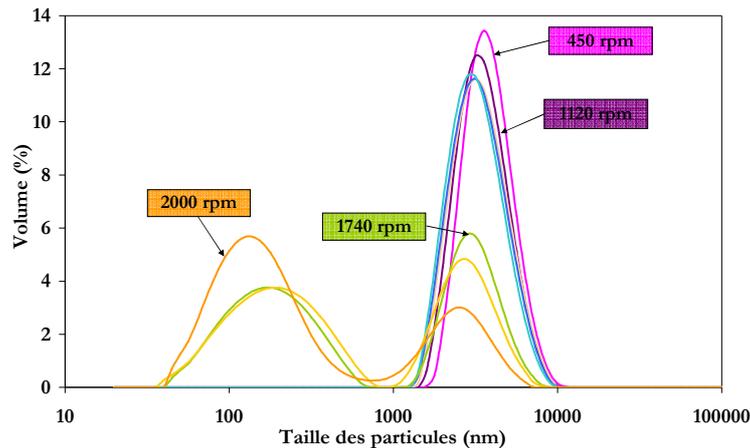


Figure 4-24 : Distributions de taille de particules au cours de l'expérience 6* en régime stationnaire.

Cette expérience met en évidence la redispersabilité des agrégats formés. On observe aussi que la taille maximale des agrégats est fonction du cisaillement dans la cuve.

La rupture est principalement liée à la présence de zones où l'énergie est fortement dissipée. Elle est contrôlée par le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente.

$$\varepsilon = N_p \frac{N^3 D^5}{V} \quad (4-5)$$

Pour un mobile axial de type A310 à trois pâles en régime turbulent dans une cuve de taille standard munie de quatre chicanes, le nombre de puissance est $N_p=0.3$ (Roustan *et al.*, 2005). Sur la Figure 4-25, le diamètre moyen des agrégats est tracé en fonction du taux de dissipation moyen de l'énergie cinétique turbulente. Sa variation est quasi linéaire.

Les forces hydrodynamiques auxquelles l'agrégat est soumis peuvent être appréhendées de deux manières différentes : en terme de contraintes locales, ou en terme de gradient de vitesse local. Boyer (2002) montre que la dépendance de la taille avec le taux de dissipation de l'énergie est la même que les phénomènes de rupture des agrégats soient dus à des gradients de vitesse locaux ou à des contraintes locales :

$$d \propto \varepsilon^{-1/4} \quad (4-6)$$

On ne retrouve cependant pas ici une dépendance du diamètre moyen des agrégats selon une loi puissance de ce type.

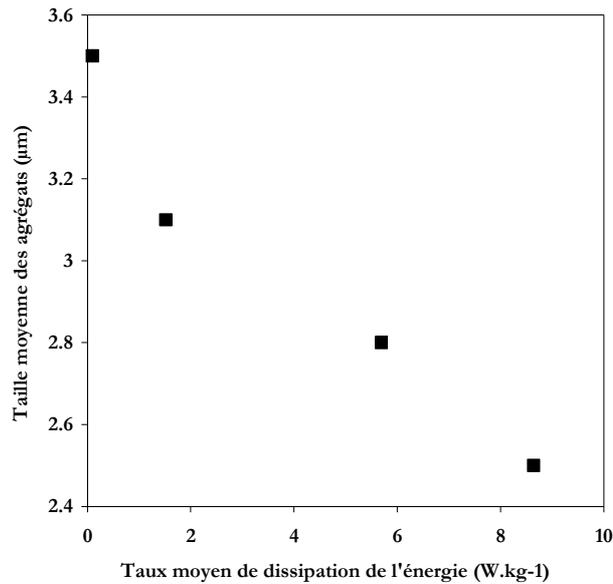


Figure 4-25 : Diamètre moyen des agrégats en fonction du taux de dissipation moyen de l'énergie cinétique turbulente pour les expériences 6 et 6*.

Il est important de remarquer que cette série d'expériences prouve que la vitesse de rotation du mobile d'agitation dans la cuve agitée influe sur la taille des agrégats. C'est donc bien que le cisaillement dans la cuve a une influence sur la taille des particules en suspension. Le moyen dont nous disposons pour qualifier l'influence que devrait avoir ce cisaillement sur la taille des agrégats formés est de se référer aux valeurs de l'échelle de Kolmogorov. Les valeurs calculées varient de 18 à 88 µm sur la gamme de vitesse d'agitation utilisée (allant de 2000 à 250 tr.min⁻¹).

Cependant, les expériences précédentes ont montré que dans le cas du dispositif expérimental complet (comprenant la circulation dans la pompe péristaltique et le passage dans la cellule en ligne de l'Ultrasizer), la taille des agrégats est limitée aux alentours de 4 µm, alors que dans le cas du dispositif expérimental réduit (cuve agitée uniquement), les agrégats formés sont beaucoup plus gros de l'ordre de 100 µm.

Donc si on considère que le cisaillement dans la cuve dû à l'agitation est le seul paramètre contrôlant la taille maximale des agrégats, il est difficile d'expliquer que pour une partie des expériences, on limite la croissance des agrégats à 4 µm (taille toujours inférieure à l'échelle de Kolmogorov dans la cuve). La comparaison des expériences selon le type de dispositif amène à se demander quel est le phénomène qui a limité la croissance des agrégats ou qui a induit une rupture importante dans le cas du dispositif complet au point de limiter autant la taille des plus grosses particules.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées afin d'expliquer ces observations.

En effet, une première hypothèse serait que c'est le système de mise en circulation de la suspension qui casse les agrégats ou les empêche de se former. Il nous est possible de déterminer le régime d'écoulement de la suspension dans les tuyaux allant de la cuve agitée à la pompe et de la pompe à la cellule de mesure de l'Ultrasizer. Le débit de suspension mesuré en sortie de pompe est de 20 mL.s⁻¹. On en déduit que dans

le tuyau cylindrique de 8 mm de diamètre interne, la vitesse de la suspension est de 0.4 m.s^{-1} et que le nombre de Reynolds du fluide est $Re=3002$. Le régime d'écoulement est donc transitoire à la limite du turbulent. En considérant un régime turbulent dans les tuyaux, et des fluctuations de vitesse de l'ordre de 20 % ou 50 % (valeurs arbitraires estimées afin de rendre compte de la grande turbulence induite par la pompe car dans le cas d'une pompe péristaltique, le refoulement est très saccadé), on calcule une micro-échelle de Kolmogorov de l'ordre de $44 \mu\text{m}$ ou $28 \mu\text{m}$ respectivement. Ces valeurs nous permettent de déduire que ce n'est sans doute pas non plus le régime d'écoulement à l'intérieur des tuyaux qui a limité la croissance des agrégats.

L'autre point principal de l'écoulement mis en œuvre est la pompe péristaltique. L'effet de pompage dans ce type de pompe est obtenu par la compression du tuyau par des sabots fixés sur le rotor. Les sabots, en se déplaçant, entraînent le liquide jusqu'au refoulement. Il ne nous est pas possible de quantifier la compression du tuyau au sein de la pompe et donc l'effet de cette compression sur les structures particulières en suspension dans le fluide en circulation. Mais il est relativement clair que, selon les réglages de la pompe, le mécanisme même de pompage doit avoir un effet sur la taille des agrégats formés, sans doute en cassant les gros agrégats venant de séjourner un certain temps dans la cuve et circulant afin de retourner dans la cuve en passant par la cellule de mesure de l'Ultrasizer.

Une seconde hypothèse serait que l'hydrodynamique au sein de la cellule de mesure de l'Ultrasizer en cours de mesure (environ 2 min toutes les 30 min) ait elle aussi une influence sur la taille des agrégats formés. En effet, comme nous l'avons expliqué précédemment, le comportement de la cuve de mesure est assimilable à celui d'un piston car le transducteur à ultrasons mobile se déplace au sein de la cuve pendant la mesure en se positionnant à différentes distances du transducteur récepteur déterminées lors de la stratégie de mesure. Il serait donc intéressant d'étudier l'hydrodynamique de ce système pour déterminer précisément son influence sur les particules en suspension. Cependant, puisque ce mouvement du transducteur n'a lieu qu'à chaque mesure, c'est-à-dire pendant 2 min toutes les 30 min, et qu'il est relativement lent, nous serons tentés de penser qu'il n'a peut-être pas une influence prépondérante sur la taille des particules en suspension.

Et enfin, une dernière hypothèse pour tenter d'expliquer la limitation de croissance des agrégats lors de l'utilisation du dispositif en ligne de l'Ultrasizer serait que lors de chaque mesure, les ultrasons émis seraient susceptibles de casser les gros agrégats. Cependant, aux fréquences auxquelles les signaux ultrasonores sont émis par l'Ultrasizer, ils ont une puissance (par unité de surface) inférieure à $10 \mu\text{W.s}^{-2}$. A ce niveau d'énergie, les ultrasons seraient éventuellement susceptibles d'avoir un effet par exemple au cours d'un procédé de cristallisation lors de la nucléation pendant laquelle les molécules de soluté s'organisent en clusters jusqu'à atteindre une taille critique d'apparition des nucléi. Par contre, les liaisons formées au cours de l'agrégation sont assez fortes pour que la faible énergie acoustique ne soit suffisante pour les rompre. Si toutefois, les ultrasons avaient une influence sur l'agrégation, par amalgame avec la nucléation, ce serait sur la phase d'agrégation péricinétique de formation des agrégats où les liaisons entre

particules sont encore faibles et non pas sur la phase orthocinétique de croissance des agrégats où c'est pourtant là que l'agrégation est limitée. Aucun travail de la littérature ne rapporte par ailleurs un quelconque effet des ultrasons émis par spectroscopie acoustique sur des processus d'augmentation ou de réduction de taille.

L'hypothèse de rupture des agrégats au passage de la pompe péristaltique nous apparaît comme l'hypothèse la plus probable. Cet effet est particulièrement important ici puisqu'à chaque instant, 1/3 du volume total de la suspension circule dans la boucle de dérivation.

IV-2-4. Conclusion : Interprétation des mécanismes d'agrégation de la silice colloïdale

Le suivi des distributions de taille des particules pendant le procédé de déstabilisation montre l'existence d'au moins deux étapes d'agrégation ayant des cinétiques différentes : une agrégation péricinétique lente des petites particules primaires (jusqu'à environ 500 nm) suivi d'une agrégation péricinétique rapide des agrégats plus larges (jusqu'à plus de 5 μm dans le cas d'une population bimodale et 100 μm dans le cas d'une population trimodale).

L'influence des différents paramètres opératoires est mise en évidence par ces expériences. On observe alors qu'une augmentation de l'un des paramètres physico-chimiques du procédé, comme la concentration en silice, la concentration en sel ou la température, intervient dans la cinétique de la première étape de l'agrégation. Au contraire, la vitesse d'agitation, qui est un paramètre hydrodynamique, n'a pas d'influence sur l'évolution de la distribution de taille des particules durant la première étape du procédé d'agrégation, mais influence la taille finale des agrégats et le nombre total final de particules.

IV-3. Structuration des particules

Pour analyser de manière plus complète le phénomène d'agrégation de la silice colloïdale, il est intéressant d'étudier les différentes structures que peuvent avoir ces agrégats selon les mécanismes de leur formation qui sont gouvernés par les conditions expérimentales. Pour cela, deux types de techniques d'analyses ont été utilisées : la diffraction laser aux grands angles et la rhéologie dynamique. La structuration des agrégats sera aussi étudiée au travers de l'évolution de la viscosité de la suspension en cours d'agrégation.

IV-3-1. Détermination de la dimension fractale par diffraction laser aux grands angles

IV-3-1-1. Théorie de la diffraction laser aux grands angles

La diffraction statique de la lumière est présentée comme une méthode très utile pour obtenir des informations sur la structure des agrégats (*Thill et al., 2000*). Ceci est principalement dû à la nature non-intrusive des mesures. Cependant, l'interprétation des données nécessite certaines hypothèses.

Pour un agrégat fractal sans diffusion multiple, l'intensité lumineuse angulaire diffractée, I_{diff} , peut s'exprimer ainsi

$$I_{diff} \propto F(q) \cdot S(q) \quad (4-7)$$

où $F(q)$ est le facteur de forme, $S(q)$ le facteur de structure et q le vecteur de diffraction défini par la relation suivante

$$q = \frac{4\pi m}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4-8)$$

où m est le contraste optique, λ la longueur d'onde de l'onde incidente et θ l'angle de diffraction.

Le facteur de forme est l'intensité diffusée par les particules primaires sphériques et le facteur de structure est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation moyenne en masse. Dans le cas de géométrie fractale, $S(q)$ est une loi puissance de la forme

$$S(q) \propto q^{-D_f} \text{ si } r \ll 1/q \ll \chi \quad (4-9)$$

où r est le rayon des diffuseurs et χ la distance au-delà de laquelle la distribution en masse à l'intérieur de l'agrégat ne peut plus être considérée comme fractale. En dehors des limites de validité de cette équation, le facteur de structure est constant et égal à 1 pour $1/q < r$. L'équation (4-9) est aussi valide pour un agrégat unique. Au sein d'une dispersion, tous les agrégats contribuent différemment à la fonction $S(q)$ de par les variations de taille dans les limites de validité de χ . Ceci implique que la tendance globale de la courbe n'est pas strictement la dimension fractale, mais une combinaison de la structure et de la forme de la distribution de taille.

IV-3-1-2. Méthodologie expérimentale

Les mesures ont été effectuées avec le granulomètre laser Mastersizer 2000 (Malvern Instruments). Nous avons utilisé un logiciel permettant d'interpréter les signaux angulaires de diffusion en considérant les diffuseurs comme des sphères pleines. Nous pouvons ainsi déterminer l'évolution du facteur de structure en fonction du vecteur de diffraction pour les échantillons de suspension de silice prélevés après différents temps d'opération. Les données ont été traitées de deux façons différentes :

- Dans un premier temps, on a déterminé la pente moyenne de la zone linéaire de la représentation log-log de $S(q)$. D'après *Zhang et Buffle (1996)*, l'opposé de cette valeur est interprété comme la dimension fractale apparente (D_{fa}) des agrégats du système. Mais cette méthode ne tient pas compte de

la polydispersité en taille des agrégats. D'après *Texeira (1988)*, cette valeur structurale sous-estime la valeur réelle.

- Afin de tenir compte de la polydispersité en taille des agrégats, nous avons dans un second temps recherché la droite tangente maximale à la représentation log-log de $S(q)$. Sachant que la distribution en taille abaisse la pente du facteur de structure (*Texeira, 1988*), la valeur opposée de cette pente est considérée comme la dimension fractale à laquelle est associée la polydispersité en taille la plus réduite. Elle est notée Df_r . Cette dernière méthode permet de coupler les données issues de l'analyse granulométrique avec la valeur structurale Df_r .

La *Figure 4-26* illustre la détermination des valeurs Df_a et Df_r à partir du facteur de structure expérimental d'un échantillon de silice colloïdale. Ces deux méthodes ne permettent cependant peut-être pas d'accéder à la véritable mesure de la dimension fractale dans le cas où l'arrêt de l'agrégation et la dilution des échantillons modifieraient la structure des agrégats en suspension.

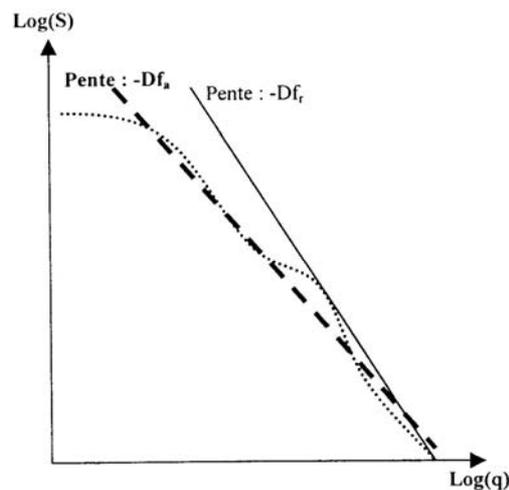


Figure 4-26 : Méthode de mesure structurale à partir des analyses aux grands angles par diffraction laser.

IV-3-1-3. Détermination expérimentale de la dimension fractale

Relation structure/granulométrie

Le *Tableau 4-7* rassemble les résultats structuraux et granulométriques des analyses effectuées sur les suspensions au cours de certaines des expériences d'agrégation.

La dimension fractale apparente est toujours inférieure à la dimension fractale réduite. Globalement, les valeurs de Df_a sous-estiment la dimension fractale réelle car elles sont définies à partir de la méthode de régression linéaire. Au contraire, la droite de pente $-Df_r$ se trouve au dessus de tous les points expérimentaux de par sa définition. Les valeurs de Df_r varient moins que celle de Df_a d'un échantillon à l'autre. Les écarts-types caractérisant les populations de Df_a et Df_r sont respectivement de 0.19 et 0.14. Cela

résulte du fait que Df_r est associée à une distribution granulométrique minimale qui tend à réduire les différences entre les échantillons.

D'une manière générale, d'après les valeurs de dimension fractale mesurées, nous observons que la méthode par diffraction laser donne lieu à des mesures structurales très cohérentes. De plus, la précision des mesures structurales par diffusion laser est satisfaisante car elle permet de discerner des variations structurales d'un échantillon à l'autre.

Type d'expérience	Conditions expérimentales N° [$[SiO_2]$]/ [$[NaCl]$]/T/v	Mesure structurale		Mesure granulométrique	
		Df_a	Df_r	Nombre de modes	d_{90} (μm)
Avec recirculation vers Ultrazizer	1 [3%/0.8M/25°C/450]	1.43	2.23	2	2.287
	2 [6%/0.8M/25°C/450]	1.54	2.20	2	1.696
	3 [10%/0.8M/25°C/450]	1.44	2.19	2	1.245
	4 [20%/0.8M/25°C/450]	1.55	2.26	2	2.032
	5 [20%/0.8M/12°C/450]	0.64	1.24	1 (particules primaires)	0.217
	6 [20%/0.8M/65°C/450]	1.49	2.05	1 (agrégats)	3.911
	7 [20%/0.8M/25°C/1120]	0.48	1.38	1 (particules primaires)	0.202
	8 [20%/0.8M/25°C/690]	1.42	2.19	2 (agrégats)	0.888
Sans recirculation	12 [20%/1.5M/25°C/450]	1.77	2.20	1 (agrégats)	32.922
	13 [20%/0.4M/25°C/450]	0.81	1.43	2	25.714
	14 [20%/0.8M/25°C/450]	1.73	2.18	3	15.816

Tableau 4-7 : Analyse structurale des suspensions agrégées de silice colloïdale par diffraction laser au cours du procédé d'agrégation en fonction des conditions expérimentales : la concentration en silice $[SiO_2]$ exprimée en pourcentage massique, la concentration en sel $[NaCl]$ exprimée en $mol.L^{-1}$, la température T exprimée en $^{\circ}C$ et la vitesse d'agitation v exprimée en $tr.min^{-1}$.

La dimension fractale des agrégats est comprise entre les valeurs Df_a et Df_r . Dans toutes les expériences, sauf les expériences n°5, 7 et 13 où les agrégats sont très peu nombreux, la dimension fractale Df est comprise entre les valeurs $1.42 < Df < 2.26$. On peut donc penser que quelles que soient les conditions opératoires, et quel que soit donc le mécanisme, les agrégats formés sont relativement peu compacts, mais au contraire, assez lâches et ouverts.

Il ne semble y avoir aucune corrélation entre la structure (D_f) et la taille des agrégats que l'on peut approximer par le d_{90} de la distribution. Cela met en évidence que la structure et la taille des agrégats de

silice sont des paramètres indépendants. Ces données dépendent plutôt du mécanisme de transport des particules.

Relation structure/mécanisme d'agrégation

Les valeurs des dimensions fractales mesurées pour les différentes expériences permettent de préciser quels sont les mécanismes qui ont prédominé lors de la formation des agrégats. Dans le cas d'une faible température ($T=12^{\circ}\text{C}$ – Expérience 5), où l'agrégation est extrêmement lente, et le cas d'une trop faible concentration en sel ($[\text{NaCl}]=0.4\text{ M}$ – Expérience 13), où l'agrégation est également lente, le mécanisme de formation des agrégats est très lent et de type RLCA. Généralement, dans ce cas, les agrégats formés sont assez compacts et leur dimension fractale est de l'ordre de $D_f \sim 2.1$. Cependant, ici, la dimension fractale observée est beaucoup plus faible, inférieure à 1.5. Ceci est sans doute dû au fait que la cinétique d'agrégation pour ces deux expériences est trop faible pour le temps d'observation de 8h. D'ailleurs, les analyses granulométriques nous permettent de conclure que, sur cette durée, très peu d'agrégats sont formés. En ce qui concerne l'expérience 7 où une forte vitesse d'agitation est mise en oeuvre (vitesse d'agitation = 1120 tr.min^{-1}), la dimension fractale est faible à cause du phénomène de rupture ou de diminution de l'efficacité de collision. Ainsi, pour les trois expériences 5, 13 et 7, la taille des agrégats formés est certainement insuffisante pour que la dimension fractale ait un sens comme nous l'avons mentionné au Chapitre I, *paragraphe I-2-3-1*.

Pour toutes les autres expériences, les valeurs de la dimension fractale sont un peu plus élevées. Mais entre la détermination de la dimension fractale réduite et la dimension fractale apparente, il n'est pas facile de déterminer le mécanisme de formation des agrégats de silice. Cependant, puisque la dimension fractale est dans tous les cas inférieure à la dimension fractale réduite, il semblerait que le mécanisme de formation des agrégats prédominant est de type DLCA.

Influence des paramètres opératoires sur la structure des agrégats

La *Figure 4-27* permet de mettre en évidence l'influence des différents paramètres du procédé sur la structure des agrégats formés.

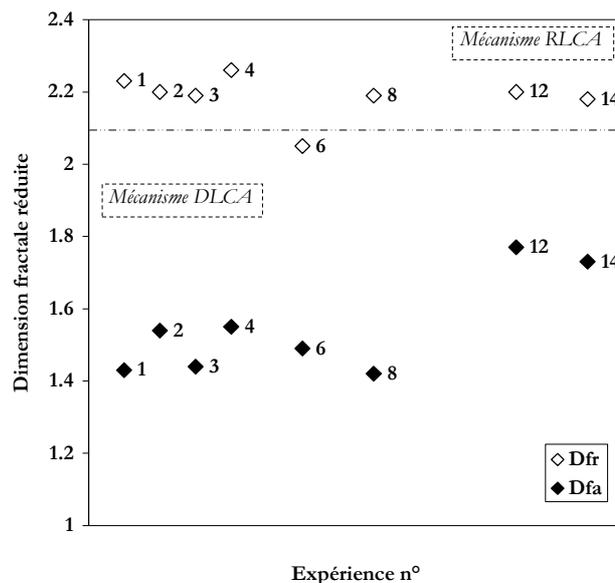


Figure 4-27 : Dimensions fractales apparentes et réduites pour les différentes expériences d'agrégation.

La concentration en silice, dans la gamme dans laquelle ont été faites les différentes expériences, n'a pas ou peu d'influence sur la valeur de la dimension fractale, donc sur le mécanisme de formation des agrégats.

Les analyses granulométriques ont montré qu'à 12°C, l'agrégation est très lente et à la fin des 8h d'analyses, la suspension ne comprend presque pas d'agrégats. Or, comme nous l'avons expliqué au Chapitre I, il est nécessaire que l'agrégat soit constitué d'un nombre minimum de particules primaires pour être considéré comme fractal, ce qui n'est sans doute pas le cas des quelques agrégats formés à 12°C. Nous ne tiendrons donc pas compte de la valeur de la dimension fractale mesurée pour cette expérience.

Par contre, l'augmentation de la température accélérant nettement la cinétique d'agrégation, les agrégats formés à 65°C sont donc normalement beaucoup plus lâches que ceux formés à 25°C, ce qui explique la diminution de la dimension fractale.

D'après *Spicer et Pratsinis (1996)*, dans le cas de la floculation, les différents gradients de cisaillement au sein d'une cuve agitée produisent une distribution de la structure des floes résultant de processus simultanés : la croissance des agrégats induite par le cisaillement, la rupture ainsi que la restructuration. La *Figure 4-27* montre une légère diminution de la dimension fractale avec l'augmentation du cisaillement (comparaison des expériences 4 à 450 tr.min⁻¹ et 8 à 690 tr.min⁻¹). Cette évolution caractérise l'augmentation de l'efficacité de collision avec l'augmentation de la vitesse d'agitation donnant lieu dans l'expérience 8 à une agrégation plus rapide donc à la formation d'agrégats plus ouverts.

L'augmentation de la concentration en sel entraîne la formation d'agrégats plus gros mais aussi plus résistants car plus compacts puisque la dimension fractale augmente. Ce résultat a déjà été observé par

d'autres auteurs comme *Spicer et Pratsinis (1996)* lors de l'étude de la déstabilisation de particules de polystyrène par un hydrate de sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$.

L'observation de l'allure des figures de diffusion renseigne sur la vitesse des mécanismes de formation des structures. En effet, par exemple, lors de l'agrégation par déstabilisation de la suspension avec une solution de NaCl à 1.5 mol.L^{-1} , les figures de diffusion aux grands angles (*Figure 4-28*) sont très proches les unes des autres mettant en évidence la formation rapide des structures qui n'évoluent plus pendant la phase de croissance des agrégats.

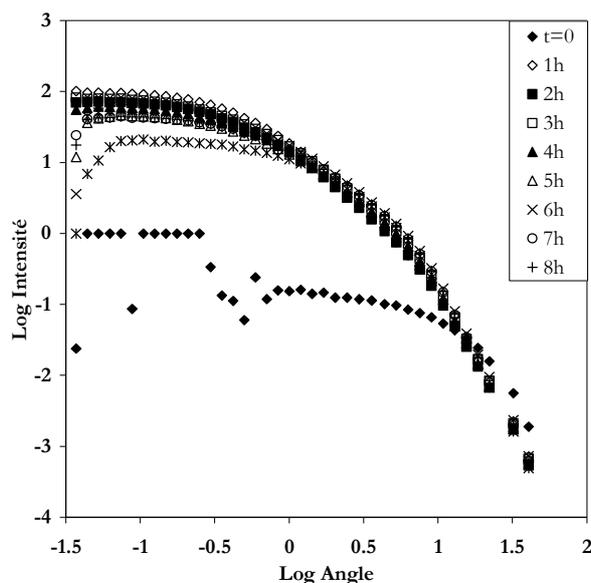


Figure 4-28 : Evolution du log de l'intensité en fonction du log de l'angle de diffraction au cours du procédé de l'expérience 12 ($[SiO_2]=20\%$ massique / $[NaCl]= 1.5 \text{ M}$ / $T=25^\circ\text{C}$ / 450 tr.min^{-1}).

IV-3-2. Principes et notions fondamentales de la rhéologie des suspensions denses

La rhéologie est l'ensemble des études de l'écoulement et des déformations des matériaux sous l'action de contraintes. Certains fluides, et tout particulièrement les suspensions concentrées, ne coulent pas sous l'action de la gravité seule lorsqu'ils reposent sur une surface en pente et il semble même qu'ils puissent reprendre une certaine consistance lorsqu'ils sont laissés au repos. Ce comportement est très différent de celui des liquides simples qui répondent immédiatement à toute sollicitation extérieure en s'écoulant et en conservant la même consistance. La résistance à l'écoulement de ces matériaux ne peut donc pas être caractérisée uniquement par la viscosité, mais aussi par plusieurs autres paramètres dépendant éventuellement des conditions d'écoulement.

D'une part, ces suspensions ont un comportement analogue à celui d'un liquide puisqu'elles peuvent être déformées de manière quelconque sans perdre leurs propriétés mécaniques. D'autre part, elles ont un comportement analogue à celui des solides puisqu'elles cessent de s'écouler si l'effort appliqué est insuffisant. Ainsi, la résistance à l'écoulement des suspensions est liée à la rigidité du réseau de particules

formé au sein du liquide. La rhéologie permet donc une mesure macroscopique de la force nécessaire pour vaincre les résistances à l'écoulement induites par cet édifice.

IV-3-2-1. Grandeurs fondamentales de la rhéologie

Nous rappellerons dans ce paragraphe les grandeurs fondamentales de la rhéologie ; ce qui nous permettra également d'introduire les notations utilisées dans la suite du document.

Contrainte de cisaillement

La contrainte de cisaillement τ est la grandeur fondamentale en rhéologie. Au cours d'un mouvement de cisaillement simple (cisaillement permanent d'un fluide entre deux plans parallèles par exemple), deux couches successives en contact se déplacent l'une par rapport à l'autre. Les forces de cisaillement, forces de frottement apparaissant à la surface de ces deux couches, s'exercent tangentiellement à leur surface.

La contrainte de cisaillement est définie comme les forces de cisaillement rapportées à l'unité de surface et est définie par l'équation

$$\tau = \frac{dF}{dS} \quad (4-10)$$

Déformation

La déformation et la vitesse de cisaillement sont des grandeurs cinématiques fondamentales. Dans le cas où le fluide est cisailé entre deux plans parallèles, le plan supérieur étant en mouvement de translation dans la direction x à la vitesse v par rapport au plan inférieur (*Figure 4-29*), la déformation due au cisaillement est définie par l'équation

$$\Gamma = \frac{dv(y,t)}{dy} dt \quad (4-11)$$

La déformation dépend donc du gradient de vitesse généré entre deux couches de fluide infiniment voisines.

Vitesse de cisaillement

La vitesse de cisaillement est définie comme la variation temporelle de la déformation, soit encore dans le cas de l'écoulement de cisaillement pur défini précédemment :

$$\dot{\Gamma} = \frac{d\Gamma}{dt} = \frac{dv(y,t)}{dy} \quad (4-12)$$

La viscosité apparente η est alors définie comme le rapport de la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\Gamma}} \quad (4-13)$$

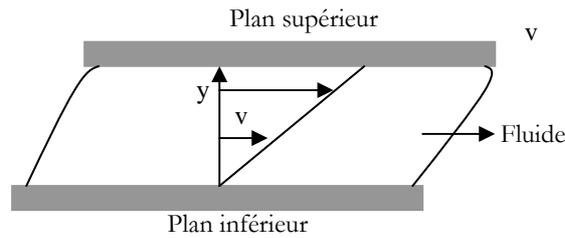


Figure 4-29 : Représentation schématique du cisaillement d'un fluide entre deux plans parallèles en mouvement relatif.

IV-3-2-2. Modes de mesure rhéologique

Deux modes de mesure peuvent être mis en œuvre : les mesures en cisaillement simple, appelé viscosimétrie et les mesures en mode dynamique. Les deux approches fournissent des renseignements totalement différents mais complémentaires quant à la caractérisation des suspensions. Ainsi, les mesures en cisaillement simple apportent des informations essentiellement sur le comportement en écoulement de la suspension, alors que les mesures en mode dynamique permettent de caractériser plus précisément son caractère viscoélastique.

En effet, les suspensions présentent des propriétés visqueuses. Cependant, certaines d'entre elles possèdent une structure complexe et peuvent donc présenter aussi des propriétés élastiques. Ce comportement se manifeste notamment lors de la suppression ou de l'application brutale d'une contrainte, par l'apparition d'un régime transitoire pendant lequel la structure de l'échantillon évolue avant de se stabiliser.

Un fluide viscoélastique récupère une partie de ses déformations après suppression des contraintes. La contrainte associée à une déformation diminue en fonction du temps.

Les propriétés viscoélastiques, déterminées par des mesures de cisaillement simple, ne sont pas faciles à déterminer et leur caractérisation ne fournit pas de paramètres clés identifiables. C'est pourquoi, la détermination des propriétés viscoélastiques des suspensions est réalisée en utilisant les propriétés de réponse oscillatoire des fluides soumis à des sollicitations de type sinusoïdal en fonction du temps.

En mode dynamique, l'échantillon est soumis à des contraintes ou à des déformations oscillantes en fonction du temps à une fréquence ω donnée. A l'instant initial ($t=0$) :

$$\Gamma = \Gamma_0 \cos(\omega t) \quad (4-14)$$

et
$$\tau(\omega) = \mu \omega \Gamma_0 \cos(\omega t + \alpha) = \tau_0 \cos(\omega t + \alpha) \quad (4-15)$$

La contrainte mesurée est en déphasage avec la déformation d'un angle α compris entre 0 et $\pi/2$. En fonction du temps de mesure, ce décalage par rapport aux conditions initiales devient :

$$\Gamma(\omega t) = \Gamma_0 \exp(j\omega t) = \Gamma_0 (\cos(\omega t) + j \sin(\omega t)) \quad (4-16)$$

Par analogie avec le solide de Hooke, un module de rigidité complexe $G^*(\omega)$ peut être défini de la manière suivante :

$$G^*(\omega) = \frac{\tau(\omega t)}{\Gamma(\omega t)} = G'(\omega) + jG''(\omega t) \quad (4-17)$$

La rigidité d'accumulation $G'(\omega)$ traduit la capacité du fluide à conserver l'énergie sous forme élastique (en phase avec la déformation). Les propriétés visqueuses sont exprimées par la rigidité de la dissipation $G''(\omega)$ (déphasage de $\pi/2$ par rapport à la déformation). Les relations trigonométriques classiques donnent :

$$\tan \alpha = \frac{G''}{G'} \quad (4-18)$$

Par conséquent, la mesure de l'angle de déphasage donne une information sur le comportement de la suspension en fonction du cisaillement appliqué, ainsi :

- si $\alpha < 45^\circ$, $G' > G''$: la suspension se comporte comme un solide (un gel par exemple) ;
- si $\alpha > 45^\circ$, $G' < G''$: la suspension se comporte comme un liquide.

A partir de la détermination des deux modules G' et G'' , l'analyse oscillatoire permet une identification très précise de la structure de la suspension. Elle peut être également utilisée pour mettre en évidence certaines transitions (fusion, transition vitreuse, gélification...).

IV-3-2-3. Typologie de l'écoulement

L'écoulement le plus simple est celui des fluides newtoniens où la contrainte varie linéairement avec la vitesse de cisaillement. Cependant, la majorité des fluides, dont les suspensions, présentent des comportements non newtoniens nécessitant l'utilisation de modèles rhéologiques plus complexes pour décrire leur comportement sous écoulement.

Fluides à contrainte critique (ou fluides à seuil, ou fluides plastiques)

La *Figure 4-30* représente un rhéogramme type de ce genre de fluide. On appelle fluides à seuil l'ensemble des fluides ne s'écoulant pas avant qu'une contrainte de cisaillement minimale ne leur soit appliquée.

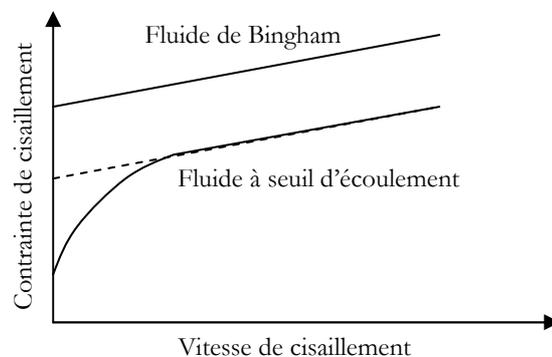


Figure 4-30: Rhéogrammes caractéristiques des fluides présentant un seuil d'écoulement.

Le *Tableau 4-8* fournit les principales lois d'écoulement utilisées pour décrire le comportement de tels fluides (*Midoux, 1993*). Le modèle de Herschel-Buckley permet de décrire la plupart des fluides plastiques. Le modèle de Bingham, modèle le plus simple, décrit les fluides s'écoulant comme des fluides newtoniens lorsque la contrainte seuil τ_B est dépassée. Ce modèle permet de décrire un grand nombre de matériaux : boue de forage, peintures à l'huile, suspensions agglomérées, etc.

Modèle	Loi rhéologique
Bingham	$\tau = \tau_B + \mu_B \dot{\Gamma}$
Herschel-Buckley	$\tau = \tau_H + K \dot{\Gamma}^n$
Casson général	$\tau^n = \tau_c^n + (k_c \dot{\Gamma})^n$
Casson	$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + (k_c \dot{\Gamma})^{1/2}$

Tableau 4-8 : Modèles rhéologiques pour les fluides à seuil.

Fluides sans contrainte critique

La *Figure 4-31* présente les courbes d'écoulement des deux principales catégories de fluide sans contrainte critique : les fluides pseudoplastiques (ou rhéofluidifiants) et les fluides dilatants (ou rhéoépaississants).

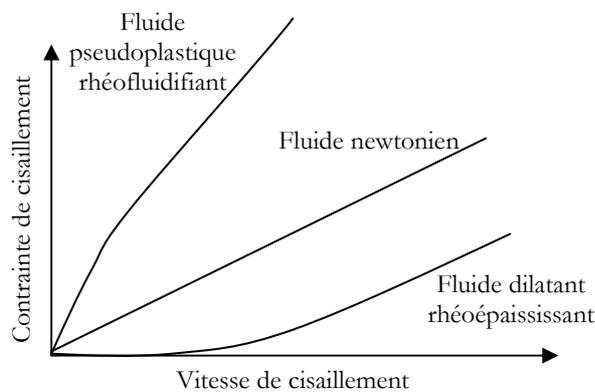


Figure 4-31 : Rhéogrammes caractéristiques des fluides ne présentant pas de seuil d'écoulement.

Les principales lois rhéologiques décrivant le comportement de tels fluides sont présentées dans le *Tableau 4-9* (*Midoux, 1993*).

Modèle	Loi rhéologique
Ostwald de Waele	$\tau = K\dot{\Gamma}^n$
Ellis	$\tau = \frac{\mu_0}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}} \dot{\Gamma}$
Cross	$\tau = \left[\tau_\infty + (\mu_0 - \mu_\infty) \left(1 + (\lambda\dot{\Gamma})^2\right)^{(n-1)/2} \right] \dot{\Gamma}$
Carreau	$\tau = \left[\tau_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{(1 + \dot{\Gamma}t_1)^p} \right] \dot{\Gamma}$

Tableau 4-9 : Modèles rhéologiques pour les fluides ne présentant pas de contrainte critique.

Parmi ces modèles d'écoulement, la loi d'Ostwald de Waele est la plus utilisée. Dans ce modèle, k est appelé la consistance du fluide et n l'indice d'écoulement. L'écart à l'unité de la valeur n ($0 \leq n \leq 1$), traduit les imperfections visqueuses du fluide (écart par rapport au fluide newtonien). Parmi les fluides présentant un comportement pseudoplastique, on compte les suspensions de particules asymétriques, les ciments, les colles, certaines peintures, etc.

Les fluides dilatants obéissent également à une loi puissance d'Ostwald mais avec $n > 1$, la vitesse de cisaillement croît avec l'augmentation de la contrainte de cisaillement. Cette catégorie de fluide est plus rare et correspond essentiellement à des suspensions dont la teneur en solide est importante ($\Phi > 50\%$). Ce type de comportement peut avoir pour origine une transition ordre/désordre entre les particules constitutives du fluide. Pour les faibles vitesses de cisaillement, les particules sont globalement alignées alors que pour les valeurs de cisaillement élevées, elles sont dispersées aléatoirement, ce qui induit une augmentation de viscosité.

Thixotropie

La consistance de certains fluides dépend aussi bien de la vitesse de cisaillement que de la durée du cisaillement. Dans ces conditions, la viscosité apparente n'est plus constante pour une valeur donnée de la contrainte de cisaillement (ou vitesse de cisaillement) mais dépend également du temps. Ainsi l'écoulement d'un matériau peut être facilité par l'agitation préalable de l'échantillon. La méthodologie étudiée, pour déterminer le caractère thixotrope, consiste le plus souvent à réaliser des cycles de cisaillement montée-palier-descente. Le cisaillement provoque une déstructuration qui conduit à l'obtention de rhéogrammes différents pour la montée et la descente en cisaillement. Ce caractère peut être associé à la réversibilité de la déstructuration. En effet, après un temps de repos suffisant, la suspension doit retrouver sa structure initiale. Toutefois, la caractérisation de la thixotropie des suspensions est très délicate, et la mesure doit être réalisée dans des conditions expérimentales strictement identiques.

IV-3-2-4. Relation structuration/comportement rhéologique

Les interactions entre particules jouent un rôle déterminant sur la stabilité et sur les propriétés rhéologiques d'une suspension. Les concepts développés par *De Gennes (1980)* pour la formation de gel de polymères ont été appliqués dans le cas de gels de colloïdes afin d'étudier les effets des forces interparticulaires sur l'élasticité des dispersions. Les propriétés macroscopiques, l'élasticité en particulier, des gels colloïdaux sont très dépendantes de leur structure au niveau microscopique ou nanométrique. Des théories ont été développées pour expliquer les propriétés élastiques des gels colloïdaux à partir de leur structure. De plus, de nombreux auteurs (*Channel et Zukoski, 1997 ; Shih et al., 1990 ; Pignon et al., 1997*) ont montré que les propriétés mécaniques (plasticité et module élastique) sont principalement gouvernées par la dimension fractale des agrégats constituant la structure et sont responsables du comportement rhéologique. En outre, de nombreuses suspensions agrégées présentent une variation, de type loi puissance, des paramètres rhéologiques en fonction de la concentration volumique des particules. De manière générale, ces auteurs proposent une variation du module élastique et du seuil d'écoulement suivant les équations suivantes :

$$G' \approx \Phi^\xi \quad (4-19)$$

et $\tau_c \approx \Phi^\zeta$. (4-20)

Les exposants ξ et ζ sont liés au mécanisme d'agrégation des particules, et à la dimension fractale des agrégats. Ces exposants sont reliés à la dimension fractale de la manière suivante :

$$\xi = \frac{d + d_1}{d - D_f} \quad (4-21)$$

et $\zeta = \frac{d}{d - D_f}$ (4-22)

avec $d=3$ la dimension Euclidienne, d_1 la « dimension chimique » des éléments et D_f la dimension fractale des agrégats. La valeur de d_1 est difficile à estimer, et de manière générale $d_1=1.3$ en première approximation.

