



HAL
open science

De la stabilité à la coagulation de latex acrylique : étude des mécanismes et mise en oeuvre en milliréacteur

Kevin Lachin

► To cite this version:

Kevin Lachin. De la stabilité à la coagulation de latex acrylique : étude des mécanismes et mise en oeuvre en milliréacteur. Autre. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2016. Français. NNT : 2016INPT0126 . tel-04261761

HAL Id: tel-04261761

<https://theses.hal.science/tel-04261761>

Submitted on 27 Oct 2023

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

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



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. KEVIN LACHIN

le vendredi 9 décembre 2016

Titre :

De la stabilité à la coagulation de latex acrylique : étude des mécanismes
et mise en oeuvre en milliréacteur

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

MME NATHALIE LE SAUZE

Rapporteurs :

M. ERIC SCHAEER, UNIVERSITE DE LORRAINE
Mme AGNÈS MONTILLET, UNIVERSITE DE NANTES

Membre(s) du jury :

Mme CHRISTINE FRANCES, INP TOULOUSE, Président
Mme NATHALIE LE SAUZE, UNIVERSITE PAUL SABATIER, Membre
Mme NATHALIE RAIMONDI DI MICELI, UNIVERSITE PAUL SABATIER, Membre
M. TIMOTHY MCKENNA, UNIVERSITE LYON 1, Membre

Table des matières

Remerciements	ix
Résumé	xi
Abstract	xiii
Nomenclature	xv
Introduction	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique	7
1 La stabilité colloïdale	10
1.1 Les forces de Van der Waals	10
1.2 Les forces répulsives	11
1.2.1 La double couche électronique	11
1.2.2 Equation de Poisson-Boltzmann	13
1.2.3 L'approximation de Debye-Hückel - surface plane	14
1.2.4 Solution générale - surface plane	15
1.2.5 Expression du potentiel - surface sphérique	16
1.2.6 Expressions de l'énergie de répulsion V_r	16
1.3 La théorie DLVO	19
1.3.1 Formulation de la stabilité colloïdale	19
1.3.2 Les limites de la théorie DLVO	21
1.4 Comment déstabiliser une suspension colloïdale ?	22
1.4.1 Stabilisation et déstabilisation d'une suspension colloïdale	22
1.4.2 Effet d'un coagulant jouant sur la neutralisation de charges	22
1.5 Conclusion	24
2 La modélisation de la coagulation	24
2.1 Coagulation péricinétique et orthocinétique	24
2.1.1 Description des phénomènes	24
2.1.2 Critère de distinction des régimes	25
2.2 Présentation de l'approche de Smoluchowski	26
2.3 Modélisation de la coagulation péricinétique	27

2.3.1	Expression du noyau de coagulation Brownien	27
2.3.2	Efficacité de collision physico-chimique	28
2.4	Modélisation de la coagulation orthocinétique	30
2.4.1	Coagulation en régime laminaire	30
2.4.2	Coagulation en régime turbulent	30
2.5	Pondération des noyaux de coagulation par l'approche curvilinéaire	34
2.5.1	Mouvement Brownien	35
2.5.2	Coagulation orthocinétique	36
2.6	Conclusion	41
3	Prise en compte de la rupture	43
3.1	Le phénomène de rupture	43
3.1.1	Erosion et fragmentation	43
3.1.2	L'approche semi-empirique de Parker	44
3.2	Modélisation de la rupture	45
3.2.1	Noyaux de rupture	46
3.2.2	Fonction de distribution	47
3.3	Conclusion	48
4	Coagulation et procédé	49
4.1	Temps caractéristiques de coagulation	50
4.1.1	Temps de demi-vie de coagulation	50
4.1.2	Temps de coagulation : approche fractale	52
4.2	Procédés et distribution de cisaillement	54
4.2.1	Cuve agitée et cisaillement	54
4.2.2	Réacteur de Taylor-Couette et cisaillement	63
4.2.3	Réacteur tubulaire et cisaillement	66
4.3	Etat de l'art de la coagulation en réacteur tubulaire	67
4.4	Discussion	68
5	Conclusion	71
Chapitre 2 : Caractérisation des latex étudiés		73
1	Caractérisation de la taille des agrégats	75
1.1	Les techniques de visualisation directe	75
1.1.1	La microscopie optique	76
1.1.2	La microscopie à force atomique (SFM)	76
1.1.3	La microscopie à transmission (TEM)	77
1.1.4	La microscopie à balayage (SEM)	78
1.2	Les techniques séparatives	79

1.2.1	Capillary Hydrodynamic Fractionation (CHDF)	80
1.2.2	Flow Field Fractionation (FFF)	80
1.2.3	Les techniques utilisant l'effet centrifuge pour la sédimentation	81
1.3	Les techniques basées sur la diffusion de la lumière	81
1.3.1	Les techniques statiques (SLS)	81
1.3.2	Les techniques dynamiques (DLS)	88
1.4	Comparatif des méthodes étudiées : quelle méthode choisir ?	88
2	Détermination des propriétés des latex étudiés	90
2.1	Composition des latex	90
2.2	Taux de solide	91
2.3	Masse volumique des latex	93
2.4	Rhéologie des latex étudiés	94
2.4.1	Modélisation du comportement rhéofluidifiant d'un latex	95
2.4.2	Etude rhéologique des latex	96
2.5	Diamètre moyen des particules	97
2.6	Propriétés optiques	99
2.6.1	Détermination de l'indice de réfraction	99
2.6.2	Détermination de l'indice d'absorption	101
2.7	Conclusion	104
3	Etude de la stabilité d'un latex	105
3.1	Présentation de la stratégie de l'étude et de l'approche expérimentale	105
3.2	Détermination théorique du potentiel de surface ψ_0	107
3.2.1	Expression de la densité de charge de surface pour une particule chargée par une fonction acide	107
3.2.2	Expression de la densité de charge à la surface de la particule (couche diffuse)	108
3.2.3	Détermination du potentiel de surface ψ_0 par le calcul	109
3.3	De ψ_0 à μ_E	110
3.3.1	Relation entre ψ_0 et ζ	110
3.3.2	Relation entre ζ et μ_E	110
3.3.3	Récapitulatif : mise en œuvre du calcul théorique de μ_E	114
3.4	Dispositif expérimental de titration	114
3.4.1	Matériel utilisé	115
3.4.2	Solutions utilisées	115
3.4.3	Prise en compte de la variation de force ionique au cours de la titration	116
3.5	Résultats et interprétations	117
3.5.1	Détermination de la densité de charge de surface Γ_{total} en considérant seulement le tensioactif	117
3.5.2	Modification de l'expression de densité de charge de surface	118

3.5.3	Comparaison entre les expressions de densité de charge (cas symétrique et asymétrique)	122
3.5.4	Conclusion	123
3.6	Estimation de la stabilité du latex L_{d2} en fonction du pH et de la force ionique	123
3.6.1	De ψ_0 à t_c : intégration des résultats dans un bilan DLVO	124
3.6.2	Evolution de W_{Br} et t_c en fonction de I_{init} à pH donné	126
3.6.3	Evolution de W_{Br} et t_c en fonction du pH à I_{init} donné	128
3.6.4	Conclusion	129
4	Conclusion	131
Chapitre 3 : Etude numérique de l'écoulement en réacteur millimétrique		133
1	Mise en place du travail numérique	137
1.1	Hydrodynamique en milliréacteur	137
1.2	Géométries étudiées	139
1.2.1	Géométrie tube enroulé	139
1.2.2	Géométrie "Dean-Hex"	140
1.3	Equations et conditions aux limites	142
1.3.1	Les équations de Navier-Stokes	142
1.3.2	Conditions d'entrée et de sortie	142
1.4	Méthode numérique	143
1.4.1	Résolution de l'écoulement	143
1.4.2	Grandeurs mesurées par suivi Lagrangien de particules	143
1.4.3	Maillage des géométries	145
1.4.4	Récapitulatif des maillages utilisés	152
2	Résultats	152
2.1	Champs de vitesses et de cisaillements	152
2.1.1	Résultats en réacteur tubulaire enroulé	152
2.1.2	Résultats en réacteur Dean-Hex	156
2.2	Etude des écoulements par suivi Lagrangien de particules	162
2.2.1	Vérification de la méthode de caractérisation	162
2.2.2	Vérification de l'indépendance de la position sur les résultats de temps de séjour en Dean-Hex	164
2.2.3	Distribution des temps de séjour	165
2.2.4	Distribution des taux de cisaillement moyens	168
2.2.5	Distribution des taux de cisaillement maximaux	169
2.2.6	Etude des taux de cisaillement maximaux	170

2.2.7	Distribution du nombre de Camp	173
2.3	Perte de charge dans les réacteurs	175
3	Conclusion	179
Chapitre 4 : Etude de la coagulation de latex acrylique en milliréac-		181
teur		
1	Conception du pilote millifluidique	183
1.1	Cahier des charges	183
1.2	Présentation du système	184
1.2.1	Mise en écoulement des fluides	186
1.2.2	Châssis et réservoirs	187
1.2.3	Des réservoirs au réacteur	188
1.2.4	Choix d'un système de mélange adapté	189
1.2.5	Réacteurs tubulaires	192
1.3	Hydrodynamique en réacteur tubulaire	193
1.3.1	Expression de la vitesse et du cisaillement en réacteur tubulaire à section circulaire	193
1.3.2	Vérification de l'établissement du profil de vitesse	194
1.4	Plage de fonctionnement du système millifluidique	195
2	Coagulation en réacteur millimétrique	196
2.1	Choix des conditions de travail en réacteur tubulaire enroulé	196
2.1.1	Influence de l'hydrodynamique sur la coagulation initiale	196
2.1.2	Estimation du temps de coagulation	197
2.1.3	Choix d'une gamme de concentration pour le latex L_{d2}	198
2.1.4	Prélèvement et analyse des échantillons	200
2.2	Influence de la concentration en latex sur la cinétique de coagulation	201
2.2.1	Conditions opératoires	201
2.2.2	Répétabilité	201
2.2.3	Résultats obtenus	203
2.2.4	Bases théoriques d'interprétation	205
2.3	Influence du débit	210
2.4	Variation avec le pH	212
2.5	Conclusion sur les expériences en réacteur tubulaire	214
2.6	Essai en réacteur Dean-Hex	215
3	Rupture en milliréacteur tubulaire enroulé	217
3.1	Choix des conditions de travail	217
3.2	Conditions hydrodynamiques de l'étude	217

3.3	Influence du temps de séjour sur les propriétés de distribution de tailles	218
3.3.1	Propriétés de distribution de tailles	218
3.3.2	Évolution des propriétés en fonction du temps de passage	219
3.4	Influence de G sur les propriétés des distributions de tailles mesurées	220
3.5	Modélisation de la rupture des agrégats	223
3.5.1	Evolution de d_{50} avec G	223
3.5.2	Relation théorique entre la taille à l'équilibre et le taux de cisaillement	224
3.5.3	Comparaison avec l'approche de Parker et al.	225
3.5.4	Comparaison avec l'approche de Zaccone et al.	226
3.6	Conclusion	228
4	Conclusion	229
Chapitre 5 : Introduction aux bilans de population et à la méthode de quadrature des moments		231
1	Bilans de population et coagulation	234
1.1	Bilan de population pour l'agrégation/rupture de particules	234
1.2	Changement de coordonnée interne	235
1.3	Méthodes de résolution du bilan de population	236
1.3.1	Les méthodes usuelles de résolution d'un bilan de population	236
1.3.2	Introduction aux moments d'une distribution	237
1.3.3	Transformation du bilan de population	238
1.3.4	Utilisation d'une approximation de quadrature	238
1.3.5	Détermination des poids et abscisses	239
1.4	Écriture du bilan de population en fonction de la dimension fractale D_f	240
1.4.1	Expression du bilan de population	240
1.4.2	Noyaux et efficacités	241
2	Partie expérimentale	242
2.1	Présentation du dispositif	242
2.2	Résultats expérimentaux	243
2.2.1	Calcul des moments expérimentaux	243
2.2.2	Paramètres du modèle et conditions expérimentales	244
2.2.3	Evolution des moments pour le latex L_{d3}	244
2.2.4	Evolution des moments pour le latex L_{d2}	249
3	Conclusion	253
Conclusion et perspectives		255

Remerciements

Ce manuscrit de thèse représente l'aboutissement de trois années de travail, particulièrement enrichissantes autant à titre professionnel que personnel. Ce parcours de doctorat s'est construit sur la base de nombreux échanges, discussions et relations, sans lesquels ce travail - et plus généralement ces années de vie au LGC - auraient été bien différents. Avant d'entrer dans le vif du sujet, je souhaiterais donc faire part de ma profonde reconnaissance envers nombre de personnes.

En premier lieu, je souhaite sincèrement remercier Nathalie LE SAUZE, ma directrice de thèse. Ton enthousiasme permanent, tes nombreux conseils et de manière générale tes grandes qualités humaines ont été des éléments indispensables à la bonne marche de ce projet. J'ai beaucoup apprécié la confiance et la liberté que tu m'a accordées lors de cette collaboration. J'ai ainsi pu explorer sans restrictions ce que je souhaitais. J'espère avoir honoré cette confiance, et encore une fois merci pour tout.

J'aimerais ensuite adresser mes remerciements appuyés à Nathalie Di MICELI RAIMONDI, Joëlle AUBIN, Michel CABASSUD et Christophe GOURDON. J'ai eu la chance d'être encadré par une équipe scientifique compétente et à l'enthousiasme indéfectible. Nathalie, j'ai beaucoup apprécié travailler, et plus généralement discuter avec toi. Tu as de grandes qualités humaines, et une rigueur à toute épreuve. Merci pour toute ton aide, et pour toutes les discussions que l'on a pu avoir ! Joëlle, un grand merci pour toute l'aide que tu as pu m'apporter tout au long de ces années. Outre ton enthousiasme communicatif et tes encouragements, ton expertise en simulation ainsi que tes conseils et corrections sur ma communication anglaise ont été très précieux ! Michel, je te remercie pour tous les conseils et la bonne humeur dont tu as fait part durant ces années. Merci aussi pour ta grande disponibilité, et ta présence à l'ensemble des réunions de l'ANR ! Enfin, Christophe, un grand merci pour ta bonne humeur permanente et ton regard, toujours intéressant, passionné et pertinent, sur mes travaux. Je suis sincèrement heureux d'avoir pu collaborer avec vous, et j'espère que ce sentiment est réciproque.

Je souhaite remercier le jury pour avoir accepté de juger ces travaux, et permis d'amorcer une discussion intéressante sur les thématiques scientifiques abordées. Merci à Christine FRANCES d'avoir accepté de présider ce jury, mais aussi d'avoir mis à ma disposition un code de résolution de bilan de population, sans lequel une partie de cette étude n'aurait pu se faire. Je remercie aussi Agnès MONTILLET et Eric SCHAER d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit, et dont les commentaires et remarques ont permis d'en améliorer la qualité globale. De même, je souhaite adresser mes remerciements à Timothy MCKENNA et Rosangela PIRRI, qui ont accepté d'examiner ce travail et avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer dans le cadre du projet ANR. Par la même occasion, je souhaite remercier l'ensemble des membres de ce projet ANR pour les échanges constructifs qui ont eu lieu ces trois années durant.

Ces travaux ont aussi nécessité beaucoup d'aide technique, que ce soit pour la partie pilote ou la partie analytique. Je souhaite donc remercier Alain PONTIER pour son accompagnement technique au quotidien, sa disponibilité mais aussi pour sa sympathie

et sa bonne humeur. Sans toi, ce pilote n'aurait pas vu le jour ! Par la même occasion, je remercie l'atelier, ayant monté le pilote, ainsi que Lahcen FAHRI et Ignace COHGE, qui m'ont apporté leurs lumières sur l'instrumentation. Un grand merci à Christine REY ROUCH et Marie-Line PERN pour toute l'aide apportée durant ces trois années sur les techniques analytiques. Votre expertise, patience et disponibilité ont été essentielles ! Enfin, je souhaite remercier les personnes ayant accepté et pris le temps de m'aider à un moment ou à un autre de ce parcours (Léa pour le Taylor-Couette, Mallorie pour la titration...).

Ces années ont aussi été l'occasion de rencontrer un grand nombre de doctorants et post-doctorants, avec qui j'ai pu partager d'excellents moments. Plus que des compagnons de galère, beaucoup sont devenus de véritables amis, et j'ai été heureux de pouvoir travailler dans un laboratoire avec une ambiance aussi agréable. Tout d'abord, un grand merci à mes "compagnons de promo" : Alex (mon jumeau), Léo (oups...), Benoît (non non, tu ne triches pas), Franck, Doriane... en partageant nos tracas du quotidien (souvent) mais aussi de super moments, au labo et en dehors (souvent aussi !), je pense que l'on a réussi à forger une amitié durable ! Je souhaite aussi remercier mes voisins de bureau (Juan et Stéphanie) pour m'avoir supporté au quotidien, mais aussi pour leur sympathie, l'aide qu'ils ont pu m'apporter et les discussions que l'on a pu avoir. Ensuite, je tiens à remercier les "anciens" : Mylène, Sara, Tristan, Martial, Jennifer, Séda... mais aussi les autres doctorants et post-doctorants : Omar, Fatine, Claire, Manu, Helene, Flavie, Marco, Freddy... pour les nombreux moments passés, les conseils, les soirées (et les parties de tarot, bien évidemment), sans qui l'ambiance aurait été bien différente ! Je souhaite aussi dire merci à mes autres amis, de Bretagne, d'école d'ingénieur et d'ailleurs, et particulièrement à ceux qui ont pu se déplacer le jour de la soutenance (Marie, Paul, Vivien, Maxime, Yohann). Je suis heureux de savoir qu'après tant d'années, je peux toujours compter sur vous.

Et enfin - *last, but not least* - mes ultimes remerciements vont à ma mère, mon beau-père et mon frère. Un grand merci pour votre soutien dans toutes les épreuves rencontrées ces dernières années, qu'elles soient professionnelles ou personnelles. Vous êtes, et resterez, les épaules sur laquelle je peux m'appuyer en toutes circonstances. Sans vous, rien de tout cela n'aurait pu avoir lieu. Merci.

Résumé

Les propriétés des latex, produits aux larges applications industrielles, dépendent d'un grand nombre de facteurs : le type de monomère, les stabilisants, les initiateurs ou encore la taille des particules. Les procédés comme les formulations utilisés sont nombreux. La répartition des particules – taille moyenne, écart moyen, polydispersité – est souvent gérée par une étape de coagulation qui suit la nucléation, menée dans un post réacteur. La maîtrise de la coagulation nécessite un contrôle parfait du procédé.

Ces travaux de thèse, réalisés dans le cadre de l'ANR SCALE-UP, ont pour objectif d'étudier la coagulation de latex acrylique dans un procédé continu de taille millimétrique opérant en régime laminaire. Les mécanismes de coagulation sont mis en évidence dans des conditions physico-chimiques et hydrodynamiques contrôlées, et l'influence des différents paramètres sur la cinétique de coagulation est quantifiée. Une méthodologie à l'interface de plusieurs domaines (génie des procédés, physico-chimie, numérique) est adoptée. Dans un premier temps, les bases essentielles à la compréhension du phénomène de coagulation sont introduites. Cette étude permet de distinguer deux types de coagulation : péricinétique (liée au mouvement Brownien), et orthocinétique (reliée au cisaillement). Les modèles associés sont présentés, et l'influence du procédé discutée.

La déstabilisation des latex par coagulation Brownienne est ensuite examinée. Après avoir introduit les principales techniques analytiques existantes et caractérisé les latex étudiés, une étude physico-chimique est menée. Un modèle permettant d'estimer le temps de coagulation en fonction des conditions de pH, force ionique et concentration du milieu est proposé, basé sur des mesures de mobilité électrophorétiques.

La troisième partie consiste en l'étude hydrodynamique par CFD de deux réacteurs millimétriques : un tube enroulé et un réacteur intensifié (Dean-Hex), comparés à un tube droit. Le régime visé est le régime laminaire. La coagulation orthocinétique dépendant des taux de cisaillement dans le réacteur, l'objectif est d'observer l'écoulement ainsi que les distributions de ces taux dans le réacteur, afin d'anticiper l'influence du changement de géométrie sur la coagulation. Des informations locales sur l'écoulement sont obtenues par suivi Lagrangien de particules. La répartition des taux de cisaillement comme les temps passés dans les zones aux plus forts taux sont très différents selon le réacteur, laissant présager des résultats différents en termes de mécanismes de coagulation et de taille finale des agrégats.

Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus en milliréacteur. Un pilote a été développé, permettant la mise en écoulement des fluides par pressurisation de réservoirs. La coagulation de latex de trois tailles initiales différentes y est menée. Les échantillons prélevés le long du réacteur sont analysés par diffraction laser (Mastersizer 2000). Outre les distributions de tailles, des informations sur la dimension fractale des agrégats sont extraites. Dans le cas de réacteurs tubulaires enroulés, des résultats en fonction de la concentration, du pH et du débit sont obtenus, permettant de déterminer l'influence de ces paramètres sur la cinétique. Des informations sur l'équilibre agrégation-rupture sont également disponibles à partir des expériences réalisées sur un

des latex. Le régime d'écoulement laminaire, impliquant un mode de collision balistique, permet d'obtenir des agrégats de forme pratiquement sphérique. Une discussion concernant les conditions de travail en milliréacteur est menée, afin de cerner l'applicabilité de ce procédé.

Dans une dernière partie, une méthode d'estimation de noyaux cinétiques, par Quadrature des Moments est présentée et appliquée à des résultats obtenus en réacteur de Taylor-Couette. De par le contrôle de l'hydrodynamique qu'il propose, un tel réacteur est en effet parfaitement adapté à cette application.

Abstract

Due to their large applicability, latexes are widely used in industries. Their properties depend on many parameters including the monomer, stabilizers and initiators used, and also the particle size. The particle size distribution of these suspensions is often regulated by a coagulation step, occurring after nucleation in a reactor. Coagulation control thus means perfect process control.

This thesis, led in the framework of the project ANR SCALE-UP, aims at studying acrylic latex coagulation in millimetric-scale reactors in laminar flow. Coagulation mechanisms are highlighted in controlled physico-chemical and hydrodynamic conditions, and the influence of the various parameters on coagulation kinetics is quantified. A scientific methodology based on chemical engineering, physical-chemistry and fluid mechanics is employed.

The first part of the thesis aims at presenting the theoretical basis of this work, where by the differences between perikinetic coagulation (driven by Brownian motion) and orthokinetic coagulation (related to shear) are distinguished. Models related to coagulation and rupture of aggregates are presented. As the reactor geometry is expected to have a significant impact on coagulation due to its sensitivity to shear, the influence of the geometry is also discussed.

The second part of the work focuses on the stability of latex, which is related to Brownian coagulation. The main analysis techniques related to the size determination of aggregates are firstly discussed and a complete characterization of the latex used is presented. A physical-chemical study is then performed, resulting in the proposition of a model that allows the calculation of a coagulation time as a function of the properties of the latex suspension, namely pH, concentration and ionic strength.

The third part presents a CFD study of two millimetric-scale reactors – a coiled tube and a meandering channel (Dean-Hex) reactor – and compares them with a straight tubular reactor. This work aims at studying the flow properties and shear rates produced inside these reactors in order to better understand their influence on the coagulation process. At equal flow rates, the Dean-Hex reactor proposes a narrower shear rate distribution compared with the tubular geometries, however very high shear rates are also generated and these are likely to modify the particle size distribution by breaking the aggregates.

The fourth part of the thesis details the experimental results of the latex coagulation process in the coiled tube. A pilot-scale set-up was designed and constructed allowing the reactant feeds to be regulated and product sampling at eight points such that coagulation could be monitored with residence time. Samples were analyzed using dynamic light scattering (Mastersizer 2000), which enable the fractal dimension of aggregates to be obtained. The results of aggregate growth as a function of pH, flowrate and latex concentration are presented and provide information on the aggregation kinetics. A more concentrated latex is used to gain insight on aggregation-rupture equilibrium. Considering the fractal dimension of the larger aggregates, the equilibrium size was found to

linearly decrease with the average shear rate. Also, laminar flow was found to result in more spherical aggregates than what is obtained in a batch reactor due to the ballistic collision mode involved. A discussion on the effects of experimental conditions (concentration, pH and flow rates) and the limitations of millimetric-scale equipment for latex aggregation is initiated.

The final part of the work aims at introducing a population balance model for the aggregation process using the Quadrature Method of Moments (QMOM) and results obtained in a Taylor-Couette reactor. This device offers good control of hydrodynamics and it is therefore well suited to the determination of aggregation and rupture kernels.

Nomenclature - Lettres latines

Lettre	Nom	Chapitre	Unité
a	Rayon initial des particules	1	m
a_{H^+}	Activité des protons dans le milieu	2	-
$a_{H^+}^s$	Activité des protons à la surface de la particule	2	-
A	Constante de Hamaker	1	J
$A_{ext,i}$	Coefficient d'extinction de la classe i	2	$m^2 \cdot mol^{-1}$
A_{ii}	Constante de Hamaker du matériau i dans le vide	1	J
A_{ij}	Constante de Hamaker (entre i et j)	1	J
A_x	Paramètre du réacteur Dean-Hex	3	m
Agg_i	Agrégat composé de i particules initiales	1	-
c_0	Concentration initiale en électrolyte	1	$mol \cdot m^{-3}$
c_v	Concentration (vol/vol) d'un latex	2	m^{-3}/m^{-3}
C_A	Coefficient (Van de Ven et Mason)	1	-
C_i	Concentration massique en agrégat i	1	$g \cdot m^{-3}$
C_x	Indice de la classe de particules x	1	-
d_{av}	Diamètre moyen des particules	2	m
d_h	Diamètre hydraulique du réacteur	3	m
d_i	Diamètre d'une particule i	1	m
d_{imp}	Diamètre de l'agitateur	1	m
d_{tube}	Diamètre interne du tube	3	m
d_x	Diamètre correspondant à un volume cumulé de x %	1	m
D	Diamètre de la cuve	1	m
D_{ax}	Coefficient de dispersion axiale	4	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_f	Dimension fractale en masse	1	-
D_{fx}	Dimension fractale en masse de la classe x de particules	4	-
D_i	Coefficient de diffusion d'une particule de rayon r_i	1	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_{ij}	Coefficient relatif de diffusion	1	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_{ij}^∞	Coefficient relatif de diffusion (à l'infini)	1	$m^2 \cdot s^{-1}$
De	Nombre de Dean	3	-
e	Charge élémentaire	1	C
E	Épaisseur de l'entrefer	1	m
\vec{E}	Champ électrique	2	$V \cdot m^{-1}$
$E(t)$	Fonction de distribution de temps de séjour	3	-
f^{-1}	Ratio de masse	1	-
$f(\bar{\lambda})$	Fonction de retard (Van der Waals)	1	-
f_{fric}	Facteur de friction de Darcy	3	-
F	Forces hydrodynamiques à la surface de la particule	1	N
$F(t)$	Pourcentage de particules (suivi Lagrangien) à t .	3	-

Lettre	Nom	Chapitre	Unité
$\vec{F}_{trainée}$	Force de trainée	3	N
Fl	Flow number	1	-
Fl_i	Flow number corrigé	1	-
G	Taux de cisaillement moyen	1	s^{-1}
G_{max}	Taux de cisaillement maximal	3	s^{-1}
$G(r)$	Taux de cisaillement à une distance r de l'axe	1	s^{-1}
h	Distance interparticulaire (surface à surface)	1	m
H	Côté de la section carrée	3	m
H_A	Coefficient (Han et Lawler)	1	
H_{TC}	Hauteur du réacteur de Taylor-Couette	1	m
I	Force ionique du milieu	1	$mol.m^{-3}$
$I(q)$	Intensité diffusée à l'angle associé au vecteur q	4	cd
I_{acide}	Composante de la force ionique liée à l'ajout d'acide	2	$mol.m^{-3}$
I_{init}	Force ionique initiale du milieu (titration)	2	$mol.m^{-3}$
J	Forces de cohésion	1	J
J_j	Flux de diffusion	1	s^{-1}
k_B	Constante de Boltzmann	1	$J.K^{-1}$
$k_{i,j}$	Noyau de coagulation	1	$m^3.s^{-1}$
$k'_{i,j}$	Noyau de coagulation curvilinéaire	1	$m^3.s^{-1}$
k_{turb}	Energie cinétique turbulente par unité de masse	1	$m^2.s^{-2}$
K	Constante dépendant de D_f	1	-
K_a	Constante d'équilibre acido-basique	2	-
$K_{a(acide)}$	Constante d'équilibre acido-basique (acide sulfurique)	2	-
$K_{a(tensio)}$	Constante d'équilibre acido-basique (tensioactif)	2	-
l_b	Trajet optique	2	m
L	Longueur du réacteur	3	m
L_{di}	Denomination des latex étidiés	2	-
L_i	Abscisse i (QMOM)	5	m
L_{turb}	Macro-échelle de Taylor	1	m
L_x	Paramètre du réacteur Dean-Hex	3	m
L^e	Longueur d'établissement du profil laminaire	4	m
m	Coefficient de trainée (O'Brien et Hunter)	2	-
m_i	Masse d'un agrégat i	1	g
m_k	Moment d'ordre k (de la densité en nombre)	5	m^k
m_{latex}	Masse du latex considéré	1	g
m_0	Masse de la particule initiale	1	g
m_{part}	Masse des particules composant un latex	1	g
m_{trac}	Masse d'une particule de traceur	3	g
\vec{M}	Vecteur position	3	m

Lettre	Nom	Chapitre	Unité
$n(x_i)$	Densité en nombre (particules de taille x_i)	5	m^{-4}
n_0	Indice de réfraction du milieu	2	-
n_{part}	Nombre de particules primaires dans un agrégat	1	-
$n_{polymère}$	Indice de réfraction d'un polymère considéré	2	-
$n_{solution}$	Indice de réfraction d'une solution considérée	2	-
$n_{solvant}$	Indice de réfraction d'un solvant considérée	2	-
n^0	Concentration en molécules de sel	2	$mol.m^{-3}$
n_i^0	Concentration en ions i	2	$mol.m^{-3}$
N	Concentration en nombre de particules	1	m^{-3}
N_A	Nombre d'Avogadro	1	mol^{-1}
N_{Camp}	Nombre de Camp	3	-
N_i	Concentration en nombre en agrégat i	1	m^{-3}
N_{imp}	Vitesse de rotation de l'agitateur	1	$tr.s^{-1}$
N_0	Concentration en nombre initiale en particules	1	m^{-3}
N_p	Nombre de puissance	1	-
N_{Q_c}	Nombre de circulation	1	-
N_{Q_p}	Nombre de pompage	1	-
N_s	Ratio défini par Higashitani et al.	1	-
O	Obscuration	2	-
p	Exposant de la loi de Zaccone	4	-
$p_{polymère}$	Indice d'absorption des particules d'un latex	2	-
p_{stat}	Pression statique	3	Pa
P	Puissance d'agitation	1	W
P_i	Constantes (noyau de rupture en loi de puissance)	1	-
P_{osm}	Pression osmotique	1	Pa
Pe	Nombre de Péclet	1	-
$\bar{P}e$	Nombre de Péclet modifié	1	-
$pK_{a(acide)}$	Valeur de pK_a associée à l'acide sulfurique	2	-
$pK_{a(tensio)}$	Valeur de pK_a associée au tensioactif	2	-
q	Vecteur de diffusion	4	m^{-1}
Q	Débit dans le réacteur	3	$m^3.s^{-1}$
Q_c	Débit de circulation	1	$m^3.s^{-1}$
Q_{max}	Débit maximal (limité par la régulation)	4	$m^3.s^{-1}$
Q_{min}	Débit minimal (dépendant du mélange)	4	$m^3.s^{-1}$
Q_p	Débit de pompage	1	$m^3.s^{-1}$
r	Distance en coordonnées cylindriques et/ou sphériques	1	m
r_c	Rayon du coeur (Kusters)	1	m
r_i	Rayon d'une particule/agrégat i	1	m
r_p	Pouvoir de résolution	2	m

Lettre	Nom	Chapitre	Unité
r_{tube}	Rayon interne du réacteur tubulaire	1	m
R	Rayon d'un agrégat	1	m
R_c	Rayon critique à partir duquel un agrégat devient visible	1	m
R_{courb}	Rayon de courbure	3	m
R_e	Rayon externe du réacteur de Taylor-Couette	1	m
R_g	Rayon de giration d'un agrégat	4	m
R_i	Rayon interne du réacteur de Taylor-Couette	1	m
Re	Nombre de Reynolds	1	-
Re_T	Nombre de Reynolds dans le mélangeur en té	4	-
S_{dist}	Span de la distribution	4	-
S_i	Noyau de rupture	1	s ⁻¹
t	Temps	1	s
$t_{1/2}$	Temps de demi-vie de coagulation	1	s
t_{adim}	Temps adimensionnalisé	3	s
t_c	Temps de coagulation	1	s
t_{circ}	Temps de circulation	1	s
t_m	Temps de séjour moyen dans le réacteur	3	s
T	Température du milieu	1	K
Ta	Nombre de Taylor	1	-
\bar{u}^2	Moyenne quadratique du gradient de vitesse	1	m.s ⁻¹
u_b	Vitesse de rupture	1	m.s ⁻¹
U_{dist}	Uniformité de la distribution	4	-
\vec{v}	Vecteur vitesse (Navier Stokes)	3	m.s ⁻¹
$v(r)$	Vitesse du fluide à une distance r de l'axe	1	m.s ⁻¹
$v(x_i)$	Volume représentatif (classe i)	5	m ³
\vec{v}_{trac}	Vecteur vitesse (traceur)	3	m.s ⁻¹
V_i	Fraction volumique de particules (classe i)	5	-
v_i	Volume d'une particule i	1	m ³
v_{max}	Vitesse maximale du fluide	1	m.s ⁻¹
v_{moy}	Vitesse moyenne du fluide	4	m.s ⁻¹
\vec{v}_s	Vitesse d'une particule	2	m.s ⁻¹
v_{sed}	Vitesse de sédimentation	2	m.s ⁻¹
V	Volume du réacteur (milliréacteur)	3	m ³
V_a	Potentiel d'attraction	1	J
$V_{ajouté}$	Volume d'acide ajouté lors de la titration	2	m ³
V_{calc}	Volume d'acide calculé	2	m ³
V_{C_i}	Fraction volumique de la classe i	2	-
V_{exp}	Volume d'acide ajouté expérimentalement	2	m ³
V_{init}	Volume réactionnel initial (titration)	2	m ³

Lettre	Nom	Chapitre	Unité
V_r	Potentiel de répulsion	1	J
V_R	Volume réactionnel (cuve)	1	m ³
V_t	Energie totale d'interaction	1	J
w_t	Poids associé à L_i (QMOM)	5	m ⁻³
W_{Br}	Taux de stabilité	1	-
We	Nombre de Weber	1	-
x	Ratio r/r_{tube}	4	-
x_i	Diamètre moyen associé à la classe i	1	m
x_z	Distance plan de cisaillement - surface de la particule	2	m
z	Valence de la charge	1	-

Nomenclature - Lettres grecques

Lettre	Nom	Apparition	Unité
α	Efficacité de collision	1	-
α_{HL}	Efficacité de collision (Han et Lawler)	4	-
α_{VdV}	Efficacité de collision (Van de Ven)	4	-
α_{max}	Valeur maximale de l'efficacité de collision	1	-
α^c	Efficacité curvilinéaire (homocoagulation)	1	-
$\alpha_{i,j}^c$	Efficacité curvilinéaire (hétérocoagulation)	1	-
β	Paramètre de la loi de Zaccone	4	-
δ	Paramètre de la fonction de Henry (Ohshima)	2	-
δ_{turb}	Paramètre de l'expression de Zaccone (turbulent)	4	-
ϵ	Taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente	1	$m^2.s^{-3}$
ϵ_{ci}	Dissipation énergétique critique impliquant la rupture	1	$m^2.s^{-3}$
ϵ_0	Permittivité du vide	1	$F.m^{-1}$
ϵ_r	Permittivité relative de l'eau	1	-
η_{turb}	Echelle de Kolmogorov	1	m
γ_0	Simplification d'écriture	1	-
Γ_j	Fonction de distribution (en volume, agrégat de volume V_j)	1	m^{-3}
Γ_{ion}	Densité surfacique maximale de charges (ions adsorbés)	2	m^{-2}
Γ_{total}	Densité surfacique de sites chargeables	2	m^{-2}
κ^{-1}	Longueur de Debye-Hückel	1	m
λ	Longueur d'onde incidente	2	m
$\lambda_{i,j}$	Ratio de taille (particules r_i et r_j)	1	-
λ_{therm}	Conductivité thermique	3	$W.m^{-1}.K^{-1}$
μ	Viscosité dynamique du milieu	1	Pa.s
μ_{eau}	Viscosité dynamique de l'eau	2	Pa.s
μ_E	Mobilité électrophorétique	2	$m^2.V^{-1}.s^{-1}$
μ_0	1 ^{er} plateau newtonien de viscosité	2	Pa.s
μ_∞	2 nd plateau newtonien de viscosité	2	Pa.s
ν	Viscosité cinématique du milieu	1	$m^2.s^{-1}$
ν_{ind}	Coefficient directeur (relation de linéarité pour $n_{solution}$)	2	-
ρ	Masse volumique du milieu	1	$kg.m^{-3}$
ρ_{latex}	Masse volumique du latex	2	$kg.m^{-3}$
ρ_{part}	Masse volumique des particules composant un latex	2	$kg.m^{-3}$
ψ	Potentiel électrostatique	1	V
ψ_0	Potentiel de surface	1	V
ψ_m	Potentiel à mi-distance entre les plans considérés	1	V
ϕ	Fraction volumique en particules	2	-
ϕ_0	Fraction volumique initiale en particules	1	-
σ^2	Variance (par rapport aux temps de séjour)	3	s^2
σ_G	Contrainte de cisaillement	4	Pa

Lettre	Nom	Apparition	Unité
σ_x	Densité de charge de surface	2	m ⁻²
τ_{solide}	Taux de solide	2	-
τ_{fluide}	Temps de passage du fluide	3	s
θ	Angle de diffusion	4	-
θ_{adim}	Temps adimensionnalisé	3	-
θ_{mic}	Demi-angle entre le microscope et le plan focal	2	-
ω	Fréquence du laser	2	Hz
ω_0	Simplification d'écriture	1	-
Ω	Vitesse de rotation (Taylor-Couette)	1	tr.s ⁻¹
ζ	Potentiel zêta	1	V

Introduction

Contexte

Au sens littéral du terme, l'industrie est presque aussi vieille que l'Humanité. C'est en apprivoisant le feu que l'homme a pu développer des activités de transformation de la matière, comme la métallurgie. L'industrie moderne repose sur les mêmes fondements : utiliser les avancées technologiques et énergétiques pour satisfaire aux besoins d'une population. Cependant, les enjeux économiques et sociétaux ont été bouleversés ces dernières décennies. L'effort de reconstruction post-guerre, qui a grandement contribué à l'essor de l'industrie, n'est plus d'actualité. L'industrie doit aujourd'hui s'adapter à un monde en constante évolution. Innover rapidement pour satisfaire de nouveaux besoins, notamment liés à l'émergence et la banalisation de la technologie. Anticiper au mieux les nouvelles tendances pour être réactive. Se montrer compétitive dans un marché globalisé où la concurrence n'est plus à l'échelle d'un pays, mais de la planète. Communiquer et soigner son image de marque pour fidéliser une clientèle de plus en plus habituée à jouer de la concurrence. Rassurer une population marquée par les incidents industriels d'envergure, comme Tchernobyl, Seveso, ou plus récemment AZF. Se plier aux réglementations de plus en plus exigeantes, sans proposer de compromis sur le prix ou la qualité finale du produit.

L'industrie d'aujourd'hui est en permanence soumise à de nouveaux défis : les méthodes de production de demain doivent en conséquence s'adapter à ces challenges. Épaulée par le milieu académique, elle est entrée dans une période de remise en question de ses techniques de production d'antan. Le domaine du génie chimique a un rôle primordial à jouer : il doit développer les équipements de demain permettant de répondre au mieux à toutes ces contraintes. L'une des réponses du domaine académique est l'**intensification de procédés**. L'objectif visé est de produire de manière plus propre, plus sûre, moins coûteuse en adaptant la technologie à l'application et à la demande sociétale plutôt que l'inverse. Cette intensification se traduit par un passage du traditionnel réacteur "batch" à une alimentation continue, et par un design d'équipements hydrodynamiquement adaptés à l'application souhaitée. La littérature offre de nombreux exemples de réussite d'intensification, appliquée à la réaction chimique, mais aussi à d'autres opérations du génie des procédés comme l'extraction.

L'autre défi est d'arriver à transposer rapidement les résultats obtenus à l'échelle test du laboratoire en conditions de production plus réalistes : c'est ce que l'on appelle le **scale-up**. Cet exercice est en général délicat car il nécessite une connaissance fondamentale approfondie du système réactif et une caractérisation hydrodynamique fine des réacteurs utilisés. L'essor de logiciels informatiques performants (comme les logiciels de CFD) a cependant permis d'aider grandement dans cette étape cruciale.

L'ANR Scale-Up

Additifs, peintures, emballages, vêtements... Les produits dérivés de matières plastiques font partie intégrante de notre environnement, et touchent presque tous les domaines possibles. Les industries de polymères sont devenues indispensables, et doivent en conséquence adapter leurs procédés pour satisfaire la demande croissante. En pratique, elles utilisent bien souvent des émulsions de polymères, appelées latex, comme intermédiaires de production. La maîtrise de la production de ces émulsions et de leurs caractéristiques est donc essentielle pour ces industriels.

C'est dans ce contexte scientifique et industriel que se situe le projet SCALE-UP, financé par l'Agence Nationale de la Recherche et porté par le laboratoire C2P2. **L'idée directrice est de développer/générer les connaissances théoriques nécessaires à la modélisation de la polymérisation par émulsion et la coagulation de latex industriels.** Les modèles doivent permettre, *in fine*, de faciliter le scale-up des procédés de polymérisation. Plus précisément, l'approche retenue combine l'utilisation d'un code CFD à des bilans de population (PBE : Population Balance Equation) dans le but d'obtenir une modélisation locale de l'hydrodynamique des réacteurs utilisés industriellement et des phénomènes en jeu. Le projet implique plusieurs partenaires, aux tâches distinctes :

- **ARKEMA**, qui est un acteur majeur de l'industrie du polymère. ARKEMA est chargé de fournir les latex utilisés pour l'étude, ainsi qu'une expertise dans le domaine de la CFD. Deux types de latex sont considérés : les latex à base de polymères PVDF (polyfluorure de vinylidène), fournis par l'usine de Pierre-Bénite, et les latex à base de polymères acryliques, synthétisés par le Groupement de Recherche de Lacq.
- **Le laboratoire Chimie, Catalyse, Polymère et Procédés (C2P2)**, qui est situé à Lyon. Le rôle principal de cette équipe est d'obtenir des modèles rhéologiques et cinétiques de polymérisation valides pour implémentation dans le code CFD. Cela passe par l'utilisation de réacteurs à échelle pilote pour la synthèse de PVDF et le développement d'une méthode numérique adéquate. A noter que l'étude de C2P2 porte principalement sur le PVDF.
- **Le Laboratoire de Génie Chimique (LGC)**, qui est situé à Toulouse. L'objectif est de développer des outils de caractérisation pour mieux comprendre les phénomènes clés intervenant au cours de la coagulation du latex et les principaux paramètres impactant les propriétés des agrégats. Cette meilleure compréhension doit amener une réflexion sur le choix des technologies de coagulation.

Objectifs scientifiques des travaux

Parmi les différents procédés de polymérisation, la polymérisation en émulsion est particulièrement employée pour la préparation, entre autres, d'adhésifs et peintures. Cette étape de polymérisation est souvent suivie d'une étape de coagulation (réalisée dans un coagulateur dédié) qui va permettre de rassembler les particules sous forme d'agrégats de manière à faciliter leur manipulation, pour ensuite les récupérer à travers des étapes de filtration et séchage.

L'étape de coagulation est primordiale d'un point de vue industriel. L'objectif est ici d'obtenir une distribution de taille maîtrisée, qui va conditionner l'application envisagée par la suite. On passe typiquement de tailles inférieures au micron à la sortie du réacteur de polymérisation à des tailles pouvant aller jusqu'à 200 microns après l'étape de coagulation. Cet objectif ne peut être réalisé qu'en connaissant parfaitement les mécanismes sous-jacents, et en les maîtrisant. L'objectif du Laboratoire de Génie Chimique dans ce programme de recherche est donc l'étude de la coagulation de latex. En accord avec les partenaires, le choix du produit s'est porté sur des latex acryliques fournis par ARKEMA. Ces latex sont produits par polymérisation en émulsion. Le produit sec est obtenu après coagulation des particules, puis filtration et séchage des agrégats formés.

Plus spécifiquement, les objectifs scientifiques sont les suivants :

1. **Faire un état de l'art des connaissances sur la coagulation de latex.**
La bibliographie étant particulièrement riche, on se focalisera sur les phénomènes physico-chimiques mis en œuvre lors d'une coagulation et les modèles d'agrégation-rupture. Un rapide panorama des différents types de réacteurs utilisés dans des procédés mettant en œuvre des étapes de coagulation sera également dressé, permettant de déterminer les limitations des équipements conventionnels. Enfin, les différentes techniques analytiques de caractérisation des particules seront explicitées.
2. **Utiliser ou développer des outils et méthodes de caractérisation du latex afin de mieux comprendre l'impact des conditions opératoires sur la coagulation (notamment la composition du milieu et l'hydrodynamique dans le réacteur) dans le but de proposer des modèles de coagulation.** A cet effet, la mise en place d'un système millifluidique adapté à l'acquisition de données est un objectif majeur de ce travail. Ces modèles, confirmés à l'aide d'expériences, ont pour vocation d'être implémentés dans le code CFD développé dans le cadre du projet.
3. **Proposer un réacteur intensifié pour la coagulation de latex en se basant sur les connaissances acquises au cours de la précédente tâche.** Le réacteur tubulaire, outil de choix pour la synthèse de latex en continu de par sa capacité à évacuer la chaleur beaucoup plus facilement qu'un réacteur batch (ratio surface d'échange/volume plus important), est déjà utilisé dans le cas de

certaines productions de latex à fort tonnage. Le réacteur tubulaire peut également permettre une maîtrise plus efficace de la coagulation et donc conduire à un meilleur contrôle de la taille finale des agrégats. Le pilote d'acquisition développé dans cette étude va permettre de cerner des conditions favorables à une coagulation maîtrisée, et permettra ainsi un premier pas vers la conception d'un réacteur intensifié.

Présentation des chapitres du manuscrit

Ce manuscrit doit permettre de répondre aux objectifs définis ci-dessus à travers cinq chapitres :

- Le premier chapitre propose une **synthèse bibliographique du phénomène de coagulation et des phénomènes physico-chimiques associés** (la métastabilité, l'agrégation et la rupture). Les procédés couramment utilisés industriellement y sont présentés, et un état de l'art de la coagulation en réacteur tubulaire est proposé.
- Le second chapitre présente en premier lieu les techniques analytiques permettant de déterminer des distributions de taille de particules, avant de proposer une **étude approfondie de la stabilité colloïdale**. L'enjeu principal de ce chapitre est de caractériser les latex étudiés et d'utiliser ces propriétés afin de caractériser la stabilité de ces dispersions.
- Le troisième chapitre porte sur **l'étude numérique de l'hydrodynamique de deux milliréacteurs**. Les deux géométries considérées sont un réacteur tubulaire et un réacteur à géométrie coudée, aussi appelé réacteur "Dean-Hex". L'objectif est de quantifier l'impact du changement de géométrie sur les performances hydrodynamiques du réacteur, et les bénéfices attendus pour la coagulation.
- Le quatrième chapitre présente les **expériences de coagulation menées dans les deux systèmes millifluidiques introduits en amont**. Une étude de l'influence des conditions opératoires (débit, pH, concentration) sur la distribution de taille des agrégats est présentée. Une discussion sur l'influence du procédé sur la forme des agrégats est aussi proposée.
- Le dernier chapitre se consacre à **l'introduction de la méthode de Quadrature des Moments (QMOM) pour l'identification des paramètres cinétiques de coagulation**, et à son utilisation dans le cas des latex étudiés. Les expériences présentées dans cette partie ont été réalisées en réacteur de Taylor-Couette.

Chapitre 1

Etude bibliographique

La stabilité colloïdale, tout comme le processus de coagulation, est un sujet vaste et abondamment traité dans la littérature. Déjà en 1916, Smoluchowski proposait une approche pour la modélisation de la coagulation, calquée sur celle de la cinétique chimique. La théorie DLVO, formulée séparément par Derjaguin et Landau [1941] puis Verwey et Overbeek [1948], propose elle une explication de la stabilité colloïdale par un bilan de forces à l'échelle de la particule. Les bases théoriques relatives au domaine sont donc anciennes, et ont connu de nombreuses consolidations au cours des décennies. Une étude bibliographique détaillée est donc indispensable afin de comprendre précisément les phénomènes impliqués.

Plus précisément, les objectifs de ce chapitre sont au nombre de trois :

1. **Présenter les aspects théoriques** de la stabilité colloïdale. Cela permettra d'identifier les leviers pratiques sur lesquels l'expérimentateur peut jouer afin de déstabiliser - et donc faire coaguler - un latex ;
2. **Expliquer les mécanismes d'agrégation**, et présenter les améliorations apportées à la compréhension du phénomène, que ce soit par la prise en compte d'efficacités d'agrégation ou par l'introduction du phénomène de rupture ;
3. **Présenter les appareils** conventionnellement utilisés dans la littérature pour étudier la coagulation et pour sa mise en œuvre industrielle ;

Terminologie

La bibliographie sur la coagulation est vaste. Selon les auteurs, plusieurs termes analogues peuvent être trouvés, avec parfois des nuances. Dans un souci d'homogénéité, on emploiera donc les termes suivants le long de ce manuscrit :

- les termes **agrégation** et **coagulation** seront utilisés indifféremment pour décrire le phénomène correspondant au regroupement d'unités de base en un édifice de taille supérieure, de manière irréversible, par collision entre les particules ;
- le terme **floculation** pourra éventuellement être utilisé pour décrire l'agrégation d'agrégats, en particulier lorsque la rupture sera introduite. La distinction entre agrégation et floculation n'est pas constamment introduite par les auteurs ;
- le terme **colloïde** comme défini par l'IUPAC : « The supramolecular entities whose extension in at least one spatial direction lies between 1 nm and 1 μ m » ;
- le terme **latex** comme étant une suspension colloïdale de polymère en matrice aqueuse ;
- le terme **homocoagulation** désignera une coagulation entre particules de tailles similaires, à l'inverse du terme **hétérocoagulation** qui désignera une coagulation entre particules de tailles différentes.

1 La stabilité colloïdale

Le but de cette section est de présenter de manière simple, mais précise, les bases physico-chimiques régissant la stabilité colloïdale. Cette description passe par l'introduction des forces attractives et répulsives agissant à l'échelle d'une particule, qui vont permettre de poser un bilan expliquant la stabilité colloïdale.

1.1 Les forces de Van der Waals

On regroupe sous le nom de forces de Van der Waals les interactions permettant l'attraction entre colloïdes. On distingue trois types de forces de Van der Waals :

- les forces de Keesom, agissant entre dipôles permanents ;
- les forces de Debye, existant entre un dipôle permanent et un dipôle induit ;
- les forces de London, présentes entre deux dipôles induits.

De manière générale, on considère que l'attraction entre deux espèces similaires résulte de la contribution de ces trois forces. L'existence de telles forces permet d'expliquer certains phénomènes physiques, comme la solubilité des molécules dans un solvant polaire. Une molécule de I-Cl, polaire, sera soluble dans l'eau du fait de la présence de fortes interactions de Keesom avec le solvant. Une molécule apolaire, comme I-I, sera elle très peu soluble dans l'eau. Cependant, la présence d'interactions de Debye rendra cette solubilité non nulle, bien que très faible comparativement à l'exemple précédent. A l'échelle macromoléculaire, ces forces vont générer une énergie potentielle attractive entre particules, qui va être à l'origine de la structure de certains matériaux.

La littérature propose deux approches pour calculer les forces d'attractions entre deux entités : l'approche macroscopique de Lifshitz [1956] et l'approche microscopique de Hamaker [1937].

- La méthode macroscopique de Lifschitz est la plus précise des deux, mais aussi la plus délicate à appliquer. Pour être pertinente, cette méthode nécessite en effet la connaissance de propriétés difficilement accessibles pour un grand nombre de matériaux, comme la constante diélectrique des milieux considérés sur une gamme de fréquence relativement large. En pratique, la méthode de Hamaker est donc souvent préférée.
- La méthode de Hamaker est la plus fréquemment rencontrée dans la littérature. Contrairement à la méthode de Lifschitz, elle ne prend pas en compte le retard possible des forces (dû au temps que mettent les ondes électromagnétiques pour se propager : le retard augmente donc avec la distance interparticulaire). L'approximation proposée par Hamaker est valable dans de nombreux cas, et offre des résultats proches de ceux obtenus par Lifschitz. On estime qu'elle prédit les attractions de Van der Waals avec une précision de 80-90% (Tadros [2007]).

En considérant deux particules sphériques de rayon a , à une distance surface-à-surface h et plongées dans le vide, Hamaker a abouti à l'expression d'énergie d'attraction suivante :

$$V_a = \frac{-A}{6} \cdot \left(\frac{2.a^2}{(2.a + h)^2 - 4.a^2} + \frac{2.a^2}{(2.a + h)^2} + \ln \frac{(2.a + h)^2 - 4.a^2}{(2.a + h)^2} \right) \quad (1)$$

Lorsque la distance entre les particules est très faible (h négligeable devant a), l'expression 1 devient :

$$V_a = \frac{-A.a}{12.h}. \quad (2)$$

En pratique, les particules étudiées se situent dans une matrice aqueuse. La formule 1 doit donc être adaptée à ce changement de milieu. Cette adaptation passe par l'ajustement de la constante de Hamaker A qui va être différente selon les matériaux composant les sphères et la nature du milieu les entourant.

A noter qu'en considérant les surfaces interagissant planes et non sphériques, il est possible d'aboutir à l'expression de V_a suivante :

$$V_a = \frac{-A}{12.\pi.h^2} \quad (3)$$

Dans ce cas de figure, V_a s'exprime en $J.m^{-2}$ alors qu'il s'exprime en J lorsque l'on considère des sphères. Des expressions théoriques existent afin de calculer les valeurs de A dans le vide (Visser [1972], Israelachvili [1992]) pour un matériau donné. La prise en compte de l'immersion dans un milieu différent du vide nécessite un calcul supplémentaire. En considérant deux sphères de même matériau 1 plongées dans un milieu 2, on aboutit à (Visser [1972]) :

$$A_{121} = A_{11} + A_{22} - 2.A_{12} \quad (4)$$

Ici, A_{11} (respectivement A_{22}) représente la constante de Hamaker de 1 (respectivement 2) dans le vide, et A_{12} la constante traduisant l'interaction entre 1 et 2. Des valeurs de A pour des particules de polymère immergées dans de l'eau sont tabulées dans la littérature. Dans ce cas, l'ordre de grandeur de A est de $10^{-20}J$ (Ottewill [1997]).

A noter que A est parfois utilisée comme une constante ajustable par l'expérience. Certains auteurs (Fortuny et al. [2004], Behrens et al. [2000]) proposent en effet une confirmation expérimentale de la constante de Hamaker en réalisant d'une part des mesures de stabilité et d'autre part un ajustement des données expérimentales avec la théorie DLVO, qui sera précisée ultérieurement.

1.2 Les forces répulsives

1.2.1 La double couche électronique

Lors de l'immersion d'une particule dans un liquide, une densité de charge peut apparaître à la surface de celle-ci. Certaines fonctions chimiques à la surface sont en effet susceptibles de se dissocier (les fonctions acides -OH, carboxyliques -OOH), et d'autres

espèces chargées - comme des tensioactifs - peuvent venir s'adsorber à la surface de la particule. Lorsque le milieu d'immersion contient un électrolyte dissous, cette charge de surface va être compensée par une distribution inégale des ions et contre-ions à proximité. Cette considération est à la base de la théorie électronique formulée par Gouy et Chapman (Gouy [1917, 1910], Chapman [1913]), puis modifiée par Stern [1924] pour aboutir au concept de **double couche électronique**. Une représentation graphique de cette théorie est proposée Figure 1. Plus précisément, la structure ionique autour de la particule s'organise comme suit :

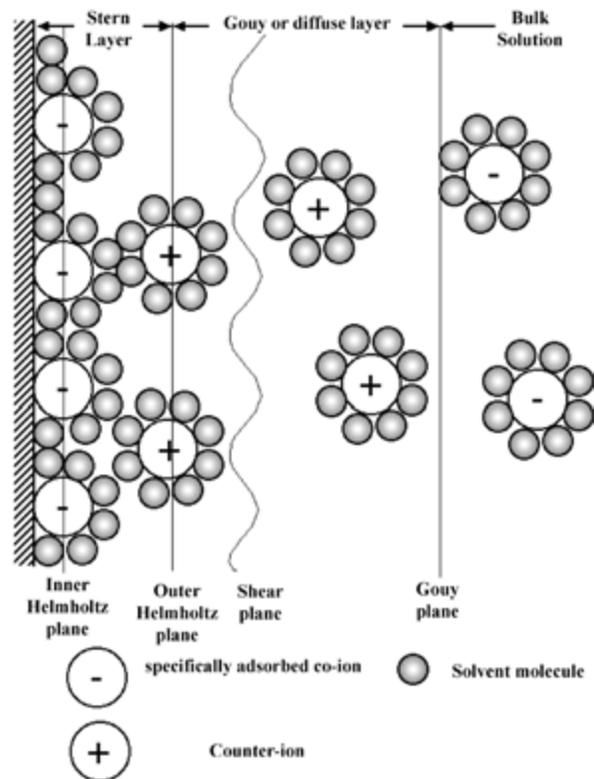


Figure 1 – Représentation schématique de la distribution ionique en double couche (Cho et al. [2004])

1. La première couche est appelée **couche de Stern**. Dans celle-ci, la concentration en contre-ions est enrichie par rapport à celle du milieu, et la concentration en co-ions appauvrie. On peut trouver dans la littérature une subdivision de cette couche de Stern en deux plans, appelés plans de Helmholtz. Le plan interne de Helmholtz désigne la distance à la surface de la particule à laquelle les co-ions sont adsorbés, alors que le plan externe de Helmholtz représente la distance la plus courte à laquelle les contre-ions peuvent s'approcher de la surface de la particule.

La valeur du potentiel électrique de la particule à la limite de la couche de Stern est appelée **potentiel de Stern**.

2. La seconde couche est couramment appelée couche diffuse ou couche de Gouy, et s'étend de la limite de la couche de Stern à un plan appelé plan de Gouy. L'attraction électronique subie par les ions y est moins importante que dans celle de Stern : l'agitation thermique va pouvoir avoir une influence sur le mouvement des ions considérés. Par nature, cette couche est donc plus diffuse que la couche de Stern, mais cependant enrichie en contre-ions par rapport au reste de la solution. Lorsque la particule va être mise en mouvement, on considère que ces couches électroniques vont accompagner la particule dans son déplacement jusqu'à un plan limite appelé plan de cisaillement. En pratique, ni le potentiel de surface, ni le potentiel de Stern sont accessibles par la mesure : la seule valeur mesurable est le potentiel au plan de cisaillement, appelé **potentiel zêta**.

Le potentiel zêta est une mesure intéressante dans l'étude de la stabilité des colloïdes car il donne une indication sur la métastabilité d'un latex. On considère qu'une suspension est stable si $|\zeta| > 30 \text{ mV}$.