Comme cela a été présenté au Chapitre I, il existe principalement deux modèles d'agrégation « cluster-cluster » qui dépendent de la probabilité de collage des agrégats. Dans le cas d'une croissance par collision (mécanisme DLCA), la probabilité de collage des agrégats est proche de 1, et la valeur de l'exposant ξ est de 3.5 ± 0.2 . Ce processus est tri-dimensionnel et entraîne la formation d'agrégats ouverts, dont la dimension fractale est d'environ 1.8. Lorsqu'il existe des répulsions interparticulaires, l'efficacité de collision est plus faible : l'agrégation péricinétique est lente, elle est limitée par la réaction (mécanismes RLCA). Dans ce cas, les agrégats formés ont des structures plus compactes que ceux formés par mécanisme DLCA, et une dimension fractale proche de 2.1. En effet, comme l'efficacité de collision est faible, les particules ont besoin d'entrer plusieurs fois en contact, avant de s'agréger, elles ont donc l'opportunité de s'interpénétrer et d'explorer plusieurs configurations (*Buscall et al., 1988*).

Dans ces modèles, les particules élémentaires ou les agrégats croissent jusqu'à ce qu'ils se « touchent », et forment ainsi un réseau particulaire qui occupe l'espace disponible. Lorsque la fraction volumique atteint une certaine valeur, la taille des agrégats cesse d'augmenter. Par conséquent, toute quantité de matière solide incorporée au réseau particulaire au-delà de cette concentration critique remplit les espaces vacants de la structure. Il n'en résulte en aucun cas une augmentation de la taille de l'agrégat mais plutôt une consolidation de l'édifice. C'est pourquoi, les lois d'échelles (équations 4-21 et 4-22) observées à faible concentration volumique ne sont souvent pas applicables pour des concentrations volumiques élevées. Ces observations ont conduit certains auteurs (Kantor et Webman, 1984 ; Shih et al., 1990) à considérer différents régimes rhéologiques suivant la force relative des liaisons responsables de la solidité de l'édifice. Ainsi, pour des faibles fractions volumiques ($\Phi < 0.1$), le régime est dit à « liaisons fortes » (*strong-link regime*), le module élastique et la contrainte seuil d'écoulement obéissent aux lois de Brown et Ball (équations 4-21 et 4-22). En revanche, pour des fractions volumiques en solide élevées ($\Phi > 0.1$), le régime est dit de « liaisons faibles » (*weak-link regime*), et l'équation (4-21) est modifiée de la manière suivante :

$$\xi = \frac{1}{d - D_f} \quad (4-23)$$

Il est possible de déterminer à quel régime rhéologique la suspension appartient, en considérant la variation de la limite de la viscoélasticité linéaire $\dot{\Gamma}_0$ en fonction de la fraction volumique. Cette grandeur croît avec Φ pour un régime de liaisons faibles, et décroît pour un régime de liaisons fortes.

L'estimation de la dimension fractale d'une suspension agrégée nécessite la détermination des modules élastiques pour différentes fractions volumiques en solide, et en considérant un régime rhéologique (liaisons fortes ou faibles), la pente de la droite $\log G' = f(\log \Phi)$ permet donc d'accéder à la dimension fractale de l'agrégat infini.

IV-3-3. Evolution de la viscosité au cours de l'agrégation

Pour analyser la structuration de la suspension au cours de l'agrégation, il est intéressant d'étudier l'évolution de son comportement rhéologique. Pour cela, deux types d'étude ont été menés : un suivi de la viscosité de la suspension au cours d'une expérience d'agrégation sous cisaillement constant en système Couette (expérience 18) et un suivi du comportement rhéologique d'échantillons prélevés au cours d'une expérience d'agrégation en cuve agitée (expérience 19). Ces travaux ont été effectués à l'IMF de Toulouse en collaboration avec Dominique Anne-Archard, Chargée de recherches CNRS.

Suivi de la viscosité en système Couette

Une première expérience a été réalisée au sein du système Couette d'un rhéomètre Bohlin C-VOR (Malvern Instruments) afin de réaliser un suivi direct de la viscosité de la suspension in situ. Les diamètres des cylindres coaxiaux sont $R_1 = 33.7$ mm et $R_2 = 37$ mm pour le cylindre interne mobile et le cylindre externe fixe respectivement (Figure 4-32).

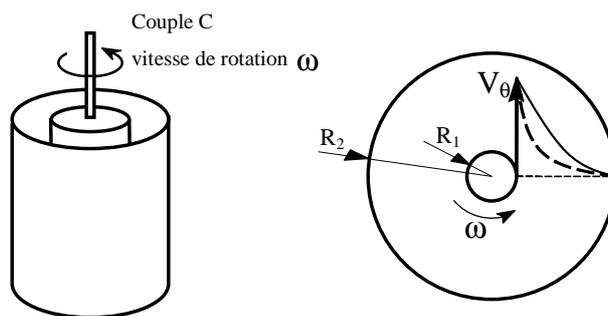


Figure 4-32 : Géométrie du système Couette.

Le volume total de suspension est de 20 cm³. Les conditions de l'expérience sont : $[SiO_2]=20\%$ *massique*, $[NaCl]=0.8 M$, $T=25^\circ C$. Un cisaillement constant de 200 s⁻¹ est imposé et une mesure de la viscosité est effectuée toutes les 120 secondes. L'évolution de la viscosité au cours de l'agrégation ainsi que de la granulométrie de la suspension sont représentées sur la *Figure 4-33*. Du fait de la géométrie du rhéomètre, les prélèvements destinés à l'analyse granulométrique sont effectués à l'aide d'une seringue dans la partie haute du cylindre.

Au cours de l'agrégation, la suspension devient rapidement bimodale, et le deuxième pic constitué d'agrégats devient de plus en plus important alors que le pic de particules primaires diminue jusqu'à ce que la distribution devienne à nouveau monomodale mais cette fois-ci constituée uniquement d'agrégats de 4 μm.

Simultanément, on observe une diminution quasi linéaire de la viscosité de 8 cP à 6 cP au cours des 8h d'agrégation. Les « décrochements » observés sur le graphique sont dus à des arrêts soudains et involontaires du rhéomètre. La suspension qui n'aura pas été cisailée pendant quelques secondes (le temps de redémarrer le système) met un certain temps à retrouver un comportement normal. En ce qui concerne la diminution constante de la viscosité, elle pourrait s'expliquer par une clarification de la suspension cisailée. En effet, le cylindre central du système Couette ne touche pas le fond du cylindre extérieur, donc il existe une couche de fluide, au fond de la géométrie qui n'est pas cisailée de la même manière que le reste. Et puisque le cisaillement imposé, qui est de 200 s⁻¹, n'est pas très important, il n'est sans doute pas suffisant pour permettre une circulation totale de la suspension. Il semblerait que les gros agrégats de taille supérieure au micron ne soient pas assez mis en suspension et qu'ils sédimentent au fond de la géométrie dès leur formation. Les analyses granulométriques des prélèvements permettent de corroborer cette explication car on observe, par exemple au temps $t = 4 h$, la formation d'agrégats de taille supérieure au micron mais que l'on ne retrouve plus du tout au temps final (ce qui n'est pas le cas lors d'expériences similaires réalisées en cuve agitée). Les prélèvements étant réalisés en haut de la géométrie, les gros agrégats qui sédimentent ne seraient probablement pas prélevés. Le taux de cisaillement est par ailleurs trop faible pour expliquer la rupture des agrégats.

La géométrie du rhéomètre Couette utilisée n'était donc certainement pas adaptée à l'étude de la viscosité de la suspension au cours du procédé d'agrégation en appliquant un taux de cisaillement faible. Nous

pouvons néanmoins retenir un ordre de grandeur de la viscosité de la suspension agrégée de silice (viscosité voisine de $7 \cdot 10^{-3}$ à 200 s^{-1}).

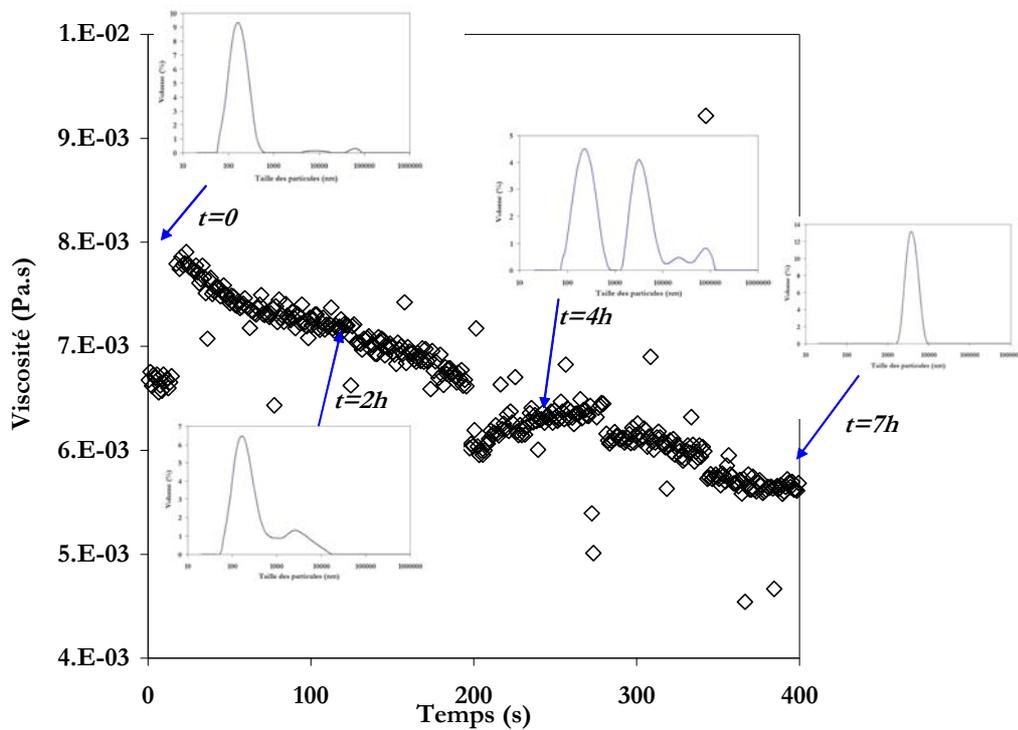


Figure 4-33 : Variation de la viscosité et de la granulométrie au cours du temps pendant le procédé d'agrégation dans le système Couette.

Comportement rhéologique en cuve agitée

Une deuxième expérience a ainsi été réalisée avec l'objectif de déterminer l'évolution de la viscosité de la silice au cours de l'agrégation mais en réalisant l'opération en cuve agitée dans des conditions similaires à celles qui avaient été imposées lors du suivi granulométrique.

La mise en œuvre de l'agrégation pour cette expérience est identique à celle de l'expérience 14 ($[SiO_2]=20\% \text{ wt.}$, $[NaCl]=0.8 \text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$ et vitesse agitation= 450 tr.min^{-1}).

Des prélèvements de la suspension au cours de l'agrégation sont réalisés toutes les 30 min et les échantillons sont analysés en cisaillement simple avec le mobile plan-plan strié de 60 mm de diamètre. L'entrefer est fixé à $h = 1000 \mu\text{m}$ (Figure 4-34). Le contrôle de la température est assuré par une cellule à effet Peltier.

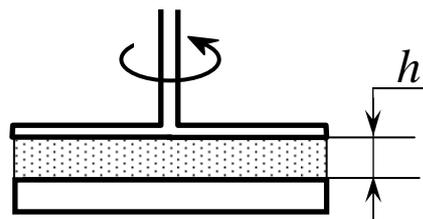


Figure 4-34 : Schéma de principe du rhéomètre à plans parallèles.

Pour chaque échantillon, le comportement de la suspension a été analysé en réponse à une rampe de cisaillement en montée-descente avec contrainte imposée sur 240 secondes (montée : 120s/descente : 120 s). A $t=0$, la rampe a été effectuée pour des cisaillements allant de 0.01 Pa à 10 Pa. Puis l'amplitude de la rampe a été ajustée selon l'échantillon afin d'obtenir des rhéogrammes complets permettant de juger du comportement de la suspension. Le *Tableau 4-10* récapitule les conditions d'analyses des différents échantillons :

Echantillon	t=0	30 min	1h	2h	3h	4h	5h	6h	8h
Rampe de cisaillement	0.01-10 Pa		0.1-10 Pa			0.01-10 Pa			

Tableau 4-10 : Conditions de mesures du comportement rhéologique de la suspension au cours de l'agrégation.

Au temps initial, la suspension a un comportement de type newtonien avec une variation linéaire de la contrainte avec le taux de cisaillement (*Figure 4-35*). Par contre, dès l'apparition des premiers agrégats (doublets de particules primaires), la suspension adopte le comportement d'un fluide à seuil comme le montre la *Figure 4-36*. Le seuil en contrainte est d'environ $\tau=1 Pa$. On observe alors que la viscosité de la suspension diminue lorsque le cisaillement augmente ce qui caractérise le comportement rhéofluidifiant de la suspension agrégée. Tout au long de l'agrégation, la suspension conserve un comportement de fluide à seuil mais la structuration des particules semble évoluer. En effet, pour les temps compris entre 1h30 et 3h30, lors de la rampe de cisaillement en montée, on observe une restructuration de la suspension modifiant la réponse au cisaillement qui lui est imposé (*Figure 4-37*). La structure complexe de la suspension et sa nature viscoélastique se manifestent ici par l'apparition d'un régime transitoire pendant lequel la structure de l'échantillon évolue avant de se stabiliser. La réponse à la rampe de cisaillement en descente est nettement moins singulière, la rampe en montée effectuée quelques instants plus tôt permettant à la suspension d'atteindre un état structurel stable. La suspension continuant d'évoluer, à partir de $t=4h$, le comportement observé en réponse à la rampe de cisaillement est encore différent. Entre 4h et 8h, la réponse du fluide lors de la mesure semble être la même (*Figure 4-38*).

Il est difficile d'en déduire réellement la structuration des particules au sein de la suspension. Cependant, trois types de comportement rhéologique sont observés au cours de l'agrégation, synonymes de changement de structuration des particules agrégées.

Une analyse de suivi de la viscosité sous une contrainte constante $\tau=0.1 Pa$, telle que celle effectuée sur la suspension à $t=7h30$, permet de mettre en évidence la structuration des particules au sein de la suspension (*Figure 4-39*). En effet, sous une contrainte douce, la viscosité de la suspension augmente sur quatre décades pendant 300 secondes, puis se stabilise lentement, preuve d'une restructuration des particules au sein de la suspension.

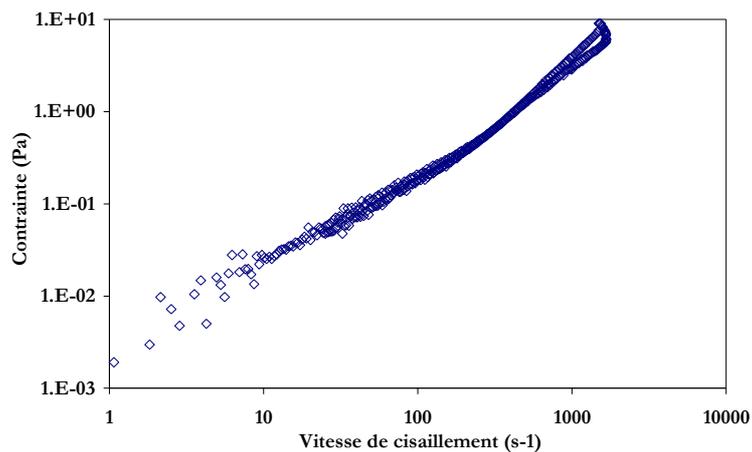


Figure 4-35 : Rhéogramme de la suspension à $t=0$.

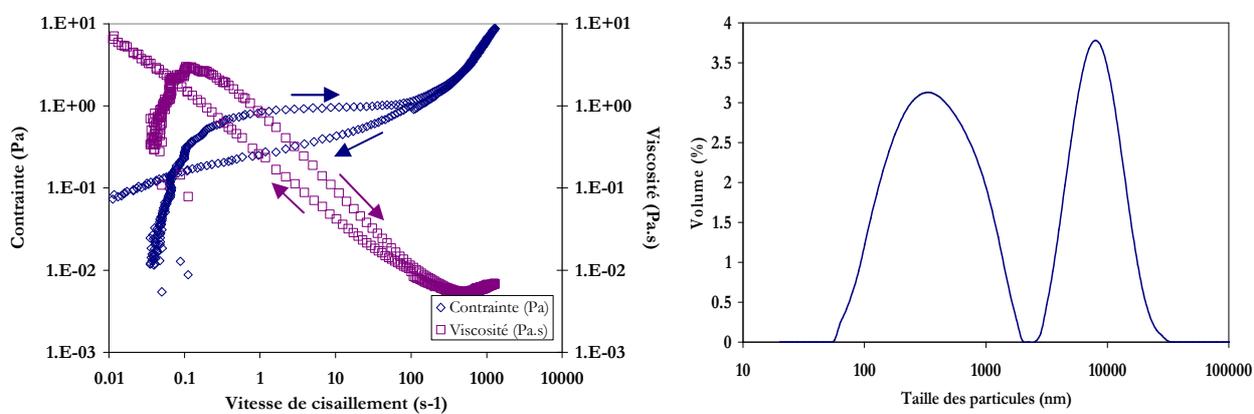


Figure 4-36 : Rhéogramme (a) et distribution de taille des particules (b) de la suspension agrégée à $t=30$ min.

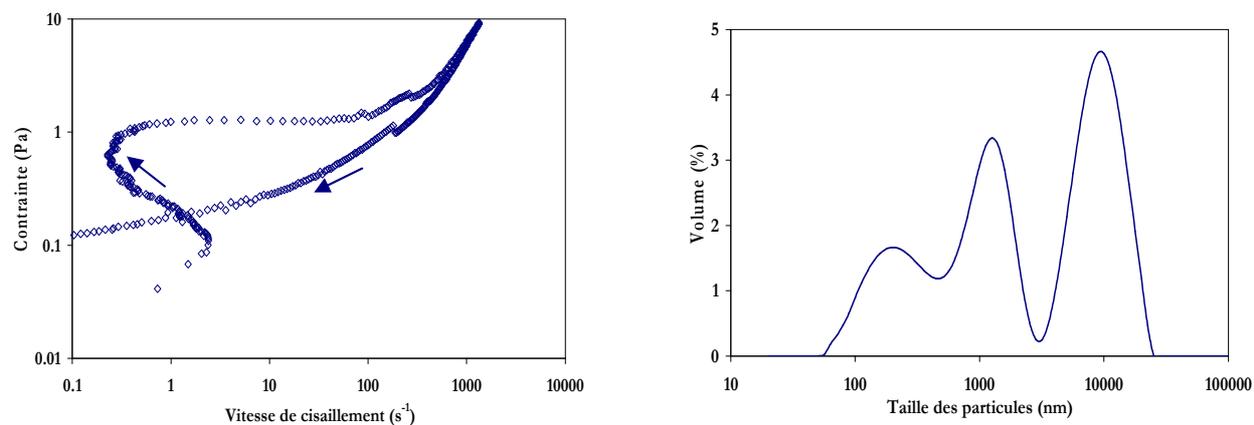


Figure 4-37 : Rhéogramme (a) et distribution de taille des particules (b) de la suspension agrégée à $t=1h30$.

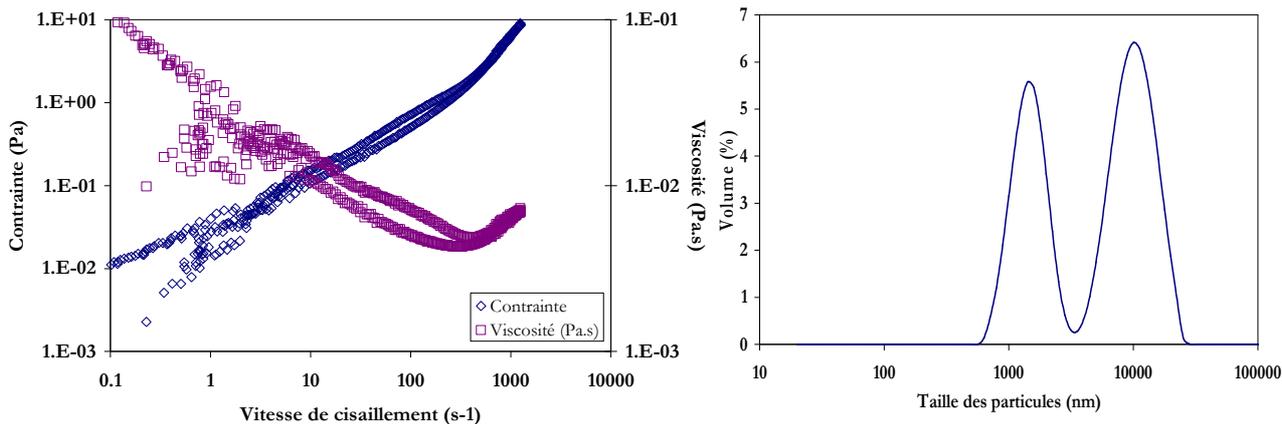


Figure 4-38 : Rhéogramme (a) et distribution de taille des particules (b) de la suspension agrégée à $t=8h$.

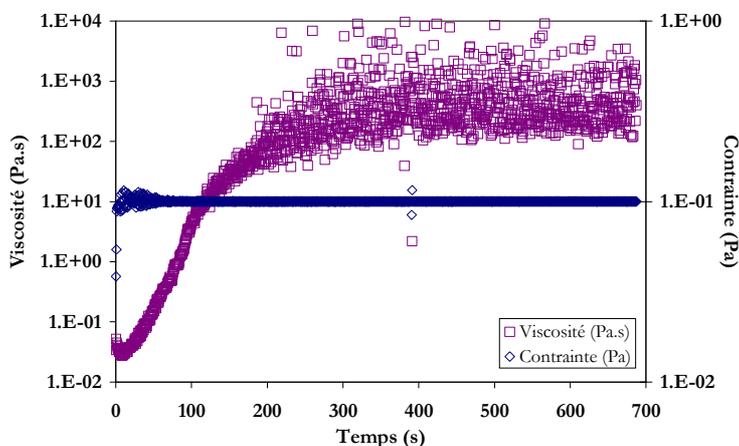


Figure 4-39 : Evolution de la viscosité de la suspension agrégée à $t=7h30$ sous contrainte imposée constante $\tau=0.1$ Pa.

Pour connaître l'évolution de la viscosité au cours du procédé d'agrégation, une moyenne des valeurs de la viscosité mesurées à un cisaillement donné sur chaque échantillon en se plaçant dans le régime d'écoulement (là où la contrainte varie linéairement avec la vitesse de cisaillement) mais en se limitant à la zone où l'on observe pas d'effets d'inertie (Figure 4-40) a été effectuée. La Figure 4-41 représente l'évolution de la viscosité au cours de l'agrégation relevée lors de la descente de la rampe de mesure (où la reproductibilité des mesures est meilleure) à une valeur du cisaillement de 200 s^{-1} .

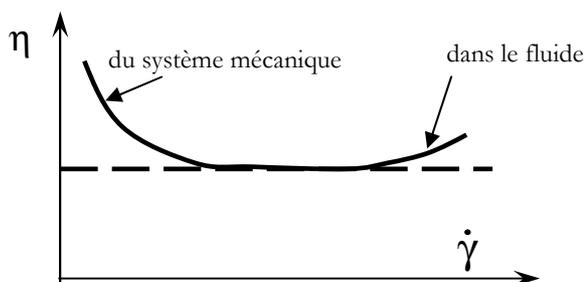


Figure 4-40 : Les effets d'inerties lors de la mesure en rhéométrie.

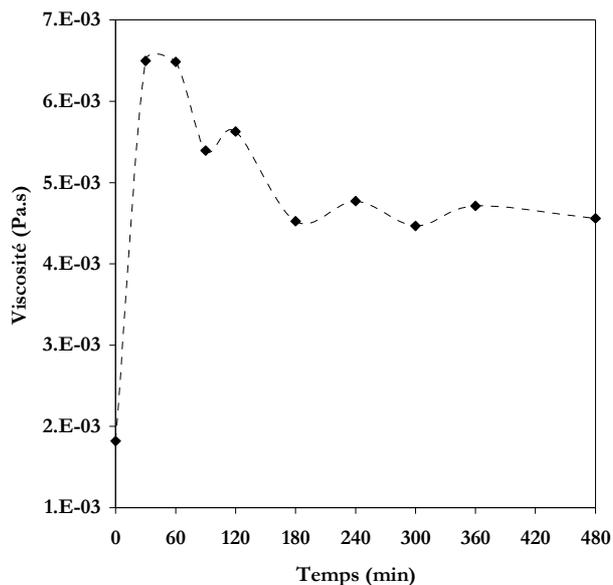


Figure 4-41 : Evolution de la viscosité au cours du procédé d'agrégation en cuve agitée mesurée à 200 s^{-1} .

Trois phases différentes se détachent de cette courbe. En effet, on observe une augmentation brutale de la viscosité de la suspension qui est multipliée par 3.6 sur la première demi-heure du procédé. Cette augmentation peut s'expliquer par l'apparition brutale d'agrégats au sein de la suspension. Puis, entre 1h et 3h, la viscosité diminue alors que le nombre d'agrégats au sein de la suspension continue d'augmenter. Cette phase correspond à la période rapide de croissance des agrégats pendant laquelle les agrégats se densifient, le milieu environnant s'appauvrit en solide et est de moins en moins visqueux. Puis à partir de 3h, la viscosité n'évolue plus vraiment, ce qui corrobore le fait que la granulométrie de la suspension ne change elle-même plus beaucoup.

Pour comprendre l'évolution de la viscosité au cours de la deuxième phase de croissance des agrégats, nous avons tenté d'utiliser l'approche retenue par certains auteurs pour décrire la viscosité d'une suspension polydisperse de particules. Nous pouvons citer par exemple *Bourmonville et al. (2005)* qui utilisent cette approche en se basant sur le modèle rhéologique de Krieger-Dougherty. Le principe de l'approche est de considérer que les particules de silice dans la suspension agrégée peuvent être séparées en 3 grandes classes granulométriques distinctes (correspondant aux trois populations observées en diffraction laser). On estime alors la viscosité de la suspension en procédant à une suite de changements d'échelle, la population de particules de plus petites tailles pouvant être considérée comme le fluide suspendant vis-à-vis des particules de la classe de tailles supérieure. La suspension globale a alors théoriquement une viscosité réduite correspondant au produit des viscosités réduites associées à chaque classe. Cependant, à la concentration à laquelle nous travaillons et en se basant sur la proportion de particules et d'agrégats dans chacune des trois grandes classes granulométriques, cette approche n'a pas permis de retrouver par le calcul des viscosités (en appliquant le modèle de Krieger-Dougherty) une diminution aussi nette de la viscosité de la suspension lorsque les deux populations d'agrégats grossissent.

IV-3-4. Détermination de la dimension fractale des gels de silice par rhéologie

Des mesures complémentaires ont été effectuées sur des gels de silice obtenus après consolidation des suspensions agrégées laissées au repos et préalablement recueillies en fin d'opération lors des essais d'agrégation menés en cuve agitée. L'objectif de ces mesures est de comparer la structuration des agrégats obtenus sous cisaillement ou au repos.

IV-3-4-1. Protocole expérimental

Préparation des échantillons

Les expériences n° 14, 15, 16 et 17 ont été réalisées dans les mêmes conditions de température, de cisaillement dans la cuve, de concentration en sel, mais pour des fractions massiques en silice de 20%, 10%, 6% et 15% respectivement (soit des concentrations volumiques de 9.6%, 4.5%, 2.6% et 7.0%). A la fin de chacune de ces expériences, la suspension agrégée a été déposée dans différentes boîtes de Pétri afin de les laisser reposer et de laisser l'agrégation (alors très lente) continuer à progresser au repos jusqu'à ce que le réseau de particules formé soit tel que la suspension devienne un gel. Le temps de formation des gels est différent d'un échantillon à l'autre car il dépend de la concentration en particules de la suspension. Il varie d'une dizaine de jours pour la suspension à 20% massique (Expérience n°14) à plus d'un mois et demi pour la suspension à 6% (Expérience n°16). Il ne s'agit ici que d'une période approximative pour obtenir un gel suffisamment consolidé. Le gel de l'expérience n°16 ayant d'ailleurs été très difficile à obtenir (l'eau, rejetée par le gel et le recouvrant, l'empêchant ainsi de se consolider), les résultats des analyses réalisées avec cet échantillon ne seront pas pris en compte.

Géométries et protocole de mesure

Les mesures ont été réalisées avec le même rhéomètre que précédemment. La géométrie utilisée est de type plan-plan strié, de 25 mm de diamètre. La profondeur des stries (500 μm) est grande devant la dimension des particules permettant ainsi d'éviter le phénomène de glissement.

L'échantillon, sous forme de gel, est soumis à des contraintes de cisaillements oscillantes. L'enregistrement du déphasage entre la contrainte imposée et la réponse de l'échantillon permet de déterminer les propriétés élastiques (propres aux solides) et visqueuses (propres aux fluides) de la suspension. L'échantillon est soumis à une montée en contrainte de 0.01 à 300 Pa en 400s avec une fréquence de 0.5 Hz.

IV-3-4-2. Résultats

Les résultats obtenus lors des mesures réalisées en mode dynamique, sont traités en terme de module élastique et de module visqueux. La *Figure 4-42* présente la variation des modules élastiques G' et visqueux G'' en fonction de la déformation appliquée pour une fréquence de 0.5 Hz. Les résultats obtenus à partir des expériences 14 ($\Phi = 9.6 \%$), 16 ($\Phi = 7.0 \%$) et 17 ($\Phi = 2.6 \%$) sont représentés.

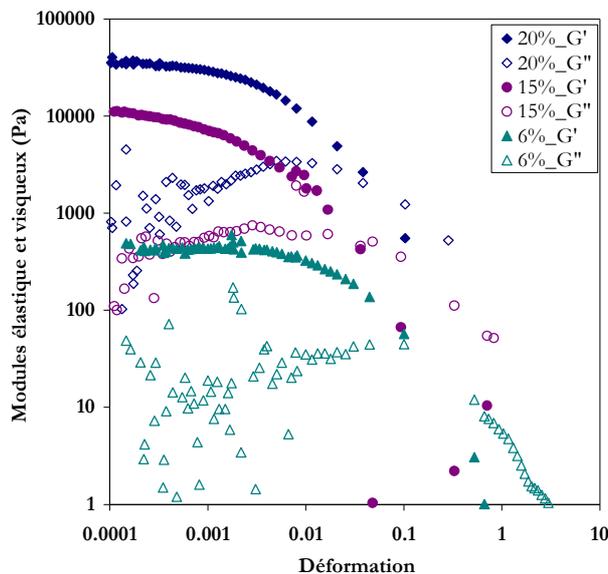


Figure 4-42 : Variation du module élastique G' et visqueux G'' en fonction de la déformation enregistrée à une fréquence de 0.5 Hz (Expériences 14, 16 et 17).

Pour chaque expérience, deux zones peuvent être identifiées. Dans la première, la composante élastique de la suspension est supérieure à la composante visqueuse ($G' > G''$), elle se comporte donc comme un solide (structure GEL). En revanche, à partir d'une certaine valeur de contrainte correspondant à la destruction du réseau de particules, une chute importante de la valeur des deux modules est observée. Au delà de cette contrainte seuil, $G'' > G'$, le matériau se comporte alors comme un liquide (structure SOL).

Pour étudier correctement l'élasticité de la suspension, il est nécessaire de se placer dans la zone de viscoélasticité linéaire. Dans cette zone, les propriétés élastiques de la suspension sont constantes quelle que soit la contrainte appliquée. Cependant, une augmentation significative de la valeur de G' en fonction de la concentration est observée. Les valeurs en fonction de la fraction volumique en solide du plateau du module élastique G'_0 ainsi que la déformation maximale Γ_0 , caractérisant la limite de viscoélasticité linéaire, sont données dans le *Tableau 4-11*.

Fraction volumique en silice (%)	G'_0 (Pa)	Γ_0
9.6	35250	0.055
7.0	≈ 11000	0.036
2.6	430	0.170

Tableau 4-11 : Module élastique G'_0 et déformation maximale Γ_0 en fonction de la concentration volumique en silice.

Ce tableau montre que la déformation maximale admise par le réseau de particules avant écoulement, décroît lorsque la fraction volumique en particules augmente mais est du même ordre de grandeur dès lors que la concentration est supérieure à une valeur inférieure ou égale à 7%. Ce résultat serait en accord avec un régime rhéologique de liaisons fortes, valable pour des faibles concentrations en solide. Le module élastique obtenu dans la zone de viscoélasticité linéaire varie de 430 à 35250 Pa pour des fractions volumiques, variant de 2.6% à 9.6%. Ainsi, il apparaît que les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur, à concentration égale, que ceux obtenus pour des gels colloïdaux classiques. En effet, par exemple, *Saint Michel et al. (2002)* ont mesuré que $G'_0 \approx 16000$ Pa pour $\Phi = 0,065$ pour des suspensions de silice dans du polyol.

Structure du réseau de particules

Le module plastique et le seuil d'écoulement peuvent être lissés par une loi puissance en fonction de la concentration volumique en particules. Pour le module élastique, la courbe suit une loi d'échelle : $G' \approx \Phi^{3.98}$, et pour le seuil d'écoulement la loi est de la forme : $\tau \approx \Phi^{2.54}$.

Les résultats obtenus pour la variation du module élastique en fonction de la fraction volumique des particules suggèrent un mécanisme d'agrégation DLCA. Ceci n'est pas surprenant compte tenu du fait que la plus grande phase de formation des agrégats jusqu'à obtention d'un gel ait été conduite en l'absence d'écoulement. Il semblerait par ailleurs que le régime rhéologique soit un régime de liaisons fortes. Par conséquent, l'équation (4-21) est applicable directement et donne une dimension fractale de l'ordre de 1.8. Les résultats obtenus pour le seuil d'écoulement, donnent, à partir de l'équation (4-22) une dimension fractale de l'agrégat infini de l'ordre de 1.9.

La dimension fractale des agrégats constituant les gels de silice de l'ordre de 1.8-1.9 semble donc du même ordre de grandeur que celle des agrégats obtenus sous cisaillement comprise entre $Df_a = 1.5$ et $Df_r = 2.2$ déduite des mesures de diffraction laser aux grands angles.

IV-3-5. Conclusion

Les mesures de rhéologie effectuées sur les suspensions agrégées de silice permettent de comprendre leur comportement au cours de l'agrégation. La suspension se structure dans un réseau caractérisé par une dimension fractale de l'ordre de 1.8-1.9. Les agrégats formés lors de la déstabilisation de la silice colloïdale sont donc relativement ouverts comme l'illustre la *Figure 4-43* représentant la simulation d'un agrégat de particules sphériques de dimension fractale $Df = 1.79$ formé par un mécanisme de type DLCA (*Baron et Willeke, 2001*).

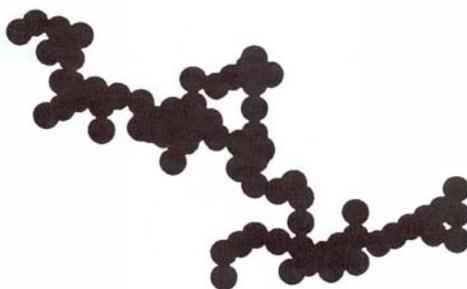


Figure 4-43 : Simulation d'un agrégat de dimension fractale $Df=1.79$ formé par un mécanisme DLCA (*Baron et Willeke, 2001*).

Les mesures rhéologiques montrent qu'au delà d'une contrainte seuil, l'organisation de la suspension disparaît. Le réseau est détruit, et les particules et agrégats s'organisent de telle sorte que la suspension se comporte comme un fluide rhéofluidifiant.

Il est clair que la détermination de la dimension fractale, basée sur la diffraction aux grands angles ou la rhéologie dynamique, pourrait être remise en question du fait de la faible précision des mesures qui ne permettent peut-être pas d'obtenir des valeurs discriminantes. On retiendra toutefois que les deux méthodes utilisées permettent d'atteindre indirectement des valeurs de la dimension fractale des agrégats formés et qu'elles plaident toutes deux en faveur de la formation d'agrégats peu compacts. L'analyse issue de l'étude rhéologique nous amène également à conclure à un régime rhéologique de liaisons fortes. Nos résultats sont en accord avec ceux de *Aubert et Cannell (1986)*. D'après leurs travaux en effet, il apparaît que les agrégats de silice dont la dimension fractale est de l'ordre de $Df \sim 2.08$, qu'ils soient formés lentement ou rapidement, sont relativement stables et ne sont même pas affectés par une agitation ultrasonique.

IV-4. Conclusion

Nous avons entrepris dans ce chapitre l'étude de l'agrégation de silice colloïdale en cuve agitée.

Les premiers essais menés directement dans la cuve d'analyse batch du spectromètre acoustique nous ont permis de définir une gamme de conditions opératoires, en accord avec la littérature, permettant d'observer le processus d'agrégation sur une plage de temps appropriée pour un suivi de la taille des agrégats en ligne du procédé.

Les expériences de déstabilisation de la suspension de silice par ajout de sel ont ensuite été conduites sous différentes conditions opératoires dans une cuve agitée standard avec une mise en ligne du spectromètre acoustique dans un circuit de dérivation. Dans cette configuration, le volume de suspension analysé représente en permanence environ 1/3 du volume total de la suspension, ce qui garantit une bonne représentativité de l'échantillon analysé mais introduit un cisaillement complémentaire non négligeable par rapport au cisaillement imposé dans la cuve. En parallèle, des échantillons ont été prélevés et analysés après arrêt de l'agrégation et dilution par diffraction laser.

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, les deux méthodes utilisées 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.

Le procédé d'agrégation de la silice colloïdale semble être la succession d'au moins deux étapes d'agrégation correspondant à des mécanismes distincts. La première étape, relativement lente, serait due aux collisions des particules primaires de taille voisine de 100nm présentes initialement dans la suspension, animées d'un mouvement brownien. Cette phase se traduit par une augmentation progressive de la largeur de la distribution de taille des particules primaires vers des tailles plus grandes. Pendant la seconde étape, les petits agrégats qui sont alors de plus en plus nombreux subissent des collisions dues au mouvement du fluide. Cette deuxième étape conduit rapidement à l'apparition de plus larges agrégats et la distribution de taille des particules en suspension devient bi ou multimodale. Le calcul des fréquences de collisions pour des chocs dus au mouvement brownien ou à l'agitation en fonction de la taille des particules ou agrégats conforte cette analyse.

L'influence de différents paramètres physico-chimiques (concentration en silice, température, concentration en sel) et hydrodynamique (vitesse de cisaillement) sur le processus d'agrégation a été mise en évidence. Nous avons vu au chapitre précédent que le phénomène de diffusion multiple en acoustique ne nous permettait pas de déduire des spectres d'atténuation en fonction de la fréquence des distributions de taille correctes. 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. L'interprétation des distributions de taille mesurées par diffraction laser complète cette analyse.

Nous avons ainsi retrouvé certains résultats de la littérature comme le fait que les facteurs physico-chimiques jouent un rôle prépondérant pendant la première phase d'agrégation péricinétique, alors que l'hydrodynamique influence la seconde phase d'agrégation péricinétique ainsi que l'agrégation orthocinétique (lorsque la taille de particules dépasse l'échelle de Kolmogorov). La température, notamment, est un facteur qui a une forte influence sur la cinétique d'agrégation péricinétique ; en augmentant la température on obtient plus rapidement des agrégats et de plus grande taille qu'à température modérée. Pourtant, le suivi en ligne par spectroscopie acoustique révèle aux temps finaux d'opération, une similitude inattendue au niveau des spectres d'atténuation acoustique. Ce résultat ne peut pas s'expliquer par la différence de polydispersité des suspensions à 25 et 65 °C en régime stationnaire, mais pourrait être attribué à une différence de structuration au niveau des agrégats formés.

Les essais réalisés pour illustrer l'influence de la concentration en sel ayant été menés en cuve agitée simple, sans circuit en dérivation pour l'analyse acoustique, reflètent un processus d'agrégation bien plus marqué, avec l'apparition d'une population d'agrégats de taille voisine de 100 μm . Cette taille maximale est cohérente avec la valeur de la micro-échelle de Kolmogorov, caractéristique des plus petites structures de la turbulence, calculée sur la base de la vitesse d'agitation imposée dans la cuve. Il est clair alors que le circuit en dérivation lors des essais effectués avec la cellule du spectromètre acoustique en ligne, et surtout la présence de la pompe péristaltique, introduit un cisaillement bien plus important que celui mis en œuvre dans la cuve agitée. L'influence du cisaillement sur la cinétique d'agrégation et la taille des agrégats obtenus en régime stationnaire a toutefois été mise en évidence en modifiant la vitesse d'agitation de la cuve. Ceci confirme le fait que les conditions hydrodynamiques ont une forte influence sur l'agrégation orthocinétique et la taille finale des agrégats obtenus, laquelle correspond finalement à une taille d'équilibre moyenne, résultant des très fortes hétérogénéités de cisaillement imposé dans la cuve, les canalisations, la cellule en ligne et la pompe.

Enfin, la dimension fractale des agrégats formés sous cisaillement ou au repos a été évaluée en utilisant deux méthodes : la diffraction aux grands angles et la rhéologie dynamique. Les deux méthodes indiquent la formation d'agrégats peu compacts, avec une dimension fractale de 1.8-1.9 et suggèrent un mécanisme de croissance des agrégats limité par la diffusion.

CHAPITRE V

Modélisation de l'agrégation par
l'approche des bilans de population

Le bilan de population est un outil mathématique performant pour modéliser l'évolution des propriétés des phases dispersées au cours d'un procédé. Dans le cas d'un procédé d'agrégation, l'une des difficultés majeures dans ce type de modélisation est le choix des noyaux d'agrégation et de rupture. La deuxième difficulté réside dans la méthode de résolution. Au cours de ce chapitre nous allons passer brièvement en revue les méthodes classiques de résolution des bilans de population puis nous détaillerons la méthode de discrétisation qui a été décrite par *Kumar et Ramkrishna (1996)*. Cette méthode est à la base du code de calcul que nous avons utilisé et qui a été développé antérieurement au LIPE (INSA, Toulouse) et à l'ULB (Bruxelles). Après avoir précisé les principales étapes du code, ainsi que les modifications que nous y avons introduites, nous présenterons quelques résultats de simulation que nous comparerons aux données expérimentales présentées dans le Chapitre IV. L'objectif ici n'est pas tant de rechercher des modèles cinétiques des noyaux d'agrégation et de rupture, mais plutôt d'apporter une justification théorique aux mécanismes d'agrégation que nous avons observés.

V-1. Les méthodes numériques de résolution

De nombreuses méthodes analytiques et numériques de résolution de l'équation du bilan de population ont été utilisées dans la littérature. Le choix de la méthode de résolution dépend des objectifs fixés (précision du résultat), des moyens que l'on se donne pour les atteindre (moyens informatiques, temps imparti à la simulation) mais aussi du choix préalable du noyau d'agrégation. Les méthodes numériques de résolution les plus fréquemment utilisées sont détaillées ci-dessous.

V-1-1. Méthode standard des moments (SMM)

V-1-1-1. Principe de la méthode

Le principe de la méthode est, par l'intermédiaire de l'outil mathématique que sont les moments, d'accéder directement à la distribution en taille des particules (car le moment d'ordre 0 est égal au nombre total de particules comme le montre la *relation (5-7)*) et d'intégrer la coordonnée interne de taille à l'extérieur de l'équation.

L'utilisation de la méthode des moments est répandue car elle est basée sur une relation simple dont les solutions dépendent seulement de l'expression des noyaux d'agrégation utilisés.

La transformation de ce bilan de population par la méthode des moments consiste donc à poser le moment d'ordre k suivant :

$$m_k = \int_0^{\infty} L^k n(L,t) dL \quad (5-1)$$

V-1-1-2. Ecriture des équations

Rappelons l'expression générale du bilan de population (*équation 1-76*) tenant compte des phénomènes d'agrégation et de rupture, en coordonnées de taille, que nous avons développée au Chapitre I :

$$\frac{dn(L,t)}{dt} = B_a(L,t) - D_a(L,t) + B_b(L,t) - D_b(L,t) \quad (1-76)$$

En utilisant le moment d'ordre k , le bilan de population devient :

$$\frac{dm_k(t)}{dt} = (\overline{B_a^k} - \overline{D_a^k}) + (\overline{B_b^k} - \overline{D_b^k}) \quad (5-2)$$

avec
$$\overline{B_a^k} = \frac{1}{2} \int_0^\infty n(\lambda, t) \int_0^\infty \beta(u, \lambda) (u^3 + \lambda^3)^{k/3} n(u, t) du d\lambda \quad \text{et } u^3 = L^3 - \lambda^3 \quad (5-3)$$

$$\overline{D_a^k} = \int_0^\infty L^k n(L, t) \int_0^\infty \beta(L, \lambda) n(\lambda, t) d\lambda dL \quad (5-4)$$

$$\overline{B_b^k} = \int_0^\infty L^k \int_L^\infty a(\lambda) b(L/\lambda) n(\lambda, t) d\lambda dL \quad (5-5)$$

$$\overline{D_b^k} = \int_0^\infty L^k a(L) n(L, t) dL \quad (5-6)$$

V-1-1-3. Intérêts des moments

Les moments sont des outils de calculs intéressants car ils permettent d'accéder à des grandeurs caractéristiques des particules :

- $m_0 = \int_0^\infty n(L) dL = N_T$ avec N_T le nombre total de particules. (5-7)

Pour connaître la distribution de taille en nombre des particules, il nous suffit donc de tracer l'évolution du moment d'ordre 0.

- $m_1 = \int_0^\infty L n(L) dL \Rightarrow L_T = k_L \frac{m_1}{m_0}$ (5-8)

avec L_T la taille moyenne des particules et k_L un facteur en forme de taille ($k_L = 1$ dans le cas de sphères).

- $m_2 = \int_0^\infty L^2 n(L) dL \Rightarrow A_T = k_A \frac{m_2}{m_0}$ (5-9)

avec A_T la surface moyenne des particules et k_A un facteur de forme surfacique ($k_A = \pi$ dans le cas de sphères).

- $m_3 = \int_0^\infty L^3 n(L) dL \Rightarrow V_T = k_v \frac{m_3}{m_0}$ (5-10)

avec V_T le volume moyen des particules et k_v un facteur de forme volumique ($k_v = \pi/6$ dans le cas de sphères).

V-1-1-4. Avantages et limitations de la méthode

L'avantage principal de cette méthode est qu'elle permet de ne travailler que sur un petit nombre de scalaires car, pour avoir une bonne approximation de la distribution de taille, seuls les cinq premiers moments sont nécessaires. Cependant, cette méthode n'est pas applicable dans tous les cas, car seules les équations avec noyaux d'agrégation indépendant de la taille peuvent être vraiment atteintes précisément.

V-1-2. Méthode des classes (CM) ou méthode de discrétisation (DPB)

V-1-2-1. Principe de la méthode

L'intérêt de la discrétisation du bilan de population vient de la difficulté de la résolution due à la complexité des différents termes de l'équation d'agrégation. En effet, la résolution directe de ces équations par la méthode précédente est rendue complexe par la présence de l'intégrale et demande un temps de calcul trop important.

Le principe de la méthode des classes est de discrétiser la coordonnée interne (de volume ou de taille) en une série de termes. On utilise généralement une discrétisation non linéaire. Comme pour la méthode précédente, la simulation donne accès directement à la distribution de taille.

Batterham et al. (1981) ont, les premiers, proposé un jeu d'équations discrétisées décrivant le processus d'agrégation. En utilisant le volume comme coordonnée interne, ils ont d'abord considéré le cas où la gamme de taille des particules est divisée en intervalles égaux, c'est-à-dire tel que $v_{i+1} - v_i$ soit constant. Mais cela comporte un problème pour réussir à bien observer les petites tailles sans pour autant créer un trop grand nombre d'intervalles. Ils ont alors considéré un domaine de taille dans lequel les volumes sont décrits par une suite géométrique telle que $v_{i+1}/v_i = 2$; mais cela n'a pas permis de prévoir correctement l'évolution du nombre de particules (car les tailles du type $3v$, $5v$, etc., sont interdites).

Hounslow et al. (1988) ont donc tenté une nouvelle discrétisation qui reflète mieux la nature du domaine de tailles des particules en posant $L_{i+1}/L_i = \sqrt[3]{2}$. Les raisons de ce choix sont, d'abord, qu'il permet de couvrir de manière efficace un large domaine de taille, mais aussi, qu'il offre la possibilité de poser un nouveau modèle d'agrégation selon lequel les particules peuvent s'agréger dans un intervalle de taille donné seulement si l'une des particules, avant de s'agréger, était dans l'intervalle de taille directement en dessous. Cette combinaison d'arguments pratiques et théoriques appuie le choix de la forme discrétisée proposée.

Dans tous les cas, quel que soit l'auteur, la démarche suivie est toujours la même et suit l'organigramme de la *Figure 5-1* :

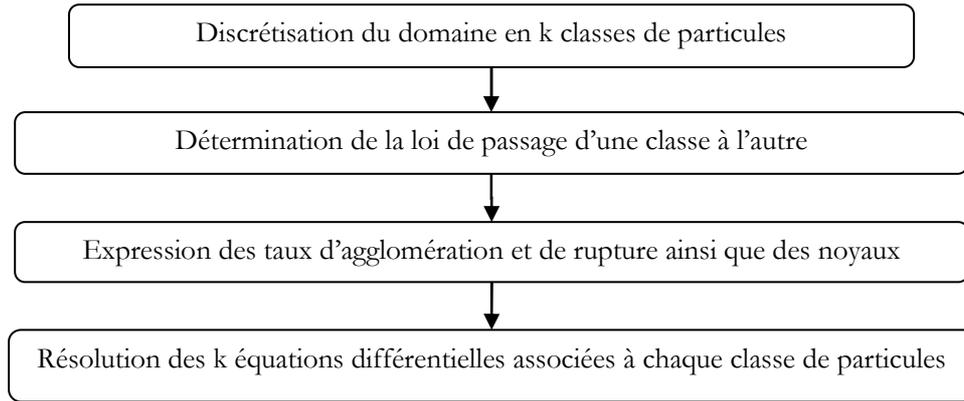


Figure 5-1: Organigramme de l'algorithme de la méthode des classes

V-1-2-2. Ecriture des équations

Pour des raisons de simplifications mathématiques, *Hounslow et al. (1988)* proposent de ne considérer que les quatre mécanismes d'interaction binaire suivants :

Mécanisme	Evènement dans l'intervalle i	Intervalles de provenance des 2 particules en collision	
1	Apparition	$i - 1$	entre 1 et $i - 2$
2	Apparition	$i - 1$	$i - 1$
3	Disparition	i	entre 1 et $i - 1$
4	Disparition	i	entre i et ∞

Tableau 5-1: Mécanismes d'interaction binaire entre particules

On a
$$R_i^{(11)} = \sum_{j=1}^{i-2} 3 \times 2^{j-1} \beta_{i-1,j} N_{i-1} N_j, \text{ le taux du mécanisme 1} \quad (5-11)$$

où β_{ij} est le noyau d'agrégation entre les particules i et j et N_i est le nombre de particules dans le i^{me} intervalle ;

$$R_i^{(22)} = \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2, \text{ le taux du mécanisme 2 ;} \quad (5-12)$$

$$R_i^{(33)} = N_i \sum_{j=1}^{i-1} 3 \times \beta_{i,j} 2^{j-i-1} N_j, \text{ le taux du mécanisme 3 ;} \quad (5-13)$$

et
$$R_i^{(44)} = N_i \sum_{j=i}^{\infty} \beta_{i,j} N_j, \text{ le taux du mécanisme 4.} \quad (5-14)$$

Or
$$\frac{dN_i}{dt} = kR_i^{(11)} + R_i^{(22)} - kR_i^{(33)} - R_i^{(44)} \quad (5-15)$$

k est un facteur de forme et il a été montré que sa valeur n'a pas d'influence sur la vitesse d'évolution du nombre total de particules (moment d'ordre 0). *Hounslow et al. (1988)* ont donc adopté la valeur $k = 2/3$ permettant une prévision correcte du volume total des particules.

Dans le cadre de la discrétisation, le moment d'ordre j s'écrit alors

$$m_j = \sum_i \overline{L_i^j} N_i \quad (5-16)$$

où $\overline{L_i^j}$ est la taille moyenne dans le j^{me} intervalle adéquat pour pouvoir calculer le j^{me} moment.

Donc au final, l'équation complète de l'agrégation selon *Hounslow et al. (1988)* est

$$\frac{dN_i}{dt} = N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i+1} \beta_{i-1,j} N_j + \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 - N_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-1} \beta_{i,j} N_j - N_i \sum_{j=i}^{\infty} \beta_{i,j} N_j \quad (5-17)$$

V-1-2-3. Avantages et limitations de la méthode

L'avantage principal de cette méthode est la simplification des équations pour la description de l'agrégation. En effet, l'utilisation de la technique de discrétisation fournit un jeu simple d'équations différentielles ordinaires qui peuvent être résolues aisément.

La discrétisation développée ici présente des avantages particuliers. En effet, elle décrit correctement le taux d'évolution du nombre total et du volume total de particules et, pour les systèmes évalués, prévoit la distribution dynamique de taille de particules avec une grande précision. Cette transformation permet d'atteindre des solutions proches des solutions analytiques testées pour des noyaux d'agrégation indépendants et dépendants de la taille. De plus, elle prévoit correctement le taux de variation des quatre premiers moments de la distribution de taille de particules.

L'inconvénient principal de cette méthode de discrétisation est qu'elle requiert un très grand nombre de classes si l'on veut travailler avec une très bonne précision. Et ceci est d'autant plus regrettable quand la gamme de taille sur laquelle on travaille est très large, ce qui est généralement le cas.

V-1-3. Méthode de quadrature des moments (QMOM)

V-1-3-1. Principe de la méthode

Cette méthode a été développée à l'origine par *McGraw (1997)* pour modéliser l'évolution du comportement d'aérosols. Le but de l'extension de cette méthode aux phénomènes d'agrégation est de valider le modèle en rendant compte d'un système simultané nucléation-croissance-agrégation qui soit moins « lourd » à traiter. Pour cela, l'hypothèse faite est :

$$n(L, t) \approx \sum_{i=1}^{Nq} w_i(t) \delta[L - L_i(t)] \quad (5-18)$$

où les w_i et les L_i sont respectivement les poids (fractions massiques) et les tailles des particules de la distribution que l'on veut déterminer.

Le moment d'ordre k s'écrit alors :

$$m_k(t) = \int_0^{\infty} n(L)L^k dL \approx \sum_{i=1}^{N_q} w_i L_i^k(t) \quad (5-19)$$

Pour une approximation d'ordre N_q , il suffit d'avoir les $2 N_q$ premiers moments. Les w_i et les L_i sont alors déterminés par l'algorithme de produit-différence de *Gordon (1968)* qui est basé sur la minimisation de l'erreur commise en remplaçant l'intégrale par une approximation de quadrature.

V-1-3-2. Ecriture des équations

L'équation de transport s'écrit alors :

$$\frac{dm_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_i w_i \sum_j w_j (L_i^3 + L_j^3)^{k/3} \beta_{ij} - \sum_i L_i^k w_i \sum_j \beta_{ij} w_j + \sum_i a_i \overline{b_i^k} w_i - \sum_i L_i^k a_i w_i \quad (5-20)$$

avec $\beta_{ij} = \beta(L_i, L_j)$, $a_i = a(L_i)$ et $\overline{b_i^k} = \int_0^{\infty} L^k b(L/L_i) dL$

car $\overline{B_a^k} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} n(\lambda, t) \int_0^u \beta(u, \lambda) (u^3 + \lambda^3)^{k/3} n(\lambda, t) d\lambda du \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N w_i \sum_{j=1}^N \beta_{ij} (L_i^3 + L_j^3)^{k/3} w_j$, (5-21)

$$\overline{D_a^k} = \int_0^{\infty} L^k n(L, t) \int_0^{\infty} \beta(L, \lambda) n(\lambda, t) d\lambda dL \approx \sum_i w_i L_i^k \sum_j \beta_{ij} w_j, \quad (5-22)$$

$$\overline{B_b^k} = \int_0^{\infty} L^k \int_L^{\infty} a(\lambda) b(L/\lambda) n(\lambda, t) d\lambda dL \approx \int_0^{\infty} L^k \sum_i a_i b(L/L_i) w_i dL \approx \sum_i a_i \overline{b_i^k} w_i \quad (5-23)$$

et $\overline{D_b^k} = \int_0^{\infty} L^k a(L) n(L, t) dL \approx \sum_i a_i w_i L_i^k$ (5-24)

V-1-3-3. Application numérique

Le principe de la résolution, qui ne sera pas décrit ici, est basé sur l'algorithme de *Gordon (1968)* et la théorie des moments canoniques (*Dette et Studen, 1997*).

Le modèle a été validé par *Marchisio et al. (2003a, 2003b, 2003c)* avec $N_q = 3$ pour des équations avec un taux de croissance indépendant de la taille, un taux de croissance dépendant de la taille et pour différents noyaux d'agrégation. Dans le cas de $N_q = 3$, seuls les six premiers moments (m_0, \dots, m_5) sont nécessaires et l'approximation de la quadrature est donnée par

$$m_k = \sum_{i=1}^{N_q=3} w_i L_i^k = w_1 L_1^k + w_2 L_2^k + w_3 L_3^k \quad (5-25)$$

La connaissance des w_i et des L_i suffit pour boucler l'équation du bilan de population.

Il a été montré (*Marchisio et al., 2003a,b,c* ; *McGram, 1997* ; *Barret et Webb, 1998*) que cette quadrature d'ordre $N_q = 3$ est suffisante pour définir avec une bonne précision les moments de la distribution de taille.

V-1-3-4. Avantages et limitations de la méthode

L'avantage principal de cette méthode est que, par rapport aux autres méthodes présentées, et pour une même précision des résultats, elle utilise un très petit nombre de scalaires. De plus, elle permet des résultats plus précis que les autres méthodes directes pour les équations avec taux de croissance dépendant de la taille et avec noyau d'agrégation. Enfin, elle nécessite un temps de calcul très court, puisque les équations à résoudre sont relativement simples et peu nombreuses.

V-1-4. Méthode de Monte-Carlo (MC)

V-1-4-1. Principe de la méthode

Le terme de « Monte-Carlo » est utilisé pour décrire n'importe quelle approche probabiliste à un problème mathématique donné qui est résolu par le prélèvement stochastique d'échantillons. Cela implique invariablement la génération de nombreux nombres aléatoires.

V-1-4-2. Exemple de la méthode directe (DSMC)

Parmi les différentes méthodes de Monte-Carlo, on peut retenir celle-ci permettant d'effectuer une simulation directe et selon un scénario aléatoire, sur un échantillon restreint de la population. Cette méthode a été décrite par *Kruis et al. (2000)*.

Considérons une population de N particules. On peut définir, préalablement au calcul, les grandeurs suivantes :

- $\beta_{i,j}$, le noyau d'agglomération entre les particules i et j ,
- $S_i = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \beta_{i,j}$, la somme de tous les noyaux d'agglomération entre la particule i et toutes les

autres particules de l'échantillon,

- $S = \sum_{i=1}^N S_i = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \beta_{i,j}$, la somme des noyaux d'agglomération de toutes les particules entre elles.

L'organigramme du calcul est le suivant :

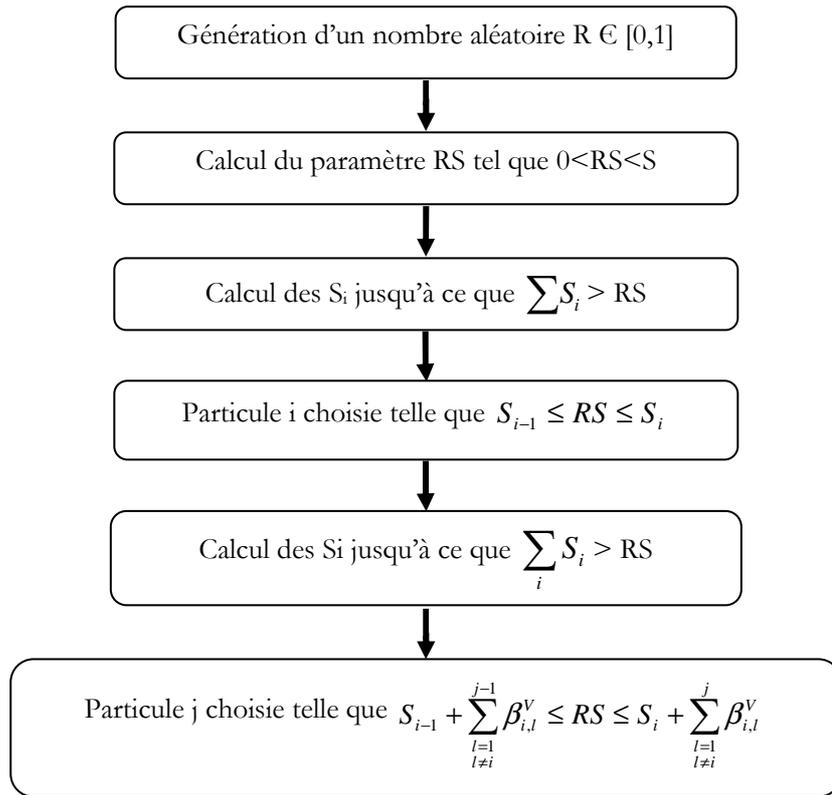


Figure 5-2: Organigramme de l'algorithme de la méthode de Monte-Carlo

La Figure 5-3 représente schématiquement comment se fait le choix des particules i et j :

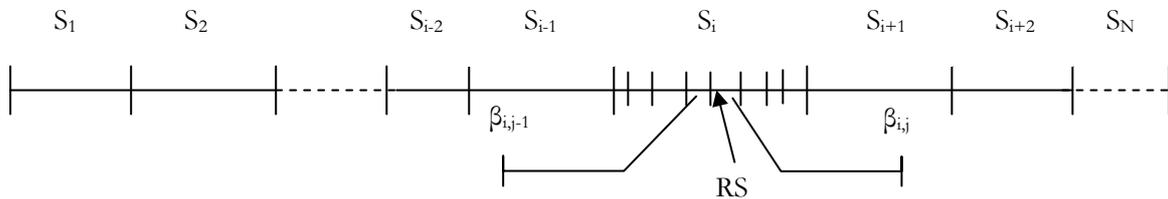


Figure 5-3: Schéma du choix des particules i et j pour la méthode de Monte-Carlo

V-1-4-3. Méthode à N ou V constant

La méthode la plus courante consiste à considérer classiquement que le volume de particules étudié est constant et que le nombre de particules évolue au cours du processus d'agrégation. Une autre méthode appelée « méthode de Monte Carlo à nombre constant » a aussi été mise au point ces dernières années (Lee et Matsoukas, 2000 ; Lin et al., 2002). Cette méthode revient à étendre ou contracter le volume physique représenté par la simulation afin de continuellement maintenir un volume de réaction qui contient un nombre constant de particules. Le volume qui est suivi est donc continuellement ajusté afin de contenir toujours le même nombre de particules.

Ces deux méthodes de Monte Carlo à volume et nombre constant décrivent le même système physique et, en considérant un nombre suffisamment large de particules, les deux convergent vers la même solution. Cependant, l'avantage de la méthode à nombre constant est qu'elle permet de faire des simulations sur un temps quasi infini alors que ce n'est pas possible avec la méthode classique, à masse constante, qui est limitée par la possibilité d'aboutir à un très petit nombre de particules dû à la perte de particules.

V-1-4-4. Avantages et limitations de la méthode

L'avantage principal de la méthode de Monte-Carlo est qu'elle permet de modéliser l'évolution de la population de particules lorsqu'elle suit le processus entier de nucléation-croissance-agrégation-rupture. D'ailleurs, sa nature discrète s'adapte naturellement aux processus de croissance ce qui implique des événements discrets. Elle permet de plus de réduire l'erreur commise lors de chaque simulation.

Cette méthode est la plus adaptée lorsque l'on choisit de traiter l'agrégation par l'approche fractale car elle rend compte du caractère aléatoire du phénomène et prend ainsi mieux en considération la géométrie des agrégats que traduit la dimension fractale.

V-2. Mise au point du modèle cinétique

Pour résoudre l'équation du bilan de population dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de travailler avec une méthode numérique de type discrétisation. En effet, comme cela a été présenté au paragraphe précédent, cette méthode présente l'avantage de demander une charge de calcul relativement faible car l'équation complexe du bilan est résolue sous la forme d'un jeu d'équations différentielles ordinaires. De plus, il a été montré qu'elle permet un suivi de la distribution de taille des particules avec une grande précision.

Pour résoudre cette équation, nous allons appliquer la méthode décrite par *Kumar et Ramkrishna (1996)* et *Hounslow (1988)* dans leurs travaux respectifs.

V-2-1. Principe de la méthode

On rappelle ici que l'équation du bilan pour une population de particules subissant de l'agrégation et de la rupture, telle qu'elle a été présentée dans l'étude bibliographique de ce manuscrit, est la suivante :

$$\frac{\partial n(v,t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v n(v-v',t)n(v',t)Q(v-v',v')dv' - \Gamma(v)n(v,t) - \int_0^\infty n(v,t)n(v',t)Q(v,v')dv' + \int_v^\infty \beta(v,v')\Gamma(v')n(v',t)dv' \quad (5-26)$$

avec $n(v,t)$ la densité de particules de taille entre v et $v+dv$ à l'instant t , $Q(v,v')$ le noyau d'agrégation pour une collision entre particules de volume v et v' , $\Gamma(v)$ le noyau de rupture d'une particule de taille v et $\beta(v,v')$ le nombre de particules filles formées dans la classe entre v et $v+dv$ par rupture d'une particule de volume v' .

Le premier intérêt de la méthode présentée par *Kumar et Ramkrishna (1996)* est de formuler le bilan de population en des états discrets de l'espace. Ainsi, en intégrant l'équation continue (5-26) sur un intervalle discret de taille allant, en coordonnées de volume, de v_i à v_{i+1} , on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_i(v, t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_{v_i}^{v_{i+1}} dv \int_0^v n(v-v', t) n(v', t) Q(v-v', v') dv' - \int_{v_i}^{v_{i+1}} n(v, t) dv \int_0^\infty n(v', t) Q(v, v') dv' \\ & + \int_{v_i}^{v_{i+1}} dv \int_v^\infty \beta(v, v') \Gamma(v') n(v', t) dv' - \int_{v_i}^{v_{i+1}} dv \Gamma(v) n(v, t) \end{aligned} \quad (5-27)$$

avec
$$N_i(t) = \int_{v_i}^{v_{i+1}} n(v, t) dv \quad (5-28)$$

Mais l'équation (5-27) traduit une perte « d'autonomie », dans le sens où le système d'équations qu'elle représente n'est pas fermé sur le domaine des variables ; les variables sont donc dépendantes. *Kumar et Ramkrishna (1996)*, au cours de leur étude de la modélisation de l'agrégation et de la rupture par un bilan de population, ont proposé une méthode pour restaurer cette autonomie. La méthode développée par *Kumar et Ramkrishna (1996)* et *Hounslow (1988)*, et appelée approche M-I, consiste en l'application du théorème de la valeur moyenne à la fréquence et s'exprime mathématiquement par l'équation :

$$\int_{v_i}^{v_{i+1}} dv \int_{v_k}^{v_{k+1}} dv' n(v, t) n(v', t) Q(v, v') = Q_{i,k} N_i(t) N_k(t) \quad (5-29)$$

où $Q_{i,k} = Q(x_i, x_k)$, $v_i \leq x_i \leq v_{i+1}$ et $v_k \leq x_k \leq v_{k+1}$.

La méthode s'applique à une division non uniforme de l'espace permettant de travailler sur une large gamme de taille avec pour autant un nombre relativement faible de classes de taille.

Quand une particule se forme par agrégation ou rupture d'autres particules, et possède une taille correspondant à une classe spécifique, toutes les propriétés associées à cette taille sont naturellement conservées. Cependant, lorsque ce n'est pas le cas, *Kumar et Ramkrishna (1996)* proposent que la particule soit attribuée aux volumes représentant les classes voisines de telle sorte que les deux propriétés intéressantes préalablement choisies soient conservées. Ainsi, la formation par agrégation ou rupture d'une particule de taille v dans la classe $\{x_i, x_{i+1}\}$ est représentée en attribuant les fractions $a(v, x_i)$ et $b(v, x_{i+1})$ aux populations de particules de taille x_i et x_{i+1} respectivement. Pour la conservation de deux propriétés générales $f_1(v)$ et $f_2(v)$, ces fractions satisfont les équations suivantes :

$$a(v, x_i) f_1(x_i) + b(v, x_{i+1}) f_1(x_{i+1}) = f_1(v) \quad (5-30)$$

$$a(v, x_i) f_2(x_i) + b(v, x_{i+1}) f_2(x_{i+1}) = f_2(v) \quad (5-31)$$

Kumar et Ramkrishna (1996) proposent de travailler sur la conservation de deux propriétés exprimées sous la forme de lois puissance :

$$f_1(x) = x^\xi \quad (5-32)$$

$$f_2(x) = x^\nu \quad (5-33)$$

Ainsi, la conservation du moment d'ordre zéro (nombre de particules) se traduit par la valeur de l'exposant $\xi=0$, la conservation du moment d'ordre un (masse des particules) par la valeur $\nu=1$.

A partir de cette technique pour la répartition des nouvelles particules formées, nous allons dériver les équations discrètes pour l'agrégation et la rupture.

V-2-2. Description des équations

V-2-2-1. Equations de l'agrégation

Terme d'apparition

Le terme d'apparition des particules par agrégation, R_{Ba} , est le premier terme du membre de droite de l'équation différentielle (5-27).

La population de volume x_i est enrichie d'une particule fractionnable pour chaque particule « née » dans les classes de taille (x_i, x_{i+1}) ou (x_{i-1}, x_i) . Pour les particules nées dans la classe (x_i, x_{i+1}) , le volume x_i est attribué à $a(v, x_i)$ particules et pour celles nées dans la classe (x_{i-1}, x_i) , il est attribué à $b(v, x_i)$ particules. Les valeurs de $a(v, x_i)$ et de $b(v, x_i)$ sont données par les solutions d'équations similaires aux équations (5-30) et (5-31). Le terme R_{Ba} , est alors modifié :

$$R_{Ba} = \frac{1}{2} \int_{x_i}^{x_{i+1}} a(v, x_i) dv \int_0^v n(v-v', t) n(v', t) \times Q(v-v', v') dv' + \frac{1}{2} \int_{x_{i-1}}^{x_i} b(v, x_i) dv \int_0^v n(v-v', t) n(v', t) \times Q(v-v', v') dv' \quad (5-34)$$

La densité en nombre de la population de particules est :

$$n(v, t) = \sum_{k=1}^M N_k(t) \delta(v - x_k) \quad (5-35)$$

En substituant à $n(v, t)$ dans l'équation (5-34) son expression discrétisée de l'équation (5-35), on obtient :

$$R_{Ba} = \sum_{\substack{j,k \\ x_{j-1} \leq (x_j = x_k) \leq x_{j+1}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k} \right) \eta Q_{j,k} N_j(t) N_k(t) \quad (5-36)$$

où

$$\eta = \begin{cases} \frac{v^\zeta x_{i+1}^v - v^v x_{i+1}^\zeta}{x_i^\zeta x_{i+1}^v - x_{i+1}^v x_i^\zeta}, & x_i \leq v \leq x_{i+1} \\ \frac{v^\zeta x_{i-1}^v - v^v x_{i-1}^\zeta}{x_i^\zeta x_{i-1}^v - x_{i-1}^v x_i^\zeta}, & x_{i-1} \leq v \leq x_i \end{cases} \quad (5-37)$$

et $Q_{j,k} = Q(x_j, x_k).$ (5-38)

Terme de disparition

Le terme de disparition des particules par agrégation, R_{Da} , est le troisième terme du membre de droite de l'équation différentielle (5-27). En substituant à $n(v, t)$ son expression discrétisée de l'équation (5-35), on obtient :

$$R_{Da} = N_i(t) \sum_{k=1}^M Q_{i,k} N_k(t) \quad (5-39)$$

Equations discrétisées pour l'agrégation pure

L'équation différentielle discrétisée pour l'agrégation pure est alors :

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = \sum_{\substack{j \geq k \\ x_{i-1} \leq (x_j = x_k) \leq x_{i+1}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \eta Q_{j,k} N_j(t) N_k(t) - N_i(t) \sum_{k=1}^M Q_{i,k} N_k(t) \quad (5-40)$$

Cette équation a été déterminée sans aucune référence à la forme du noyau d'agrégation ni à la technique de discrétisation de l'espace. Il est donc évident que cette équation est valide pour de nombreux types de noyaux d'agrégation et pour des discrétisations différentes.

V-2-2-2. Equations de la rupture

Terme d'apparition

Le terme d'apparition des particules par rupture, R_{Bb} , est le deuxième terme du membre de droite de l'équation différentielle (5-27). De même que cela a été fait pour le terme d'apparition en agrégation, le terme R_{Bb} modifié est :

$$R_{Bb} = \sum_{k \geq i} \Gamma_k N_k(t) \int_{x_i}^{x_{i+1}} a(v, x_i) \beta(v, x_k) + \sum_{k \geq i} \Gamma_k N_k(t) \int_{x_{i-1}}^{x_i} a(v, x_i) \beta(v, x_k) \quad (5-41)$$

En remplaçant $a(v, x_i)$ et $b(v, x_i)$ par les solutions des équations (5-30) et (5-31). Le terme R_{Bb} , s'écrit alors :

$$R_{Bb} = \sum_{k \geq i} n_{i,k} \Gamma_k N_k(t) \quad (5-42)$$

Γ_k est utilisé à la place de $\Gamma(x_k)$ et $n_{i,k}$ doit être interprété en terme de contribution à la population de classe i due à la rupture d'une particule de taille x_k et s'écrit :

$$n_{i,k} = \frac{B_{i,k}^{(\zeta)} x_{i+1}^v - B_{i,k}^{(v)} x_{i+1}^\zeta}{x_i^\zeta x_{i+1}^v - x_i^v x_{i+1}^\zeta} + \frac{B_{i-1,k}^{(\zeta)} x_{i-1}^v - B_{i-1,k}^{(v)} x_{i-1}^\zeta}{x_i^\zeta x_{i-1}^v - x_i^v x_{i-1}^\zeta} \quad (5-43)$$

où
$$B_{i,k}^{(\zeta)} = \int_{x_i}^{x_{i+1}} v^\zeta \beta(v, x_k) dv \quad (5-44)$$

Terme de disparition

Le terme de disparition des particules par rupture, R_{Db} , est le quatrième terme du membre de droite de l'équation différentielle (5-27). A partir de l'expression de $n(v,t)$ donnée par l'équation (5-35), ce terme devient :

$$R_{Db} = \Gamma_i N_i(t) \quad (5-45)$$

Equations discrétisées pour la rupture pure

L'équation différentielle discrétisée pour la rupture pure est donc :

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = \sum_{k \geq i} n_{i,k} \Gamma_k N_k(t) - \Gamma_i N_i(t) \quad (5-46)$$

V-2-2-3. Couplage agrégation-rupture

La technique de discrétisation utilisée dans le cas de l'agrégation ou de la rupture est basée sur la même stratégie et nécessite les mêmes variables $N_i(t)$. Ceci nous permet donc de combiner les équations discrètes pour l'agrégation et la rupture afin d'obtenir les équations permettant de décrire simultanément les deux processus. L'équation globale est alors :

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = \sum_{\substack{j,k \\ x_{i-1} \leq (x_j = x_k) \leq x_{i+1}}}^{j \geq k} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \eta Q_{j,k} N_j(t) N_k(t) - N_i(t) \sum_{k=1}^M Q_{i,k} N_k(t) + \sum_{k=i}^M n_{i,k} \Gamma_k N_k(t) - \Gamma_i N_i(t) \quad (5-47)$$

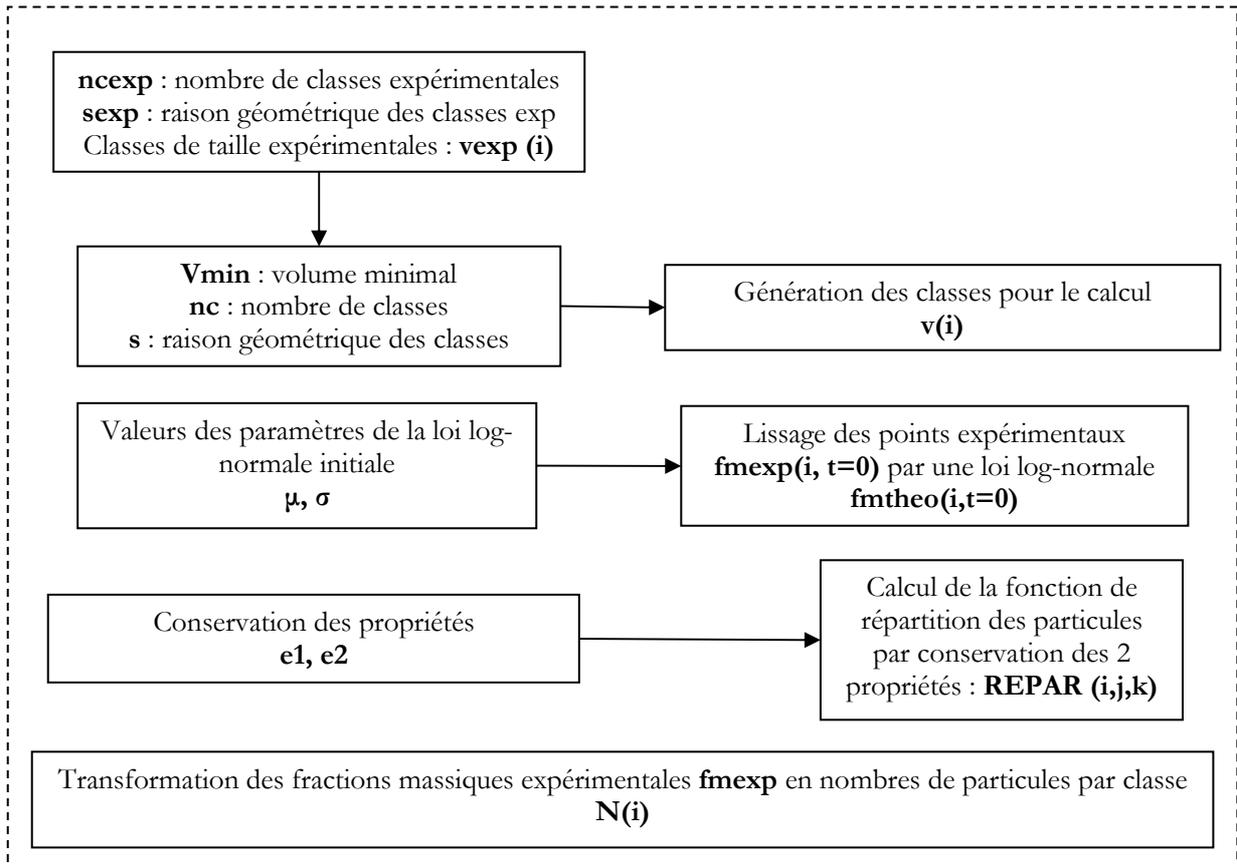
V-2-3. Description du code de calcul

Le code de calcul utilisé au cours de notre étude pour décrire le comportement de particules de silice colloïdale déstabilisées en cuve agitée se base sur un code précédemment développé au Laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Environnement de l'INSA de Toulouse et à l'Université Libre de Bruxelles (Coufort *et al*, 2006). Ce code, développé sous Matlab® 7.0., permet la résolution numérique des bilans de population suivant la méthode qui vient d'être présentée. Il permettait initialement de simuler l'évolution d'une population de floes au cours du procédé de floculation couplant les processus d'agrégation et de rupture et partant d'une distribution initiale théorique.