1.2.2 Equation de Poisson-Boltzmann

La distribution en ions aux alentours de la particule est donnée mathématiquement par l'équation de Boltzmann. A l'équilibre, on peut écrire que :

$$\frac{c_i}{c_{i0}} = \exp\left(\frac{-z_i \cdot e \cdot \psi}{k_B \cdot T}\right) \quad (5)$$

Avec c_i la concentration en espèce i dans le milieu (à la distance de la surface à laquelle le potentiel électrostatique vaut ψ), c_{i0} la concentration en espèce i dans le bulk, z_i la valence de l'espèce i , e la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann et T la température du milieu. Cette équation permet donc de relier la concentration en ions i à un potentiel électrostatique ψ . L'autre équation fondamentale est l'équation de Poisson, qui exprime le potentiel électrostatique en fonction de la densité de charge comme présenté par l'équation 6 :

$$\nabla^2 \psi = \Delta \psi = -\frac{\sum_i N_A \cdot e \cdot c_i \cdot z_i}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \quad (6)$$

N_A désigne le nombre d'Avogadro, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, et ϵ_r la permittivité relative du milieu dans lequel les particules sont immergées. En combinant ces deux expressions, on aboutit à l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\Delta \psi = -\frac{N_A \cdot e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i c_{i0} \cdot z_i \cdot \exp\left(\frac{-z_i \cdot e \cdot \psi}{k_B \cdot T}\right) \quad (7)$$

Cette équation - fondamentale dans l'explication du comportement des colloïdes - permet de relier le potentiel électrostatique ψ à la concentration en ions dans la solution. Dans le cas général, l'équation de Poisson-Boltzmann n'admet pas de résolution analytique. Cependant, certaines approximations sont possibles et permettent d'obtenir des expressions utilisables.

1.2.3 L'approximation de Debye-Hückel - surface plane

1.2.3.1 Obtention de l'expression du potentiel en fonction de la distance

Lorsque l'énergie électrique est faible devant l'énergie thermique - $|z_i \cdot e \cdot \psi_0| < k_B \cdot T$, ou encore $|\psi_0| < 25,7$ mV à $T = 25^\circ\text{C}$ (ψ_0 désignant le potentiel de surface de la particule considérée) - l'exponentielle de l'équation 7 peut être remplacée par son développement limité de 1^{er} ordre au voisinage de 0. On obtient alors, après réarrangement :

$$\Delta\psi = -\frac{\sum_i z_i \cdot e \cdot c_{i0} \cdot N_A}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0} + \psi \cdot \frac{\sum_i c_{i0} \cdot N_A \cdot z_i^2 \cdot e^2}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot k_B \cdot T} = \psi \cdot \kappa^2 \quad (8)$$

Le premier terme de la somme est nul, afin de préserver l'électroneutralité dans la solution. Dans ce cas de figure, la solution est de forme exponentielle. Ainsi, on obtient :

$$\psi(x) = \psi_0 \cdot \exp(-\kappa \cdot x) \quad (9)$$

Où x désigne la distance à la surface. Cette approximation est plus connue sous le nom d'approximation de Debye-Hückel. On remarque que l'expression obtenue fait intervenir κ , appelé paramètre de Debye-Hückel.

1.2.3.2 La longueur de Debye-Hückel

En pratique, on trouve très souvent κ exprimé sous sa forme inverse :

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

Avec I la force ionique du milieu ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) définie comme :

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i c_{i0} \cdot z_i^2. \quad (11)$$

κ^{-1} est appelé **longueur de Debye-Hückel**. Cette longueur est une grandeur essentielle lors de l'étude d'interactions colloïdales : elle va permettre de quantifier approximativement la portée des interactions électrostatiques en fonction de la force ionique du milieu.

A titre d'exemple, on propose en Tableau 1 la valeur de κ^{-1} pour plusieurs forces ioniques I , exprimées en mM (= mmol.L⁻¹) dans le cas d'un électrolyte symétrique 1 : 1 de type KCl.

Tableau 1 – Longueur de Debye-Hückel calculée à différentes forces ioniques (électrolyte 1 :1)

I (mM)	κ^{-1}(nm)
0,1	30,2
1	9,5
10	3,0
100	0,95
1000	0,3

Ce tableau permet de bien apprécier l'effet de la force ionique sur la portée des répulsions électrostatiques. En augmentant I , κ^{-1} diminue : il y a **contraction de la couche ionique**. Ce phénomène de contraction va expliquer les phénomènes de coagulation amorcés par un électrolyte : plus la force ionique dans le milieu est importante, plus les particules vont pouvoir s'approcher avant d'être repoussées. En conséquence, les forces attractives vont jouer un rôle de moins en moins négligeable à mesure que la force ionique augmente, augmentant la probabilité de collision. La connaissance de la force ionique est donc indispensable à l'estimation des forces répulsives et, de manière plus générale, à l'étude de la coagulation.

1.2.4 Solution générale - surface plane

Dans de nombreux cas de figure, l'hypothèse de Debye-Hückel, restrictive, n'est pas applicable. L'équation 7 doit être résolue sans approximation de l'exponentielle. Dans le cas d'une surface plane, en considérant un électrolyte symétrique (en valeur absolue, la valence cationique est égale à la valence anionique) de valence z , on peut réécrire l'équation 7 à l'aide de l'identité $\sinh(x) = (exp(x) + exp(-x))/2$, aboutissant à :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2 \cdot N_A \cdot c_0 \cdot z \cdot e}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0} \cdot \sinh\left(\frac{z \cdot e \cdot \psi}{k_B \cdot T}\right) \quad (12)$$

Comme l'électrolyte est symétrique, $c_0 = c_{0i}$. En multipliant par $\frac{d\psi}{dx}$ chaque membre de l'égalité, il est possible de remonter par intégrations successives à l'expression :

$$\tanh\left(\frac{z \cdot e \cdot \psi}{4 \cdot k_B \cdot T}\right) = \tanh\left(\frac{z \cdot e \cdot \psi_0}{4 \cdot k_B \cdot T}\right) \cdot \exp(-\kappa \cdot x) \quad (13)$$

Pour plus de détails sur la simplification et l'intégration, on peut se référer à l'ouvrage de référence "Foundations of Colloid Science -Second Edition" de R.J. Hunter (Hunter [2001]). A noter que pour de faibles valeurs de ψ_0 , $\tanh(v)$ peut être approximé par v : on retombe alors sur l'expression obtenue dans le cadre de l'approximation de Debye-Hückel (équation 9). Lorsque la distance x est suffisamment grande pour que ψ soit faible, l'approximation sur la tangente hyperboliques est aussi utilisable et permet d'écrire que :

$$\psi = \frac{4.k_B.T}{z.e} . \tanh\left(\frac{z.e.\psi_0}{4.k_B.T}\right) . \exp(-\kappa.x) \quad (14)$$

1.2.5 Expression du potentiel - surface sphérique

Jusqu'à présent, les expressions proposées sont obtenues en considérant les surfaces chargées comme étant planes. En pratique, les colloïdes sont des particules souvent sphériques. Il est donc pertinent de s'interroger sur l'existence de l'expression du potentiel dans ce cas de figure. L'équation 8 reste valable, cependant l'opérateur Laplacien va s'exprimer de manière différente. En considérant un électrolyte symétrique, on aboutit à :

$$\frac{1}{r^2} . \frac{d}{dr} \left(r^2 . \frac{d\left(\frac{e.\psi}{k_B.T}\right)}{dr} \right) = \frac{\kappa^2}{z} . \sinh\left[\frac{z.e.\psi}{k_B.T}\right] \quad (15)$$

r désigne la distance à la surface de la particule. Cette expression n'admet de solution que dans le cadre de l'approximation de Debye-Hückel. Après intégration, l'expression obtenue est la suivante :

$$\psi = \psi_0 . \frac{a}{r} . \exp(-\kappa.(r - a)) \quad (16)$$

A noter que toutes les expressions de potentiel présentées jusqu'à présent prennent ψ_0 comme référence pour les intégrations réalisées. Une autre approche, plus rigoureuse, consiste à prendre en compte le fait que les ions ne vont pas pouvoir approcher la surface considérée à moins d'une distance d . Cette dernière correspond approximativement au rayon de l'ion considéré et peut varier entre 0,1 nm (ion non hydraté) et 0,5 nm (ion hydraté). La région entre la surface de la particule et la distance à sa surface d est donc non chargée.

Dans le cadre de cette approche, les expressions de potentiels sont alors fonction de ψ_d , potentiel à la distance d , au lieu de ψ_0 . Seule la borne d'intégration change : il est donc possible d'utiliser les expressions 9, 13, 14 et 16 en remplaçant ψ_0 par ψ_d et x (respectivement r) par $x - d$ (respectivement $r - d$).

1.2.6 Expressions de l'énergie de répulsion V_r

Lors de l'approche de deux particules colloïdales chargées identiquement, le recouvrement de leur double couche va générer une force répulsive limitant l'approche. Hunter [2001] précise que lorsque deux plans sont considérés, cette répulsion peut être interprétée comme étant la pression osmotique causée par la différence de concentration ionique entre l'interstice particulaire et le reste de la solution. La littérature distingue plusieurs cas de figure pouvant avoir lieu lors de l'approche de deux particules (Hunter [2001], Overbeek [1977]; Verwey et Overbeek [1948]) :

- les approches à potentiel de surface ψ_0 constant ;
- les approches à charge de surface σ_0 constante ;
- les approches à régulation de charge.

L'approche la plus largement répandue est le cas à ψ_0 constant. Les expressions de V_r proposées ci-après sont donc obtenues dans ce cas. Les ouvrages de Hunter [2001] et de Evans et Wennerstrom [1999] proposent plus de détails concernant les cas à charge de surface constante et à régulation de charge.

Par souci de lisibilité, nous introduirons deux simplifications d'écriture :

$$\gamma_0 = \tanh\left(\frac{z.e.\psi_0}{4.k_B.T}\right) \quad (17)$$

$$\omega_0 = \frac{z.e.\psi_0}{k_B.T} \quad (18)$$

1.2.6.1 Cas de surfaces planes

Soit ψ_m le potentiel à mi distance entre les deux plans considérés. La connaissance de ψ_m va permettre de calculer la différence de pression osmotique P_{osm} entre la solution comprise entre les particules (au niveau du plan médian) et celle dans le bulk. Dans le cas d'un électrolyte symétrique, on peut exprimer P_{osm} comme suit :

$$P_{osm}(x) = 2.N_A.c_0.k_B.T. \left[\cosh\left(\frac{z.e.\psi_m(x)}{k_B.T}\right) - 1 \right] \quad (19)$$

L'intégration de P_{osm} sur la distance de séparation va permettre d'obtenir l'expression du potentiel de répulsion en fonction de la distance h entre les deux plans :

$$V_r = - \int_{\infty}^h P_{osm}(x).dx \quad (20)$$

Différents cas sont alors possibles.

Lorsque $\kappa.h > 1$

Dans ce cas, ψ_m peut être considéré comme la somme des potentiels $\psi(h/2)$ dus à chaque plan à cette distance. En utilisant l'équation 14, valable pour des valeurs de x suffisamment élevées, on obtient après intégration l'expression de V_r suivante :

$$V_r = \frac{64.N_A.c_0.k_B.T}{\kappa} . \gamma_0^2 . \exp(-\kappa.h) \quad (21)$$

Dans le cas où l'approximation de Debye-Hückel est valable

Lors de faibles potentiels de surface, en utilisant l'équation de Debye-Hückel, ψ_m peut s'exprimer de la sorte :

$$\psi_m = \frac{\psi_0}{\cosh\left(\frac{\kappa.h}{2}\right)} \quad (22)$$

A faibles valeurs de potentiel, le cosh de l'équation 19 peut être approximé, ce qui permet d'obtenir après intégration l'expression de V_r suivante :

$$V_r = \frac{4.N_A.c_0.k_B.T}{\kappa}.\omega_0^2.\frac{\exp(-\kappa.h)}{1 + \exp(-\kappa.h)} \quad (23)$$

En combinant les équations 21 et 23, Verwey et Overbeek proposent une expression de V_r valable pour n'importe quelle valeur de potentiel de surface, en supposant que V_r ne soit pas trop élevé :

$$V_r = \frac{32.N_A.c_0.k_B.T}{\kappa}.\gamma_0^2.\left[1 - \tanh\left(\frac{\kappa.h}{2}\right)\right] \quad (24)$$

A noter que dans le cas de surfaces planes, V_r est communément exprimé en $J.m^{-2}$.

1.2.6.2 Cas de surfaces sphériques

Lorsque $\kappa.a$ est grand

Physiquement, cette situation correspond à un cas de figure où la portée des répulsions électrostatiques est plus faible que le rayon de la particule. Il est alors possible d'utiliser l'approximation de Derjarguin, permettant d'approximer l'énergie de répulsion en intégrant l'énergie surfacique obtenue en plan-plan sur la surface des sphères. Cela implique que dans le cas de sphères, V_r est exprimé en J, et non en $J.m^{-2}$ comme précédemment. Après intégration, une expression dérivée de l'équation 24 peut être obtenue (Overbeek [1977]) :

$$V_r = 32.\pi.\epsilon_r.\epsilon_0.a.\left(\frac{k_B.T}{z.e}.\gamma_0\right)^2.\ln[1 + \exp(-\kappa.h)] \quad (25)$$

Pour de faibles valeurs de x , on peut approximer $\tanh(x)$ par x . Ainsi, lorsque ψ_0 est suffisamment faible, on obtient la simplification suivante :

$$V_r = 2.\pi.\epsilon_r.\epsilon_0.a.\psi_0^2.\ln[1 + \exp(-\kappa.h)] \quad (26)$$

De plus, lorsque $\exp(-\kappa.h)$ est faible, cette expression admet une dernière simplification pour aboutir à :

$$V_r = 2.\pi.\epsilon_r.\epsilon_0.a.\psi_0^2.\exp(-\kappa.h) \quad (27)$$

Lorsque $\kappa.a$ est faible

Pour des valeurs de $\kappa.a$ inférieures à 5, l'approximation de Derjarguin n'est plus valable (Hunter [2001]). L'approche proposée par Verwey et Overbeek [1948] est de calculer l'énergie libre des doubles couches considérées puis d'effectuer une intégration surfacique. Cette intégration n'étant pas triviale, il est nécessaire de supposer que l'on se situe dans le cas de faibles potentiels afin de simplifier l'expression. On aboutit alors à :

$$V_r = 2.\pi.\epsilon_r.\epsilon_0.a.\psi_0^2 \cdot \frac{\exp(-\kappa.h)}{1 + h/(2.a)} \quad (28)$$

Les équations présentées dans cette partie représentent les solutions les plus fréquemment proposées, et utilisées. D'autres solutions, non développées ici parce que peu citées, ont parfois été proposées. A titre d'exemple, Honig et Mul [1971] proposent des valeurs tabulées de V_r dans le cas de plans et de sphères, avec $\kappa.a > 1$, nécessitant des approximations valables dans le cas de petites distances, longues distances, potentiels modérés et charges modérées. Plus récemment, Ohshima [2000] a proposé une expression empirique montrant un excellent accord avec les valeurs tabulées proposées par Honig et Mul dans le cas où les distances sont petites.

1.3 La théorie DLVO**1.3.1 Formulation de la stabilité colloïdale**

La théorie DLVO constitue la base de l'interprétation de la stabilité colloïdale. Elle a été nommée en référence aux chercheurs l'ayant formulée : Derjarguin et Landau (1941) puis Verwey et Overbeek (1948). Elle consiste à considérer que l'énergie d'interaction entre deux particules colloïdales est la somme de l'énergie attractive de Van der Waals et de l'énergie de répulsion électrostatique :

$$V_t = V_a + V_r \quad (29)$$

En représentant cette énergie d'interaction en fonction de la distance interparticulaire (Figure 2), on remarque l'apparition de plusieurs extrema.

1. Le premier, à distance interparticulaire de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres, est un **minimum secondaire**, qui va permettre un rapprochement des particules (prédominance de l'énergie d'attraction). Cependant, du fait de la prévalence de l'énergie répulsive au fur et à mesure de la diminution de la distance interparticulaire, ce rapprochement reste limité.
2. Le second extrémum, positif, va quant à lui être responsable de la stabilité colloïdale. Il est fréquemment appelé **barrière d'énergie**. Lorsque la distance interparticulaire va être suffisamment réduite, les forces répulsives vont jouer un rôle majeur : leur magnitude va être bien plus importante que celle des forces

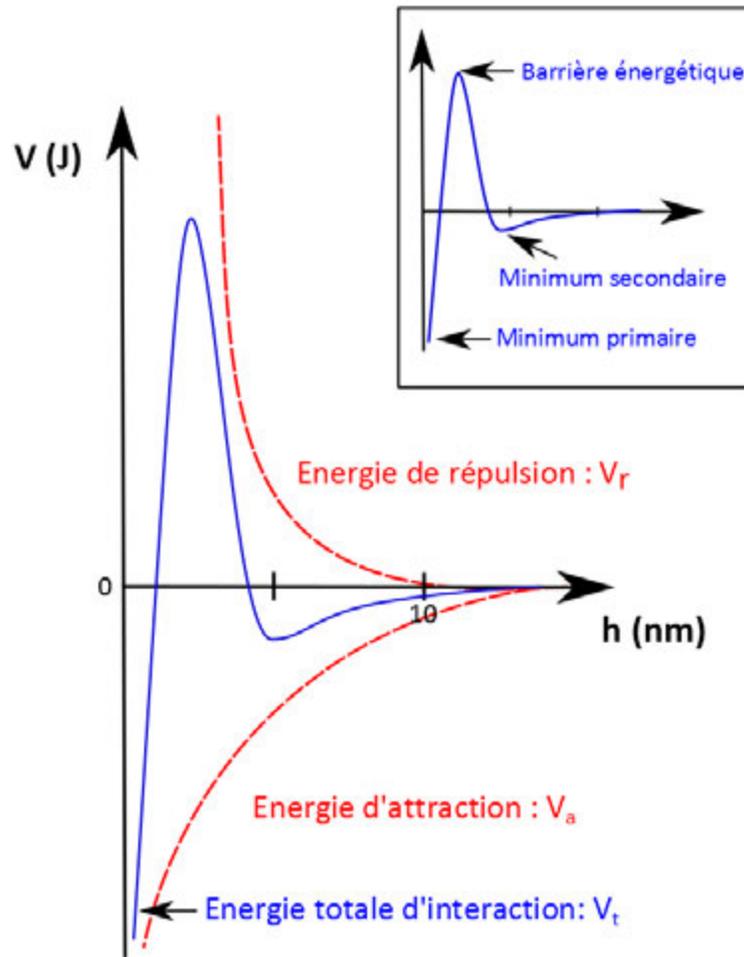


Figure 2 – Représentation graphique de la théorie DLVO

attractives. Les particules ne peuvent donc pas entrer en contact si cette barrière est trop élevée. La théorie considère que deux particules s'agrègent si leur énergie cinétique est suffisamment grande pour franchir cette barrière de potentiel. En pratique, on considère qu'une **barrière de potentiel supérieure à $15.k_B.T$** est suffisante pour considérer qu'une suspension est stable (Cabane [2006]).

3. Le dernier extrémum est le **minimum primaire** : une fois la barrière de potentiel franchie, les forces de Van der Waals redeviennent prédominantes au fur et à mesure du rapprochement des particules. La présence de ce minimum explique la cohésion des agrégats (une fois les particules en contact, il devient difficile de les disperser).

1.3.2 Les limites de la théorie DLVO

La littérature présente de nombreux cas pour lesquels la théorie DLVO permet de décrire les phénomènes observés et d'obtenir des résultats satisfaisants (Fortuny et al. [2004]), confirmant son utilité dans l'explication de la stabilité colloïdale. Cependant, les limites de cette théorie sont nombreuses. Islam et al. [1995] détaillent les deux principales forces non prises en compte par la théorie DLVO :

- **Les forces d'hydratation, ou de solvation.** Dans le cas des particules de silice, certaines expériences ont montré une stabilité de ces suspensions supérieures aux prédictions de la théorie DLVO. Cette stabilité supplémentaire est imputée à la présence de molécules d'eau à la surface de la particule, interagissant avec les groupes silanol de la particule et formant une couche d'hydratation. La présence de cette couche va ajouter une composante répulsive au système : lorsque les particules vont s'approcher, une force répulsive va apparaître du fait du transfert des molécules d'eau de la couche d'hydratation vers le milieu. Ces forces répulsives ne sont efficaces qu'à quelques dizaines de nanomètres, et ont été constatées expérimentalement (Berre et al. [1998], Behrens et al. [2000]). Dans ce cas, il est préférable d'utiliser des formules d'expression de répulsion utilisant une approche à surface de charge constante plutôt qu'à potentiel constant (Cabane [2006]).
- **Les interactions hydrodynamiques.** Lorsque deux particules se rapprochent et ne sont plus distantes que de quelques nanomètres, le fluide entre les deux particules est susceptible d'être drainé, provoquant l'apparition d'une force répulsive. Cette force répulsive va dépendre entre autres du ratio de taille entre les particules ainsi que de la distance interparticulaire.

La théorie DLVO a montré ses limites dans d'autres cas : lors de l'étude de l'influence du type de sel (influence de l'anion introduit par le sel : NaCl, NaI...) sur la concentration critique de coagulation (dos Santos et Levin [2011]) ou encore lors de la prédiction de la stabilité d'argiles, ayant une charge différente aux surfaces et sur les côtés (Missana et Adell [2000]). Dans d'autres situations, l'échec de cette théorie à modéliser les phéno-

mènes observés pourrait être expliqué par la non uniformité du potentiel de surface ou encore la rugosité des particules (Ehrl et al. [2009]).

En modélisant de manière relativement simpliste des phénomènes qui sont loin de l'être, l'approche DLVO est par nature limitée. Cependant, elle reste encore aujourd'hui très largement employée car permettant d'appréhender les phénomènes responsables de la stabilité colloïdale de manière qualitative - voire quantitative dans les meilleurs cas.

1.4 Comment déstabiliser une suspension colloïdale ?

1.4.1 Stabilisation et déstabilisation d'une suspension colloïdale

Comme montré auparavant, la charge de surface joue un rôle prépondérant dans la stabilité colloïdale. Une suspension colloïdale telle qu'un latex peut donc être stabilisée en conférant des groupements chimiques ioniques - ou ionisables selon les conditions de pH - lors de la synthèse du polymère. L'autre possibilité est de rajouter *a posteriori* de la synthèse un tensioactif ionique qui va venir s'adsorber à la surface des particules et fournir une charge surfacique. On appelle **stabilisation électrostatique** une stabilisation reposant sur la présence de charges de surface. Dans le cadre de ce travail, les particules considérées sont exclusivement stabilisées de manière électrostatique.

L'autre possibilité de stabilisation est d'ajouter dans le milieu une espèce (typiquement un polymère) qui va venir s'adsorber à la surface pour jouer le rôle de barrière physique entre particules. Dans ce cas, on parle de **stabilisation stérique**. Des détails sur la stabilisation stérique ont été donnés par Napper [1977]. Lorsqu'une particule est stabilisée de cette manière, elle sera insensible aux variations de force ionique du milieu, au contraire d'une particule stabilisée électrostatiquement.

Lorsque la stabilisation est liée à des forces électrostatiques, le levier d'action le plus évident va être de jouer sur la charge de surface des particules à l'aide d'un coagulant. Plus de détails quant à ce type de déstabilisation sont donnés dans la suite de ce chapitre. A noter qu'il existe d'autres manières de coaguler. Par exemple, un polymère va pouvoir s'adsorber à la surface de plusieurs particules et donc les relier : c'est ce que l'on appelle l'agrégation par pontage. Si la quantité de polymères libres est très importante, une différence de concentration locale entre l'espace interparticulaire, très concentré, et le reste de la solution va générer une pression osmotique aboutissant à l'agrégation alors appelée agrégation par déplétion. Ces mécanismes sont détaillés dans la thèse de Bordes [2001]. Dans le domaine du traitement des eaux par exemple, il est commun d'utiliser un coagulant - comme Al_2SO_4 - qui va pouvoir former un précipité incluant les particules colloïdales rencontrées.

1.4.2 Effet d'un coagulant jouant sur la neutralisation de charges

La possibilité de coaguler en neutralisant les charges de surface se comprend grâce à la théorie DLVO. La stabilité résulte en effet d'un bilan attractif-répulsif à l'échelle nanométrique. L'équation 1 nous montre qu'expérimentalement, l'opérateur n'a aucun

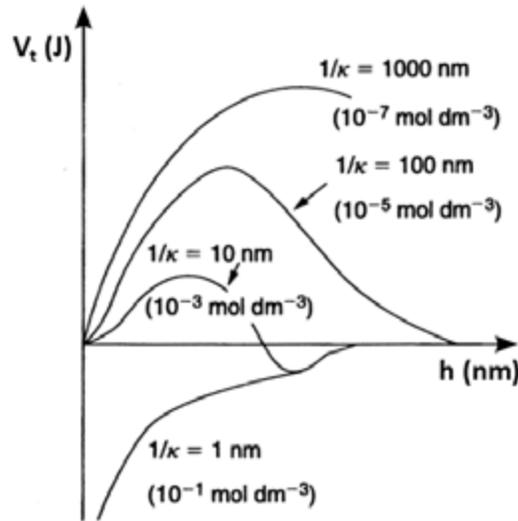


Figure 3 – Energie totale d’interaction en fonction de la distance, pour différentes forces ioniques (D’après Tadros [2007])

moyen d’augmenter ces forces attractives. Cependant, en jouant sur la charge de surface à l’aide d’un coagulant, les forces répulsives peuvent être diminuées, déplaçant le bilan et perturbant l’équilibre. On peut distinguer deux cas :

1. Les colloïdes considérées possèdent une charge de surface fournie par des fonctions chimiques sensibles au pH (comme des fonctions carboxyliques par exemple). Dans ce cas, **un acide peut être utilisé comme coagulant**. Le rôle de l’acide va être de diminuer la charge de surface des particules (et donc leur potentiel de surface) en jouant sur l’équilibre acido-basique des fonctions chimiques impliquées. A noter cependant que l’ajout d’acide dans un milieu va aussi augmenter sa force ionique.
2. **L’ajout de sel** va permettre de réduire la portée des répulsions électrostatiques, et ainsi permettre la coagulation. La Figure 3 montre l’influence de l’ajout de sel sur l’énergie totale d’interaction, dans le cadre de la théorie DLVO et pour un sel monovalent symétrique. On constate une diminution de la barrière de potentiel avec l’augmentation de la force ionique du milieu du fait de la contraction de la double couche. A partir d’une certaine concentration en sel, la barrière disparaît : cette concentration limite est appelée **concentration critique de coagulation** (C.C.C) et correspond à une situation où toute collision entre particules aboutit à la coagulation.

1.5 Conclusion

Lors de la production de latex, la question de leur stabilité est essentielle. Un batch relativement instable pourra en effet être inexploitable très rapidement. La connaissance des phénomènes physico-chimiques intervenant à l'échelle nanométrique permet de répondre à ces questions. Grâce à la théorie DLVO, il est possible de quantifier théoriquement la stabilité d'une suspension. Bien qu'anciennes et parfois approximatives, ces bases théoriques se sont avérées d'une surprenante efficacité dans bien des cas, et offrent la possibilité de complexifier l'approche dans les cas où la théorie initiale est mise en échec. L'introduction de forces "non DLVO" dans le bilan initial a donc permis d'étendre l'approche à des cas plus complexes (lorsque les forces de solvatation ont une influence par exemple).

La connaissance théorique des facteurs influençant la stabilité va aussi permettre à l'expérimentateur de choisir des conditions opératoires (type de coagulant et concentration) permettant de déstabiliser plus ou moins une suspension, et donc de proposer par la suite une modélisation en adéquation avec les conditions physico-chimiques du milieu.

2 La modélisation de la coagulation

La physico-chimie de surface joue un rôle primordial dans la stabilité des suspensions. Cependant, la coagulation de particules colloïdales va aussi dépendre du mouvement relatif de celles-ci dans le milieu : plus les particules sont susceptibles de se rencontrer et plus la cinétique de coagulation - à conditions physico-chimiques équivalentes - sera rapide. L'intensité de ces collisions va aussi être importante : une certaine énergie cinétique pourra permettre aux particules de vaincre la barrière de potentiel existante, et donc de coaguler. L'objectif de cette section est premièrement de présenter les phénomènes diffusionnels et hydrodynamiques à prendre en compte lors de l'étude de la coagulation, puis de présenter les approches proposées dans la littérature pour les modéliser.

2.1 Coagulation péricinétique et orthocinétique

2.1.1 Description des phénomènes

Les bases de l'interprétation mécanistique de la coagulation sont anciennes. En 1916, Smoluchowski [1916] a proposé de prendre en compte deux phénomènes susceptibles de mettre les particules en mouvement :

- Le mouvement Brownien des particules. Les nanoparticules, de par leur faible taille, vont être sujettes à l'agitation thermique. Cette agitation va leur permettre de se déplacer autour de leur position d'équilibre, et éventuellement d'entrer en collision. On parle alors de **coagulation péricinétique, ou Brownienne**.
- L'hydrodynamique du système. Lorsque les particules ont une taille suffisamment importante, leur mouvement est influencé par l'hydrodynamique de la phase por-

teuse. En fonction de sa position dans l'écoulement, chaque particule est animée de sa propre vitesse. Les différences de vitesses entre les particules vont donc conduire à des collisions. Lorsque la coagulation est exclusivement reliée à l'hydrodynamique du système, on parle de **coagulation orthocinétique**.

Ces deux mécanismes peuvent être considérés comme des mécanismes limites, et sont majoritairement étudiés de manière distincte. Cependant, la réalité est parfois moins tranchée. Considérons une suspension de particules de diamètre inférieur à 100 nm, introduite dans un réacteur. Ces particules seront initialement influencées par le mouvement Brownien seul. En coagulant, leur taille va sensiblement augmenter, les rendant de plus en plus sensibles à l'hydrodynamique. Il peut donc exister une zone de tailles "intermédiaires", où les deux phénomènes sont susceptibles de contribuer à la coagulation. La non-linéarité de la contribution des mécanismes (Feke et Schowalter[1983]) rend la prise en compte de cette zone parfois difficile, et les expressions existantes sont en très grande majorité de nature empirique.

L'influence de l'hydrodynamique sur la coagulation permet aussi d'appréhender **l'importance que le procédé peut avoir dans les phénomènes de coagulation**. En jouant sur les conditions de fonctionnement d'un procédé (batch, semi-batch ou continu) et les paramètres opératoires (agitation, débit d'alimentation, etc.), il est possible de contrôler la cinétique de coagulation d'une suspension. L'appareil en lui-même va aussi pouvoir avoir une influence : cette partie sera discutée ultérieurement.

2.1.2 Critère de distinction des régimes

Les deux principaux phénomènes considérés sont la diffusion induite par mouvement Brownien et la convection. Un critère de distinction pertinent doit donc être apte à évaluer l'influence relative de ces phénomènes. Un nombre adimensionnel de type nombre de Péclet - comparant l'influence de la convection sur la diffusion - est donc tout indiqué. L'écriture de ce nombre est amenée à varier selon les phénomènes étudiés (transfert thermique, de matière...). Dans le cas d'un phénomène de coagulation, une expression de nombre de Péclet est proposée par Coussot et Ancy [1999] :

$$Pe = \frac{6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot a^3 \cdot G}{k_B \cdot T} \quad (30)$$

Avec G : taux de cisaillement moyen et μ : viscosité dynamique de la suspension. Le terme au numérateur correspond ici à l'énergie liée au mouvement relatif de translation d'une sphère de rayon a dans un fluide, sur une distance caractéristique a , à la vitesse caractéristique $a \cdot G$. Cette énergie est comparée à l'énergie d'agitation thermique. Cette expression de Péclet est reprise dans de nombreux travaux traitant du sujet, en particulier les travaux de Espinasse [2003]. Cependant, en s'appuyant sur un travail numérique, Melis et al. [1999] ont montré que ce critère reste limité dans son application : selon l'intensité des forces interparticulaires, l'hydrodynamique deviendra prépondérante à des

Pe plus ou moins importants. Une expression modifiée du nombre de Péclet, prenant en compte l'intensité des forces interparticulaires, est proposée :

$$\bar{P}e = Pe \cdot \frac{1 + \kappa \cdot a}{(\kappa \cdot a)^2} \quad (31)$$

Par le biais de ce nombre de Péclet modifié, l'objectif est de proposer un critère universel permettant de savoir dans quel cas le système est dépendant de l'hydrodynamique. Au travers de différents cas d'étude, Melis et al montrent que $\bar{P}e > 0,1$ semble un critère pertinent à partir duquel l'hydrodynamique influe sur l'agrégation.

2.2 Présentation de l'approche de Smoluchowski

Smoluchowski a été le pionnier de la modélisation cinétique de la coagulation. Par analogie avec le domaine de la réaction chimique, il a proposé une approche basée sur des lois cinétiques. L'agrégation est considérée comme étant fonction d'une constante cinétique, aussi appelée **noyau de coagulation**. La différence entre coagulation péricinétique et orthocinétique va donc intervenir dans l'expression de ce noyau.

Selon l'approche de Smoluchowski, les particules subissent des collisions binaires, formant un édifice de taille supérieure. Une illustration de cette vision est proposée Figure 4 (Ottewill [1997]). Les hypothèses réalisées par Smoluchowski y sont reproduites graphiquement : les particules sont supposées sphériques, et la suspension initiale monodisperse. L'hypothèse de collision binaire implique en outre un milieu dilué.

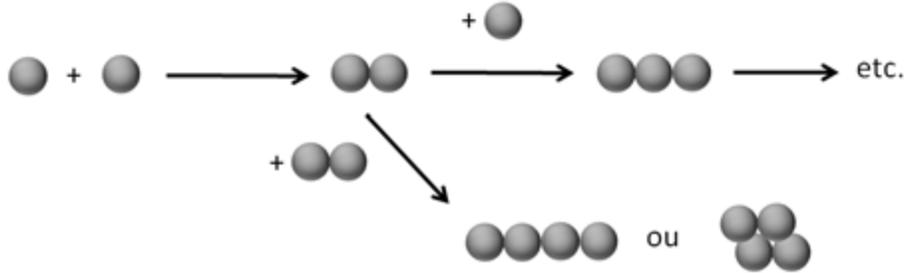


Figure 4 – La coagulation envisagée par Smoluchowski

Considérons désormais un agrégat constitué de j particules initiales. Nous appellerons cet agrégat Agg_j . En ne considérant que l'agrégation comme phénomène, ce dernier pourra être formé par coagulation d'édifices de rangs inférieurs. Il pourra aussi être amené à disparaître pour former un agrégat de rang supérieur. En utilisant le formalisme de la réaction chimique, et en ne considérant que le phénomène de coagulation, on peut écrire les "réactions" 1 (équation 32) et 2 (équation 33) suivantes :

$$Agg_{j-i} + Agg_i \xrightarrow{k_{j-i,i}} Agg_j \quad (32)$$

$$Agg_j + Agg_k \xrightarrow{k_{j,k}} Agg_{j+k} \quad (33)$$

Les vitesses associées à ces réactions peuvent être écrites :

$$v_1 = k_{j-i,i} \cdot C_{j-i} \cdot C_i \quad (34)$$

$$v_2 = k_{j,k} \cdot C_j \cdot C_k \quad (35)$$

En effectuant un bilan sur les particules de classe j , et en considérant l'ensemble des classes possibles, on aboutit à l'équation suivante :

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{j-1} k_{j-i,i} \cdot C_{j-i} \cdot C_i - \sum_{k=1}^{\infty} k_{j,k} \cdot C_j \cdot C_k \quad (36)$$

Cette équation, en concentration massique, est plus fréquemment exprimée en termes de concentration en nombre de particules. On obtient :

$$\frac{dN_j}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{j-1} k_{j-i,i} \cdot N_{j-i} \cdot N_i - \sum_{k=1}^{\infty} k_{j,k} \cdot N_j \cdot N_k \quad (37)$$

A noter l'apparition d'un terme $1/2$, dû à la symétrie des collisions (une collision entre Agg_a et Agg_b est identique à une collision entre Agg_b et Agg_a). Ce bilan constitue la base de la théorie cinétique de l'agrégation de colloïdes. En considérant les constantes d'agrégation égales pour toutes les particules, on aboutit à l'expression simplifiée suivante, fréquemment employée pour une analyse semi-quantitative :

$$\frac{dN}{dt} = -k_a \cdot N^2 \quad (38)$$

Dans ce cas de figure, k_a représente le noyau de coagulation.

2.3 Modélisation de la coagulation péricinétique

2.3.1 Expression du noyau de coagulation Brownien

Dans le cas de figure de la coagulation péricinétique, seule la diffusion des particules permet la mise en contact. L'approche détaillée ci-dessous considère que chaque collision amenée par la diffusion est efficace. On parle dans ce cas de régime limité par la diffusion (DLA : Diffusion-Limited Aggregation).

Soit D_i le coefficient de diffusion d'une particule, supposée sphérique, de rayon r_i . On exprime D_i à l'aide de la relation de Stokes-Einstein :

$$D_i = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot r_i} \quad (39)$$

En utilisant la loi de Fick, on exprime le flux de diffusion de particules r_j à travers une surface sphérique de rayon $r_i + r_j$, centré sur une particule de rayon r_i . Le choix de ce rayon n'est pas anodin : il correspond à la distance centre-à-centre pour laquelle il y a collision entre les particules. L'expression du flux de diffusion est la suivante :

$$J_j = 4 \cdot \pi \cdot N_j \cdot D_{ij} \cdot (r_i + r_j) \quad (40)$$

Où D_{ij} représente le coefficient de diffusion relatif d'une particule r_i par rapport à une particule de rayon r_j . Lorsque le milieu est suffisamment dilué, on peut supposer l'additivité des coefficients de diffusion. Dans ce cas de figure, $D_{ij} = D_i + D_j$. Le comportement symétrique des particules de rayon r_i et r_j nous permet en outre d'écrire que :

$$-\frac{dN_j}{dt} = -\frac{dN_i}{dt} = J_j \cdot N_i = 4 \cdot \pi \left(\frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \mu} \right) \cdot (r_i + r_j) \cdot \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) \cdot N_i \cdot N_j \quad (41)$$

Le noyau de coagulation pour une coagulation péricinétique s'écrit ainsi :

$$k_{i,j} = \frac{2 \cdot k_B \cdot T}{3 \cdot \mu} \cdot (r_i + r_j) \cdot \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) \quad (42)$$

2.3.2 Efficacité de collision physico-chimique

Le noyau présenté par l'équation 42 est valable si toutes les collisions sont efficaces, c'est à dire aboutissent à la coagulation. En pratique, cela n'est pas forcément vrai : selon la stabilité de la suspension, les forces répulsives vont pouvoir empêcher l'agrégation. On parle alors de régime limité par la réaction (RLA : Reaction-Limited Aggregation). Afin de pouvoir prendre en compte cette efficacité relative au milieu, Fuchs [1934] a introduit une efficacité de collision, qui s'exprime comme suit :

$$\alpha = \frac{k}{k_0} \quad (43)$$

Avec k la constante cinétique de coagulation dans le milieu considéré (avec forces interparticulaires) et k_0 la constante cinétique de coagulation en l'absence de répulsions. A noter que la littérature utilise plus souvent le taux de stabilité W_{Br} défini comme :

$$W_{Br} = \frac{1}{\alpha} \quad (44)$$

Considérons une suspension de particules de rayon a . L'expression de W_{Br} donnée par Fuchs est la suivante :

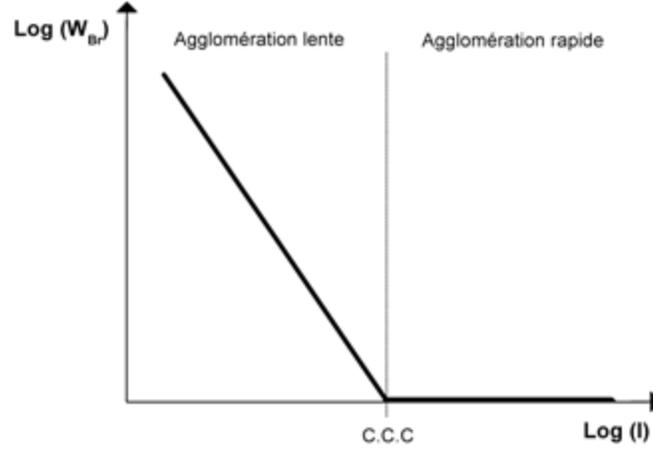


Figure 5 – Evolution de W_{Br} en fonction de la force ionique

$$W_{Br} = 2.a. \int_0^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{V_t}{k_B.T}\right)}{(h + 2.a)^2} .dh \quad (45)$$

Cependant, l'utilisation de cette expression avec l'approche de Smoluchowski suppose qu'en régime limité par la diffusion, il n'y a pas d'attraction entre les particules jusqu'à leur contact. Cela peut parfois poser des soucis de comparaison avec les valeurs expérimentales. Pour y remédier, McGown et Parfitt [1967a] ont proposé une expression modifiée du ratio de stabilité, prenant en compte les forces attractives en régime rapide (où toutes les collisions débouchent sur une coagulation) :

$$W_{Br} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{V_t}{k_B.T}\right)}{(h+2.a)^2} .dh}{\int_0^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{V_a}{k_B.T}\right)}{(h+2.a)^2} .dh} \quad (46)$$

Cette expression modifiée a été réutilisée avec succès dans plusieurs travaux (McGown et Parfitt [1967b], Romero-Cano et al. [1998], Fortuny et al. [2004], Pohn [2012]). Quelle que soit l'expression du rapport de stabilité, elle se traduit graphiquement comme présenté Figure 5 (seule la valeur du plateau de stabilité sera amenée à changer).

L'évolution du logarithme de W_{Br} en fonction du logarithme de la force ionique I est linéaire ou quasi linéaire (selon les approximations) jusqu'à l'obtention d'un plateau. La valeur de la force ionique à partir de laquelle $Log(W_{Br})$ devient constante correspond à une concentration en sel critique évoquée précédemment (la C.C.C).

2.4 Modélisation de la coagulation orthocinétique

2.4.1 Coagulation en régime laminaire

Smoluchowski a aussi posé les bases de la modélisation de la coagulation orthocinétique, en formulant les hypothèses suivantes :

- les particules sont **sphériques** ;
- l'écoulement est **laminaire** ;
- les particules suivent les lignes de courant ;
- la concentration est suffisamment faible pour que les **collisions soient binaires**.

Dans ces conditions, Smoluchowski détermine le flux de convection d'une particule de rayon r_i dans le référentiel d'une particule r_j à travers la sphère de rayon $r_i + r_j$. L'approche est donc identique à celle employée dans le cas du mouvement Brownien, à la différence qu'ici c'est le mouvement du fluide qui impose le mouvement des particules. Après intégration, Smoluchowski aboutit à l'expression de la constante d'agrégation suivante :

$$k_{i,j} = \frac{4}{3}.G.(r_i + r_j)^3 \quad (47)$$

A noter que l'intégration effectuée par Smoluchowski ne prend pas en compte l'influence mutuelle des particules. Cette approche est appelée **rectilinéaire**. Le noyau présenté par l'équation 47 introduit le taux de cisaillement moyen G dans l'équation : l'approche de Smoluchowski considère qu'il y a **proportionnalité entre G et $k_{i,j}$** .

2.4.2 Coagulation en régime turbulent

2.4.2.1 Les échelles caractéristiques de la turbulence

L'objectif de ce paragraphe est de fournir quelques notions de turbulence permettant de mieux comprendre les modèles développés, et les limitations associées. On distingue trois échelles principales, par ordre décroissant de taille :

1. La macro-échelle de Taylor, ou échelle intégrale L_{turb} . Elle définit les plus grands tourbillons de la turbulence.

$$L_{turb} = \frac{k_{turb}^{\frac{3}{2}}}{\epsilon} \quad (48)$$

k_{turb} désigne ici l'énergie cinétique turbulente par unité de masse et ϵ le taux de dissipation de l'énergie cinétique. Cette échelle est limitée par l'échelle caractéristique du procédé considéré.

2. La micro-échelle de Taylor. Elle correspond à l'échelle caractéristique des fluctuations de vitesse contribuant à la dissipation énergétique. Dans les tourbillons délimités par cette échelle, la turbulence est supposée homogène et isotrope.

3. L'échelle de Kolmogorov η_{turb} . Selon Kolmogorov, il s'agit de l'échelle correspondant aux plus petits édifices de la turbulence. L'énergie est transférée conservativement des plus grands tourbillons jusqu'aux édifices délimités par cette échelle, qui vont dissiper l'ensemble de l'énergie par frottement visqueux. Kolmogorov [1941] a proposé une expression de η_{turb} qui dépend de la viscosité cinématique du fluide ν et de l'énergie dissipée par unité massique ϵ (équation 49) :

$$\eta_{turb} = \left(\frac{\nu^3}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (49)$$

Comme précisé par De Boer et al. [1989], plusieurs mécanismes peuvent être responsables du contact entre particules. Le premier résulte des gradients de vitesses locaux. Le second mécanisme est lié aux différences inertielles entre particules. Le troisième résulte du catapultage de particules pouvant intervenir lorsque la turbulence est suffisamment intense. Selon l'échelle à laquelle on se situe, ces mécanismes peuvent - ou non - intervenir. En particulier, lorsque la taille des particules est inférieure à η_{turb} , ces dernières vont être dans des édifices où les phénomènes visqueux sont prépondérants. Il est alors communément admis qu'en dessous de ces plus petites échelles de la turbulence, la collision est seulement due au premier mécanisme évoqué.

2.4.2.2 L'approche de Camp et Stein

La formule de Smoluchowski telle que présentée par l'équation 47 est valable en conditions d'écoulement laminaire. Cela pose un souci dans la mesure où une très grande partie des procédés de coagulation fonctionne en régime d'écoulement turbulent. Cette restriction a été levée dès 1943 par Camp et Stein [1943], qui ont proposé d'exprimer le taux de cisaillement moyen en conditions turbulentes par l'expression :

$$G = \sqrt{\frac{\epsilon}{\nu}} \quad (50)$$

Où ν représente la viscosité cinématique du milieu. En injectant l'équation 50 dans la formule de Smoluchowski (équation 47), Camp et Stein ont obtenu une expression de la constante de coagulation en régime turbulent :

$$k_{i,j} = \frac{4}{3} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon}{\nu}} \cdot (r_i + r_j)^3 \quad (51)$$

L'utilisation de la formule de Smoluchowski suppose que seule la différence entre les vitesses des particules est responsable de leur rencontre. Comme expliqué auparavant, cette affirmation est rigoureuse seulement dans les plus petits édifices de la turbulence : cette équation est donc valide quand la **taille des particules est inférieure à l'échelle de Kolmogorov** η_{turb} .

2.4.2.3 L'approche de Saffman et Turner

Saffman et Turner [1956] ont eux aussi proposé une expression du noyau de coagulation en régime turbulent. Comme pour l'approche de Camp et Stein, les particules sont supposées avoir une taille inférieure à l'échelle de Kolmogorov. L'idée de Saffman et Turner a été de choisir un référentiel centré sur une particule de rayon r_i et dont les axes suivent les principales lignes de courants relatives à celle-ci (Figure 6).

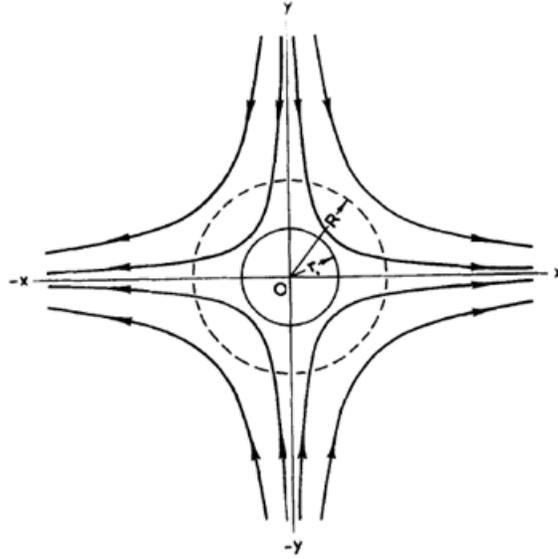


Figure 6 – Représentation des axes de courants et du repère choisi par Saffman et Turner (Saffman et Turner [1956])

Au lieu d'utiliser un taux de cisaillement moyen, Saffman et Turner ont effectué leur calcul avec l'hypothèse que la turbulence est homogène isotrope, et se placent donc à des tailles de particules inférieures à la micro-échelle de Taylor. Dans ce cas de figure, il est possible de relier le gradient de vitesse à ϵ et ν par la formule de Taylor. De plus, ils ont considéré que la collision entre particules était seulement due à leur différence de vitesse, impliquant que les particules doivent avoir une taille inférieure à l'échelle de Kolmogorov. Lorsque $1 \leq \frac{r_i}{r_j} \leq 2$, les auteurs ont abouti au noyau de coagulation suivant :

$$k_{i,j} = 1,3 \cdot \sqrt{\frac{\epsilon}{\nu}} \cdot (r_i + r_j)^3 \quad (52)$$

Bien que les approches employées soient différentes, les noyaux de Camp et Stein et Saffman et Turner sont très proches dans leur expression.

2.4.2.4 L'approche de Levich

En 1962, dans un ouvrage fondamental d'hydrodynamique, Levich [1962] propose aussi une expression de noyau de coagulation en conditions turbulentes, lorsque les particules ont une taille inférieure à l'échelle de Kolmogorov. Au sein d'un flux turbulent, les particules se déplacent selon Levich par un mouvement diffusif analogue au mouvement Brownien : c'est le concept de diffusion turbulente. Levich introduit alors un coefficient de diffusion turbulente D_{diff} et propose de résoudre le problème en utilisant une équation de diffusion, en considérant que :

- aux grandes distances, le coefficient de diffusion considéré est le coefficient de diffusion turbulente ;
- aux courtes distances, le coefficient de diffusion considéré est le coefficient Brownien.

Dans le cas où $(r_i + r_j)$ est suffisamment grand pour que la diffusion Brownienne ne l'emporte pas sur la diffusion turbulente, Levich a établi l'expression de noyau de coagulation :

$$k_{i,j} = 13,8 \cdot \sqrt{\frac{\epsilon}{\nu}} \cdot (r_i + r_j)^3 \quad (53)$$

Dans la structure, l'expression de Levich est analogue aux formules précédentes. Cependant, elle fait apparaître un facteur bien plus élevé que ces dernières. Delichatsios et Probstein [1975] remettent en question cette approche, en disant que la différence observée par rapport aux autres modèles provient certainement de l'utilisation d'une équation de diffusion, valable en régime établi et ne pouvant pas saisir la nature fluctuante de la turbulence.

2.4.2.5 L'approche de Delichatsios et Probstein

Delichatsios et Probstein [1975] ont envisagé une autre approche afin de proposer une solution au problème de coagulation turbulente. Ils ont considéré l'absence de forces interparticulaires, la non prise en compte des effets inertiels (en considérant des particules suffisamment petites) et une concentration suffisamment faible pour que les collisions soient binaires. Par analogie avec la théorie cinétique des gaz, les auteurs ont exprimé le libre parcours moyen des particules pour aboutir à une collision binaire. Lorsque les particules sont inférieures en taille à l'échelle de Kolmogorov, le noyau de coagulation suivant est obtenu :

$$k_{i,j} = \pi \cdot \sqrt{\frac{1}{15}} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon}{\nu}} \cdot (r_i + r_j)^3 \quad (54)$$

A noter que des expériences menées en flux turbulent ont montré un très bon accord avec cette théorie.

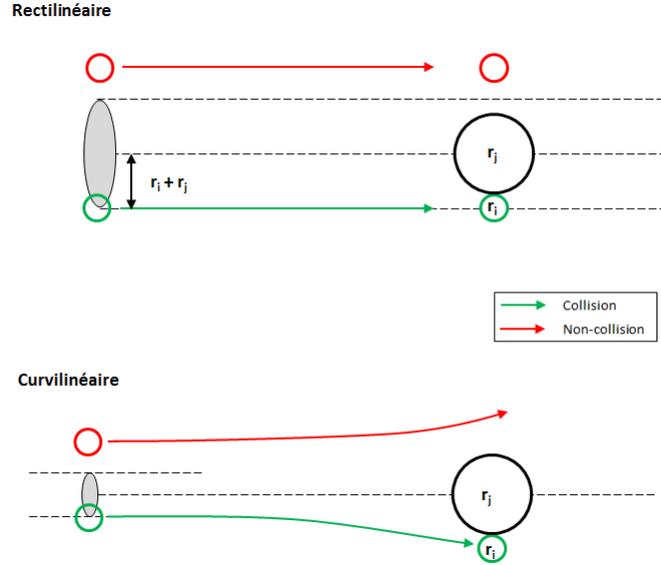


Figure 7 – Trajectoire réelle des particules

2.5 Pondération des noyaux de coagulation par l'approche curvilinéaire

L'approche initialement proposée par Smoluchowski est appelée **approche rectilinéaire** : la présence de particules dans le milieu n'affecte pas leur mouvement relatif. Cependant, cela n'est pas le cas en pratique, comme le montre la Figure 7.

Lorsqu'une particule va s'approcher d'une autre, une déviation de trajectoire due aux interactions hydrodynamiques est susceptible d'intervenir. Cette déviation va induire une réduction de la surface efficace dans laquelle le centre de la particule approchant doit se trouver afin de coaguler. Des modèles, dits **curvilinéaires** (Han et Lawler [1992]), ont donc été développés afin de prendre en compte ces déviations. Ces modèles se traduisent sous forme de facteurs d'efficacité α^c (dans le cas d'une homocoagulation, $\alpha_{i,j}^c$ pour une hétérocoagulation entre une particule i et une particule j) qui vont directement pondérer $k_{i,j}$ (obtenu avec une approche rectilinéaire). En appelant $k'_{i,j}$ le noyau de coagulation curvilinéaire, on peut alors écrire :

$$k'_{i,j} = \alpha_{i,j}^c \cdot k_{i,j} \quad (55)$$

Toutes ces approches, hormis celle de Spielman, **considèrent l'absence de répulsions électrostatiques**. Les facteurs d'efficacité curvilinéaires sont donc par nature différents des facteurs d'efficacité physico-chimiques présentés précédemment.

2.5.1 Mouvement Brownien

2.5.1.1 Approche de Spielman

L'un des premiers auteurs à avoir pris en compte des interactions (autres qu'électrostatiques) pouvant expliquer la déviation des particules à leur approche est Spielman [1970]. Dans le cas d'un mouvement Brownien, Spielman a modifié l'expression du ratio de stabilité de Fuchs (équation 45) afin de prendre en compte les interactions visqueuses. En considérant deux particules 1 et 2 de même rayon a , on aboutit à :

$$\alpha^c = 2.a. \int_0^\infty \frac{D_{12}^\infty}{D_{12}} \cdot \frac{\exp\left(\frac{V_t}{k_B.T}\right)}{(h + 2.a)^2} .dh \tag{56}$$

L'approche de Spielman prend en compte les interactions visqueuses par le biais de l'expression des coefficients de diffusion relative D_{12} , dont la valeur varie avec la distance interparticulaire. A noter que pour une distance interparticulaire très grande, il n'y a pas d'interaction visqueuse entre les particules : $D_{12}^\infty = D_1 + D_2$, soit la somme des coefficients de diffusion absolus.

2.5.1.2 Approche de Han et Lawler

Han et Lawler [1992], en se basant sur une analyse de trajectoire, proposent une expression de facteur d'efficacité curvilinéaire dépendante du ratio de taille entre les particules $\lambda_{i,j} = \frac{\min(d_i,d_j)}{\max(d_i,d_j)}$:

$$\alpha_{i,j}^c = a + b.\lambda_{i,j} + c.\lambda_{i,j}^2 + d.\lambda_{i,j}^3 \tag{57}$$

Selon la valeur de $\max(d_i, d_j)$, des valeurs pour a, b, c, d sont répertoriées dans la littérature et présentées Tableau 2 :

Tableau 2 – Coefficients pour l'expression de l'efficacité curvilinéaire péricinétique proposée par Han et Lawler selon la valeur de $\max(d_i, d_j)$ (Han et Lawler [1992])

Collision efficiency factor for Brownian motion ($\alpha_{i,j}^c$)				
$\alpha_{i,j}^c = a + b.\lambda_{i,j} + c.\lambda_{i,j}^2 + d.\lambda_{i,j}^3$				
Diameter μm	a	b	c	d
0.1	1.025	-0.626	0.516	-0.152
0.2	1.007	-0.860	0.870	-0.322
0.6	0.976	-1.155	1.342	-0.554
1.0	0.962	-1.263	1.522	-0.645
2.0	0.943	-1.383	1.725	-0.748
6.0	0.916	-1.533	1.991	-0.887
10.0	0.905	-1.587	2.087	-0.936
20.0	0.891	-1.658	2.221	-1.009
60.0	0.871	-1.739	2.371	-1.090
200.0	0.863	-1.775	2.439	-1.125

La Figure 8 présente l'évolution de cette efficacité de collision en fonction de $\lambda_{i,j}$ pour une constante de Hamaker $A = 10.k_B.T$ et différents rayons de particules (r_i représente

le rayon de la plus large particule considérée).

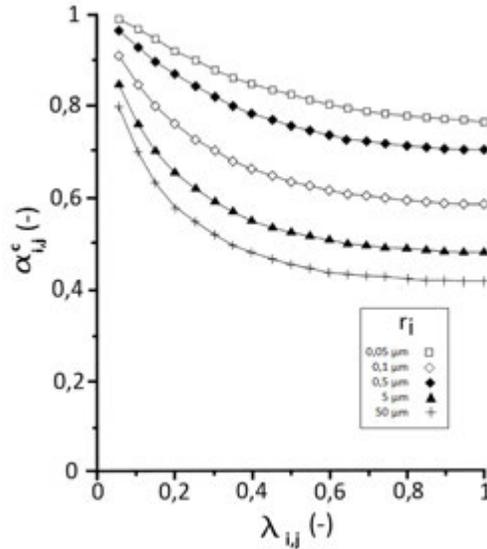


Figure 8 – Evolution de $\alpha_{i,j}^c$ en fonction de $\lambda_{i,j}$ (mouvement Brownien, Han et Lawler [1992])

D'un point de vue qualitatif, selon cette théorie, plus le rapport des diamètres tend vers l'unité, moins l'agrégation est efficace. Cette information est intéressante car dans de nombreux cas, la suspension initiale est monodisperse : la correction apportée alors peut donc s'avérer non négligeable (pour des particules de rayon initial $0,5 \mu\text{m}$, $\alpha_{i,j}^c$ est de l'ordre de 0,5 pour une suspension monodisperse). Dans le cas où les forces de Van der Waals sont considérées, les valeurs de Han et Lawler sont en accord avec celles de Spielman (Han et Lawler [1992]).

2.5.2 Coagulation orthocinétique

2.5.2.1 Approche de Van de Ven et Mason

L'une des principales avancées dans ce domaine a été proposée par Van de Ven et Mason [1977]. Dans leur étude, la suspension initiale considérée est monodisperse (cas d'une homocoagulation), et les particules soumises à un flux laminaire. Ici, l'efficacité de coagulation (équation 58) dépend d'un paramètre C_A représentant le ratio des forces de Van der Waals sur les interactions hydrodynamiques (équation 59), et d'une fonction $f(\bar{\lambda})$ prenant en compte le retard des forces de Van der Waals.

$$\alpha^c = f(\bar{\lambda}) \cdot C_A^{0.18} \quad (58)$$

$$C_A = \frac{A}{36.\pi.\mu.G.a^3} \quad (59)$$

Selon la taille des particules considérées, Van de Ven et Mason proposent plusieurs valeurs approchées pour $f(\bar{\lambda})$, permettant un calcul aisé de α^c . Plusieurs travaux, en particulier ceux de Gregory [1981], ont employé cette expression d'efficacité afin d'interpréter leurs résultats expérimentaux.

2.5.2.2 Approche de Han et Lawler

Han et Lawler [1992] ont aussi proposé une expression de l'efficacité d'agrégation curvilinéaire dans le cas d'une hétérocoagulation orthocinétique. Plus précisément, dans le cas d'une hydrodynamique laminaire et en ne considérant que les forces de Van der Waals, ils ont utilisé les résultats précédemment obtenus par Adler [1981] afin de proposer une expression mathématique applicable dans une large gamme de ratio de taille. L'expression proposée est exprimée par l'équation 60.

$$\alpha_{i,j}^c = \frac{8}{(1 + \lambda_{i,j})^3} \cdot 10^{(a+b.\lambda_{i,j}+c.\lambda_{i,j}^2+d.\lambda_{i,j}^3)} \quad (60)$$

Les valeurs de a , b , c et d ont été tabulées par Han et Lawler (Tableau 3) et dépendent de H_A , exprimant le ratio forces de Van der Waals / interactions hydrodynamiques pour la plus large des deux particules considérées (de manière analogue à C_A dans l'expression de Van de Ven et Mason).

$$H_A = \frac{A}{18.\pi.\mu.G.d_i^3} \quad (61)$$

La Figure 9 nous permet de prendre conscience de l'ampleur de la correction apportée par $\alpha_{i,j}^c$. Le modèle prévoit une efficacité bien plus importante dans le cas de particules de tailles similaires que dans le cas d'un faible ratio de taille, au contraire des prédictions de Han et Lawler pour le mouvement Brownien. De plus, l'importance de la correction apportée au modèle rectilinéaire (pouvant aller jusqu'à 10^{-5} pour de faibles ratios de taille et de fortes valeurs de H_A) nous montre l'importance de la prise en compte des interactions hydrodynamiques dans la détermination de noyaux de coagulation fiables et précis.