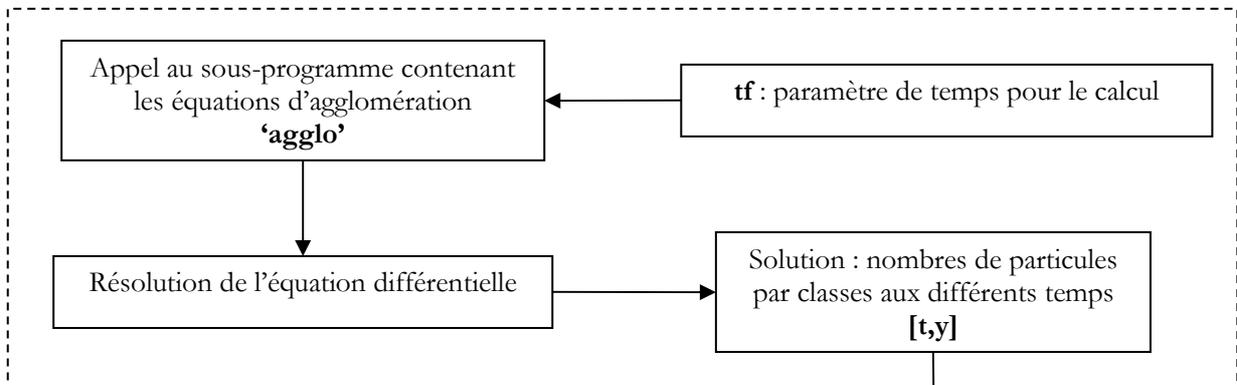
De nombreuses modifications ont été faites pour adapter le code à notre problématique : distribution de taille initiale conforme aux données expérimentales, procédure de discrétisation, forme des noyaux d'agrégation, etc. Pour la mise au point du code, les simulations se baseront sur les résultats expérimentaux d'analyse de distributions de la taille obtenues en diffraction laser sur les échantillons prélevés au cours de l'agrégation de l'expérience n°3 ($[SiO_2] = 10\% / [NaCl] = 0.8M / T = 25^\circ C / N = 450 \text{ tr.min}^{-1}$; cf. chapitre IV).

Nous allons ici décrire étape par étape l'organisation du programme mis au point et dont l'organigramme est représenté sur la *Figure 5-4*.

Initialisation



Résolution



Calculs et tracé des courbes

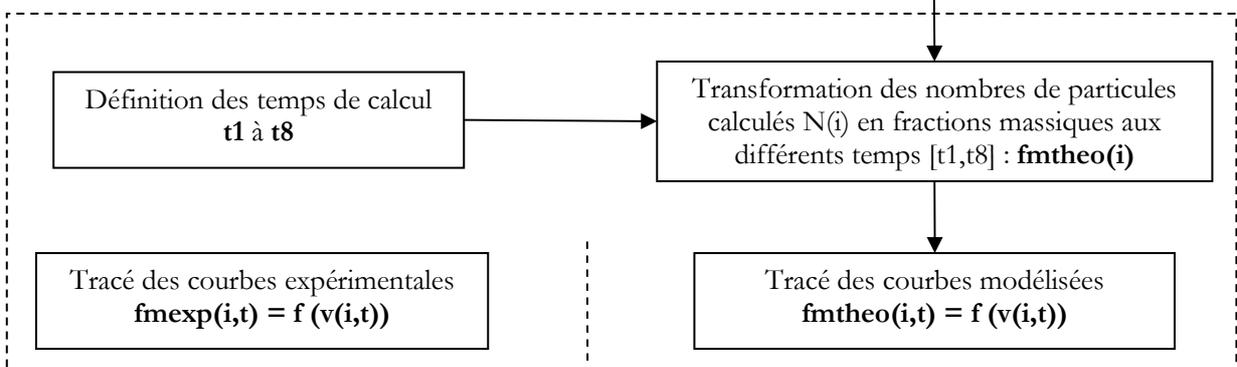


Figure 5-4 : Organigramme du programme principal de modélisation de l'agrégation par les bilans de populations – Méthode de discrétisation.

V-2-3-1. Principe de la discrétisation

Génération des classes de taille pour le calcul

Le choix a été fait de travailler en coordonnées de volume. Pour cela, une transformation des données expérimentales mesurées en coordonnées de longueur est nécessaire.

On travaillera avec des volumes adimensionnalisés définis par $v_{exp} = \pi/6 \times (L_i)^3$ avec L_i la taille adimensionnelle des particules de classe i définie comme étant le rapport de la taille des particules de classe i mesurée expérimentalement sur la taille caractéristique de la première classe ($L_0 = 20 \text{ nm}$).

Les n_{exp} classes expérimentales sont générées selon une suite géométrique de raison s_{exp} sous la forme $v_{exp}(i) = v_{min} (s_{exp})^{i-1}$ avec $v_{min} = \pi/6 \times (L_{min})^3$. Dans ce cas, $L_{min} = 1$.

Pour la représentation des distributions de taille expérimentales, le nombre de classes n_{exp} est pris comme étant égal au nombre de classes mesurées expérimentalement, soit $n_{exp} = 99$ (pour les résultats expérimentaux obtenus par diffraction laser). Cependant, pour une meilleure précision des courbes simulées, certains calculs pourront être réalisés avec un nombre de classes n_c plus élevé (entraînant un temps de calcul plus important).

Calculs préliminaires

Avant d'effectuer la résolution, il est nécessaire de donner la valeur des exposants pour la conservation de deux paramètres. Le choix est fait de conserver le moment d'ordre zéro avec $\xi = 0$ (conservation du nombre) et le moment d'ordre 1 avec $\nu = 1$ (conservation de la masse).

La valeur de ces exposants permet donc de calculer la valeur du paramètre de répartition η .

V-2-3-2. Etablissement d'une distribution initiale

La résolution de l'équation est réalisée en N_i , nombre de particules dans la classe i .

Pour initialiser la modélisation, il est nécessaire de connaître le pourcentage en nombre de particules N_i pour chaque classe i de particules au temps initial. Il est alors possible d'initialiser de deux façons différentes : soit en utilisant une expression analytique des N_i , soit en utilisant une série de données.

De nombreux auteurs ont déjà utilisé des expressions analytiques relativement simples pour la densité de population telles que $n(v) = e^{-v}$ (Hounslow et al., 1988). Pour notre étude, une densité de population plus complexe a été choisie. En effet, puisque les résultats calculés par le modèle seront comparés avec les valeurs déterminées expérimentalement, souvent obtenues sous forme de distributions log-normales, il est plus pertinent d'initialiser le calcul avec une loi de même type.

Comme cela a été présenté au Chapitre II, la loi log-normale est représentée par deux paramètres : la moyenne géométrique de la population, μ , et la déviation géométrique, σ .

L'équation de la loi log-normale est :

$$y(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (5-48)$$

La densité de population f de la loi log-normale s'exprime donc par :

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{1}{x} \exp\left[-\frac{(\ln(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (5-49)$$

et sa fonction de répartition F est :

$$F(u) = \int_0^u f(x)dx \quad (5-50)$$

et
$$\int_0^\infty f(x)dx = 1. \quad (5-51)$$

Si nous considérons des particules triées par classes, en considérant le volume comme propriété de répartition, l'ensemble des particules appartenant à la classe k sera tel que leur volume v appartienne à (v_k, v_{k+1}) . L'ensemble des particules appartenant à la classe k représente un certain pourcentage de la population totale de particules, noté $\%(nb)_k$ avec :

$$\%(nb)_k = \frac{\text{nombre de particules dans la classe}}{\text{nombre total de particules}} \quad (5-52)$$

La distribution de la population peut être représentée sous la forme d'un histogramme. Et pour une classe donnée, le rectangle correspondant a pour hauteur le pourcentage en nombre (ou la fréquence) de cette classe. Ce pourcentage en nombre expérimental est proche de la probabilité théorique, qui est en réalité l'intégrale de la densité de probabilité sur la classe considérée. Soit :

$$\%(nb)_k = \int_{v_k}^{v_{k+1}} f(x)dx = F(v_{k+1}) - F(v_k) \quad (5-53)$$

On peut développer la relation (5-53) :

$$\int_{v_k}^{v_{k+1}} f(x)dx = \int_{v_k}^{v_{k+1}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\ln(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \frac{dx}{x} \quad (5-54)$$

En effectuant le changement de variable suivant :

$$y = \frac{\ln(x)-\mu}{\sqrt{2\sigma^2}} \quad (5-55)$$

L'équation (5-54) s'écrit alors :

$$\int_{v_k}^{v_{k+1}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\ln(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \frac{dx}{x} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{\ln(v_k)-\mu}{\sqrt{2\sigma^2}}}^{\frac{\ln(v_{k+1})-\mu}{\sqrt{2\sigma^2}}} \exp(-y^2) dy \quad (5-56)$$

Le second membre de cette relation fait apparaître la fonction erreur notée erf. Il vient alors :

$$\%(nb)_k = \frac{1}{2} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{\ln(v_{k+1})-\mu}{\sqrt{2\sigma^2}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\ln(v_k)-\mu}{\sqrt{2\sigma^2}}\right) \right) = N_k \quad (5-57)$$

Pour que l'initialisation soit complète, en plus de l'expression des N_i , il est donc nécessaire de calculer les valeurs de μ et σ à partir des données expérimentales par les expressions suivantes :

$$\mu = \frac{\sum_{k=1}^{nc-1} \ln(v_k) \times \%(nb)_k}{n_c} \quad (5-58)$$

et

$$\sigma = \frac{\sum_{k=1}^{n_c} (\ln(v_k) - \mu)^2 \times \% (nb)_k}{n_c - 1} \quad (5-59)$$

V-2-3-3. Transformation des pourcentages en nombre en pourcentage en masse

Le résultat de la résolution est une matrice de taille (t_f, n_c) de nombres de particules par classe à différents temps ; t_f étant le temps adimensionnel final.

Pour la comparaison avec les résultats expérimentaux, il est nécessaire de transformer les pourcentages massiques de la distribution expérimentale initiale en pourcentages en nombre puis en nombres de particules par classe afin d'initialiser la résolution numérique, puis, en sortie de la résolution, de transformer à nouveau les nombres modélisés en pourcentage en masse. Au final, ce seront les évolutions expérimentales et modélisées du pourcentage massique en particules par classe au cours du temps qui seront comparés graphiquement.

Pour cela, nous avons suivi la démarche suivante :

Les appareils d'analyse mesurent des fractions massiques de particules dans les différents intervalles de tailles $[L_{i-1}; L_i]$. Après transformation de la coordonnée de longueur en coordonnée de volume, les fractions massiques dans les différents intervalles $[v_{i-1}; v_i]$ sont :

$$w_i = \frac{\Delta M_i}{M_0} \text{ avec } M_0 \text{ la masse totale des particules.} \quad (5-60)$$

Or, pour chaque classe de taille, le nombre de particules N_i peut être calculé à partir de l'expression suivante :

$$N_i = \frac{M_i}{\rho_p v_i} = \frac{[SiO_2]_i}{\rho_p v_i} M_0 = \frac{w_i [SiO_2]}{\rho_p v_i} V_t \quad (5-61)$$

où ρ_p est la masse volumique des particules de silice ($\rho_p = 2369 \text{ kg/m}^3$), $[SiO_2]$ est la concentration massique totale en silice ($[SiO_2] = 107 \text{ kg.m}^{-3}$ pour l'expérience n°3) et V_t le volume total de suspension ($V_t = 1.5 \text{ L}$).

V-3. Modélisation de l'agrégation de la silice colloïdale en cuve agitée

Dans le code, l'intégration temporelle du système d'équations différentielles se fait par la fonction ode23s de Matlab®.

V-3-1. Validation du code

Le code développé initialement avait été validé en comparant la solution numérique avec une solution analytique dans le cas d'une distribution initiale de type exponentielle et pour un noyau d'agrégation donné (Dumas, 2004).

Nous cherchons ici à valider le code modifié, en choisissant en particulier une distribution initiale de type log-normal, semblable à celles que nous avons mesurées expérimentalement. Nous allons donc simuler le comportement d'une suspension dont la distribution initiale est connue, et dont la solution analytique, pour un noyau d'agrégation donné, l'est également. La comparaison entre les distributions de taille déterminées analytiquement et numériquement permettront d'affirmer ou non la validité du code.

Les solutions analytiques proposées dans la littérature sont généralement déterminées pour des distributions initiales de taille de particules simples, de type exponentiel ou monodisperse (Zhao et al., 2005). Rares sont les études portant sur des distributions plus complexes telles qu'une distribution de type log-normal. Pour une telle distribution, Lee et al. (1997) donnent la solution analytique du bilan dans le cas de l'utilisation d'un noyau brownien du type

$$\beta = \beta_0 (u^{1/3} + v^{1/3}) \left(\frac{1}{u^{1/3}} + \frac{1}{v^{1/3}} \right). \quad (5-62)$$

La solution analytique du bilan de population (agrégation seule) s'écrit alors sous la forme suivante :

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + A\beta_0 N_0 t} \quad (5-63)$$

avec N_0 le nombre total de particules initial, $A=1+\exp(Z_0)$ avec $Z_0=\ln^2(\sigma_0)$ et $\beta_0=2\kappa_B T/3\eta$. σ_0 est la déviation géométrique de la distribution initiale.

La distribution initiale est obtenue par lissage des données expérimentales correspondant à l'expérience n°3 ($[SiO_2]=10\%/ [NaCl]=0.8M / T=25^\circ C / N=450 \text{ tr.min}^{-1}$; cf. Chapitre IV). Dans le cadre de cette expérience, $T=298 \text{ K}$ et $\eta=1.13 \cdot 10^{-3} \text{ Po}$.

La solution proposée par Lee et al. (1997), présente, dans notre cas, le désavantage de modéliser seulement la variation temporelle du nombre total de particules dans le procédé et non pas la variation du nombre de particules par classe. Ainsi, la validation du code ne sera faite que sur la comparaison de l'évolution au cours du temps de la fonction $N(t)/N_0$ calculée par le modèle et déterminée par la solution analytique. Les solutions numériques et analytiques sont représentées sur la Figure 5-5 pour $|\beta_0| \approx 2.44 \cdot 10^{-18}$.

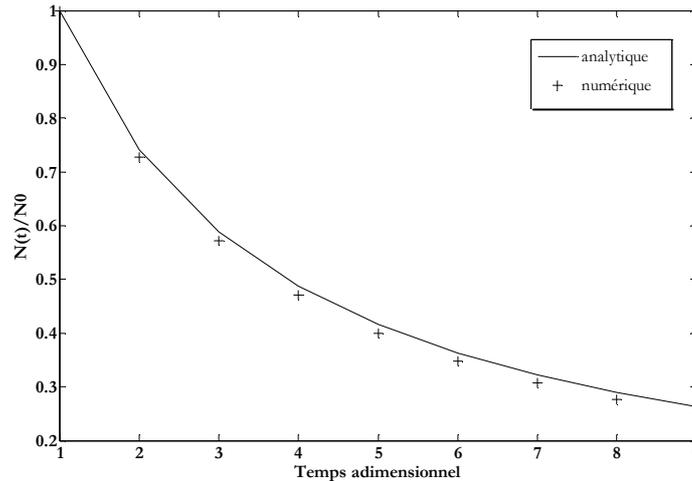


Figure 5-5 : Comparaison entre la solution analytique et la solution numérique du bilan de population pour un noyau d'agrégation brownien dans le cas d'une distribution log-normale ($nc=100$ classes).

On observe que le nombre total de particules modélisé varie de la même manière que celui déterminé par la solution analytique mais en lui restant toujours inférieur. Comme cela est généralement observé (*Kumar et Ramkrishna, 1996*), l'écart entre les deux fonctions augmente au cours du temps car plus les particules sont grandes, plus la densité en nombre décroît très rapidement (de manière exponentielle).

Des essais ont été réalisés pour une discrétisation différente c'est-à-dire en changeant le paramètre s , qui est la raison géométrique de la distribution de classe. Lorsque l'on augmente le nombre de classes de la discrétisation, la résolution est plus fine et l'écart entre le numérique et l'analytique est sensiblement réduit. L'erreur maximale que nous définissons par l'expression

$$\left(\frac{N_{\text{numérique}}(t)}{N_0} \right)^2 - \left(\frac{N_{\text{analytique}}(t)}{N_0} \right)^2 \quad (5-64)$$

est de 6% dans le cas de $nc=100$ classes et 2% dans le cas de $nc=200$ classes.

Ces résultats permettent de conclure que le modèle prédit relativement correctement la diminution du nombre de particules lors de l'agrégation avec un noyau dépendant de la taille (donc a fortiori dans le cas d'un noyau indépendant).

V-3-2. Interprétation des mécanismes d'agrégation observés expérimentalement

Notre but dans l'utilisation de ce code pour la modélisation du comportement de la silice colloïdale lors de son agrégation en cuve agitée est de réussir à valider les hypothèses formulées au chapitre précédent sur les mécanismes d'agrégation de la silice colloïdale. En effet, en introduisant plusieurs paramètres, et principalement les noyaux d'agrégation, nous allons tenter d'ajuster les distributions de taille modélisées avec les distributions mesurées expérimentalement.

V-3-2-1. Utilisation d'un noyau d'agrégation unique

Dans un premier temps, nous allons tenter de retrouver le comportement des particules observé expérimentalement en modélisant le phénomène d'agrégation à l'aide d'un mécanisme unique de collision.

Cas d'un noyau constant : $\beta(u, v) = \beta_0$

Un noyau constant correspond aux collisions de particules de même taille en mouvement brownien.

Des essais ont été réalisés pour une valeur de $|\beta_0|$ égale à 6.9×10^{-15} ($\beta_0 = 2k_B T / 3\eta$ exprimé en $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; car l'heure est choisie comme unité de temps lors du tracé des courbes). La *Figure 5-6* représente les évolutions au cours du temps des distributions de fractions volumiques en silice calculées à partir du code, en fonction du volume des particules.

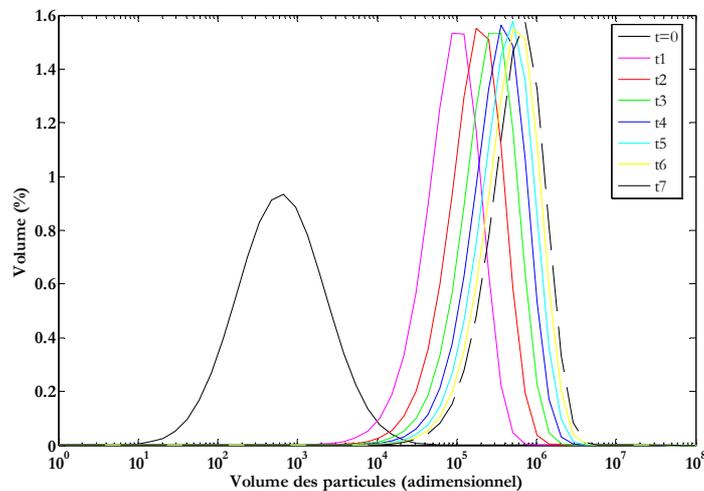


Figure 5-6 : Simulation de l'évolution des distributions de taille avec un noyau constant, $|\beta| = |\beta_0| = 2k_B T / 3\eta = 6.9 \times 10^{-15}$.

Pour $\beta_0 = 6.9 \cdot 10^{-15}$, on observe bien la formation d'agrégats au cours du temps. Les distributions de taille restent monomodales, avec une taille moyenne qui évolue graduellement vers les grandes tailles et une faible dispersion autour de cette taille moyenne. On ne note pas, en particulier, un élargissement de la largeur du pic granulométrique. Cette évolution ne correspond pas du tout à celle qui est observée expérimentalement du point de vue de la forme de la distribution et de son évolution dans le temps.

L'utilisation d'un noyau constant ne permet donc pas de modéliser les processus observés expérimentalement.

Cas d'un noyau brownien : $\beta(u, v) = \beta_0 (u + v) \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{v} \right)$

Ce noyau correspondant aux collisions de particules en mouvement brownien, dépend cette fois-ci de la taille des particules.

Des essais ont été réalisés (*Figure 5-7*) pour la même valeur de β_0 égale à $6.9 \cdot 10^{-15}$.

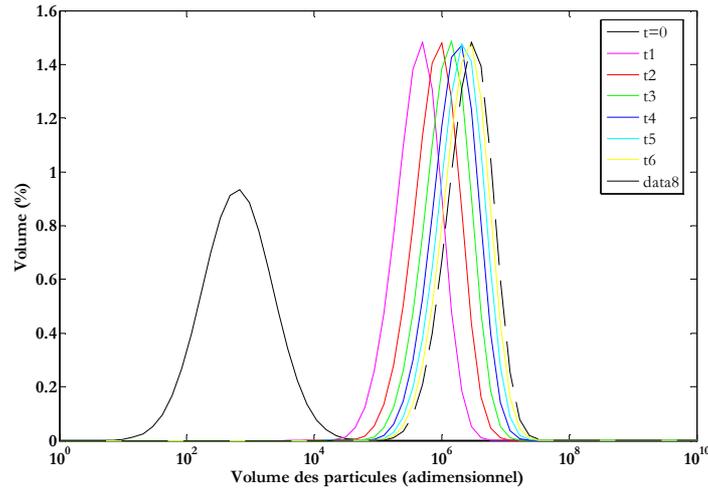


Figure 5-7 : Simulation de l'évolution des distributions de taille avec un noyau brownien et $|\beta_0|=6.9 \cdot 10^{-15}$.

L'évolution des distributions granulométriques est tout à fait similaire à celle que l'on a observée précédemment. On notera toutefois que l'on obtient des tailles de particules plus élevées pour des temps d'opération équivalents.

Comme pour le cas du noyau constant, on observe que la distribution reste toujours monomodale. L'utilisation d'un noyau brownien ne permet pas de modéliser les processus observés expérimentalement.

Cas d'un noyau de type somme : $\beta(u, v) = \beta_0(u + v)$

Ce noyau, comme nous l'avons présenté au Chapitre I, traduit le processus d'agrégation dû aux collisions orthocinétiques de particules prises dans un flux laminaire ou turbulent.

Des essais ont été réalisés pour une valeur de $|\beta_0|$ égale à $1.1 \cdot 10^{-19}$, valeur estimée à partir de la connaissance du gradient de cisaillement dans la cuve agitée ($\beta_0 = G = \sqrt{\varepsilon/v}$). (Les unités de référence pour ces calculs étant l'heure pour le temps et le nm pour la taille des particules).

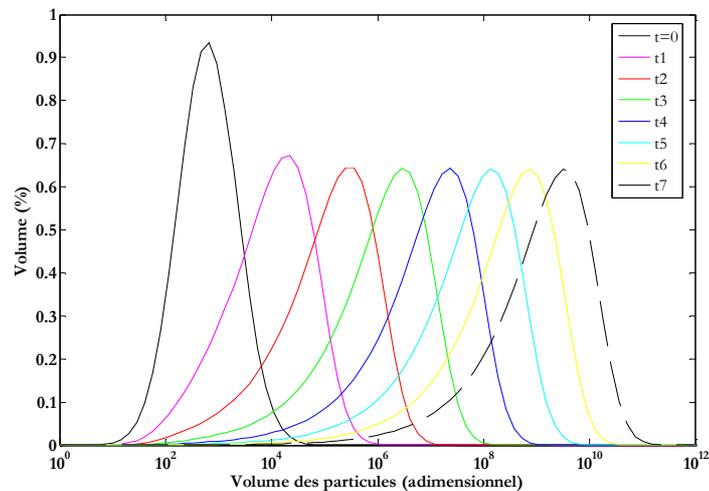


Figure 5-8 : Simulation de l'évolution des distributions de taille pour un noyau somme avec $|\beta_0|=1.1 \cdot 10^{-19}$.

Cette fois-ci, pour la valeur $\beta_0=1.1 \cdot 10^{-19}$, on peut observer que les distributions de taille de particules évoluent graduellement en fonction de la taille des particules au cours du temps. En effet, d'un temps à l'autre, des particules de taille de plus en plus grosse sont formées. Cependant, la largeur de la distribution ne semble pas évoluer.

Dans ce cas encore, la distribution reste toujours monomodale. L'utilisation d'un noyau somme ne permet pas, elle non plus, de modéliser l'agrégation de la silice colloïdale.

Conclusion

Par l'essai de différents noyaux indépendants et dépendants de la taille, il vient d'être prouvé que l'évolution des distributions de taille de particules au cours du temps pendant le processus d'agrégation de la silice colloïdale ne peut pas être modélisé correctement par l'utilisation d'un noyau d'agrégation unique. En effet, il a été observé expérimentalement que lorsque les agrégats atteignent une certaine taille, les distributions de taille de particules deviennent bimodales ; ce que l'on ne retrouve pas du tout avec l'utilisation d'un noyau unique.

Nous allons donc essayer de traduire d'une autre façon la complexité du processus d'agrégation tel qu'il est observé expérimentalement.

V-3-2-2. Modification du code pour l'utilisation de deux noyaux d'agrégation successifs

Les expériences d'agrégation de la silice colloïdale effectuées au cours cette étude laissent à penser l'existence d'au moins deux mécanismes d'agrégation ayant des cinétiques différentes. Comme nous l'avons expliqué au chapitre précédent : un premier mécanisme lent, gouverné par les paramètres physico-chimiques du système, et un mécanisme plus rapide gouverné par l'hydrodynamique. De plus, les expériences montrent l'existence de tailles caractéristiques : taille frontière entre deux modes de la distribution de taille, taille maximale atteinte, etc.

Ainsi, afin de confirmer ces hypothèses et de déterminer le type de noyau d'agglomération à utiliser, nous allons améliorer le code en nous appuyant sur nos propres résultats expérimentaux ainsi que sur des résultats publiés dans la littérature.

Travaux antérieurs

Lors de son étude expérimentale et numérique de l'agrégation de la silice colloïdale, *Schaer (1997)* distingue trois étapes successives dans le processus d'agrégation. Il observe que pour d , diamètre des particules ou agrégats, tel que :

- $L_0 \leq d < L_{ur}$ \Rightarrow les particules de silice subissent une agrégation péricinétique lente, correspondant à l'agrégation de particules primaires entre elles. Cette étape est représentée par un noyau d'agrégation de type brownien ;

- $L_{ar} \leq d < \lambda_k \Rightarrow$ les particules de silice subissent une agrégation péricinétique rapide, correspondant à l'agrégation d'agrégats entre eux ou d'agrégats avec des particules primaires. Cette étape est représentée par un noyau d'agrégation de type somme ;
 - $d \geq \lambda_k \Rightarrow$ les particules de silice subissent une agrégation orthocinétique, correspondant à l'agrégation d'agrégats entre eux couplée à un processus de fragmentation dans certains cas de cisaillement. Cette étape est représentée par un noyau d'agrégation de type somme et un noyau de fragmentation.
- L_{ar} est la taille maximale observée par *Schaer (1997)* durant l'agrégation péricinétique lente, égale à environ 250 nm pour des particules de Ludox de 12 nm. λ_k est la micro-échelle de Kolmogorov des particules dans l'écoulement.

De manière similaire, *David et al. (2003)* ont mis en évidence divers mécanismes d'agglomération lors de la recristallisation d'un composé amorphe. Ils ont montré que pour :

- $L_0 \leq d < L_t \Rightarrow$ les particules subissent des collisions browniennes et les chocs sont efficaces à 100 %. Cette étape est représentée par un noyau d'agrégation de type brownien ;
- $L_t \leq d < \lambda_k \Rightarrow$ les particules subissent des collisions laminaires et l'agrégation est dite orthocinétique. Pour cette étape aussi, les chocs sont efficaces à 100 %. Cette étape est représentée par un noyau d'agrégation de type somme ;
- $\lambda_k \leq d < \lambda_t \Rightarrow$ les particules subissent des collisions turbulentes mais le collage est perturbé par la turbulence. λ_t est la micro-échelle de Taylor. Cette étape est représentée par un noyau d'agrégation plus complexe.

Mise au point des paramètres caractéristiques de l'agrégation

Ainsi, au regard de nos expériences (Chapitre IV), nous pouvons nous aussi faire apparaître deux tailles caractéristiques: V_j , la taille jonction entre les deux premiers modes et λ_k , la micro-échelle de Kolmogorov du système. De plus, selon les conditions expérimentales, nous avons observé que deux types de mécanismes d'agrégation pouvaient se juxtaposer : une agrégation brownienne et une agrégation orthocinétique turbulente.

Le cas le plus complexe mettant en jeu les deux mécanismes successivement peut se traduire numériquement de la façon suivante : pour deux particules de volumes v_i et v_j rentrant en collision

- si $v_i < V_j$ et $v_j < V_j \Rightarrow$ le programme fait appel au noyau brownien d'agrégation ;
- si $v_i < V_j$ et $v_j > V_j$ } \Rightarrow le programme fait appel au noyau somme d'agrégation.
- si $v_i > V_j$ et $v_j > V_j$ }

Optimisation de la modélisation

Afin de déterminer les valeurs des constantes $\beta_{0,brownien}$, $\beta_{0,somme}$ et V_j (taille jonction entre les deux pics de la distribution) correspondant aux valeurs expérimentales, un programme d'optimisation a été écrit permettant de minimiser la différence entre les courbes expérimentales et les courbes modélisées. Pour

cela, nous avons utilisé la fonction « fminsearch » de Matlab® mettant en œuvre un algorithme faisant appel à la méthode du Simplex (Porte, 2002).

V-3-2-3. Succession de plusieurs mécanismes d'agrégation

Afin de valider l'existence des différents mécanismes, nous avons fait des hypothèses et réalisé l'optimisation des paramètres pour quelques unes des expériences réalisées au cours de cette étude. Le vecteur à optimiser est $[\beta_{0,\text{brownien}}, \beta_{0,\text{somme}}, V_j]$.

Expérience n°3

L'initialisation de la résolution a été réalisée à partir des valeurs testées précédemment qui sont des valeurs ayant une réalité physique : $|\beta_{0,\text{brownien}}| = 6.9 \cdot 10^{-15}$ et $|\beta_{0,\text{somme}}| = 1.1 \cdot 10^{-19}$. Ces valeurs ont été déterminées telles que l'unité de temps de la cinétique soit l'heure et l'unité de longueur le nanomètre. L'initialisation de l'optimisation se fera donc avec ces valeurs.

Le nombre maximal d'itérations est imposé à 20000.

La *Figure 5-9* représente les distributions expérimentales et modélisées pour les huit premiers temps (de $t=0$ à $t=t_7=7h$). A partir des valeurs d'initialisation précédentes, les valeurs optimisées des paramètres sont $|\beta_{0,\text{brownien}}| = 4.46 \cdot 10^{-24}$, $|\beta_{0,\text{somme}}| = 6.61 \cdot 10^{-20}$ et $V_j=12743$. Le critère d'optimisation déterminé par la méthode des moindres carrés

$$\sum_i (N_i^{\text{num}}(t))^2 - (N_i^{\text{exp}}(t))^2 \quad (5-65)$$

est égal à la valeur 7.15 dans ce cas.

On observe que dès le deuxième temps, on retrouve bien deux populations, une première correspondant aux particules primaires et aux petits agrégats et une seconde correspondant aux plus gros agrégats. L'utilisation successive de deux noyaux d'agrégation différents, un brownien et un somme, permet donc bien de rendre compte de l'existence d'une première population formée de particules primaires et de petits agrégats et aussi de l'apparition d'une seconde population de particules de taille plus importante.

Cependant, l'optimisation des paramètres ne permet pas de retrouver de manière très fidèle l'évolution des tailles de particules au cours du temps.

Un premier biais est introduit par la technique expérimentale. En effet, cette technique de détermination des distributions de taille des particules révèle un élargissement de pic correspondant aux particules primaires avec la possibilité d'observer la « création » de particules de tailles plus petites que les particules primaires. Nous savons bien que cela n'a pas de réalité physique car les particules initiales ne peuvent pas se fragmenter et qu'il n'y a pas de nucléation. D'un point de vue numérique, ce phénomène est donc exclu et il n'est pas possible d'observer un élargissement du pic de même nature que ce qui est observé expérimentalement. Cependant, on observe quand même bien que le pic des particules primaires décroît

en intensité, traduisant la diminution du nombre de particules de cette population. La valeur de $\beta_{0,brownien}$ est assez importante pour permettre cette diminution, mais n'est pas assez forte pour permettre le déplacement, même léger, du pic vers les plus grandes tailles.

La taille V_j , déterminée comme la taille des particules à partir de laquelle les particules ne sont plus soumises au mouvement brownien, mais sont emportées par le mouvement d'ensemble du fluide donnant lieu à des collisions dues à l'écoulement, n'est pas aussi importante que la taille observée expérimentalement.

A partir de cette taille V_j , les collisions entre particules sont calculées à partir d'un noyau de type somme. Celui-ci permet bien de rendre compte de l'augmentation en intensité et du déplacement du pic vers les grosses particules. Cependant, le déplacement vers les tailles plus grandes n'est pas assez rapide, alors que l'augmentation en intensité est, elle, trop importante. On retrouve, par le modèle, une taille finale des agrégats qui est du même ordre de grandeur que la taille des agrégats mesurée expérimentalement.

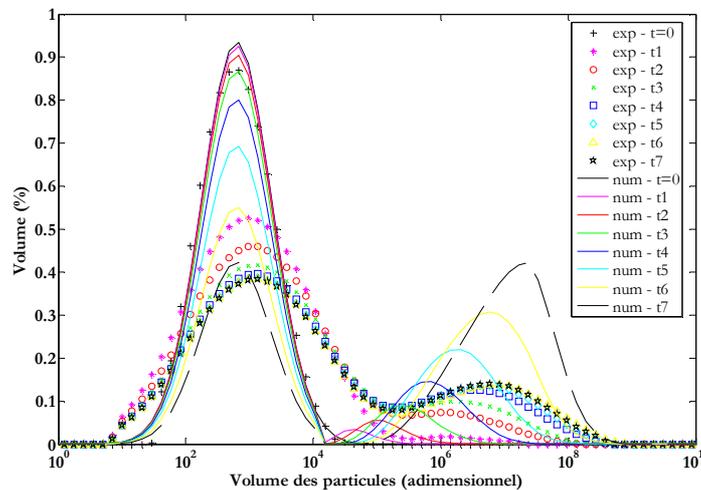


Figure 5-9 : Simulation de l'évolution des distributions de taille pour la succession de l'utilisation d'un noyau brownien avec $\beta_0=4.4 \cdot 10^{-24}$ puis d'un noyau somme avec $\beta_0=6.6 \cdot 10^{-20}$ à partir du volume adimensionnel $V_j=1.27 \cdot 10^4$. Comparaison avec les distributions de taille expérimentales.

Nous allons réaliser le même type de simulations pour des résultats expérimentaux correspondant à une expérience d'agrégation où l'analyse expérimentale a permis de conclure que les mécanismes gérant l'agrégation avaient des cinétiques totalement différentes. Ainsi, les résultats de l'expérience n°6 ($[SiO_2]=20\%/ [NaCl]=0.8M / T=65^\circ C / N=450 \text{ tr.min}^{-1}$; cf. Chapitre IV) vont être traités.

Expérience n°6

L'analyse expérimentale a montré que cette expérience réalisée à haute température présente une cinétique d'agrégation très rapide. La première phase où les collisions sont dues au mouvement brownien est très courte et les agrégats sont formés très rapidement. Ensuite, la croissance des agrégats se fait par collisions entre agrégats principalement. A la fin de l'expérience, la suspension ne comporte plus qu'une seule population, formée uniquement d'agrégats.

Dans le cas de l'expérience 6, la modélisation ne donne pas de résultats satisfaisants. En effet, le cas le plus favorable, c'est-à-dire celui où le critère par la méthode des moindres carrés est le plus faible ($= 15.99$) est le cas où avec le vecteur d'initialisation $|\beta_{0,brownien}| = 1.9 \cdot 10^{-18}$, $|\beta_{0,somme}| = 1.1 \cdot 10^{-19}$ et $V_j = 10^4$ (valeurs du même ordre de grandeur mais légèrement différentes de celles utilisées dans le cas de l'expérience n°3), on trouve les valeurs « optimisées » suivantes : $|\beta_{0,brownien}| = 1.63 \cdot 10^{-18}$, $|\beta_{0,somme}| = 6.23 \cdot 10^{-20}$ et $V_j = 2 \cdot 10^3$.

On remarque que les valeurs calculées de $\beta_{0,brownien}$ et de $\beta_{0,somme}$ sont plus grandes que les valeurs données pour l'expérience n°3 ce qui va bien dans le sens des observations expérimentales (cinétique d'agrégation plus rapide).

La Figure 5-10 représente les distributions expérimentales et modélisées pour les sept premiers temps (de $t=0$ à $t=t_6=6h$).

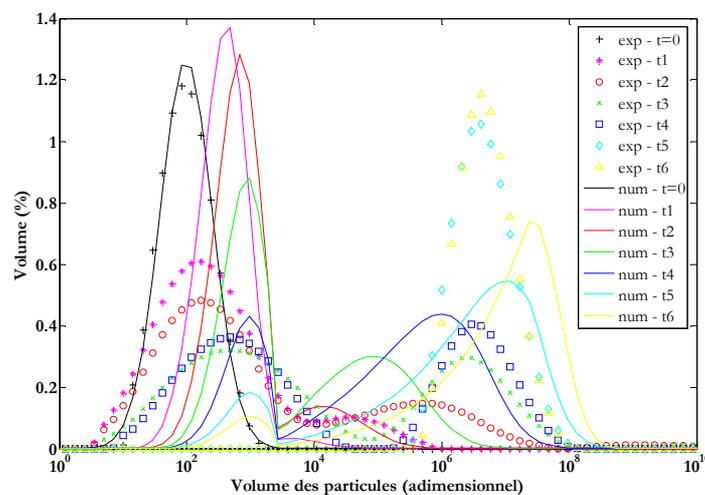


Figure 5-10 : Simulation de l'évolution des distributions de taille pour la succession de l'utilisation d'un noyau brownien avec $|\beta_0| = 1.63 \cdot 10^{-18}$ puis d'un noyau somme avec $|\beta_{0,somme}| = 6.23 \cdot 10^{-19}$ à partir du volume adimensionnel $V_j = 2 \cdot 10^3$. Comparaison avec les distributions de tailles expérimentales.

La figure montre que nous n'avons pas réussi à reproduire le schéma d'agrégation. En effet, le volume de passage d'un noyau à l'autre est trop petit. De plus, la phase d'agrégation brownienne est trop lente car, même si elle donne naissance à des agrégats de taille similaire à ceux obtenus expérimentalement, la diminution en fréquence n'est pas assez rapide. La phase d'agrégation suivante due aux collisions par mouvement du fluide, dépend des deux paramètres précédents. Il n'est donc pas facile de conclure sur la justesse de la valeur de l'efficacité de collision qui a ainsi été déterminée.

Conclusion

Malgré la mauvaise adéquation entre les courbes expérimentales et les courbes calculées grâce à la résolution du bilan, il nous est quand même possible de conclure que l'utilisation successive de deux noyaux d'agrégation différents, un de type brownien puis un de type somme, permet bien de rendre compte de l'existence d'une première population formée de particules primaires et de petits agrégats et aussi de l'apparition d'une seconde population de particules de taille plus importante.

Mais nous rappelons qu'une des conclusions établies au chapitre précédent est que la taille finale des agrégats observée expérimentalement lors de l'agrégation de la silice colloïdale en cuve agitée est le résultat de la compétition entre un processus d'agrégation et un processus de rupture au sein de la suspension affectant la taille des agrégats. Il apparaît alors intéressant de faire intervenir la modélisation du processus de rupture afin de mieux rendre compte de la complexité des phénomènes physiques ayant lieu au cours de la déstabilisation de la silice colloïdale en cuve agitée.

V-3-2-4. Couplage agrégation-rupture

Pour réaliser ce couplage, nous avons rajouté les calculs intermédiaires liés à la rupture (calculs des $B_{i,k}$, $n_{i,k}$, forme du noyau d'agrégation et fonction de répartition) dans le programme principal de définition physique des phénomènes ainsi que les équations (termes d'apparition et de disparition) liés à la rupture dans le programme 'equat' où se fait la résolution de l'équation différentielle.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'expression de solutions analytiques pour la rupture. Nous ne pourrions donc pas valider cette partie du code de cette manière. Nous allons directement présenter les résultats obtenus lors de la modélisation de l'expérience n°3.

Deux paramètres principaux sont à définir pour l'utilisation des équations de rupture. D'une part, $\beta(v,v')$ le nombre de particules filles de volume entre v et $v+dv$ formées par la rupture d'une particule de volume v' . On considèrera qu'en se rompant, une particule de taille v' donne deux particules de même volume v , ce qui se traduit par l'expression du noyau de rupture :

$$\beta(v,v') = 2/v' \quad (5-66)$$

D'autre part, il est nécessaire de définir le noyau de rupture qui sera explicité sous la forme d'une loi puissance telle que l'ont appliquée de nombreux auteurs au cours de leurs travaux (*Kumar et Ramkrishna, 1996 ; Hounslow, 1988*). Pour la résolution du bilan de population, la rupture sera donc traduite par le noyau suivant :

$$\Gamma(v) = \Gamma_0 v^x \quad (5-67)$$

Les paramètres Γ_0 et x sont à déterminer afin de trouver le noyau de rupture se couplant le mieux à la modélisation de l'agrégation afin de simuler au mieux un comportement des particules proche de celui observé expérimentalement. En première approximation, nous n'essayerons pas d'optimiser la valeur de Γ_0 que nous prendrons arbitrairement comme égale à 1.

Concernant la valeur de x , les différents auteurs (*Kumar et Ramkrishna, 1996 ; Hounslow, 1988*) ont montré que l'on pouvait réussir à modéliser le comportement des particules lors de la rupture en utilisant des valeurs variant entre $x=0$ et $x=2$.

En reprenant pour les paramètres d'agrégation [$\beta_{0,browniens}$, $\beta_{0,somme}$, V_i] des valeurs proches, mais légèrement différentes aux valeurs optimisées lors des simulations précédentes, et en rajoutant les équations tenant compte de la rupture, nous avons tenté de retrouver une évolution correcte des distributions de taille simulées.