A noter que les travaux de Van de Ven et Mason [1977] et de Adler [1981] proposent des calculs d'efficacité prenant en compte les répulsions électrostatiques. Cependant, de par la complexité accrue du problème, les auteurs ne proposent pas d'expression applicable pour une large gamme de valeurs de $\kappa.a$ et ψ_0 .

2.5.2.3 Approche d'Higashitani et al.

Higashitani et al. [1982] ont considéré des particules immergées dans un fluide visqueux. Leur étude prend en compte les forces de Van der Waals (avec et sans effet de

Tableau 3 – Coefficients pour l’efficacité de collision curvilinéaire orthocinétique proposée par Han et Lawler (Han et Lawler [1992])

Collision efficiency factor for fluid shear ($\alpha_{i,j}^c$)

Collision efficiency factor for fluid shear ($\alpha_{i,j}^c$)

$$\alpha_{i,j}^c = \frac{8}{(1 + \lambda_{i,j})^3} \cdot 10^{(a+b\lambda_{i,j}+c\lambda_{i,j}^2+d\lambda_{i,j}^3)} \quad H_A = \frac{A}{18 \pi \mu d_i^3 G}$$

log H_A	a	b	c	d
1	-1.128	2.498	-2.042	0.671
0	-1.228	2.498	-2.042	0.671
-1	-1.482	3.189	-3.468	1.581
-2	-1.704	3.116	-2.881	1.121
-3	-2.523	5.550	-6.098	2.553
-4	-3.723	10.039	-12.569	5.557
-5	-5.775	18.267	-24.344	10.992
-6	-7.037	20.829	-25.589	10.755
-7	-8.733	25.663	-30.703	12.555
-8	-9.733	30.663	-35.703	14.555

λ = size ratio ($0 < \lambda \leq 1$), A = Hamaker constant ($\text{g cm}^2/\text{s}^2$), μ = viscosity ($\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$), G = velocity gradient ($1/\text{s}$), and d_i = diameter of large particle (cm)

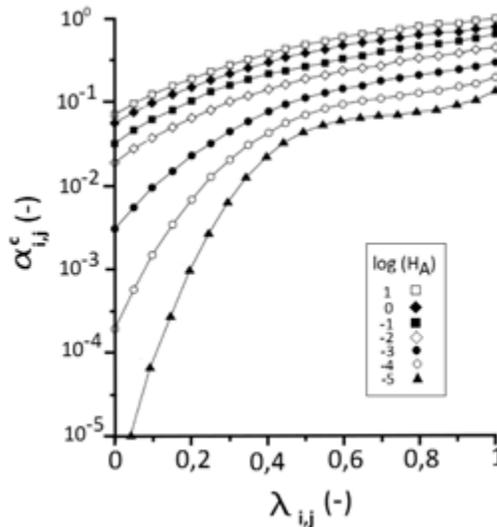
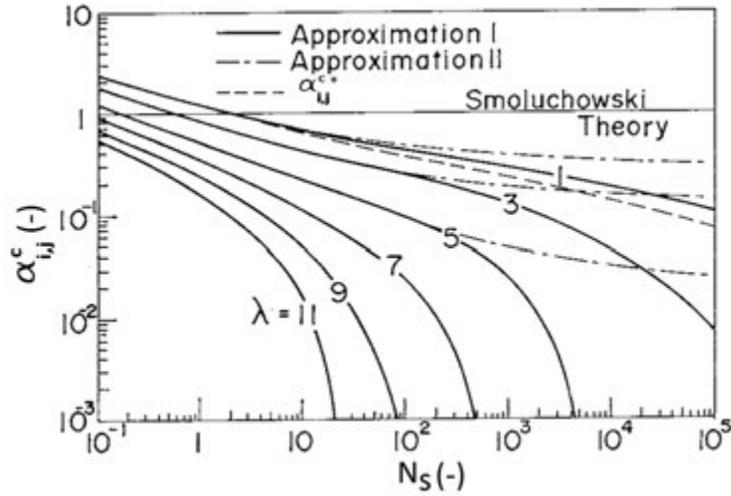


Figure 9 – Evolution de $\alpha_{i,j}^c$ en fonction de $\lambda_{i,j}$ (coagulation orthocinétique, Han et Lawler [1992])


 Figure 10 – Valeurs de $\alpha_{i,j}^c$ en fonction de N_s et $\lambda_{i,j}$ (Higashitani et al. [1982])

retardement), mais omet les forces électrostatiques. En s'appuyant sur des études de trajectoire proposées par Batchelor et Green, Higashitani et al. proposent des valeurs d'efficacité d'agrégation en fonction de $\lambda_{i,j}$ et N_s , ce dernier étant défini par :

$$N_s = \frac{6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot (r_i + r_j)^3}{8 \cdot A} \quad (62)$$

De même que dans le cas du modèle de Han et Lawler, Higashitani et al. présentent une efficacité plus importante dans le cas d'une homocoagulation (voir Figure 10). La diminution de $\alpha_{i,j}^c$ avec l'augmentation de N_s nous montre aussi que plus les particules sont petites, plus l'efficacité est importante.

2.5.2.4 Approche de Kusters

En 1991, Kusters et al. [1997] proposent un rapide état de l'art des expressions d'efficacité et dressent deux constats. Premièrement, les approches présentées auparavant sont seulement rigoureuses dans les plus petits édifices de la turbulence. Deuxièmement, elles supposent que les particules sont sphériques et solides. Or, lors de la coagulation, les agrégats sont amenés à devenir poreux. Pour remédier à cela, ils proposent deux approches.

- **Pour des agrégats poreux et imperméables.** Kusters et al. définissent le Flow number Fl comme suit :

$$Fl = \frac{6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot (r_i + r_j)^3 \cdot G}{8 \cdot A} \quad (63)$$

Ce Flow number représente le ratio des interactions hydrodynamiques sur les forces de Van der Waals. En regardant plus précisément les expressions de C_A , H_A et N_s ,

on constate que toutes les expressions d'efficacité présentées jusqu'à présent dépendent directement de Fl . Les précédentes approches considèrent les particules comme étant des sphères rigides, et ne sont donc rigoureusement applicables qu'aux premières étapes de la coagulation. Cependant, les auteurs suggèrent la possibilité d'étendre ces approches aux agrégats poreux en corrigeant Fl pour qu'il prenne en compte les forces attractives entre agrégats poreux plutôt qu'entre sphères rigides. En considérant qu'entre agrégats poreux, les forces attractives peuvent être approximées par les forces de Van der Waals agissant entre deux particules primaires (la distance entre les autres particules étant trop importante), les auteurs proposent l'expression corrigée suivante (pour un agrégat de rayon r_i et des particules primaires de rayon a) :

$$Fl_i = Fl \cdot \left[\frac{2 \cdot \lambda_{i,j} \cdot r_i}{a \cdot (1 + \lambda_{i,j})} \right] \quad (64)$$

- **Pour des agrégats poreux et perméables.** Dans ce cas de figure, la perméabilité des agrégats va réduire l'influence des interactions hydrodynamiques. Les efficacités prédites par ce modèle, à conditions identiques, sont donc supposées être plus élevées que celles obtenues en considérant des sphères solides. Dans ce cas de figure, lorsque $\lambda_{i,j}$ tend vers l'unité, Torres et al. [1991] et Kusters [1991] proposent une approche dite "shell-core" : chaque agrégat est supposé avoir un cœur (rayon r_c) totalement imperméable et une écorce (rayon externe = rayon agrégat = r_i) perméable. La trainée hydrodynamique des agrégats est calculée avec r_c , alors que les collisions sont considérées en utilisant r_i .

Afin de déterminer la valeur la plus juste de l'efficacité, à conditions identiques, Kusters et al. proposent de calculer l'efficacité en considérant les agrégats perméables α_p , puis imperméables α_i . En toute rigueur, l'influence réduite des interactions hydrodynamiques devrait donner $\alpha_p > \alpha_i$. Si le calcul donne l'inverse, les auteurs suggèrent de remplacer α_p par α_i .

2.5.2.5 Approche de Selomulya et al.

Selomulya et al. [2003] ont aussi proposé une expression de modèle d'efficacité. A la différence des expressions présentées précédemment, celle-ci se base sur une approche semi-empirique, et comporte donc un jeu de paramètres à ajuster en fonction de l'expérience menée. L'expression proposée par Selomulya et al. est la suivante :

$$\alpha_{i,j}^c = \alpha_{max} \cdot \left[\frac{\exp(-x \cdot (1 - \frac{i}{j})^2)}{(i \cdot j)^y} \right] \quad (65)$$

i et j représentent la classe de l'agrégat (égal au nombre de particules primaires qu'il contient). α_{max} représente la valeur maximale de l'efficacité de collision. x est un paramètre qui pondère l'influence du ratio de taille $\frac{i}{j}$ sur le facteur d'efficacité et y pondère l'influence de la taille des particules sur le facteur d'efficacité. En substance,

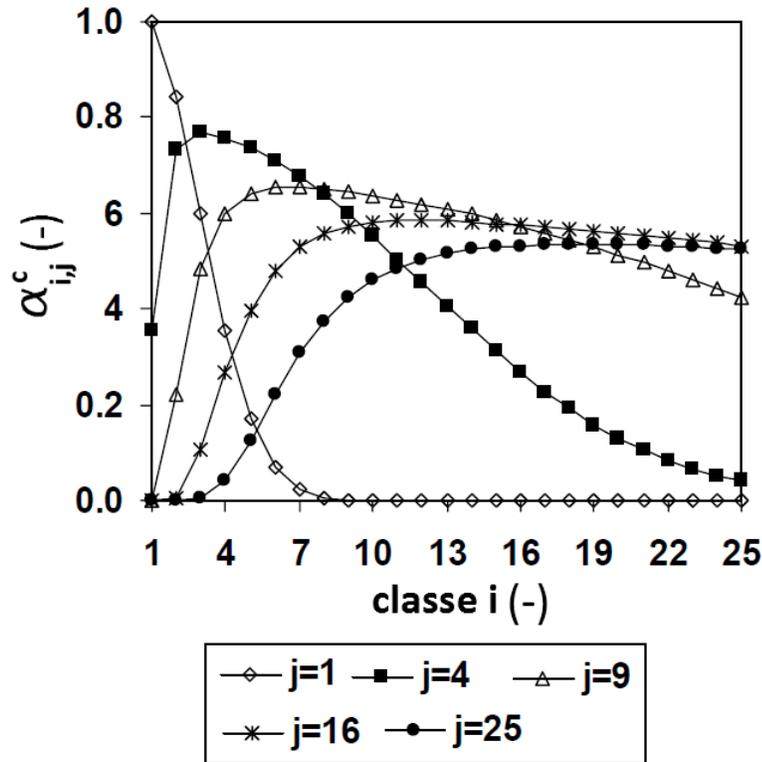


Figure 11 – Evolution de $\alpha_{i,j}^c$ en fonction de i pour différentes valeurs de j ($\alpha_{max}=1$; $x=0,1$; $y=0,1$) (Selomulya et al. [2003])

le modèle prédit que l'efficacité est plus importante dans le cas de particules de tailles similaires et que plus les particules sont petites, plus les collisions sont efficaces.

La Figure 11 présente l'évolution de $\alpha_{i,j}^c$ en fonction de i pour différentes valeurs de j ($\alpha_{max}=1$, $x=0,1$, $y=0,1$). On constate que l'efficacité obtenue avec le modèle de Selomulya est maximale dans le cas où les particules sont de tailles identiques. Le modèle présente donc des tendances similaires à l'approche shell-core de Kusters. Plusieurs travaux ont utilisé ce modèle avec succès pour la description de coagulation de latex (Selomulya et al. [2003], Bonanomi et al. [2004], Soos et al. [2006, 2007], Vlieghe [2014]). Bien que les paramètres x et y n'aient pas de signification physique précise, ils confèrent au modèle une grande flexibilité, raison de son succès.

2.6 Conclusion

La modélisation de la coagulation de colloïdes est un domaine vaste. La principale complexité de cette modélisation est la prise en compte des interactions entre phéno-

mènes présents à cette échelle : le mouvement relatif des particules, les interactions physico-chimiques interparticulaires auxquelles s'ajoutent les interactions hydrodynamiques à courte distance. La variété des approches envisagées montre qu'il n'y a pas de manière simple de considérer l'ensemble de ces phénomènes. Historiquement, cette prise en compte a été graduelle. Dans le cas de la coagulation orthocinétique, l'approche initiale de Smoluchowski ne considère que le mouvement relatif des particules, dans un écoulement simple. Conscients des limitations de cette approche, d'autres auteurs ont proposé des expressions plus adaptées au régime turbulent, donnant lieu à l'expression de noyaux de coagulation (récapitulés dans le Tableau 4) .

Tableau 4 – Constantes de coagulation

Auteur	Type	Régime hydrodynamique	$k_{i,j}$	Remarques
Smoluchowski (1916)	Péri.	-	$\frac{2k_B T}{3\mu} \cdot (r_i + r_j) \cdot \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j}\right)$	-
Smoluchowski (1916)	Ortho.	Laminaire	$\frac{4}{3} G \cdot (r_i + r_j)^3$	Les particules suivent les lignes de courant
Camp et Stein (1943)	Ortho.	Turbulent	$\frac{4}{3} \cdot \sqrt{\frac{\nu}{\nu_p}} \cdot (r_i + r_j)^3$	Adaptation de la théorie de Kolmogorov
Saffman et Turner (1956)	Ortho.	Turbulent	$1,3 \cdot \sqrt{\frac{\nu}{\nu_p}} \cdot (r_i + r_j)^3$	Utilisation de la formule de Taylor
Levich (1962)	Ortho.	Turbulent	$13,8 \cdot \sqrt{\frac{\nu}{\nu_p}} \cdot (r_i + r_j)^3$	Utilisation du concept de diffusion turbulente
Delichatchios et Probstein(1975)	Ortho.	Turbulent	$\pi \cdot \sqrt{\frac{\nu}{15 \cdot \nu_p}} \cdot (r_i + r_j)^3$	Analogie avec la théorie cinétique des gaz

Le Tableau 4 n'est pas à visée exhaustive, mais a vocation à présenter les expressions historiquement fondamentales. En régime turbulent, on constate que la plupart de ces expressions supposent que les particules se situent dans les plus petits édifices de la turbulence. En pratique, lorsque les particules auront atteint une taille supérieure à l'échelle de Kolmogorov, cette hypothèse ne sera plus valable et d'autres mécanismes de collisions seront à prendre en compte. Dans ce cas la littérature propose d'autres expressions, notamment dans les travaux de Saffman et Turner [1956], East et Marshall [1954], ou encore Abrahamson [1975]. La connaissance de η_{turb} est donc essentielle : elle permet d'avoir une estimation du domaine de validité de l'expression envisagée. En pratique, les particules initiales ayant bien souvent une taille bien inférieure à η_{turb} , les expressions présentées dans ce tableau restent valables pour une grande partie du phénomène de coagulation.

Ces noyaux ont ensuite été complexifiés par l'ajout d'efficacités. Le Tableau 5 regroupe les expressions présentées dans ce chapitre (Péri. = Péricinétique, Ortho. = Orthocinétique, Hom. = Homocoagulation, Het. = Hétérocoagulation, Oui* signifie que V_r est considéré dans l'étude mais pas intégré de manière simple à des coefficients). Ces expressions peuvent prendre en compte les interactions hydrodynamiques, ainsi que les forces attractives de Van der Waals. Cependant, par souci de simplification et d'utilisation pratique, très peu d'approches intègrent de manière simple la présence de répulsions électrostatiques, limitant leur application au cas où l'agrégation est rapide. L'un des compromis proposé récemment est l'utilisation de modèles semi-empiriques, se basant plus sur une approche qualitative des phénomènes que sur une démarche pure-

ment théorique. L'efficacité de tels modèles, notamment lors d'une modélisation utilisant des bilans de population, a été prouvée, mais nécessite une adaptation pour chaque système particulière considéré.

Tableau 5 – Récapitulatif des principales caractéristiques des expressions d'efficacité citées

Auteur	Coagulation	Hom./Het.	V_a	V_r	Autres
Spielman	Péri.	Hom.	Oui	Oui	Interactions visqueuses
Han et Lawler	Péri.	Hét.	Oui	Non	-
Van de Ven et Mason	Ortho.	Hom.	Oui	Oui*	Effets de retardement pris en compte
Han et Lawler	Ortho.	Hét.	Oui	Oui*	Basé sur les travaux d'Adler
Higashitani	Ortho.	Hét.	Oui	Non	Effets de retardements aussi envisagés
Kusters	Ortho.	Hét.	Oui	Non	Prise en compte de la porosité
Selomulya	Ortho.	Hét.	-	-	Modèle semi-empirique

3 Prise en compte de la rupture

Les approches présentées jusqu'à présent considèrent le phénomène de coagulation comme étant purement agrégatif : deux édifices de taille inférieure se rencontrent pour former un édifice de taille supérieure, et ainsi de suite. En pratique, cette approche a été remise en question au fur et à mesure de l'avancée des découvertes dans le domaine. Il est désormais communément accepté que des phénomènes de rupture sont en compétition avec les phénomènes d'agrégation (Parker et al. [1972], Jarvis et al. [2005]). Au bout d'un temps suffisamment long, cette compétition des phénomènes va permettre l'obtention d'un état d'équilibre, aboutissant à une taille finale de particule.

3.1 Le phénomène de rupture

3.1.1 Erosion et fragmentation

La solidité d'un agrégat résulte d'interactions interparticulaires maintenant sa cohésion. Lorsque les contraintes hydrodynamiques à sa surface excèdent les forces maintenant l'agrégat cohérent, il y a rupture. Cette résistance à la rupture peut être présentée sous forme du nombre adimensionnel de Weber :

$$We = \frac{F}{J} \quad (66)$$

J désignant les forces de cohésion (la solidité de l'agrégat), et F les forces hydrodynamiques s'appliquant à la surface de l'agrégat. Si $We \ll 1$, l'agrégat restera cohérent. Si $We \gg 1$, l'agrégat rompra sous l'effet des interactions hydrodynamiques. Selon les

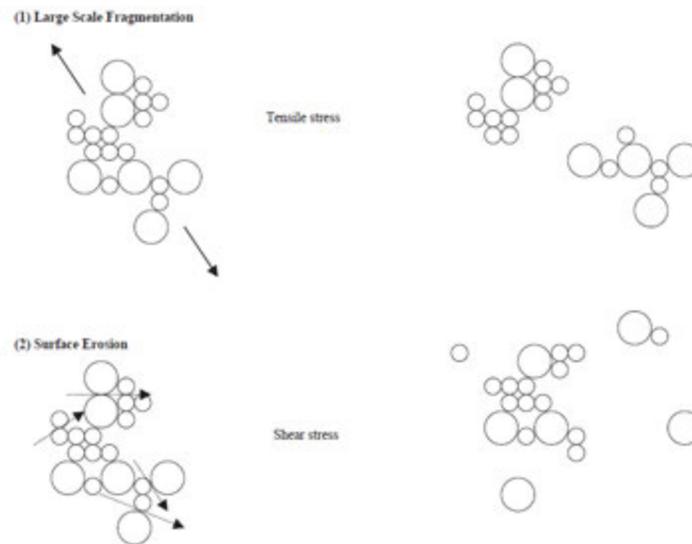


Figure 12 – Représentation des mécanismes de rupture (Jarvis et al. [2005])

conditions hydrodynamiques, plusieurs approximations de F sont proposées dans la littérature (Kusters [1991]), permettant d'estimer la rupture ou non d'un agrégat connaissant J .

Comme le montre la Figure 12, cette rupture peut être dû à deux mécanismes distincts (Jarvis et al. [2005]) :

1. **L'érosion de surface.** Dans ce cas, de petites particules sont enlevées de la surface de l'agrégat considéré, accroissant la polydispersité de la suspension. L'érosion est imputée aux contraintes de cisaillement agissant préférentiellement tangentiellement à l'agrégat.
2. **La fragmentation.** Ici, les contraintes agissant normalement vont provoquer la rupture de l'agrégat considéré en deux édifices de taille semblable. Contrairement à l'érosion, la fragmentation ne va pas générer de particules de petite taille.

3.1.2 L'approche semi-empirique de Parker

La présence de ces deux types de mécanismes, générés par deux types de contrainte différents, complexifie l'interprétation de la solidité d'un agrégat. Cependant, des techniques permettant d'estimer qualitativement cette solidité existent. L'une des approches classiques est l'utilisation de la formule semi-empirique de Parker (Parker et al. [1972], François [1987], Yeung et al. [1997]). En régime turbulent, cette formule permet de corréler le diamètre des agrégats à l'équilibre au taux de cisaillement moyen appliqué à la suspension. Sous forme logarithmique, la relation de Parker est la suivante :

$$\log(d) = \log(C) - \gamma \cdot \log(G) \tag{67}$$

d représente le diamètre de l'agrégat considéré, $\log(C)$ et γ sont des constantes empiriques traduisant la solidité de l'agrégat. Plus précisément, $\log(C)$ est souvent associé directement à la solidité de l'agrégat (à même cisaillement, plus $\log(C)$ est élevé, plus l'agrégat est solide (Bache [2004])). Son utilisation reste cependant assez restrictive. Cette valeur dépend en effet fortement de la technique de caractérisation utilisée et du procédé considéré (Jarvis et al. [2005]), et est donc principalement utilisable à titre comparatif, pour deux systèmes particuliers étudiés de manière similaire. γ va quant à lui être associé au mécanisme de dégradation, c'est à dire érosion ou fragmentation. Aux différentes échelles de la turbulence, l'énergie responsable de la rupture des agrégats ne va pas être fournie par le même type de mécanisme. Plus précisément :

1. Dans les plus petits édifices de la turbulence ($d < \eta_{turb}$), l'énergie dissipée va principalement être due aux interactions visqueuses.
2. Lorsque $d > \eta_{turb}$, la dissipation énergétique va principalement être imputée aux effets inertiels.

Cette distinction des mécanismes de dissipation énergétique va entraîner différentes valeurs théoriques de γ . Parker propose les valeurs répertoriées dans le Tableau 6.

Tableau 6 – Valeurs de γ selon la théorie de Parker

Dissipation énergétique	Mécanisme de rupture	γ
Visqueuse	Erosion	1
Visqueuse	Fragmentation	0,5
Inertielle	Erosion	2
Inertielle	Fragmentation	0,5

A noter que d'autres expressions de γ , se basant sur des analyses différentes, peuvent être trouvées dans la littérature (François [1987]). La publication initiale de Parker proposait l'utilisation de d_{max} comme valeur de d dans l'équation 67. Cependant, la formule a aussi été appliquée avec succès en considérant le diamètre médian des agrégats d_{50} (François [1987] ; Leentvaar et Rebhun [1983]) ainsi que le diamètre à 95% d_{95} (Bache et al. [1999]).

3.2 Modélisation de la rupture

Tout comme l'agrégation, pour être prise en compte dans des bilans de population, la rupture doit être modélisée. De manière analogue à l'agrégation, cette modélisation passe par deux termes :

- La définition d'un **noyau de rupture** S_i , traduisant la probabilité de rupture d'un agrégat i .
- La définition d'une **fonction de distribution** Γ_{ij} , représentant la distribution de fragments i issus d'agrégats j .

Bien que la connaissance de la rupture soit plus limitée que celle de l'agrégation, la littérature propose des expressions de noyaux de rupture et de fonctions de distribution.

3.2.1 Noyaux de rupture

Comme précisé par Marchisio et al. [2006], il existe deux principales classes de noyaux de rupture : les noyaux de type exponentiel et les noyaux sous forme de loi puissance. On désignera par la suite S_i le noyau de rupture considéré.

3.2.1.1 Noyau de type exponentiel

L'une des premières formulations de noyau de type exponentiel a été proposée par Delichatsios et Probstein [1976] dans le cadre de leur étude de coalescence de gouttes. En considérant une particule i de volume v_i et de diamètre d_i , ils ont abouti à l'expression suivante :

$$S_i = S(v_i) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{0.5} \cdot \frac{(\bar{u}^2)^{0.5}}{d_i} \cdot \left[\exp\left(-\frac{u_b^2}{\bar{u}^2}\right) \right] \quad (68)$$

Ici, (\bar{u}^2) représente la moyenne quadratique du gradient de vitesse entre deux points situés à une distance d_i , et u_b la vitesse à laquelle la rupture a lieu. Dans le domaine inertiel, le noyau de rupture peut être relié à l'énergie turbulente dissipée par l'expression de (\bar{u}^2) :

$$(\bar{u}^2) = 1,88 \cdot (\epsilon \cdot d_i)^{2/3} \quad (69)$$

Kusters [1991] a réutilisé l'expression développée par Delichatsios et Probstein, en l'adaptant au cas où les dissipations ont lieu dans le domaine visqueux. Dans ce cas, on peut écrire que :

$$\bar{u}^2 = d_i \cdot \left(\frac{2 \cdot \epsilon}{15 \cdot \nu}\right)^{0.5} \quad (70)$$

En remplaçant cette expression dans l'équation 68, et en exprimant de même la vitesse de rupture en fonction de ϵ_{ci} (dissipation énergétique critique impliquant la rupture), on obtient :

$$S_i = \left(\frac{4}{15 \cdot \pi}\right)^{0.5} \cdot \left(\frac{\epsilon}{\nu}\right)^{0.5} \cdot \left[\exp\left(-\frac{\epsilon_{ci}}{\epsilon}\right) \right] \quad (71)$$

Cette expression est rencontrée dans d'autres travaux abordant le sujet (Selomulya et al. [2003], Marchisio et al. [2006]). La principale difficulté dans l'utilisation de cette formule est la détermination de ϵ_{ci} . Marchisio et al. expriment le ratio $\frac{\epsilon_{ci}}{\epsilon}$ de la manière suivante :

$$\frac{\epsilon_{ci}}{\epsilon} = \frac{B}{G^2 \cdot a \cdot \left(\frac{m_i}{m_0}\right)^{\frac{1}{D_f}}} \quad (72)$$

Où B est un paramètre ajustable, m_i la masse de l'agrégat, m_0 la masse de la particule primaire de rayon a et D_f la dimension fractale. La notion de dimension fractale, permettant de traduire l'écart à la sphéricité de la forme d'un agrégat, sera abordée en détail dans le Chapitre 2. En ajustant B , il est donc possible de préciser au modèle à partir de quelle classe de taille la rupture devient vraiment significative. A noter que cette formule implique que des agrégats relativement ouverts (faible dimension fractale) se casseront plus facilement que des agrégats compacts puisque leur dissipation énergétique critique sera plus faible.

3.2.1.2 Noyau en loi de puissance

L'alternative au noyau de forme exponentielle est le noyau en loi de puissance. Une expression générale est présentée par Marchisio et al. [2006] :

$$S_i = P_1 \cdot G^{P_2} \cdot \left(a \cdot \left(\frac{m_i}{m_0}\right)^{\frac{1}{D_f}} \right)^{P_3} \quad (73)$$

P_1 , P_2 et P_3 étant des constantes. Wang et al. [2005] proposent une expression de la même forme, en expliquant qu'il est commun de prendre P_3 égal à 2, que P_2 est inversement proportionnel à la résistance des agrégats et qu'enfin, P_1 est déterminé de manière empirique.

3.2.2 Fonction de distribution

La fonction de distribution, pondérant le noyau de rupture lorsque l'on considère la génération d'une particule par ce phénomène, va contenir des informations concernant la taille des particules formées par la rupture d'un agrégat considéré. Plusieurs types de distributions peuvent être trouvées : binaire (le fragment est distribué en deux particules filles), ternaire (obtention de trois fragments), ou encore normale (distribution normale des fragments dans les classes inférieures). Dans le cas où la fragmentation est binaire, on trouve plusieurs formulations possibles de cette distribution (Marchisio et al. [2003b]), constituée de deux fonctions Delta δ centrées sur la valeur de volume (lorsque la fonction est exprimée en volume) prise par les fragments. Vlieghe [2014] récapitule les expressions volumiques de ces fonctions de distribution dans les cas de figure les plus fréquemment rencontrés :

- **Erosion** : en considérant un agrégat j , de volume V_j , donnant naissance à un premier fragment de volume V_0 et un second de volume $V_j - V_0$, on peut exprimer Γ_j :

$$\Gamma_j = \delta(V - V_0) + \delta(V - [V_j - V_0]) \quad (74)$$

- **Fragmentation symétrique** : les fragments obtenus sont de volume égal. On peut alors écrire :

$$\Gamma_j = 2\delta\left(V - \frac{V_j}{2}\right) \quad (75)$$

- **Fragmentation à ratio de masse fixé $1 : f$** . Dans ce cas, l'expression de Γ_j est la suivante :

$$\Gamma_j = \delta\left(V - \frac{1}{f+1}V_j\right) + \delta\left(V - \frac{f}{f+1}V_j\right) \quad (76)$$

- **Distribution uniforme** : dans ce cas, toutes les fragmentations possibles sont équiprobables et on peut écrire que :

$$\Gamma_j = \frac{2}{V_j} \quad (77)$$

3.3 Conclusion

Lorsque les agrégats sont soumis à une dissipation énergétique trop importante, les forces assurant leur cohésion ne suffisent plus à garantir l'intégrité de l'édifice particulaire. La rupture qui s'en suit est par nature amenée à changer la distribution de tailles d'une suspension : sa connaissance et sa quantification sont donc essentielles à la modélisation du phénomène de coagulation dans sa globalité. La prise en compte de la rupture permet d'expliquer l'apparition d'un état stationnaire où l'agrégation fait jeu égal avec la rupture. Alors que la connaissance du phénomène de coagulation s'est considérablement améliorée au fil des années, on constate que celle du phénomène de rupture est encore à un stade peu avancé. La modélisation usuelle prend en compte deux principales fonctions : le noyau de rupture et la fonction de distribution. La littérature propose quelques expressions pour ces fonctions, basées plus sur des constats empiriques que sur des lois théoriques. Cet aspect empirique a cependant un avantage : en ajustant les paramètres des lois de rupture considérées, de nombreux succès de modélisation de phénomènes d'agrégation/rupture sont reportés dans la littérature.

4 Coagulation et procédé

Les modèles de coagulation orthocinétique montrent que le taux de cisaillement influence grandement les vitesses de coagulation. L'influence du procédé sur le phénomène est donc non négligeable : selon le procédé, les distributions de cisaillement seront différentes, impliquant des cinétiques globales plus ou moins homogènes, et donc une qualité de produit final variable d'un procédé à l'autre pour un même taux de cisaillement moyen. Précisons les grandes catégories de procédés utilisés, et leur domaine d'application (industriel ou académique). On distingue trois grandes classes de procédés de coagulation :

- les cuves agitées ;
- les réacteurs de Taylor-Couette ;
- les réacteurs tubulaires.

D'un point de vue industriel, le principal procédé de coagulation utilisé est la **cuve agitée**. Historiquement, c'est en effet l'un des procédés clés des industries de transformation de la matière. Sa grande polyvalence en termes d'applications - réactions liquide-liquide, liquide-gaz, solide-liquide... - et en termes de modes de fonctionnement - discontinu ou continu - en fait un outil de choix. La cuve agitée est employée dans la très grande majorité des opérations nécessitant de mettre en contact plusieurs phases. Il est donc peu surprenant de voir ce procédé utilisé par l'industrie de la polymérisation, et plus précisément pour la coagulation de latex. La cuve agitée est souvent utilisée en fonctionnement batch, mais peut cependant être aussi utilisée en semi-continu, voire continu. Par volonté de se rattacher à une certaine réalité de terrain, de nombreuses études académiques de coagulation emploient aussi un tel procédé.

Dans le domaine académique, d'autres outils sont développés et utilisés, aux caractéristiques hydrodynamiques fondamentalement différentes. Les réacteurs de Taylor-Couette ont fait l'objet de nombreuses études de coagulation. Une présentation plus précise de ce type de réacteur, ainsi que des différents régimes hydrodynamiques associés, sera proposée ultérieurement (Chapitre 1, 4.2.2). De manière beaucoup plus restreinte, des applications de coagulation en réacteur continu existent aussi dans la littérature. Les applications en réacteur continu se limitent en général à l'utilisation d'une géométrie tubulaire. De par le risque de bouchage existant, très peu d'études ont été menées sur des géométries plus complexes, ou plus petites que l'échelle millimétrique en terme de taille caractéristique de l'écoulement.

Comme les modèles présentés auparavant nous le montrent, la coagulation orthocinétique est pleinement dépendante de l'hydrodynamique du procédé considéré, par le biais des taux de cisaillement. Après avoir défini les temps caractéristiques de la coagulation, nous nous intéresserons à l'étude du cisaillement dans les procédés sus-mentionnés, à l'aide d'exemples tirés de la littérature. Cette étude amènera donc à discuter des limitations liées à l'utilisation de grandeurs globales - comme la dissipation d'énergie moyenne - en lieu et place de valeurs plus locales. Les temps caractéristiques dépendant

de ces valeurs globales, ces considérations permettront aussi de réfléchir à la pertinence de comparer des temps de coagulation à des temps caractéristiques de procédé (temps opératoire en batch et temps de séjour en continu).

4.1 Temps caractéristiques de coagulation

L'analogie entre cinétique de coagulation et cinétique chimique permet de proposer en première approximation une expression de temps caractéristique égale au temps de demi-vie (Torres et al. [1991], Bremer et al. [1995]). Il s'agit du temps nécessaire à la diminution de moitié du nombre de particules dans la suspension par le phénomène d'agrégation. Cette approche a ensuite été affinée afin de prendre en compte la structure des agrégats par l'introduction de la dimension fractale dans les expressions.

4.1.1 Temps de demi-vie de coagulation

L'approche de Smoluchowski nous permet d'écrire, pour une suspension initiale monodisperse de particules sphériques, que :

$$\frac{dN}{dt} = -k_a \cdot N^2 \quad (78)$$

k_a pouvant désigner un noyau de coagulation péricinétique ou orthocinétique. Cette équation est analogue à une cinétique chimique du second ordre. On peut alors, en première approximation, utiliser cette équation pour estimer un temps de coagulation, ici analogue à un temps de demi-vie. Dans le cas d'une cinétique de second ordre, on a :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_a \cdot N_0} \quad (79)$$

4.1.1.1 Temps de demi-vie pour une coagulation péricinétique

En réutilisant l'équation 79, dans le cas d'une coagulation péricinétique de particules de rayon a , et en l'absence d'interactions particulières, on peut écrire que (Bremer et al. [1995]) :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_a \cdot N_0} = \frac{1}{\frac{4 \cdot k_B \cdot T}{3 \cdot \mu} \cdot \frac{3 \cdot \phi_0}{4 \cdot \pi \cdot a^3}} = \frac{\pi \cdot \mu \cdot a^3}{k_B \cdot T \cdot \phi_0} \quad (80)$$

Dans ce cas, $t_{1/2}$ sera principalement fonction du rayon initial des particules et de leur fraction volumique ϕ_0 . A titre d'exemple, le Tableau 7 propose quelques valeurs de temps de demi-vie péricinétique pour des suspensions de rayon initial $a = 40, 100$ et 200 nm, à des valeurs de $\phi_0 = 10^{-6}, 10^{-4}$ et 10^{-2} , à $T = 25^\circ\text{C}$ en milieu aqueux.

4.1 Temps caractéristiques de coagulation

Tableau 7 – Temps de demi-vie Brownien pour $a = 40$ nm, 100 nm et 200 nm, dans de l'eau, à $T = 25^\circ\text{C}$

a = 40 nm		a = 100 nm		a = 200 nm	
$\phi_0(-)$	$t_{1/2}(\text{s})$	$\phi_0(-)$	$t_{1/2}(\text{s})$	$\phi_0(-)$	$t_{1/2}(\text{s})$
10^{-6}	$4,9.10^1$	10^{-6}	$7,6.10^2$	10^{-6}	$6,1.10^3$
10^{-4}	$4,9.10^{-1}$	10^{-4}	7,6	10^{-4}	$6,1.10^1$
10^{-2}	$4,9.10^{-3}$	10^{-2}	$7,6.10^{-2}$	10^{-2}	$6,1.10^{-1}$

4.1.1.2 Temps de demi-vie pour une coagulation orthocinétique

De même que dans le cas de la coagulation péricinétique, nous pouvons exprimer un temps de demi-vie pour une coagulation orthocinétique, en considérant k_a comme dépendant du rayon initial des particules :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_a \cdot N_0} = \frac{1}{\frac{16 \cdot G \cdot a^3}{3} \cdot \frac{3 \cdot \phi_0}{4 \cdot \pi \cdot a^3}} = \frac{\pi}{4 \cdot G \cdot \phi_0} \quad (81)$$

Contrairement au cas précédent, la taille des particules n'a ici pas d'influence sur le temps de demi-vie. Seule la fraction volumique de la suspension et le taux de cisaillement moyen G vont influencer sur ce temps.

Tableau 8 – Temps de demi-vie orthocinétique pour $G = 10 \text{ s}^{-1}$, 100 s^{-1} et 1000 s^{-1}

G = 10 s⁻¹		G = 100 s⁻¹		G = 1000 s⁻¹	
$\phi_0(-)$	$t_{1/2}(\text{s})$	$\phi_0(-)$	$t_{1/2}(\text{s})$	$\phi_0(-)$	$t_{1/2}(\text{s})$
10^{-6}	$7,9.10^4$	10^{-6}	$7,9.10^3$	10^{-6}	$7,9.10^2$
10^{-4}	$7,9.10^2$	10^{-4}	$7,9.10^2$	10^{-4}	$7,9.10^1$
10^{-2}	7,9	10^{-2}	$7,9.10^{-1}$	10^{-2}	$7,9.10^{-2}$

A noter que cette expression, bien qu'utilisée dans la littérature (Torres et al. [1991]), est ici aussi assez limitée. Les noyaux orthocinétiques dépendent en effet du rayon des particules en collision, et sont donc censés évoluer au cours de la coagulation, ce que cette approche ne prend pas en compte.

4.1.2 Temps de coagulation : approche fractale

Les estimations présentées ci-dessus sont fréquemment employées dans la littérature, mais présentent cependant un inconvénient majeur : la structure des agrégats n'est pas prise en compte dans ces expressions. Afin d'obtenir des estimations plus précises, Bremer et al. [1995] proposent une approche prenant en compte la dimension fractale moyenne des agrégats D_f . En premier lieu, les auteurs définissent le nombre de particules primaires dans un agrégat comme suit :

$$n_{part} = \left(\frac{R}{a}\right)^{D_f} \quad (82)$$

Ici, R représente le rayon de l'agrégat considéré et a le rayon des particules primaires (en considérant une suspension initiale monomodale). Puis, ils définissent la concentration en agrégats N comme étant le rapport de N_0 sur n_{part} (on suppose la suspension monodisperse), permettant d'aboutir à :

$$N = \frac{3}{4\pi} \phi_0 \cdot a^{D_f-3} \cdot R^{-D_f} \quad (83)$$

En dérivant cette expression par rapport à R , et en injectant le résultat dans le bilan présenté équation 78, les auteurs proposent donc la détermination de temps de coagulation en résolvant l'intégrale suivante :

$$t_c = \int_a^{R_c} \frac{dt}{dR} \cdot dR \quad (84)$$

Dans ce cas, la détermination du temps de coagulation nécessite de connaître R_c , ordre de grandeur de taille à partir duquel l'opérateur voit les agrégats se former. Alors que cette valeur peut sembler arbitraire, l'auteur justifie sa démarche en expliquant qu'en pratique, de nombreux systèmes coagulent très rapidement après que les agrégats aient dépassé une taille critique, inférieure à R_c .

4.1.2.1 Temps de coagulation péricinétique

En intégrant l'équation 84 dans le cas d'une coagulation péricinétique, les auteurs ont abouti à l'expression de t_c suivante :

$$t_c = t_{1/2} \cdot \left[\left(\frac{R_c}{a}\right)^{D_f} - 1 \right] \quad (85)$$

4.1.2.2 Temps de coagulation orthocinétique

Après intégration, les auteurs proposent l'expression de temps caractéristique t_c suivante, dans le cas où $D_f < 3$:

$$t_c = \frac{\pi \cdot D_f}{4 \cdot G \cdot (3 - D_f) \cdot \phi_0} \cdot \left[1 - \left(\frac{R_c}{a} \right)^{D_f - 3} \right] \quad (86)$$

Lorsque $D_f = 3$ (cas d'une sphère), l'intégration donne :

$$t_c = \frac{3 \cdot \pi}{4 \cdot G \cdot \phi_0} \cdot \ln\left(\frac{R_c}{a}\right) \quad (87)$$

Par nature, t_c est différent de $t_{1/2}$ (ce dernier ne prenant à aucun moment compte de la variation de taille de l'agrégat). Il est donc normal d'avoir des différences entre t_c et $t_{1/2}$ lorsque $D_f = 3$.

4.1.2.3 Temps de coagulation en présence de phénomènes péricinétiques et orthocinétiques

Considérons une agrégation initialement péricinétique, puis orthocinétique. Comme l'expliquent Bremer et al. [1995], on peut distinguer deux temps dans le processus d'agrégation : le temps nécessaire à l'obtention d'un agrégat suffisamment grand pour que la composante orthocinétique soit prédominante, et le temps nécessaire pour que ces agrégats deviennent visibles à l'œil nu et atteignent la taille R_c . Les auteurs ont considéré la seconde étape très rapide devant la première. Dans ce cas, il est possible d'estimer R_c : c'est la valeur de R à partir de laquelle k_a orthocinétique ($\frac{16 \cdot G \cdot R^3}{3}$) devient supérieur à k_a péricinétique ($\frac{4 \cdot k_B \cdot T}{3 \cdot \mu}$). En égalisant les expressions, on obtient :

$$R_c = \left(\frac{k_B \cdot T}{4 \cdot G \cdot \mu} \right)^{1/3} \quad (88)$$

Après intégration, on aboutit à une expression de temps caractéristique :

$$t_c = \frac{\pi}{4 \cdot \phi_0 \cdot G} \cdot \left(\frac{4 \cdot \mu \cdot G \cdot a^3}{k_B \cdot T} \right)^{\frac{3 - D_f}{3}} \quad (89)$$

Dans le cas où l'on considère l'agrégation comme étant la somme d'une contribution péricinétique et d'une contribution orthocinétique, une expression de t_c peut aussi être formulée :

$$t_c = \frac{K}{\phi_0 \cdot G} \cdot \left(\frac{4 \cdot \mu \cdot G \cdot a^3}{k_B \cdot T} \right)^{\frac{3 - D_f}{3}} \quad (90)$$

K étant une constante qui dépend de D_f . Des valeurs pour K lorsque $D_f = 1,5$ et 2 sont fournies dans les travaux de Bremer et al. [1995]. Etant donné la complexité des phénomènes mis en jeu, et la simplicité des équations utilisées pour aboutir à ces temps caractéristiques, ces derniers ne doivent pas être considérés quantitativement. Cependant, ils permettent d'avoir un ordre de grandeur respectable de la durée du phénomène considéré.

4.2 Procédés et distribution de cisaillement

Les paramètres influençant l'hydrodynamique dans un procédé peuvent être nombreux. Dans le cas d'une cuve agitée, ses dimensions, le type d'agitateur ou encore la vitesse de ce dernier vont avoir une influence majeure. Pour un réacteur tubulaire, la vitesse moyenne de l'écoulement et sa structure (garni ou non) vont être primordiaux. Il est donc difficile de précisément quantifier l'impact de chaque paramètre sur le cisaillement généré dans un procédé. Afin de saisir les particularités hydrodynamiques de chaque procédé considéré, quelques bases théoriques et exemples d'études sont choisis et présentés ci-après. Ces éléments serviront de support pour une discussion sur l'influence du procédé sur le phénomène d'agrégation/rupture. Commençons par le procédé le plus fréquemment employé, la cuve agitée.

4.2.1 Cuve agitée et cisaillement

4.2.1.1 Caractéristiques hydrodynamiques d'une cuve agitée

En génie des procédés, la caractérisation hydrodynamique globale repose sur la détermination du nombre de Reynolds, traduisant l'importance des forces inertielles par rapport aux forces visqueuses. Dans le cas d'une cuve agitée, on peut le définir de telle manière :

$$Re = \frac{N_{imp} \cdot d_{imp}^2}{\nu} \quad (91)$$

Avec N_{imp} la vitesse de rotation de l'agitateur, d_{imp} le diamètre de l'agitateur et ν la viscosité cinématique du fluide agité. La valeur de ce nombre adimensionnel va permettre de connaître le régime hydrodynamique de la cuve : laminaire, transitoire ou turbulent. Usuellement, on définit aussi un nombre de puissance N_p . Ce nombre est en relation directe avec le type de mobile employé : il est lié au coefficient de traînée de l'agitateur dans le fluide, et va permettre de caractériser la puissance consommée. On le définit comme tel :

$$N_p = \frac{P}{\rho \cdot N_{imp}^3 \cdot d_{imp}^5} \quad (92)$$

Avec P la puissance d'agitation. Pour un type d'agitateur et une configuration donnés, la littérature propose des abaques permettant de déterminer N_p en fonction de Re . En régime turbulent, N_p devient indépendant de Re . Comme le montre l'expression précédente, le nombre de puissance est directement lié à la puissance dissipée dans le procédé. On peut alors définir l'énergie massique dissipée par unité de volume ϵ en fonction de N_p par la relation suivante :

$$\epsilon = \frac{P}{\rho \cdot V_R} = \frac{N_p \cdot N_{imp}^3 \cdot d_{imp}^5}{\frac{\pi}{4} \cdot D^3} \quad (93)$$

D représente le diamètre de la cuve : l'expression en fonction de N_p présentée ici suppose donc que la cuve est en configuration standard (donc hauteur de milieu réactionnel = diamètre de la cuve). La connaissance de ϵ permet enfin d'avoir accès au taux de cisaillement moyen dans la cuve, G :

$$G = \sqrt{\frac{\epsilon}{\nu}} \quad (94)$$

Il est donc possible d'estimer simplement le taux de cisaillement moyen en connaissant la puissance dissipée moyenne dans la cuve. Cependant, ce cisaillement n'est pas spatialement homogène. L'étude des différents types d'agitateurs permet de comprendre l'origine de cette disparité. La littérature fait la distinction entre deux types principaux d'agitateur : les agitateurs à refoulement radial, et les agitateurs à refoulement axial.

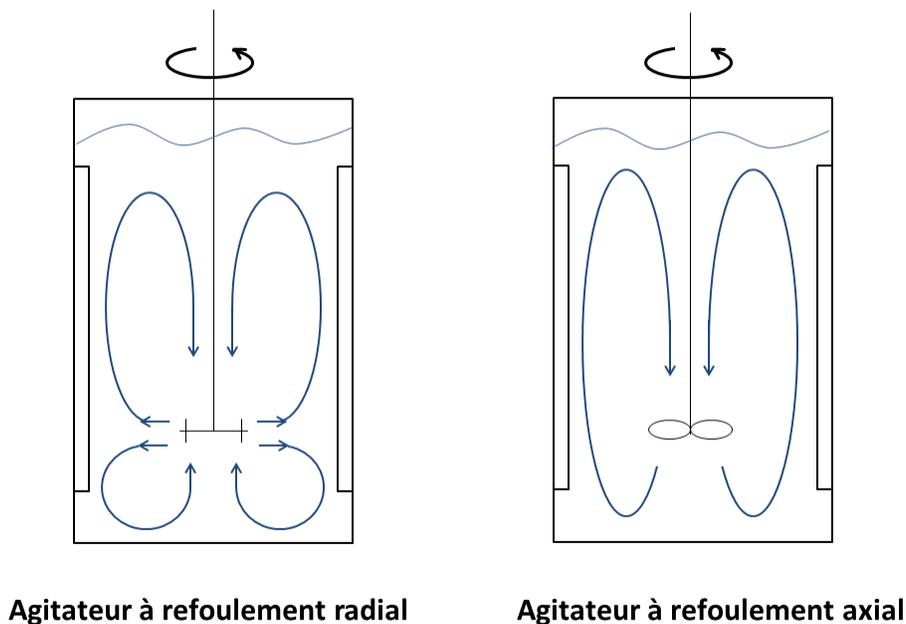


Figure 13 – Boucles de recirculation créées par un agitateur à refoulement radial et un agitateur à refoulement axial

Ces agitateurs se distinguent par les boucles de circulation qu'ils génèrent (Figure 13). Les agitateurs à refoulement radial - comme les turbines de Rushton - vont générer un mouvement de fluide dans une direction perpendiculaire à l'axe de l'arbre d'agitation. Au niveau de la paroi, le flux se divise en deux courants, et l'on note la formation de deux boucles de circulation, une boucle importante dans la partie supérieure de la cuve

et une boucle plus petite en dessous de la turbine. Les agitateurs à refoulement axial - comme les hélices - vont au contraire créer une seule boucle de circulation, le fluide circulant de bas en haut à proximité de la paroi de la cuve, et de haut en bas à proximité de l'arbre d'agitation. Lorsqu'un mobile d'agitation est en mouvement, un certain débit de fluide va passer à travers le mobile d'agitation : il s'agit du débit de pompage Q_p . En adimensionnalisant ce débit par certaines grandeurs caractéristiques de la cuve, il est possible de définir le nombre de pompage N_{Q_p} .

$$N_{Q_p} = \frac{Q_p}{d_{imp}^3 \cdot N_{imp}} \quad (95)$$

En régime turbulent, N_{Q_p} va être constant. Le débit de pompage va induire un débit d'entraînement. La somme du débit de pompage et du débit d'entraînement est appelé débit de circulation Q_c , qui est considéré comme proportionnel au débit de pompage ($Q_c = p \cdot Q_p$, où p est compris entre 1,2 et 1,5 pour des hélices, et entre 1,5 et 2 pour des turbines). De même que N_{Q_p} , on peut définir un nombre de circulation N_{Q_c} :

$$N_{Q_c} = \frac{Q_c}{d_{imp}^3 \cdot N_{imp}} \quad (96)$$

A partir de ces grandeurs, on définit le temps de circulation t_{circ} comme suit :

$$t_{circ} = \frac{V_R}{Q_c} = \frac{\frac{\pi}{4} \cdot D^3}{N_{Q_c} \cdot d_{imp}^3 \cdot N_{imp}} \quad (97)$$

Ce temps de recirculation va permettre une estimation du temps qu'un élément de fluide met à parcourir la cuve, et est donc pleinement dépendant de la nature de l'agitateur et de ses dimensions.

La consommation énergétique de ces mobiles va en outre être bien différente. En régime turbulent, le nombre de puissance d'un agitateur à refoulement radial sera en général plus élevé que celui d'un agitateur à refoulement axial (de 2 à 5 fois plus élevé). A même G global, pour deux agitateurs distincts, on aura donc deux profils de boucles de recirculation différents, associés à des vitesses de rotation différentes. Localement, les taux de cisaillement de ces deux systèmes seront certainement bien différents. La présence de minima - et surtout de maxima - locaux différents laisse entrevoir des comportements face à l'agrégation différents, difficilement appréhendables par l'utilisation d'une valeur globale.

4.2.1.2 Etude de la distribution de cisaillement dans une cuve

L'étude des champs de vitesse en cuve agitée fait l'objet d'une vaste littérature. Les résultats présentés dans la suite de ce paragraphe se situent en régime turbulent, pour lequel la littérature est particulièrement fournie. D'un point de vue expérimental, de nombreuses études se basent sur la détermination de champs de vitesses par des méthodes de type Laser Doppler Anemometry (LDA) ou encore Particle Image Velocimetry (PIV)

pour ensuite étudier la turbulence (Costes and Couderc [1988a,b], Sheng et al. [1998, 2000]). Le développement de la CFD et de modèles de turbulence (k- ϵ , SST...) a aussi permis d'envisager la résolution du problème d'un point de vue numérique (Derksen and Van den Akker [1999], Gimbut et al. [2012], Ammar et al. [2011]). L'intérêt de ce type d'étude est d'avoir une information très locale sur les différentes grandeurs hydrodynamiques (vitesse, énergie cinétique turbulente, dissipation énergétique).

Plus précisément, l'étude de la dissipation énergétique est d'intérêt pour les scientifiques. Comme précisé par Lane [2015], outre la détermination des distributions de taux de cisaillement, les phénomènes de transfert massique et de micromélange vont être dépendants de cette dissipation énergétique. Plusieurs études se sont intéressées à la détermination locale de la dissipation énergétique. D'un point de vue expérimental, les travaux de Zhou and Kresta [1996] ont proposé une étude de la dissipation énergétique maximale et locale dans une cuve agitée en fonction du type d'agitateur utilisé (un agitateur à refoulement radial et trois à refoulement axial) et de la configuration de la cuve. Les valeurs ont été déduites de mesures par LDA. Bugay et al. [2002] ont utilisé une technique de PIV pour analyser l'hydrodynamique d'une cuve munie d'un agitateur à refoulement axial (Lightnin A310), au niveau de la zone de décharge. A l'aide d'un bilan énergétique sur l'énergie cinétique turbulente, les auteurs ont proposé des profils de ϵ dans cette zone. D'un point de vue purement numérique, plusieurs études ont aussi présenté des distributions de puissance dissipée dans une cuve agitée (Yeoh et al. [2004], Hartmann et al. [2004]), en utilisant différentes approches de simulation (LES, RANS...). En pratique, les modélisations par CFD d'énergie turbulente et de sa dissipation s'avèrent encore relativement limitées et imprécises (Lane [2015]), mais suffisantes pour illustrer les hétérogénéités de distribution existantes.

Les travaux de Lane [2015] proposent une simulation de cuve agitée par un agitateur de type Lightnin A310, à refoulement axial. La cuve est cylindrique, de diamètre interne 0,45 m (égal à la hauteur de liquide), et équipée de 4 chicanes. L'agitateur, de diamètre 0,15 m, est placé à 0,15 m du fond de cuve. Les simulations sont effectuées en régime turbulent, à $Re = 70000$ ($N_{imp} = 200 \text{ tr.min}^{-1}$), le fluide est de l'eau. Les résultats présentés Figure 14 ont été obtenus avec un modèle de turbulence SST (Shear Stress Transport).

On constate que les zones de vitesses élevées (et de gradients élevés), au niveau du refoulement de l'agitateur, vont correspondre aux zones où la dissipation énergétique est maximale. Les ordres de grandeur, dans le cas de cette simulation, sont aussi particulièrement parlants : entre les zones de faible dissipation et celles de forte dissipation, la valeur de ϵ est multipliée par environ 100. La dissipation énergétique est donc très loin d'être homogène dans un tel procédé.

Un exemple de simulation avec un agitateur à refoulement radial (turbine de Rushton), issu des travaux de Hartmann et al. [2004], est visible Figure 15. Le procédé modélisé est une cuve cylindrique en configuration standard, de diamètre 150 mm, avec 4 chicanes. Le diamètre de l'agitateur est de 50 mm, et est placé à 50 mm du fond de

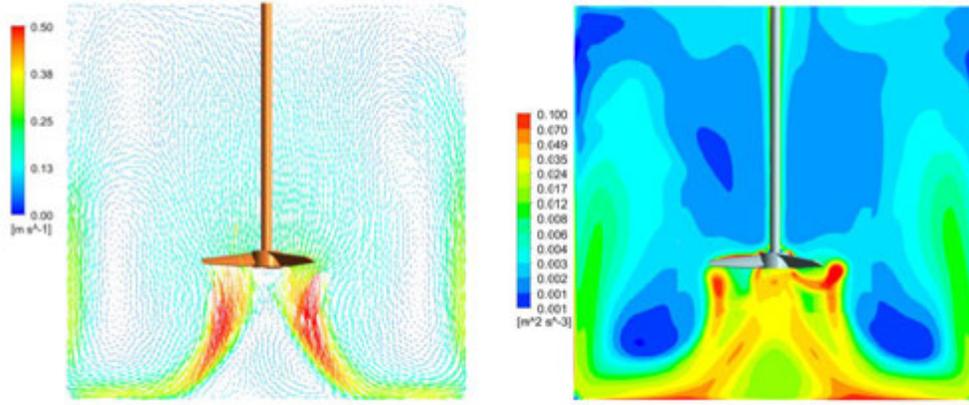


Figure 14 – Représentation des champs de vitesses (à gauche) et de la dissipation énergétique (à droite) obtenues avec un agitateur Lightnin A310 en cuve agitée cylindrique (Lane [2015])

la cuve. Le liquide de travail est de l’huile de silicone, et le nombre de Reynolds correspondant aux conditions de travail est $Re = 7300$. Les résultats présentés ici sont issus d’une simulation LES (Large Eddy Simulation, modèle de Voke).

La figure de gauche présente les champs de vitesses obtenus, ainsi que la distribution d’énergie cinétique turbulente calculée. La figure de droite présente quant à elle la dissipation d’énergie cinétique turbulente, adimensionnée. Dans ce cas de figure, on peut aussi noter que la dissipation énergétique est très hétérogène, avec un ratio supérieur à 400 entre les valeurs de dissipations au niveau du refoulement de l’agitateur et dans le bulk.

Quelle que soit la configuration de la cuve (et le type d’agitateur utilisé), la problématique sera la même : les champs de vitesses, les taux de cisaillement et les puissances dissipées dans une cuve sont très hétérogènes, et pourront grandement influencer la coagulation à l’échelle locale. Cette hétérogénéité peut amener certains temps caractéristiques, au delà du simple temps opératoire, à être pertinents dans le cas de la coagulation.

4.2.1.3 Influence de l’intensité du cisaillement et de son temps d’application sur la coagulation

Lorsqu’une cuve agitée est en fonctionnement, un certain débit de fluide Q_p (débit de pompage) va passer à travers le mobile d’agitation. La disparité de cisaillements en

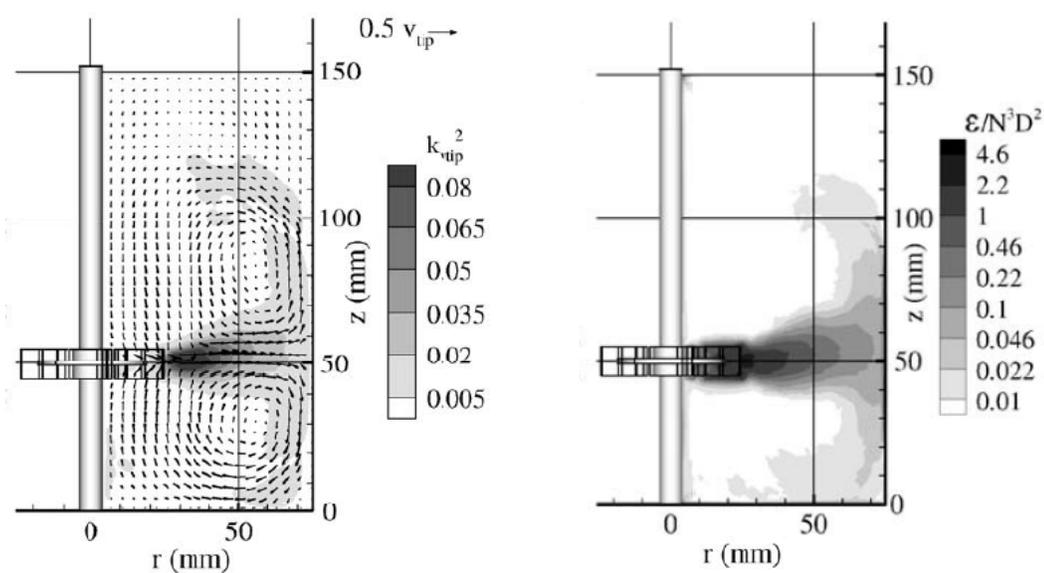


Figure 15 – Représentation des champs de vitesses et de l'énergie cinétique turbulente k (à gauche) et de la dissipation énergétique normalisée (à droite) obtenue avec une turbine de Rushton en cuve agitée cylindrique (Hartmann et al. [2004])

cuve agitée a poussé plusieurs auteurs (Kemmere [1999] Spicer et al. [1996]) à utiliser la notion de temps de recirculation t_{circ} afin d'estimer la fréquence à laquelle les agrégats sont soumis à la zone de forts cisaillements au niveau de l'agitateur.

Spicer et al. ont étudié la coagulation de particules de polystyrène (diamètre initial $d_0 = 870$ nm) en présence de sulfate d'aluminium en cuve agitée. Leur objectif étant d'observer l'éventuelle influence de l'agitateur sur les résultats obtenus en agrégation, ils ont considéré trois agitateurs différents : une turbine de Rushton (refoulement radial), une turbine à 4 pales inclinées (refoulement mixte axial-radial) et une hélice à 3 pales (refoulement axial). G désignera le taux de cisaillement moyen dans la cuve.

Les évolutions de t_{circ} en fonction de G calculés par Spicer et al. sont présentées Figure 16.

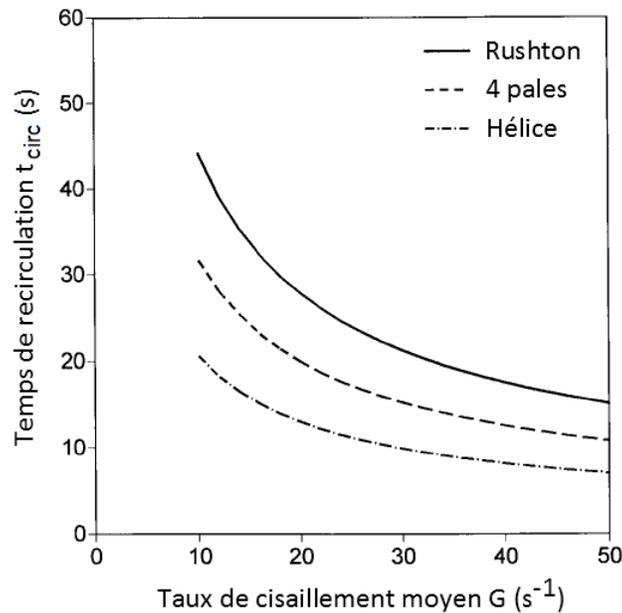


Figure 16 – Evolution du temps de recirculation en fonction de G pour trois agitateurs différents (Spicer et al. [1996])

A G identique, la turbine de Rushton présentera le t_{circ} le plus élevé, l'hélice à 3 pales le t_{circ} le plus faible. Ces considérations établies, Spicer et al. ont mené des études de coagulation à $G = 25$ s^{-1} , et observé la taille ainsi que la dimension fractale D_f des agrégats, afin d'avoir une information sur leur structure. Les résultats de taille obtenus sont présentés Figure 17.

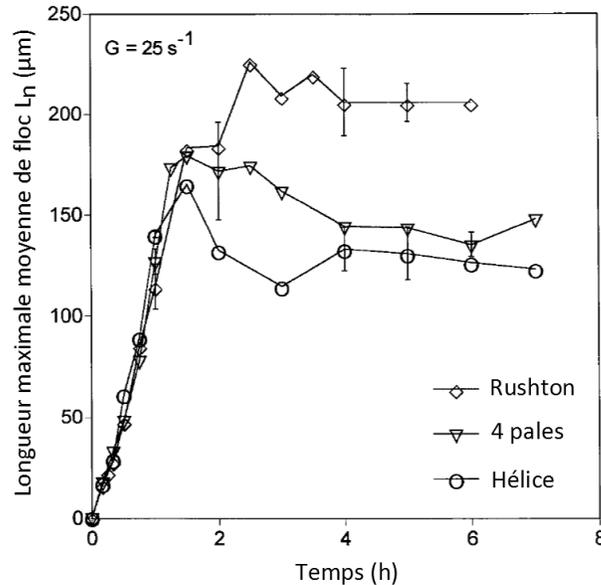


Figure 17 – Evolution de la taille d’agrégats de polystyrène en cuve agitée en fonction du temps, $G = 25 \text{ s}^{-1}$, pour trois agitateurs distincts (Spicer et al. [1996])

Alors que peu d’influence sur la structure a été observé, il en est autrement de la taille. **A cisaillement global constant, on obtiendra différentes tailles finales pour différents agitateurs.** L’une des suggestions faites par Spicer et al. est que la rupture a préférentiellement lieu au niveau de l’agitateur, où les cisaillements sont les plus élevés, plutôt que dans l’ensemble du volume. Cette observation est d’autant plus valable que les agrégats formés dans ces expériences sont relativement compacts et donc résistants à de faibles cisaillements. Parmi les agitateurs considérés, la turbine de Rushton - proposant le temps de recirculation le plus élevé - offrira les plus gros agrégats puisque ces derniers seront moins souvent présents dans la zone de forte dissipation énergétique.

De plus, Spicer et al. ont étudié l’influence du temps de recirculation sur la taille finale des agrégats, en superposant les résultats obtenus avec les trois agitateurs étudiés (Figure 18).

L’évolution de la taille avec le temps de recirculation est quasi-linéaire, confirmant l’importance fondamentale du temps d’exposition des agrégats aux fortes zones de dissipation énergétique, et validant par cela même que la rupture a essentiellement lieu dans la zone de l’agitateur. En observant les résultats plus finement, on constate aussi qu’à t_{circ} identique, l’hélice à 3 pales fournit des agrégats légèrement plus grands que la turbine à 4 pales inclinées, qui elle même fournit des agrégats un peu plus grands que la turbine de Rushton. Ces résultats sont explicables par le fait qu’à taux de cisaillement global donné, c’est la turbine qui produit localement les plus forts taux de cisaillement, ce qui est en accord avec sa plus grande consommation énergétique.

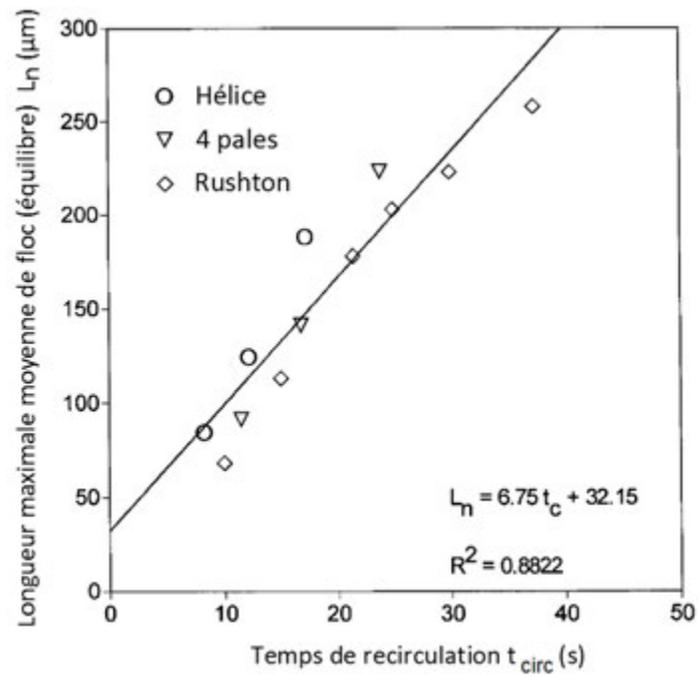


Figure 18 – Evolution de la taille d'agrégats de polystyrène en cuve agitée en fonction de t_{circ} (Spicer et al. [1996])

4.2.2 Réacteur de Taylor-Couette et cisaillement

4.2.2.1 Caractéristiques hydrodynamiques d'un réacteur de Taylor-Couette

Le réacteur de Taylor-Couette est constitué de deux cylindres concentriques, comme le montre le schéma de principe présenté Figure 19. Le cylindre interne, de rayon R_i , est animé d'un mouvement de rotation à la vitesse Ω . Le cylindre externe, de rayon R_e (épaisseur de paroi exclue), est creux. La solution réactive est donc placée dans l'entrefer d'épaisseur $E = R_e - R_i$ situé entre les deux cylindres. Cette géométrie est en général décrite par deux grandeurs : le rapport des rayons R_i/R_e et le rapport d'aspect $H_{TC}/(R_e - R_i)$, H_{TC} étant la hauteur du réacteur.

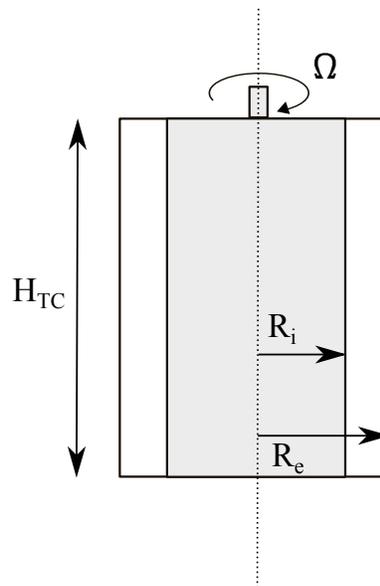


Figure 19 – Représentation schématique d'un réacteur de Taylor-Couette

Alors qu'en cuve agitée, le nombre de Reynolds Re va caractériser les écoulements, dans le cas d'un réacteur de Taylor-Couette, le nombre de Taylor Ta est utilisé. Ta peut s'écrire comme suit :

$$Ta = \frac{\Omega^2 \cdot R_i \cdot (R_e - R_i)^3}{\nu^2} \quad (98)$$

Ce nombre compare les forces centrifuges aux forces visqueuses et va permettre - tout comme Re - la distinction entre différents régimes hydrodynamiques. L'objectif est de présenter de manière succincte les différentes transitions pouvant exister lorsque le cylindre externe est fixe. Pour plus de précisions concernant l'établissement de ces régimes et les travaux historiquement associés, le lecteur est invité à se référer aux

thèses de Coufort [2004] et Nemri [2013]. Dans le cas d'un réacteur de Taylor-Couette, ces travaux décrivent plusieurs régimes hydrodynamiques :

- L'écoulement de Couette. Lorsque la vitesse de rotation est faible, l'écoulement est laminaire et axisymétrique, les lignes de courant se présentent sous la forme de cercles concentriques.
- Le régime des tourbillons de Taylor (Taylor Vortex Flow). Taylor a montré qu'au delà d'une certaine valeur de Ta , des cellules stationnaires de forme torique - des "rouleaux" - se forment. Ces cellules sont générées de telle manière que deux cellules adjacentes seront à contre-courant.
- L'écoulement tourbillonnaire ondulant (Wavy Vortex Flow). Au delà d'une certaine vitesse de rotation, l'écoulement perd sa stationnarité et des ondulations au niveau des séparations entre cellules apparaissent. Quelle que soit la cellule considérée, les ondulations vont suivre la même direction (axiale) avec la même phase. Ce régime est appelé "singly periodic wavy vortex flow" : dans ce cas, l'écoulement possède une unique fréquence temporelle. En augmentant la vitesse de rotation, une seconde fréquence temporelle entre en jeu. La vitesse devient périodique dans le temps, l'amplitude des ondulations varie elle aussi périodiquement. On parle alors de "doubly periodic wavy vortex flow". A des vitesses encore plus élevées, l'écoulement devient chaotique et des tourbillons apparaissent. Cet écoulement est désigné comme étant "chaotic wavy vortex flow".
- L'écoulement de Taylor turbulent (Turbulent Vortex Flow). Ce régime est caractérisé par la persistance des édifices tourbillonnaires malgré la disparition des ondulations. L'écoulement conserve cependant une périodicité spatiale par rapport à l'axe.
- L'écoulement turbulent. L'augmentation de la vitesse permet le développement d'un écoulement purement turbulent, caractérisé par l'absence de périodicité spatiale.

4.2.2.2 Etude de la distribution de cisaillement dans un réacteur de Taylor Couette

La distribution de dissipation énergétique ϵ va présenter des caractéristiques autres que dans le cas d'une cuve agitée. Dans le cas d'un réacteur de Taylor-Couette de dimensions $R_i = 0,1$ m et $R_e = 0,115$ m, Coufort et al. [2005] ont déterminé par CFD le profil de ϵ en fonction de la distance au cylindre interne pour différentes hauteurs z , en conditions turbulentes. Les résultats obtenus sont représentés Figure 20. On constate que la majeure partie de la dissipation énergétique va avoir lieu aux parois, et ce de manière relativement indépendante de la hauteur considérée. Dans le reste de l'entrefer, la dissipation est relativement homogène et stable, avec une valeur bien plus faible qu'aux parois.

La dissipation observée s'avère bien différente de celle offerte par une cuve agitée. En traçant la distribution en nombre des échelles de Kolmogorov (Figure 21), directement

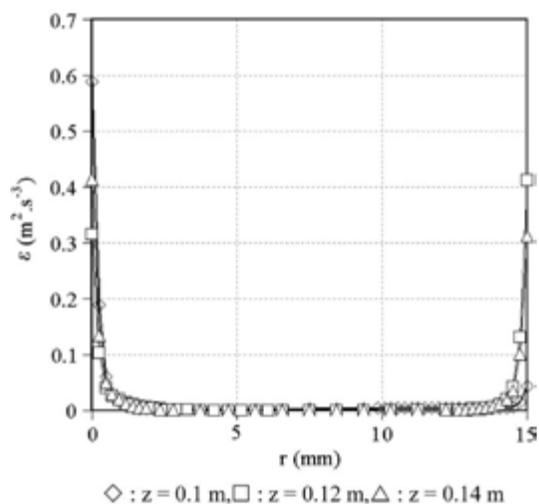


Figure 20 – Evolution de ϵ dans la direction radiale à valeurs de position axiale fixées ($\Omega = 17 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$) (Coufort et al. [2005])

liées à la distribution des puissances dissipées, on remarque la présence de deux pics : l'un correspondant aux fortes valeurs rencontrées à la paroi (faible η), l'autre à la dissipation dans l'entrefer.

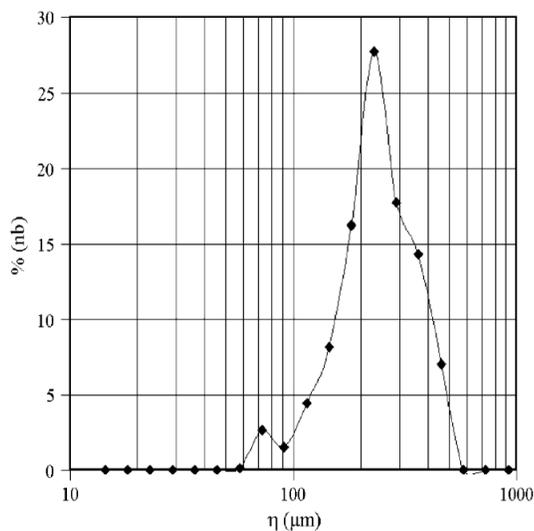


Figure 21 – Distribution en nombre de η en réacteur de Taylor-Couette à $\Omega = 17 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ (Coufort et al. [2005])

A la vue de ces répartitions, Coufort et al. suggèrent de considérer la valeur de ϵ la

plus probable au regard de la distribution en nombre plutôt que la valeur moyenne - communément utilisée - pour prendre efficacement en compte l'influence de l'hydrodynamique sur le phénomène d'agrégation/rupture. A conditions hydrodynamiques équivalentes, un changement de géométrie va permettre un changement de distribution des échelles de la turbulence, pouvant influencer sensiblement sur les résultats expérimentaux de distribution de tailles.

De par le contrôle de l'hydrodynamique qu'il propose (dissipation majoritairement localisée aux parois, relativement stable dans l'entrefer en régime turbulent), le réacteur de Taylor-Couette est fréquemment employé pour l'étude des phénomènes d'agrégation/rupture et restructuration (Coufort [2004], Vlieghe [2014], Marchisio et al. [2006], Selomulya et al. [2002], Wang et al. [2005], Bubakova et al. [2013]).

4.2.3 Réacteur tubulaire et cisaillement

Les procédés présentés ci-dessus sont principalement mis en œuvre en fonctionnement batch ou semi-batch pour la coagulation afin de maîtriser le temps de séjour des particules dans l'appareil et donc leur taille moyenne finale. Les préoccupations liées à l'utilisation de tels procédés sont bien connues : à l'échelle industrielle, les volumes qu'ils occupent peuvent atteindre plusieurs mètre-cube, générant un encombrement non négligeable. Dans le cas où les produits manipulés par ces procédés batchs sont dangereux, la question de volume devient aussi question de sécurité, générant à la fois des risques pour les utilisateurs et des surcoûts importants pour se conformer à des normes de sécurité. C'est pourquoi les procédés fonctionnant en continu, proposant de manière générale un volume effectif plus réduit au niveau de l'appareil mais aussi du stockage, intéressent chercheurs et industriels.

La connaissance de la cinétique de coagulation (ou du moins du temps caractéristique de coagulation) dans les conditions de concentration et de taille initiale considérées va ici être très importante. En effet, cette information va permettre de choisir les conditions opératoires adéquates pour avoir un temps de séjour en accord avec le temps de coagulation. A diamètre de tube fixé, il va être possible de jouer sur ce temps de séjour en ajustant les débits ou en changeant la longueur du réacteur. Pour des diamètres suffisamment grands, il est possible de travailler en conditions turbulentes. A faible diamètre, travailler en régime turbulent impose souvent une vitesse dans le réacteur élevée, d'où une longueur de tube trop importante pour offrir un temps de séjour suffisant. Cela explique pourquoi la plupart des travaux de coagulation en réacteur tubulaire sont menés en régime laminaire.

Du fait du profil parabolique de vitesse à faibles nombres de Reynolds (loi de Poiseuille, valable pour un fluide newtonien), la coagulation en écoulement laminaire en tube va créer de grandes disparités de gradient de vitesse. En dérivant par rapport à la distance radiale l'expression de la vitesse, il est possible d'obtenir l'expression suivante (Gregory [1981]) :

$$G(r) = \left| \frac{dv(r)}{dr} \right| = \frac{2 \cdot v_{max} \cdot r}{r_{tube}^2} \quad (99)$$

Où r est la coordonnée selon le rayon du tube ($r = 0$ au centre, $r = r_{tube}$ à la paroi). Le cisaillement sera nul au centre, maximal aux parois. Le temps de séjour dépendant de la longueur de tube, il est assez fréquent d'utiliser des tubes enroulés autour d'un support lorsque la longueur du tube devient conséquente. Selon le rayon de courbure du support par rapport au rayon du tube, l'effet centrifuge sera susceptible d'influer sur l'écoulement et de créer de la recirculation par l'apparition de vortex de Dean. Une étude plus poussée sur la distribution des taux de cisaillement en réacteur tubulaire est proposée dans l'étude numérique menée au Chapitre 3.

4.3 Etat de l'art de la coagulation en réacteur tubulaire

Les travaux présentés ultérieurement se focalisent grandement sur l'utilisation d'un milliréacteur tubulaire pour effectuer la coagulation de latex. Il est donc essentiel de présenter un état de l'art des travaux menés en réacteur tubulaire. *A contrario* de la cuve agitée et du réacteur de Taylor-Couette, le réacteur tubulaire a assez peu été considéré pour les études de coagulation/floculation. L'expression initiale proposée par Smoluchowski a par la suite été réutilisée comme base d'interprétation pour le travail expérimental en régime laminaire, par exemple en réacteur de Taylor-Couette (Swift et Friedlander [1964]). Concernant le réacteur tubulaire, les premiers travaux en continu (Higashitani et al. [1980], Gregory [1981]) s'intéressent principalement à l'évolution du nombre total de particules au cours de la coagulation. En prenant en compte l'hétérogénéité de taux de cisaillement sur une section, les auteurs proposent des expressions relativement simples d'application permettant de relier la décroissance du nombre total de particules aux caractéristiques géométriques des réacteurs. Cependant, aucune de ces études ne considère la taille et la forme des agrégats obtenus. **La plupart des études menées en réacteur tubulaire à l'échelle du laboratoire, que ce soit en régime laminaire ou turbulent, visent essentiellement à quantifier la séparation de matière colloïdale par coagulation/floculation dans l'optique d'une application en traitement des eaux.** Elles s'intéressent principalement à la turbidité de la suspension et à la vitesse de sédimentation des agrégats obtenus en sortie de réacteur plus qu'à l'évolution de la taille de particules. Elmaleh et Jabbouri [1991] ont étudié la floculation de bentonite en tube enroulé (10 cm de diamètre), déstabilisé par du chlorure ferrique, en conditions hydrodynamiques laminaires. L'accent est ici principalement mis sur l'aspect énergétique de la coagulation. Odegaard et al. [1992] proposent une comparaison entre les performances de différents floculants sur le traitement d'un effluent synthétique dans un dispositif millifluidique, sans s'intéresser à la taille et la forme des floes (vitesse de sédimentation des floes principalement). Plus récemment, Carissimi et Rubio (Carissimi et Rubio [2005], Carissimi et al. [2007]) se sont intéressés à la déstabilisation d'un effluent synthétique par un floculant polymérique en

réacteur tubulaire enroulé et conditions hydrodynamiques turbulentes, en utilisant un pilote à l'échelle semi-industrielle. Outre la caractérisation hydrodynamique du procédé, les auteurs proposent ici des informations sur la taille des agrégats obtenus (par analyse photographique) et leur dimension fractale D_f . Tse et al. [2011] ont récemment étudié l'agrégation de suspensions de kaolinite par une suspension de sulfate d'aluminium, en régime hydrodynamique laminaire. Les principales propriétés mesurées sont ici la turbidité de la suspension et la vitesse de sédimentation des floes. Vaezi G. et al. [2011] ont aussi étudié l'agrégation de suspensions de kaolinite en réacteur tubulaire. La taille des agrégats formés ainsi que la densité et la dimension fractale sont ici quantifiés à l'aide d'analyses d'images.

Le Tableau 9 présente un récapitulatif des expériences en réacteur tubulaire menées.

L'étude de la coagulation en réacteur tubulaire est donc actuellement pertinente. En effet, peu d'études concernent les latex, et très peu de résultats sur la dimension fractale et l'évolution de taille sont proposés dans la littérature. De plus, aucune des études mentionnées ici évoque l'étude du phénomène de rupture.

4.4 Discussion

Les exemples d'études présentés démontrent que les réacteurs batchs traditionnels, que ce soit la cuve agitée ou le réacteur de Taylor-Couette (qui est un réacteur d'étude, et non de production), présentent de fortes disparités de dissipation énergétique dans des conditions de fonctionnement usuelles (en régime turbulent). Le taux de cisaillement local étant directement relié à la puissance dissipée, les taux de cisaillement locaux vont donc présenter les mêmes disparités. Pour de faibles valeurs de G (lorsque la rupture est peu ou pas influente), ces disparités risquent de poser des disparités de cinétique d'agrégation, et donc de taille finale de particule. Lorsque la rupture va être importante dans le bilan, la taille à l'équilibre des agrégats va alors être principalement régulée par la zone de plus fort cisaillement : au niveau de l'agitateur pour une cuve, à proximité des parois pour un réacteur de Taylor-Couette. Cette régulation par les forts cisaillements va ajouter une complexité : à taux de cisaillement moyen identique, **les procédés présentés ne vont pas donner la même taille moyenne de particule à l'équilibre cinétique.** L'étude de Spicer et al. nous apprend que même un changement d'agitateur va entraîner une taille finale différente. Alors que cette considération pose un souci pour l'obtention d'une cinétique précise en fonction du taux de cisaillement moyen, industriellement elle offre un avantage non négligeable : **la possibilité de contrôler la taille finale** en fonction des conditions hydrodynamiques et du procédé choisi.

En continu, peu d'exemples existent, la plupart utilisant un réacteur tubulaire. Dans le cadre d'une étude académique, le travail en conditions turbulentes est délicat et difficilement envisageable pour des tubes de diamètre élevé, nécessitant alors des débits et volumes élevés. Lorsque le diamètre du tube est de l'ordre du millimètre, le problème repose plus sur la longueur nécessaire pour obtenir un temps de séjour pertinent tout en restant en régime turbulent. Ces restrictions imposent bien souvent de travailler

Tableau 9 – Récapitulatif des principales expériences d'agrégation en réacteur tubulaire

Auteur	Suspension	Réacteur	Régime hydro.	Propriétés
Higashitani et al. (1980)	Latex (PS et PVTL)	$d_{tube} = 1$ mm $L = 9,5$ m	Laminaire	Nombre de part.
Gregory (1981)	Latex (PS)	$d_{tube} = 1$ mm $L = 2$ m	Laminaire	Nombre de part.
Elmaleh et al. (1991)	Bentonite	$d_{tube} = 10$ cm $L = 2$ à 16 m	Laminaire	Energie dissipée
Odegaard et al. (1992)	Effluent synthétique	$d_{tube} = 10$ mm, 12 mm, 16 mm $L = 2$ m, 1 m, 5 m	Turbulent	Turbidité Vitesse sédim.
Carissimi et Rubio (2005)	Effluent synthétique	$d_{tube} = 1,25$ cm $L = 6$ à 24 m	Turbulent	Vitesse sédim. Taille + D_f
Tse et al. (2011)	Kaolinite	$d_{tube} = 9,5$ mm $L = 28$ m	Laminaire	Turbidité Vitesse sédim.
Vaezi G. et al. (2011)	Kaolinite	$d_{tube} = 6,4$ mm $L =$ non mentionné	Laminaire	Densité Taille + D_f

en régime laminaire, comme le montre l'état de l'art présenté auparavant. Le travail en conditions laminares impose aussi une disparité des taux de cisaillement, et une dissipation maximale à la paroi. Cependant, la non-nécessité d'avoir recours à des méthodes complexes de calcul de champs de vitesses (expérimentales ou numériques) pour connaître avec précision les disparités de cisaillement est un avantage non négligeable par rapport à la cuve agitée.

Quel que soit le procédé et le mode de fonctionnement, des disparités de dissipation énergétique seront présentes. La plupart des modèles existants considèrent cependant un taux de cisaillement moyen dans le procédé pour calculer des cinétiques d'agrégation. Cette approche moyenne n'a cependant pas empêché l'obtention de nombreux succès quant à la détermination de cinétiques de coagulation.

Au regard des études présentées auparavant, une comparaison entre le temps de réaction et le temps de fonctionnement du procédé semble principalement pertinente lorsque la rupture affecte faiblement la cinétique. Dans ce cas de figure, les expressions qualitatives de temps de coagulation présentées auparavant peuvent être comparées au temps de fonctionnement du procédé. L'utilisation d'un temps comme le temps de recirculation, permettant de déterminer la fréquence de présence des agrégats aux forts taux de cisaillement, peut être intéressante. En mettant en regard ce temps avec le temps de coagulation et le temps de fonctionnement du procédé, on peut estimer si la rupture va avoir une influence majeure ou non sur le bilan agrégatif.

Dans tous les cas, l'utilisation de tels temps caractéristiques est soumise à beaucoup de restrictions. La cinétique de coagulation va être dépendante des disparités de cisaillement intervenant dans le procédé. De plus, comme montré auparavant, des efficacités de collision (apportant parfois une correction importante à la cinétique initiale) sont souvent à prendre en compte, et ne sont pas incluses dans le calcul de tels temps. Enfin, l'influence éventuelle de la rupture n'est pas considérée. La complexité de l'hydrodynamique du procédé considéré couplée à celle du phénomène physico-chimique étudié incite donc à la prudence lors de l'utilisation de temps caractéristiques.

Les différences locales de cisaillement poussent désormais les chercheurs à considérer une approche beaucoup plus locale de la coagulation. Cette approche locale passe par le calcul de la distribution des puissances dissipées dans le réacteur par CFD. Cette connaissance va permettre d'effectuer un bilan de population beaucoup plus juste, intégrant ces disparités de cisaillement dans les modélisations cinétiques. La démarche du projet ANR Scale-Up, qui finance entre autres ce travail, s'inscrit donc totalement dans cette volonté de proposer une description locale de la coagulation afin de mieux prendre en compte les disparités de cisaillement, et donc de cinétique.

5 Conclusion

Deux éléments sont essentiels à la coagulation d'une suspension colloïdale : un coagulant et un procédé. Comme le montre la première partie de ce chapitre, le coagulant va permettre de passer outre les limitations physico-chimiques intrinsèques au système étudié afin de permettre la non-répulsion des particules. Un effort considérable a été réalisé par les scientifiques pour comprendre précisément les mécanismes responsables de la stabilité à petite échelle. La vision la plus simpliste - mais largement répandue et relativement efficace - considère que la stabilité résulte d'un bilan répulsion-attraction mettant en regard les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques. En jouant sur la portée et l'intensité des forces électrostatiques, il devient possible de modifier cet équilibre, et donc de coaguler.

Une fois les conditions physico-chimiques modifiées, il est essentiel de prendre en compte la manière dont les particules vont entrer en contact afin de déterminer une cinétique de coagulation. Cette considération passe par l'expression de noyaux de coagulation, qui vont directement dépendre des paramètres jouant sur le déplacement relatif des particules. Lorsque les phénomènes diffusionnels (à petite taille) sont prépondérants, on parlera de coagulation péricinétique, ou Brownienne. Le noyau de coagulation dépend alors du coefficient de diffusion des particules considérées. Lorsque l'hydrodynamique joue un rôle majeur, on parlera de coagulation orthocinétique. Que ce soit pour un régime laminaire ou turbulent, les expressions de noyau de coagulation proposées dépendent alors de G , taux de cisaillement moyen dans le milieu.

Conscients des limitations de cette approche, des auteurs ont par la suite tenté d'améliorer ces modèles. A courte distance, l'existence d'interactions hydrodynamiques de courte portée va en effet pouvoir faire dévier les particules de leur trajectoire initiale : en pratique, les collisions effectives sont inférieures à celles prédites par les noyaux seuls. Cette non-idéalité se traduit par l'ajout d'efficacités de collision calculées à partir d'études de trajectoires et pondérant les noyaux de base. Le phénomène de rupture, pouvant intervenir à fortes dissipations énergétiques, va permettre l'obtention d'un état d'équilibre où la taille de particule n'évoluera plus. En parallèle de la connaissance de l'agrégation, de nombreuses études se sont intéressées aux mécanismes de rupture et aux manières de la modéliser. A ce jour, la connaissance de la rupture reste lacunaire, cependant de nombreux modèles ont montré leur efficacité à modéliser correctement ce phénomène.

Le procédé utilisé va jouer un rôle essentiel, puisqu'il va imposer les conditions hydrodynamiques du milieu. L'approche de modélisation la plus simple - et la plus employée - considère la distribution du taux de cisaillement uniforme dans tout le procédé. Couplée à un bilan de population et à des efficacités d'agrégation semi-empiriques, cette approche a connu de nombreux succès quant à la prédiction de la cinétique d'agrégation de particules colloïdales, état d'équilibre compris. L'accroissement de la puissance de calcul des ordinateurs incite désormais les chercheurs à envisager une approche plus locale. En effet, la distribution de puissance dissipée est totalement différente d'un procédé à l'autre.

Ces variations locales peuvent provoquer des différences de résultats selon le procédé envisagé, à plus forte raison si les agrégats étudiés se rompent facilement sous l'influence d'un fort cisaillement. Des couplages CFD-PBE (Population Balance Equations) sont donc désormais considérés, avec toutes les limitations intrinsèques à l'utilisation d'un modèle de turbulence.

Cette étude bibliographique permet de bien mettre en évidence la complexité du problème, et les domaines de recherche possible. D'un point de vue fondamental, des modélisations de plus en plus complexes sont à l'étude, prenant en compte à la fois l'hétérogénéité de l'hydrodynamique, mais aussi la morphologie des particules. D'un point de vue procédé, le design d'appareils permettant de contourner les principales limitations des procédés conventionnels pour ce type d'application est un axe de recherche essentiel, nécessitant à la fois des ressources calculatoires (logiciels de CFD) et des campagnes de validation expérimentale.

Chapitre 2

Caractérisation des latex étudiés

Le chapitre précédent a montré qu'il était possible de caractériser la stabilité d'un latex, en s'appuyant sur des données expérimentales. L'intérêt de cette étude est de prévoir le comportement des latex considérés dans différentes conditions opératoires, que ce soit la concentration en sel ou encore le pH de la suspension. Cependant, cette étude de stabilité demande une caractérisation poussée du latex étudié. La suite du travail va aussi nécessiter la connaissance de la taille des agrégats à un instant donné, et donc le choix d'une technique analytique appropriée. Selon la technique choisie, certaines propriétés du latex seront ou non nécessaires : le choix de la technique analytique doit idéalement se faire en amont de la caractérisation du produit. La première partie de ce chapitre présente donc les principales techniques de caractérisation de taille des agrégats. A la lumière de ces informations, le choix d'une méthode d'analyse de taille de particules sera effectué. La seconde partie proposera donc une caractérisation du latex en accord avec les propriétés nécessaires à l'étude de stabilité, et par la suite l'étude de taille. La dernière partie proposera quant à elle une modélisation de la stabilité colloïdale d'un des latex caractérisés afin de prédire l'influence de la force ionique et du pH sur la stabilité.

1 Caractérisation de la taille des agrégats

Le choix de techniques analytiques permettant de caractériser les agrégats obtenus est primordial. Plusieurs propriétés peuvent être déterminées : la taille des agrégats, leurs propriétés de forme, leur densité, leur porosité... Dans l'objectif d'obtenir des évolutions cinétiques et éventuellement d'utiliser des bilans de population, la taille des agrégats est le principal critère d'intérêt. Les appareils permettant d'obtenir une information sur la taille des agrégats se divisent en trois catégories principales :

- les **techniques de visualisation directe** ;
- les **techniques séparatives**, ségrant les particules selon leur taille et ensuite couplées à une technique permettant de compter les particules ;
- les **techniques basées sur la diffusion de la lumière**, permettant de déterminer la taille de particules à l'aide d'une théorie spécifique (théorie de Mie par exemple).

A noter que la détermination de descripteurs morphologiques décrivant les agrégats (dimension fractale D_f , circularité, élongation...) s'effectue par le biais d'appareils donnant aussi une information sur la taille. En pratique, la nécessité d'obtenir des informations sur la morphologie orientera donc l'expérimentateur vers certaines techniques. Présentons les principales techniques de détermination de taille existantes.

1.1 Les techniques de visualisation directe

Premièrement, détaillons les techniques microscopiques existantes. Toutes les illustrations présentées ci-après représentent le même latex initial et sont issues des travaux de Stubbs et Sundberg [2005].

1.1.1 La microscopie optique

En première approche, la microscopie optique classique peut-être une technique intéressante de par sa disponibilité dans de nombreux laboratoires. Un microscope va être limité par son pouvoir de résolution r_p , traduisant sa capacité à distinguer deux points proches, que l'on peut exprimer comme suit :

$$r_p \approx \frac{\lambda}{n_0 \cdot \sin(\theta_{mic})} \quad (100)$$

avec λ la longueur d'onde de la lumière incidente, n_0 l'indice de réfraction du milieu et θ_{mic} le demi-angle formé entre l'objectif du microscope et le plan focal. Sachant que dans le cas de la lumière visible, λ est de l'ordre de 500 nm, cela permet de cerner les limites de la microscopie optique, qui pourra au mieux permettre la distinction d'agrégats légèrement inférieurs au micron. Les images obtenues en microscopie vont ensuite pouvoir être traitées, afin d'obtenir les principales caractéristiques morphologiques des particules observées : diamètre cercle équivalent, élongation, circularité... En ayant un nombre d'images suffisamment élevé pour être représentatif de l'échantillon analysé, il est possible d'obtenir ainsi des distributions de taille de particules et des descripteurs morphologiques. A noter que certains appareils, appelés morphogranulomètres, sont conçus pour ce type d'analyse. Le logiciel de post-traitement de ce type d'appareil automatise le comptage des particules et le calcul des descripteurs morphologiques, permettant l'obtention de distributions de tailles et de descripteurs morphologiques de manière beaucoup plus aisée qu'avec un simple microscope.

1.1.2 La microscopie à force atomique (SFM)

La microscopie à force atomique (aussi appelé SFM : Scanning Force Microscopy ou Atomic Force Microscopy) va permettre l'observation de la surface d'un échantillon à l'échelle atomique (Figure 22). En pratique, une pointe métallique (en silicium généralement) de quelques nanomètres de rayon est placée sur un levier flexible. Lors de la pénétration de la pointe dans la surface de l'échantillon, les attractions dues aux forces de Van der Waals et les répulsions électrostatiques vont faire vibrer le levier et permettre l'obtention d'une cartographie de surface. Cette technique a été utilisée pour caractériser des latex (Roe et al. [2004]), mais aussi d'autres types de particules colloïdales, comme des argiles (Dias et al. [2013]). Afin d'analyser un échantillon par SFM, celui-ci nécessite une préparation en amont de l'observation, afin d'être immobilisé sur une lame. Cette méthode a pour avantage, comme l'ensemble des techniques microscopiques, de proposer l'accès à des distributions de tailles sans avoir besoin d'informations spécifiques sur le milieu ou les particules (comme l'indice de réfraction). Contrairement à d'autres techniques microscopiques, la SFM peut s'opérer à l'air libre, offre une visualisation en trois dimensions et une résolution spatiale allant du dixième de nanomètre à quelques dizaines de microns. Cependant, la préparation des échantillons et le post-traitement

des images obtenues rendent cette technique relativement longue à utiliser et coûteuse.

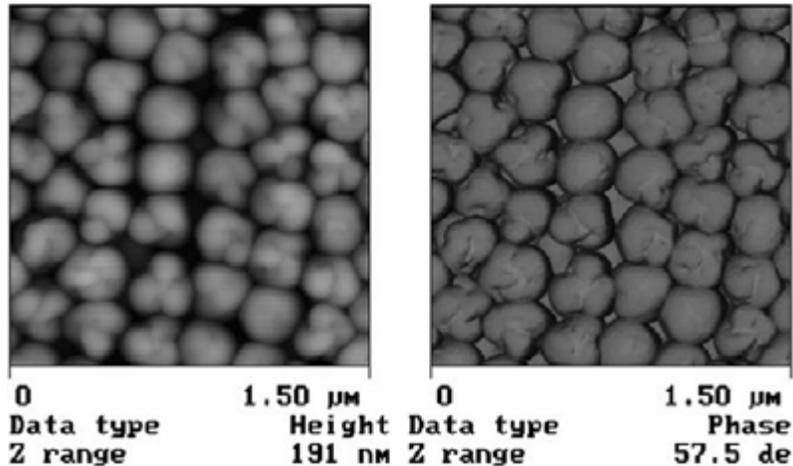


Figure 22 – Exemple d’imagerie SFM obtenue par Stubbs et Sundberg [2005]

1.1.3 La microscopie à transmission (TEM)

L’utilisation de la microscopie à transmission (TEM : Transmission Electronic Microscopy) est fréquente lors de l’étude de latex (Figure 23). A noter que cette technique est souvent utilisée comme technique de référence pour comparaison avec d’autres méthodes analytiques. La TEM est l’une des techniques d’imagerie les plus puissantes et polyvalentes existant actuellement. L’idée est d’obtenir un pouvoir de résolution plus faible qu’en optique traditionnelle grâce à l’utilisation d’un faisceau électronique, produit par une cathode en tungstène, puis accéléré. Le faisceau d’électrons va interagir avec l’échantillon, et la partie transmise va être récupérée par un jeu de lentilles magnétiques qui va projeter les électrons sur une surface phosphorescente et permettre l’obtention d’une image. La longueur d’onde de ces électrons, bien plus faible que celle des photons, va permettre d’atteindre une limite de résolution théorique bien plus faible qu’avec un microscope optique. En pratique, la valeur de résolution obtenue sera plus élevée car influencée par les performances des lentilles magnétiques. Les appareils les plus perfectionnés proposent un grossissement pouvant atteindre $\times 10^7$, permettant une résolution de l’ordre de 0,2 nm. A noter que l’image obtenue est une représentation 2D de la structure considérée. S’il est nécessaire d’avoir des informations sur la topographie de surface, des techniques comme le shadow-casting (projection d’atomes métalliques sur la surface à analyser à partir d’un filament placé à un angle donné, permettant de modifier les propriétés de transmission de l’échantillon) sont envisageables.

Cependant, la préparation et l’utilisation de tels dispositifs peuvent s’avérer délicates. La préparation nécessite de calibrer l’échantillon à une épaisseur de quelques centaines

de nanomètres, et peut parfois demander une teinte pour faciliter l'observation. Les analyses sont effectuées sous vide : la préparation doit donc être très méticuleuse pour éviter la déstructuration de l'échantillon lors de l'analyse. De plus la fenêtre d'observation proposée est relativement restreinte, de l'ordre de quelques μm^2 . La littérature propose des études se basant sur cette technique pour mesurer des distributions de tailles de particules et des analyses morphologiques (Gaillard et al. [2007]). Cependant, il est difficilement envisageable d'effectuer des analyses de routine, ou sur de grandes campagnes, avec ce type de dispositif, demandant beaucoup de temps et de moyens financiers.

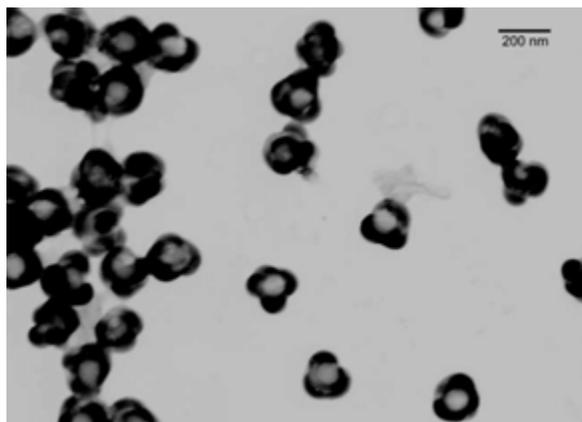


Figure 23 – Imagerie TEM du latex analysé par Stubbs et Sundberg [2005] après teinte au RuO_4

1.1.4 La microscopie à balayage (SEM)

Malgré l'utilisation de certaines techniques, la TEM reste limitée dans l'appréciation tridimensionnelle qu'elle offre. Au contraire, la SEM (Scanning Electron Microscopy : Microscopie Electronique à Balayage) permet d'apprécier beaucoup plus finement la structure des particules en offrant des images à l'aspect tridimensionnel (Figure 24). Un "pinceau" d'électrons extrêmement fin (5-10 nm) va venir balayer la surface de l'échantillon, inclinée par rapport au faisceau. Lors du balayage, des électrons secondaires vont être émis et récupérés au niveau d'un détecteur. Ce détecteur va permettre de moduler l'intensité d'un faisceau électronique contenu dans un tube cathodique, permettant l'affichage d'une image. La résolution proposée par ce type de dispositif est cependant plus élevée (de l'ordre de la dizaine de nm) que celle obtenue avec une TEM. Tout comme la TEM, l'analyse en SEM nécessite une préparation longue et un fonctionnement sous vide.

Le fonctionnement sous vide de ce type d'appareil peut poser un problème de séchage, et donc de dégradation des particules observées. Afin de pallier ce problème, il est possible de traiter l'échantillon par cryogénie afin de le conserver hydraté dans son environnement,

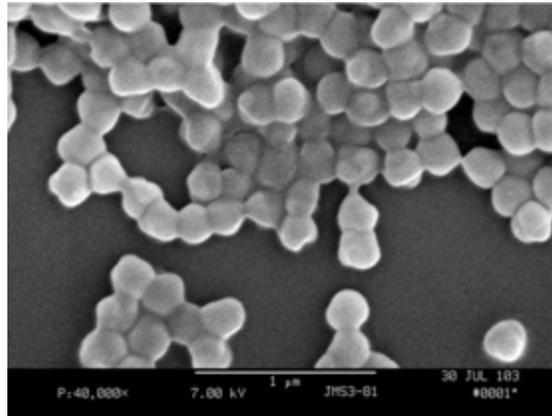


Figure 24 – Imagerie SEM du latex considéré par Stubbs et Sundberg [2005]

et donc d'estimer plus précisément le diamètre des particules (Figure 25). L'autre apport de la cryogénie est la possibilité de fracturer les échantillons afin d'observer la structure interne.

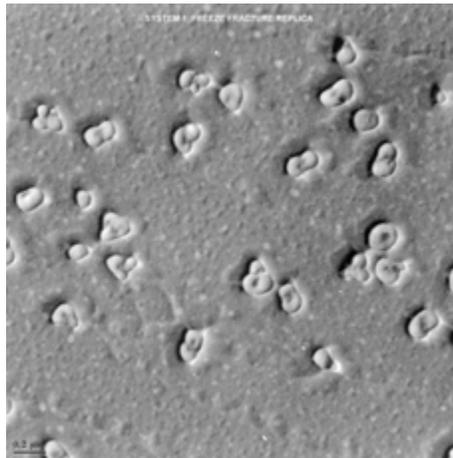


Figure 25 – Imagerie Cryo-SEM obtenue par Stubbs et Sundberg [2005]

1.2 Les techniques séparatives

Malgré l'intérêt suscité par les techniques microscopiques, les contraintes notamment liées au protocole de préparation des échantillons empêchent une utilisation rapide et intensive des appareils de microscopie. Lorsque l'objectif est la détermination d'une distribution de tailles, d'autres techniques sont souvent préférées, comme les techniques séparatives. Sans être exhaustive, voici une liste d'appareils fréquemment rencontrés reposant sur une séparation physique des particules.

1.2.1 Capillary Hydrodynamic Fractionation (CHDF)

La CHDF (Capillary Hydrodynamic Fractionation) est l'héritière des techniques de séparation de particules par chromatographie sur colonne. Ici, la suspension que l'on souhaite analyser circule dans un capillaire, dans lequel va se développer un profil parabolique. Ce profil parabolique va entraîner une ségrégation des particules, comme expliquée par Silebi et Dosramos [1989] : les plus larges particules vont migrer au centre du profil parabolique, et donc sortir de la colonne en premier, alors que les plus petites particules vont rester au niveau des parois et sortir plus tard (Figure 26). Cette méthode est particulièrement adaptée dans le cas où l'on souhaite connaître la distribution volumique d'une suspension multimodale dont les modes sont connus. Dans ce cas, un détecteur UV ou une technique optique placée en sortie permet de remonter à la fraction volumique de chaque classe de particules, voire la taille de celles-ci. Miller et al. [1995] ont utilisé avec succès cette technique pour le suivi de la distribution de tailles de polymères lors d'une polymérisation par miniémulsion. Un comparatif avec des analyses TEM a montré une bonne adéquation de la distribution obtenue en CHDF et en TEM. En pratique, le faible diamètre des capillaires utilisés limite la taille des particules pouvant être séparées à quelques microns.

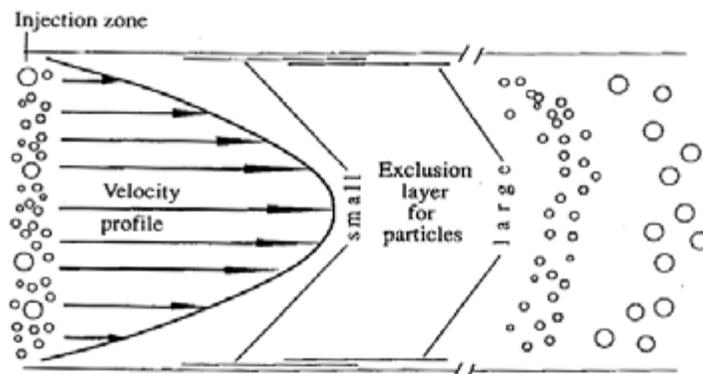


Figure 26 – Schéma de principe de la CHDF (Hunter [2001])

1.2.2 Flow Field Fractionation (FFF)

Une alternative à la CHDF est la FFF (Flow Field Fractionation). Une force externe va être imposée, que ce soit par un courant injecté dans la colonne de séparation, ou encore en enroulant la colonne afin de faire apparaître une force centrifuge. Les plus grosses particules seront entraînées à la paroi, et les plus petites, soumises au mouvement Brownien, vont rester dans les régions à fortes vitesses. Dans ce cas, les plus grosses particules sortiront donc en dernier. Les temps d'éluion, pouvant être de l'ordre de quelques heures, sont plus élevés qu'avec la CHDF. Cependant, la meilleure résolution

offerte par cette technique facilite les analyses *a posteriori*.

1.2.3 Les techniques utilisant l'effet centrifuge pour la sédimentation

L'une des techniques les plus utilisées dans ce cas est la DCP (Disk Centrifuge Photosedimentometry). Cette méthode va permettre la séparation de particules selon leur taille grâce à l'application d'un champ centrifuge. En pratique, le dispositif est composé d'un disque creux dans lequel est placé le fluide permettant la séparation ainsi que d'un détecteur optique placé à une certaine distance de l'axe. Une fois le système prêt, l'échantillon à analyser est placé au centre du disque. Selon leur taille, les particules vont arriver au niveau du détecteur à des temps différents, en obéissant à la loi de Stokes pour la sédimentation de particules sphériques dans un champ centrifuge. L'échantillon est introduit au niveau de l'axe de rotation du disque creux, ce dernier étant rempli du solvant d'éluion. Lorsque les particules passent devant le faisceau de lumière, la transmission est mesurée, permettant de remonter à la taille des particules. Initialement utilisée pour de simples mesures de tailles, la technique a évolué. Récemment, Kamiti et al. [2012] ont montré, sur des particules de silice submicroniques, que cette mesure de taille pouvait être associée avec une mesure de densité. La gamme de tailles balayée par ce type de dispositif est potentiellement large : de la dizaine de nanomètres à la cinquantaine de microns. Cependant, pour les plus gros agrégats, la trainée induite par leur déplacement peut perturber le système. Les plus petites particules colloïdales, quant à elles, peuvent prendre un temps non négligeable à se séparer du reste.

1.3 Les techniques basées sur la diffusion de la lumière

Lorsqu'une particule est exposée à un faisceau lumineux, une interaction va avoir lieu : des phénomènes de diffusion et d'absorption de la lumière vont apparaître. Le principe des techniques présentées ici est d'utiliser la lumière diffusée par les particules pour remonter au diamètre de celles-ci. Les mesures effectuées par de tels appareils sont rapides (de l'ordre de la minute), et ne nécessitent pas de calibrage. Pour toutes ces raisons, ces techniques sont fréquemment employées dans les travaux liés à la coagulation. Des techniques exploitant la diffusion de la lumière ont été utilisées dans cette étude : des informations plus détaillées sur les théories les concernant seront données dans les chapitres les utilisant. On distingue deux types de techniques : les "statiques" (SLS : Static Light Scattering) et les "dynamiques" (DLS : Dynamic Light Scattering)

1.3.1 Les techniques statiques (SLS)

1.3.1.1 Principe de mesure par SLS

Dans le cas d'une mesure par SLS, un faisceau laser de fréquence ω (et donc de longueur d'onde λ connue) va impacter la suspension étudiée. Ces appareils permettent de remonter à une distribution de tailles à partir de la répartition de l'intensité diffusée à différents angles, par le biais de la théorie de Mie. Du fait de sa complexité, cette théorie

ne sera pas exprimée en détail ici, cependant son principe est décrit. Plus de détails sont fournis dans la littérature (Hergert and Wriedt [2012]). En supposant les particules sphériques et homogènes, Mie a proposé une résolution rigoureuse des équations de Maxwell décrivant la diffusion d'une onde électromagnétique - le faisceau lumineux incident - par une particule sphérique. Cette résolution nécessite les indices optiques introduits auparavant pour les matériaux et les milieux traversés par l'onde incidente (Annexe 1). La résolution de Mie est en théorie applicable pour une sphère de n'importe quelle taille, expliquant son utilisation pour des techniques de SLS, et la large gamme de tailles observable proposée par une telle technique. La Figure 27 montre de manière qualitative la diffusion lumineuse d'une sphère en fonction de sa taille par rapport à la longueur d'onde du faisceau incident telle que prédite par la théorie de Mie. Cette diffusion génère une figure de diffraction avec extrema locaux, dont un maximum d'intensité dans la direction du faisceau incident.

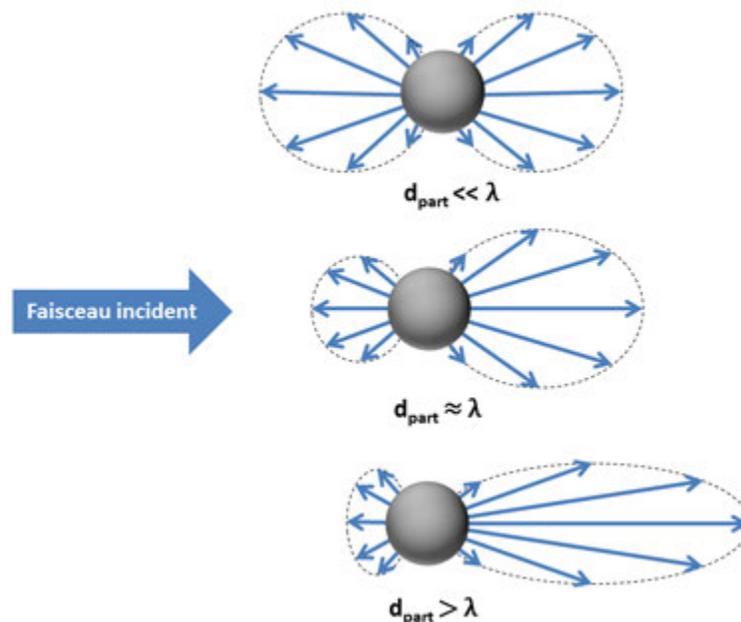


Figure 27 – Représentation de la diffusion lumineuse prédite par la théorie de Mie

Bien qu'approximative, cette dernière nous permet de constater deux phénomènes essentiels. Le premier est la dépendance angulaire de la diffusion : une particule va diffuser la lumière à 360° , mais à intensité différente selon l'angle. La théorie de Mie permet de prendre en compte avec succès cette dépendance, comme le montre la Figure 28, comparant les prédictions de la diffusion par la théorie de Mie avec les résultats obtenus expérimentalement par photométrie avec un latex de diamètre moyen $1,19 \mu\text{m}$.

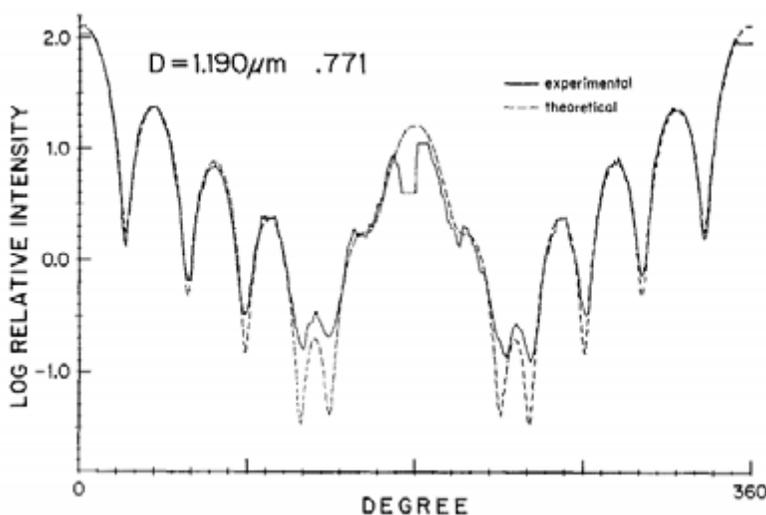


Figure 28 – Comparaison de l'évolution théorique et expérimentale de la diffusion à 360° d'une particule de polystyrène de diamètre 1,19 μm (Marshall et al. [1976])

La deuxième information importante est la grande dépendance de l'intensité de la lumière diffusée avec la taille de la particule. Chaque particule va donc avoir une "empreinte" particulière. La connaissance de cette empreinte par l'acquisition de données à différents angles va permettre de remonter à une taille - ou distribution de tailles - grâce à cette théorie.

Lorsque la taille des particules est très petite devant la longueur d'onde du faisceau incident ($d_{part} < \frac{\lambda}{10}$), on tombe dans le cadre de la diffusion dite de Rayleigh, où le faisceau est diffusé par les particules sans phénomène de diffraction (pas d'extrema d'intensité marqués) : il s'agit du 1er cas présenté Figure 27. Bien que la théorie de Rayleigh représente un cas particulier de la théorie de Mie, il est intéressant de noter qu'historiquement, cette dernière a été découverte plus récemment (1908) que celle de Rayleigh (1871).

En pratique, un appareil de SLS se compose d'un laser (voire deux) et d'une multitude de détecteurs placés à différents angles afin de pouvoir capter l'intensité en fonction de l'angle de diffusion et ainsi reconstituer la figure de diffraction induite par la diffusion du faisceau incident par les particules. Le logiciel associé à l'appareil de mesure - le granulomètre laser - calcule ensuite une distribution volumique de tailles. Ce calcul repose sur les théories évoquées précédemment, qui permettent d'exprimer l'intensité diffusée en fonction de la taille des particules et de paramètres optiques tels que les indices de réfraction et d'absorption des particules et du solvant. La gamme de tailles couverte par ce type de dispositif est large : de quelques dizaines de nm au mm. Cependant, ces techniques sont très sensibles aux indices de réfraction et d'absorption des matériaux utilisés, ce qui peut poser des difficultés quand ces données ne sont pas ou que partiel-

lement connues. Une information sur la morphologie des agrégats peut être extraite des mesures en SLS par la détermination de la dimension fractale D_f .

1.3.1.2 Introduction à la dimension fractale D_f

La notion de dimension, ambiguë, possède plusieurs définitions :

1. Le nombre de coordonnées utilisées pour placer un point dans l'espace (la dimension topologique). Dans ce cas, une surface plane est un espace de dimension 2;
2. On peut aussi définir la dimension d'un espace à partir des propriétés géométriques des objets qui le constituent (Botet [2001]). **Cette définition permet l'obtention de dimensions non entières.**

L'utilisation de la seconde définition permet d'introduire une distinction entre la dimension de l'objet (par exemple 2,7) et celle de l'espace dans lequel cet objet évolue (3). A noter qu'il est donc possible d'obtenir des objets de dimension 2 sans qu'ils appartiennent à un plan.

En 1975, Mandelbrot [1975] a introduit la notion de fractale, objet présentant la propriété d'autosimilarité. Les éléments primaires constitutifs d'une fractale s'agencent en un motif, qui se répète quelle que soit l'échelle d'observation. La Figure 29 propose une représentation schématique de cette notion.

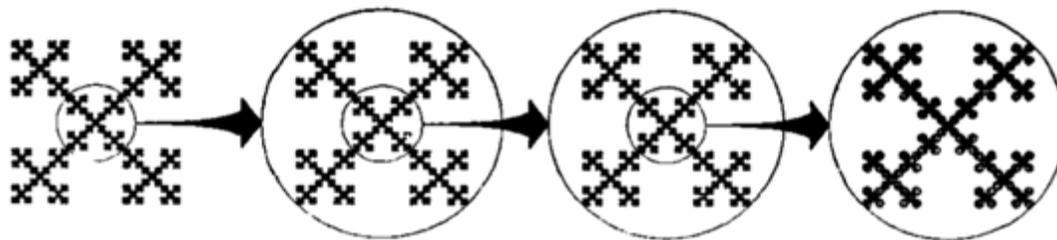


Figure 29 – Autosimilarité d'un objet fractal (Jullien [1986])

Il est désormais fréquent de considérer les agrégats comme des structures fractales. **Ces derniers peuvent alors être caractérisés par la dimension fractale en masse D_f .** Cette dimension va permettre de relier la masse m d'un agrégat à son rayon R par la relation suivante :

$$\frac{m}{m_{part}} = n_{part} = k \cdot \left(\frac{R}{a}\right)^{D_f} \quad (101)$$

Cette dimension peut varier entre l'unité (pour un assemblage linéaire de particules primaires) et 3 (pour une sphère). **L'intérêt de cette grandeur est de pouvoir s'affranchir de la conventionnelle hypothèse de sphéricité au profit d'une dimension plus exacte.**

Intéressons-nous désormais à l'influence du mécanisme de contact sur D_f . On distingue deux cas limites permettant de modéliser l'agrégation :

1. **Le modèle amas-amas (cluster-cluster)** considérant le grossissement par rencontre entre agrégats ;
2. **Le modèle monomère-amas (particle-cluster)**, dans lequel les particules initiales vont venir se coller sur l'agrégat de référence et contribuer à son grossissement.