Les résultats principaux, qu'il est intéressant de discuter, sont représentés sur les *Figures 5-11* à *5-13*. En effet, des simulations ont été réalisées avec les paramètres $|\beta_{0,brownien}| = 10^{-22}$, $|\beta_{0,somme}| = 10^{-18}$ et $V_j = 10^5$ et différentes valeurs de x mettant en évidence le fait que x doit prendre dans notre cas une valeur comprise entre 10^{-2} et 10^{-1} .

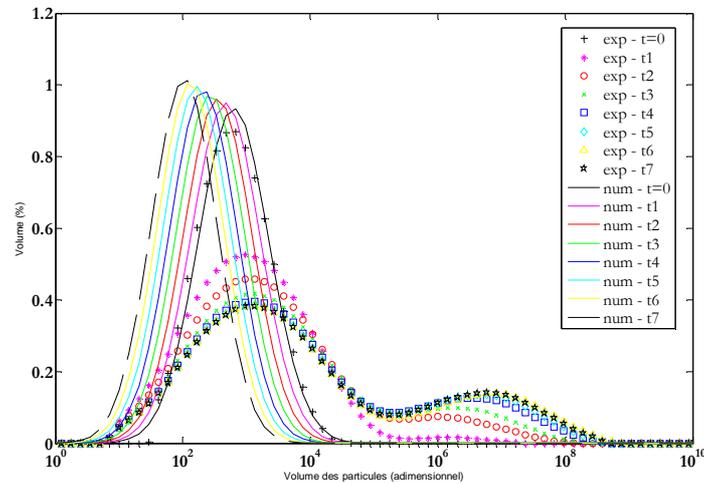


Figure 5-11 : Simulation de l'évolution des distributions de taille pour le couplage agrégation-rupture avec utilisation successive d'un noyau brownien avec $|\beta_{0,brownien}| = 10^{-22}$ puis d'un noyau somme avec $|\beta_{0,somme}| = 10^{-18}$ à partir du volume adimensionnel $V_j = 10^3$ – l'exposant du noyau de rupture est $x = 10^{-1}$

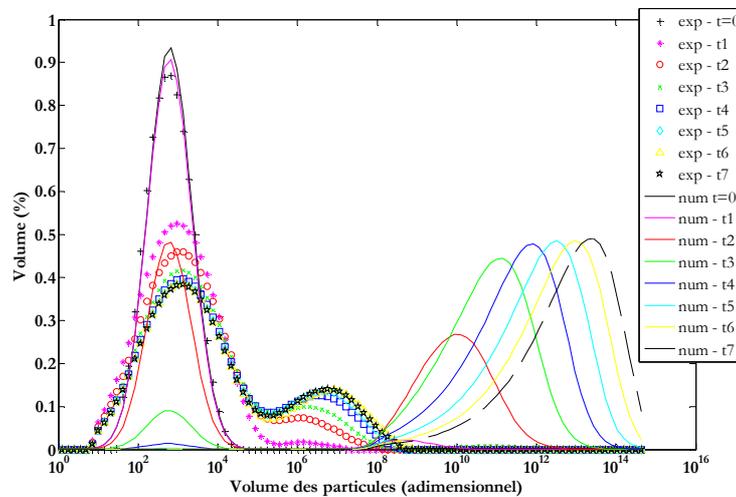


Figure 5-12 : Simulation de l'évolution des distributions de taille pour le couplage agrégation-rupture avec utilisation successive d'un noyau brownien avec $|\beta_{0,brownien}| = 10^{-22}$ puis d'un noyau somme avec $|\beta_{0,somme}| = 10^{-18}$ à partir du volume adimensionnel $V_j = 10^3$ – l'exposant du noyau de rupture est $x = 10^{-2}$.

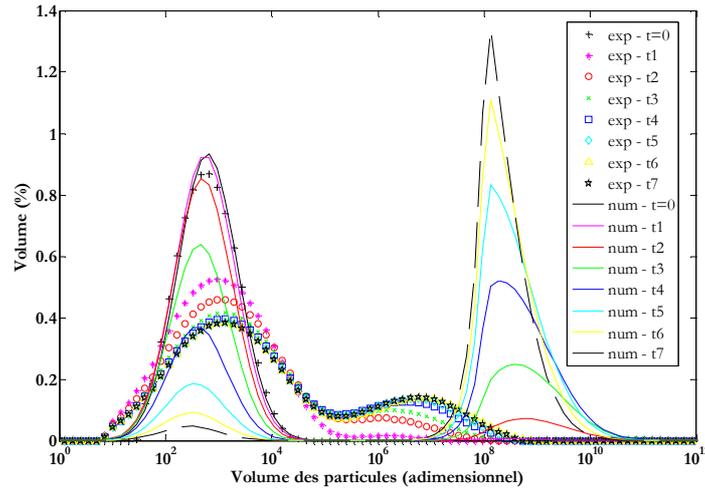


Figure 5-13 : Simulation de l'évolution des distributions de taille pour le couplage agrégation-rupture avec utilisation successive d'un noyau brownien avec $|\beta_{0,brownien}| = 10^{-22}$ puis d'un noyau somme avec $|\beta_{0,somme}| = 10^{-18}$ à partir du volume adimensionnel $V_j = 10^3$ – l'exposant du noyau de rupture est $\alpha = 5 \cdot 10^{-2}$.

On observe que dans le cas $\alpha = 10^{-1}$, la rupture est trop importante et prédomine sur l'agrégation car toutes les courbes à partir de t_1 sont décalées vers les plus petites tailles par rapport à la distribution initiale. Par contre, dans le cas $\alpha = 10^{-2}$, au contraire, la rupture n'est pas assez importante et c'est l'agrégation qui prédomine car on observe la formation de gros agrégats (dont les tailles dépassent d'ailleurs le domaine déterminé par les résultats expérimentaux). Pour la valeur intermédiaire de $\alpha = 5 \cdot 10^{-2}$, on retrouve un comportement plus cohérent avec les observations expérimentales car jusqu'au temps t_1 , la distribution de tailles de particules est monomodale et à partir du temps t_2 , elle devient bimodale. Par contre, le paramètre de rupture est encore à ajuster car les agrégats sont encore trop gros. La valeur de α nous permettant de modéliser au mieux les résultats est donc comprise entre 10^{-1} et $5 \cdot 10^{-2}$.

Conclusion

Pour bien rendre compte de l'influence du phénomène de rupture au sein de la suspension sur l'évolution de la distribution de taille des particules, une étude aussi complexe que celle réalisée sur le processus d'agrégation pure doit être réalisée. Les paramètres à optimiser dans ce cas sont la valeur du coefficient Γ_0 et de l'exposant α . La difficulté provient alors du fait que nous ne pouvons pas travailler sur de la rupture pure mais uniquement sur le couplage agrégation-rupture. Ceci demanderait un travail numérique approfondi que nous ne sommes pas en mesure de réaliser pour l'instant dans le cadre de notre étude.

V-4. Conclusion

Cette étude numérique a permis de compléter l'approche jusqu'ici entièrement expérimentale que nous avons adoptée pour caractériser le phénomène d'agrégation de suspensions denses de silice colloïdale en cuve agitée.

Par l'utilisation de la méthode de discrétisation développée par *Kumar et Ramkrishna (1996)* pour la mise au point d'un code numérique permettant la résolution des bilans de population dans le cas des processus d'agrégation et de rupture, il a été possible de confirmer certaines hypothèses sur les mécanismes mis en jeu au cours de ces processus formulées à partir de l'observation des résultats expérimentaux.

En effet, en s'appuyant sur certains résultats expérimentaux, il a été confirmé que l'agrégation de la silice colloïdale dans les conditions expérimentales détaillées au Chapitre IV n'est pas le résultat d'un mécanisme unique mais plutôt la combinaison d'au moins deux mécanismes différents d'agrégation. Par l'utilisation successive d'un noyau d'agrégation de type brownien et d'un noyau d'agrégation de type somme, nous avons réussi, dans le cas particulier de l'expérience n°3, à retrouver des distributions de taille de particules dont l'évolution est similaire à celles des distributions expérimentales. Ce résultat est important car il confirme l'existence de deux phases d'agrégation : une première phase d'agrégation de particules primaires entre elles où les collisions sont dues au mouvement brownien des particules (agrégation péricinétique lente), suivie d'une seconde phase où les collisions sont dues au mouvement des particules entraînées par le mouvement du fluide et donnant naissance à des agrégats beaucoup plus gros car ils proviennent de l'agrégation d'agrégats entre eux (agrégation péricinétique rapide tant que la taille des agrégats est inférieure à la micro-échelle de Kolmogorov).

De plus, l'ordre de grandeur des valeurs des constantes utilisées dans l'écriture des noyaux d'agrégation et correspondant aux valeurs des efficacités de collision a été correctement évalué. En effet, en particulier dans le cas de la modélisation de l'évolution des distributions de taille de particules au cours du procédé de l'expérience n°3, il a été possible de retrouver une évolution des distributions au cours du temps cohérente et d'ordre de grandeur similaire à l'évolution observée expérimentalement. En effet, dans le cas de l'agrégation péricinétique lente, la constante $\beta_{0,brownien}$ est égale au coefficient de diffusion brownienne multiplié par la taille des particules ($\beta_0=2k_B T/3\eta$) et dans le cas de l'agrégation péricinétique rapide, la constante $\beta_{0,somme}$ est généralement égale à un sixième du gradient de cisaillement au sein de la suspension ($\beta_0=G/6=1/6*\sqrt{(\varepsilon/\nu)}$). Nous avons retrouvé des valeurs proches de ces valeurs physiques lors de l'optimisation des paramètres.

Cependant, la modélisation n'a pas été fructueuse pour tous les types d'expérience. Un travail plus approfondi reste donc à faire afin de mettre au point une optimisation plus performante des paramètres dont dépendent les différents mécanismes.

Dans un deuxième temps, pour confirmer l'existence d'un phénomène de rupture pour expliquer la présence d'une taille limite des agrégats observée expérimentalement, le code numérique a été amélioré afin de prendre en compte les équations correspondantes. Cependant, l'étude nécessiterait d'être

approfondie et le code complexifié pour réussir à en tirer des conclusions quant à la réelle importance des phénomènes de rupture.

Il est donc important de remarquer que cette approche ne constitue pour l'instant qu'une ébauche et demanderait à être approfondie afin de travailler plus précisément à la recherche de modèles cinétiques des noyaux d'agrégation et de rupture.

CONCLUSIONS
ET
PERSPECTIVES

La caractérisation en cours de procédé des propriétés des suspensions concentrées de nanoparticules est un enjeu majeur pour l'élaboration de solides nanoparticulaires à propriétés contrôlées. D'autre part, la maîtrise du phénomène d'agrégation au cours de ces procédés d'élaboration ou de formulation de suspensions de nanoparticules constitue elle aussi une des difficultés à surmonter dans l'industrie des poudres.

Ainsi, comme nous l'avons présenté en introduction, l'objectif de cette étude était double : Nous souhaitons, d'une part, améliorer nos connaissances des méthodes de caractérisation des propriétés granulométriques et structurales des suspensions denses de nanoparticules placées sous des conditions hydrodynamiques comparables à celles rencontrées dans les procédés réels et, d'autre part, par l'exploitation poussée de ces méthodes de caractérisation, parvenir à une meilleure compréhension des mécanismes d'agrégation de nanoparticules en milieu dense.

Pour tenter de répondre aux questions soulevées par cette problématique, notre travail a porté sur l'étude du comportement de suspensions de silice colloïdale dont les propriétés de taille et de concentration répondent aux caractéristiques des milieux denses de nanoparticules.

Dans un premier temps, nous nous sommes d'abord intéressés à la physico-chimie de la suspension.

La stabilité des suspensions de silice à différentes concentrations a été quantifiée et les analyses ont montré que, même diluées, les suspensions étaient relativement stables nous permettant d'envisager la réalisation ultérieure d'essais de déstabilisation sans que des phénomènes importants d'instabilité physico-chimique ou de migrations de particules dans la suspension initiale ne viennent perturber les analyses. Il a par ailleurs été souligné que le comportement des suspensions de silice ne pouvait être prédit par la théorie DLVO car des forces, comme les liaisons hydrogène, non prises en compte par cette théorie, influent sur le comportement de la silice.

La distribution de taille des particules étant un des paramètres clés de l'élaboration de nanoparticules, la caractérisation des suspensions a particulièrement porté sur une étude granulométrique. L'évolution des propriétés granulométriques est aussi un indicateur essentiel pour l'étude du phénomène d'agrégation.

Nous avons montré que des techniques comme la diffraction laser ou encore la spectroscopie par corrélation de photons donnaient des renseignements intéressants, mais qu'elles sont limitées aux milieux très dilués.

En outre, la spectroscopie acoustique a été utilisée pour caractériser les propriétés des suspensions denses de silice, en particulier sous écoulement, en ligne du procédé. Contrairement aux méthodes optiques usuelles, la spectroscopie acoustique semble plus adaptée à l'analyse des milieux denses car les ultrasons se propagent bien dans les milieux solides. L'interprétation des spectres d'atténuation acoustique permet théoriquement de remonter à une distribution de taille des particules en suspension, moyennant la connaissance de certaines propriétés physiques des particules et du milieu. Cependant, la détermination des distributions de taille à partir des données d'atténuation acoustique est délicate et les résultats obtenus sur les suspensions de silice colloïdale de 80 nm sont peu satisfaisants, car la théorie utilisée pour la

détermination des distributions de taille (théorie ECAH) ne permet pas de rendre compte des phénomènes de diffusion multiple des ondes acoustiques révélés au cours des analyses.

Il est alors clairement apparu qu'aucune des techniques présentées ne permettait de répondre convenablement à notre problème de caractérisation de l'évolution de la distribution de taille de nanoparticules en suspension concentrée sous écoulement mais qu'il était cependant possible d'exploiter les possibilités offertes par ces différentes techniques afin de combiner leurs domaines d'applications et ainsi de caractériser de la manière la plus complète possible la stabilité des suspensions, leur distribution de taille, ainsi que d'autres propriétés qu'il est possible d'extraire.

Cette analyse préliminaire des suspensions de silice colloïdale a ensuite permis de mettre au point une étude de l'agrégation de la silice colloïdale en cuve agitée.

La déstabilisation de la suspension de silice a été provoquée par ajout de sel. Les expériences ont été conduites sous différentes conditions opératoires dans une cuve agitée standard avec une mise en ligne du spectromètre acoustique dans un circuit de dérivation. Ce montage est celui qui est naturellement préconisé pour le suivi de procédés industriels. De plus, en parallèle, des échantillons ont été prélevés et analysés après arrêt de l'agrégation et dilution par diffraction laser. 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, les deux méthodes utilisées ont conduit à des résultats tout à fait comparables nous permettant de conclure que les agrégats de silice formés au cours du procédé sont peu affectés par une phase de dilution, même importante.

Le suivi des spectres d'atténuation acoustique déterminés en milieu dense ainsi que celui de l'évolution des distributions de taille de particules déterminées par diffraction laser en milieu dilué nous ont permis d'émettre des hypothèses sur les mécanismes du processus d'agrégation de la silice colloïdale. Les analyses montrent en effet que le processus d'agrégation de la silice colloïdale est la succession d'au moins deux étapes d'agrégation correspondant à des mécanismes distincts. Une première étape, relativement lente, est due aux collisions des particules primaires, de taille voisine de 100nm et présentes initialement dans la suspension, animées d'un mouvement brownien. Pendant la seconde étape, les petits agrégats, qui sont alors de plus en plus nombreux, subissent des collisions dues au mouvement du fluide. Cette deuxième étape conduit rapidement à l'apparition de plus larges agrégats.

L'étude de l'influence de différents paramètres physico-chimiques (concentration en silice, température, concentration en sel) et hydrodynamique (vitesse de cisaillement) sur le processus d'agrégation a permis de mettre en évidence qu'une augmentation de l'un des paramètres physico-chimiques du procédé intervient dans la cinétique de la première étape de l'agrégation péricinétique alors qu'un paramètre hydrodynamique influence plutôt la seconde étape en contrôlant la taille finale des agrégats et le nombre total final de particules.

L'influence du cisaillement sur la cinétique d'agrégation et la taille des agrégats obtenus en régime stationnaire a été mise en évidence par modification de la vitesse d'agitation dans la cuve confirmant ainsi

le fait que les conditions hydrodynamiques ont une forte influence sur la seconde phase de l'agrégation péricinétique ainsi que sur l'agrégation orthocinétique et la taille finale des agrégats obtenus.

Enfin, la structuration de la suspension au cours de l'agrégation a été mise en évidence par suivi de la viscosité au cours du procédé mené sous cisaillement contrôlé (en cuve agitée et en système Couette). De plus, des analyses de la dimension fractale des agrégats produits sous cisaillement et au repos ont permis de déterminer que les agrégats formés sont peu compacts, de dimension fractale de 1.8-1.9 et donc certainement dus à un mécanisme de croissance limité par la diffusion.

En dernier point, une approche numérique du phénomène d'agrégation des particules en suspension a été abordée. Un code de calcul basé sur l'expression des cinétiques d'agrégation par les bilans de population a permis la résolution du modèle cinétique selon une méthode de discrétisation. La comparaison des résultats numériques et des données expérimentales présentées dans le Chapitre IV, a permis d'apporter une justification théorique aux mécanismes d'agrégation que nous avons observés. En effet, par l'utilisation successive de deux noyaux d'agrégation différents, un premier de type brownien, et un second de type somme (modélisant les collisions sous écoulement laminaire ou turbulent), nous avons confirmé l'existence des deux mécanismes successifs d'agrégation de la silice colloïdale au sein du dispositif expérimental.

Si elle a permis une avancée dans la connaissance des propriétés des suspensions denses de nanoparticules au cours d'un procédé d'agrégation, cette étude a soulevé aussi de nombreuses questions, auxquelles nous n'avons pu répondre et les perspectives que nous pouvons envisager à partir de ce travail sont nombreuses elles aussi. Elles peuvent se diviser en trois catégories :

Du point de vue du matériau étudié, il serait intéressant de réaliser le même type d'étude mais sur un autre minéral que la silice ou sur des particules de taille plus importante. En effet, pour les techniques de caractérisation des propriétés physico-chimiques, le fait que le comportement de la silice ne puisse pas être décrit par la théorie DLVO entraîne quelques problèmes d'interprétation de la stabilité. De plus, dans le cadre de l'utilisation de la technique de spectroscopie acoustique, il serait intéressant de travailler avec des particules de taille supérieure, tout en restant dans le domaine submicronique. En effet, les particules de 80 nm, du fait de leur très petite taille, induisent une prédominance des effets de dissipation thermique sur l'atténuation acoustique d'une part, et d'autre part, sont responsables d'un phénomène de diffusion multiple des ondes acoustiques même pour des concentrations encore assez faibles. Le fait de travailler avec des particules de l'ordre de 200 nm de diamètre par exemple, permettrait d'éviter la présence de phénomène de diffusion multiple des ondes acoustiques au sein de la suspension autorisant l'extension directe de la théorie ECAH pour les suspensions denses. Ainsi, les distributions de taille des particules pourraient être déduites de l'étude des spectres d'atténuation. Bien sûr, nous nous écarterions alors de notre objectif initial qui était focalisé sur l'étude de suspensions denses de nanoparticules, c'est-à-dire de

particules de taille inférieure à 100 nm, pour lesquelles les méthodes de caractérisation actuelles, et notre travail le confirme, arrivent en limite de leurs possibilités. Mais, l'utilisation de particules submicroniques nous permettrait lors d'un processus d'agrégation, de comprendre l'influence de la polydispersité ou de la structuration des agrégats sur les spectres d'atténuation acoustique. Nous avons par exemple relevé une influence des paramètres opératoires sur la valeur de la « fréquence jonction » entre les spectres au temps initiaux et après atteinte d'un régime stationnaire du procédé d'agrégation, mais nous n'avons pas su l'expliquer. Il existe encore trop peu de données dans la littérature relatives au suivi de processus d'augmentation ou de réduction de taille par spectroscopie acoustique. Et l'adaptation de cette technologie au suivi ou au contrôle de procédés industriels nécessite la confrontation du savoir faire des physiciens et des chercheurs en génie des procédés.

Concernant le procédé d'agrégation mis en œuvre, plusieurs points pourraient être modifiés dans la conception même du dispositif expérimental.

Un premier point serait la taille de la cuve agitée dans laquelle le procédé a été mis en œuvre. En effet, initialement, le volume de la cuve agitée au sein de laquelle ont été réalisées les expériences a été choisi afin de s'assurer que le volume analysé soit, à tout instant, le plus représentatif possible de la totalité du volume du réacteur. Il était important de s'assurer que la réponse du spectromètre acoustique était significative de ce que se passait en temps réel dans la cuve agitée. Ce point étant acquis, il serait sans doute intéressant de réaliser la même étude dans une cuve de taille nettement supérieure où le volume de la suspension en circulation ne serait pas aussi important ($\ll 1/3$ du volume total) et n'affecterait donc pas autant la suspension dans son ensemble. Un second point consisterait aussi à modifier le système de circulation. En effet, nous avons choisi de travailler avec une pompe péristaltique puisque c'est un des types de pompe respectant au mieux les solides en suspension dans le fluide. Cependant, cette étude a montré que la pompe induisait un cisaillement trop important se révélant probablement être la cause de la limitation de croissance des agrégats. Il serait donc intéressant de revoir la technologie de pompage en choisissant une pompe permettant de limiter la fragmentation des agrégats en suspension. Dans ce cas, une pompe rotative de type Auger serait sans doute une meilleure solution.

Du point de vue du procédé, ce travail nécessiterait aussi une étude beaucoup plus approfondie de l'hydrodynamique de l'écoulement. En effet, nous avons fait le choix d'un écoulement, d'une géométrie d'agitateur, d'une géométrie de cuve, etc. mais cela sans nous intéresser dans un premier temps aux contraintes hydrodynamiques subies par la suspension ; le dispositif expérimental ayant été prévu pour permettre l'étude du procédé d'agrégation avec suivi en ligne par spectroscopie acoustique, comme cela est pratiqué sur des procédés industriels. Cependant, notre étude expérimentale a soulevé de nombreuses questions sur l'influence des facteurs hydrodynamiques sur le procédé d'agrégation qui ne pourront être résolues que lorsque l'hydrodynamique de l'écoulement à laquelle est soumise la suspension sera connue. L'étude de l'hydrodynamique de la cellule d'analyse en ligne du spectromètre acoustique pourrait constituer un point de départ. Notons toutefois que des développements technologiques portant

notamment sur la géométrie de la cellule d'analyse sont en cours chez Malvern Instruments et l'étude de l'influence de l'hydrodynamique sur la réponse acoustique est d'ores et déjà intégrée à ces recherches.

En outre, nous avons tenté dans notre étude de suivre l'évolution de la viscosité de la suspension au cours du procédé d'agrégation dans la géométrie Couette d'un rhéomètre. Cette étude n'a pas été concluante car la géométrie utilisée et la valeur du cisaillement imposé n'étaient pas adaptées, mais nous pensons que ce type d'étude, conduite dans des conditions appropriées, pourrait apporter un éclairage supplémentaire intéressant sur le comportement rhéologique et la structuration des suspensions denses de nanoparticules sous écoulement.

Sur le plan plus fondamental, l'analyse numérique par les bilans de population réalisée ici ne constitue pour l'instant qu'une ébauche. Elle demanderait à être approfondie afin de rendre compte également du processus de rupture sur la taille finale des agrégats mais aussi de travailler plus précisément à la recherche de modèles cinétiques des noyaux d'agrégation et de fragmentation. Une telle étude permettrait alors, non seulement de confirmer les hypothèses émises lors de l'analyse des résultats expérimentaux, mais aussi, et surtout, de pouvoir prédire l'évolution de la distribution de taille des agrégats formés en fonction des conditions physico-chimiques et hydrodynamiques imposées au système. L'intérêt serait alors de pouvoir déterminer l'influence exacte des conditions opératoires sur le déroulement du procédé et sur les propriétés des particules en suspension afin de contrôler le processus d'agrégation au cours de procédés réels.

ANNEXES

ANNEXE I

*- Descriptions techniques des
appareils de caractérisation -*

Annexe I-1

Diffusion simple de la lumière – Mastersizer 2000 (Malvern Instruments)

Le Mastersizer 2000, développé par la société Malvern Instruments, permet de mesurer par diffraction laser des échantillons dispersés secs ou humides.

Banc optique (Figure AI-1)

Un faisceau laser parallèle de 18 mm de diamètre est obtenu en colimatant un faisceau issu d'un tube à gaz Hélium Néon. Ce tube laser émet une lumière rouge de faible puissance. Les particules qui doivent être mesurées sont d'abord diluées puis mises en circulation dans une cellule appropriée. Les particules éclairées par la lumière laser dévient la lumière de son axe principal.

La quantité de lumière déviée et l'importance de l'angle de déviation permettent de mesurer avec précision la taille des particules. Ainsi les particules de grosse taille dévient des quantités importantes de lumière sur des angles faibles par rapport à l'axe de propagation et les petites particules au contraire dévient des quantités infimes de lumière mais sur des angles beaucoup plus larges jusqu'à former des "halos" homogènes autour d'elles.

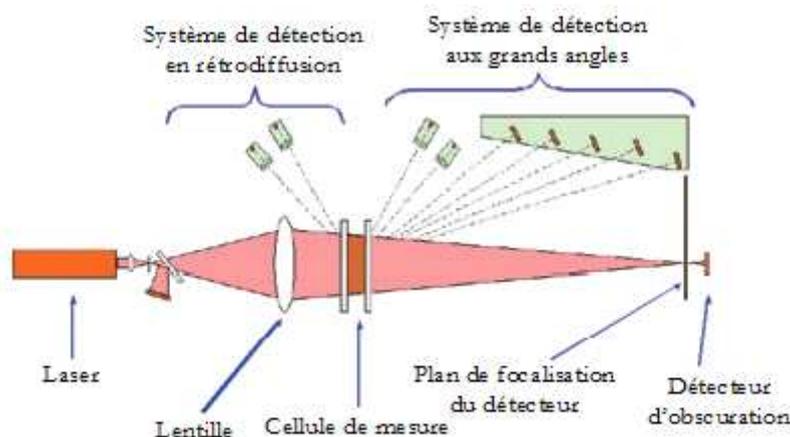


Figure AI-1: Schéma du banc optique du Mastersizer 2000.

La gamme des diamètres mesurables par le Mastersizer 2000 s'étend de 20 nm à 2 mm. Les intensités reçues aux différents angles par des photodiodes en silicium sont numérisées puis analysées par calcul sur des matrices inverses.

Le résultat du calcul est représenté sous forme d'histogramme et caractérisé le plus souvent par un diamètre médian, un diamètre moyen et un coefficient de variation. L'analyse est faite simultanément sur l'ensemble des particules circulant devant le faisceau laser. L'analyse peut être très instantanée ou continue. Basée sur un principe physique incontesté elle ne nécessite aucune calibration avant mesure.

Les principales caractéristiques techniques du granulomètre laser utilisé sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

SOURCE DE LUMIERE	Lumière rouge: Laser Hélium Néon Lumière bleue: Diode électroluminescente
DETECTEUR	Lumière rouge: détection aux petits et grands angles et en rétrodiffusion Lumière bleue: détection aux grands angles et en rétrodiffusion
GAMME DE TAILLE	2 nm à 2 mm
PRINCIPE DE MESURE	Diffraction et diffusion de Mie

Tableau AI-1 : Caractéristiques techniques du Mastersizer 2000.

Unités de dispersion de l'échantillon

Il est important de pouvoir disperser correctement l'échantillon et de le faire circuler de façon homogène devant le faisceau laser pour obtenir de bonnes mesures. Parmi la gamme d'accessoires destinés à la préparation des échantillons analysés au Mastersizer 2000, nous utiliserons deux des accessoires conçus pour l'analyse en voie humide, l'un pour les grands volumes d'échantillons, et l'autre pour les volumes très faibles d'échantillons.

- Le module Hydro 2000S : D'une capacité de 50 à 170 ml, l'Hydro 2000S est équipé d'une pompe et d'un agitateur ainsi que d'une sonde à ultrasons intégrée pour une dispersion sous le contrôle des SOPs.
- Le module Hydro 2000 Micro Précision : Ce préparateur fonctionne avec uniquement 18 ml de solvant, de façon à permettre la mesure d'infimes quantités d'échantillon. Il est lui aussi muni d'une sonde à ultrasons. Le dispositif pompe/agitateur permet de garder toutes les particules en suspension, et de garantir la régularité de la préparation.

Annexe I-2

Diffusion dynamique de la lumière –Zetasizer NanoS (Malvern Instruments)

L'appareil que nous avons utilisé pour l'étude de suspension par DLS est un Zetasizer NanoS de la société Malvern Instruments.

Montage optique (*Figure AI-2*)

Le montage optique est constitué d'une source laser (He-Ne), d'une cellule de mesure et d'un photomultiplicateur choisi pour la mesure d'intensités diffusées très faibles générées par des particules de très petites tailles.

Le laser est équipé d'un filtre spatial et d'une optique de focalisation du faisceau au milieu de la cellule. C'est le photomultiplicateur qui enregistre le signal correspondant aux fluctuations de la lumière diffusée dues au mouvement brownien des particules.

Ce signal est ensuite traité par un corrélateur numérique afin d'obtenir la fonction d'auto-corrélation du signal. Cette fonction représente la probabilité de retrouver une particule à un instant $t+\delta t$ au même point de l'espace où elle se trouvait à l'instant t . Plus une particule est petite et plus cette probabilité est faible. Plus une particule est grosse et plus cette probabilité est forte.

Le photomultiplicateur : En réalité, c'est parce qu'une particule de 1 nanomètre diffuse 1 million de fois moins de lumière par rapport à une particule de 10 nanomètres que le photomultiplicateur est nécessaire. Il va permettre d'intensifier les quelques photons provenant de l'échantillon pour les transformer en signaux électriques. L'utilisation d'un photomultiplicateur a, par contre, un inconvénient : il ne mesure la lumière en provenance de l'échantillon que sous un seul angle. Ceci est la première différence avec les granulomètres laser dits à diffraction ou diffusion statique. Mais, cet inconvénient importe peu car la diffusion par des particules de tailles inférieures à 60 nm est isotropique. Cela signifie que la lumière est dispersée dans toutes les directions avec une intensité égale. Il ne sert donc à rien de tourner autour de l'échantillon, l'information recueillie étant la même à tous les angles, quelle que soit la polarisation de la lumière choisie. Quand les particules sont de taille supérieure à 60 nanomètres, la lumière est éparpillée en quantité plus importante dans le plan avant de la particule, la rétrodiffusion étant proportionnellement réduite.

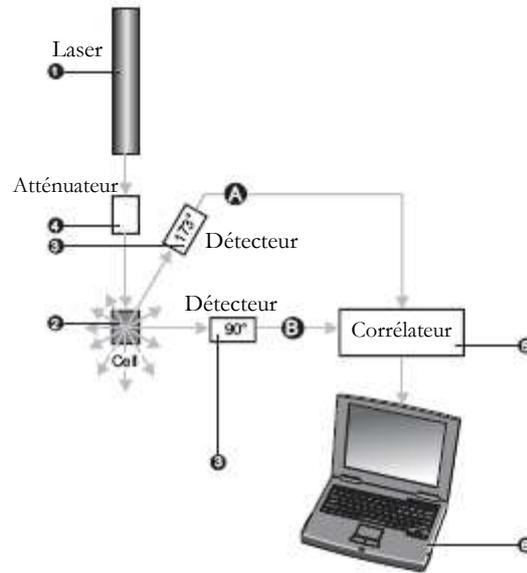


Figure AI-2 : Schéma de principe du Zetasizer Nano S avec une détection en rétrodiffusion (configuration B)

Les cellules de mesure en diffusion de la lumière représentent des volumes beaucoup plus faibles que ceux analysés en diffraction (maximum 5 mL).

Intérêt de la détection en rétrodiffusion

Traditionnellement, les appareils de diffusion dynamique de la lumière étaient munis d'un détecteur de la lumière diffractée à un angle unique de 90°. Cependant, le système du Zetasizer NanoS détecte l'information diffractée non pas à 90°, mais à un angle de 173° (Figure AI-3). Cette technique est appelée NIBS « non-invasive back scatter detection » puisqu'en plus, le système optique n'est pas en contact avec l'échantillon analysé. L'avantage majeur offert par cette configuration est que, de cette manière, le faisceau laser et la lumière diffractée détectée n'ont pas besoin de traverser l'échantillon en entier. Cela diminue les risques que les photons incidents et diffractés rencontrent plus d'une particule, et par conséquent réduit l'ampleur d'une possible diffusion multiple.

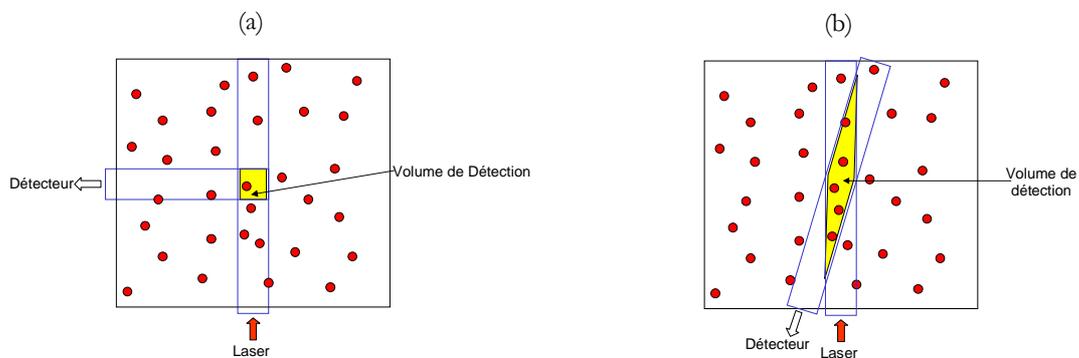


Figure AI-3 : Schéma de la détection (a) à 90° du faisceau incident, et (b) à 173° du faisceau incident.

La gamme de concentration sur laquelle il est possible de faire les analyses peut être étendue en modifiant la position de mesure dans la cuvette. Pour cela, c'est la lentille placée entre le laser et la cuve de mesure qui bouge (automatiquement ou manuellement), comme le montre la *Figure AI-4*. Pour des petites particules, ou des suspensions de faible concentration, il est intéressant d'augmenter le volume diffusant et de minimiser les réflexions, c'est pourquoi il est plus efficace que la position de mesure soit proche du centre de la cuvette. Par contre, les plus grosses particules ou des échantillons plus concentrés diffusent plus de lumière, c'est pourquoi il est préférable de procéder à la mesure plus près de la paroi de la cuvette afin de réduire le trajet de la lumière rétrodiffusée et de minimiser les risques de diffusion multiple.

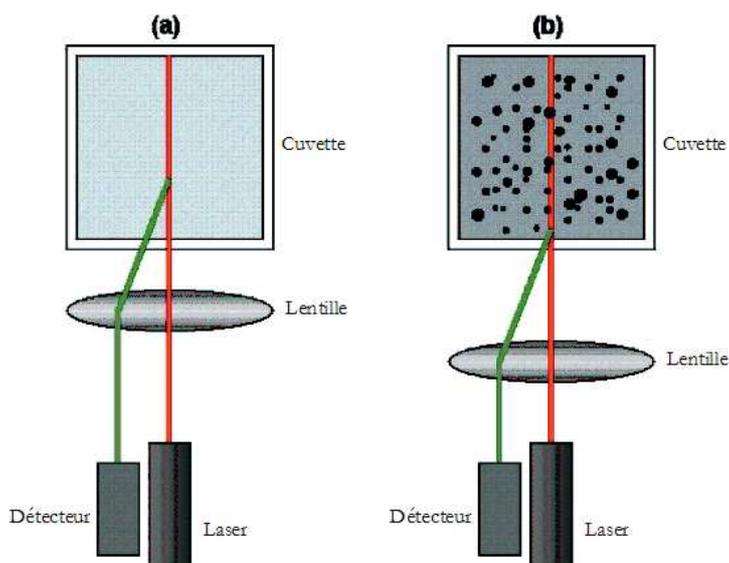


Figure AI-4 : Schéma de la position de mesure pour un échantillon (a) dilué et/ou de petites particules, et un échantillon (b) concentré, opaque et/ou de grosses particules.

La lentille mobile peut alors prendre différentes positions telle que la focalisation se fasse de 0 à 6.5 mm (centre de la cuve) du bord de la cuvette.

En résumé, les principales caractéristiques techniques de l'appareil fonctionnant par diffusion dynamique de la lumière sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

SOURCE DE LUMIERE	Laser Hélium Néon 4mw, 633 nm
DETECTECTEUR	Photodiode à avalanche en rétrodiffusion (173°)
GAMME DE TAILLE	0.6 nm à 6 µm
GAMME DE TEMPERATURE	2°C à 90°C
PRINCIPE DE MESURE	Diffraction et diffusion de Mie

Tableau AI-2 : Caractéristiques techniques du Zetasizer NanoS.

Traitement de l'information

L'appareil comporte aussi un corrélateur. C'est un comparateur de signal utile ici pour mesurer le degré de similitude d'un signal avec lui-même à des intervalles de temps croissants (autocorrélation).

Si l'on compare l'intensité d'un signal aléatoire avec lui-même à un instant t donné et un instant dt plus tard, il n'existe aucune relation prévisible entre ces deux intensités. Pour tout signal aléatoire, ce qui est le cas de la diffusion de la lumière par des particules sous agitation thermique, la connaissance du signal à l'origine ne permet pas de prévoir la valeur du signal un certain temps plus tard ($t = \text{infini}$).

Par contre, si l'on compare l'intensité du signal à l'instant t et à un très petit instant plus tard $t + dt$ (dt pouvant être égal à 50 nanosecondes), alors il existera une relation importante entre les deux signaux, qui seront dits « bien corrélés ».

Si l'on compare à présent, à $t + 2 dt$ plus tard, le signal sera raisonnablement corrélé mais moins bien qu'à $t + dt$. La corrélation se réduit avec le temps. La constante de temps dt est généralement très petite (quelques dizaines de nanosecondes ou microsecondes) et la fenêtre d'observation du corrélateur est de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes.

Si l'on compare l'intensité du signal à l'instant t avec lui-même, alors on aura une corrélation parfaite égale à 1. La non corrélation sera indiquée par une valeur 0.

Si l'on continue à comparer le signal à $t + 2dt$, $t + 3dt$, $t + 4dt$, etc. avec le signal à l'origine, la corrélation va décroître de façon exponentielle en fonction du temps jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de corrélation du tout à $t = \text{infini}$.

La fonction d'autocorrélation est donc une exponentielle décroissante qui traduit la probabilité qu'une particule de rester à la même place en fonction du temps. Pour obtenir cette fonction exponentielle le corrélateur multiplie les intensités à t et $t + n(dt)$ ($n(dt)$ étant le nombre de canaux du corrélateur) et additionne le tout sur une période de temps égale au temps de la mesure.

Comme le montre les *Figures AI-5 et AI-6*, la fonction d'autocorrélation est différente selon la taille des particules. En effet, si les particules sont grandes (de l'ordre de 1 micron), le signal va varier lentement et la corrélation va persister pendant un temps important, par contre, si les particules sont petites (et donc se déplacent plus vite), alors la corrélation va disparaître rapidement. La forme de l'exponentielle traduit la probabilité que la particule reste à la même place. Donc plus le temps s'écoule, plus la particule s'éloigne de sa position initiale et plus la probabilité de la retrouver à la même place diminue. La pente à l'origine de cette fonction exponentielle est liée à la taille moyenne des particules présentes en suspension. L'écart entre la droite et la fonction traduit la variance ou la polydispersité de l'échantillon.

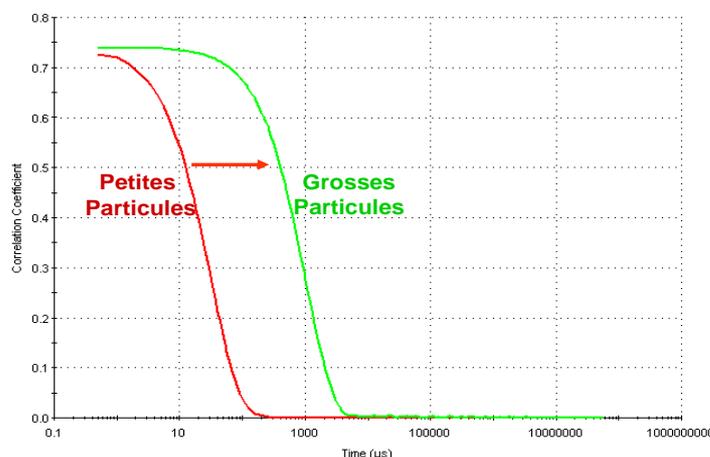


Figure AI-5 : Corrélogrammes comparés pour des populations de petites et de grosses particules.

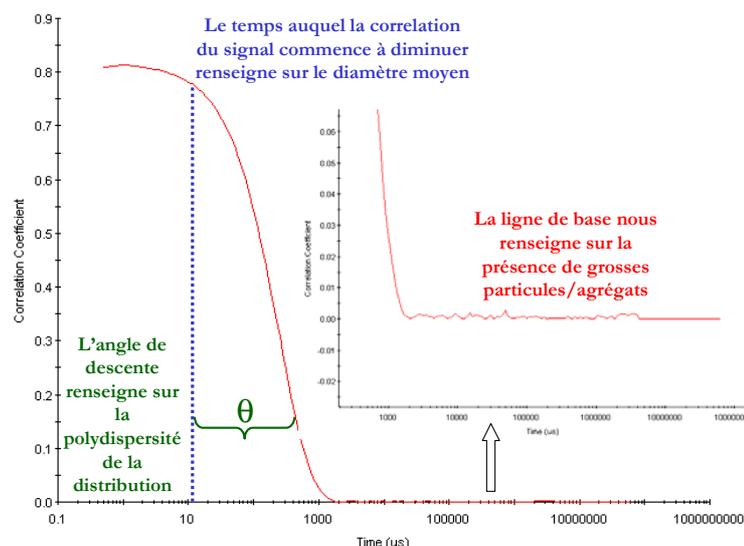


Figure AI-6 : Interprétation du corrélogramme en terme de taille de particules et de polydispersité.

Différents traitements mathématiques de la fonction d'autocorrélation permettent d'étudier la répartition granulométrique de l'échantillon. Sur le Zêtasizer NanoS, il existe cinq algorithmes différents pour analyser la fonction de corrélation obtenue :

- La méthode des cumulants : elle offre des résultats intéressants pour une distribution monomodale étroite (*limite = polydispersité > 0.250*), bien définie par son diamètre moyen en intensité et sa polydispersité. Si l'échantillon analysé présente une distribution granulométrique plus large, la méthode exponentielle apportera plus de précision. Le principe de cette analyse consiste à effectuer un développement en série de Taylor limité à l'ordre 2, du logarithme de la fonction d'autocorrélation.

- La méthode exponentielle : elle est utile si la polydispersité observée avec la méthode des cumulants est supérieure à 0,08. Cette méthode décompose la fonction d'autocorrélation en une somme de vingt quatre sous-exponentielles caractéristiques de vingt quatre classes granulométriques. Cette méthode utilise une transformée de Laplace inverse.

- La méthode NNLS est une analyse par les moindres carrés sans valeur négative. Très résolutive, elle est recommandée pour les mélanges présentant deux pics de granulométrie bien distincte.

- La méthode de CONTIN est plutôt destinée aux échantillons plus polydispersés ou multimodaux, tels que le sont souvent les échantillons naturels ou produits par broyage ou cristallisation. Elle est souvent utilisée par la "méthode automatique" qui généralement commence par la méthode NNLS afin de déterminer la présence de populations multiples et la largeur de la distribution. Ces informations sont ensuite entrées dans l'algorithme de CONTIN chargé de calculer le résultat final.

- La méthode multimodale a été mise au point pour les échantillons où la bimodalité est connue.

Critères d'évaluation d'un bon résultat

Le résultat obtenu est caractérisé par certains paramètres qu'il est important de vérifier pour s'assurer que la mesure effectuée est correcte. Les principaux paramètres à vérifier sont :

- Le « Z-average mean » : cette valeur est la plus fiable que l'on puisse obtenir par PCS. Elle est affichée quel que soit le mode de calcul choisi. C'est un diamètre moyen pondéré par l'intensité diffusée (et non pondéré par le volume, la masse ou le nombre). Ce diamètre correspondant à un diamètre hydrodynamique comme nous l'avons commenté précédemment.

- La « polydispersité » : ce paramètre indique la largeur d'une distribution supposée (et non calculée). C'est l'équivalent de la variance sur une distribution log-normale.

Si la valeur est comprise entre :

- 0 et 0.03 : L'échantillon est dit monodisperse ou monomodal. Il s'agit souvent d'un échantillon de latex certifié pour la calibration.

- 0.03 et 0.08 : L'échantillon est presque monomodal. La technique ne peut normalement pas calculer une distribution à plusieurs classes granulométriques sur un échantillon aussi étroit.

- 0.08 et 0.5 : L'échantillon est dit polydisperse. C'est la gamme de taille pour laquelle les modes de calcul multimodal et Contin marchent le mieux.

- supérieure à 0,5 : L'échantillon est très polydisperse.

- L'intercept : il s'agit du rapport signal sur bruit. La valeur doit être supérieure à 0.85. Si l'échantillon est trop concentré, absorbant, fluorescent, etc., alors l'intercept diminue.

Fit : c'est la somme des racines carrées des différences entre les points de la donnée enregistrée et les points situés sur la fonction de corrélation calculée, le tout divisé par le nombre de points. Plus la valeur est basse, meilleure a été l'analyse. Pour une analyse multimodale 0.003 doit être considéré comme un bon fit. Une valeur supérieure à 0.009 est médiocre.

Annexe I-3

Spectroscopie acoustique – Ultrasizer (Malvern Instruments)

Comme le montre la photographie de la *Figure AI-7*, l'Ultrasizer est constitué de quatre composantes :

- L'appareil de mesure, qui comprend des transducteurs pour envoyer des ondes ultrasonores à travers une suspension afin de déterminer les propriétés de la suspension. Cette suspension peut être contenue dans la cuve discontinue de l'appareil ou circuler dans une cellule continue ; les deux cellules étant interchangeables.
- Le bain thermostaté utilisé pour contrôler la température de l'échantillon. De l'eau peut être chauffée ou refroidie et ainsi circuler dans la double enveloppe de la cellule.
- Le boîtier électronique comprenant les générateur et amplificateur de signaux et l'électronique assurant le mouvement des transducteurs et le contrôle de la température.
- L'ordinateur permettant de commander le fonctionnement de l'appareil et de traiter les résultats.



Figure AI-7 : Photographie des composantes de l'Ultrasizer.

Les transducteurs à ultrasons (Figure AI-8)

Les organes principaux du banc de mesure sont les transducteurs à ultrasons : dynamiques et statiques.

Les transducteurs dynamiques émettent une onde ultrasonore continue à des fréquences bien définies à travers l'échantillon vers le transducteur statique qui joue le rôle de récepteur. Le transducteur du dessus (le plus gros) est le transducteur basse fréquence, tandis que celui du dessous est le transducteur haute fréquence.

Les transducteurs statiques reçoivent donc les ondes ultrasonores après leur passage dans la suspension et convertissent ce signal sonore atténué en un signal électrique qui est envoyé vers le boîtier électrique.

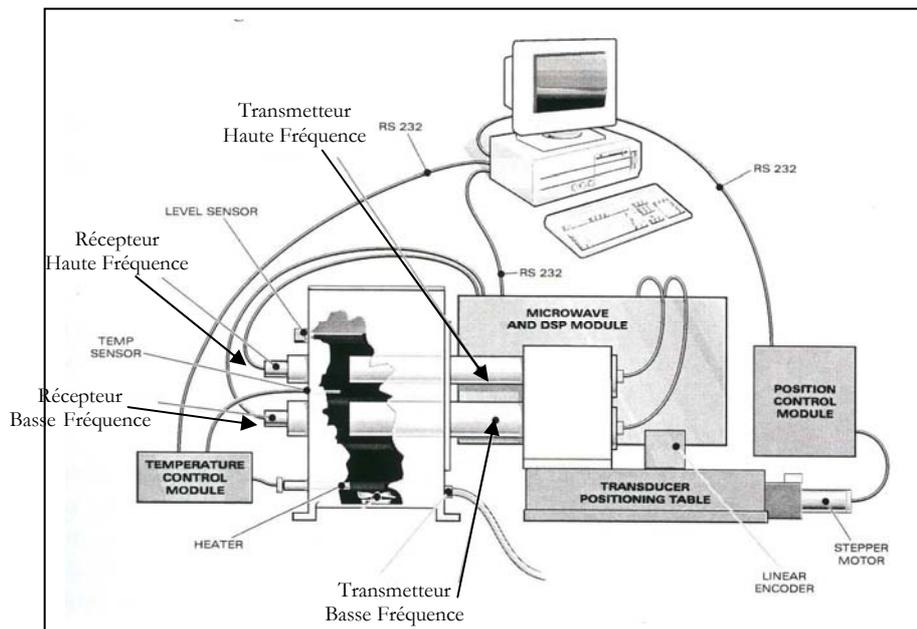


Figure AI-8 : Schéma des transducteurs à ultrasons de l'Ultrasizer.

Et pour finir avec cette partie sur le spectromètre acoustique, comme nous l'avons fait pour les appareils de mesure précédents, voici les principales caractéristiques techniques de l'Ultrasizer récapitulées dans le tableau ci-dessous :

PRINCIPE DE MESURE	Spectroscopie acoustique
GAMME DE TAILLE	10 nm à 1 mm
GAMME DE TEMPERATURE	5°C à 100°C

Tableau AI-3 : Caractéristiques techniques de l'Ultrasizer.

ANNEXE II

*- Stratégies optimales en
spectroscopie acoustique -
Gamme de dilution Klebosol 30R50*

Tableau AII-1 : Suspension à 0.43% volumique

Canal et fréquences		Fréquence minimale (MHz)	Fréquence maximale (MHz)	Position 1 (inch)	Position 2 (inch)
Canal 1	BF	5.2	16.3	0.10	4.00
	HF				
Canal 2	BF	16.8	49.8	0.04	1.10
	HF	51.4	121.8	0.03	0.23

Vitesse du son moyenne = 1406 m.s⁻¹

Tableau AII-2 : Suspension à 2.22% volumique

Canal et fréquences		Fréquence minimale	Fréquence maximale	Position 1	Position 2
Canal 1	BF	3.7	17.2	0.10 inch	4.00 inch
	HF				
Canal 2	BF	17.8	51.2	0.04 inch	0.66 inch
	HF	53.0	119.2	0.03 inch	0.11 inch

Vitesse du son moyenne = 1404 m.s⁻¹

Tableau AII-3 : Suspension à 4.51% volumique

Canal et fréquences		Fréquence minimale	Fréquence maximale	Position 1	Position 2
Canal 1	BF	3.1	16.3	0.10 inch	4.00 inch
	HF				
Canal 2	BF	16.9	50.2	0.04 inch	0.48 inch
	HF	52.1	111.6	0.03 inch	0.10 inch

Vitesse du son moyenne = 1401 m.s⁻¹

Tableau AII-4 : Suspension à 7.03% volumique

Canal et fréquences		Fréquence minimale	Fréquence maximale	Position 1	Position 2
Canal 1	BF	2.9	16.9	0.10 inch	4.00 inch
	HF				
Canal 2	BF	17.5	52.9	0.04 inch	0.45 inch
	HF	54.9	110.4	0.03 inch	0.08 inch

Vitesse du son moyenne = 1401 m.s⁻¹

Tableau AII-5 : Suspension à 9.62% volumique

Canal et fréquences		Fréquence minimale	Fréquence maximale	Position 1	Position 2
Canal 1	BF	2.8	15.4	0.10 inch	4.00 inch
	HF				
Canal 2	BF	16.0	52.2	0.04 inch	0.45 inch
	HF	54.1	109.2	0.03 inch	0.08 inch

Vitesse du son moyenne = 1398 m.s⁻¹

Tableau AII-6 : Suspension à 15.3% volumique

Canal et fréquences		Fréquence minimale	Fréquence maximale	Position 1	Position 2
Canal 1	BF	2.3	14.7	0.10 inch	4.00 inch
	HF				
Canal 2	BF	15.3	52.7	0.04 inch	0.42 inch
	HF	54.7	105.6	0.03 inch	0.08 inch

Vitesse du son moyenne = 1487 m.s⁻¹

ANNEXE III

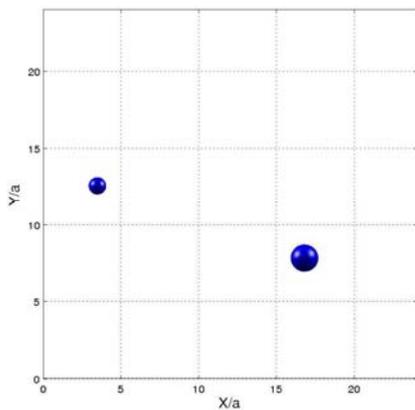
*- Encombrement spatial des particules
de silice selon la concentration -*

Représentation en 2 et 3 dimensions

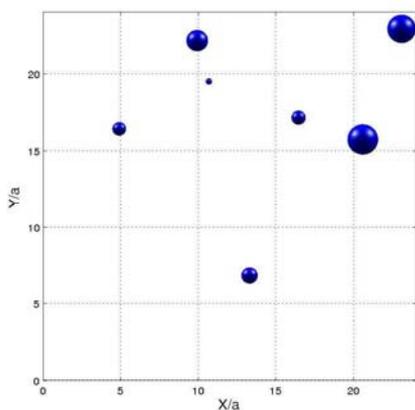
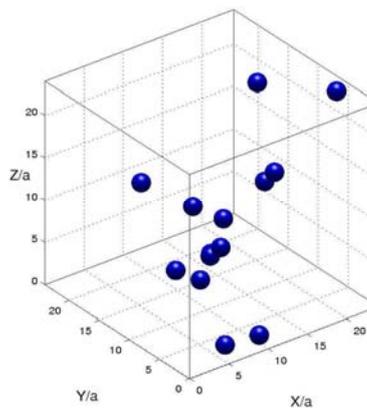
Représentation de l'encombrement spatial des particules de silice dans une enceinte cubique selon la concentration volumique en particule.

Diamètre des particules = $a=80$ nm

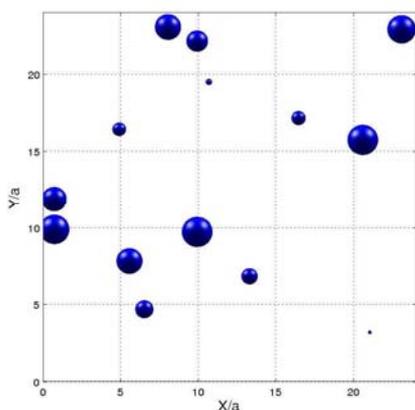
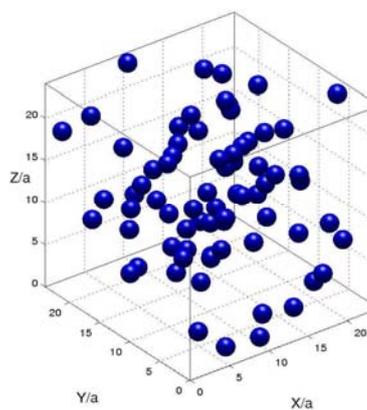
2D : Plan de coupe / 3D : Cube entier (côté = $L/a=24$)



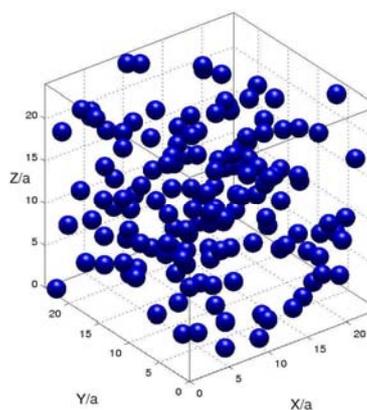
$\phi = 0.43 \%$
14 particules

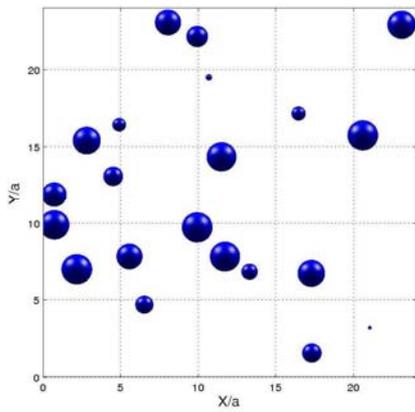


$\phi = 2.2 \%$
73 particules

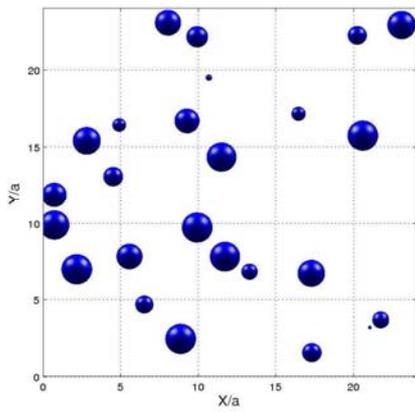
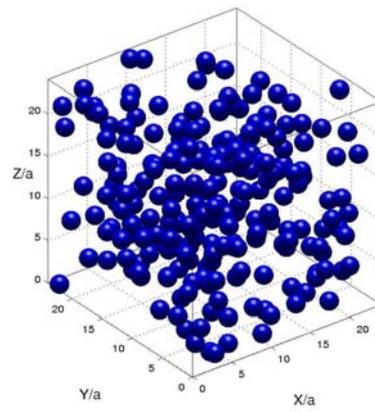


$\phi = 4.5 \%$
150 particules

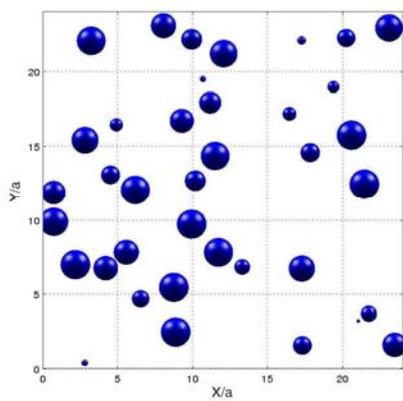
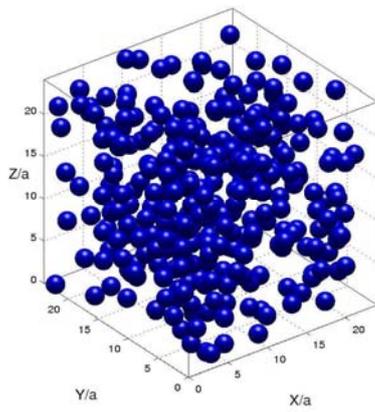




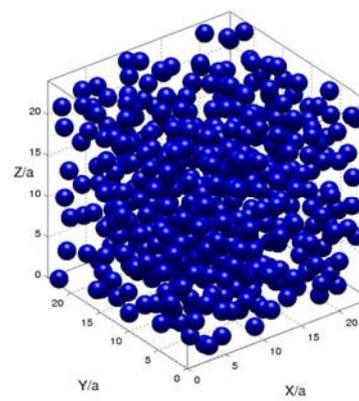
$\phi = 7.0 \%$
233 particules



$\phi = 9.6 \%$
320 particules



$\phi = 15.3 \%$
509 particules



ANNEXE IV

*Spectres d'atténuation acoustique
mesurés au cours des expériences
d'agrégation réalisées dans la cuve
batch du spectromètre acoustique.*

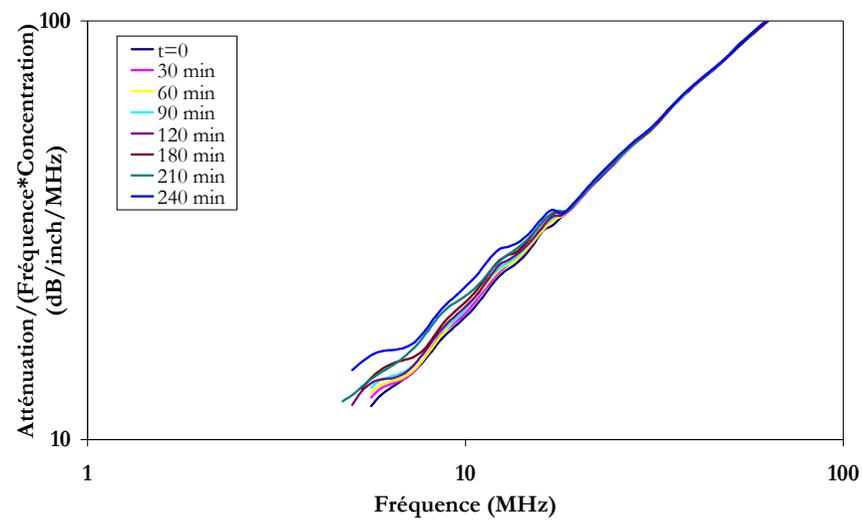
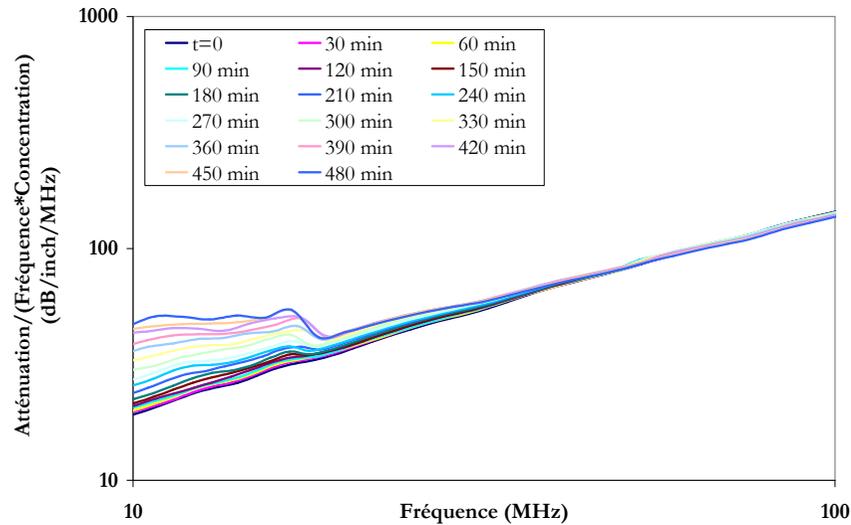
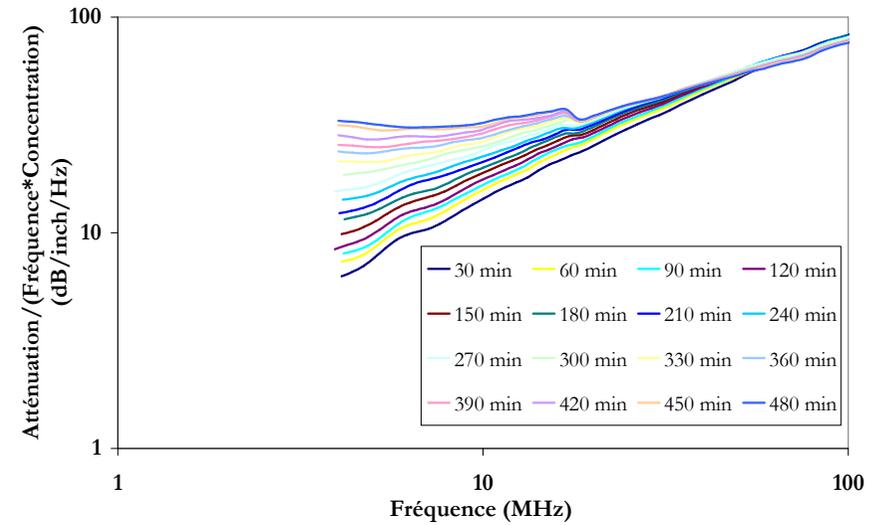


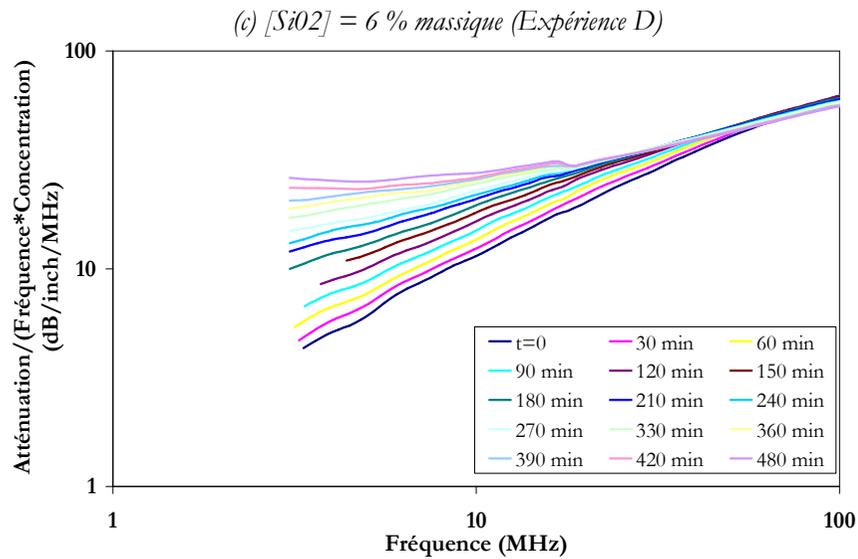
Figure AIV-1 : Spectres d'atténuation lors de l'agrégation d'une suspension de Klebsol déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.6 M, sous 25°C dans la cuve discontinue de l'Ultrasizer. $[SiO_2] = 1\%$ massique (Expérience A)



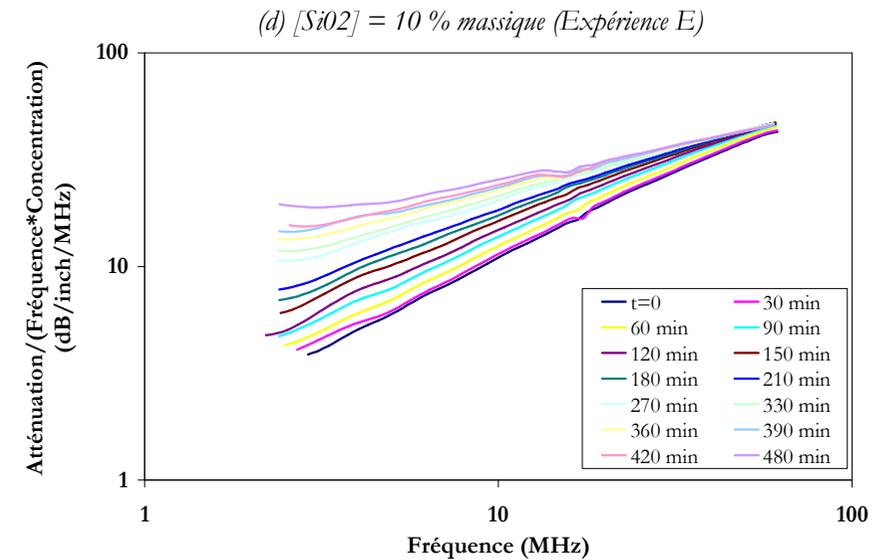
(a) $[SiO_2] = 1\%$ massique (Expérience B)



(b) $[SiO_2] = 3\%$ massique (Expérience C)



(c) $[SiO_2] = 6\%$ massique (Expérience D)

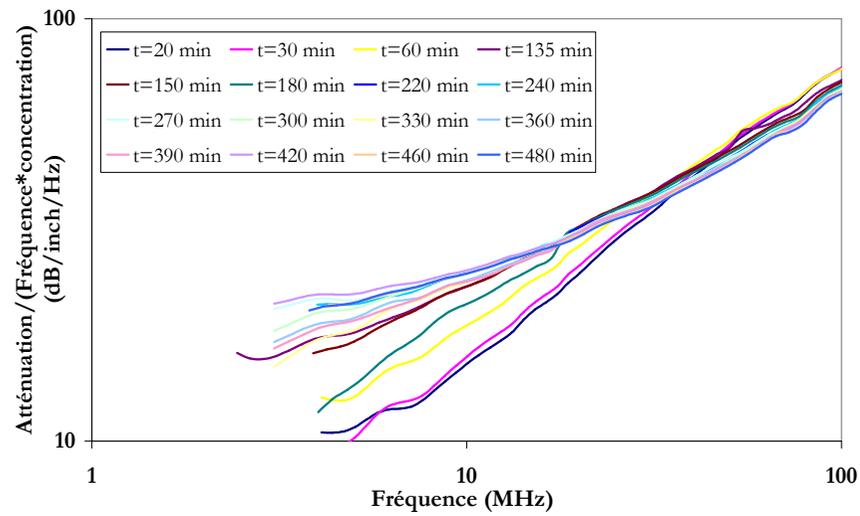


(d) $[SiO_2] = 10\%$ massique (Expérience E)

Figures AIV-2 : Spectres d'atténuation lors de l'agrégation d'une suspension de Klebsol déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M sous 25°C dans la cuve discontinue de l'Ultrasizer.

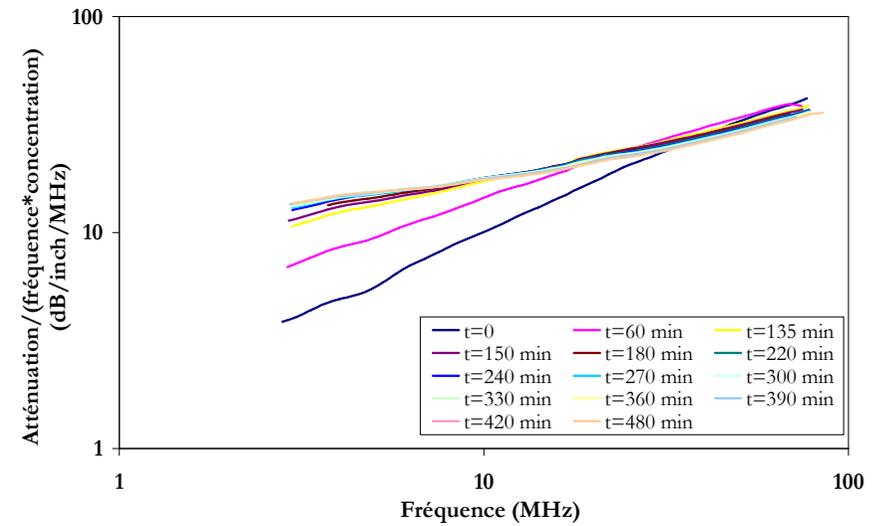
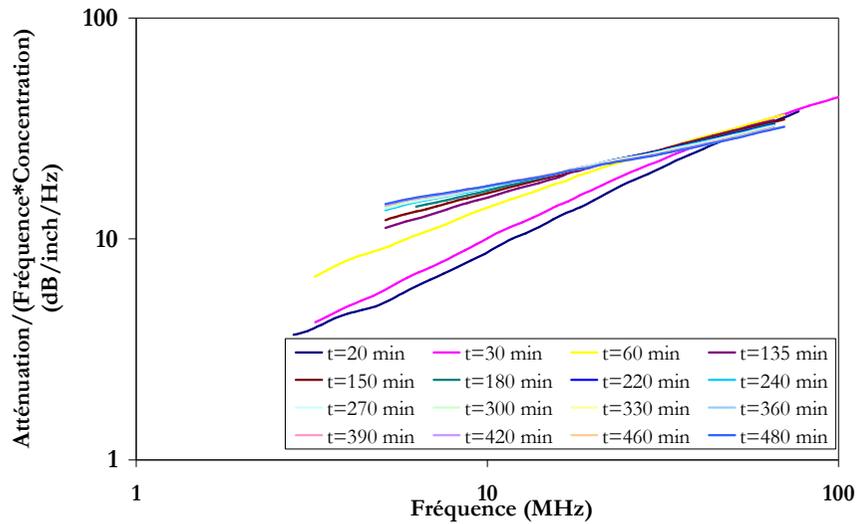
ANNEXE V

- Spectres d'atténuation acoustique au cours des expériences d'agrégation mesurés en ligne du procédé de déstabilisation de la silice colloïdale en cuve agitée -



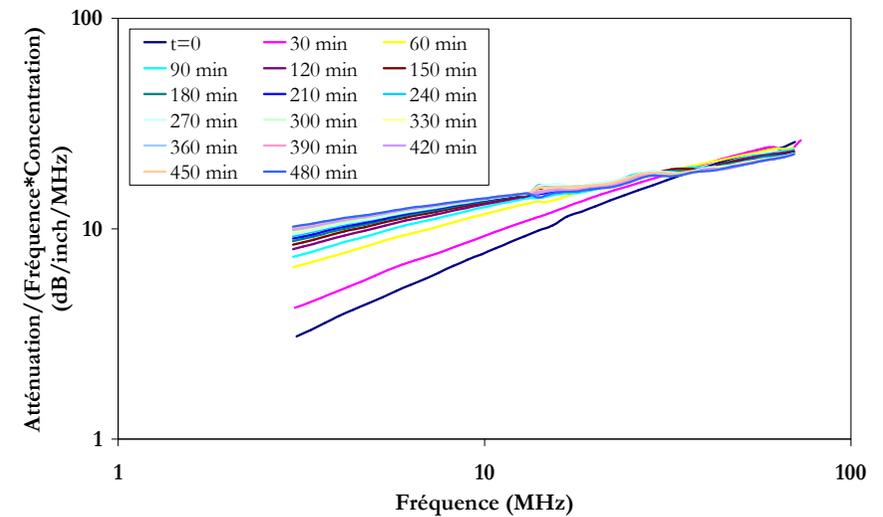
(a) $[SiO_2] = 3\%$ massique (Expérience 1)

(c) $[SiO_2] = 10\%$ massique (Expérience 3)

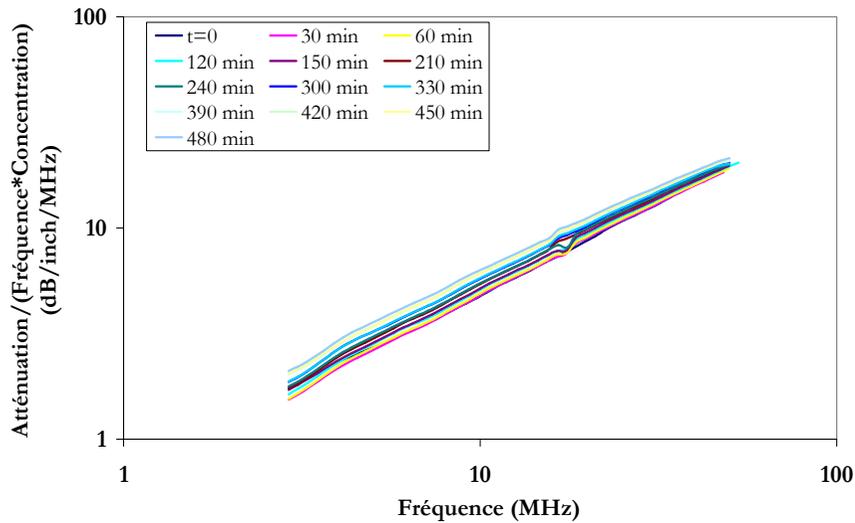


(b) $[SiO_2] = 6\%$ massique (Expérience 2)

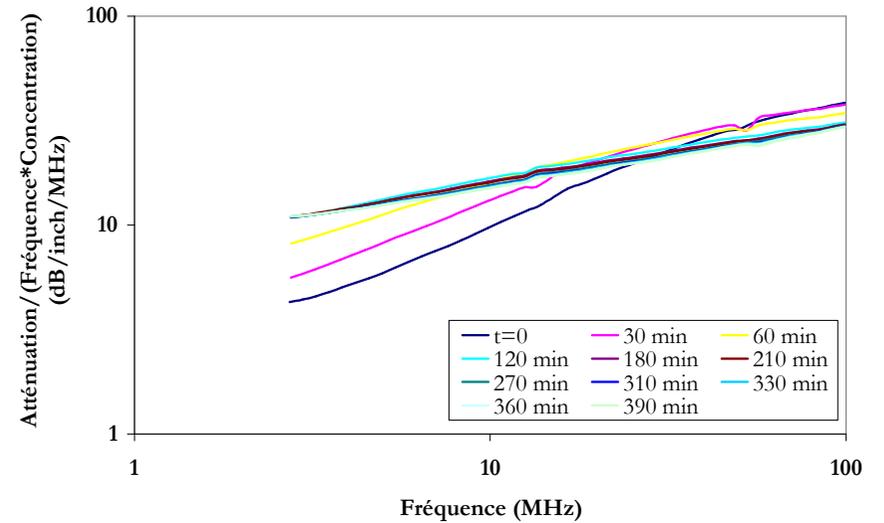
(d) $[SiO_2] = 20\%$ massique (Expérience 4)



Figures AV-1 : Spectres d'atténuation lors de l'agrégation d'une suspension de Klebsol déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M, sous 25°C et 450 tr.min⁻¹.

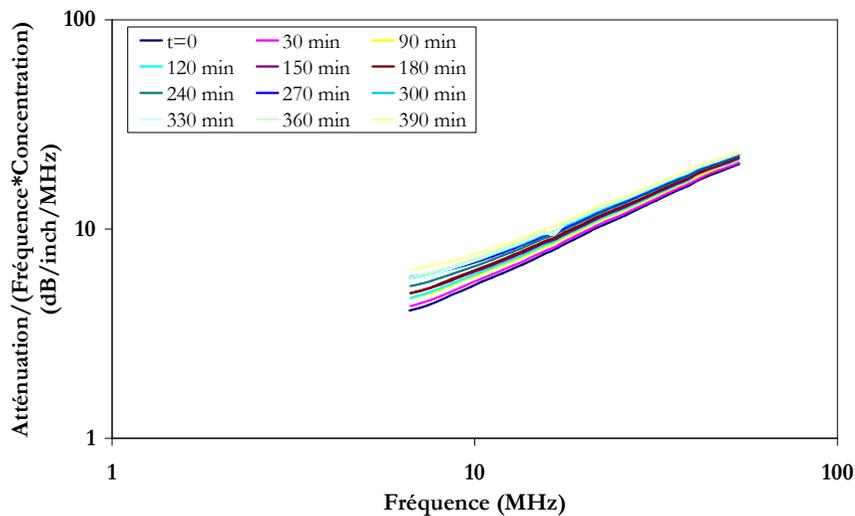


(a) $T=12^{\circ}\text{C}$ (Expérience 5)

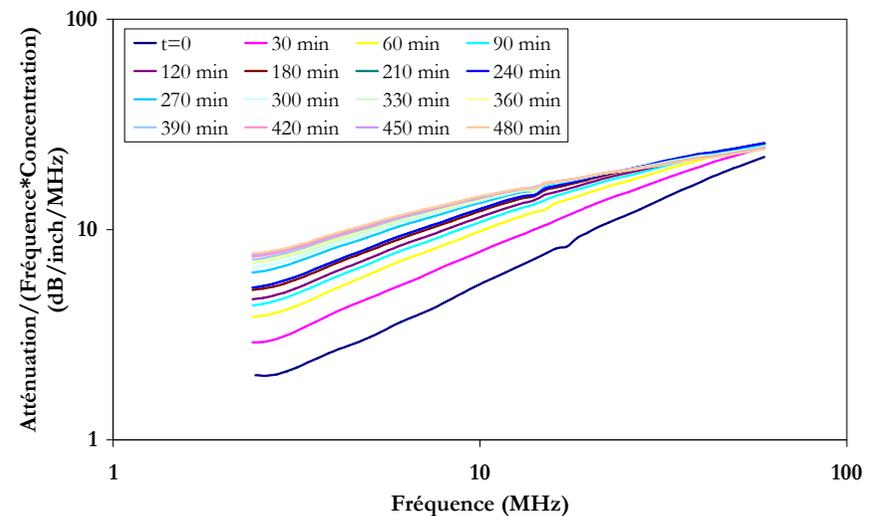


(b) $T=65^{\circ}\text{C}$ (Expérience 6)

Figures AV-2 : Spectres d'atténuation lors de l'agrégation d'une suspension de Klebsol à 20% massique, déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M à 450 tr.min⁻¹.



(a) vitesse d'agitation = 1120 tr.min⁻¹ (Expérience 7)



(b) vitesse d'agitation = 690 tr.min⁻¹ (Expérience 8)

Figures AV-3 : Spectres d'atténuation lors de l'agrégation d'une suspension de Klebsol à 20% massique, déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M à 25°C.