Bien que ces modèles sont avant tout des modèles de simulation, ils correspondent à une certaine réalité physique : l'homogénéité ou l'hétérogénéité des distributions de tailles d'agrégats. Outre le modèle, il est nécessaire de prendre en compte le mécanisme limitant l'agrégation. Lorsque les particules se déplacent aléatoirement, l'agrégation peut être limitée par le phénomène de diffusion (Diffusion-Limited Aggregation : DLA) ou la probabilité de collage des agrégats (Reaction-Limited Aggregation : RLA). Selon le phénomène limitant, la structure des agrégats va être amenée à différer. Dans le cas d'une agrégation limitée par la diffusion, le moindre contact d'une particule - ou d'un agrégat - avec les bords d'un autre agrégat va être efficace. Les structures résultantes seront alors relativement ouvertes, associées à des D_f relativement faibles. Lorsque l'efficacité de collision physico-chimique est inférieure à l'unité (RLA), les particules - ou agrégats - ont plus de chances de pénétrer dans la structure d'un autre agrégat avant de s'adhérer définitivement. A modèle identique, les valeurs de D_f obtenues en régime DLA seront en général plus faibles que celles obtenues en régime RLA. La Figure 30 présente des agrégats obtenus numériquement selon le modèle de collision et le phénomène limitant, avec la valeur de D_f associée.

Type d'agrégation	Étape limitante	
	Réaction	Diffusion
Monomère-amas	 $D_f = 3,00$	 $D_f = 2,50$
Amas-amas	 $D_f = 2,09$	 $D_f = 1,80$

Figure 30 – Evolution de la structure d'un agrégat en fonction du modèle de collision (Phalippou and Kocon [2004])

Lorsque les particules vont entièrement suivre les lignes de courants et que les trajectoires des particules sont rectilignes, on obtient un autre régime, appelé balistique (ballistic collision). Dans ce cas, la littérature fournit aussi des ordres de grandeur de D_f selon le modèle considéré (Warren et al. [1995], Zaccone et al. [2009]). Le Tableau 10 récapitule les ordres de grandeur théoriques de D_f en fonction du type d'agrégation considéré.

Tableau 10 – Valeur de la dimension fractale théorique en fonction de la nature des collisions

	Diffusion-Limited	Reaction-Limited	Ballistic
Cluster - Cluster	1,8	2,1	1,9 - 2
Particle - Cluster	2,4 - 2,5	3	3

1.3.1.3 Diffusion de la lumière par un agrégat fractal

La diffusion de lumière par un agrégat, par nature plus ou moins poreux et sphérique, est plus compliquée à modéliser que dans le cas de simples sphères. Cependant, sous certaines conditions, des approximations sont envisageables. La plus employée dans le cas de l'étude d'agrégation est l'approximation de Raileigh-Gans-Debye (Sorensen [2001], Gregory [2009]). On appelle q le vecteur de diffusion, défini comme tel :

$$q = \frac{4.\pi}{\lambda} . \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (102)$$

Où θ est l'angle de diffusion, et λ la longueur d'onde du faisceau incident. Lorsque les particules initiales (de rayon a) peuvent être considérées comme des diffuseurs de Rayleigh ($2.a < \lambda$), la structure de l'agrégat est prise en compte en ajoutant un facteur de structure ($S(q)$) à l'expression de l'intensité diffusée par une particule primaire sphérique ($P(q)$), soit :

$$I(q) \propto S(q).P(q) \quad (103)$$

En traçant $I(q)$ en fonction de q (en échelle *Log-Log*), il est possible de distinguer 3 régions (Figure 31) :

1. Lorsque $q^{-1} \gg 2.R$ (R étant le rayon de l'agrégat considéré), la diffusion va essentiellement dépendre du volume au carré des particules constituant l'agrégat. L'intensité de lumière diffusée est donc indépendante de la forme de l'agrégat.
2. Lorsque $q^{-1} \ll 2.a$, l'intensité de la lumière diffusée ne sera pas influencée par la structure de l'agrégat ; la lumière diffusée par un agrégat composé de n particules sera égale à la lumière diffusée par n particules initiales
3. Pour des valeurs intermédiaires de q^{-1} , on aura $I(q) \propto S(q) \propto q^{-D_f}$. Dans cette région, **il est possible d'extraire des informations sur la dimension fractale des agrégats.**

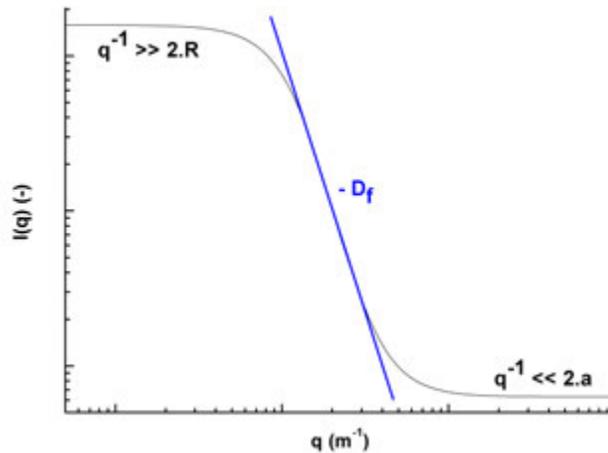


Figure 31 – Illustration de la théorie de Rayleigh-Gans-Debye

L'utilisation de données brutes fournies par un appareil comme le Mastersizer 2000 permet donc d'obtenir des valeurs de D_f lorsque $2.R \ll q^{-1} \ll 2.a$.

1.3.2 Les techniques dynamiques (DLS)

Dans le cas de suspensions présentant exclusivement des particules de tailles inférieures au micron, une technique dynamique sera en général plus adaptée. Tout comme pour les techniques statiques, les techniques dynamiques reposent sur l'illumination d'une suspension par un laser, qui va être diffusé au contact des particules. Outre l'appellation DLS, les termes QELS (Quasi-Elastic Light Scattering) ou encore PCS (Photon Correlation Spectroscopy) peuvent aussi être employés dans la littérature pour désigner ce type de méthode. Alors que les techniques statiques mesurent l'intensité diffusée à plusieurs angles, les techniques dynamiques mesurent en général l'intensité à un seul angle. Dans le cas où les particules ont une taille comprise entre quelques dizaines de nanomètres et quelques microns, le mouvement de ces particules va principalement être influencé par le mouvement Brownien.

Ce mouvement relatif des particules - sources de la lumière diffusée - par rapport à la cellule de mesure de l'intensité - récepteur de la lumière diffusée - génère une variation de la figure de diffraction au cours du temps par effet Doppler. Les variations d'intensité à un angle donné sont alors détectées et peuvent être reliées à une fonction d'autocorrélation dépendant du coefficient de diffusion des particules. On en déduit donc le diamètre des particules et une distribution en intensité de la taille des particules présentes dans le milieu.

L'avantage majeur des techniques dynamiques est qu'elles ne nécessitent pas de paramètres optiques pour obtenir des résultats, hormis si une conversion en distribution volumique est souhaitée. La gamme de tailles détectables par de tels appareils va de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns. Au delà, la sédimentation ne sera plus négligeable sur la gamme de temps nécessaire à l'analyse, de l'ordre de quelques minutes.

1.4 Comparatif des méthodes étudiées : quelle méthode choisir ?

Choisir une technique analytique pour mesurer des propriétés morphologiques de particules n'est pas forcément évident. Savoir dans quelle gamme de tailles se trouvent les particules à étudier peut déjà offrir une piste. Toutes les techniques ne peuvent en effet pas fournir d'informations sur toutes les gammes de tailles, comme le montre la Figure 32 récapitulant les gammes de tailles de particules mesurables par les techniques présentées en amont.

1.4 Comparatif des méthodes étudiées : quelle méthode choisir ?

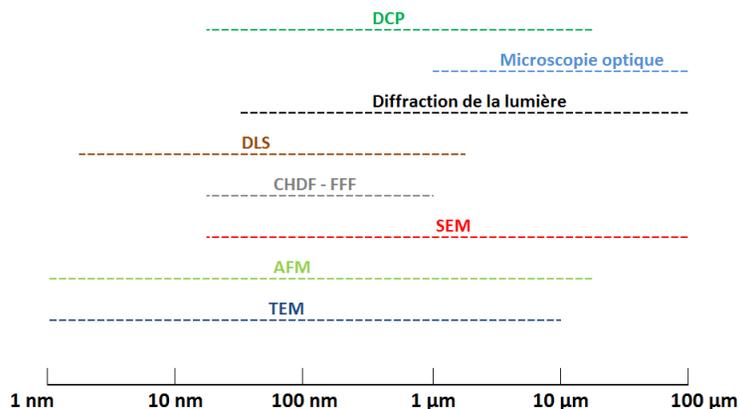


Figure 32 – Résolution approximative des techniques présentées

D'autres éléments de choix sont fournis par Collins [1997], Elizalde et al. [2000] ou encore Schneider et McKenna [2002] :

- Pour une distribution de tailles monomodale, les techniques de DLS permettent d'obtenir des résultats rapidement. Par comparaison avec la TEM, la DCP semble offrir des résultats très proches pour de petites particules. Bien que plus longues à mettre en place, les méthodes microscopiques sont intéressantes pour avoir des informations morphologiques détaillées.
- Pour un échantillon polydisperse, les techniques de SLS, rapides, très largement employées et couvrant une large gamme de tailles, sont recommandées. Les techniques séparatives de type CHDF et DCP sont des alternatives intéressantes, bien que relativement limitées en tailles supérieures observables.
- Dans le cas d'une coagulation, les techniques de SLS sont particulièrement adaptées : elles permettent d'observer le phénomène sur une gamme de tailles très large, et permettent une analyse rapide. L'utilisation d'un compteur Coulter, non évoqué jusqu'à présent, est aussi une alternative intéressante.

La principale conclusion de cette étude est que la technique analytique parfaite n'existe pas. Une connaissance du système à analyser, du temps à consacrer et des informations souhaitées sont essentielles afin de choisir la technique adaptée aux besoins de l'étude à mener. Dans le cadre de ces travaux, la taille initiale des particules en suspension est nécessaire. **A cet effet, un appareil de DLS, adapté pour des particules inférieures au micron, sera utilisé.** L'avantage de cette méthode, outre sa rapidité, est de ne nécessiter aucune propriété particulière du produit (en supposant que le milieu de dispersion est de l'eau). Cependant, cette technique ne pourra être utilisée pour suivre une coagulation, où l'échantillon est amené à être polydisperse et avec des tailles d'agrégats bien supérieures au micron. **On choisira donc une technique de SLS (Mastersizer 2000/3000) comme technique de suivi de la coagulation,** de par

les avantages qu'elle propose (rapide et couvrant une large gamme de tailles). Comme présenté en 1.3.1, un tel appareil utilise la théorie de Mie pour obtenir une information sur la taille. La caractérisation des latex étudiés doit donc intégrer la détermination de l'indice de réfraction et d'absorption $n_{polymère}$ et $p_{polymère}$ des particules composant chaque latex. Le matériau étant le même, et les particules initiales étant sphériques, ces indices sont censés être quasiment identiques pour chaque latex : on prendra donc une unique valeur de $n_{polymère}$ et $p_{polymère}$ pour l'ensemble des latex. À noter aussi qu'à l'inverse d'une technique de DLS, ou même de séparation physique, la SLS permet d'avoir accès à un descripteur morphologique : la dimension fractale D_f . La détermination de D_f va donc permettre d'extraire des informations sur la structure des agrégats formés dans ce travail, et la manière dont cette structure est liée à l'hydrodynamique du procédé considéré.

2 Détermination des propriétés des latex étudiés

Trois latex ont été fournis par notre partenaire industriel, de même nature chimique mais ayant des tailles différentes. Ces différentes tailles vont permettre d'observer l'influence de la taille initiale sur la cinétique d'agrégation lorsque cela sera envisageable. L'objectif de cette partie va être de déterminer les principales propriétés physico-chimiques de ces latex, pour utilisation dans le reste de l'étude. Dans un premier temps, nous présenterons la composition de ces latex, leur taux de solide, ainsi que l'évolution de la densité et rhéologie en fonction des conditions opératoires. Ensuite, nous utiliserons les techniques de DLS et SLS pour avoir des informations plus spécifiques concernant la taille des particules initiales, ainsi que l'indice de réfraction d'absorption du polymère.

2.1 Composition des latex

Les latex fournis par ARKEMA sont des latex acryliques de type "core-shell". Un latex "core-shell" est composé de deux parties ; le cœur ("core"), constitué d'un certain polymère et l'écorce ("shell") composée d'un autre polymère (ou copolymère). Ces polymères sont principalement utilisés comme modificateur d'impact, ou encore comme base pour la fabrication de revêtements. Plus de détails sur cette famille de produits sont disponibles dans la littérature (Ramli et al. [2013]).

Le cœur, fabriqué par polymérisation en émulsion (dont le principe est présenté en Annexe 2), est composé quasi exclusivement de polybutylacrylate (PABu). La phase dispersante contient principalement de l'eau. Un tensioactif carboxylique (Oleon RADICID 0212) de formule $C_{18}H_{34}O_2$ est également introduit durant la première étape de synthèse, afin d'assurer la stabilité de la suspension. L'écorce est quant à elle formée de PMMA (polyméthacrylate de méthyle) : la Figure 33 propose une représentation schématique des particules synthétisées. La composition finale du copolymère core-shell

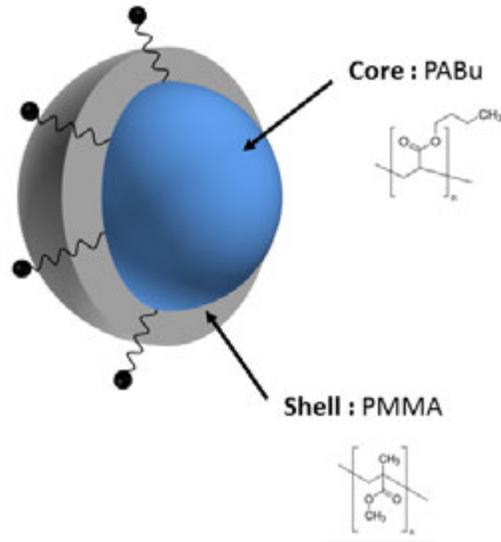
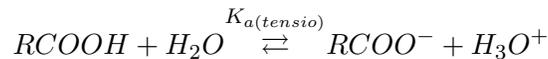


Figure 33 – Schématisation des latex synthétisés par ARKEMA

étudié est de 80% de PABu et 20% de PMMA, avec environ 2% massique de tensioactif par rapport à la masse totale en polymère.

Le tensioactif est carboxylique et va donc être sensible aux variations de pH. Considérons l'équilibre acido-basique suivant, de constante d'équilibre $K_{a,tensio}$:



Pour une espèce carboxylique, le pK_a est usuellement compris entre 4 et 5,5. En traçant le pourcentage de présence de la forme basique $RCOO^-$ en fonction du pH (Figure 34), on constate qu'en dessous de $pH = 2$, le tensioactif est sous forme acide, garantissant alors l'absence de charges à la surface des particules liées au tensioactif. En l'absence d'autres espèces, **la déstabilisation du latex est totale pour un pH inférieur ou égal à 2.**

2.2 Taux de solide

La cinétique de coagulation dépend directement de la concentration du latex étudié. La connaissance de cette dernière est donc indispensable. Dans le cas d'un latex, il est fréquent d'exprimer la concentration en particules sous forme de taux de solide, que l'on peut exprimer simplement :

$$\tau_{solide} = \frac{m_{part}}{m_{latex}} \quad (104)$$

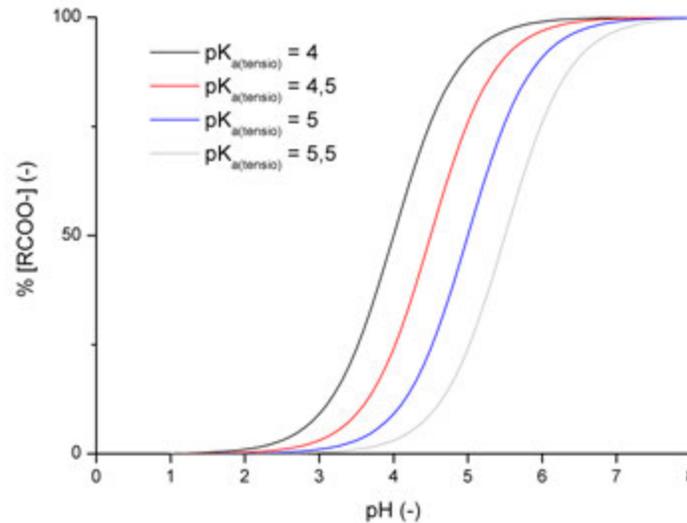


Figure 34 – Evolution du % d'ion carboxylate en fonction du pH pour différents $pK_{a(\text{tensio})}$

Ici, τ_{solide} est exprimé en kg solide/kg suspension, m_{part} désigne la masse des particules seules et m_{latex} la masse de la suspension. On rappelle que le terme latex fait référence à la suspension colloïdale (particules + solvant). L'agrégation s'accompagne d'une sédimentation qui provoque un abaissement du taux de solide dans le surnageant : la vérification de ce dernier peut donc être un indicateur de stabilité. ARKEMA annonce $\tau_{\text{solide}} = 0,33$ pour les trois latex fournis (appelés par la suite L_{d1} , L_{d2} et L_{d3}). Afin de confirmer ce taux de solide, une masse $m_{\text{latex}} = 8$ g de chaque latex est prélevée (3 essais). Chaque échantillon est entièrement coagulé à l'acide sulfurique concentré, puis filtré à l'aide d'une fiole à vide et d'un filtre quantitatif à seuil de coupure $2 \mu\text{m}$. Chaque filtre a été pesé en amont de l'expérience. Le résidu est ensuite séché à l'étuve (75°C), broyé au mortier, repassé à l'étuve puis pesé. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 11.

On constate que les valeurs obtenues par filtration et séchage sont très proches de la valeur annoncée par le fournisseur (écart inférieur à 2% pour le latex L_{d1} et L_{d2} , inférieur à 4% pour le latex L_{d3}). Le latex n'a donc pas subi de dégradation pendant le transport et avant utilisation. **On gardera donc la valeur fournie par ARKEMA, c'est à dire $\tau_{\text{solide}} = 0,33$, pour les trois latex avant dilution préalable.**

Tableau 11 – Vérification du taux de solide des latex L_{d1} , L_{d2} et L_{d3}

Latex	m_{latex} (g)	m_{part} (g)	τ_{solide} (g/g)	% écart (val. abs)
L_{d1}	8,019	3,231	0,332	0,7
L_{d1}	8,009	3,264	0,336	1,7
L_{d1}	8,021	3,237	0,331	0,4
L_{d2}	8,006	3,250	0,335	1,6
L_{d2}	7,998	3,247	0,336	1,7
L_{d2}	8,018	3,175	0,326	1,2
L_{d3}	8,047	3,236	0,332	0,7
L_{d3}	7,998	3,141	0,321	2,6
L_{d3}	8,027	3,112	0,317	3,9

2.3 Masse volumique des latex

Un latex est une suspension : sa masse volumique (ρ_{latex}) va donc directement être dépendante de la masse volumique du solide dispersé (ρ_{part}), de la masse volumique du milieu liquide et du taux de solide τ_{solide} . Afin de déterminer ρ_{part} pour les produits étudiés, les trois latex sont coagulés, séchés puis finement broyés au mortier afin d'obtenir une poudre. Ces dernières sont ensuite analysées par pycnométrie à hélium (Micrometrics AccuPyc 1330), permettant d'obtenir ρ_{part} à une température donnée pour chaque échantillon. Chaque échantillon est analysé 10 fois par l'appareil, les résultats étant ensuite moyennés. Ces moyennes sont présentées Tableau 12.

Tableau 12 – Analyse pycnométrique du polymère contenu dans les latex

Latex	T (°C)	ρ_{part} (g.cm⁻³)	Ecart-Type (g.cm⁻³)
L_{d1}	21,5	1,0866	0,0003
L_{d2}	21,5	1,0884	0,0006
L_{d3}	21,4	1,0884	0,0004

Le très faible écart-type moyen des analyses permet de s'assurer de la fiabilité des mesures effectuées. Le polymère est le même dans les trois latex : il est donc normal de trouver une valeur de ρ_{part} quasiment identique pour les trois latex (environ 1,088). Le faible écart de ρ_{part} par rapport à la densité de l'eau permet en outre de s'assurer d'une très faible dépendance de la masse volumique avec la concentration en taux de solide, comme le montre la Figure 35.

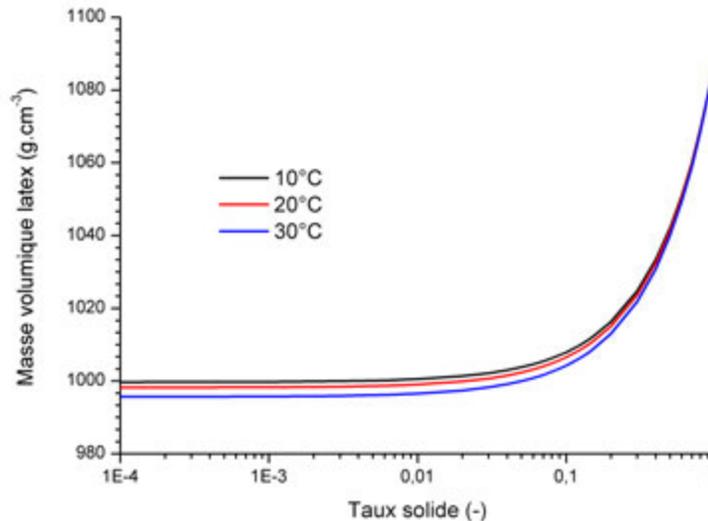


Figure 35 – Evolution de la densité des latex en fonction du taux de solide

A noter que le tracé de cette figure considère l'additivité des volumes (pas de diminution ou d'augmentation du volume total) et l'indépendance de ρ_{part} par rapport à la température. On constate qu'à partir de $\tau = 0,01$, la masse volumique du latex ρ_{latex} est assimilable à celle de l'eau pure. A noter que la détermination de ρ_{part} permet l'estimation de la vitesse de sédimentation des particules à l'aide de la loi de Stokes. En considérant des particules de diamètre moyen $d_{av} = 282$ nm, l'application de la loi de Stokes nous donne une estimation de la vitesse de sédimentation (0,11 m en l'espace d'un an). Une vitesse aussi faible permet donc de facilement distinguer la sédimentation naturelle, qui sera difficilement observable à l'échelle de quelques jours/semaines, et la sédimentation liée à la coagulation de la suspension, formant des agrégats de diamètre plus large et donc bien plus rapide.

2.4 Rhéologie des latex étudiés

La rhéologie est, par définition, la science de la déformation et de l'écoulement d'un matériau. Dans de nombreuses industries, la connaissance de la rhéologie d'un produit est essentielle pour connaître son comportement face à une contrainte donnée (savoir si une peinture va être suffisamment fluide pour être étalée en étant appliquée sur une surface, par exemple). On distingue trois grands types de comportements :

- La viscosité du fluide est invariante avec le taux de cisaillement. On parle dans ce cas de **fluide newtonien**. L'exemple le plus courant est celui de l'eau.

- La viscosité du fluide diminue avec le taux de cisaillement. Dans ce cas de figure, le terme de **fluide rhéofluidifiant** est employé. La peinture appartient à cette catégorie.
- La viscosité du fluide augmente avec le taux de cisaillement. Ce comportement, appelé **rhéoépaississant**, est en pratique beaucoup plus rare. Les farines de maïs concentrées présentent ce type de comportement.

Les suspensions, et donc par extension les latex, présentent en général un caractère rhéofluidifiant (Schaller [1997]). A noter que d'autres paramètres, comme la température, le taux de solide de la suspension, la forme des particules ou encore la pression vont aussi avoir une influence sur la rhéologie de la suspension. Il est donc essentiel de préciser ces paramètres lors de l'étude de la variation de rhéologie en fonction du taux de cisaillement. Avant de s'intéresser au comportement rhéologique des latex étudiés, les modèles les plus adaptés à l'étude d'un latex sont exposés. Ce domaine étant vaste, on s'attache ici à présenter seulement les principaux modèles. Plus de précisions sur la rhéologie des latex et émulsions sont fournies dans les travaux de Derkach [2009], Guyot et al. [2002] ou encore Schaller [1997].

2.4.1 Modélisation du comportement rhéofluidifiant d'un latex

Un fluide peut être rhéofluidifiant sur une gamme donnée de cisaillements, et proposer des plateaux de viscosité en deçà et delà de ces valeurs. En général, un latex va présenter un plateau newtonien, de valeur μ_0 , à faibles cisaillements. A partir d'une certaine valeur de taux de cisaillement G , les particules vont commencer à s'orienter dans la direction de l'écoulement, offrant moins de résistance : la viscosité apparente va donc décroître à G croissant, jusqu'à atteindre un second plateau newtonien de valeur μ_∞ à forts cisaillements. La décroissance est en général modélisée à l'aide d'un temps caractéristique de relaxation c et un indice de puissance d . Deux modèles permettent de représenter particulièrement justement cette évolution dans le cas de colloïdes : le modèle de Cross (Cross [1965]) et le modèle de Carreau (Carreau [1972]). Le modèle de Cross est présenté équation 105 :

$$\frac{\mu - \mu_\infty}{\mu_0 - \mu_\infty} = \frac{1}{1 + (c.G)^d} \quad (105)$$

Le modèle de Carreau, très proche de celui de Cross, est présenté équation 106 :

$$\frac{\mu - \mu_\infty}{\mu_0 - \mu_\infty} = \frac{1}{[1 + (c.G)^2]^{d/2}} \quad (106)$$

La structure de ces équations traduit bien la présence de plateaux newtoniens : à G faible, $\mu = \mu_0$ et à G élevé, $\mu = \mu_\infty$. Ces expressions ont été utilisées avec succès dans plusieurs travaux nécessitant l'étude de la rhéologie d'un latex (Cross [1965], Senff et al. [1999], Pohn [2012]).

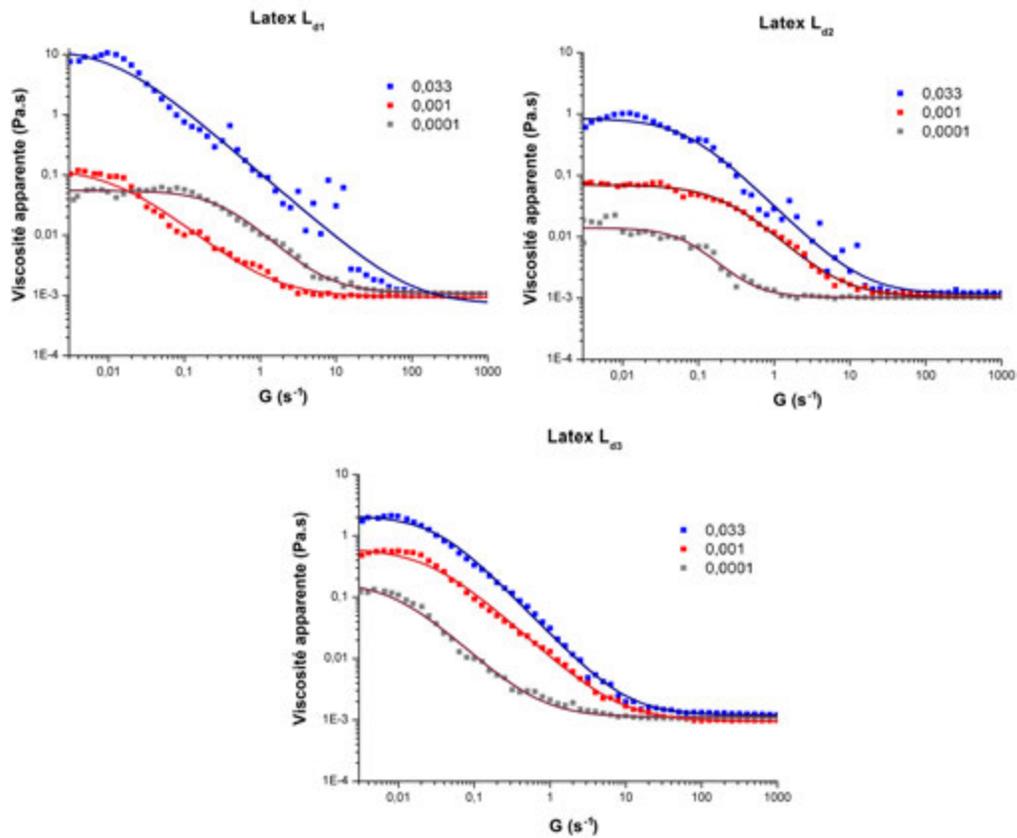


Figure 36 – Viscosité apparente des latex étudiés en fonction du cisaillement appliqué, en géométrie Couette, pour $\tau_{solide} = 0,033, 0,001$ et $0,0001$

2.4.2 Etude rhéologique des latex

Afin d’observer la réponse rhéologique au cisaillement des latex étudiés, plusieurs expériences ont été menées à l’aide d’un rhéomètre AR2000. La géométrie utilisée est de type Couette (double cylindre concentrique), thermostatée à $T = 20^{\circ}\text{C}$. Les expériences sont réalisées à pression atmosphérique. Plusieurs valeurs de τ sont imposées (0,033; 0,001 et 0,0001) afin d’observer l’influence du taux de solide sur la réponse du produit. Chaque latex est soumis à une rampe de cisaillement allant de $G = 0,003$ à 1000 s^{-1} , la mesure est prise après 10 s de stabilisation. Les résultats sont présentés Figure 36.

En plus des données brutes, une modélisation utilisant la formule de Cross est représentée en ligne colorée. Dans tous les cas, on remarque que l’évolution de la viscosité est très correctement représentée par un modèle de ce type. La diminution de la concentration s’accompagne d’une diminution sensible de la valeur des plateaux à cisaillements faibles μ_0 , et d’une diminution beaucoup plus légère, mais cependant existante, des pla-

Tableau 13 – Valeurs expérimentales des plateaux μ_∞

τ_{solide} (-)	$\mu_\infty (L_{d1})$ (Pa.s)	$\mu_\infty (L_{d2})$ (Pa.s)	$\mu_\infty (L_{d3})$ (Pa.s)
0,033	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$
0,001	$9,79 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$9,84 \cdot 10^{-4}$
0,0001	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$

teaux à cisaillements élevés μ_∞ . En outre, à partir d'un cisaillement G de l'ordre de quelques dizaines de s^{-1} , la viscosité atteint la valeur du plateau bas. Dans la plupart des procédés en fonctionnement, même localement, le taux de cisaillement sera amené à excéder cette valeur. Hormis pour des procédés présentant de très faibles valeurs de G , on peut donc assimiler la viscosité des latex étudiés à la valeur de leur plateau μ_∞ . Dans le cas des expériences menées, les valeurs expérimentales de μ_∞ sont répertoriées dans le Tableau 13.

On constate que les valeurs de μ_∞ sont très proches de celle de l'eau. On peut donc raisonnablement assimiler μ_∞ à la viscosité de l'eau μ_{eau} en dessous de $\tau_{solide} = 0,033$.

A noter que des expressions permettent d'estimer l'évolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique en particules, comme la formule d'Einstein ou celle de Krieger-Dougherty pour des milieux dilués. A titre d'exemple, explicitons la formule d'Einstein, dans le cas de particules sphériques :

$$\mu = \mu_{eau} \cdot [1 + 2,5 \cdot \phi] \quad (107)$$

Ici, ϕ représente la fraction volumique en particules. A la valeur de ϕ correspondant à $\tau = 0,033$, le modèle prédit un facteur correctif de 1,075. Cette valeur confirme qu'à une telle dilution, au niveau du plateau à forts taux de cisaillement, on peut associer la viscosité du latex à celle de l'eau.

2.5 Diamètre moyen des particules

Le diamètre moyen des nanoparticules constituant les latex est une donnée fondamentale. Comme montré dans le Chapitre 1, la modélisation de la coagulation est intrinsèquement liée à cette grandeur. Afin de déterminer ce diamètre pour les trois suspensions considérées, des mesures sont réalisées par Dynamic Light Scattering (DLS) à l'aide du Malvern Zetasizer Nano ZS. L'avantage d'une analyse par DLS est qu'elle ne nécessite pas la connaissance des indices optiques des particules considérées, ce qui n'est pas le cas en Static Light Scattering (SLS) par exemple.

Afin d'éviter d'éventuels phénomènes de diffusion multiple pouvant intervenir à concentration élevée, ce type de mesure se réalise en milieu dilué. En pratique, 1 à 2 gouttes de la suspension initiale sont rajoutées à environ 2,5 mL d'eau distillée, dans une cuvette d'analyse en polystyrène. Chaque mesure est répétée 3 fois.

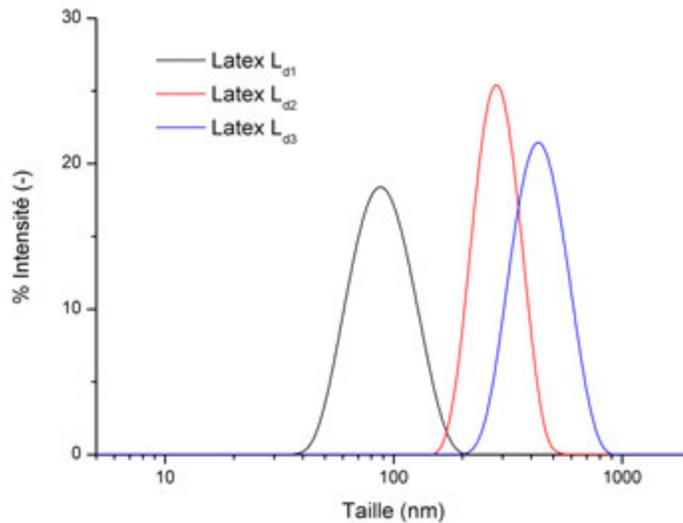


Figure 37 – Distribution de tailles des latex L_{d1} , L_{d2} et L_{d3} obtenus par DLS (Nanosizer ZS)

Les résultats des analyses sont présentés en Figure 37. Les diamètres moyens obtenus sont présentés dans le Tableau 14. On remarque que les distributions de tailles présentées par les trois latex sont relativement resserrées. L'indice de polydispersité (PDI), obtenu à partir de la fonction de corrélation permettant de relier les variations d'intensité diffusée dues au mouvement Brownien à la taille des particules (le logarithme de cette fonction peut être approché par une fonction polynomiale, le calcul du PDI s'effectue à partir des coefficients du polynôme), confirme ceci. Une distribution est considérée comme étroite lorsque le PDI est inférieur à 0,05 : l'ensemble des latex propose une valeur de PDI aux alentours de cette valeur seuil.

Tableau 14 – Diamètre moyen et indice de polydispersité des latex L_{d1} , L_{d2} et L_{d3}

Latex	d_{av} (nm)	PDI (-)
L_{d1}	85	0,07
L_{d2}	282	0,04
L_{d3}	422	0,05

2.6 Propriétés optiques

2.6.1 Détermination de l'indice de réfraction

Comme expliqué dans le paragraphe 1.3.1, les propriétés optiques sont essentielles pour le calcul basé sur la théorie de Mie. Selon Rawle [2015], la précision nécessaire pour l'indice de réfraction est de 10^{-2} , et à la décade près pour l'indice d'absorption. Plusieurs approches existent pour connaître les indices de réfraction d'un matériau. Les propriétés des matériaux les plus courants sont tabulées, et facilement accessibles dans la littérature. Dans le cas des polymères étudiés, on trouve les indices de réfraction suivants pour le PMMA et le PABu (25°C) : $n_{PMMA} = 1,489$ et $n_{PABu} = 1,474$. En arrondissant au centième, et en supposant que l'indice de réfraction du copolymère est compris entre ces deux indices, cela nous donne une valeur pouvant aller de 1,47 à 1,49. Afin d'avoir une information plus précise sur l'indice du copolymère, et d'observer l'influence - ou non - du changement d'indice sur les propriétés de taille, une détermination expérimentale de $n_{polymère}$ est effectuée, et l'impact de la variation de $n_{polymère}$ - à l'échelle de quelques centièmes - sur la distribution de tailles des particules mesurée par Mastersizer 3000 est présentée.

Plusieurs techniques expérimentales permettent d'estimer $n_{polymère}$. Lorsque le matériau se présente sous forme solide, il est possible de le disperser dans une gamme de liquides d'indices de réfraction connus et d'utiliser la technique de la ligne de Becke par observation microscopique. Cette technique consiste en l'observation de la bande d'interférence à l'interface entre le milieu et la particule. La bande apparaissant dans la phase au plus haut indice de réfraction, il est possible d'encadrer la valeur de l'indice de réfraction du matériau en changeant celui du milieu. Pour des concentrations en solide (ici polymère) relativement faibles, il est aussi possible d'estimer $n_{polymère}$ à l'aide de la relation linéaire simple :

$$n_{solution} = n_{solvant} + v_{ind} \cdot \tau_{solide} \quad (108)$$

Ici, v_{ind} représente le coefficient directeur de la relation de linéarité. En extrapolant au cas - purement hypothétique - où la suspension serait exclusivement composée du matériau étudié ($\tau_{solide} = 1$), on obtient l'indice de réfraction cherché. On peut choisir de travailler à concentration fixée, mais $n_{solvant}$ variable, ou à $n_{solvant}$ fixe mais concentration variable. Cette technique a été utilisée dans plusieurs études (Saveyn et al. [2002], Malvern [2004]) avec succès, à la condition que le solide et le solvant interagissent faiblement.

Des mesures de $n_{solution}$ à différents taux de solides τ_{solide} sont réalisées sur les trois latex étudiés. Le matériau étant le même, l'indice de réfraction trouvé doit être quasiment similaire pour les trois latex. Ces mesures sont réalisées avec un réfractomètre d'Abbé à $T = 17$ °C. L'évolution de $n_{solution}$ avec τ_{solide} est présentée Figure 38, et les résultats de l'extrapolation Tableau 15. Les résultats sont donnés à la précision de 10^{-3} , pour une précision du réfractomètre de 2.10^{-4} .

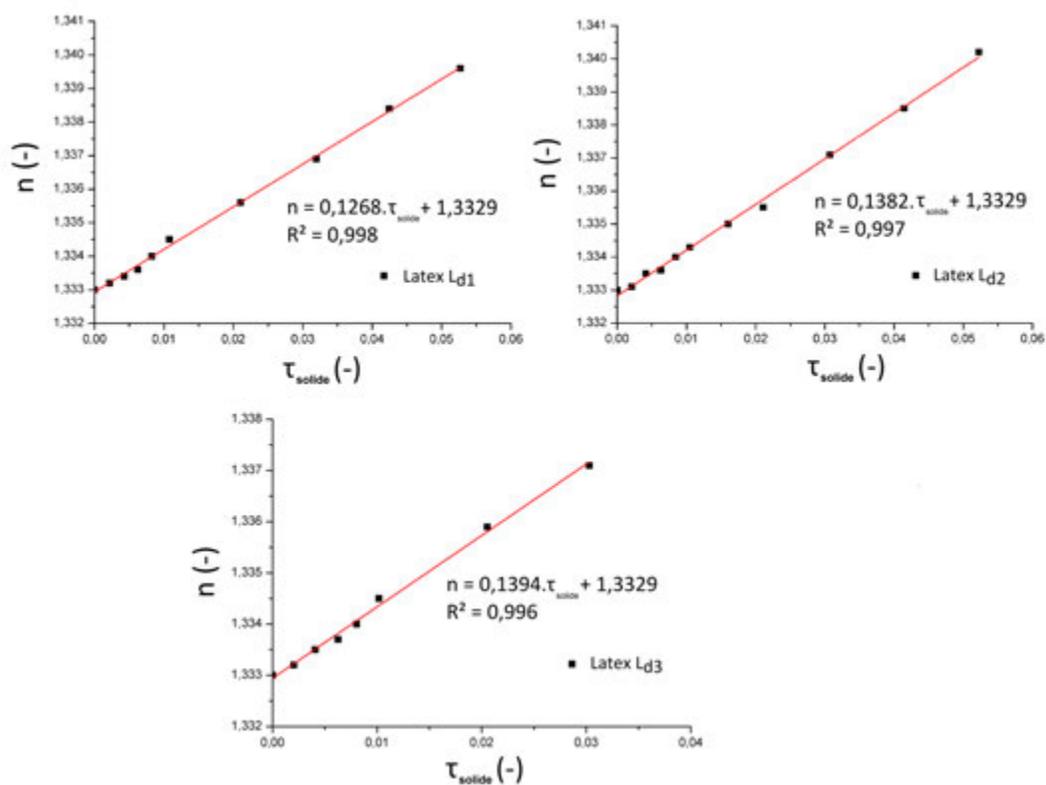


Figure 38 – Détermination de l'indice de réfraction des latex étudiés

Tableau 15 – Détermination de l'indice de réfraction des particules

Latex	R^2	$n_{polymère}$
L_{d1}	0,998	1,460
L_{d2}	0,997	1,471
L_{d3}	0,996	1,472

Dans tous les cas, une très bonne linéarité est observée ($R^2 > 0,996$). La proximité avec les valeurs fournies par la littérature, à des températures légèrement plus élevées, permet d'accorder du crédit à ces valeurs. Afin de bien choisir l'indice de réfraction, une mesure de diffraction laser au Mastersizer 3000 est réalisée sur un échantillon de latex L_{d2} dilué (taux de solide $5.10^{-5} \text{ g}_{\text{part}}/\text{g}_{\text{latex}}$), afin d'observer l'influence du changement d'indice optique sur les diamètres d_{10} , d_{50} , d_{90} et le résiduel pondéré. Le résiduel pondéré nous donne une information sur l'écart entre l'intensité mesurée et celle calculée par la théorie. On cherche donc à le minimiser. L'indice d'absorption a été arbitrairement fixé à 0. Les résultats sont présentés Tableau 16.

Tableau 16 – Influence de l'indice de réfraction sur d_{10} , d_{50} , d_{90} et le résiduel pondéré pour le latex L_{d2} à taux de solide $\tau_{\text{solide}} = 5.10^{-5} \text{ g}_{\text{part}}/\text{g}_{\text{latex}}$

$n_{\text{polymère}}$	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	Résiduel pondéré (%)
1,46	0,122	0,225	0,351	1,39
1,47	0,144	0,239	0,351	1,29
1,48	0,151	0,244	0,351	1,29
1,49	0,156	0,248	0,351	1,31

Dans la gamme d'indices de réfraction considérée (variation de quelques centièmes), on constate que ce dernier a une influence relativement modérée sur les résultats observés. En effet, les valeurs de d_{10} et d_{50} restent proches d'un indice à l'autre, et celle de d_{90} identique. A la lueur des résultats expérimentaux (suggérant un indice $n_{\text{polymère}} = 1,46$ ou $1,47$) et de la variation d'indice de réfraction proposant un résiduel pondéré minimal pour $n_{\text{polymère}} = 1,47$ et $1,48$, **il a été choisi de conserver $n_{\text{polymère}} = 1,47$ pour le copolymère étudié.**

2.6.2 Détermination de l'indice d'absorption

2.6.2.1 Principe de l'estimation

Le second paramètre optique essentiel à l'utilisation de la théorie de Mie est l'indice d'absorption $p_{\text{polymère}}$. Cet indice va permettre de caractériser la capacité d'un matériau à piéger la lumière. Une sphère parfaitement homogène et transparente aura un indice d'absorption nul, alors que des espèces colorées pourront avoir des valeurs de $p_{\text{polymère}}$ relativement élevées (supérieures à 0,1). Dans le cas de polymères core-shell, sphériques et non colorés, ces valeurs permettent de borner la gamme de recherche de $p_{\text{polymère}}$. Comme précisé par Rawle [2015], une précision à la décade près est suffisante pour une utilisation en SLS. Il est recommandé d'observer au microscope, si possible, le matériau étudié afin d'avoir un aperçu de sa forme, mais aussi de la nature de la transmission lumineuse (particule opaque, transparente à la lumière...). Peu de techniques permettent d'obtenir une valeur chiffrée de $p_{\text{polymère}}$. L'une des seules possibilités consiste à faire

des analyses en SLS à **concentration connue**. En appliquant la loi de Beer-Lambert à ces mesures, il est possible de remonter à l'expression de concentration volumique c_v suivante (Rawle [2015]) :

$$c_v = \frac{-2.ln(1 - O)}{3.l_b.\sum_i A_{ext,i} \cdot \left(\frac{Vc_i}{x_i}\right)} \quad (109)$$

Dans ce cas, O représente l'obscurité, l_b le trajet optique du dispositif, $A_{ext,i}$ le coefficient d'extinction de la classe i , Vc_i la fraction volumique de la classe i et x_i le diamètre moyen associé à la classe i . Lors d'une analyse au Mastersizer 3000, plusieurs de ces informations sont connues. O est mesurée par l'appareil et l_b est intrinsèque à la technique. La taille moyenne de particule x_i dans la classe i est aussi une donnée de l'appareil, et Vc_i est déterminé par la mesure. Les coefficients d'extinction A_i sont eux calculés par la théorie de Mie, à partir des paramètres optiques. Le logiciel utilisé offre donc la possibilité de calculer une concentration volumique à partir de l'ensemble de ces valeurs. En travaillant à concentration connue, et connaissant l'indice de réfraction du matériel, il est donc possible de faire varier l'indice d'absorption $p_{polymère}$ afin d'ajuster la concentration calculée à la concentration réelle, et donc d'en déduire l'indice le plus adéquat.

2.6.2.2 Détermination de l'indice d'absorption $p_{polymère}$ par étude de sensibilité

Une suspension de concentration volumique $c_v = 0,0046$ % de latex L_{d2} (taux de solide $\tau_{solide} = 5.10^{-5}$ g_{part}/g_{latex}) est analysée au Mastersizer 3000. Le résultat de cette analyse est utilisé pour calculer c_v à l'aide de l'équation 109, et ce pour plusieurs valeurs de $p_{polymère}$. Les résultats obtenus sont synthétisés dans le Tableau 17.

Tableau 17 – Influence de $p_{polymère}$ sur c_v calculé et le résiduel pondéré pour le latex L_{d2} ($c_v = 0,0046$ %)

p_{part}	c_v calculé (%)	Résiduel pondéré (%)
0	0,0052	1,29
0,0001	0,0051	1,26
0,001	0,0045	1,10
0,01	0,0023	3,02
0,1	0,0005	9,91

Le tableau nous permet d'observer la diminution de c_v calculé avec l'augmentation de l'indice de réfraction. On constate deux classes de résultats. Lorsque $p_{polymère}$ est inférieur ou égal à 0,001, les valeurs de c_v calculées sont toutes très proches de la valeur réelle (0,0046 %), avec un résiduel pondéré faible et quasiment identique (de l'ordre du

pourcent). Le choix d'un indice de réfraction situé dans cette gamme est donc pertinent. Au delà, les résultats divergent drastiquement et sont donc à proscrire.

Une étude de sensibilité similaire est effectuée pour les latex L_{d1} et L_{d3} . Dans le cas du latex L_{d3} , l'analyse est réalisée sur un latex de même concentration que précédemment ($c_v = 0,0046$ %). La faible taille des particules en suspension dans le latex L_{d1} oblige à mener l'analyse avec une suspension plus concentrée ($\tau_{solide} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{part}}/\text{g}_{\text{latex}}$, correspondant à $c_v = 0,1145$ %) pour que le solide soit détecté par l'appareil. Les résultats obtenus pour le latex L_{d1} et L_{d3} sont respectivement fournis dans le Tableau 18 et Tableau 19.

Tableau 18 – Influence de $p_{polymère}$ sur c_v calculé et le résiduel pondéré pour le latex L_{d1} ($c_v = 0,1145$ %)

$p_{polymère}$	c_v calculé (%)	Résiduel pondéré (%)
0	0,1115	4,06
0,0001	0,0962	4,42
0,001	0,0351	8,16
0,01	0,006	10,37
0,1	0,0009	15,19

Tableau 19 – Influence de $p_{polymère}$ sur c_v calculé et le résiduel pondéré pour le latex L_{d3} ($c_v = 0,0046$ %)

$p_{polymère}$	c_v calculé (%)	Résiduel pondéré (%)
0	0,0046	1,48
0,0001	0,0046	1,47
0,001	0,0044	1,42
0,01	0,0033	1,53
0,1	0,0013	5,93

On constate encore une fois une nette scission entre les zones de faible indice d'absorption (inférieur ou égal à 0,0001 pour L_{d1} , et inférieur ou égal à 0,01 pour L_{d3}), offrant des résultats quasiment similaires, et les valeurs élevées, divergeant très nettement. A la vue de ces résultats, nous retiendrons la valeur de $p_{polymère} = 0,0001$ pour les latex considérés. A noter que la valeur de 0 semble tout aussi acceptable, cependant peu réaliste (cette valeur est utilisée pour des particules parfaitement sphériques et transparentes).

Afin d'observer concrètement l'influence de $p_{polymère}$ sur les résultats obtenus, la Figure 39 montre les distributions de tailles obtenues avec les différents indices, pour le latex L_{d1} .

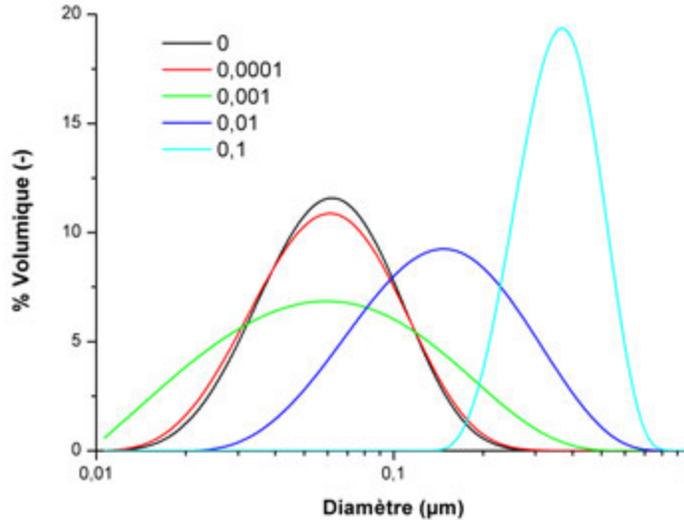


Figure 39 – Influence de $p_{polymère}$ sur la distribution de tailles du latex L_{d1}

Alors que les résultats obtenus avec les valeurs de $p_{polymère} = 0$ et $0,0001$ (concentrations volumiques calculées proches de la valeur expérimental et résiduel pondéré quasiment identique) sont superposables, on constate de très fortes différences pour une valeur de $p_{polymère}$ supérieure, montrant toute l'importance de l'étude de sensibilité menée.

2.7 Conclusion

Cette partie donne un aperçu des caractérisations possibles sur un latex. La vérification du taux de solide permet de s'assurer de la concentration des échantillons initiaux, et donc de la concentration des échantillons dilués. Les études de densité et de viscosité nous montrent qu'à des concentrations modérées, dans un procédé en fonctionnement, ces grandeurs peuvent raisonnablement être assimilées à celle de l'eau. L'utilisation d'une technique de DLS a ensuite permis de remonter au diamètre initial des particules en suspension, et de confirmer leur caractère monomodal. Cette information est primordiale dans l'objectif d'étudier des temps caractéristiques, ou des évolutions cinétiques de coagulation. Enfin, l'indice de réfraction du copolymère étudié a été déterminé par réfractométrie, et l'utilisation d'une technique de SLS a permis d'estimer à la décade près l'indice d'absorption. Ces propriétés optiques sont essentielles afin de correctement appliquer la théorie en SLS. Un récapitulatif des grandeurs déterminées, pour un latex dilué (τ_{solide} de l'ordre de $0,001$) à $T = 20^\circ\text{C}$ est présenté Tableau 20.

Tableau 20 – Résumé des propriétés déterminées pour des latex dilués, à $T = 20^\circ\text{C}$

Latex	d_{av} (nm)	ρ_{latex} (kg.m^{-3})	μ_{latex} (Pa.s)	$n_{polymère}$ (-)	$p_{polymère}$ (-)
L_{d1}	85	10^3	10^{-3}	1,47	0,0001
L_{d2}	282	10^3	10^{-3}	1,47	0,0001
L_{d3}	422	10^3	10^{-3}	1,47	0,0001

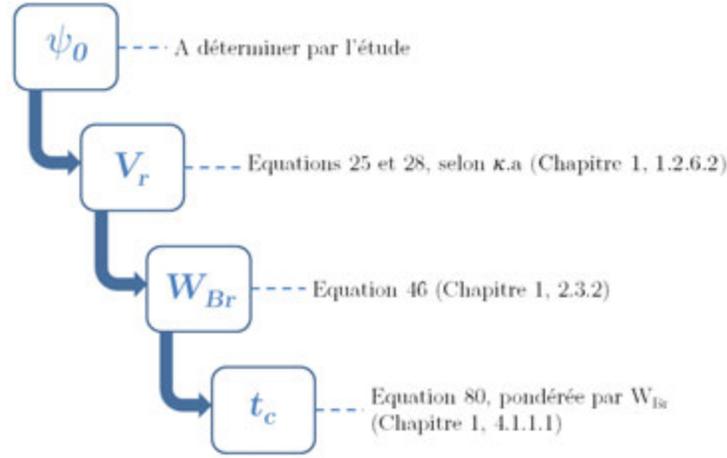
3 Etude de la stabilité d'un latex

La force ionique I et le pH vont avoir une influence sur les interactions électrostatiques, que ce soit en réduisant la portée de ces dernières ou en diminuant le nombre de charges à la surface des particules. Un accroissement de la force ionique (ou une diminution du pH) va donc avoir pour effet d'augmenter l'efficacité des chocs entre particules. En pratique, cela se traduit par une diminution du ratio de stabilité W_{Br} (Chapitre 1, équation 44) avec I croissant. La détermination de W_{Br} en fonction de la force ionique du milieu et du pH permet donc d'avoir une information sur la stabilité d'un produit. Ce ratio de stabilité va ensuite permettre d'obtenir un temps de coagulation t_c pour un latex donné. Cependant, la connaissance du potentiel de surface des particules ψ_0 est indispensable pour calculer ces grandeurs. **L'objectif du travail suivant est donc de proposer un modèle, vérifié par l'expérience, permettant de calculer ψ_0 dans des conditions de I et de pH données.** Comme explicité sur la Figure 40, une fois ψ_0 déterminé, il va être possible de calculer le potentiel de répulsion V_r . Cette valeur obtenue, on peut en déduire W_{Br} dans les conditions de travail, pour enfin estimer t_c pour une fraction volumique ϕ_0 donnée.

Les conditions de travail pour l'étude de stabilité sont les suivantes : le latex utilisé est le latex L_{d2} , monodisperse, de diamètre de particule $d_{av} = 282$ nm. La température est prise égale à 20°C , valeur commune de température ambiante. La fraction volumique choisie pour les calculs initiaux de t_c est de $\phi_0 = 0,01$, suffisamment faible pour que l'on puisse considérer le milieu dilué, et les hypothèses en découlant valables (l'expression de t_c est en effet basée sur le fait que les collisions sont binaires, valable pour des milieux dilués). Dans une optique pratique, une valeur adimensionnelle du temps de coagulation sera enfin proposée.

3.1 Présentation de la stratégie de l'étude et de l'approche expérimentale

Le calcul de W_{Br} nécessite la connaissance de ψ_0 . Cependant, ψ_0 **n'est pas directement accessible par l'expérience. En pratique, nous allons comparer la mobilité électrophorétique μ_E , qui peut être déterminée par l'expérience et reliée à ψ_0 (par le biais du potentiel zêta ζ), moyennant des approximations détaillées ultérieure-**

Figure 40 – Déduction de t_c à partir de ψ_0

ment (partie 3.3). Le choix de μ_E comme grandeur mesurée permet donc de **comparer une valeur expérimentale brute avec une approche théorique**, ce qui ne serait pas le cas en utilisant ψ_0 .

Expliquons brièvement la signification de la mobilité électrophorétique. Lorsque des particules chargées vont être soumises à un champ électrique \vec{E} , ces dernières vont se mettre en mouvement et acquérir une vitesse non nulle relativement à celle du fluide. Ce phénomène est appelé **électrophorèse**. Pour des particules sphériques, il est possible de relier la vitesse de la particule \vec{v}_s à \vec{E} par l'équation suivante :

$$\vec{v}_s = \mu_E \cdot \vec{E} \quad (110)$$

Le coefficient de proportionnalité μ_E est appelé mobilité électrophorétique, et peut être relié au potentiel de surface. Expérimentalement, en mesurant la vitesse d'une particule (par exemple en Laser Doppler Velocimetry) induite par un champ électrique parfaitement connu, il est donc possible d'estimer μ_E . A noter que la particule est considérée seule dans un liquide infini. En pratique, cela implique la **nécessité de travailler en milieu dilué**. Les appareils de mesure (comme le Nanosizer ZS) présentent souvent ces valeurs sous forme de potentiels zêta ζ , plus parlants pour l'expérimentateur. Ici, afin de s'affranchir de la conversion réalisée par l'appareil, nous travaillerons sur les valeurs de μ_E directement.

Précisons désormais l'enchaînement des étapes du travail :

1. La valeur de ψ_0 , aux conditions de pH et force ionique désirées, est calculée par une approche théorique (partie 3.2).

3.2 Détermination théorique du potentiel de surface ψ_0

2. Cette valeur va permettre de calculer une valeur théorique du potentiel zêta ζ , puis de la mobilité électrophorétique μ_E (Figure 41 et partie 3.3).

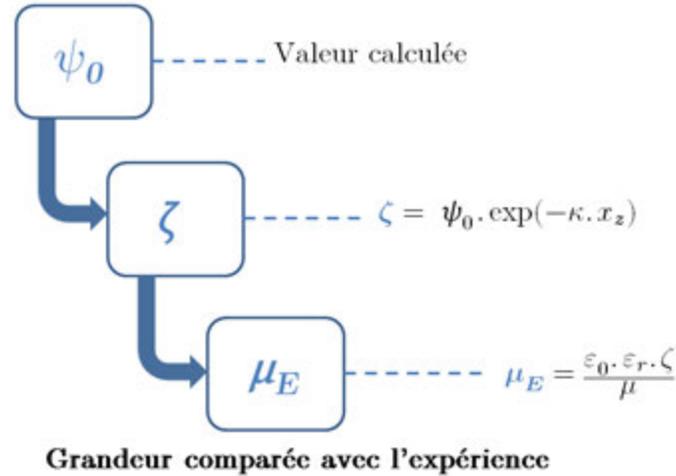


Figure 41 – Conversion μ_E - ψ_0 (les formules sont données à titre illustratif)

3. Des expériences de titration à l'acide sulfurique sont effectuées, et ce à différentes forces ioniques initiales afin de connaître la valeur de μ_E par l'expérience (partie 3.4).
4. Les valeurs théoriques et expérimentales de μ_E sont comparées (partie 3.5).

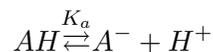
Dans un premier temps, présentons l'approche adoptée pour calculer ψ_0 .

3.2 Détermination théorique du potentiel de surface ψ_0

Considérons une particule colloïdale chargée. De par les fonctions chimiques présentes à sa surface, cette particule va présenter une certaine densité de charge de surface, que l'on appellera σ_1 . Dans le cas où ces fonctions chimiques présentent un équilibre de dissociation - par exemple acido-basique - la valeur de σ_1 va être dépendante des concentrations des espèces en équilibre dans le milieu. **Dans le cas de charges apportées par une fonction acide, le pH va donc avoir un impact significatif sur σ_1 .**

3.2.1 Expression de la densité de charge de surface pour une particule chargée par une fonction acide

Considérons l'équilibre acido-basique suivant, de constante d'équilibre K_a :



Il va être possible d'exprimer K_a en fonction des concentrations en nombre d'ions par unité de surface $[AH]$, $[A^-]$ et de l'activité des protons à la surface de la particule $a_{H^+}^s$, de telle manière que :

$$K_a = \frac{[A^-].a_{H^+}^s}{[AH]} \quad (111)$$

Désormais, exprimons l'activité des protons à la surface de la particule. En utilisant une équation de Boltzmann, on peut écrire que :

$$a_{H^+}^s = a_{H^+} \cdot \exp\left(\frac{-e.\psi_0}{k_B.T}\right) = 10^{-pH} \cdot \exp\left(\frac{-e.\psi_0}{k_B.T}\right) \quad (112)$$

Ici, a_{H^+} représente l'activité des protons en solution. A noter que l'utilisation du potentiel de surface dans cette expression suppose que les charges sont situées à l'interface particule-solution. L'intérêt de cette formule est évident : il est possible de relier les propriétés de surface à la concentration en acide du milieu. A un instant donné, σ_1 va être donné par la relation suivante :

$$\sigma_1 = -e.[A^-] \quad (113)$$

L'équation traduit simplement le fait que seule la forme chargée de l'espèce contribue à la charge de surface. La densité surfacique de sites chargeables va se définir comme la somme des concentrations surfaciques des espèces en équilibre :

$$\Gamma_{total} = [A^-] + [AH] \quad (114)$$

En combinant les équations 111, 112, 113 et 114, on aboutit à l'expression de σ_1 suivante :

$$\sigma_1 = \frac{-e.\Gamma_{total}}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_a} \cdot \exp\left(\frac{-e.\psi_0}{k_B.T}\right)} \quad (115)$$

On remarque que cette expression est directement dépendante de la grandeur à déterminer pour l'étude, c'est à dire ψ_0 . Dans l'étude menée, le tensioactif est carboxylique. Le $pK_{a(tensio)}$ choisi ici est égal à 5.