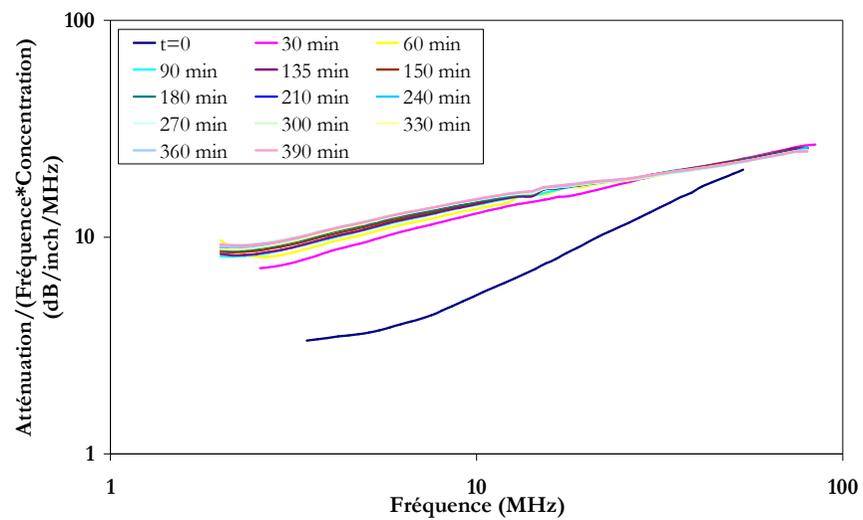
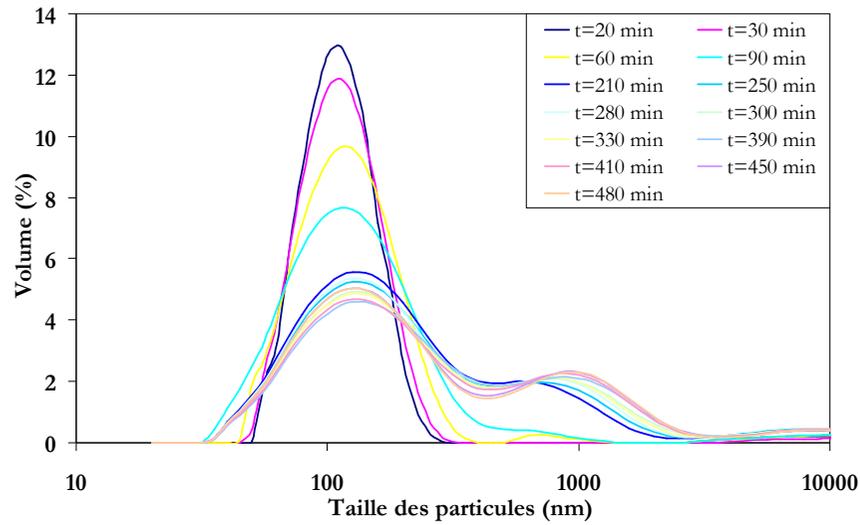


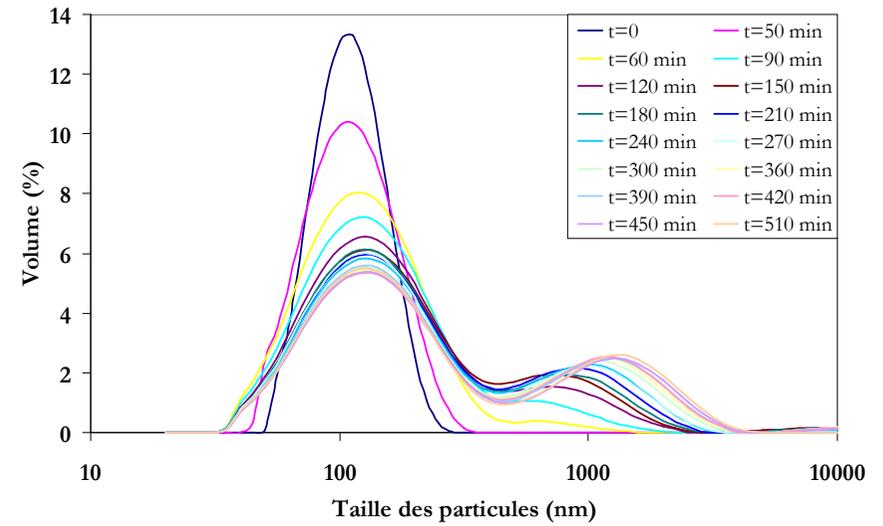
Figure AV-3 : Spectres d'atténuation lors de l'agrégation d'une suspension de Klebosol à 20% massique, déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M à 25°C.
(c) vitesse d'agitation = 250 tr.min⁻¹ (Expérience 9)

ANNEXE VI

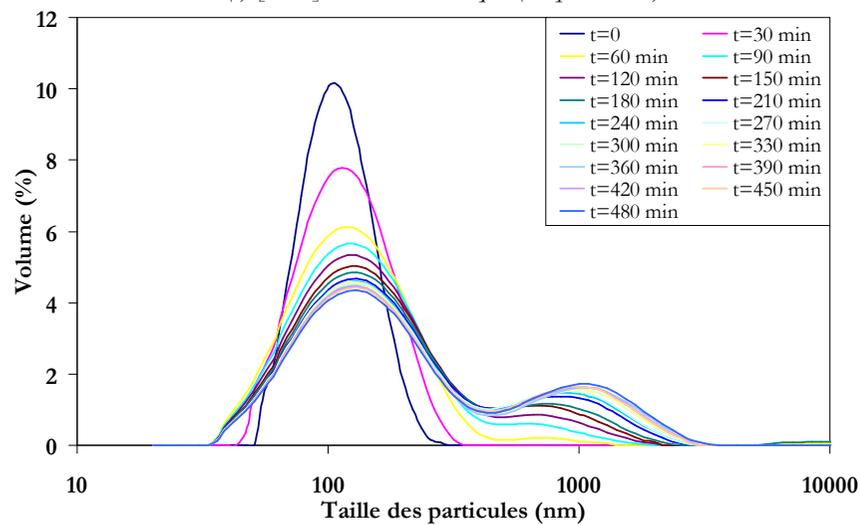
*- Distributions de taille de particules
mesurées par diffraction laser en dilué
hors ligne du procédé au cours des
expériences d'agrégation de la silice
colloïdale en cuve agitée -*



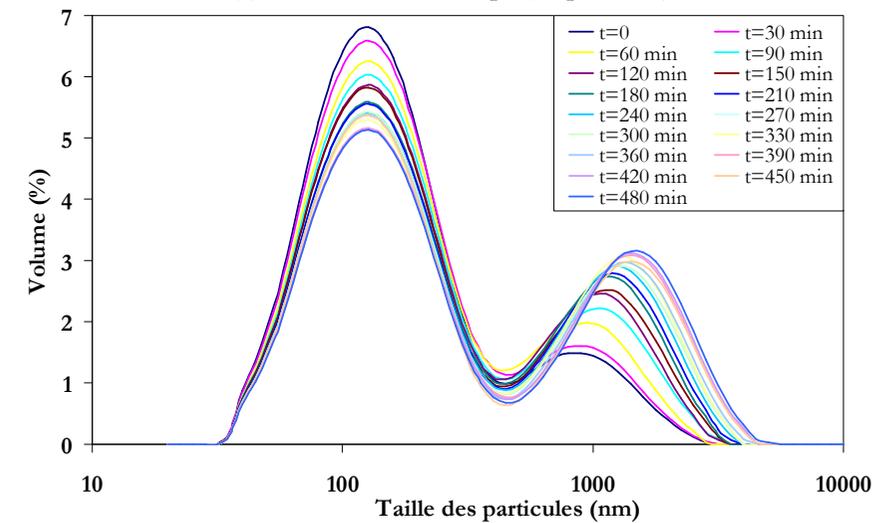
(a) $[SiO_2] = 3\%$ massique (Expérience 1)



(b) $[SiO_2] = 6\%$ massique (Expérience 2)

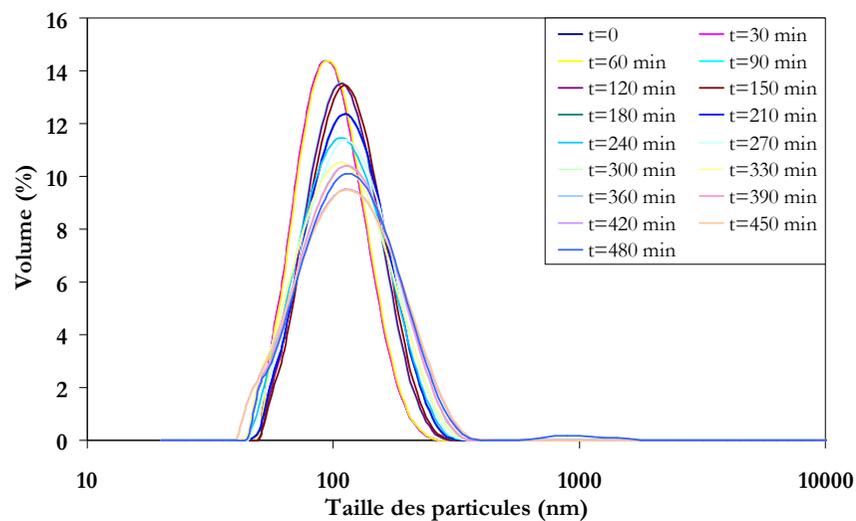


(c) $[SiO_2] = 10\%$ massique (Expérience 3)

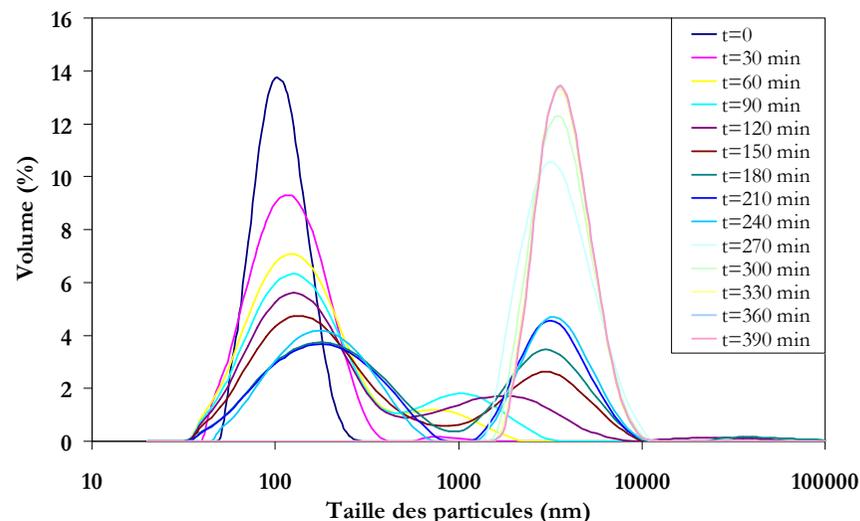


(d) $[SiO_2] = 20\%$ massique (Expérience 4)

Figures AVI-1 : Distributions de taille de particules lors de l'agrégation d'une suspension de Klebsol déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M, sous 25°C et 450 tr.min⁻¹.

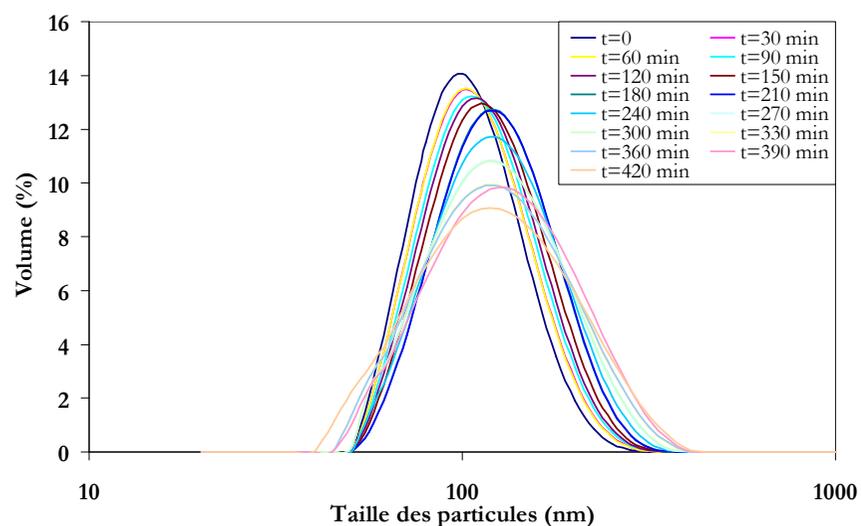


(a) $T=12^{\circ}\text{C}$ (Expérience 5)

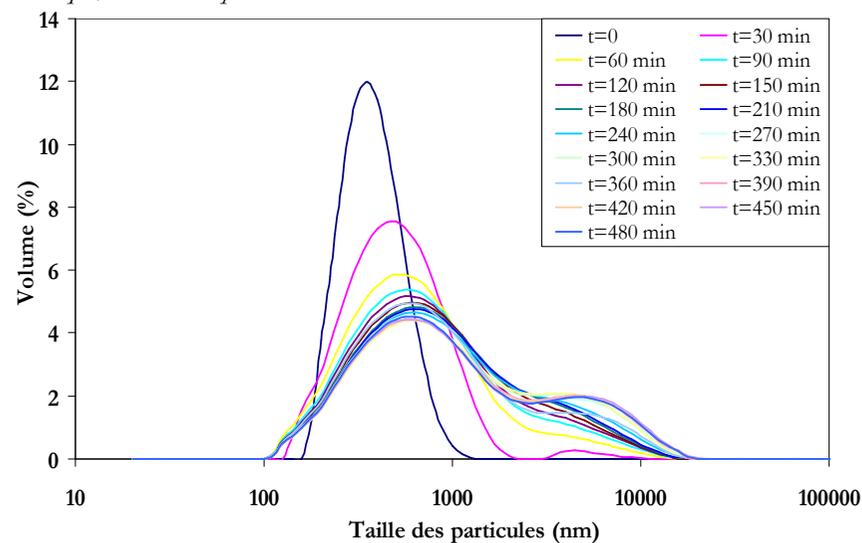


(b) $T=65^{\circ}\text{C}$ (Expérience 6)

Figures AVI-2 : Distributions de taille de particules lors de l'agrégation d'une suspension de Klebosol à 20% massique, déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M à 450 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$.

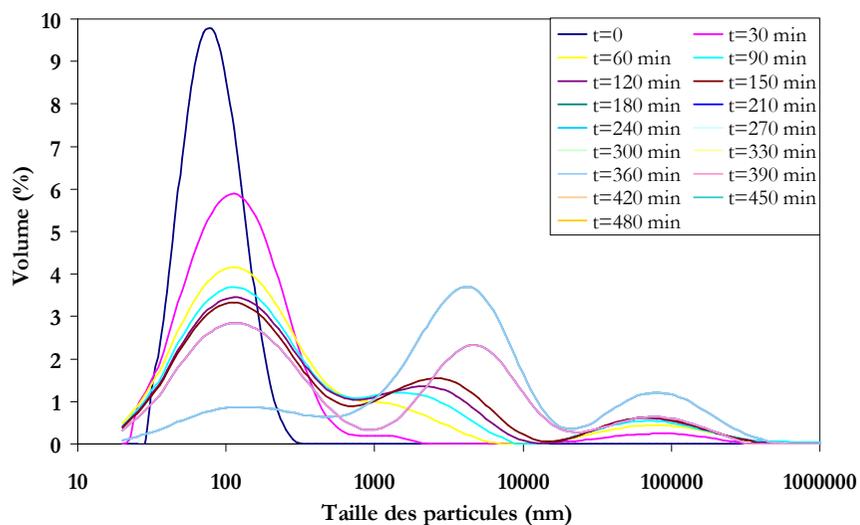


(a) vitesse d'agitation = 1120 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ (Expérience 7)



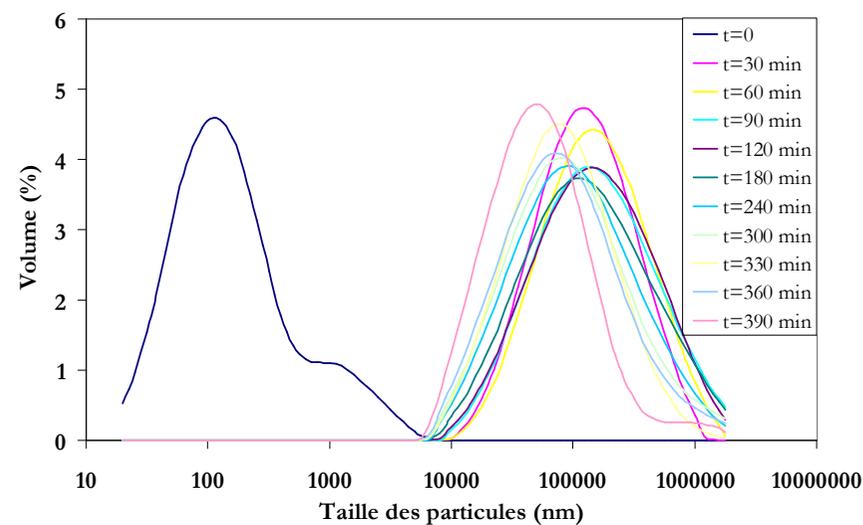
(b) vitesse d'agitation = 690 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ (Expérience 8)

Figures AVI-3 : Distributions de taille de particules lors de l'agrégation d'une suspension de Klebosol à 20% massique, déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M à 25°C .



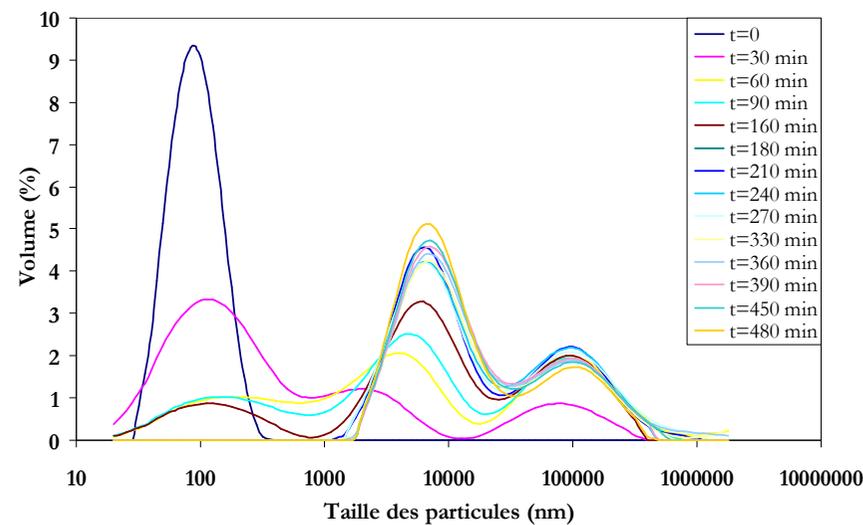
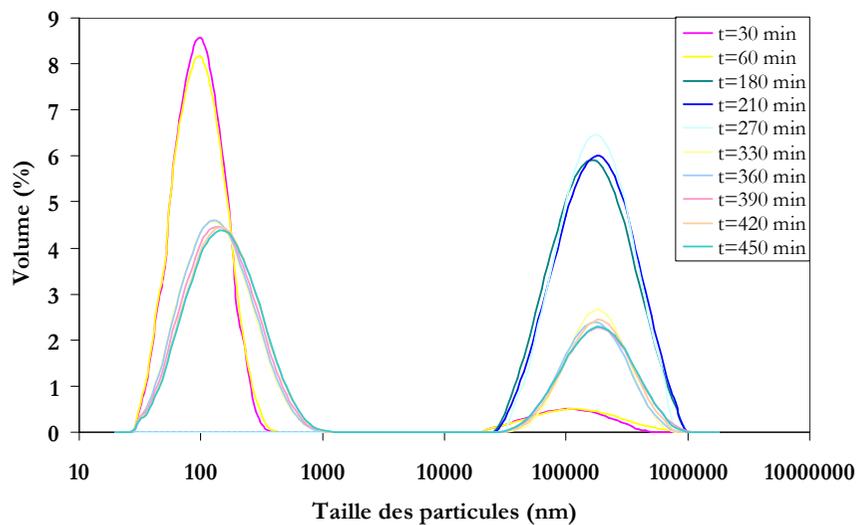
(a) $[NaCl] = 0.6 M$ (Expérience 11)

(c) $[NaCl] = 0.4 M$ (Expérience 13)

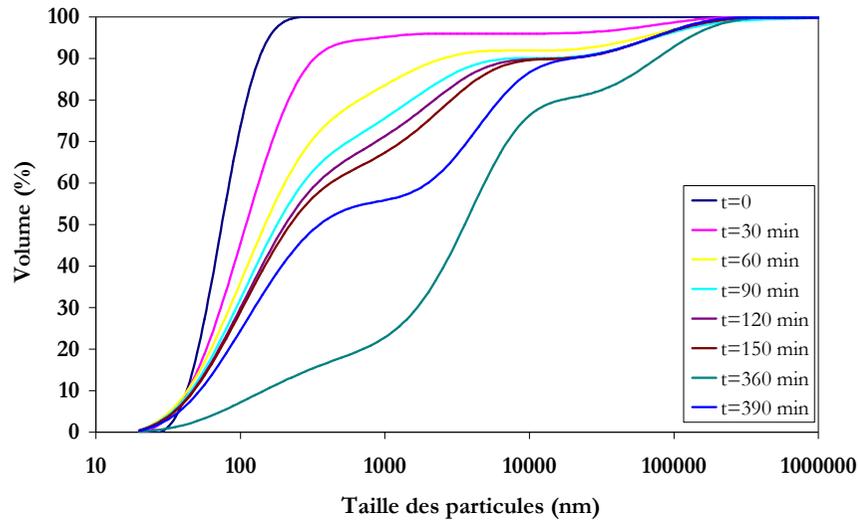


(b) $[NaCl] = 1.5 M$ (Expérience 12)

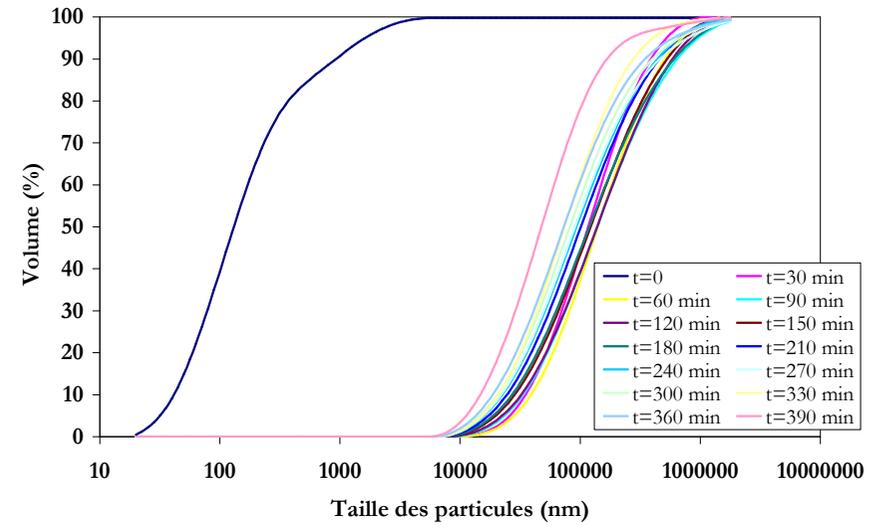
(d) $[NaCl] = 0.8 M$ (Expérience 14)



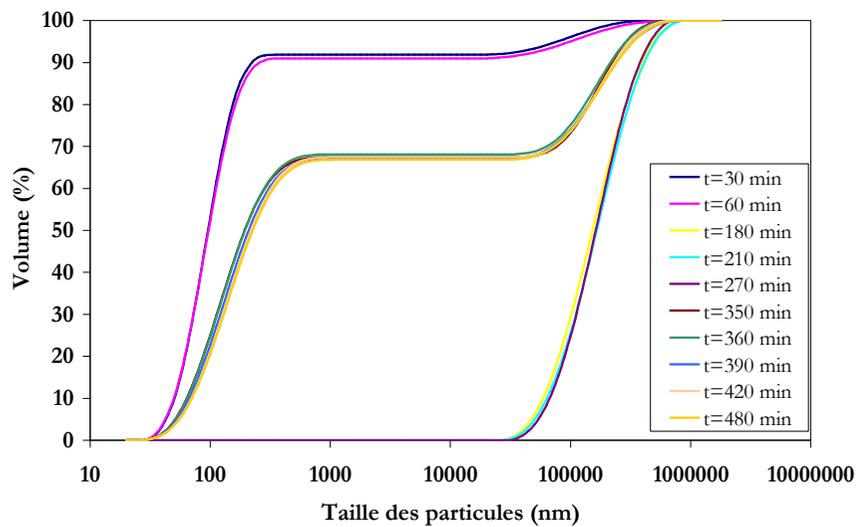
Figures AVI-4 : Distributions de taille de particules lors de l'agrégation d'une suspension de Klebsol à 20% massique sous 25°C et 450 tr.min⁻¹.



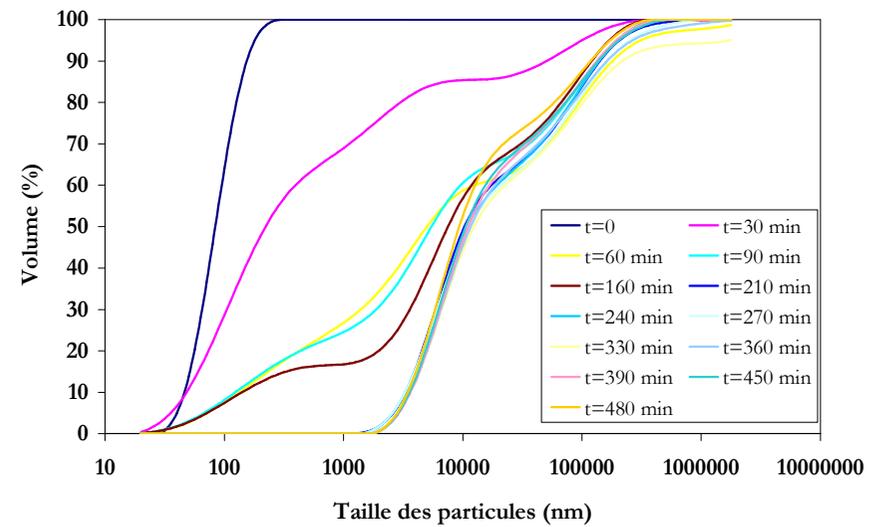
(a) $[NaCl] = 0.6 M$ (Expérience 11)



(b) $[NaCl] = 1.5 M$ (Expérience 12)



(c) $[NaCl] = 0.4 M$ (Expérience 13)



(d) $[NaCl] = 0.8 M$ (Expérience 14)

Figures AVI-5 : Distributions de taille de particules en pourcentages volumiques cumulés lors de l'agrégation d'une suspension de Klebosol à 20% massique sous 25°C et 450 tr.min⁻¹.

NOMENCLATURE

Note : Certains symboles n'apparaissant qu'occasionnellement dans le rapport et définis dans le corps du texte ne sont pas répertoriés ici.

a	Rayon de la particule	(m)
A_n	Coefficients de l'onde de compression	(dB.inch ⁻¹)
b	Mobilité des particules disperses	(s.kg ⁻¹)
$B_a(L)$	Vitesse d'apparition de particules de taille L par agrégation avec d'autres particules	(s ⁻¹)
$B_b(L)$	Vitesse d'apparition de particules de taille L par fragmentation d'autres particules plus grosses	(s ⁻¹)
C_p	Capacité calorifique	(J.K ⁻¹) - (erg.g ⁻¹ .°C ⁻¹)
d	Diamètre moyen des particules	(m)
d_1	Mode de la population correspondant aux particules primaires	(µm)
d_2	Mode de la population correspondant au premier pic d'agrégats	(µm)
d_3	Mode de la population correspondant au second pic d'agrégats	(µm)
d_H	Diamètre hydrodynamique	(m)
D	Coefficient de diffusion	(m ² .s ⁻¹)
$D_a(L)$	Vitesse de disparition de particules de taille L par agrégation avec d'autres particules	(s ⁻¹)
$D_b(L)$	Vitesse de disparition de particules de taille L par fragmentation d'autres particules	(s ⁻¹)
D_f	Dimension fractale	(-)
D_f^a	Dimension fractale apparente	(-)
D_f^r	Dimension fractale réduite	(-)
D_0	Coefficient de diffusion translationnel	(m ² .s ⁻¹)
E	Charge de l'électron ($e=1.602 \cdot 10^{-19} C$)	(C)
f	Fréquence	(Hz)
f_R	Flux lumineux rétrodiffusé	(lm)
f_T	Flux lumineux transmis	(lm)
F_i	Force ionique	(mol.L ⁻¹)
$F(\theta)$ ou $F(q)$	Facteur de forme	(-)
g_p	Accélération de la pesanteur ($g_p=9.81 m^2.s^{-2}$)	(m.s ⁻²)
g	Facteur d'asymétrie optique	(-)
G ou $\dot{\gamma}$	Gradient de vitesse	(s ⁻¹)

G'	Module élastique	(Pa)
G_0'	Plateau du module élastique	(Pa)
G''	Module visqueux	(Pa)
H	Entrefer	(μm)
H	Distance interparticulaire	(m)
H_a	Constante de Hamaker	(J)
I	Intensité de lumière	(cd)
I_{diff}	Intensité de lumière diffractée	(cd)
J	Flux de particules	($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
k	Nombre d'onde	(m^{-1})
k_B	Constante de Boltzmann ($k_B=1.381. 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)	(J.K^{-1})
k_T	Conductivité thermique	($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) - ($\text{erg.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{°C}^{-1}$)
L	Taille des particules	(m)
m	Contraste diélectrique ou contraste optique	(-)
m_i	Moment d'ordre i	
n	Indice de réfraction	(-)
$n(v,t)dv$	Nombre de particules entre les tailles v et $v+dv$ au temps t	(-)
n_0	Nombre d'ions loin de la surface de la particule/ unité de volume	(m^{-3})
N	Vitesse de rotation de l'agitateur	(s^{-1})
N_A	Nombre d'Avogadro ($N_A=6.022 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)	(mol^{-1})
N_p	Nombre de puissance de l'agitateur	(-)
N_{QP}	Nombre de pompage	(-)
$N_i(t)$	Nombre de particules dans la classe i au temps t	(-)
$N(t)$	Nombre total de particules au temps t	(-)
N_0	Nombre total de particules à l'instant $t=0$	(-)
P	Puissance dissipée	(W)
q	Vecteur de diffusion ou de diffraction	(m^{-1})
Q ou Q_D	Facteur efficace de diffusion	(-)
Q_c	Débit de circulation de l'agitateur	($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)

R	Rayon des diffuseurs	(m)
R	Niveau de rétrodiffusion ou réflectance diffuse	(%)
Re	Nombre de Reynolds	(-)
S ou $S(q)$	Facteur de structure	(-)
S_m	Facteur de structure moyen	(-)
t	Temps	(s)
T	Température	(K)
T_b	Temps caractéristique de la diffusion brownienne	(s)
T_b	Temps caractéristique de l'écoulement	(s)
T_r	Niveau de rétrodiffusion ou réflectance diffuse	(%)
v	Volume de la particule	(m ³)
v ou V	Vitesse des particules	(m.s ⁻¹)
V_a	Potentiel d'interaction attractif	(J)
V_r	Potentiel d'interaction répulsif	(J)
V_s	Vitesse de propagation du son	(m.s ⁻¹)
V_T	Potentiel d'interaction répulsif	(J)
V_j	Volume jonction entre l'agrégation péricinétique lente et l'agrégation péricinétique rapide	(m ³)
w	Fraction massique en solide	(%)
W	Taux de stabilité	(-)
W_e	Nombre de Weber	(-)
x_i	Volume représentatif de la classe de taille i	(m ³)
z_i	Nombre de charge de l'ion i	(-)
Z	Z-average mean (taille moyenne mesurée en PCS)	(m)

Lettres grecques :

α	Atténuation du son	(dB.inch ⁻¹)
α_c	Efficacité de collision	(-)
α_p	Polarisabilité de la particule	(C.N ⁻¹ .m ⁻¹)
β	Atténuation complexe ($Re(\beta)=\alpha$)	(-)

β_{ij}	Noyau d'agrégation – Taux de collision entre les particules i et j	
δ	Rapport de taille des particules	(-)
δ_v	Epaisseur de couche visqueuse	(m)
δ_t	Epaisseur de couche thermique	(m)
ε	Taux de dissipation visqueuse de l'énergie cinétique turbulente	(m ² .s ⁻³)
ε_r	Constante diélectrique relative du milieu	(-)
ε_0	Permittivité du vide ($\varepsilon_0=8.854.10^{-12} C^2.J^{-1}.m^{-1}$)	(C ² .J ⁻¹ .m ⁻¹)
ϕ	Fraction volumique en particule	(-)
γ	Energie de surface	(J.m ⁻²)
Γ	Déformation	(-)
Γ_0	Déformation maximale	(-)
$\dot{\Gamma}$	Vitesse de cisaillement	(s ⁻¹)
$\Gamma(v)$	Fréquence de rupture d'une particule de taille v	(s ⁻¹)
κ	Longueur de Debye	(m ⁻¹)
λ	Longueur d'onde de la radiation lumineuse	(m)
λ^*	Libre parcours moyen de transport des photons	(m)
λ_k	Micro-échelle de Kolmogorov	(m)
λ_t	Micro-échelle de Taylor	(m)
Λ	Libre parcours moyen spectral des photons dans le milieu	(m)
Λ_t	Macro-échelle de Taylor	(m)
ν	Viscosité cinématique	(m ² .s ⁻¹)
Π	Pression osmotique	(Pa)
ψ_s	Potentiel de surface	(mV)
ρ	Masse volumique	(kg.m ⁻³)
σ	Déviaton standard	(-)
σ_A et σ_D	Surface efficace totale d'absorption et de diffusion par unité de volume	(m ² .m ⁻³)
θ	Angle	(degrés)
τ	Taux ou contrainte de cisaillement	(Pa)
τ_0	Seuil d'écoulement	(Pa)
τ_E	Epaisseur optique	(-)
ω	Fréquence angulaire	(rad.s ⁻¹)
ξ	Potentiel zêta	(mV)
η ou μ	Viscosité	(Po)

Sigles :

ECAH Théorie d'Epstein, Carhart, Allegra et Hawley (diffusion des ondes sonores)

<i>cc</i>	Concentration critique de coagulation
<i>DLS</i>	Diffusion dynamique de la lumière
<i>PCS</i>	Spectroscopie par corrélation de photons
<i>QLS</i>	Diffusion quasi-élastique de la lumière

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- Adachi Y.**, (1995), Dynamic Aspects of coagulation and flocculation, *Advances in Colloid and Interface Science*, 56, 1-31.
- Adachi Y., Cohen Stuart M.A, Fokkink R.**, (1994), Kinetics of Turbulent Coagulation Studies by Means of End-over-End, *Journal of Colloid and Interface Science*, 165, 310-317.
- Adamson A.W. et Gast A.P.**, (1997), *Physical Chemistry of Surfaces*, sixth edition, Wiley, New York.
- Akers G.**, (1972), Factors affecting the rate of polyelectrolyte flocculation reaction, *Filtration and Separation*, 9 (4), 423-425 et 466.
- Allegra J.R. et Hawley S.A.**, (1972), Attenuation of Sound in Suspensions and Emulsions: Theory and Experiments, *Journal of Acoustic Society of America*, 51 (5 part 2), 1545 – 1564.
- Allen T.**, (1968), *Particle Size Measurement*, Fourth edition, Powder Technology Series, Chapman et Hall, The Netherlands.
- Aubert C. et Cannell D.S.**, (1986), Restructuring of Colloidal Silica Aggregates, *Physical Review Letters*, 56 (7), 738-741.
- Ayazi Shamlou P., Stavrinides S., Titchener-Hooker N., Hoare M.**, (1994), Growth independent breakage frequency of protein precipitates in turbulently agitated bioreactors, *Chemical Engineering Science*, 49, 2647.
- Babick F., Hinze F., Stintz M., Ripperger S.**, (1998), Ultrasonic Spectroscopy for Particle Size Analysis in Dense Submicron Suspensions, *Particle and Particle System Characterization*, 15, 230-236.
- Barret J.C, Webb N.A.**, (1998), A comparison of some approximate methods for solving the aerosol general dynamic equation, *Journal of Aerosol science*, 29, 31-39.
- Baron P.A. et Willeke K.**, (2001), *Aerosol Measurement – Principles, Techniques and Applications*, seconde édition.
- Batchelor G.K.**, (1976), Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction, *Journal of Fluid Mechanics*, 74 (1), 1-29.
- Battherman R.J., Hall J.S, Barton G.**, (1981), Pelletizing kinetics and simulation of full-scale balling circuits, *Proc. 3rd. Int. Symp. An Agglomeration*, Nuremberg, Allemagne.

Bordes C., (2001), Caractérisation optique de milieux dispersés concentrés sous écoulement, *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*.

Bordes C., Garcia F., Frances C., Biscans B., Snabre P., (2001), The on-Line Optical Investigation of Concentrated Dispersions in Precipitation and Grinding Processes, *Powder and Particle*, 19, 94-108.

Bordes C., Garcia F., Snabre P., Biscans B., (2002), On-line characterization of particle size during an ultrafine wet grinding process, *Powder Technology*, 128, 218-228.

Bourgeois F., (2003), De la caractérisation des processus physiques élémentaires à la modélisation des procédés industriels de séparation physique des matériaux, *Mémoire pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches, Institut National Polytechnique de Lorraine*.

Bourmonville B., Coussot P., Château X., (2005), Modification du modèle de Farris pour la prise en compte des interactions géométriques d'un mélange polydisperse de particules, *Rhéologie*, 7, 1-8.

Bouyer D., (2002), Analyse expérimentale de la floculation : Influence de l'hydrodynamique sur les phénomènes d'agglomération et de rupture, *Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse*.

Brittain H G., (2001), Particle-Size Distribution, Part I: Representations of Particle Shape, Size, and Distribution, *Pharmaceutical Technology*, 25(12), 38-45.

Buscall R., Mills P., Goodwin J, Lawson D., (1988), Scaling behavior of the rheology of aggregate network formed from colloidal particles, *Journal of The Chemical Society, Faraday Trans. 1*, 84, 4249-4260.

Challis R.E, Povey M.J.W., Mather M.L., Holmes A.K., (2005), Ultrasound techniques for characterizing colloidal dispersions, *Reports on Progress in Physics*, 68, 1541-1637.

Camp T.R. et Stein P.C., (1943), Velocity gradients and internal work in fluid motion, *Journal of Boston Society Civ. Eng.*, 30, 219-237.

Channel G. et Zukoski F., (1997), Shear and compressive rheology of aggregated alumina suspensions, *AIChE Journal*, 43, 1700-1708.

Collins J.A., (1981), *Failure of Materials in Mechanical Design*, Wiley, New York.

Costes J. et Couderc J.P., (1988), Influence of the size of the Units - II Spectral analysis and scales of

turbulence, *Chemical Engineering Science*, 43, 10, 2765-2772.

Coufort C., (2004), Analyse expérimentale de la floculation en réacteur de Taylor-Couette : Influence de l'hydrodynamique sur les phénomènes d'agglomération et de rupture, *Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse*.

Coufort C., Bouyer D., Liné A., Haut B., (2006), Modelling of Flocculation Using a Population Balance Equation, *Chemical Engineering and Processing*, In Press.

David R., Paulaime A.M., Espitalier F., Rouleau L., (2003), Modelling of multiple-mechanism agglomeration in a crystallization process, *Powder Technology*, 130 (1-3), 338-344.

De Gennes P.G., (1980), *Scaling concepts of polymer physics*, Cornell University Press, New York.

Delichatsios M.A et Probstein R.F., (1975), Coagulation in Turbulent Flow: Theory and Experiment, *Journal of Colloid and Interface Science*, 51, 394-405

Dentel S.K. et Gossett J.M., (1988), Mechanisms of coagulation with aluminium salts, *Journal of American Water Works Association*, 80, 187-198.

Derjaguin, B., (1934), Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion. *Kolloid Z.* 69:155–164.

Derjaguin B.V. et Landau L.D., (1941), Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes, *Acta Physicochim. URSS*, 14, 633-662.

Dette H., Studden W.J., (1997), *The theory of canonical moments with applications in statistics, probability, and analysis*, Wiley, New York.

Dukhin A.S. et Goetz P. J., (1996), Acoustic Spectroscopy for Concentrated Polydisperse Colloids with High density contrast, *Langmuir*, 12, 4987-4997.

Dukhin A.S. et Goetz P. J., (2001), New developments in acoustic and electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 192, 267-306.

Dumas C., (2004), Modélisation de bilan de population de floes, *Diplôme d'Etudes Approfondies, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse*.

Einstein A., (1908), Elementare Theorie der Brownschen Bewegung, *Z. Electrochem*, 14, 235-239.

Elimelech M, Gregory J., Jia X., Williams R.A., (1995), *Particle Deposition and Aggregation – Measurement, Modelling and Simulation, Colloid and surface Engineering Series*, Butterworth-Heinemann.

Epstein P.S. et Carhart R.R., (1953), The absorption of sound in suspensions and emulsions. I. Water fog in air, *Journal of Acoustic Society of America*, 25, 553–565.

Finsky R., (1990), Use of One-Parameter Models for the Assessment of Particle Interactions by Photon Correlation Spectroscopy, *Particle and Particulate System Characterization*, 7, 74-79.

Franks G.V., (2002), Zeta Potentials and Yield Stresses of Silica Suspensions in Concentrated Monovalent Electrolytes: Isoelectric Point Shift and Additional Attraction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 249, 44-51.

Gmachowski L., (2002), Calculation of the fractal dimension of aggregates, *Colloids and Interfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 211, 197-203.

Goldman R., Cox R., Brenner H., (1966), The slow motion of two identical arbitrarily orientated spheres through the viscous fluid, *Chemical Engineering Science*, 21, 1151-1170.

Gordon R.G., (1968), Error bounds in equilibrium statistical mechanics, *Journal Mathematical Physics*, 9, 655-672.

Hamaker H.C., (1937), The London-van der Waals attraction between spherical particles, *Physica*, 4, 1058-1072.