3.2.2 Expression de la densité de charge à la surface de la particule (couche diffuse)

L'équation de Poisson-Boltzmann (Chapitre 1, équation 7) permet de relier la densité de charge dans la couche diffuse au potentiel électrostatique. En intégrant cette densité sur la distance, de la surface de la particule à l'infini, on obtient une relation entre le potentiel électrostatique et la charge par unité de surface dans la couche diffuse (Hunter [2001]). On appellera ici σ_2 l'expression obtenue au niveau de la surface de la particule ($\psi = \psi_0$).

Présentons les expressions possibles de σ_2 . La plus simple est valable pour un électrolyte symétrique, de valence z (donc toujours positif). En considérant la surface plane, on obtient l'expression de σ_2 suivante :

$$\sigma_2 = -\frac{2.\kappa.k_B.T.\epsilon_r.\epsilon_0}{z.e}.\sinh\left(\frac{z.e.\psi_0}{2.k_B.T}\right) = -\frac{4.n^0.z.e}{\kappa}.\sinh\left(\frac{z.e.\psi_0}{2.k_B.T}\right) \quad (116)$$

Une expression tenant compte de la courbure de la surface, et donc plus adaptée pour une particule sphérique, est disponible dans la littérature (Loeb et al. [1961], Behrens et al. [2000]) :

$$\sigma_2 = -\frac{2.\kappa.k_B.T.\epsilon_r.\epsilon_0}{z.e}.\left[\sinh\left(\frac{z.e.\psi_0}{2.k_B.T}\right) + \frac{2}{\kappa.a}\tanh\left(\frac{z.e.\psi_0}{4.k_B.T}\right)\right] \quad (117)$$

Avec a le rayon de la particule considérée. Dans le cas d'un électrolyte asymétrique, on peut aussi exprimer σ_2 comme suit. A noter que contrairement à l'équation 117, l'expression proposée ci-après ne fait pas intervenir de correction de courbure :

$$\sigma_2 = -\text{signe}(\psi_0).(2.\epsilon_r.\epsilon_0.k_B.T.\sum n_i^0[\exp\left(\frac{-z_i.e.\psi_0}{k_B.T}\right) - 1])^{0,5} \quad (118)$$

En égalisant les expressions de densité de charge à la surface de la particule considérée, il est alors possible d'obtenir une valeur de ψ_0 à température, pH et force ionique donnés.

3.2.3 Détermination du potentiel de surface ψ_0 par le calcul

Un simple bilan de charges nous permet d'écrire que l'expression suivante doit être vérifiée :

$$\sigma_1 + \sigma_2 = 0 \quad (119)$$

En utilisant dans un premier temps les équations 115 et 117, il est possible de présenter un premier bilan permettant d'estimer ψ_0 à pH et I souhaités :

$$\sigma_1 + \sigma_2 = \frac{-e.\Gamma_{total}}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_{a(tensio)}}.\exp\left(\frac{-e.\psi_0}{k_B.T}\right)} - \frac{2.\kappa.k_B.T.\epsilon_r.\epsilon_0}{z.e}.\left[\sinh\left(\frac{e.\psi_0}{2.k_B.T}\right) + \frac{2}{\kappa.a}\tanh\left(\frac{e.\psi_0}{4.k_B.T}\right)\right] = 0 \quad (120)$$

La résolution de ce bilan, valable quelles que soient les conditions de pH et de I , nous permet d'obtenir ψ_0 . Par la suite, des ajustements pourront être effectués à ce bilan. On constate la présence de Γ_{total} , qui sera ajusté comme paramètre d'ajustement.

3.3 De ψ_0 à μ_E

Une fois ψ_0 déterminé, il est nécessaire de le convertir en ζ afin d'estimer μ_E .

3.3.1 Relation entre ψ_0 et ζ

Cette corrélation s'effectue à l'aide de la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann (Chapitre 1, 1.2.2). L'expression la moins restrictive quant aux conditions opératoires est certainement celle obtenue dans le cas de surfaces planes, ne nécessitant pas le recours à l'approximation de Debye-Hückel. Dans ce cas de figure, on peut alors écrire que :

$$\zeta = \frac{4.k_B.T}{z.e} . \operatorname{arctanh}[\exp(-\kappa.x_z) . \operatorname{tanh}(\frac{z.e.\psi_0}{4.k_B.T})] \quad (121)$$

Cette expression a notamment été utilisée dans les travaux de Behrens et al. [2000], estimant sa précision suffisante lorsque ψ_0 est estimé à l'aide de l'équation 117, prenant la courbure de surface en compte, et ce même à de faibles valeurs de forces ioniques. Pour la suite, nous fixerons x_z , distance entre le plan de cisaillement et la surface de la particule (Chapitre 1, Figure 1), à 0,2 nm, ordre de grandeur observable dans plusieurs travaux.

3.3.2 Relation entre ζ et μ_E

Le passage de ζ à μ_E nécessite une approximation. Les principales relations existantes, ainsi que leurs limitations, sont présentées ci-après. A noter qu'un appareil comme le Nanosizer ZS utilise certaines de ces approximations pour convertir les mesures de mobilité en valeurs de potentiel zêta, plus pratiques pour les expérimentateurs. La suite de cette partie montrera cependant que les approches utilisées par ces appareils (Smoluchowski ou Hückel) s'avèrent limitées, justifiant l'utilisation des valeurs de mobilités électrophorétiques brutes pour plus de précision.

3.3.2.1 L'approximation de Smoluchowski

L'approximation de Smoluchowski [1903] est valable dans le cas d'une faible épaisseur de double-couche ($\kappa.a \gg 1$). En considérant que le problème de détermination de l'écoulement dans la double-couche ionique est analogue à un phénomène d'électro-osmose (en supposant un repère centré sur la particule), Smoluchowski est arrivé à l'expression de mobilité suivante :

$$\mu_E = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \zeta}{\mu} \quad (122)$$

On rappelle que μ désigne ici la viscosité du milieu. A noter que cette expression implique qu'il n'y ait aucune distorsion de la double-couche lorsque le champ électrique est appliqué. En pratique, cette hypothèse est valable pour des valeurs relativement faibles de ζ , c'est à dire remplissant la condition :

$$\frac{\exp\left(\frac{z.e.\zeta}{2.k_B.T}\right)}{\kappa.a} \ll 1 \quad (123)$$

3.3.2.2 L'approximation de Hückel

Lorsque la double-couche électronique est très large devant le rayon de la particule ($\kappa.a \ll 1$), une résolution du problème est proposée par Hückel [1924]. Ici, l'auteur a supposé que l'écoulement était peu perturbé par la présence de la particule. La traînée de la particule compense alors la force électrique, et partant de cette considération, Hückel en a déduit que l'on pouvait exprimer μ_E comme suit :

$$\mu_E = \frac{2.\epsilon_0.\epsilon_r.\zeta}{3.\mu} \quad (124)$$

3.3.2.3 L'approximation de Henry

En supposant la non-distorsion de la double-couche, Henry [1931] a proposé une expression plus générale de μ_E :

$$\mu_E = \frac{2.\epsilon_0.\epsilon_r.\zeta}{3.\mu} . f(\kappa.a) \quad (125)$$

Lorsque $\kappa.a \gg 1$, $f(\kappa.a) = 1,5$: on retombe sur l'approximation de Smoluchowski. Dans le cas où $\kappa.a \ll 1$, $f(\kappa.a) = 1$, permettant de retrouver l'approximation de Hückel. Une expression de $f(\kappa.a)$, valable sur toute la gamme de $\kappa.a$, est proposée par Ohshima [1994] :

$$f(\kappa.a) = 1 + \frac{1}{2.\left(1 + \frac{\delta}{\kappa.a}\right)^3} \quad (126)$$

Ohshima propose de prendre $\delta = \frac{2,5}{(1+2.e^{-\kappa.a})}$.

3.3.2.4 L'approximation de O'Brien et Hunter

La formule de Henry possède un inconvénient majeur : elle est applicable seulement dans le cas de faibles valeurs de ζ . En analysant l'équation 123, on constate que l'accroissement de $\kappa.a$ va permettre l'applicabilité de l'approximation à des valeurs de plus en plus élevées de ζ . Malgré cela, l'approximation n'est plus valable dans de nombreux cas de figure pratiques. O'Brien et Hunter, conscients des limitations des approches précédentes, proposent une relation entre μ_E et ζ valable sur une gamme bien plus étendue de valeurs de ζ :

$$\mu_E = \frac{2.k_B.T.\epsilon_r.\epsilon_0}{3.\mu.e} . \left(\frac{3.e.\zeta}{2.k_B.T} - \frac{\frac{3.e.\zeta}{k_B.T} - \frac{6.ln(2)}{z} . \left[1 - \exp\left(\frac{-z.e.\zeta}{k_B.T}\right)\right]}{2 + \left[\frac{\kappa.a.\exp\left(\frac{-\zeta.e.z}{2.k_B.T}\right)}{1 + \frac{3.m}{z^2}}\right]} \right) \quad (127)$$

m est un coefficient de traînée, égal à 0,184 lorsque l'électrolyte utilisé est KCl. Les auteurs montrent que cette expression est applicable à partir de $\kappa.a = 30$, et donne des résultats acceptables jusqu'à des valeurs de $|\zeta|$ d'environ 250 mV.

3.3.2.5 Comparaison des différentes approximations

La comparaison est ici présentée à deux valeurs de ζ : la première suffisamment faible pour que l'équation de Henry soit valable sur une large gamme de $\kappa.a$, la deuxième où seule l'approximation de O'Brien et Hunter est applicable. Pour la première valeur de ζ , on choisit $\zeta = -40$ mV. A cette valeur de ζ , l'équation de Henry sera valable pour des valeurs de $\kappa.a$ supérieures à 2 (selon l'équation 123). La Figure 42 représente dans ce cas l'évolution des expressions de mobilité précédentes en fonction de l'extension de double-couche ionique $\kappa.a$. Au delà de $\kappa.a = 30$, valeur seuil à partir de laquelle l'approximation de O'Brien et Hunter est pleinement valide (zone non grisée), on observe un très bon accord entre l'approche de Henry et celle de O'Brien et Hunter (écart relatif inférieur à 1,8 %). Notons d'ailleurs que même en dessous, l'accord entre les deux expressions est très bon. Le graphe permet aussi de constater l'erreur qui peut être faite en considérant seulement l'approximation de Smoluchowski pour des valeurs de $\kappa.a$ inférieures à 100 (par exemple, à $\kappa.a = 30$, l'écart relatif avec l'approximation de O'Brien et Hunter est de l'ordre de 6%), et l'applicabilité très limitée de l'approximation de Hückel. Dans ce cas, utiliser l'approximation de Hückel dans une gamme de $\kappa.a$ où l'approximation de Smoluchowski est valable revient à faire une erreur d'estimation de l'ordre de 30%.

La Figure 43 nous montre les évolutions de mobilité pour $\zeta = -250$ mV. Dans ce cas, seule l'approximation de O'Brien et Hunter peut être considérée comme valide.

On constate alors une grande divergence entre les valeurs proposées par la modélisation de Henry et celle de O'Brien et Hunter, précise à cette valeur de ζ . Le choix de n'importe quelle autre expression revient à grandement surestimer la valeur de la mobilité de la particule considérée. En dessous de $\kappa.a = 30$, la publication initiale de O'Brien et Hunter ne propose pas de comparaisons avec des expressions calculées. Cependant, il s'agit de la seule expression permettant d'avoir raisonnablement une approximation correcte sur une large gamme de $\kappa.a$ et de ζ . A noter que la comparaison entre les modèles à $\zeta = -5$ mV est proposée en Annexe 3. A cette valeur, l'expression de Henry va fournir une approximation correcte sur l'ensemble des $\kappa.a$ balayés. En dessous de $\kappa.a = 30$, le modèle de O'Brien et Hunter diverge assez nettement de celui de Henry. Cependant, ce cas n'est que théoriquement limitant : cette situation est très improbable en pratique. En effet, la diminution de potentiel de surface (et donc ζ) à des valeurs aussi faibles est en général obtenue par ajout d'un coagulant (sel ou acide), qui va augmenter la force ionique du milieu, et donc permettre d'atteindre la valeur de $\kappa.a$ à partir de laquelle l'équation est applicable. Cette situation est donc raisonnablement envisageable seulement pour une suspension dans laquelle aucun coagulant n'a été ajouté. Cependant, une solution avec un potentiel ζ aussi faible serait fortement instable, et donc difficilement étudiable.

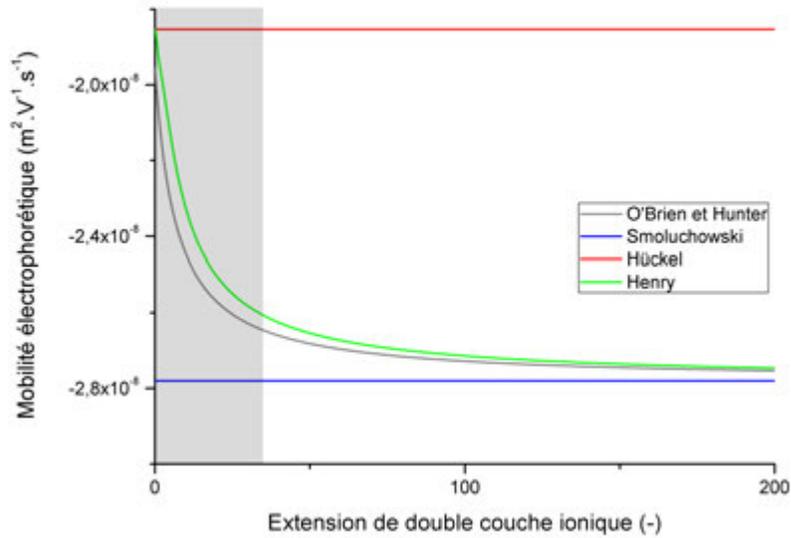


Figure 42 – Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction de l'extension de double couche ionique à $\zeta = -40$ mV

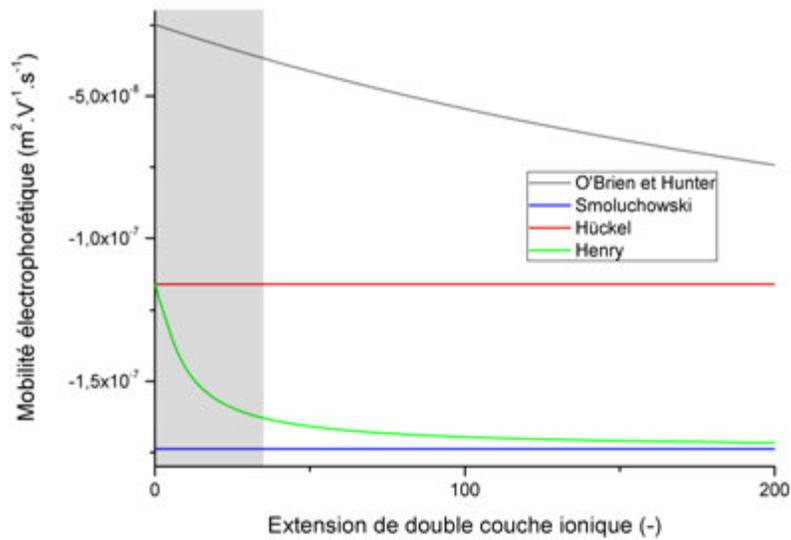


Figure 43 – Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction de l'extension de double couche ionique à $\zeta = -250$ mV

3.3.2.6 Conclusion sur la détermination de ζ

En prenant l'exemple du Nanosizer ZS, les deux approximations programmées par défaut sont celle de Smoluchowski et celle de Hückel. La description des modèles de conversion nous montre qu'en pratique, ces modèles sont relativement limités, en particulier si $\kappa.a$ est amené à varier (comme dans le cas de titrations). Lorsque cela est possible, il est préférable d'utiliser l'approximation de O'Brien et Hunter de par son applicabilité sur une plus large gamme de valeurs de potentiels zêta. L'approximation de O'Brien et Hunter sera donc utilisée par la suite pour obtenir des valeurs théoriques de μ_E .

3.3.3 Récapitulatif : mise en œuvre du calcul théorique de μ_E

Le tableau suivant synthétise les équations et valeurs retenues en premier lieu pour estimer théoriquement μ_E :

Tableau 21 – Récapitulatif : de ψ_0 à μ_E

Grandeur	Unité	Equation/Valeur
ψ_0	V	Equation 120
ζ	V	Equation 121
μ_E	$\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Equation 127
x_z	nm	0,2
$pK_{a(\text{tensio})}$	-	5
Γ_{total}	nm^{-2}	Ajustée
T	°C	20

Les modèles présentés peuvent s'avérer relativement délicats à estimer à l'aide d'un simple calcul. Les équations utilisées sont donc codées sous MATLAB. La détermination de ψ_0 est réalisée en résolvant l'équation $f(x) = \sigma_1(x) - \sigma_2(x) = 0$. La variable correspond ici à la valeur du potentiel de surface dans les expressions de σ_1 et σ_2 . La résolution est effectuée à l'aide de la fonction FSOLVE, et initialisée à -0,2 V. Le code injecte ensuite cette valeur dans le calcul de ζ , puis la valeur de ζ dans le calcul de μ_E . Le code utilisé est présenté en Annexe 4.

3.4 Dispositif expérimental de titration

Intéressons-nous maintenant à la détermination expérimentale de la mobilité électrophorétique. Afin de balayer une large gamme de pH et de forces ioniques, le latex étudié sera titré à l'acide, et ce pour plusieurs valeurs initiales de forces ioniques.

3.4.1 Matériel utilisé

La Figure 44 présente le dispositif utilisé pour les manipulations. Les mesures de mobilité électrophorétique sont réalisées au Malvern Nanosizer ZS (3), avec des cuvettes de type DTS1060.

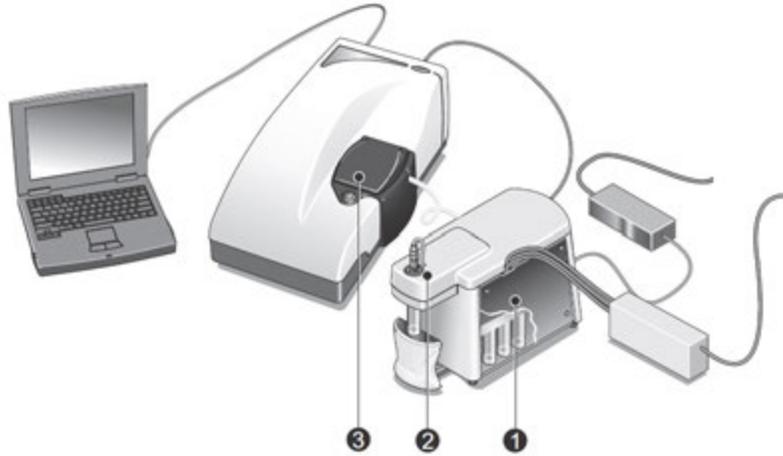


Figure 44 – Schéma de principe du Nanosizer ZS avec titrateur (issu du manuel de l'appareil)

Afin de faire varier le pH du latex, un titrateur MPT-2 est utilisé. La suspension initiale est introduite dans une cellule du titrateur agitée, dans laquelle plonge une sonde pH (2). Les solutions d'acide et de soude utilisées pour la titration sont ajoutées dans les cellules prévues à cet effet (1). Le titrateur transporte aussi, à l'aide d'une pompe, la suspension dans la cuvette de mesure. Une fois l'analyse effectuée, le pH de la suspension est ajusté à une valeur prédéfinie par le programme d'utilisation. La mobilité est mesurée après ajustement, et ainsi de suite jusqu'à la fin du programme de titration.

3.4.2 Solutions utilisées

Les manipulations sont réalisées avec une suspension initiale de taux de solide $\tau_{solide} = 1,375 \cdot 10^{-5} \text{ g}_{\text{part}}/\text{g}_{\text{latex}}$ (latex L_{d2}), afin de respecter la condition d'une suspension diluée. La masse initiale totale est de 12 g, correspondant à 12 mL étant donné qu'à une telle concentration, la densité du latex est assimilable à celle de l'eau. Industriellement, ARKEMA réalise sa coagulation à l'aide d'acide sulfurique. Afin de respecter cette réalité industrielle, les manipulations sont réalisées en abaissant le pH par ajout de H_2SO_4 . Plus précisément, les deux flacons utilisés par le titrateur (1) contiennent les solutions suivantes :

- H_2SO_4 à 0,05 M
- NaOH à 0,1 M

La présence de soude est nécessaire afin de permettre au système d'ajuster au mieux le pH à la valeur de consigne.

Quatre échantillons, à différentes forces ioniques initiales I_{init} (0 mM, 10 mM, 50 mM et 100 mM) sont titrés et analysés. La force ionique initiale est ajustée par ajout de KCl dans l'échantillon de latex. Le logiciel est programmé de manière à descendre en pH par incrément de 0,5 jusqu'à pH = 1,5, avec une tolérance de $\pm 0,2$ sur la valeur finale. Le pH initial (celui de la suspension) se situe aux alentours de 7,5.

3.4.3 Prise en compte de la variation de force ionique au cours de la titration

L'ajout d'acide dans le milieu va provoquer une variation de force ionique liée à deux phénomènes : l'ajout d'un électrolyte dans le milieu, et la dilution induite par l'ajout de ce dernier. En réalité, la force ionique du milieu au cours de la titration s'exprime comme suit :

$$I = I_{acide} + I_{init} \cdot \frac{V_{init}}{V_{init} + V_{ajouté}} \quad (128)$$

Avec I_{acide} la composante de la force ionique liée à l'ajout d'acide (avec un volume $V_{ajouté}$) et I_{init} la force ionique initiale due à la présence de KCl ajouté pour les manipulations. La mesure du pH permet d'avoir accès à I_{acide} . L'acide sulfurique est un diacide, dont nous considérerons seulement l'acidité la plus faible ($pK_{a(acide)} = 1,8$). La prise en compte de cet équilibre permet d'exprimer I_{acide} en fonction du pH par la formule suivante :

$$I_{acide} = \frac{1}{2} \cdot ([H^+] + 4 \cdot [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]) = \frac{1}{2} \cdot \left(10^{-pH} + 4 \cdot \frac{10^{-pH}}{2 + \frac{10^{-pH}}{10^{-pK_{a(acide)}}}} + \frac{10^{-pH}}{1 + 2 \cdot \frac{10^{-pK_{a(acide)}}}{10^{-pH}}} \right) \quad (129)$$

A noter que quantitativement, cette expression rend bien compte du comportement de l'acide : à faibles pH (de l'ordre de 1), la concentration en SO_4^{2-} deviendra négligeable alors qu'à forts pH (au-dessus de 6), la concentration en HSO_4^- sera inexistante. L'écriture d'un bilan matière permet en outre de calculer le volume d'acide ajouté correspondant au pH du milieu, en fonction de la concentration en acide de la suspension mère, $[H_2SO_4]$:

$$V_{ajouté} = \frac{10^{-pH} \cdot V_{init}}{2 \cdot [H_2SO_4] - \frac{[H_2SO_4]}{1 + 10^{-pK_{a(acide)} + pH}} - 10^{-pH}} \quad (130)$$

Une comparaison de ce calcul (V_{calc}) avec les valeurs de volume d'acide déterminées par le logiciel (V_{exp}), pour la titration à $I_{init} = 10$ mM est présentée Tableau 22, et montre des valeurs en bon accord.

Tableau 22 – Vérification du calcul de volume d'acide

pH	V_{exp} (mL)	V_{calc} (mL)
1,66	4,67	5,34
1,76	3,38	3,69
2,27	0,776	0,786
2,72	0,272	0,247

L'expression de I ainsi obtenue va permettre de calculer avec plus de précision la valeur de κ dans les expériences menées en fonction des conditions opératoires, et donc de modéliser le plus précisément possible μ_E .

3.5 Résultats et interprétations

3.5.1 Détermination de la densité de charge de surface Γ_{total} en considérant seulement le tensioactif

Le modèle présenté en 2.3.4 est dans un premier temps appliqué à la titration réalisée à $I_{\text{init}} = 100$ mM, afin de déterminer la valeur de Γ_{total} la plus à même de représenter le comportement du produit étudié. Des résultats théoriques en très bon accord avec les résultats expérimentaux sont obtenus pour une valeur de Γ_{total} égale à $0,15 \text{ nm}^{-2}$, avec un écart relatif maximal inférieur à 1% (Figure 45).

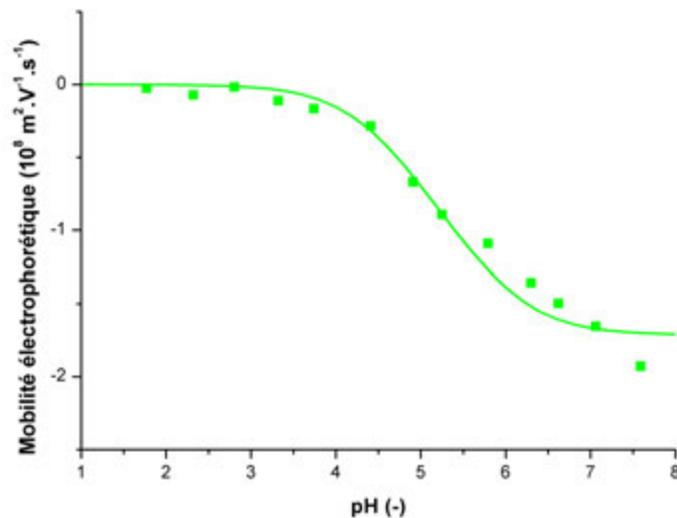


Figure 45 – Comparaison entre la mobilité électrophorétique expérimentale et la mobilité électrophorétique calculée pour $I_{\text{init}} = 100$ mM

Désormais, modélisons l'évolution de μ_E avec le pH pour les 4 valeurs de I_{init} (0, 10,

50 et 100 mM) étudiées expérimentalement. La Figure 46 présente la comparaison avec l'expérience.

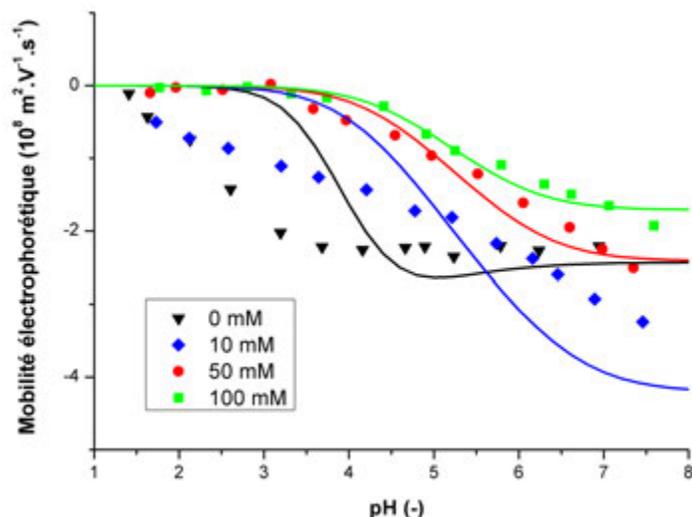


Figure 46 – Comparaison entre la mobilité électrophorétique expérimentale et calculée, pour $I_{init} = 0, 10, 50$ et 100 mM

On observe qu'aux valeurs de $I_{init} = 50$ et 100 mM, le modèle rend très bien compte des résultats expérimentaux. Lorsque $I_{init} = 10$ mM, l'accord est légèrement moins bon à forts pH, mais les ordres de grandeurs des mobilités restent similaires (à $\text{pH} = 7,4$ le modèle donne $\mu_E = -4,08 \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et l'expérience $-3,24 \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Cependant, le modèle ne s'applique pas aux pH en dessous de 5. La même tendance est observée lorsque $I_{init} = 0$: le modèle rend bien compte des résultats à forts pH, mais n'est plus valable pour un pH inférieur à 4. Etant donné la complexité des équations mises en jeu, le modèle est ici tout à fait acceptable à forts pH. On remarque cependant une très grande différence à faibles pH. Le modèle suppose que la charge de surface est seulement apportée par la présence de tensioactif carboxylique. En dessous de $\text{pH} = 3$, toutes les molécules de tensioactif sont donc sous forme acide et la mobilité théorique est nulle. L'expérience nous montre quelque chose de totalement différent : pour les expériences aux valeurs de I_{init} les plus faibles, une mobilité électrophorétique est encore observable en dessous de $\text{pH} = 2$. Le modèle en tant que tel est donc insuffisant pour modéliser μ_E à faibles pH.

3.5.2 Modification de l'expression de densité de charge de surface

La présence d'une charge supplémentaire en surface peut peut-être s'expliquer à partir de l'analyse de la recette du latex fournie par ARKEMA. Etant donné que d'autres

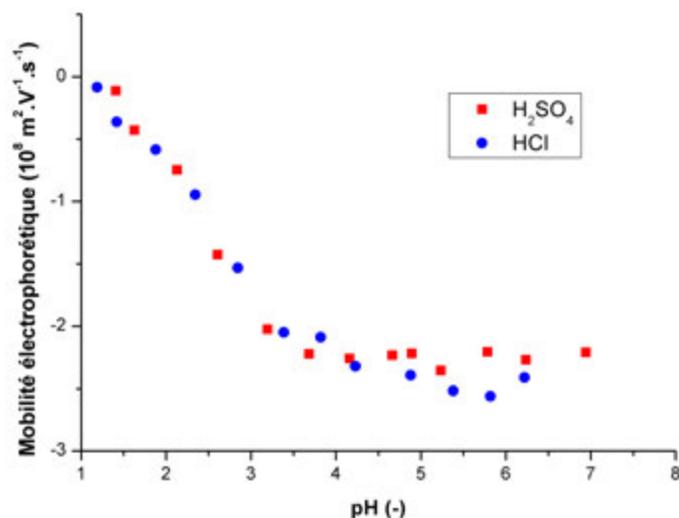


Figure 47 – Comparaison de μ_E obtenus avec deux titrants différents : H_2SO_4 et HCl

espèces ioniques sont présentes dans le milieu (certaines résultant de la synthèse du latex), on peut formuler quelques hypothèses. Il est fréquent que des espèces ioniques s'adsorbent à la surface de particules colloïdales, leur conférant ainsi une charge de surface supplémentaire. On constate ici une diminution de cette charge avec le pH. L'une des hypothèses envisageables est donc l'adsorption d'ions SO_4^{2-} à la surface des particules. En diminuant le pH dans le milieu, la concentration en SO_4^{2-} augmente, ce qui pourrait permettre une adsorption grandissante à la surface. Puis, en diminuant encore le pH, la forme HSO_4^- devient prévalente, diminuant la valeur de μ_E . Afin de vérifier cette hypothèse, une titration à $I_{init} = 0$ mM a été réalisée en présence de HCl. Les résultats obtenus sont présentés Figure 47.

On constate que malgré le changement de titrant, les mobilités électrophorétiques suivent exactement les mêmes tendances, infirmant l'hypothèse d'adsorption de SO_4^{2-} en surface de la particule. La faible charge de surface restante semble donc être directement liée à la préparation initiale du latex. A notre connaissance, peu d'espèces ioniques sont présentes dans la formule du latex. L'amorçage de la synthèse est réalisé par un ensemble oxydant/réducteur comportant entre autres une espèce susceptible de s'ioniser : le sodium formaldéhyde sulfoxylate (aussi appelé rongalite, de formule $HOCH_2SO_2^-$, Na^+), présente en très large quantité comparativement aux quelques autres espèces ioniques présentes. En milieu aqueux, cette espèce va donner des ions hydroxymethanesulfonates. Ces derniers sont connus pour être instables, et être source d'ions sulfoxylates en milieu acide. Il est donc possible que ces ions viennent s'adsorber à la surface de la particule. En

augmentant la force ionique du milieu, cette espèce se désorberait de plus en plus, expliquant la diminution de mobilité avec la diminution du pH. Ce comportement est analogue à la désorption d'espèces ioniques dans les sols par augmentation de la force ionique. On remarque que pour $I_{init} = 100$ mM, les mobilités observées sont indépendantes de la présence de charge de surface supplémentaire, et assez peu dépendantes à $I_{init} = 50$ mM. Soit $\sigma_{1'}$ cette nouvelle densité de charge de surface et Γ_{ion} la densité surfacique maximale de charges associée. En l'absence d'informations supplémentaires sur le mécanisme de désorption, on suppose cette dernière linéaire avec la force ionique. L'expression proposée de $\sigma_{1'}$ est la suivante :

$$\sigma_{1'} = -e \cdot \Gamma_{ion} \cdot \frac{I_{lim} - I}{I_{lim}} \quad (131)$$

Où I_{lim} est la valeur de force ionique à laquelle on suppose la désorption complète. Au delà, on prendra donc $\sigma_{1'} = 0$. On remplace le bilan à résoudre, présenté équation 119, par le suivant :

$$\sigma_1 + \sigma_{1'} + \sigma_2 = 0 \quad (132)$$

Comme précédemment, la valeur de Γ_{total} , ne dépendant que du tensioactif carboxylique, est gardée égale à $0,15 \text{ nm}^{-2}$. I_{lim} est choisi égal à 70 mM (ordre de grandeur à partir duquel la seconde charge semble être absente). En ajustant Γ_{ion} à $0,03 \text{ nm}^{-2}$, on obtient les résultats présentés Figure 48.

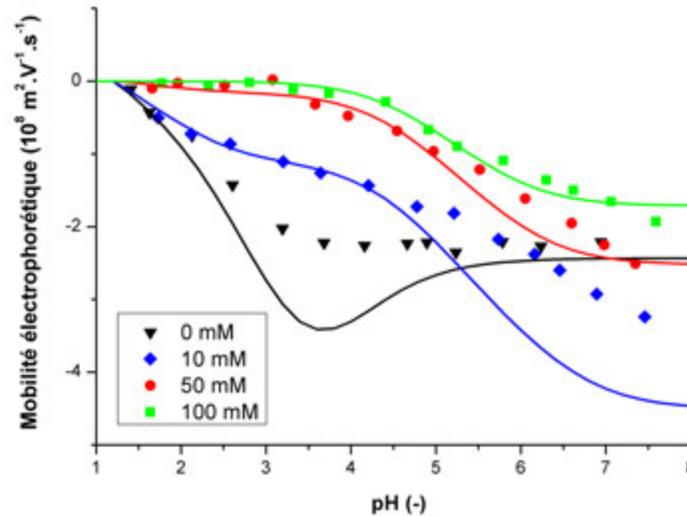


Figure 48 – Comparaison entre la mobilité électrophorétique expérimentale et calculée, pour $I_{init} = 0, 10, 50$ et 100 mM, en ajoutant une charge de surface variable avec la force ionique

Aux faibles pH, on remarque désormais que le comportement observé est bien mieux reproduit, donnant du crédit à l'approche proposée. Lorsque $I_{init} = 0$ mM, on constate que le modèle admet une divergence avec l'expérience à des pH compris entre 2,5 et 5. On peut y voir une limite de l'approximation de O'Brien et Hunter, dont la validité est garantie pour des valeurs de $\kappa \cdot a$ supérieures à 30, condition non remplie à ces pH. Cependant, les potentiels de surface sont trop élevés pour pouvoir utiliser une autre approximation. Bien qu'imparfaite, la modélisation proposée par O'Brien et Hunter reste donc le meilleur choix possible dans ces conditions. Dans le cas de l'expérience à $I_{init} = 10$ mM, une déviation légèrement plus importante que celle observée avec le modèle précédent est visible, due à l'augmentation de mobilité du fait de l'ajout d'une charge supplémentaire à faibles forces ioniques. A forts pH et force ionique modérée, le modèle précédent proposait un meilleur accord, ce qui n'est pas le cas à faibles pH. Ces considérations permettent d'émettre une suggestion : la charge supplémentaire est possiblement absente de la surface à forts pH. L'hypothèse formulée précédemment implique la présence d'ions sulfoxylates en surface. Or, ces ions apparaissent après déstabilisation en milieu acide. A des pH proches de la neutralité, ils ne seront donc pas présents (ou en faible quantité), ce qui est en accord avec la suggestion proposée. En l'absence d'informations supplémentaires, il est cependant difficile de prendre en compte ce comportement dans le modèle. En pratique, cette déviation est assez peu importante. La déstabilisation à forts pH et faibles forces ioniques ne sera pas suffisamment importante pour engendrer

une coagulation rapide. Les cas d'intérêt se situent à faible pH/fortes forces ioniques, où une coagulation appréciable pourra avoir lieu.

3.5.3 Comparaison entre les expressions de densité de charge (cas symétrique et asymétrique)

La titration est effectuée à l'aide d'un diacide, qui fournira des ions asymétriques à pH proches de la neutralité. En approchant $\text{pH} = 3$, SO_4^{2-} sera de moins en moins présent, au détriment de HSO_4^- . Les approches présentées précédemment utilisaient l'équation 117 pour σ_2 , strictement valable pour des électrolytes symétriques. Lorsque les solutions comportent initialement du KCl à 50 et 100 mM, l'utilisation d'une telle formule est raisonnable : l'acide aura très peu d'impact sur la force ionique du milieu au dessus de $\text{pH} = 2$. Cependant, en l'absence de KCl dans le milieu, l'utilisation de cette formule est plus critiquable. Une comparaison est donc effectuée entre le cas où σ_2 est choisi sous forme symétrique (équation 117) et asymétrique (équation 118), en prenant en compte la variation de l'équilibre de dissociation en fonction du pH. Les résultats sont présentés Figure 49.

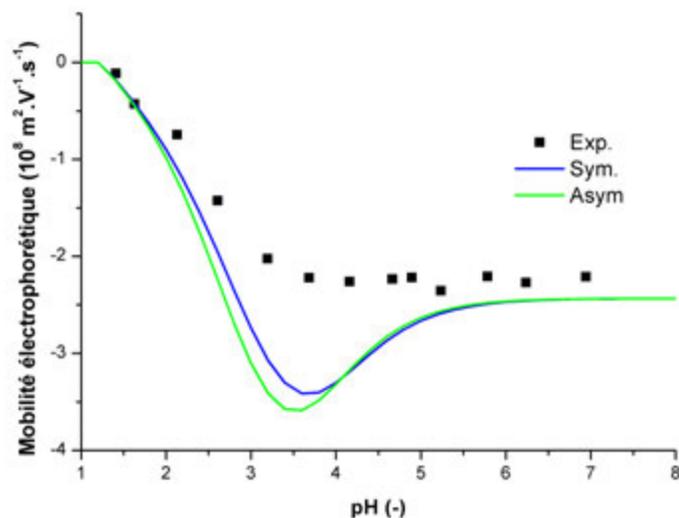


Figure 49 – Comparaison du calcul de mobilité électrophorétique pour $I_{init} = 0$, en considérant σ_2 dans le cas d'un électrolyte symétrique et asymétrique

L'écart entre les deux formules est relativement restreint, et l'approche symétrique semble légèrement plus proche des résultats expérimentaux que celle asymétrique. Alors que ce résultat peut sembler surprenant, il peut être expliqué par le fait que l'approche

symétrique intègre une correction de courbure, atténuant l'incertitude sur la détermination de σ_2 à pH modérés. Lorsque le pH devient de plus en plus faible, (inférieur à 2) l'acide est sous forme symétrique : les deux expressions proposent alors des résultats quasi-similaires. L'équation 117 est donc conservée pour l'ensemble des calculs à venir.

3.5.4 Conclusion

A l'aide de considérations théoriques (utilisation de l'équation de Poisson-Boltzmann) et pratiques (présence de tensioactif carboxylique en surface des particules de latex), un modèle proposant une estimation du potentiel de surface des particules étudiées, à I et pH donnés, est proposé. En ne considérant que des espèces carboxyliques à la surface des particules, le modèle admet une limite évidente : les valeurs de μ_E prédites par ce dernier en dessous de $\text{pH} = 3$ sont éloignées des mesures expérimentales. La seule explication possible est la présence à la surface d'espèces ioniques autres que carboxyliques, certainement adsorbées lors de la préparation du latex. La composition du latex fait pencher en faveur d'adsorption d'ions sulfoxyates, qui se désorberaient avec l'accroissement de la force ionique du milieu. En l'absence d'informations plus spécifiques, la désorption a été supposée linéaire avec l'accroissement de la force ionique. La comparaison de ce nouveau modèle avec les valeurs expérimentales montre un très bon accord entre les mobilités calculées à faible pH. Aux pH plus élevés, l'accord est bon pour les expériences menées à $I_{init} = 50$ et 100 mM, et dans le bon ordre de grandeur pour les mobilités obtenues à $I_{init} = 10$ mM. Ce modèle va donc pouvoir servir à estimer, à n'importe quel pH, force ionique, et température, la valeur de ψ_0 . On remarque cependant une divergence notable à $I_{init} = 0$ mM, pour des pH variant entre 2,5 et 5. Ces divergences montrent la limite de la formule d'O'Brien et Hunter, supposée présenter des divergences notables avec la solution exacte pour des valeurs de $\kappa.a$ inférieures à 30, ce qui est le cas ici. Cependant, cette formule reste la meilleure approximation possible dans ces conditions opératoires (forts potentiels de surface).

3.6 Estimation de la stabilité du latex L_{d2} en fonction du pH et de la force ionique

Rappelons, comme schématisé sur la Figure 40, qu'en se basant sur un bilan de forces, W_{Br} , caractéristique de la stabilité du latex, pourra être déterminé à partir de la valeur de ψ_0 . Dans un premier temps, nous présenterons les équations utilisées pour ce bilan, avec les conditions d'utilisation de chacune des équations. Ensuite, nous présenterons les résultats de W_{Br} de deux manières :

1. en fixant le pH et en faisant varier I_{init} ;
2. en fixant I_{init} et en faisant varier le pH.

3.6.1 De ψ_0 à t_c : intégration des résultats dans un bilan DLVO

3.6.1.1 Expression du potentiel d'interaction V_t

Les expressions possibles pour les potentiels d'attraction et de répulsion ont été détaillées dans le chapitre précédent (1.1 pour les forces attractives, 1.2 pour les forces répulsives). Les expressions retenues pour la théorie DLVO sont les suivantes :

- pour V_a , l'expression de Hamaker (équation 1, Chapitre 1, 1.1) est retenue. Cette expression a pour intérêt de n'admettre aucune simplification liée à la distance entre les particules, et est donc censée être relativement exacte sur l'ensemble des valeurs de distances interparticulaires. L'utilisation de cette équation nécessite une valeur de A , appelé constante de Hamaker. Nous prenons ici $A = 10^{-20}$ J, ordre de grandeur pour des polymères (à titre d'exemple, Ottewill [1997] propose la valeur de $1,05 \cdot 10^{-20}$ J pour le PMMA, et de $0,95 \cdot 10^{-20}$ J pour le PS) ;
- selon la valeur de $\kappa \cdot a$, on retient une expression de V_r différente. Lorsque $\kappa \cdot a > 5$, l'équation 25 (Chapitre 1, 1.2.6.2) est retenue, ne présentant pas de restriction particulière quant à la gamme de ψ_0 dans laquelle l'équation est applicable. En dessous de cette valeur de $\kappa \cdot a$, l'approche n'est plus valide et l'équation 28 (Chapitre 1, 1.2.6.2) est retenue. Cette valeur suppose de faibles potentiels de surface (inférieurs à $|25|$ mV). En pratique, ceci n'impose pas une grande contrainte sur le système : les concentrations en sel correspondantes sont suffisamment élevées pour que le potentiel soit en pratique faible.

3.6.1.2 Visualisation de la barrière de potentiel prédite par le modèle

La Figure 50 présente l'évolution de V_a , V_r et V_t en fonction de la distance interparticulaire h , pour une suspension à pH = 5 et concentration en KCl = 10 mM ($I_{init} = 10$ mM). A cet effet, le modèle de calcul de ψ_0 développé antérieurement est utilisé et la valeur calculée injectée dans l'expression de V_r .

Dans ces conditions, le potentiel répulsif est suffisamment important à faibles distances interparticulaires (de l'ordre du nanomètre) pour empêcher une coagulation rapide, se traduisant par l'apparition d'une barrière de potentiel et une valeur de W_{Br} supérieure à 1. L'évolution du potentiel total d'interaction de cette même suspension en fonction de I_{init} est présentée Figure 51.

Les résultats du calcul, reposant sur l'injection de ψ_0 calculé par le modèle développé précédemment dans le bilan DLVO, sont en accord avec la théorie. A I_{init} croissant, la valeur maximale de V_t va en diminuant, jusqu'à une concentration critique à partir de laquelle la courbe de V_t se superpose avec celle de V_a . Le calcul de W_{Br} , prenant en compte l'expression de V_t , permet de relier l'évolution de cette barrière à la probabilité de chocs efficaces : plus la barrière est faible, plus W_{Br} est faible, impliquant une efficacité de collision $\alpha = \frac{1}{W_{Br}}$ plus proche de l'unité.

3.6 Estimation de la stabilité du latex L_{d2} en fonction du pH et de la force ionique

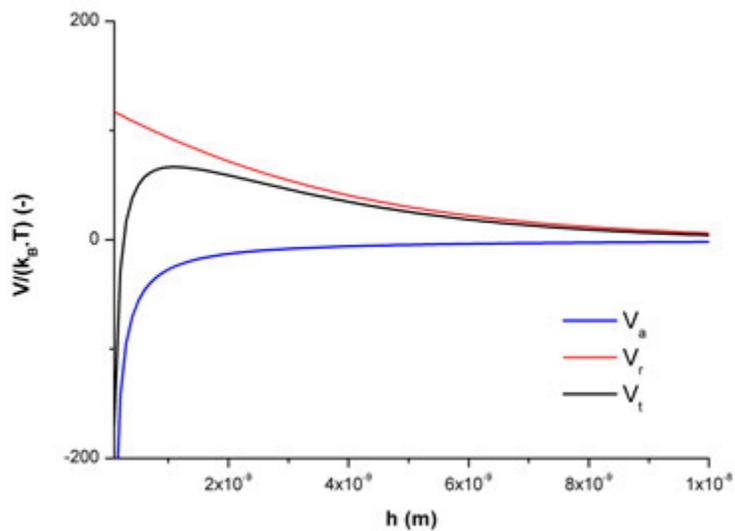


Figure 50 – Visualisation de la barrière de potentiel prédite par la théorie DLVO

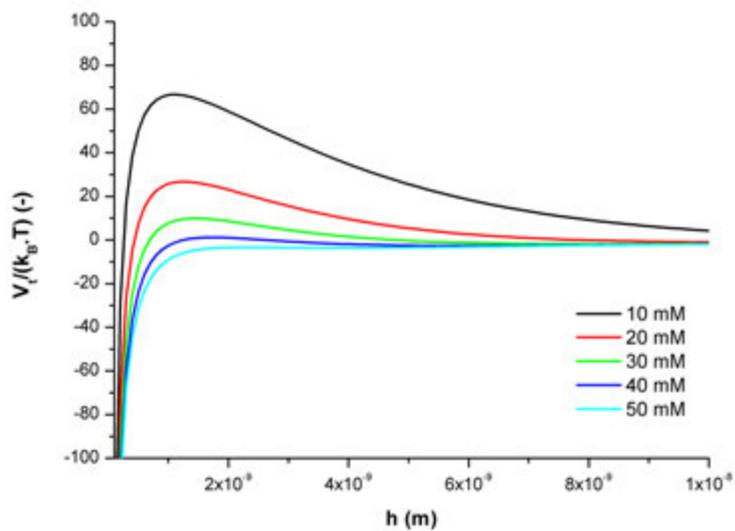


Figure 51 – Evolution de la barrière de potentiel à I_{init} croissant

3.6.1.3 Dédution de W_{Br} et t_c

A partir de la connaissance de V_t , il est possible de remonter à la détermination de W_{Br} , puis t_c . L'expression choisie pour le calcul de W_{Br} est celle proposée par McGown et Parfitt (équation 46, Chapitre 1, 2.3.2), prenant en compte les forces attractives en régime rapide. En pratique, on utilise la méthode des trapèzes pour calculer les intégrales dans l'expression de W_{Br} . t_c est déterminé à l'aide de l'équation 80 (Chapitre 1, 4.1.1.1), pondérée par le ratio de stabilité de telle manière que :

$$t_c = \frac{W_{Br} \cdot \pi \cdot \mu \cdot a^3}{k_B \cdot T \cdot \phi_0} \quad (133)$$

Ici, on considère une suspension de fraction volumique $\phi_0 = 0,01$. A noter que cette valeur n'impacte pas sur les calculs réalisés en amont : seule la valeur de t_c est impactée par ϕ_0 , rendant la transposition des temps obtenus à d'autres fractions volumiques relativement aisée.

3.6.2 Evolution de W_{Br} et t_c en fonction de I_{init} à pH donné

La Figure 52 montre les résultats de W_{Br} obtenus, pour différents pH (7, 5, 3 et 2). A noter que la force ionique affichée en abscisse (échelle logarithmique) correspond à la force ionique initiale du milieu, avant acidification. Cependant, le modèle prend en compte, comme précédemment, la variation de force ionique avec l'ajout d'acide sulfurique (et donc considérant l'équilibre de dissociation). Le volume réactionnel est ici considéré constant.

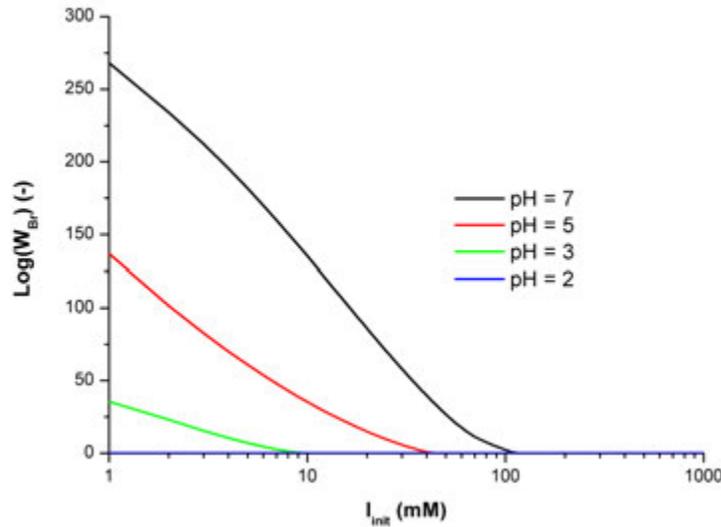


Figure 52 – Log (W_{Br}) en fonction de I_{init} à différents pH

On constate que la variation de $\text{Log}(W_{Br})$ avec la force ionique est quasiment linéaire, jusqu'à s'annuler. Cette évolution est parfaitement en accord avec les considérations présentées Figure 5 (Chapitre 1, 2.3.2). De telles figures nous permettent aussi de déterminer, en fonction du pH, la valeur de I_{init} nécessaire pour être en régime de coagulation rapide (il ne s'agit pas de la C.C.C à proprement parler puisque la force ionique en abscisse est celle du milieu sans ajout d'acide : la C.C.C serait donc ici $I_{init} + I_{acide}$ lorsque $W_{Br} = 0$). Cette valeur diminue logiquement avec le pH, la charge de surface diminuant aussi. Le modèle prédit aussi, à $\text{pH} = 2$, une déstabilisation totale indépendamment de la force ionique. La traduction de ces valeurs de W_{Br} en terme de temps de coagulation t_c est présentée Figure 53.

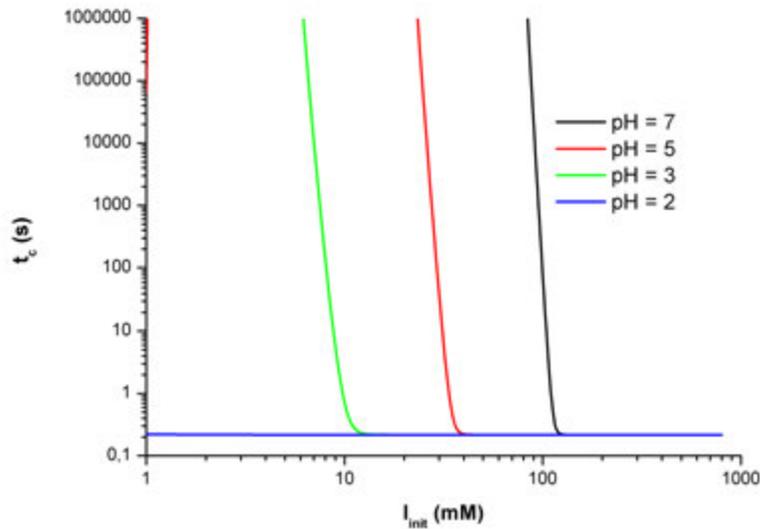


Figure 53 – t_c en fonction du pH à différents I_{init}

t_c est ici tracé en échelle logarithmique en ordonnée. Cette figure permet de constater l'influence énorme de I_{init} et pH sur les temps de coagulation, et la très grande sensibilité de t_c à I_{init} pour des valeurs proches de la concentration critique. A titre d'exemple, à $\text{pH} = 3$, t_c passe de 10 s pour une force ionique initiale de 8 mM à 1 s pour une force initiale de 9 mM. Cette sensibilité est à prendre en compte expérimentalement, afin d'ajuster au mieux la fraction volumique en particules afin d'effectuer des mesures de t_c à conditions données. En pratique, ce type de graphe permet d'estimer rapidement l'ordre de grandeur du temps de coagulation d'une suspension, en l'absence de mouvement externe, en fonction des conditions opératoires. Un tel outil peut s'avérer pratique pour un expérimentateur souhaitant avoir une idée rapide de la stabilité de sa suspension dans des conditions données.

3.6.3 Evolution de W_{Br} et t_c en fonction du pH à I_{init} donné

Désormais, le tracé est effectué à force ionique initiale connue, et l'évolution est présentée en fonction du pH (Figure 54). Les résultats sont ici aussi traduits en temps de coagulation (Figure 55). Ces figures correspondent simplement à une représentation différente des résultats présentés en amont. Dans le cas d'une titration acide à force ionique initiale connue, de telles courbes peuvent s'avérer pratiques afin de comparer des mesures expérimentales à la modélisation proposée ici.

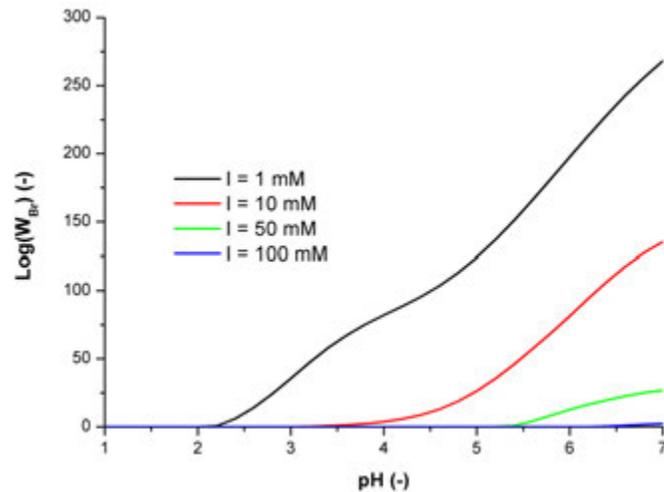


Figure 54 – $\text{Log}(W_{Br})$ en fonction du pH à différents I_{init}

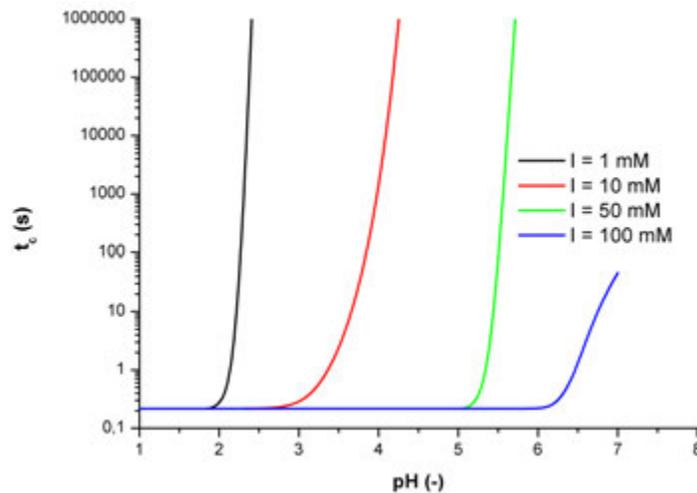


Figure 55 – t_c en fonction du pH à différents I_{init}

3.6.4 Conclusion

La connaissance de ψ_0 en fonction du pH et de la force ionique permet, par le biais de la théorie DLVO, d'estimer W_{Br} puis t_c (pour une fraction volumique donnée). L'étude bibliographique effectuée au chapitre précédent a permis de sélectionner des expressions de V_a , V_r et W_{Br} adaptées à l'étude, et proposant peu de restrictions quant à leur applicabilité. La représentation graphique de $\text{Log}(W_{Br})$ en fonction de la force ionique initiale du milieu permettent d'obtenir plusieurs informations intéressantes et utilisables en pratique, comme la dépendance de la valeur de I_{init} à partir de laquelle le régime de coagulation devient rapide ($W_{Br} = 1$) avec le pH (Figure 56), ou encore la valeur de pH minimale à partir de laquelle toutes les collisions sont efficaces, indépendamment de I_{init} .

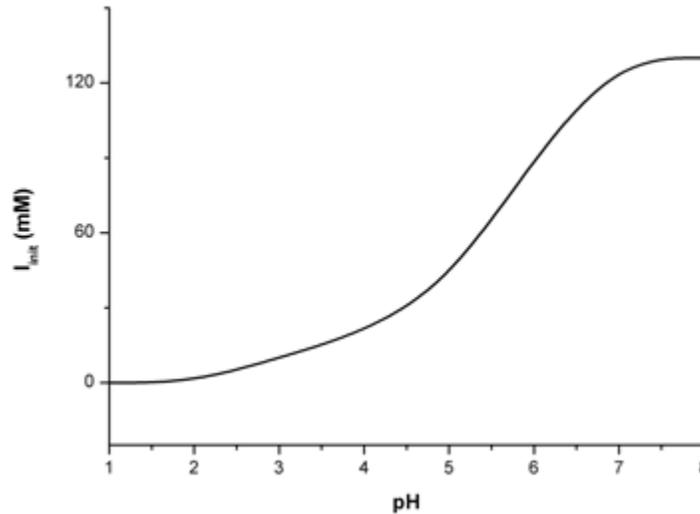


Figure 56 – Evolution de la force ionique initiale nécessaire pour déclencher le régime de coagulation rapide en fonction du pH

L'analogie avec la cinétique chimique permet aussi d'estimer un temps de coagulation t_c , correspondant au temps de demi-vie dans le cas d'une coagulation Brownienne, pondérée par le ratio de stabilité. Le tracé de ces temps de coagulation en fonction des conditions opératoires peut être un outil très intéressant en pratique, afin d'avoir une estimation rapide d'un ordre de grandeur de temps de coagulation en fonction des conditions opératoires. Pour plus de commodité, on peut directement proposer un graphe représentant $t_c \cdot \phi_0$ en ordonnée, comme en Figure 57.