Han M.Y. et Lawler D.F., (1992), The (relative) insignificance of G in flocculation, *Journal of American Water Works Association*, 84, 867-874.

Hipp A.K., Storti G., Morbidelli M., (1999), On multiple-particle effects in the acoustic characterization of colloidal dispersions, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32, 568-576.

Holmes A.K., Challis R. E., Wedlock D.J., (1993), A Wide Bandwidth Study of Ultrasound Velocity and Attenuation in Suspensions: Comparison of Theory with Experimental Measurements, *Journal of Colloid and Interface Science*, 156, 261-268.

Hounslow M.J., Ryall R.J., Marshall V.R., (1988), A Discretized Population Balance for Nucleation, Growth, and Aggregation, *AIChE Journal*, 34 (11), 1821-1832.

Hulburt H.M. et Katz S., (1964), Some problems in particle technology: A statistical mechanical formulation, *Chemical Engineering Science*, 19 (8), 555-574.

Hunter R.J., (1981), *Zeta potential in colloid science*, Academic Press.

Iler R.K., (1979), *The Chemistry of silica*, Wiley, New York.

Ishimaru A., (1978), *Wave propagation and scattering in random media*, Academic Press, New-York.

Islam A.M., Chowdhry B.Z., Snowden M.J., (1995), Heteroaggregation in colloidal dispersions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 62, 109-136.

Israelachvili J., (1992), Intermolecular and Surface Forces, seconde édition, *Academic Press*, Londres.

Jiang Q. et Logan B., (1991), Fractal dimensions of aggregates determined from steady-state size distributions, *Environnemental Science and Technology*, 25, 2031-2038.

Kantor Y. et Webman I., (1984), Elastic properties of random percolating systems, *Physical Review Letters*, 52, 1891-1894.

Kirk-Othmer, (1980), *Encyclopedia of Chemical Technology*, 10, Wiley, New York.

Kitchener J.A., (1971), *Faraday Discuss.*, 52, 379.

Kramer T.A. et Clark M.A., (1999), Incorporation of Aggregate Breakup in the Simulation of Orthokinetic Coagulation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 216, 116-126.

Kruis F.E., Maisels A., Fissan H., (2000), Direct Simulation Monte Carlo Method for Particle Coagulation and Aggregation, *AIChE Journal*, 46 (9), 1735-1742.

Kumar S. et Ramkrishna D., (1996), On the solution of population balance equations by discretization – I. A fixed pivot technique, *Chemical Engineering Science*, 51(8), 1311-1332.

La Mer V.K. et Healy T.W., (1963), The role of filtration in investing flocculation and redispersion of colloidal dispersions, *Journal of Physical Chemistry*, 67(11), 2417-2420.

La Mer V.K. et Healy T.W., (1966), The nature of the flocculation reaction, dans Solid-liquid separation, édité par Poole J.B et Doyle D., 44-59, Her Majesty's Stationery Office, Londres.

Lee K.W., Lee Y.J., Han D.S., (1997), The Log-Normal Size Distribution Theory for Brownian Coagulation in the Low Knudsen Number Regime, *Journal of Colloid and Interface Science*, 188, 486-492.

Lee K.W. et Matsoukas T., (2000), Simultaneous coagulation and break-up using constant-N Monte Carlo, *Powder Technology*, 110, 82-89.

Levich, V.G., (1962), *Physicochemical Hydrodynamics*, pp. 139–231, Prentice-Hall.

Lin Y., Lee K., Matsoukas T., (2002), Solution of the population balance equation using constant-number Monte Carlo, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 2241-2252.

Lifschitz E.M., (1956), Theory of molecular attractive forces, *Soviet Physics JETP*, 2, 73-83.

Lu S., Ding Y., Guo J., (1998), Kinetics of fine particle aggregation in turbulence, *Advances in Colloid and Interface Science*, 78(3), 197-235.

Luo H. et Svendsen H.F.A., (1996), Theoretical Model for Drop or Bubble Breakage in Turbulent Dispersions, *AIChE Journal*, 41, 1225-1233.

Marchisio D.L., Pikturna J.T., Fox R.O., Vigil R.D., Barresi A.A., (2003a), Quadrature Method of Moments for Population-Balance Equations, *AIChE Journal*, 49 (5), 1266-1276.

Marchisio D.L., Pikturna J.T., Vigil R.D., Fox R.O., (2003b), Quadrature method of moments for aggregation-breakage processes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 258, 322-334.

Marchisio D.L., Vigil R.D., Fox R.O., (2003c), Implementation of the quadrature method of moments in CFP codes for aggregation-breakage problems, *Chemical Engineering Science*, 58, 3337-3351.

Marmur A.J., (1979), On approximate solutions to the P-B equation for an asymmetric electrolyte, *Journal of Colloid and Interface Science*, 71(3), 610-612.

Mc Clements D.J., (1992), Comparison of multiple scattering theories with experimental measurements in emulsions, *Journal of Acoustic Society of America*, 51, 849-854.

- Mc Clements D.J. et Povey M.J.W.**, (1989), Scattering of ultrasounds by emulsions, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 22, 38.
- McGraw R.**, (1997), Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments, *Aerosol Science and Technology*, 27, 255-265.
- Mengual O., Meunier G., Cayré I., Puech K., Snabre P.**, (1999), TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurements for concentrated emulsion and suspension instability analysis, *Talanta*, , 445-456.
- Michelet S.**, (1998), Turbulence et dissipation au sein d'un réacteur agité par une turbine de Rushton – vélocimétrie laser Doppler à deux volumes de mesure, *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*.
- Midoux N.**, (1993), *Mécanique et rhéologie des fluids en génie chimique*, Editions Tec et Doc, Paris, France.
- Mougin P., W. D., Roberts K.J., Jack R., Kippax P.**, (2003), Sensitivity of particle sizing by ultrasonic attenuation spectroscopy to material properties, *Powder Technology*, 134, 243-248.
- Odrizola G., Moncho Jordá A., Schmitt A., Callejas Fernández J., Martínez García R., Hidalgo Álvarez R.**, (2001), The kinetics of irreversible aggregation processes, *Progress in Colloid and Polymer Science*, 118, 87-90.
- O'Melia C.R. et Weber W.J.**, (1972), *Physico-chemical Process for Water Quality Control*, Wiley, New York.
- Pandya J.D. et Spielman L.A.**, (1982), Flocc breakage in agitated suspension: Theory and data processing strategy, *Journal of Colloid and Interface Science*, 90, 517-531.
- Peng S.J. et Williams R.A.**, (1994), Direct Measurement of Flocc Breakage in Flowing Suspension, *Journal of Colloid and Interface Science*, 166 (2), 321-332.
- Perry J.H. et Green D.W.**, (1984), *Chemical Engineers' Handbook*, sections 19-21, Mc Graw Hill, New York.
- Pignon F., Magin A., Piau J., Caban B., Lindner P., Diat O.**, (1997), Yield stress thixotropic clay suspension: Investigations of structure by light, neutron, and x-ray scattering, *Physical Review E*, 56, 3281-3289.

Porte C., (2002), Méthodes directes d'optimisation – Méthodes à une variable et Simplex, *Techniques de l'Ingénieur*, P 228, 1-18, Editions T.I. Sciences et Techniques.

Purchas D.B., (1968), Flocculation and coagulation, *Process Biochemistry*, 3 (10), 17-20 et 27.

Randolph A.D. et Larson M.A., (1971), *Theory of particulate processes*, Academic Press Inc. Ltd, Grande Bretagne.

Riebel U. et Löffler F., (1989), The fundamentals of particle size analysis by means of ultrasonic spectrometry, *Particle and Particulate System Characterization*, 6, 135-143.

Roustan M., Pharamond J.C., Line A., (2005), Agitation. Mélange – Concepts théoriques de base, *Techniques de l'Ingénieur*, J 3 800, T.I. Sciences et Techniques.

Saffman P.G. et Turner J.S., (1956), On the collision of drops in turbulent clouds, *Journal of Fluid Mechanics*, 1, 16.

Saint Michel F., Pignon F., Magnin A., (2002), Rheometry and structure of nano-sized silica in polyol, *Rhéologie*, 2, 31-38.

Schaer E., (1997), Conception d'un procédé pour la production de microparticules filtrables et redispersables, *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*.

Schaer E., Ravetti R., Plasari E., (2001), Study of silica particle aggregation in a batch agitated vessel, *Chemical Engineering and Processing*, 40, 277-293.

Schumann T.E.W., (1940), *Q.J.R. Meteor. Soc.*, 66, 195.

Schwarz S., Lunkwitz K., Keßler B., Spiegler U., Killmann E., Jaeger W., (2000), Adsorption and stability of colloidal silica, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 163 (1), 17-27.

Serra T. et Casamitjana X., (1998a), Structure of Aggregates During the Process of Aggregation and Breakup Under a Shear Flow, *Journal of Colloid and Interface Science*, 206, 505-511.

Serra T. et Casamitjana X., (1998b), Effect of the Shear and Volume Fraction on the Aggregation and Breakup of Particles, *AIChE Journal*, 44 (8), 1724-1730.

- Serra T. et Logan B.E.**, (1999), Collision Frequencies of Fractal Bacterial Aggregates with Small Particles in a Sheared Fluid, *Environmental Science and Technology*, 33 (13), 2247 -2251.
- Shih W., Kim S., Liu J.**, (1990), Scaling behaviour of the elastic properties of colloidal gel, *Physical review A*, 42, 4772-4779.
- Smoluchowski M.**, (1917), Versuch eine metematischen theorie der koagulationskinetik kolloider lösungen, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 92, 129-168.
- Snabre P. et Arhaliass A.**, (1996), Anisotropic scattering of light in random media: incoherent backscattered spot light, *Applied Optics*, 37, 18, 4017.
- Spicer P.T. et Pratsinis S.E.**, (1996), Shear-induced flocculation: the evolution of floc structure and the shape of the size distribution at steady state, *Wat. Res.*, 30 (5), 1049-1056.
- Stimson M. et Jeffery G.**, (1926), The motion of two spheres in a viscous fluid, *Proceedings of the Royal Society, Ser. A*, 111, 110-116.
- Takayasu M.M. et Galembeck F.**, (1998), Determination of the equivalent radii and fractal dimension of polystyrene aggregates from sedimentation coefficients, *Journal of Colloid and Interface Science*, 202, 84-88.
- Takeo M.**, (2000), Brownian motion of particles in concentrated suspensions, *Applied Energy*, 67, 61-89.
- Texeira J.**, (1988), Small-angle scattering by fractal systems, *Journal of Applied Crystallography*, 21, 781-785.
- Thiele E.**, (1963), Equation of state of hard spheres, *The Journal of Chemical Physics*, 39(2), 474.
- Thill A.**, (1999), Agrégation des particules : structure, dynamique et simulation. Application au cas d'un écoulement stratifié : l'estuaire du Rhône, *Thèse de Doctorat, Université d'Economie de Droit et des Sciences d'Aix-Marseille*.
- Thill A., Lambert S., Moustier S., Ginestet P., Audic J.M., Bottero J.Y.**, (2000), Structural Interpretations of Static Light Scattering Patterns of Fractal Aggregates - II. Experimental Study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 228, 386-392.
- Trompette J.L. et Meireles M.**, (2003), Ion-specific effect on the gelation kinetics of concentrated colloidal silica suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 263, 521-527.

Unbehend J.E., (1976), Mechanisms of “soft” and “hard” floc formation in dynamic retention measurements, *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, 59 (10), 74-77.

van der Ven T.G.M., Mason S.G., (1997), *Journal of Colloid and Interface Science*, 57, 505-516.

Vanni M., (2000), Approximate Population Balance Equations for Aggregation-Breakage Processes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 221, 143-160.

Vervey E.J. et Overbeek J.T.G., (1948), Theory of Stability of Lyophobic Colloids, *Elsevier*, New York.

Wójcik J.A. et Jones A.G., (1998), Particle disruption of precipitated CaCO₃ crystal agglomerates in turbulently agitated suspensions, *Chemical Engineering Science*, 53, 5, 1097-1101.

Yotsumoto H. et Yoon R. H., (1993), Application of Extended DLVO Theory, II: Stability of Silica Suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 157, 434-441.

Xu R., (2000), Particle characterisation: light scattering methods, *Particle Technology Series*, Kluwer Academic Publishers.

Zhang J., Buffle J., (1996), Multi-method determination of the fractal dimension of hematite aggregates, *Colloids and Surfaces*, 107, 175-187.

Zhao H., Zheng C., Xu M., (2005), Multi-Monte Carlo method for particle coagulation: description and validation, *Applied Mathematics and Computation*, 167, 1383-1399.

Zollars R.I., Ali S.I., (1986), Shear coagulation in the presence of repulsive interparticle forces, *Journal of Colloid Interface Science*, 114, 149-166.

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Chapitre I

- Figure 1-1** : Distribution schématique des ions aux abords d'une surface chargée.
- Figure 1-2** : Evolution de la concentration en ions avec la distance à la surface de la particule.
- Figure 1-3** : Diagramme d'énergie potentielle en fonction de la distance interparticulaire.
- Figure 1-4** : Evolution de la forme de la courbe d'énergie potentielle lors de l'ajout de sel.
- Figure 1-5** : Schéma de définition du potentiel zêta.
- Figure 1-6** : Stabilisation stérique : adsorption de chaîne de polymères.
- Figure 1-7** : Schéma des différentes voies de collisions pour la variation de concentration des agrégats de masse k .
- Figure 1-8** : Organigramme des causes et conséquences de l'apparition d'une faille dans un agrégat.
- Figure 1-9** : Diagramme schématique de l'effet de l'augmentation de la concentration en sel sur le taux de stabilité.
- Figure 1-10-a** : Agrégation « conventionnelle » de particules sphériques.
- Figure 1-10-b** : Agrégation fractale de particules sphériques.
- Figure 1-11-a** : Apparition d'une particule de volume v par agrégation.
- Figure 1-11-b** : Disparition d'une particule de volume v par agrégation.
- Figure 1-11-c** : Apparition d'une particule de volume v par agrégation.
- Figure 1-11-d** : Disparition d'une particule de volume v par fragmentation.
- Tableau 1-1** : Expressions des noyaux d'agrégation selon les conditions hydrodynamiques.
- Tableau 1-2** : Comparaison des valeurs obtenues par les différentes expressions du taux de collision.
- Tableau 1-3** : Ecriture des noyaux d'agrégation avec prise en compte de la dimension fractale.
- Tableau 1-4** : Différentes Expressions des noyaux de rupture.
-

Chapitre II

- Figure 2-1** : Gammes d'analyse en tailles de différentes techniques granulométriques.
- Figure 2-2** : Diffusion de la lumière. Onde incidente, transmise et diffusée sous un angle (θ, φ) .
- Figure 2-3** : Exemple de fluctuations d'intensité pour des grosses et des petites particules.
- Figure 2-4** : Représentation du diamètre hydrodynamique de la particule.
- Figure 2-5** : Mécanisme de dissipation visco-inertiel de l'onde acoustique autour d'une particule en suspension dans un fluide.

Figure 2-6 : Mécanisme de dissipation thermique de l'onde acoustique autour d'une particule en suspension dans un fluide.

Figure 2-7 : Mécanisme de dissipation par diffraction de l'onde acoustique autour d'une particule en suspension dans un fluide.

Figure 2-8 : Schéma des trois types d'ondes diffusées vers la particule et de la particule vers le liquide pour une particule isolée, comme modélisé par Allegra et Hawley (1972).

Figure 2-9 : Contribution des coefficients partiels d'atténuation de la théorie ECAH pour une suspension aqueuse de particules sphériques de silice de 320 nm à 4.1% volumique (Challis et al., 2005).

Figure 2-10 : Effets multi-particulaires au sein de la suspension.

Figure 2-11 : Modèle de variation de l'atténuation avec la taille des particules à différentes fréquences.

Figure 2-12 : Schéma récapitulatif des « connections » nécessaires à la détermination de la distribution de taille de particules en suspension avec l'Ultrasizer.

Figure 2-13 : Facteur de structure $S(q)$ pour un ensemble désordonné et isotrope de sphères dures de diamètre d . Fraction volumique ϕ variable.

Figure 2-14 : Schéma simplifié de la tête de lecture du Turbiscan. Coupe transversale.

Figure 2-15 : Profils de rétrodiffusion en fonction de la hauteur de l'échantillon et au cours du temps pour une émulsion cosmétique eau/huile concentrée. Diamètre moyen des particules $>1\mu\text{m}$ à $t=0$, fraction volumique $\Phi=40\%$, temps d'analyse=11.5h. Mengual et al. (1999).

Figure 2-16 : Evolution du flux lumineux rétrodiffusé au cours du temps pour différentes fractions volumiques en solide et pour des flux d'alimentation variables pendant le procédé de broyage de carbonate de calcium. Bordes et al. (2002).

Tableau 2-1 : Exemples de diamètres équivalents de particules.

Tableau 2-2 : Définitions distributions en nombre, surface et volume.

Tableau 2-3 : Propriétés physiques pour la construction des matrices de diffusion (unités propres à l'Ultrasizer).

Chapitre III

Figure 3-1 : Structure superficielle de la silice en fonction du pH.

Figure 3-2 : Photo prise à partir d'un microscope électronique à balayage sur de la poudre de Klebosol 30R50 obtenue par séchage lent par lyophilisation. Grossissement x 61957.

Figure 3-3 : Stabilisation du Klebosol 30R50 par les ions sodium (brochure Klebosol® The colloidal Silica, Clariant).

- Figure 3-4** : Courbe de dilution du Klebosol 30R50 - pH en fonction de la concentration volumique.
- Figure 3-5** : Courbe de variation du potentiel zêta en fonction du pH – Schwarz et al. (2000).
- Figure 3-6** : Diagramme d'énergie potentielle d'interaction des particules de 80 nm de diamètre en suspension dans le Klebosol 30R50.
- Figure 3-7** : Profils théoriques déterminés à partir du modèle de Percus-Yevick de transmittance en fonction de la concentration en particules pour différents diamètres de particules – $Re(N_p)=1.44$.
- Figure 3-8** : Profils théoriques déterminés à partir du modèle de Percus-Yevick de transmittance en fonction de la concentration en particules pour différents indices de réfraction des particules – $D=80$ nm.
- Figure 3-9** : Profils de transmittance selon la hauteur du tube en fonction du temps (pendant 5 jours $\frac{1}{2}$) pour la suspension initiale Klebosol 30R50.
- Figure 3-10** : Profils de transmittance selon la hauteur du tube en fonction du temps (pendant 5 jours $\frac{1}{2}$) pour la suspension de Klebosol 30R50 diluée à 3% massique (1.3% volumique).
- Figure 3-11** : Profils de transmittance en haut, au milieu et au fond du tube en fonction du temps (pendant 5 jours $\frac{1}{2}$) pour la suspension initiale Klebosol 30R50.
- Figure 3-12** : Profils de transmittance en haut, au milieu et au fond du tube en fonction du temps (pendant 5 jours $\frac{1}{2}$) pour la suspension de Klebosol 30R50 diluée à 3% massique (1.3% volumique).
- Figure 3-13** : Distributions de taille de particules en nombre et en volume mesurées en milieu dilué par diffraction laser sur le Klebosol 30R50.
- Figure 3-14** : Profils théoriques déterminés à partir du modèle de Percus-Yevick de la transmittance en fonction du diamètre des particules pour différentes concentrations volumiques en solide.
- Figure 3-15** : Corrélogramme de mesure du Klebosol 30R50 à 30% massique (15.3% volumique) par PCS.
- Figure 3-16** : Diamètre moyen mesuré par PCS au Zetasizer NanoS sur une gamme de dilution du Klebosol 30R50.
- Figure 3-17** : Distribution de taille de particules mesurées par PCS sur les suspensions de concentration inférieures à 0.43 % volumique du Klebosol 30R50.
- Figure 3-18** : Diamètre moyen en fonction de la concentration en solide mesuré par PCS pour deux suspensions de salinités différentes : Klebosol 30R50 et Klebosol 30R50+KCL 10^{-2} M.
- Figure 3-19** : Coefficient de diffusion en fonction de la concentration en solide mesuré par PCS pour deux suspensions de salinités différentes : Klebosol 30R50 et Klebosol 30R50+KCL 10^{-2} M.
- Figure 2-20** : Différentes parties du spectre d'atténuation.
- Figure 3-21** : Spectre d'atténuation de l'eau déminéralisée déterminée avec l'Ultrasizer.
- Figure 3-22** : Spectres d'excès d'atténuation du Klebosol 30R50 à différentes concentrations.
- Figure 3-23** : Spectre d'atténuation en fonction de la taille des particules pour différentes fréquences.
- Figure 3-24** : Spectres d'excès d'atténuation normalisés par la fréquence du Klebosol 30R50 à différentes concentrations.
- Figure 3-25** : Spectres d'excès d'atténuation du Klebosol 30R50 normalisés par la fréquence et la concentration à différentes concentrations.

Figure 3-26 : Excès d'atténuation du Klebosol 30R50 en fonction de la concentration volumique en particules à différentes fréquences.

Figure 3-27 : Excès d'atténuation du Klebosol 30R50 en fonction de la concentration volumique en particules à différentes fréquences à une échelle arbitraire définie en rapportant toutes les données à celles obtenues pour la plus petite fréquence ($f=10$ MHz) et comparées à la courbe prédite par la théorie ECAH.

Figure 3-28 : Représentation de la distance interparticulaire et des couches limites thermiques et visqueuses.

Figure 3-29 : Représentation de la distance interparticulaire selon la concentration en particules et des couches limites thermiques et visqueuses selon la fréquence.

Figure 3-30 : Distribution de taille de particules mesurés par spectroscopie acoustique sur une gamme de concentration allant de 15.3% à 0.43 % volumique du Klebosol 30R50 – avec concentration exacte imposée.

Figure 3-31 : Distributions de taille de particules mesurées par spectroscopie acoustique sur une gamme de concentration allant de 15.3% à 0.43 % volumique du Klebosol 30R50 – avec correction de la concentration pour retrouver le diamètre moyen.

Figure 3-32 : Comparaison entre les spectres d'atténuation expérimentaux de suspensions de Klebosol 30R50 à 4.51% et à 2.22% volumique et les spectres d'atténuation modélisés pour différentes concentrations obtenus avec les paramètres de la distribution de taille expérimentale mesurée en diffraction laser.

Tableau 3-1 : Correspondance fraction massique en silice /masse volumique de la suspension/fraction volumique en silice pour la gamme complète de suspensions étudiées.

Tableau 3-2 : Diamètre calculé par le modèle de Percus-Yevick à partir des flux lumineux mesurés pour une gamme de dilution du Klebosol 30R50.

Tableau 3-3 : Coefficient de diffusion D_0 (m^2s^{-1}), diamètre hydrodynamique d_H (nm), longueur de Debye $1/\kappa$ (nm) et diamètre de particules pour la suspension de Klebosol 30R50 et la suspension de Klebosol 30R50 dans un milieu à $10^{-2}M$ en KCL.

Tableau 3-4 : Propriétés physiques du système silice-eau.

Tableau 3-5 : Diamètre moyen en volume déterminé par spectroscopie acoustique sur une gamme de concentration allant de 15.3% à 0.43 % volumique du Klebosol 30R50 – avec concentration exacte imposée.

Tableau 3-6 : Diamètre moyen en volume déterminé par spectroscopie acoustique sur une gamme de concentration allant de 15.3% à 0.43 % volumique du Klebosol 30R50 – avec correction de la concentration pour retrouver le diamètre moyen.

Chapitre IV

Figure 4-1 : Spectres d'atténuation au cours de l'agrégation de la suspension de silice à 10% massique déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8M, sous $T=25^{\circ}\text{C}$ (Expérience E)

Figure 4-2 : Photographie du dispositif expérimental d'agrégation de la silice en cuve agitée avec circulation du milieu vers la cuve en ligne de l'Ultrasizer.

Figures 4-3 : 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 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ (Expérience 2). a) Evolution des spectres sur toute la durée de l'expérience, b) entre 0 et 150 min, c) entre 180 et 480 min.

Figure 4-4 : Distributions de taille de particule mesurées par spectroscopie acoustique en milieu dense en ligne du procédé d'agrégation. $[\text{SiO}_2]=6\% \text{ wt.}/[\text{NaCl}]=0.8 \text{ M}/T=25^{\circ}\text{C}/\text{vitesse d'agitation} = 450 \text{ rpm}$ (Expérience 2).

Figure 4-5 : Distributions de taille des particules mesurées par diffraction laser en milieu dilué hors ligne du procédé d'agrégation. $[\text{SiO}_2]=6\% \text{ wt.}/[\text{NaCl}]=0.8 \text{ M}/T=25^{\circ}\text{C}/\text{vitesse d'agitation} = 450 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ (Expérience 2).

Figure 4-6 : Fréquences de collision pour des chocs dus au mouvement brownien entre une particule de diamètre $r_j=100 \text{ nm}$ ou $r_j=5 \mu\text{m}$ et une autre de diamètre $10 \text{ nm}<r_i<10 \mu\text{m}$. $T=25^{\circ}\text{C}$.

Figure 4-7 : Fréquences de collision pour des chocs dus à l'agitation entre une particule de diamètre $r_j=100 \text{ nm}$ ou $r_j=5 \mu\text{m}$ et une autre de diamètre de diamètre $10 \text{ nm}<r_i<10 \mu\text{m}$. Vitesse d'agitation=450 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figure 4-8 : Fréquences de collision pour des chocs entre une particule de diamètre $r_j=100 \text{ nm}$ et une autre de diamètre de diamètre $10 \text{ nm}<r_i<10 \mu\text{m}$. $T=25^{\circ}\text{C}/\text{vitesse d'agitation}=450 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figure 4-9 : 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 (expériences n°1, 2, 3 et 4).

Figure 4-10 : Comparaison de l'évolution des modes (d_1 =mode des particules primaires et d_2 =mode des agrégats) des distributions de taille de particules pour les expériences n°1, 2 et 4.

Figure 4-11 : Comparaison de l'évolution du taux w_2/w_1 des distributions de taille de particules pour les expériences n°1, 2 et 4.

Figure 4-12 : 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 (expériences n°4, 5 et 6).

Figure 4-13 : Spectres d'atténuation acoustique au sein d'une suspension de Klebosol 30R50 à 30% massique pour différentes températures : 12°C , 25°C et 65°C .

Figure 4-14 : Comparaison de l'évolution des modes (d_1 =mode des particules primaires et d_2 =mode des agrégats) des distributions de taille de particules pour les expériences n°4, 5 et 6.

Figure 4-15 : Comparaison de l'évolution du taux w_2/w_1 des distributions de taille de particules pour les expériences n°4, 5 et 6.

Figure 4-16 : Distribution de taille de particules représentée en pourcentage volumique cumulé lors de l'agrégation d'une suspension de Klebosol à 20% massique, déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M, sous 65°C et 450 tr.min⁻¹ (Expérience 6).

Figure 4-17 : Spectres d'atténuation acoustique mesurés sur une suspension à 20% massique de silice de 100 nm, une suspension à 20% massique de silice de 450 nm, une suspension à 20% du mélange en proportion 50/50 de silice de 100 nm et de 450 nm. Comparaison avec le spectre calculé issu de la moyenne pondérée des deux suspensions initiales en mélange à 20% massique.

Figure 4-18 : Comparaison de l'évolution des modes (d1=mode des particules primaires et d2 et d3=modes des agrégats) des distributions de taille de particules pour les expériences n°11, 12, 13 et 14.

Figure 4-19 : 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 (expériences n°4, 7 et 8).

Figure 4-20 : Comparaison de l'évolution des modes (d1=mode des particules primaires et d2=mode des agrégats) des distributions de taille de particules pour les expériences n°4, 7 et 8.

Figure 4-21 : Comparaison de l'évolution du taux w_2/w_1 des distributions de taille de particules pour les expériences n°4, 7 et 8.

Figure 4-22 : Rampe de vitesse d'agitation réalisée au cours de l'expérience 6*.

Figure 4-23 : Distributions de taille de particules représentées en pourcentages volumiques cumulés au cours de l'expérience 6*.

Figure 4-24 : Distributions de taille de particules au cours de l'expérience 6* en régime stationnaire.

Figure 4-25 : Diamètre moyen des agrégats en fonction du taux de dissipation moyen de l'énergie cinétique turbulente pour les expériences 6 et 6*.

Figure 4-26 : Méthode de mesure structurale à partir des analyses aux grands angles par diffraction laser.

Figure 4-27 : Dimensions fractales apparentes réduites pour les différentes expériences d'agrégation.

Figure 4-28 : Evolution du log de l'intensité en fonction du log de l'angle de diffraction au cours du procédé de l'expérience 12 ([SiO₂]=20% massique/[NaCl]= 1.5 M/T=65°C/450 tr.min⁻¹).

Figure 4-29 : Représentation schématique du cisaillement d'un fluide entre deux plans parallèles en mouvement relatif.

Figure 4-30 : Rhéogrammes caractéristiques des fluides présentant un seuil d'écoulement.

Figure 4-31 : Rhéogrammes caractéristiques des fluides ne présentant pas de seuil d'écoulement.

Figure 4-32 : Géométrie du système Couette.

Figure 4-33 : Variation de la viscosité et de la granulométrie au cours du temps pendant le procédé d'agrégation dans le système Couette.

Figure 4-34 : Schéma de principe du rhéomètre à plans parallèles.

Figure 4-35 : Rhéogramme de la suspension à t=0.

Figure 4-36 : Rhéogramme (a) et distribution de taille de particules (b) de la suspension agrégée à t=30 min.

Figure 4-37 : Rhéogramme (a) et distribution de taille de particules (b) de la suspension agrégée à t=1h30.

Figure 4-38 : Rhéogramme (a) et distribution de taille de particules (b) de la suspension agrégée à t=8h.

Figure 4-39 : Evolution de la viscosité de la suspension agrégée à $t=7h30$ sous contrainte imposée constante $\tau=0.1$ Pa.

Figure 4-40 : Les effets d'inerties lors de la mesure en rhéométrie.

Figure 4-41 : Evolution de la viscosité au cours du procédé d'agrégation en cuve agitée mesurée à 200 s^{-1} .

Figure 4-42 : Variation du module élastique G' et visqueux G'' en fonction de la déformation enregistrée à une fréquence de 0.5 Hz (Expériences 14, 16 et 17).

Figure 4-43 : Simulation d'un agrégat de dimension fractale $D_f=1.79$ formé par un mécanisme DLCA (Baron et Willeke, 2001)

Tableau 4-1 : Paramètres des expériences préliminaires de déstabilisation de la silice colloïdale par le chlorure de sodium.

Tableau 4-2 : Paramètres des différentes expériences de déstabilisation de la silice colloïdale par le chlorure de sodium en cuve agitée.

Tableau 4-3 : Pentas des spectres d'atténuation assimilés à des droites et fréquences jonction – effet de la concentration en silice.

Tableau 4-4 : Pentas des spectres d'atténuation assimilés à des droites et fréquences jonction – effet de la température.

Tableau 4-5 : Grandeurs caractéristiques de l'écoulement selon la vitesse d'agitation dans la cuve.

Tableau 4-6 : Pentas des spectres d'atténuation assimilés à des droites et fréquences jonction – effet de la vitesse d'agitation.

Tableau 4-7 : Analyse structurale des suspensions agrégées de silice colloïdale par diffraction laser au cours du procédé d'agrégation en fonction des conditions expérimentales : la concentration en silice $[\text{SiO}_2]$ exprimée en pourcentage massique, la concentration en sel $[\text{NaCl}]$ exprimée en mol.L^{-1} , la température T exprimée en $^\circ\text{C}$ et la vitesse d'agitation v exprimée en tr.min^{-1} .

Tableau 4-8 : Modèles rhéologiques pour les fluides à seuil.

Tableau 4-9 : Modèles rhéologiques pour les fluides ne présentant pas de contrainte critique.

Tableau 4-10 : Conditions de mesures du comportement rhéologiques de la suspension au cours de l'agrégation (expérience 18).

Table 4-11 : Module élastique G'_0 et déformation maximale Γ_0 en fonction de la concentration volumique en silice.

Chapitre IV

Figure 5-1 : Organigramme de l'algorithme de la méthode des classes

Figure 5-2 : Organigramme de l'algorithme de la méthode de Monte-Carlo

Figure 5-3 : Schéma du choix des particules i et j pour la méthode de Monte-Carlo

Figure 5-4 : Organigramme du programme principal de modélisation de l'agrégation par les bilans de populations – Méthode de discrétisation.

Figure 5-5 : Comparaison entre la solution analytique et la solution numérique du bilan de population pour un noyau d'agrégation brownien dans le cas d'une distribution log-normale ($nc=100$ classes).

Figure 5-6 : Simulation de l'évolution des distributions de taille avec un noyau constant, $|\beta| = |\beta_0| = 2k_B T / 3\eta = 6.9 \times 10^{-15}$.

Figure 5-7 : Simulation de l'évolution des distributions de taille avec un noyau brownien et $|\beta_0| = 6.9 \times 10^{-15}$.

Figure 5-8 : Simulation de l'évolution des distributions de taille pour un noyau somme avec $|\beta_0| = 1.1 \times 10^{-19}$.

Figure 5-9 : Simulation de l'évolution des distributions de taille pour la succession de l'utilisation d'un noyau brownien avec $\beta_0 = 4.4 \times 10^{-24}$ puis d'un noyau somme avec $\beta_0 = 6.6 \times 10^{-20}$ à partir du volume adimensionnel $V_j = 1.27 \times 10^4$. Comparaison avec les distributions de taille expérimentales.

Figure 5-10 : Simulation de l'évolution des distributions de taille pour la succession de l'utilisation d'un noyau brownien avec $|\beta_0| = 1.63 \times 10^{-18}$ puis d'un noyau somme avec $|\beta_{0,somme}| = 6.23 \times 10^{-19}$ à partir du volume adimensionnel $V_j = 2 \times 10^3$. Comparaison avec les distributions de tailles expérimentales.

Figure 5-11 : Simulation de l'évolution des distributions de taille pour le couplage agrégation-rupture avec utilisation successive d'un noyau brownien avec $|\beta_{0,brownien}| = 10^{-22}$ puis d'un noyau somme avec $|\beta_{0,somme}| = 10^{-18}$ à partir du volume adimensionnel $V_j = 10^3$ – l'exposant du noyau de rupture est $x=10^{-1}$

Figure 5-12 : Simulation de l'évolution des distributions de taille pour le couplage agrégation-rupture avec utilisation successive d'un noyau brownien avec $|\beta_{0,brownien}| = 10^{-22}$ puis d'un noyau somme avec $|\beta_{0,somme}| = 10^{-18}$ à partir du volume adimensionnel $V_j = 10^3$ – l'exposant du noyau de rupture est $x=10^{-2}$.

Figure 5-13 : Simulation de l'évolution des distributions de taille pour le couplage agrégation-rupture avec utilisation successive d'un noyau brownien avec $|\beta_{0,brownien}| = 10^{-22}$ puis d'un noyau somme avec $|\beta_{0,somme}| = 10^{-18}$ à partir du volume adimensionnel $V_j = 10^3$ – l'exposant du noyau de rupture est $x=5 \times 10^{-2}$.

Tableau 5-1 : Mécanismes d'interaction binaire entre particules

ANNEXES

Figure AI-1 : Schéma du banc optique du Mastersizer 2000.

Figure AI-2 : Schéma de principe du Zetasizer Nano S avec une détection en rétrodiffusion (configuration B)

Figure AI-3 : Schéma de la détection (a) à 90° du faisceau incident, et (b) à 173° du faisceau incident.

Figure AI-4 : Schéma de la position de mesure pour un échantillon (a) dilué et/ou de petites particules, et un échantillon (b) concentré, opaque et/ou de grosses particules.

Figure AI-5 : Corrélogrammes comparés pour des populations de petites et de grosses particules.

Figure AI-6 : Interprétation du corrélogramme en terme de taille de particules et de polydispersité.

Figure AI-7 : Photographie des composantes de l'Ultrasizer.

Figure AI-8 : Schéma des transducteurs à ultrasons de l'Ultrasizer.

Figures AIII : Représentation de l'encombrement spatial des particules de silice dans une enceinte cubique selon la concentration volumique en particule.

Figure AIV-1 : Spectres d'atténuation lors de l'agrégation d'une suspension de Klebosol déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.6 M, sous 25°C dans la cuve discontinue de l'Ultrasizer.

[SiO₂] = 1 % massique (Expérience A)

Figures AIV-2 : Spectres d'atténuation lors de l'agrégation d'une suspension de Klebosol déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M sous 25°C dans la cuve discontinue de l'Ultrasizer.

Figures AV-1 : Spectres d'atténuation lors de l'agrégation d'une suspension de Klebosol déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M, sous 25°C et 450 tr.min⁻¹.

Figures AV-2 : Spectres d'atténuation lors de l'agrégation d'une suspension de Klebosol à 20% massique, déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M à 450 tr.min⁻¹.

Figures AV-3 : Spectres d'atténuation lors de l'agrégation d'une suspension de Klebosol à 20% massique, déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M à 25°C.

Figures AVI-1 : Distributions de taille de particules lors de l'agrégation d'une suspension de Klebosol déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M, sous 25°C et 450 tr.min⁻¹.

Figures AVI-2 : Distributions de taille de particules lors de l'agrégation d'une suspension de Klebosol à 20% massique, déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M à 450 tr.min⁻¹.

Figures AVI-3 : Distributions de taille de particules lors de l'agrégation d'une suspension de Klebosol à 20% massique, déstabilisée par une solution de chlorure de sodium à 0.8 M à 25°C.

Figures AVI-4 : Distributions de taille de particules lors de l'agrégation d'une suspension de Klebosol à 20% massique sous 25°C et 450 tr.min⁻¹.

Figures AVI-5 : Distributions de taille de particules en pourcentages volumiques cumulés lors de l'agrégation d'une suspension de Klebosol à 20% massique sous 25°C et 450 tr.min⁻¹.

Tableau AI-1 : Caractéristiques techniques du Mastersizer 2000.

Tableau AI-2 : Caractéristiques techniques du Zetasizer NanoS.

Tableau AI-3 : Caractéristiques techniques de l'Ultrasizer.

Tableau AII-1 : Stratégie optimale en spectroscopie acoustique déterminée pour l'analyse d'une suspension de silice colloïdale à 0.43% volumique.

Tableau AII-2 : Stratégie optimale en spectroscopie acoustique déterminée pour l'analyse d'une suspension de silice colloïdale à suspension à 2.22% volumique.

Tableau AII-3 : Stratégie optimale en spectroscopie acoustique déterminée pour l'analyse d'une suspension de silice colloïdale à suspension à 4.51% volumique.

Tableau AII-4 : Stratégie optimale en spectroscopie acoustique déterminée pour l'analyse d'une suspension de silice colloïdale à suspension à 7.03% volumique.

Tableau AII-5 : Stratégie optimale en spectroscopie acoustique déterminée pour l'analyse d'une suspension de silice colloïdale à suspension à 9.62% volumique.

Tableau AII-6 : Stratégie optimale en spectroscopie acoustique déterminée pour l'analyse d'une suspension de silice colloïdale à suspension à 15.3% volumique.

**RESUME : CARACTERISATION ET COMPORTEMENT DE SUSPENSIONS
CONCENTREES DE NANOPARTICULES SOUS ECOULEMENT :**
Application aux processus d'agrégation et de rupture.

L'objectif est d'améliorer la connaissance des méthodes de caractérisation des propriétés granulométriques et structurales de suspensions denses de nanoparticules placées sous des conditions hydrodynamiques comparables à celles de procédés réels. Ce travail porte sur l'agrégation de silice colloïdale en cuve agitée afin de parvenir, par l'exploitation de méthodes de caractérisation en milieu dense en ligne du procédé (spectroscopie acoustique) ainsi qu'en milieu dilué hors ligne, à une meilleure compréhension des mécanismes d'agrégation de nanoparticules. Le suivi des distributions de taille et de la structuration de la suspension a révélé l'existence de deux étapes d'agrégation de cinétiques différentes influencées par la physico-chimie du procédé et par l'hydrodynamique du système. Enfin la modélisation par les bilans de population des processus d'agrégation et de rupture des particules en suspension a permis de justifier les hypothèses émises sur les mécanismes d'agrégation observés.

**ABSTRACT: CHARACTERIZATION AND BEHAVIOUR OF DENSE COLLOIDAL
SUSPENSIONS UNDER FLOW :**
Application to aggregation and breakage processes.

The aim of this study is to get a better knowledge of the different characterization techniques of particle size and particle structure for dense colloidal suspensions submitted to hydrodynamic conditions similar to those found in real processes. The aggregation process of colloidal silica in a stirred tank is investigated in this work. The aggregation mechanisms are better understood thanks to the use of on-line characterization method in dense conditions (acoustic spectroscopy) and off-line characterization in diluted conditions. The existence of two aggregation steps with different kinetics was highlighted by the following of the particle size distributions and the suspension structure. The evolution is influenced by the process physico-chemical parameters and the hydrodynamics of the system. Finally, the assumptions formulated for the experimental aggregation mechanisms were justified by the results of a population balance numerical model for aggregation and breakage.