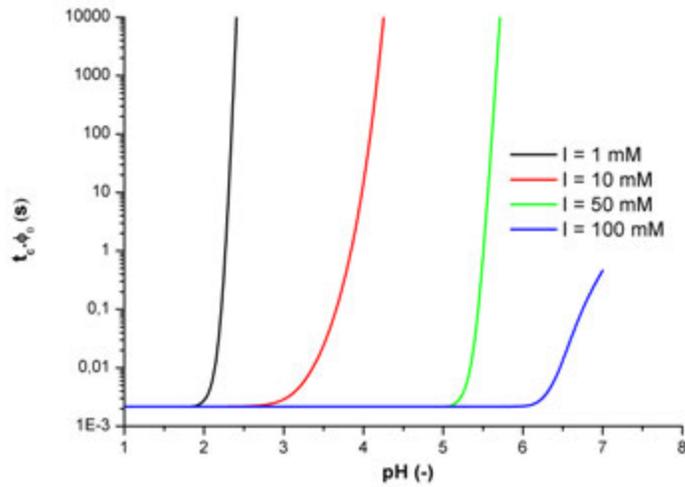


Figure 57 – Evolution de $t_c \cdot \phi_0$ en fonction du pH

A noter cependant que le temps de coagulation calculé ainsi suppose les collisions binaires, et ne sera pas valable pour des valeurs de ϕ_0 élevées (de l'ordre de quelques dixièmes), où des collisions multiples peuvent avoir lieu, d'où des cinétiques plus rapides. Bien que se basant sur des mesures de mobilités, le calcul des temps repose sur la théorie DLVO. En pratique, il serait intéressant d'effectuer des manipulations (par exemple par turbidimétrie) pour estimer expérimentalement les ordres de grandeur des ratios de stabilité et confirmer la validité de la théorie dans ce cas.

4 Conclusion

La première partie de ce chapitre s'est attardée sur la présentation des différentes techniques de mesure de tailles existantes, afin de sélectionner les plus appropriées à l'étude menée. Les techniques permettant la détermination d'une distribution de tailles s'avèrent nombreuses, et peuvent autant reposer sur de la séparation physique que sur de la diffusion de la lumière. Cette profusion de méthodes force l'expérimentateur à se poser plusieurs questions afin de faire un choix pertinent : dans quelle gamme de tailles se situe mon échantillon ? Quels sont les moyens dont je dispose ? Selon les réponses, la littérature permet de diriger l'utilisateur vers une méthode plutôt qu'une autre. La DLS est particulièrement adaptée pour l'analyse des suspensions initiales, supposées monomodales, et a donc été retenue pour cette étude. Cependant, cette technique présente une limite haute de taille observable : au delà de quelques microns (à partir du moment où la sédimentation devient appréciable sur une échelle de quelques minutes), il est impossible d'obtenir des résultats fiables. Dans l'optique d'observer une évolution de taille due à la coagulation, une autre technique est nécessaire. La SLS s'avère particulièrement adaptée à cette étude, de par la rapidité des mesures et la gamme de tailles qu'elle couvre (jusqu'à quelques mm). Le choix d'une telle technique va en outre permettre d'extraire une valeur de dimension fractale D_f pour les agrégats générés, offrant une information précieuse sur leur structure et permettant d'utiliser des modèles s'affranchissant de l'hypothèse de sphéricité des agrégats. L'utilisation de la SLS impose cependant la connaissance des indices optiques des latex étudiés afin de pouvoir correctement appliquer la théorie de Mie. Cela montre que la caractérisation d'un latex nécessaire à une étude est pleinement dépendante du système analytique envisagé.

Dans une seconde partie, nous avons proposé une caractérisation des latex utilisés par la suite, en prenant en compte les contraintes liées à l'utilisation de la SLS. Lors de l'étude de la coagulation, de nombreuses propriétés sont en effet nécessaires. Les mesures de rhéologie et de densité ont montré que dans les conditions de travail envisagées (concentration et taux de cisaillement), ces propriétés peuvent être assimilées à celle de l'eau. Ces informations sont essentielles, particulièrement pour la viscosité qui peut s'avérer hétérogène dans un procédé, de par la distribution des taux de cisaillement. La taille des particules initiales est aussi une information primordiale : elle conditionne tous les modèles qui pourront être utilisés par la suite. Pour ce faire, des mesures en DLS ont été réalisées sur les trois latex considérés et ont montré que les suspensions étaient monomodales. Les indices optiques (réfraction et absorption) ont été déterminés à l'aide de mesures réfractométriques pour l'indice de réfraction, et de comparaison entre concentration volumique expérimentale et calculée pour l'indice d'absorption. L'ensemble des propriétés déterminées ici constitue une base nécessaire pour l'utilisation correcte de techniques analytiques et de modèles.

Ces propriétés - notamment le diamètre initial des particules - peuvent en premier lieu être utilisées pour étudier la stabilité d'un latex. Dans le cadre de ce chapitre, le latex L_{d2} , de diamètre moyen initial de particule 282 nm, a été étudié. Par le biais de

mesures électrocinétiques, il a été possible de proposer un modèle offrant l'accès à ψ_0 dans les conditions de pH et force ionique souhaitées. La seule prise en compte d'espèces carboxyliques à la surface s'est montrée insuffisante, et une autre espèce adsorbée a été ajoutée au modèle. Bien qu'imparfait, le modèle propose des tendances d'évolution de mobilité très bonnes à fortes forces ioniques, et tout à fait raisonnables à forces ioniques faibles. Les valeurs de potentiel de surface (ψ_0) déterminées ont été injectées dans un bilan DLVO afin de calculer le ratio de stabilité (W_{Br}), puis le temps de coagulation (t_c). Les résultats obtenus, permettant d'estimer le temps de coagulation à pH, force ionique initiale (I_{init}) et potentiel de surface souhaités, peuvent s'avérer précieux pour l'expérimentateur afin de guider le choix des conditions opératoires lors de la mise en œuvre de la coagulation.

Chapitre 3

Etude numérique de l'écoulement
en réacteur millimétrique

En génie des procédés, la miniaturisation des procédés est un axe de recherche essentiel. Outre la réaction chimique (Renken et al. [2007]), cette dernière a aussi été appliquée avec succès à d'autres opérations, comme par exemple la séparation (Errico et al. [2008]). L'attrait pour la miniaturisation est lié à plusieurs aspects. D'un point de vue de la production, la diminution de la taille physique des appareils offre généralement une diminution des temps caractéristiques des phénomènes physiques tels que les transferts de matière et de chaleur (Aubin et al. [2015]), permettant d'accélérer et mieux contrôler le processus déterminant dans une opération (la réaction chimique dans un réacteur par exemple). Un autre avantage est le meilleur contrôle des conditions opératoires offert par le passage en continu comparativement à un procédé batch, permettant d'améliorer la sécurité du procédé (Di Miceli Raimondi et al. [2015]) et de diminuer les coûts de fonctionnement. Dans l'objectif d'une transposition à l'échelle industrielle, ces arguments sont particulièrement percutants. La miniaturisation des appareils a également permis le développement du concept de "laboratoire sur puce" pour l'acquisition de données cinétiques, de propriétés physico-chimiques de constituants ou encore de données d'équilibres thermodynamiques (Guillot et al. [2006], Tsoligkas et al. [2007]). Outre la diminution des quantités de produits consommées en appareils miniaturisés par rapport à des essais en appareils conventionnels, l'intérêt du laboratoire sur puce est très souvent lié à l'écoulement du fluide qui est maîtrisé et connu. En effet, la diminution de l'échelle caractéristique fait que l'hydrodynamique en réacteur miniaturisé, pour des géométries simples, obéit bien souvent à la loi de Poiseuille. Comparativement à un écoulement turbulent en cuve, l'écoulement de Poiseuille est parfaitement connu : l'hétérogénéité spatiale ainsi que les valeurs extrémales et moyennes de la vitesse peuvent être calculées. En résulte une connaissance similaire des taux de cisaillement locaux, particulièrement intéressante lorsque le phénomène considéré dépend des taux de cisaillement, comme pour la coagulation.

Les objectifs du travail de thèse sont en premier lieu de mieux comprendre les mécanismes intervenant lors de la coagulation du latex pour permettre une meilleure modélisation des cinétiques d'agrégation et de rupture, puis de proposer des technologies permettant une production d'agrégats de meilleure qualité. Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés aux mécanismes physico-chimiques affectant la stabilité du latex. Nous nous intéressons à présent à l'impact de l'écoulement sur la cinétique de coagulation et les caractéristiques des agrégats, notamment au travers de l'influence du taux de cisaillement. Des canaux millimétriques pour mettre en œuvre la coagulation sont alors envisagés afin de profiter des avantages des appareils miniaturisés discutés précédemment.

A cet effet, deux géométries millimétriques de même section de passage sont envisagées : un tube cylindrique enroulé sur un guide métallique et un réacteur de type canal ondulé à section carrée ci-après nommé "Dean-Hex". Ces deux géométries vont posséder des avantages distincts : alors que le tube enroulé peut en facilement être mis en œuvre expérimentalement, le réacteur Dean-Hex offre un mélange radial rapide de par l'alter-

nance de coudes (Moreau [2014]). Dans ce chapitre, les écoulements dans ces appareils vont être étudiés et comparés. Les caractéristiques hydrodynamiques de chacun des appareils serviront de base à l'analyse des essais de coagulation présentés dans le chapitre suivant.

Dans le cas de géométries plus complexes que des tubes droits, les outils de CFD (Computational Fluid Dynamics), fréquemment utilisés en génie des procédés, peuvent s'avérer particulièrement utiles pour accéder à moindre coût à des grandeurs difficilement calculables par des relations simples ou inaccessibles par l'expérience. La CFD s'avère alors être une aide précieuse au design de procédés. Sans remplacer le travail expérimental, la CFD peut être envisagée comme une étude complémentaire permettant la comparaison de résultats ou encore l'obtention d'informations supplémentaires. Dans le cadre de cette étude, la CFD est mise à contribution afin d'atteindre plusieurs objectifs :

1. **Étudier l'influence de la forme du réacteur millimétrique sur les champs de vitesses et de taux de cisaillement au sein du fluide.**
2. **Utiliser un suivi Lagrangien de particules afin d'obtenir des informations locales** sur le temps de séjour des particules, les taux de cisaillement moyennés dans le temps et les taux de cisaillement maximaux rencontrés, dans l'objectif de remonter à des distributions de grandeurs. Les résultats obtenus pour les deux géométries seront discutés, et comparés à ceux obtenus dans un canal droit de section carrée (canal de référence pour cette étude).
3. **Discuter des résultats obtenus** : comment le réacteur peut-il influencer le phénomène d'agrégation-rupture ? La cinétique d'agrégation est en effet grandement dépendante du cisaillement rencontré par les particules (l'expression la plus simple prédit une cinétique proportionnelle au taux de cisaillement). La taille des agrégats à l'équilibre agrégation-rupture est en outre totalement dépendante du cisaillement subi par l'agrégat. La connaissance des taux de cisaillement moyens, maximaux et des distributions de ces grandeurs dans les réacteurs étudiés va donc permettre de discuter de l'intérêt de ces derniers pour le phénomène étudié.
4. **Calculer les facteurs de friction** dans les réacteurs étudiés par estimation des pertes de charge subies par le fluide. Il s'agit d'un point majeur pour la conception d'un procédé afin de dimensionner de manière adéquate le système de mise en circulation des fluides.

Après une partie visant à introduire dans son ensemble le travail numérique (détail des géométries, équations résolues, méthode numérique retenue et maillage adopté), une seconde partie se focalisera sur la présentation et l'exploitation des résultats obtenus. De par les faibles concentrations en latex envisagées en pratique, les simulations seront effectuées en écoulement monophasique, en utilisant les propriétés de l'eau à 25°C.

1 Introduction et mise en place du travail numérique

1.1 Hydrodynamique en milliréacteur

Les performances d'un réacteur sont particulièrement dépendantes de son hydrodynamique. Il est donc essentiel d'introduire quelques notions en amont de l'étude numérique.

En mécanique des fluides, l'écoulement est souvent caractérisé par des nombres adimensionnels. L'un des plus fréquemment utilisés est le nombre de Reynolds Re , traduisant l'influence relative des forces inertielles et des forces visqueuses et obtenu en adimensionnalisant les équations de Navier-Stokes :

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot l}{\mu} \quad (134)$$

où l correspond à une dimension caractéristique de l'écoulement. A faibles valeurs de Re , lorsque les forces visqueuses prédominent, l'écoulement sera laminaire. Lorsque les forces inertielles gagnent en intensité (pour des Re supérieurs à 2000), l'écoulement deviendra transitoire, pour devenir turbulent lorsque Re sera supérieur à 4000 (en conduite). La vitesse présentera un caractère tourbillonnaire.

Lorsque les géométries dans lesquelles s'écoulent les fluides proposent des changements de direction brutaux (coudes) ou plus lissés (enroulement autour d'un guide), les forces centrifuges vont entrer en jeu. Dean [1928] a été le premier à résoudre numériquement le problème en conduite courbée, et a montré la présence de boucles de recirculation en régime laminaire dues à l'effet de la force centrifuge. Il a alors proposé de caractériser l'effet de cette force sur l'écoulement par un nombre adimensionnel, appelé nombre de Dean (De) et traduisant l'influence relative des forces inertielle et centrifuge sur les forces visqueuses :

$$De = Re \cdot \sqrt{\frac{d_h}{R_{courb}}} \quad (135)$$

où d_h représente le diamètre hydraulique du réacteur et R_{courb} le rayon de courbure au centre du coude. Dans ce cas, $l = d_h$. Un accroissement du nombre de Dean va signifier un déplacement du pic de vitesse du centre du canal vers la paroi externe. En canal de section circulaire, en régime laminaire, cela se traduit par la présence d'un écoulement secondaire, induit par l'effet centrifuge, dans la direction tangentielle à l'écoulement (Dean [1928], Itō [1969]). En section rectangulaire, ces structures sont aussi observées et souvent appelées vortex de Dean. A noter que l'on trouve parfois les dénominations de vortex de coins, ou vortex d'Eckman. Cependant, en section rectangulaire, un autre phénomène apparaît passé une valeur critique de De (entre 100 et 250 selon la méthode de détection des vortex) : l'apparition de structures supplémentaires, appelées vortex secondaires de Dean, qui va permettre de générer du mélange supplémentaire dans le réacteur. Une illustration de ce type de vortex est présentée Figure 58 (à noter que les

vortex appelés vortex de Dean sur cette figure seront ici désignés par le terme vortex de Dean secondaires).

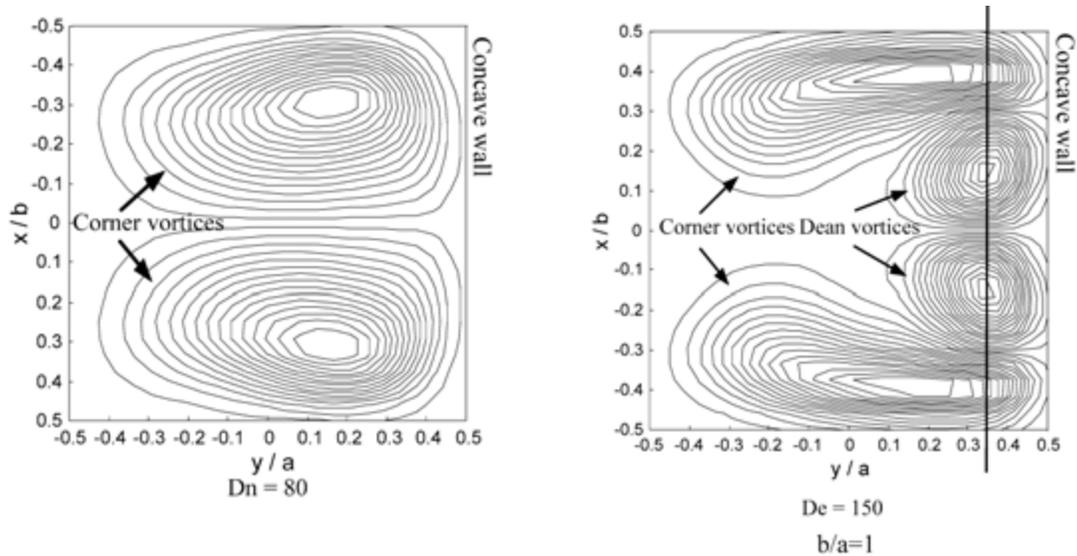


Figure 58 – Illustration des types de vortex observés, en section carrée (Fellouah et al. [2006])

L'apparition de vortex de Dean va présenter de nombreux avantages. Dans le cas d'un réacteur-échangeur de chaleur, la présence de vortex va permettre le renouvellement de la couche de fluide à la paroi, améliorant significativement le transfert thermique entre le fluide procédé et le fluide utilité. A titre d'exemple, Théron et al. [2014] ont démontré l'applicabilité d'un tel type de réacteur intensifié (en acier inoxydable) à une réaction d'oxydation fortement exothermique (oxydation du thiosulfate de sodium par du peroxyde d'hydrogène), en précisant que cette réaction serait difficilement réalisable en réacteur batch sans emballement thermique. Plusieurs études (Anxionnaz-Minvielle et al. [2013], Théron et al. [2014], Moreau [2014]) ont aussi mis en exergue le resserrement de la distribution des temps de séjour apportée par ces réacteurs, de par la diminution de la dispersion axiale engendrée. Cela permet l'obtention d'un comportement hydrodynamique proche d'un réacteur piston, au détriment cependant d'une perte de charge plus élevée.

En milliréacteur, les conditions hydrodynamiques sont très souvent laminares. L'une des pistes d'intensification possibles est donc le changement des propriétés géométriques d'un milliréacteur (comparativement à une structure droite). Plus précisément, l'apparition de courbures permet d'exploiter l'effet centrifuge, et éventuellement l'apparition de vortex de Dean sus-mentionnés. Les études en milliréacteurs impliquent très fréquemment l'utilisation de capillaires souples (tubes en PTFE, PFA..), enroulés autour d'un

guide support de par les longueurs employées (pouvant dépasser la dizaine de mètres). En introduisant une courbure, cet enroulement peut être favorable à la génération de vortex. **L'un des réacteurs étudiés numériquement correspondra donc à ce cas.**

L'une des alternatives possibles est l'utilisation d'une géométrie tortueuse (que l'on appellera "Dean-Hex" par la suite), composée d'une alternance de coudes. En pratique, cette solution est plus difficile à mettre en œuvre expérimentalement, car elle nécessite bien souvent la conception d'un réacteur spécifique (par gravure dans une masse de matériau plastique par exemple). En contrepartie, il est possible de faire intervenir des rayons de courbures bien plus faibles qu'en enroulant simplement un tube. Associé au changement de direction de la courbure liée à l'alternance de coudes, une telle géométrie va pouvoir présenter un comportement hydrodynamique intéressant, et fondamentalement différent de l'écoulement laminaire simple. **Un réacteur de cette géométrie sera aussi étudié dans la suite de ce chapitre.**

Présentons désormais les caractéristiques géométriques des réacteurs considérés, avant de discuter des bénéfices potentiels pour la coagulation comparativement à un simple tube droit.

1.2 Géométries étudiées

1.2.1 Géométrie tube enroulé

Le tube enroulé considéré dans cette étude possède une section circulaire. La section de réacteur modélisée est présentée Figure 59. Cette géométrie est représentative d'un réacteur tubulaire présenté dans le Chapitre 4, qui a été utilisé pour mettre en œuvre la coagulation de latex (capillaire enroulé autour d'un guide cylindrique). Le volume total de réacteur est $V = 6,59 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$. Le volume sera le même pour les trois géométries considérées (tube enroulé, Dean-Hex et réacteur droit de référence).

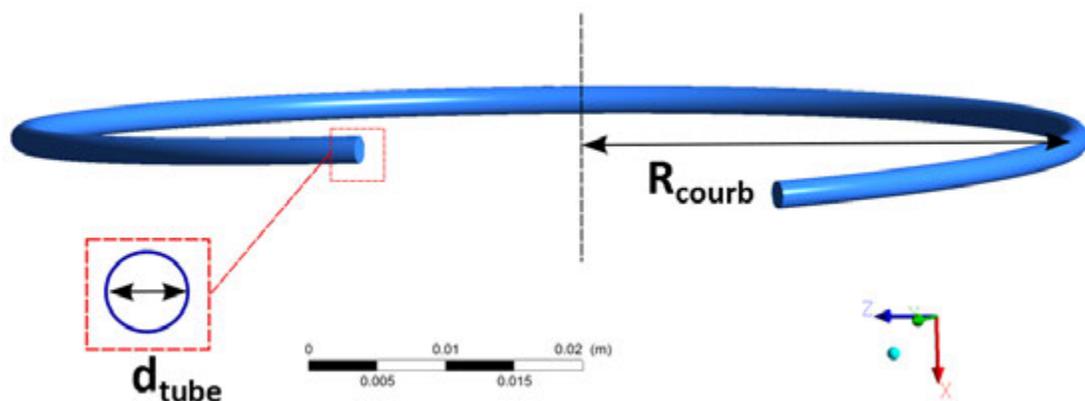


Figure 59 – Géométrie tube enroulé

Dans le cas étudié, le diamètre interne du tube vaut $d_{tube} = 2$ mm et le rayon de courbure du support (distance entre l'axe de révolution et le centre du tube) $R_{courb} = 3,7$ cm. La longueur du réacteur simulé L est égale à 201 mm.

1.2.2 Géométrie "Dean-Hex"

Le second réacteur envisagé, possédant une géométrie composée de zigzags, est appelé réacteur Dean-Hex. L'intérêt d'une telle géométrie est de rompre le profil de vitesse parabolique au niveau des coudes, et donc de générer du mélange supplémentaire dans le réacteur, permettant d'aboutir à une distribution de temps de séjour plus resserrée qu'avec un canal droit de par la plus faible dispersion axiale générée (Anxionnaz-Minvielle et al. [2013], Moreau [2014]). Un aperçu de la géométrie modélisée est visible Figure 60. Comme pour le tube enroulé, il s'agit d'une configuration qui sera étudiée expérimentalement.

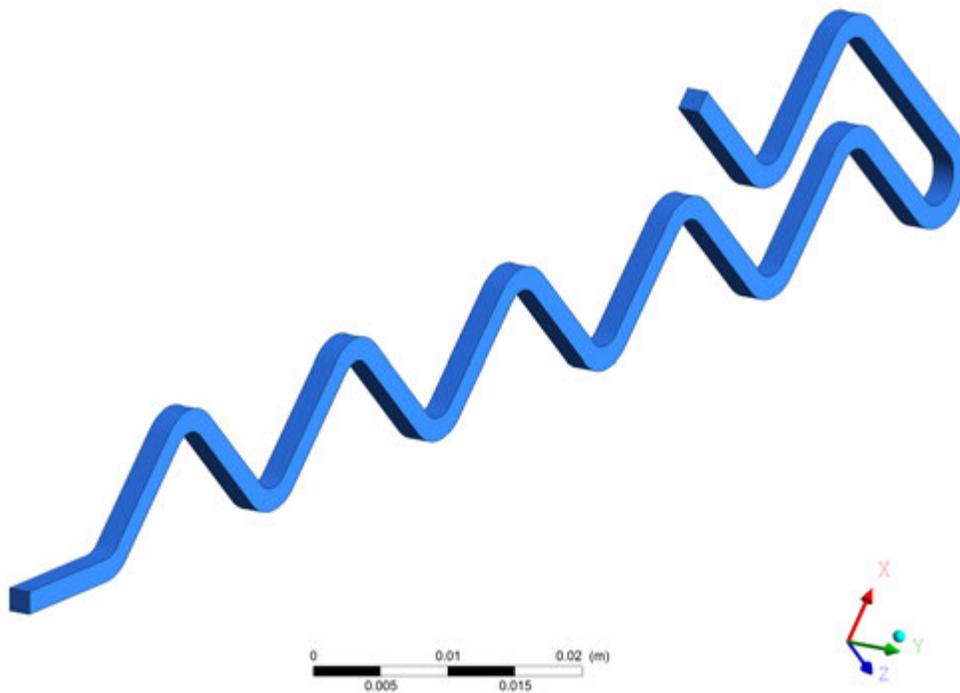


Figure 60 – Géométrie Dean-Hex

Les paramètres choisis pour cette étude sont détaillés Figure 61 et Tableau 23.

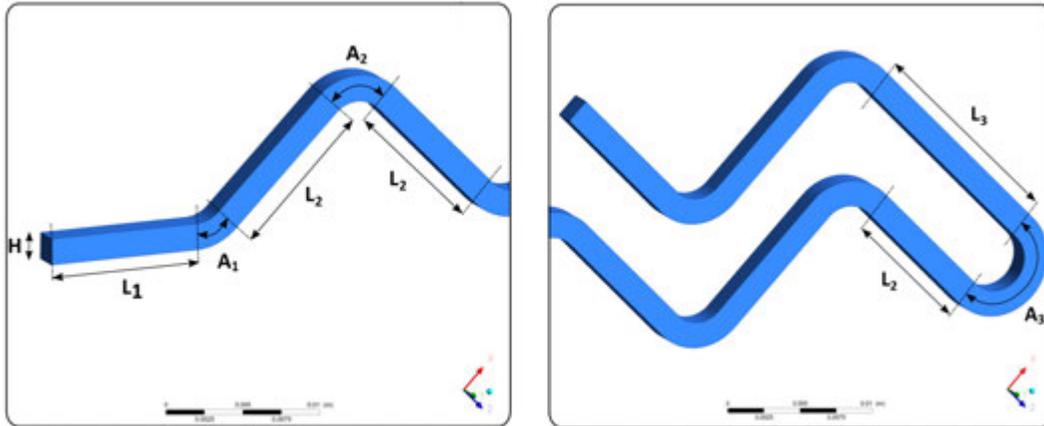


Figure 61 – Détail des longueurs de la géométrie Dean-Hex

Tableau 23 – Valeurs des paramètres pour le réacteur Dean-Hex

Longueur	Valeur (mm)
H	1,77
L_1	10,36
L_2	10
L_3	16,33
A_1	2,42
A_2	4,71
A_3	9,42

A noter que les angles correspondants aux courbures A_1 , A_2 et A_3 valent respectivement 45° , 90° et 180° . La perte de charge totale du système est particulièrement dépendante de la courbure du coude (Dai et al. [2015]). On considère dans cette étude un angle droit pour le coude, et non aigu, afin de s'assurer que la perte de charge générée soit suffisamment faible pour une éventuelle application expérimentale.

Les résultats obtenus concernant ces géométries seront comparés avec ceux obtenus en tube droit à section carrée, choisi comme référence (de côté $H = 1,77$ mm et de longueur $L = 201$ mm, pour un volume total identique à celui des autres réacteurs introduits). Désormais, présentons les équations résolues pour la prédiction des écoulements ainsi que les conditions aux limites nécessaires.

1.3 Equations et conditions aux limites

1.3.1 Les équations de Navier-Stokes

L'étude est exclusivement réalisée en condition laminaire. L'écoulement est régi par les équations de Navier-Stokes. Les hypothèses portant sur le fluide sont les suivantes :

1. Le fluide, de masse volumique ρ , est supposé **incompressible** ;
2. **La viscosité du fluide μ est constante** ;
3. La dissipation énergétique visqueuse n'est pas prise en compte (**écoulement isotherme**) ;

Dans ces conditions, les équations de Navier-Stokes régissant l'écoulement peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \cdot \vec{v}) = 0 \quad (136)$$

$$\frac{\partial (\rho \cdot \vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \cdot \vec{v} \otimes \vec{v}) = -\nabla p_{stat} + \nabla \cdot (\mu (\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T)) \quad (137)$$

Ici, \vec{v} représente le vecteur vitesse, p_{stat} la pression statique et t le temps. Ces équations sont résolues en régime permanent (les premiers termes des deux équations sont nuls). L'équation 136 correspond à l'équation de conservation de la masse alors que l'équation 137 décrit la conservation de la quantité de mouvement.

1.3.2 Conditions d'entrée et de sortie

Le profil d'entrée est choisi comme obéissant à une loi de Poiseuille (régime hydrodynamique laminaire établi). Précisons les expressions de vitesse utilisées selon la section du réacteur. On considère un repère cartésien, centré sur la section d'entrée du tube. x et y désignent les coordonnées horizontales et verticales (le repère étant centré sur la face d'entrée). Dans le cas d'une section circulaire, le profil d'entrée s'exprime simplement :

$$v = v_{max} \cdot \left[1 - \frac{4 \cdot (x^2 + y^2)}{d_{tube}^2} \right] \quad (138)$$

Dans le cas d'une section carrée, il n'existe pas de solution analytique simple. L'une des approximations existante, proposée par Shah et London [1971], est utilisée. En considérant un repère centré sur la face d'entrée du réacteur (de côté H), l'approximation s'exprime comme suit :

$$v = v_{max} \cdot \left[1 - \left(\text{abs} \left(\frac{2 \cdot x}{H} \right) \right)^n \right] \cdot \left[1 - \left(\text{abs} \left(\frac{2 \cdot y}{H} \right) \right)^m \right] \quad (139)$$

Dans le cas d'une section carrée, on a $n = m = 2$. v_{max} et v_{moy} sont reliés par l'équation suivante :

$$v_{max} = v_{moy} \cdot \left(\frac{m+1}{m}\right) \cdot \left(\frac{n+1}{n}\right) \quad (140)$$

Les études visant à valider l'indépendance du maillage étudié ainsi que l'influence de la position sur les champs de vitesses et de taux de cisaillement ont été réalisées à la vitesse moyenne $v_{moy} = 0,181 \text{ m.s}^{-1}$ ($Re = 360$ pour le réacteur Dean-Hex et $Re = 405$ pour le tube enroulé), en cohérence avec les expériences menées par la suite. Le fluide considéré est de l'eau, à la température $T = 25^\circ\text{C}$ ($\rho = 997 \text{ kg.m}^{-3}$, $\mu = 8,899.10^{-4} \text{ Pa.s}$). En sortie, la pression est prise égale à la pression atmosphérique. Une condition de non-glissement a été imposée à la paroi.

Présentons maintenant plus en détails la méthode numérique.

1.4 Méthode numérique

1.4.1 Résolution de l'écoulement

Les équations décrivant l'écoulement ont été résolues par le biais du code commercial de CFD ANSYS CFX (V16.2). CFX résout les équations par la méthode des volumes finis (schéma de volumes finis centrés au nœuds ("vertex centered scheme")) avec un solveur couplé. La méthode des volumes finis va permettre de convertir les équations différentielles partielles en un système d'équations algébriques discrètes. Le schéma de discrétisation des équations utilisé ici est le "High Resolution Scheme". Le critère de convergence RMS (Root Mean Square, sur la masse et les moments) est choisi égal à 10^{-6} , valeur usuellement utilisée pour s'assurer de l'obtention de résultats précis. Le guide théorique d'ANSYS (ANSYS [2013]) fournit de plus amples détails sur ces sujets.

1.4.2 Grandeurs mesurées par suivi Lagrangien de particules

Afin d'obtenir des informations locales sur l'écoulement, il est possible d'utiliser un suivi Lagrangien de particules. Cette méthode est usuellement utilisée pour modéliser des écoulements diphasiques. Cependant, en s'assurant que les particules suivent parfaitement l'écoulement, elle peut aussi être utilisée pour extraire des données locales (Aubin et al. [2009], Mazubert et al. [2016]). Chaque particule générée va ici avoir sa propre "histoire" vis à vis de l'écoulement. Un exemple de lâché de particules (5 particules dont le temps de séjour est suivi) est présenté Figure 62 en guise d'illustration.

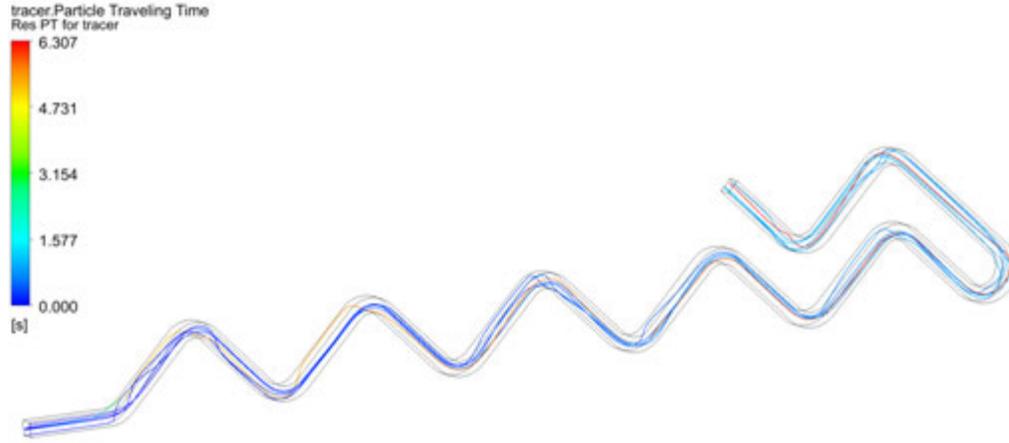


Figure 62 – Exemple de trajectoires de particules observées en réacteur Dean-Hex ($Re = 360$)

Afin d'être représentatif de l'écoulement, un nombre suffisant de particules - à déterminer selon l'étude menée - doit être introduit. Les temps de simulation et de traitement vont dépendre du nombre de particules suivies. Avant toute étude complète, il est donc nécessaire de connaître l'influence du nombre de particules lâchées sur les résultats obtenus. Cette étude va permettre de choisir un nombre de particules offrant un bon compromis entre temps de simulation passé et précision des résultats.

L'étude de l'indépendance du nombre de particules considérées sur les résultats obtenus sera présentée ultérieurement. Les particules suivies (sphères solides) ont un diamètre de $1 \mu\text{m}$ et une densité égale à celle du fluide, permettant de s'assurer que les **particules de traceur suivent parfaitement les lignes de courant** (nombre de Stokes $\ll 1$). Avec cette méthode, les particules ne présentent aucune interaction entre elles. La diffusion moléculaire n'est pas prise en compte et la diffusion numérique est négligeable.

Le suivi de chaque particule est effectué par l'intégration des bilans suivant :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{v}_{trac} \quad (141)$$

$$m_{trac} \cdot \frac{d\vec{v}_{trac}}{dt} = \vec{F}_{trainée} \quad (142)$$

L'équation 141 désigne le bilan de vitesse sur la particule de traceur considérée (de vecteur position \vec{M}) et l'équation 142 le bilan de quantité de mouvement, faisant intervenir la masse d'une particule de traceur m_{trac} et la force de traînée $\vec{F}_{trainée}$. Cette dernière est modélisée par le modèle de Schiller Naumann. L'intégration de ces équations

est réalisée par une méthode de Runge-Kutta d'ordre 4. Le temps de suivi maximum des particules ainsi que le nombre de pas d'intégration sont choisis suffisamment élevés pour s'assurer de la sortie de l'ensemble des particules du volume d'étude.

Chaque particule va avoir un trajet propre. Il est donc nécessaire d'extraire individuellement les informations relatives à chaque particule, puis de les traiter afin d'obtenir les distributions souhaitées. Ces traitements sont réalisés à l'aide de MATLAB. Les grandeurs obtenues sont :

1. **Le temps de séjour** de chaque particule ;
2. **Le taux de cisaillement moyen (G)** subi par une particule pendant son temps de séjour dans le réacteur ;
3. **Le taux de cisaillement maximal (G_{max})** rencontré par une particule ;
4. **Le nombre de Camp (N_{Camp})** pour chaque particule suivie.

A partir de ces grandeurs, il va être possible de reconstruire des distributions. La distribution de temps de séjour telle que décrite par Fogler [1992], peut être estimée ici grâce à la formule suivante :

$$E(t) = \frac{\Delta N_p}{N_p} \cdot \frac{1}{\Delta t} \quad (143)$$

Dans le cas de l'équation 143, ΔN_p correspond au nombre de particules dont le temps de séjour est compris entre $t - \frac{\Delta t}{2}$ et $t + \frac{\Delta t}{2}$ et N_p au nombre total de particules lâchées dans l'écoulement. Le pas de temps Δt étant constant, on représentera les distributions de temps de séjour en termes de pourcentage de particules correspondant à un temps t (soit en ordonnées : $F(t) = E(t) * \Delta t * 100$).

Pour les distributions de taux de cisaillement moyen par particule (G) et maximaux (G_{max}), une représentation similaire en fonction de G et G_{max} sera adoptée (ΔG et ΔG_{max} constants).

1.4.3 Maillage des géométries

Le maillage est un élément essentiel d'une simulation. Il représente en effet la discrétisation spatiale du domaine d'étude dans laquelle les équations sont résolues. Plus le maillage est fin, plus la résolution sera précise car moins affectée par la diffusion numérique. Cependant, le temps de calcul sera aussi plus élevé. Dans le cas général, **le choix d'un maillage pertinent résulte donc d'un compromis précision/temps de calcul**. Ici, les géométries simulées sont suffisamment courtes pour principalement s'occuper de la précision des résultats.

1.4.3.1 Tube enroulé

Dans le cas du tube enroulé ($R_{courb} = 3,7$ cm), on va générer un **maillage tétraédrique pour le centre du tube, et raffiner au niveau des parois** par le biais d'une couche d'inflation afin de saisir au mieux les effets à ce niveau. Un balayage va permettre d'étendre ce maillage sur l'intégralité du tube. La Figure 63 montre en pratique l'effet des différentes étapes mentionnées sur la forme du maillage. Le maillage présenté sur cette figure est le maillage final adopté. L'indépendance au maillage des valeurs de vitesses et de cisaillement calculées est étudiée ci-après.

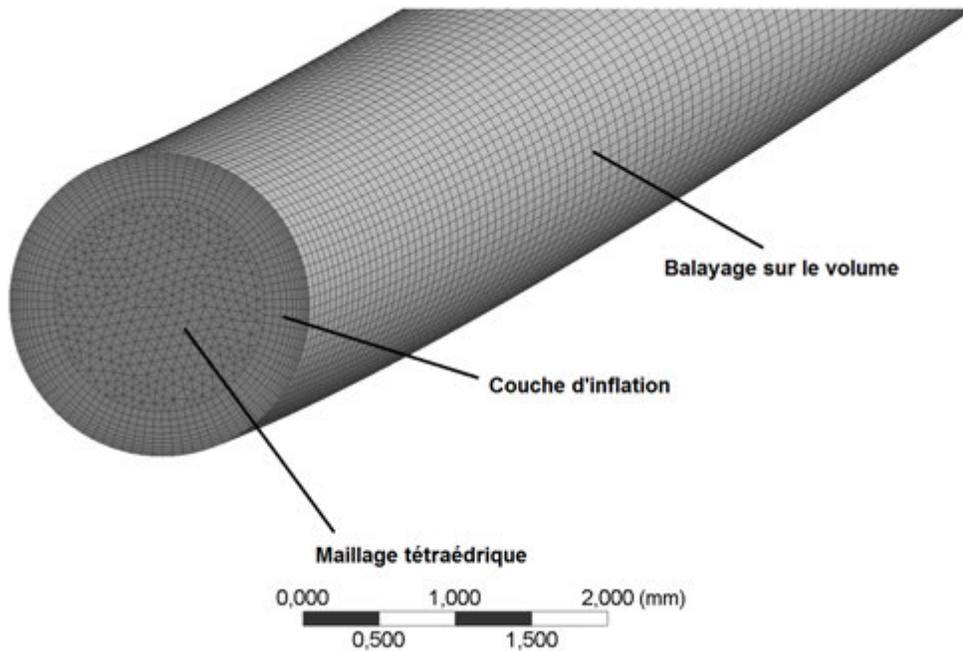


Figure 63 – Maillage du tube enroulé

Étudions l'indépendance du champs de vitesses au maillage généré. Dans un premier temps, on fixera le nombre de divisions de balayage à 1200 - suffisamment élevé pour éviter d'avoir un maillage de faible qualité - et on fera varier la taille des éléments au centre, jusqu'à ce que les valeurs des grandeurs étudiées loin de la paroi soient relativement invariantes avec la taille des éléments. Ensuite, nous observerons l'influence du maillage de la couche d'inflation, pour enfin ajuster le nombre de divisions utilisé pour le balayage. Les lignes d'extraction des données sont visibles Figure 64. La première est prise perpendiculairement à l'écoulement, et va être utilisée pour affiner la taille des

éléments du maillage tétraédrique et de la couche d'inflation. La seconde ligne, placée dans le sens de l'écoulement au centre du canal, va permettre de vérifier l'influence du nombre de divisions sur la longueur du canal.

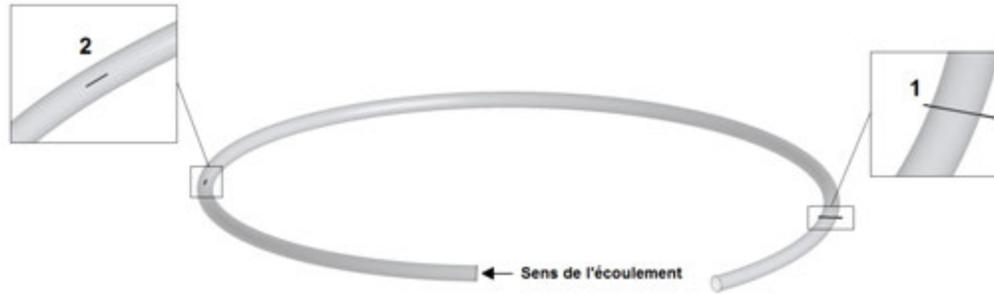


Figure 64 – Lignes d'extraction des données

En premier lieu, intéressons-nous à l'influence de la taille des éléments du maillage tétraédrique sur les profils de vitesse et de cisaillement le long de la ligne 1. L'analyse est effectuée en retirant les valeurs aux bords, qui seront affinées avec une couche d'inflation. Les données extraites montrent que les zones les plus sensibles s'étendent jusqu'à environ 0,3 mm par rapport à la paroi : ce sera la taille de la couche d'inflation. Le maillage le plus fin est choisi comme référence. Les résultats obtenus (moyennes des écarts relatifs entre les valeurs de vitesse et de taux de cisaillement obtenus avec un maillage et les valeurs obtenues avec le maillage de référence à positions données sur la ligne) sont présentés Tableau 24. Le maillage de référence y est indiqué en caractères gras, le maillage sélectionné en caractères italiques.

Tableau 24 – Ajustement de la taille des éléments tétraédriques

Taille des éléments (mm)	Vitesse (%)	Cisaillement (%)
0,02	0	0
0,05	0,12	2,17
<i>0,07</i>	<i>0,41</i>	<i>2,64</i>
0,1	1,50	7,75
0,2	4,37	21,9
0,3	7,37	34,8

Au vu de ces résultats, on fixe la taille d'élément tétraédrique à 0,07 mm. Au-delà, l'écart sur les taux de cisaillement, supérieur à 7%, n'est plus négligeable. Ensuite, le même travail est effectué avec la couche d'inflation. En gardant l'épaisseur de la couche fixe, on fait varier le nombre d'éléments la décrivant. La référence est prise à 15 divisions. Les résultats sont présentés dans le Tableau 25. A noter qu'ici, on ne

comparera que le cisaillement, la valeur de la vitesse aux parois étant constamment amenée à diminuer tout en restant proche de 0, et créant des écarts relatifs importants aux parois (de l'ordre de quelques centaines de % entre chaque diminution) alors qu'en absolu, la valeur peut être considérée comme égale à 0.

Tableau 25 – Ajustement de la couche d'inflation

Couche d'inflation (nombre d'éléments)	Cisaillement (%)
3	4,12
6	1,69
10	0,47
12	0,24
15	0

On choisit une couche d'inflation à 10 éléments, proposant un compromis raisonnable entre qualité et rapidité. Enfin, on observe l'influence du nombre de divisions du balayage sur les profils, au niveau de la ligne 1 et de la ligne 2. La référence est fixée à 2000 divisions.

Tableau 26 – Ajustement du nombre de divisions

Nombre de divisions	Vitesse (%)	Cisaillement (%)
1200 (ligne 1)	0,034	0,021
1600	0,034	0,021
2000	0	0
1200 (ligne 2)	0,012	0,076
1600	0,0030	0,036
2000	0	0

On observe, grâce au Tableau 26, que les **1200 divisions choisies initialement sont suffisantes**. On conservera donc ce nombre de divisions, le temps de calcul avec 1200 divisions n'étant pas limitant.

1.4.3.2 Géométrie Dean-Hex et canal droit carré

Le maillage optimisé pour la géométrie Dean-Hex sera réutilisé pour le canal droit. Ici, la stratégie est de générer un maillage hexaédrique en découpant les longueurs et les coudes en un nombre souhaité de divisions, et d'imposer un biais aux parois, afin de saisir au mieux les effets liés à la proximité de cette dernière. La Figure 65 présente ces étapes sur le maillage adopté en réacteur Dean-Hex. Vérifions désormais l'indépendance des résultats au maillage.

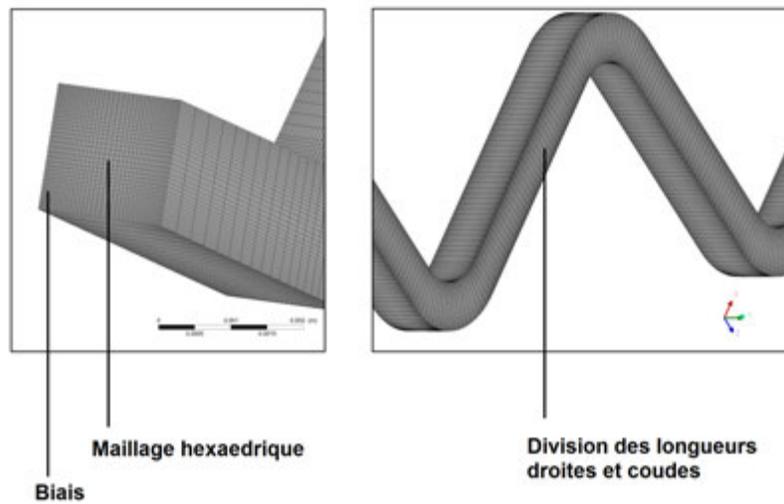


Figure 65 – Maillage de la géométrie Dean-Hex

L'indépendance des résultats au maillage est vérifiée au niveau de trois lignes, indiquées par la Figure 66.

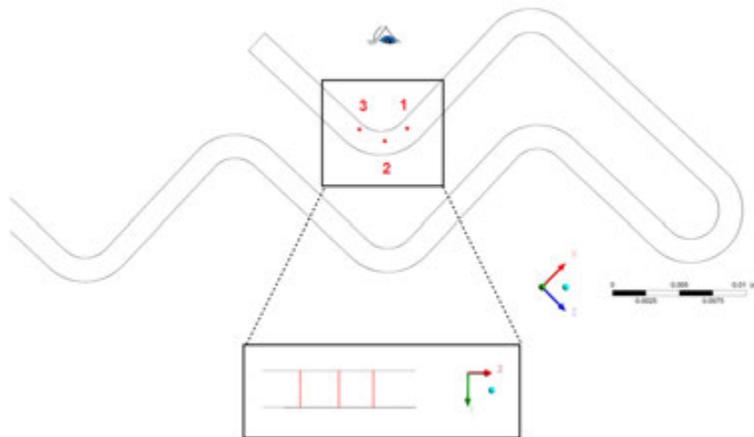


Figure 66 – Lignes d'extraction des données

L'extraction des données est réalisée au niveau d'un coude (avant, au milieu et à la sortie), où l'écoulement sera le plus complexe, et donc le plus sensible à la qualité du maillage. Le maillage initial utilisé est présenté Figure 65. Chaque longueur droite est séparée en $40 \times 40 \times 40$ divisions (40×40 au niveau de la section carrée, 40 en longueur). Au niveau des coudes, les courbures sont divisées en 20, aucun changement n'est introduit

sur la section carrée. Le biais (raffinant la taille des cellules à proximité de la paroi, comme visible Figure 65) est pris égal à 4.

Afin de vérifier la pertinence de ce maillage, on fera évoluer le biais ainsi que le nombre de divisions. On quantifiera alors l'impact de ces changements sur les valeurs de cisaillement moyen ainsi que sur la vitesse.

Tableau 27 – Etude de la dépendance des résultats par rapport au maillage

Nombre de divisions	Biais	Vitesse (%)	Cisaillement (%)
10	2	90,0	32,5
20	2	13,2	14,9
40	3	1,82	0,96
40	4	0	0
50	4	1,58	2,22
50	5	2,25	1,81
80	8	3,32	5,02

Les résultats rassemblés dans le Tableau 27 sont obtenus par extraction des grandeurs sur la ligne 1, et présentés en fonction du nombre de divisions de la section droite. A noter cependant que les divisions au niveau des coudes sont aussi ajustées en conséquence, afin d'uniformiser l'évolution du maillage (2 fois moins de divisions sur les coudes que sur les longueurs droites). Entre le maillage de référence et les maillages plus fins, les différences moyennées sont très faibles (environ 5 % d'écart maximum sur les taux de cisaillement, et 3 % pour la vitesse). Ces écarts intègrent les premières valeurs à la paroi, où le gradient de vitesse va s'accroître avec la finesse du maillage. En enlevant les deux résultats correspondants aux extrema, particulièrement sensibles car correspondant à des valeurs de vitesses extrêmement faibles, on obtient un écart relatif de 0,42 % au niveau de la vitesse et 4,85 % pour le cisaillement avec le maillage le plus fin considéré. **Par la suite, nous garderons donc le maillage de référence, offrant un bon compromis rapidité/précision.** Aller au delà en termes de finesse risquerait d'allonger le temps de calcul pour un gain négligeable. La Figure 67 permet de comparer graphiquement l'évolution du profil de vitesse et cisaillement entre le maillage le plus grossier, le maillage sélectionné et le maillage le plus fin étudié ici.

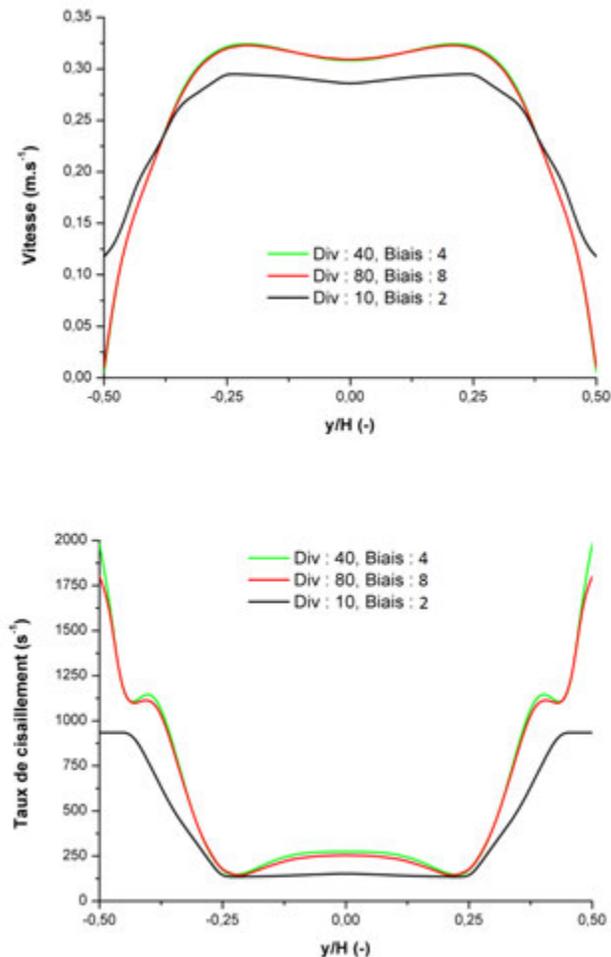


Figure 67 – Evolution de la vitesse et du taux de cisaillement moyen (ligne 1)

Sur la Figure 67, on constate la quasi-superposition entre les profils de vitesses et de cisaillement entre le maillage choisi et le maillage le plus fin étudié. La seule différence notable se situe à proximité de la paroi, où le gradient est par nature très délicat à saisir de par la condition de non-glissement à la paroi. On remarque aussi la très grande différence entre le maillage de référence et le maillage le plus grossier, montrant l'importance d'une étude d'indépendance du résultat par rapport au maillage. A noter que les écarts observés ligne 2 (vitesse : 3,09 %, cisaillement : 4,55 %) et ligne 3 (vitesse : 3,86 %, cisaillement : 2,45 %) entre le maillage sélectionné et le maillage le plus fin donnent des écarts du même ordre de grandeur que ceux observés pour la ligne 1.

1.4.4 Récapitulatif des maillages utilisés

Le Tableau 28 récapitule les méthodes de maillage adoptées pour chaque géométrie, ainsi que le nombre de nœuds et d'éléments pour chacune.

Tableau 28 – Tableau récapitulatif de l'étape de maillage

Géométrie	Méthode de maillage	Nœuds	Elements
Tube enroulé	Inflation + balayage	1558898	1924800
Dean-Hex	Biais + divisions	1380101	1312000
Canal droit	Biais + divisions	1353205	1286400

La mise en place des simulations étant présentée, présentons les résultats obtenus.

2 Résultats

2.1 Champs de vitesses et de cisaillements

2.1.1 Résultats en réacteur tubulaire enroulé

2.1.1.1 Evolution de la vitesse, des taux de cisaillement et de la vitesse tangentielle à $Re = 405$

Désormais, intéressons-nous à la simulation de l'écoulement dans la portion de réacteur tubulaire modélisée. Comme précisé auparavant, les résultats sont présentés à $v_{moy} = 0,181 \text{ m.s}^{-1}$, soit $Re = 405$. Les plans choisis pour l'observation sont représentés Figure 68. De par leur répartition, ils vont permettre l'observation de l'évolution des grandeurs souhaitées à différents emplacements du réacteur.

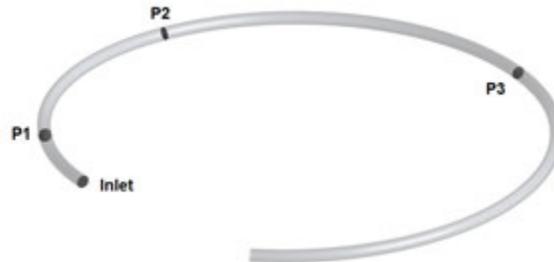


Figure 68 – Emplacement des plans d'observation pour le réacteur tubulaire enroulé

Ces plans sont utilisés pour observer, à $Re = 405$, l'évolution de la vitesse, des taux de cisaillement, ainsi que de la projection tangentielle de la vitesse. Dans tous les cas,

la visualisation proposée se situe dans le sens de l'écoulement. La Figure 69 présente les résultats obtenus concernant la vitesse adimensionnée par la vitesse moyenne, sa projection tangentielle et les taux de cisaillement dans le réacteur tubulaire enroulé.

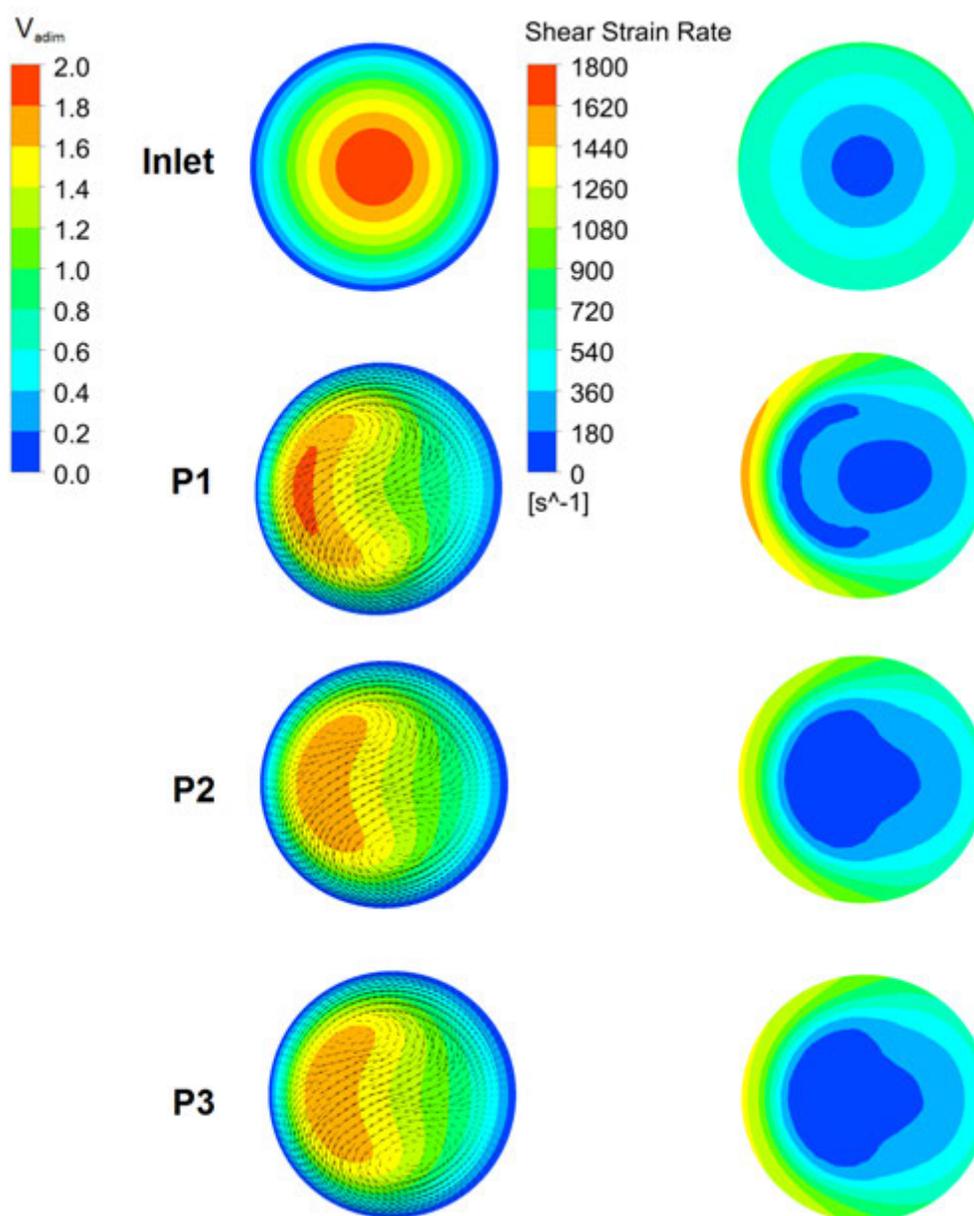


Figure 69 – Profils de vitesses et cisaillements observés en réacteur tubulaire enroulé ($Re = 405$)

On constate tout d'abord qu'à partir du plan P2, les champs de vitesses et de cisaillements restent stables. Le profil de vitesse, parabolique en entrée, va se contracter au niveau de la paroi externe, avec une vitesse maximale toutefois atténuée par rapport à celle d'entrée. Cette déformation du profil de vitesse par l'effet centrifuge va aussi entraîner une variation du profil de cisaillement. Comparativement à un canal droit (où le profil serait comme à l'entrée, donc similaire en tout point), une zone de cisaillements élevés (supérieurs à 1000 s^{-1} ici) va apparaître au niveau de la paroi externe. Au niveau de la paroi interne, les cisaillements rencontrés vont globalement diminuer, jusqu'à stagner (à partir de P2). Ce premier résultat concernant la variation de taux de cisaillement est important dans le cadre de l'application visée. L'enroulement du tube a donc un impact modéré sur l'hydrodynamique observée en tube. La projection tangentielle de la vitesse permet en outre de visualiser la présence de deux vortex de Dean, résultant de l'effet de l'enroulement sur l'écoulement du fluide. La présence de ces boucles permet donc d'envisager un mélange, au moins partiel, pendant le temps de séjour des particules.

2.1.1.2 Evolution de la projection tangentielle de la vitesse avec De

Désormais, observons l'évolution de ces vortex avec l'augmentation de De . La gamme de De choisie s'étale de 23 à 140, correspondant à des valeurs envisageables en pratique (vitesse moyenne allant de $0,05 \text{ m.s}^{-1}$ à $0,3 \text{ m.s}^{-1}$). La Figure 70 montre l'effet de De sur les champs de vitesses extraits au plan P3.

On constate ici la présence de vortex de Dean, même à faibles valeurs ($De = 23$). Dans la gamme étudiée, les vitesses tangentielles augmentent avec le nombre de Dean, mais la structure des vortex reste inchangée (pas d'apparition de vortex secondaires), certainement du fait de la géométrie (à des Re supérieurs à 1000, on ne note pas l'apparition de vortex secondaires). Ces vortex vont alors participer au mélange radial dans ce type de réacteur, même à faibles débits, alors que ce mélange ne s'opère que par diffusion moléculaire dans un canal droit.

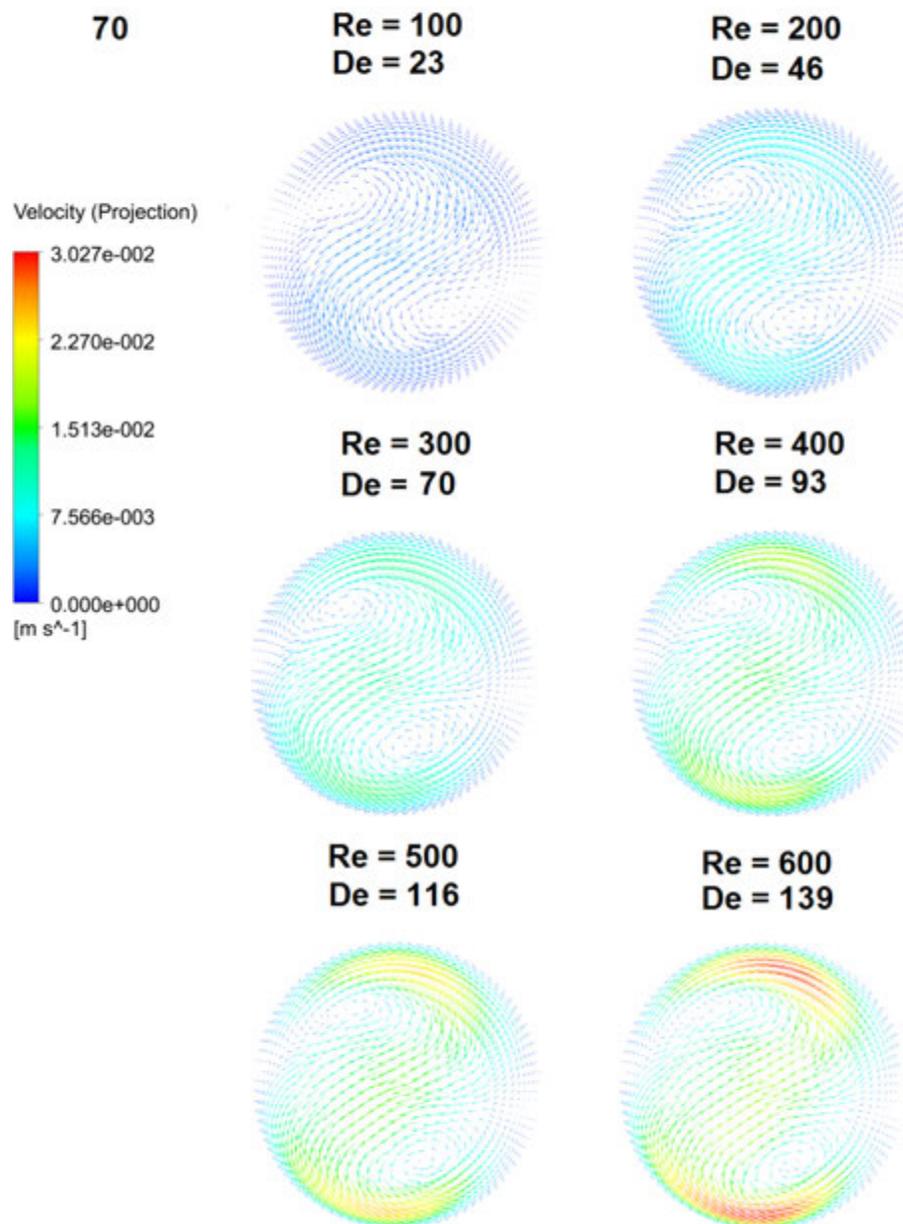


Figure 70 – Evolution de la projection tangentielle de la vitesse en fonction de De au plan P3

2.1.2 Résultats en réacteur Dean-Hex

2.1.2.1 Evolution de la vitesse globale

Intéressons-nous à présent aux résultats obtenus en géométrie Dean-Hex, à vitesse moyenne égale à $0,181 \text{ m.s}^{-1}$ ($Re = 360$). Les plans d'extraction des données sont présentés en Figure 71, et ont été choisis afin d'observer de manière détaillée l'évolution de l'écoulement en fonction de la position dans le coude et dans la longueur droite entre deux coudes.

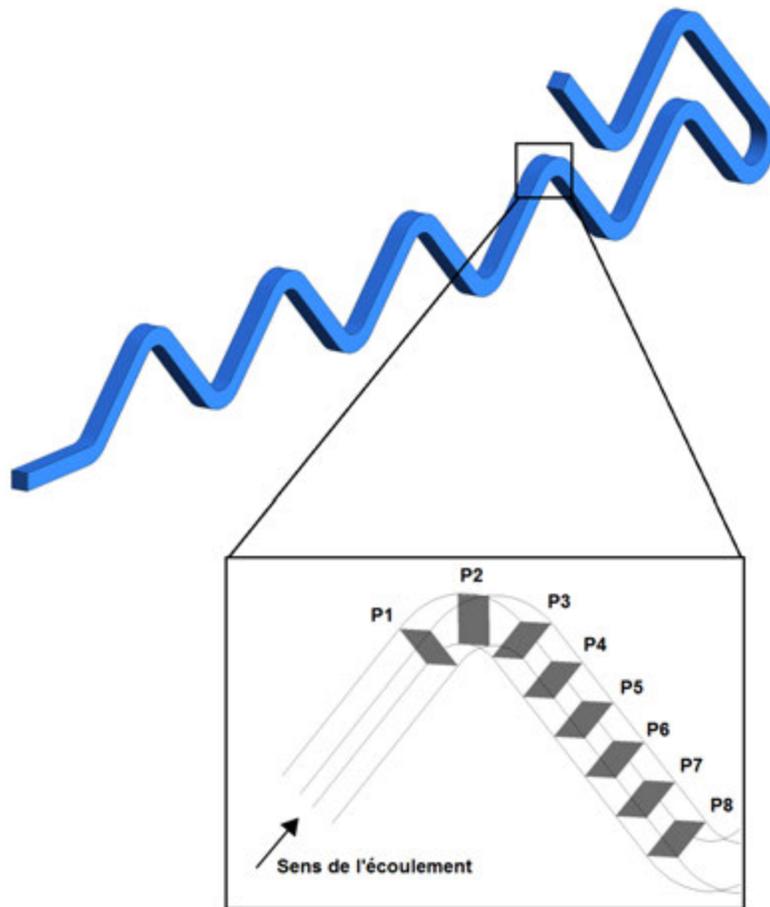


Figure 71 – Emplacement des plans d'observation de l'écoulement

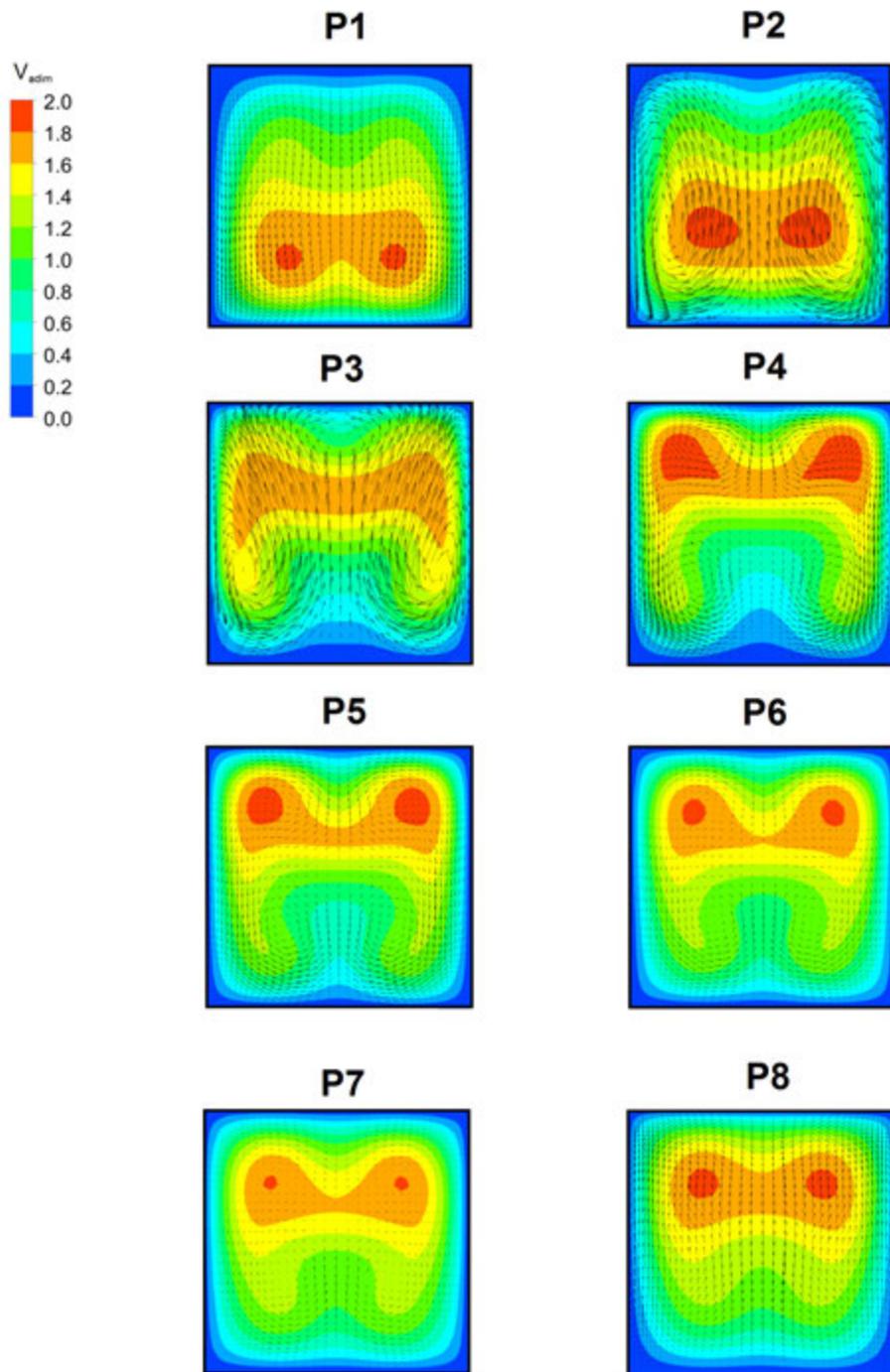


Figure 72 – Influence du coude sur l'évolution de la vitesse du fluide à $Re = 360$ (le bord haut des figures correspond à la paroi externe du coude considéré)

Les champs de vitesses aux plans sont représentées Figure 72. Contrairement au cas du tube enroulé où l'évolution des champs de vitesses - et donc des vortex de Dean - stagne très vite, la présence de coudes associée au changement de direction d'un coude à l'autre permet une évolution périodique des vortex observés le long du réacteur, qui sera favorable au mélange. Au niveau du plan P1, juste avant le passage dans le coude, le fluide est comprimé vers le bas : l'effet centrifuge imposé par le précédent coude est donc ici encore influent. Cette contraction est encore observable au niveau du plan P2, bien que les vitesses maximales aient commencé à se diriger vers le haut du canal : l'effet du coude étudié commence à se faire sentir. A partir du plan P3, le profil de vitesse "s'inverse" du bas vers le haut. Cette dynamique d'inversion s'accompagne ici de la génération de vortex de Dean primaires (associés à des vitesses transverses particulièrement importantes, de l'ordre de $0,08 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) à partir du plan P2, et secondaires au niveau du plan P4, qui vont aller en s'atténuant au fur et à mesure de la progression du fluide dans la longueur droite. Alors que les zones de fortes vitesses s'atténuent entre les plans P4 et P7, on constate au niveau du plan P8 que celles-ci ré-augmentent, signe de l'influence du coude suivant qui commence à se faire sentir. On remarque d'ailleurs un profil de vitesse en P8 similaire à celui observé en P1, et une symétrie globale selon l'axe vertical. Cependant, l'influence du coude est principalement perceptible en aval de celui-ci, où les nœuds de recirculation vont se déplacer. L'observation de l'ensemble de ces structures et mouvements permet de confirmer le développement d'un mélange accru lié à la rupture du profil laminaire au niveau des coudes et à l'alternance observée de vortex, comparativement à d'autres géométries plus simples. Dans le cas de la coagulation, ces vortex vont donc permettre un mélange constant des agrégats au cours de leur agrégation. Ces profils permettent aussi de se rendre compte de l'importance du choix d'une longueur droite entre deux coudes adaptée afin de garder une dynamique constante, c'est-à-dire maintenir le mouvement latéral des éléments de fluide. En effet, une longueur droite trop importante relaminariserait l'écoulement, réduisant les vitesses transverses et le mélange. L'effet des coudes est aussi particulièrement observable sur la Figure 73, qui met en évidence les zones de fortes vitesses ($0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, soit 1,66 fois la vitesse moyenne) dans l'appareil.

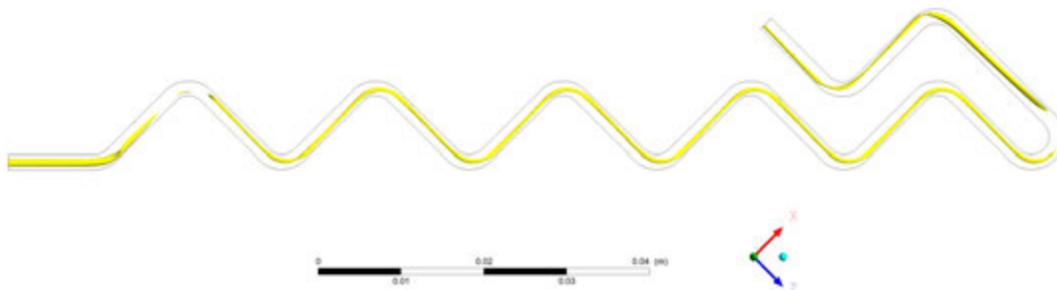


Figure 73 – Emplacement des zones de fortes vitesses dans le réacteur ($v = 0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)

La contraction des fortes vitesses aux parois, juste à la sortie des coudes, est ici particulièrement visible sur l'ensemble du réacteur modélisé. Le design du réacteur a donc ici un effet majeur sur la variation spatiale de la vitesse. Désormais, observons l'influence de cette dynamique sur les profils de taux de cisaillement.

2.1.2.2 Evolution des taux de cisaillement

Tout comme pour la vitesse, les taux de cisaillement affichent une dynamique particulièrement marquée le long des plans transversaux (Figure 74).

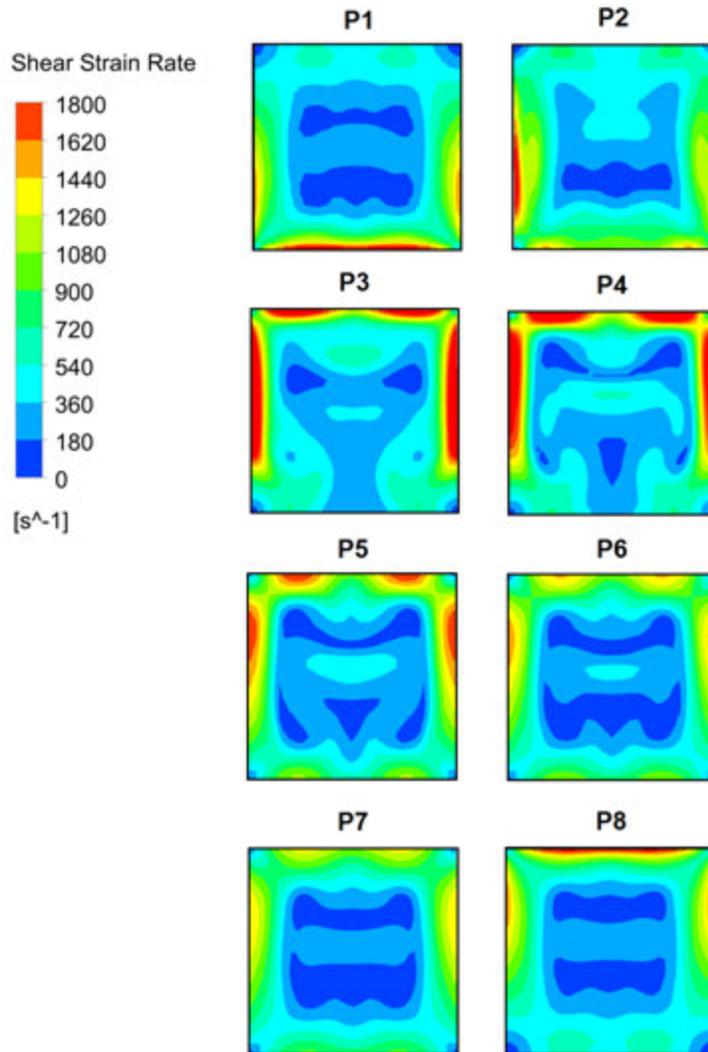


Figure 74 – Evolution des taux de cisaillement en fonction de la position dans le coude ($Re = 360$)

Outre le déplacement des zones de très faibles cisaillements (représentées en bleu), on constate l'apparition sur les parois de très forts taux de cisaillement (supérieurs à 1800 s^{-1} , pouvant atteindre 3000 s^{-1}) à la sortie du coude, beaucoup plus élevés que les cisaillements maximaux rencontrés dans le tube enroulé (allant jusqu'à 1500 s^{-1}). La Figure 75, représentant les zones où $G \geq 2000 \text{ s}^{-1}$, permet de généraliser cette considération à l'ensemble du réacteur : les coudes permettent la génération de taux de cisaillement locaux très supérieurs aux maxima rencontrés en tube enroulé, et a fortiori en canal droit.

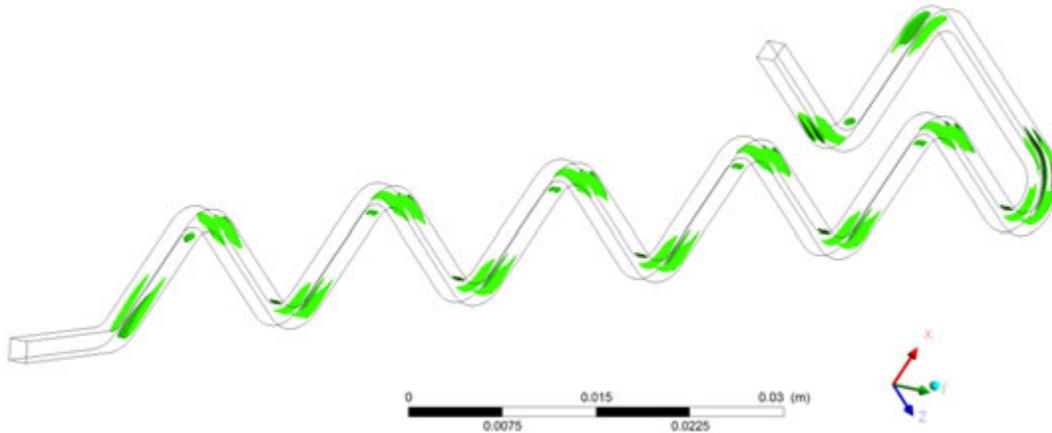


Figure 75 – Emplacement des zones de cisaillements élevés ($G = 2000 \text{ s}^{-1}$)

Cette information est essentielle dans le cadre de cette étude. En effet, la génération de ces maxima va probablement avoir une influence sur le phénomène d'agrégation-rupture. Ajoutons que le temps passé dans ces zones aux valeurs extrêmes est également un paramètre important à prendre en compte.

2.1.2.3 Evolution de la projection tangentielle de la vitesse avec De

Dans le cas du réacteur Dean-Hex, le nombre de Dean sera calculé à partir du rayon de courbure interne (ici égal à $2,115 \text{ mm}$), comme suggéré par Anxionnaz-Minvielle et al. [2013]. L'évolution de la projection tangentielle de la vitesse en fonction du nombre de Dean est présentée dans la Figure 76. Les observations sont réalisées au niveau du plan P4, correspondant au plan où les vortex de Dean sont les plus marqués. La gamme de De étudiée ici est plus importante que pour le tube enroulé car le rayon de courbure des coudes est plus petit dans le cas de la géométrie Dean-Hex que dans le cas du tube enroulé.

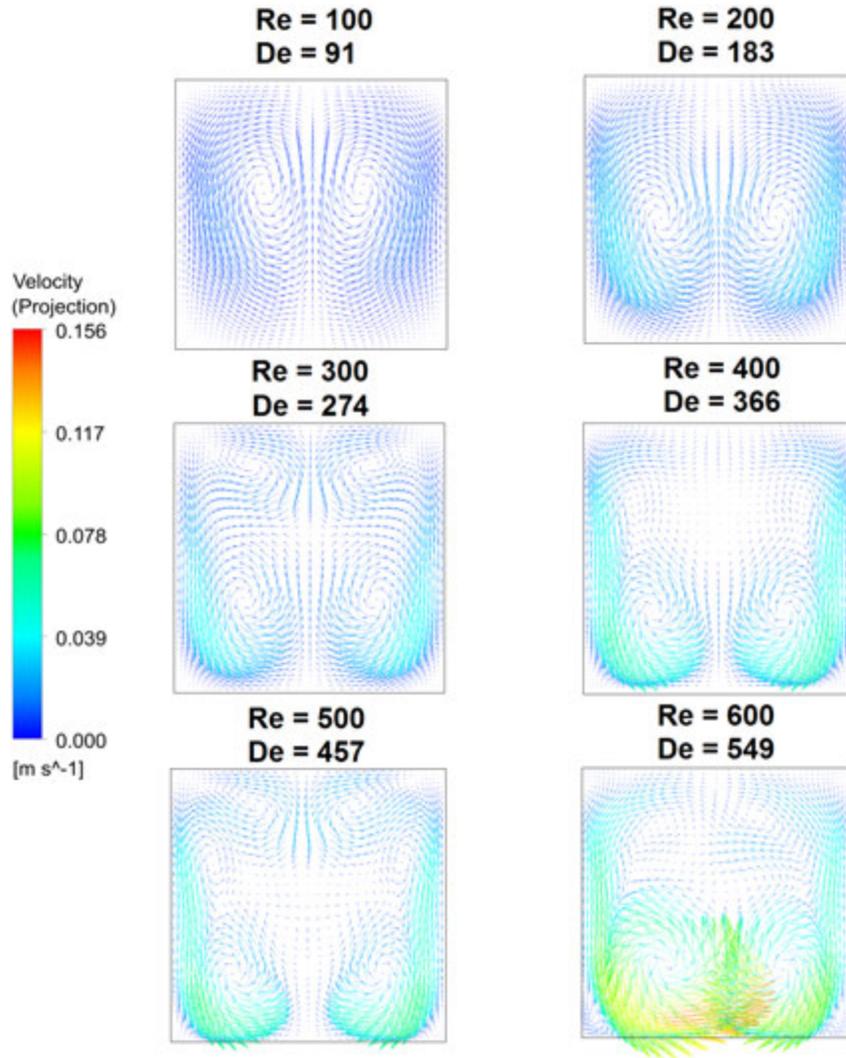


Figure 76 – Evolution de la projection tangentielle de la vitesse en fonction de De au plan P4

A faibles valeurs de De , aucune structure secondaire n'est observable. Ce constat est parfaitement normal, ces dernières étant générées par une influence accrue des forces centrifuges sur l'écoulement. Passée une certaine valeur critique (ici $Re = 270$, soit $De = 247$, valeur obtenue par la simulation), des vortex de Dean secondaires commencent à être observés. Ces résultats sont en accord avec la littérature, qui montre la formation de vortex secondaires à partir de $De = 100$ à 250 selon la méthode de détection des vortex utilisée (Fellouah et al. [2006]). En augmentant De , d'autres vortex apparaissent (comme pour $De = 457$), et on constate qu'à $De = 549$, l'écoulement a perdu sa symétrie par

rapport à l'axe vertical central. On peut alors supposer que l'écoulement transite vers un régime chaotique. Dans le passé, cette transition a été observée numériquement dans des géométries similaires (Zheng et al. [2013]), à des Re cependant plus faibles ($Re = 200$) de par des dimensions de réacteur plus petites et des angles de coudes plus aigus (45°). Le réacteur Dean-Hex va ainsi pouvoir proposer un mélange le long de l'écoulement beaucoup plus marqué que pour le tube étudié. Lorsque le mélange initial est médiocre, cette capacité peut alors devenir un argument de choix de réacteur. A présent, abordons les résultats obtenus en utilisant un suivi Lagrangien de particules.

2.2 Etude des écoulements par suivi Lagrangien de particules

2.2.1 Vérification de la méthode de caractérisation

Comme précisé en introduction, il convient en premier lieu d'étudier l'indépendance du nombre de particules sur les grandeurs extraites afin d'optimiser les simulations. A cet effet, trois lâchés de particules (1000, 3000 et 5000 particules) sont effectués. Les particules sont distribuées de manière uniforme dans l'écoulement. Dans un souci de concision, on vérifie l'indépendance du nombre de particules sur les résultats seulement sur le Dean-Hex, où l'écoulement est par nature plus difficile à résoudre de par sa géométrie plus complexe que celle des autres réacteurs. Les résultats sont représentés en termes de fréquence cumulée (en % de particules) en fonction de la grandeur d'intérêt. La Figure 77 présente l'influence du nombre de particules sur la détermination des temps de séjour.

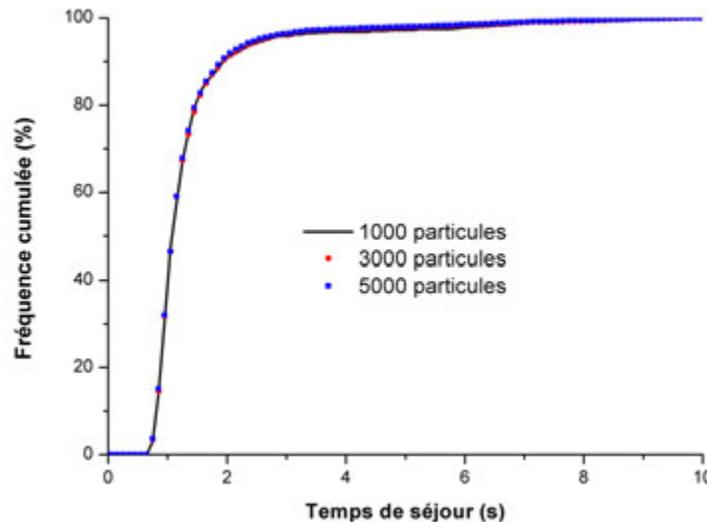


Figure 77 – Influence du nombre de particules sur la détermination des temps de séjour

Le pas de temps choisi pour comptabiliser les particules est de 0,1 s, suffisamment grand pour éviter une discrétisation trop importante, mais suffisamment petit pour pouvoir observer une évolution. On constate que quel que soit le nombre de particules considéré, les résultats sont sensiblement identiques.

Examinons désormais l'influence du nombre de particules sur les taux de cisaillement moyens et maximaux. Les résultats sont présentés Figure 78.

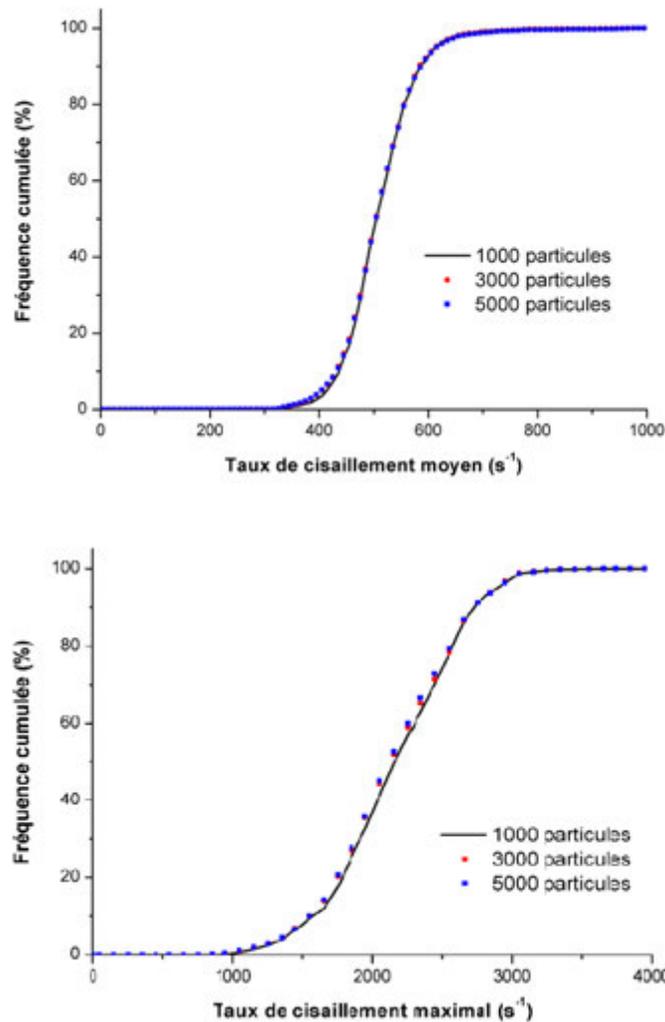


Figure 78 – Influence du nombre de particules sur la détermination des taux de cisaillement moyens et maximaux

On remarque une très légère différence entre les résultats obtenus à 1000 particules et ceux obtenus à 3000 et 5000 particules. Cependant, cette différence reste minimale et tout à fait acceptable au regard du temps de calcul économisé en utilisant 1000 particules (de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes par simulation). Au vu de ces résultats, **on travaillera par la suite avec 1000 particules lâchées dans l'écoulement.**

2.2.2 Vérification de l'indépendance de la position sur les résultats de temps de séjour en Dean-Hex

Afin de vérifier l'indépendance entre la longueur prise en compte et la distribution des temps de séjour, les données sont extraites aux plans indiqués sur la Figure 79 (RTD 1 à 4). La Figure 80 présente quant à elle les résultats obtenus après lâché de 1000 particules. Le temps de séjour étant dépendant du volume, les résultats sont présentés sous forme adimensionnée par rapport au temps de passage moyen théorique du fluide τ_{fluide} ($= V/Q$) afin de permettre une comparaison pertinente, soit :

$$\theta_{adim} = \frac{t}{\tau_{fluide}} \quad (144)$$



Figure 79 – Emplacement des plans de vérification

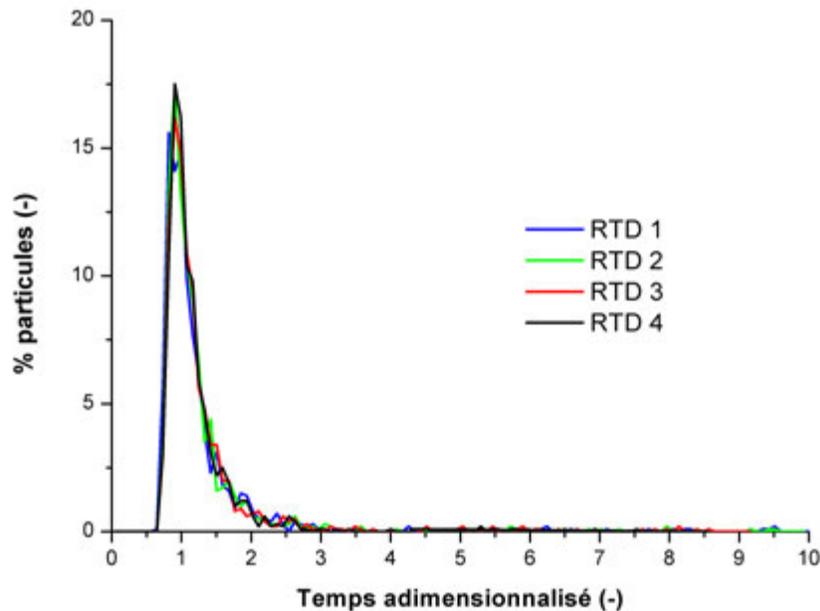


Figure 80 – Vérification de l'indépendance entre longueur de prélèvement et temps de séjour adimensionnalisés

A l'exception des résultats obtenus au plan RTD 1, les distributions adimensionnalisées se superposent quasiment parfaitement. Ce constat permet donc de vérifier que la distribution de temps de séjour est indépendante de la longueur, et confirme la pertinence de la longueur de réacteur choisie quant à une éventuelle extrapolation.

2.2.3 Distribution des temps de séjour

L'analyse des données emmagasinées par les particules de traceur va désormais permettre de collecter des informations locales. Nous nous intéresserons aux grandeurs d'intérêt, à savoir la distribution des temps de séjour et des taux de cisaillement moyens et maximaux, afin d'observer et quantifier les différences induites par la géométrie du réacteur. Le débit d'entrée est le même pour les deux géométries ($Q = 34 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) et choisi pour se conformer à une réalité expérimentale ($v_{moy} = 0,181 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). **Pour les géométries à section carrée, ce débit correspond à $Re = 360$ ($De = 329$) et pour le tube enroulé, $Re = 405$ ($De = 94$).** Cet écart est lié à la différence des diamètres hydrauliques en section carrée et circulaire (respectivement 1,77 mm et 2 mm) pour une même valeur d'aire de la section de passage du fluide.

Intéressons-nous aux distributions de temps de séjour observées dans les réacteurs. Les distributions de temps de séjour obtenues avec le lâché de particules sont présentées Figure 81. A noter que la représentation est adimensionnalisée par rapport au temps de passage du fluide τ_{fluide} , **qui vaut ici 1,16 s.**

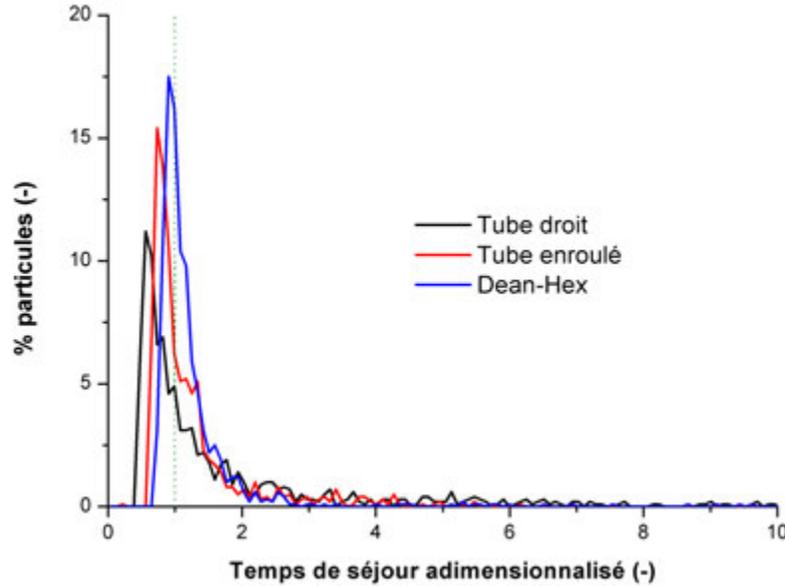


Figure 81 – Distribution des temps de séjour pour les trois réacteurs considérés

En parallèle de ces résultats de distribution de temps de séjour, estimons le temps de séjour moyen dans le réacteur t_m ainsi que le nombre de Péclet (Pe) pour les réacteurs considérés. Le nombre de Péclet désigne le rapport entre le temps caractéristique de transport par dispersion axiale et le temps caractéristique de transport par advection :

$$Pe = \frac{L.v}{D_{ax}} \quad (145)$$

Où v représente la vitesse du fluide, L la longueur du réacteur et D_{ax} le coefficient de dispersion axiale. Plus la dispersion axiale est faible, et plus Pe sera élevé. De manière générale, un réacteur peut être considéré comme piston (tous les éléments de fluide ont le même temps de séjour) lorsque $Pe > 100$ (Levenspiel [1999]). Ici, le nombre de Péclet est estimé en utilisant la relation présentée par l'équation 146 (Fogler [1992]) :

$$\frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{2}{Pe} + \frac{8}{Pe^2} \quad (146)$$

Où σ^2 représente la variance de la distribution et t_m le temps de séjour moyen des particules dans le réacteur, calculé à partir de la distribution. Cette équation s'applique au cas des réacteurs continus dits "ouvert-ouvert" dans le cas d'une injection Dirac de traceur (ici les particules). De manière générale, on définit t_m comme suit :

$$t_m = \frac{\int_0^\infty F(t).t.dt}{\int_0^\infty F(t).dt} \quad (147)$$

et σ^2 :

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty F(t).t^2.dt}{\int_0^\infty F(t).t.dt} \quad (148)$$

Où $F(t)$ représente le pourcentage de particules associé au temps t . Ici, les données obtenues sont discrètes : on utilise la méthode des trapèzes pour approximer les intégrales. La Figure 81 nous montre la présence d'un certain bruit dans les résultats, du fait de la très longue présence dans le réacteur (comparativement au temps de séjour moyen) d'un faible pourcentage de particules. Les temps de séjour moyen (t_m) adimensionnalisés par rapport à τ_{fluide} ainsi que les valeurs de Pe qui en découlent sont présentés dans le Tableau 29 (les valeurs sont calculées sans tenir compte de la zone correspondant au bruit). La comparaison des valeurs de Pe est ici possible de par la quasi-égalité des longueurs des réacteurs considérés.

Tableau 29 – Estimation du nombre de Pe

Réacteur	Temps de fin (s)	% particules (-)	Pe (-)	t_m/τ_{fluide} (-)
Canal droit	9,65	92,5	5	1,98
Tube enroulé	5,15	91,7	12	1,25
Dean-Hex	3,05	94,6	31	1,14

Les distributions observées sont très différentes selon les réacteurs. Alors que le canal droit présente une distribution très étalée autour de la valeur moyenne ($t_m/\tau_{fluide} = 1,98$), avec une traînée particulièrement importante, on constate que le tube enroulé, présentant des vortex, offre une distribution plus resserrée et une traînée plus faible que précédemment ($t_m/\tau_{fluide} = 1,25$). Dans le cas du réacteur Dean-Hex, la présence de quatre vortex de Dean permet un brassage radial le long du réacteur très faiblement observé avec le réacteur tubulaire présenté. Il en résulte une distribution de temps de séjour encore plus resserrée près de la valeur moyenne théorique ($t_m/\tau_{fluide} = 1,14$), et une traînée sensiblement plus faible. Le réacteur Dean-Hex permet donc aux particules d'avoir un temps de séjour proche de la valeur du temps de passage du fluide en réduisant la dispersion axiale générée. Ce resserrement de la distribution de temps de séjour est aussi observable par le biais des valeurs de Pe : le réacteur Dean-Hex présente la dispersion axiale la plus faible. Cependant, cette valeur est inférieure à 100 : à cette longueur et dans ces conditions, le réacteur ne peut être considéré comme étant piston. Outre le nombre de Dean, à peine supérieur à 250 au débit de travail, les faibles valeurs de Pe s'expliquent par les courtes longueurs simulées (de l'ordre de 20 centimètres). En

pratique, les longueurs de réacteur sont plus importantes, accentuant ainsi le caractère piston de l'appareil (équation 145). A noter le fait que les valeurs présentées ici le sont à titre indicatif, car dépendantes du temps de fin choisi, mais aussi de la discrétisation des temps de séjour adoptée.

2.2.4 Distribution des taux de cisaillement moyens

Désormais, intéressons-nous à la distribution des valeurs de G , moyennées dans le temps pour chaque particule. Le débit d'étude est $Q = 34 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour les trois géométries considérées. La discrétisation est effectuée par tranche de 50 s^{-1} , suffisamment fine au regard de la gamme balayée (jusqu'à environ 1000 s^{-1}). Chaque classe est représentée par sa valeur moyenne : par exemple les particules comptées entre 0 s^{-1} et 50 s^{-1} sont présentées à 25 s^{-1} . La Figure 82 affiche les distributions de taux de cisaillement moyen obtenues pour les différentes géométries, ainsi qu'une représentation en cumulé.

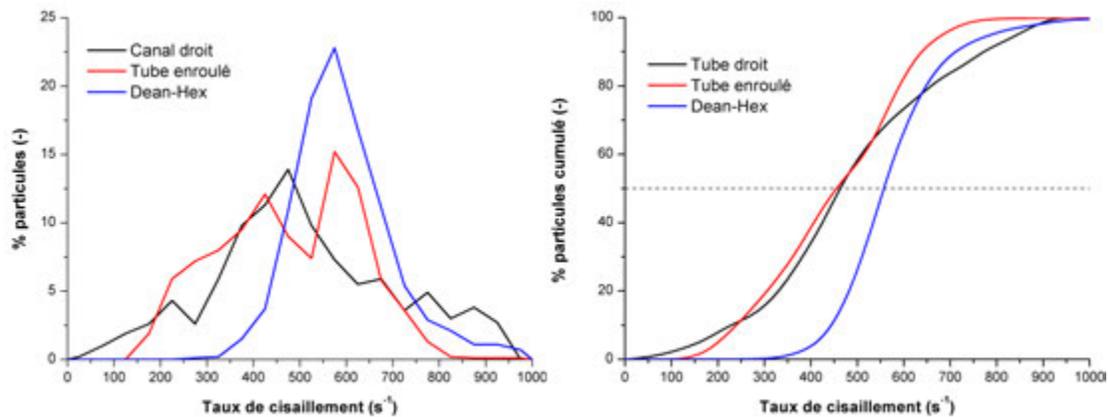


Figure 82 – Distribution des taux de cisaillement moyens (à gauche : standard, à droite : cumulée)

Comme attendu, le réacteur de type Dean-Hex génère la distribution de taux de cisaillement moyen la plus resserrée. Alors que dans le cas du canal droit, les valeurs varient de $G = 0$ (de par l'absence de recirculation : les particules au centre du canal subiront un taux de cisaillement quasiment nul) à $G = 1000 \text{ s}^{-1}$, dans le cas du tube enroulé, ces dernières s'étalent de $G = 110 \text{ s}^{-1}$ à $G = 850 \text{ s}^{-1}$. Pour le réacteur Dean-Hex, elles varient entre $G = 350 \text{ s}^{-1}$ et $G = 1000 \text{ s}^{-1}$, avec un mode particulièrement marqué aux alentours de 600 s^{-1} . Les valeurs médianes de la distribution, ainsi que les moyennes volumiques calculées par CFX sont proposées dans le Tableau 30 :

Tableau 30 – Valeurs médianes et moyennes volumiques de taux de cisaillement

Réacteur	G médian (s^{-1})	G moyen (en volume) (s^{-1})
Canal droit	470	505
Tube enroulé	470	476
Dean-Hex	560	573
Tube droit à section circulaire*	-	483

* calculé à partir du profil de Poiseuille (voir Chapitre 4)

Dans le cas du réacteur droit et du tube enroulé, on constate que les valeurs médianes, et moyennes calculées par CFX sont relativement proches. Cependant, dans le cas du réacteur Dean-Hex, ces dernières sont sensiblement plus élevées (écart supérieur à 10%) comparativement aux autres géométries. On peut y voir un effet de l'intensification : outre le resserrement de la distribution autour de la médiane, la valeur médiane elle-même va légèrement augmenter de par la génération de taux de cisaillement extrêmes en sortie de coudes, influençant les valeurs moyennes calculées par particule. Etant donné l'importance du cisaillement dans le procédé de coagulation, cette information est essentielle à la modélisation correcte du phénomène dans les différents réacteurs.

2.2.5 Distribution des taux de cisaillement maximaux

L'étude des écoulements a permis de mettre en évidence des différences dans les extrema de cisaillements rencontrés selon le réacteur considéré. Le lâché de particules est ici utilisé afin de quantifier ces différences. Pour les trois géométries, le débit d'entrée vaut $Q = 34 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour les deux géométries. La discrétisation est effectuée par intervalle de 100 s^{-1} . La Figure 83 montre G_{max} pour les différentes géométries considérées.

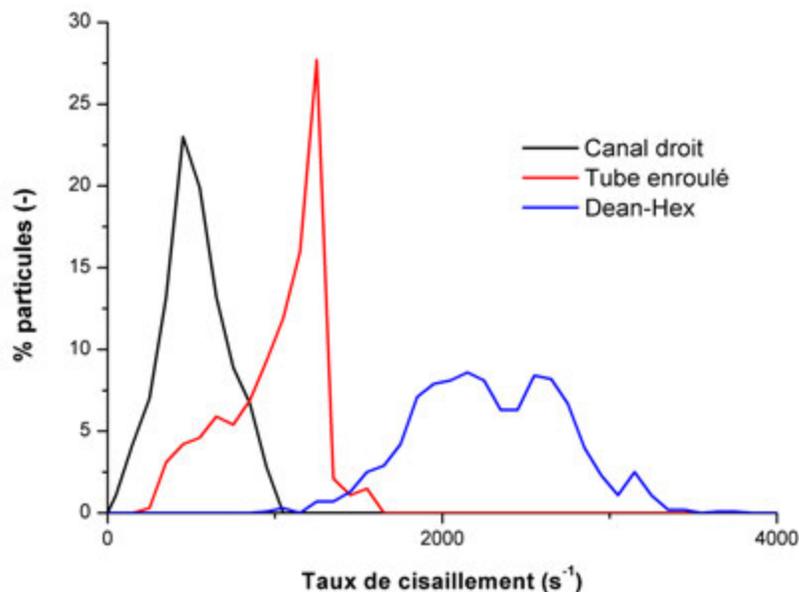


Figure 83 – Distribution des taux de cisaillement maximaux

On remarque que les tendances sont totalement différentes d'un réacteur à l'autre. Alors que la valeur maximale de G_{max} rencontrée par les particules en canal droit excède à peine 1000 s^{-1} , certaines particules subissent des taux de cisaillement maximaux supérieurs à 3000 s^{-1} en réacteur Dean-Hex, **soit une valeur limite multipliée par plus de 3, à débit identique**. Cette information est importante dans le cas de la coagulation : en effet, localement, ces valeurs élevées vont pouvoir se traduire par une agrégation plus rapide, et éventuellement la rupture des agrégats générés. **Cette rupture va cependant dépendre du temps passé par l'agrégat dans ces zones.**

2.2.6 Etude des taux de cisaillement maximaux

Les données extraites de l'analyse des particules sont utilisées pour déterminer le temps d'affilée passé dans des zones où le cisaillement est supérieur ou égal à une valeur de consigne choisie. A noter que ce temps est **l'intervalle de temps maximal enregistré, et non le temps total**. Une particule ayant passé 0,3 secondes dans la zone étudiée, puis par la suite 0,2 secondes à un autre moment sera donc comptabilisée à 0,3 s. Un exemple est présenté en Figure 84. Par souci de lisibilité, on limitera la valeur en abscisse à 2 s.

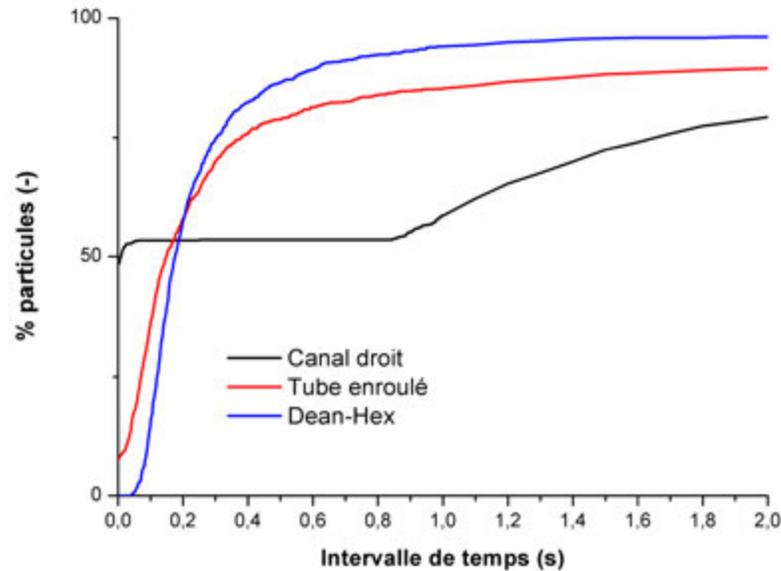


Figure 84 – Durée maximale continue passée dans les zones de cisaillement supérieur ou égal à 500 s^{-1}

Par exemple, dans le cas du réacteur Dean-Hex, 75% des particules ont passé au maximum 0,3 s consécutives dans une zone où les taux de cisaillement sont supérieurs ou égaux à 500 s^{-1} . On en déduit donc que 25 % des particules sont restées plus de 0,3 s dans une zone de taux de cisaillement supérieur ou égal à 500 s^{-1} . En ayant un ordre de grandeur du temps de rupture, une telle représentation permet donc d'estimer la probabilité qu'un agrégat se rompe ou non. La tendance particulière observée en canal droit - plus de la moitié des particules passent un temps nul ou presque dans des zones de forts cisaillement - est liée à l'écoulement laminaire unidirectionnel, faisant que les particules les plus au centre ne vont jamais subir de forts taux de cisaillement. A noter la présence d'un très faible pourcentage de particules (de l'ordre de 4%) passant un temps quasi-nul (mais pas égal à 0 s^{-1}) dans cette zone et correspondant aux particules situées à la frontière de la zone délimitée (ayant une valeur de cisaillement légèrement supérieure à 500 s^{-1} au début, et terminant avec une valeur légèrement en dessous). Dans le cas du tube enroulé et du réacteur Dean-Hex, la présence de vitesses transversales change cette donnée. Alors qu'environ 10% des particules passent un temps proche de 0 s^{-1} à des taux de cisaillement supérieurs à 500 s^{-1} dans le tube enroulé, ce pourcentage est quasi nul dans le cas du Dean-Hex. Dans le cas du réacteur tubulaire enroulé, on constate qu'un plus fort pourcentage de particules passe un temps plus élevé (supérieur à la seconde) dans cette zone. Ce constat est certainement lié au fait que le mélange attendu en réacteur tubulaire enroulé est moins bon qu'en Dean-Hex : les particules proches des parois du tube, où les gradients seront plus marqués, sont donc plus susceptibles d'y rester. Cet

effet est à corrélérer avec la distribution de temps de séjour, où l'on a pu observer que des particules restent dans le tube enroulé plus longtemps que dans le réacteur Dean-Hex.

Désormais, observons le temps passé par les particules dans les zones de cisaillement supérieures à 1000 s^{-1} (Figure 85). Aucune particule en tube droit ne subit un tel cisaillement au débit considéré : ce réacteur n'est donc pas représenté sur la figure.

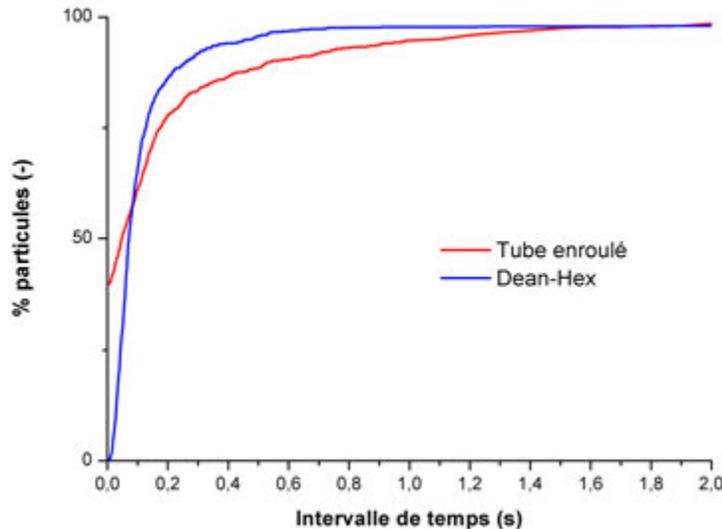


Figure 85 – Temps maximum passé à 1000 s^{-1} et plus

Alors qu'environ 40% des particules suivies ne subissent pas de tels taux de cisaillement dans le tube enroulé, dans le cas du réacteur Dean-Hex, on constate que l'ensemble des particules passe un temps non nul dans cette zone. En considérant une population d'agrégats donnés, il peut être intéressant de comparer les temps passés dans ces zones à l'ordre de grandeur du temps qu'un agrégat doit passer à de tels cisaillements pour se rompre. Par exemple, en réacteur Dean-Hex, si un agrégat prend environ 3 secondes à se rompre dans ces conditions, l'influence de ces forts cisaillements sera certainement minime. Au contraire, si l'agrégat se rompt en 0,1 secondes, ces zones seront grandement susceptibles d'affecter la distribution de tailles des agrégats. Dans l'absolu, le temps de rupture d'un agrégat va dépendre de beaucoup de paramètres : sa taille, sa forme, le cisaillement appliqué... Il est donc difficile de donner un ordre de grandeur général. Cependant, plusieurs études ont montré qu'un temps d'exposition de quelques millisecondes pourrait suffire à affecter la structure d'un agrégat. On touche alors du doigt l'influence du réacteur sur le phénomène de rupture, et donc la distribution de tailles finale. Imaginons qu'un agrégat se brise après avoir passé 100 millisecondes dans cette zone. Alors qu'elle ne se rompra pas en canal droit, elle a 40% de chances de se rompre en réacteur Dean-Hex (en assimilant le % de particules à une probabilité de présence dans la zone). La Figure 86 présente les tendances obtenues en Dean-Hex pour plusieurs

valeurs de taux de cisaillement seuil. La moitié des particules suivies passe plus de 0,2 secondes d'affilée à des taux de cisaillement supérieurs à 500 s^{-1} , plus de 30 ms au dessus de 1500 s^{-1} , et même plus de 10 ms au-dessus de 2000 s^{-1} .

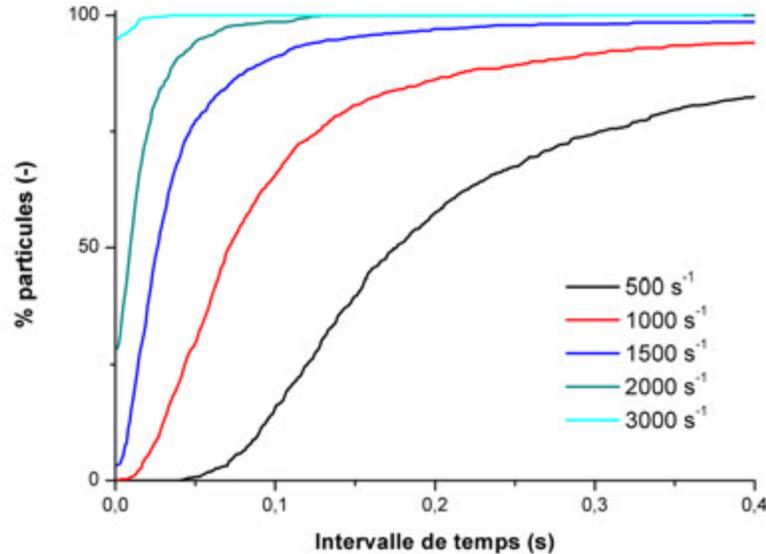


Figure 86 – Temps passé au-delà de différents seuils de cisaillement en réacteur Dean-Hex

A l'échelle du phénomène de rupture, ces temps peuvent donc s'avérer significatifs. Il est donc envisageable d'utiliser une figure telle la Figure 86 pour estimer une probabilité de rupture à une valeur de cisaillement donné, en considérant les limitations intrinsèques à l'estimation d'un temps de rupture (dépendant de nombreux paramètres) et à la technique elle-même (les plus gros agrégats vont dévier des lignes de courant, ce qui n'est pas le cas des particules suivies ici). La complexité du phénomène empêche une interprétation plus quantitative.

2.2.7 Distribution du nombre de Camp

La coagulation est dépendante du taux de cisaillement, mais aussi du temps passé à cette valeur. En considérant l'approche de Smoluchowski (présentée dans le Chapitre 1), le degré de coagulation est directement dépendant du produit $G.\tau$, parfois appelé nombre de Camp N_{Camp} (Gregory [1981]). Plus cette grandeur est élevée, et plus la coagulation sera avancée. Bien que limitée (de par les limitations intrinsèques à l'équation de Smoluchowski, considérant les collisions binaires et valables en début de coagulation), cette grandeur est fréquemment calculée pour quantifier une coagulation. Ce nombre adimensionnel peut aussi être utilisé pour dimensionner une installation en continu par

exemple (déduire les dimensions d'un réacteur nécessaires pour atteindre une valeur de nombre de Camp donné).

Dans l'objectif d'étudier la coagulation, il est intéressant d'étudier la distribution de cette grandeur pour chaque particule suivie. Les informations extraites pour chaque particule comportent la valeur du taux de cisaillement et du temps pour un ensemble de points. Pour chaque intervalle i défini entre deux points successifs, on prend donc la moyenne des taux de cisaillement dans cet intervalle (G_i), que l'on multiplie par la durée de cet intervalle (Δt_i). On estime ainsi N_{Camp} pour chaque particule, dont les données sont décomposées en k intervalles :

$$N_{Camp} = \sum_{i=1}^k G_i \cdot \Delta t_i \quad (149)$$

Les distributions obtenues sont présentées en Figure 87.

On constate d'une part que pour le réacteur Dean-Hex, la distribution est beaucoup plus resserrée que dans le cas du tube droit, et que la valeur la plus probable de la distribution est en outre plus élevée. Ces résultats peuvent être expliqués par la génération d'extrema de cisaillement plus élevés en réacteur Dean-Hex, associés à une distribution de temps de séjour plus resserrée. En se basant sur ce critère, on peut donc attendre une coagulation plus homogène et plus performante en réacteur Dean-Hex. Le réacteur tubulaire enroulé présente quant à lui des performances intermédiaires. Ce résultat montre l'intérêt qu'il peut y avoir à étudier la coagulation en réacteur Dean-Hex (et même dans une moindre mesure en réacteur tubulaire) par rapport à un simple tube droit. Cependant, il convient de garder en tête que ce nombre donne juste une indication, et que la réalité est bien plus complexe, comme l'a montré la discussion sur la rupture potentielle en réacteur Dean-Hex.

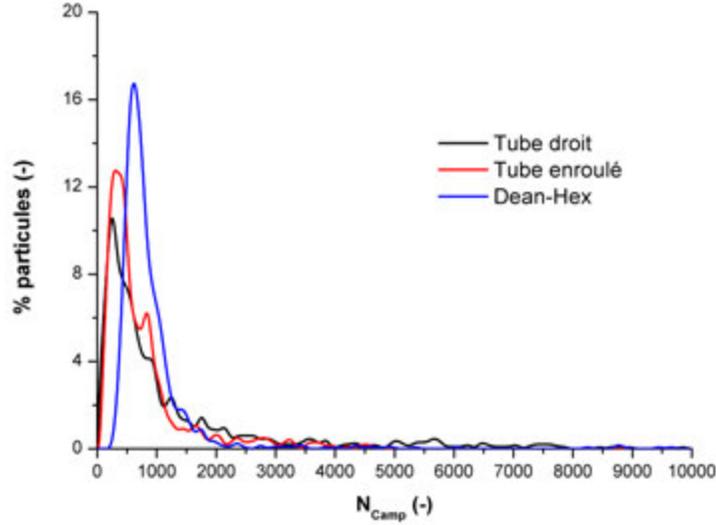


Figure 87 – Distribution du nombre de Camp N_{Camp}

2.3 Perte de charge dans les réacteurs

La perte de charge va être un facteur clé pour l'utilisation d'un réacteur. En effet, cette dernière conditionne le système de mise en écoulement des fluides à utiliser, qui devra vaincre cette perte de charge. Outre la longueur du réacteur, le choix d'un diamètre de réacteur approprié va être essentiel. La perte de charge linéaire peut être exprimée par l'équation de Darcy :

$$\Delta P = f_{fric} \cdot \frac{L \cdot \rho \cdot v^2}{2 \cdot d} \quad (150)$$

f_{fric} représente ici le facteur de friction de Darcy. Pour une conduite circulaire en régime laminaire, le facteur de friction s'écrit :

$$f_{fric} = \frac{64}{Re} \quad (151)$$

D'où l'expression de la perte de charge suivante :

$$\Delta P = f \cdot \frac{2 \cdot L \cdot \rho \cdot Q^2}{d^3 \cdot \pi} = \frac{128 \cdot L \cdot \mu \cdot Q}{\pi \cdot d^4} \quad (152)$$

L'expression nous montre qu'à débit constant, la perte de charge est proportionnelle à la longueur, mais surtout inversement proportionnelle au diamètre à la puissance 4. On touche alors du doigt l'une des principales restrictions à l'utilisation d'un procédé

microfluidique : la nécessité d'avoir du matériel d'injection capable de vaincre une perte de charge pouvant aisément dépasser la dizaine de bars. En millifluidique, bien que la restriction soit moindre, l'intérêt de connaître la perte de charge générée dans un réacteur reste le même : pouvoir choisir le système de pompes adapté à la perte de charge à vaincre. Les outils numériques nous permettent d'estimer facilement cette perte de charge, et offrent donc une aide importante au design d'un procédé.

Dans le cas des réacteurs étudiés, on présente donc l'évolution de la perte de charge par unité de longueur (afin de faciliter le calcul pour un réacteur de longueur donnée) en fonction du nombre de Reynolds (Figure 88) :

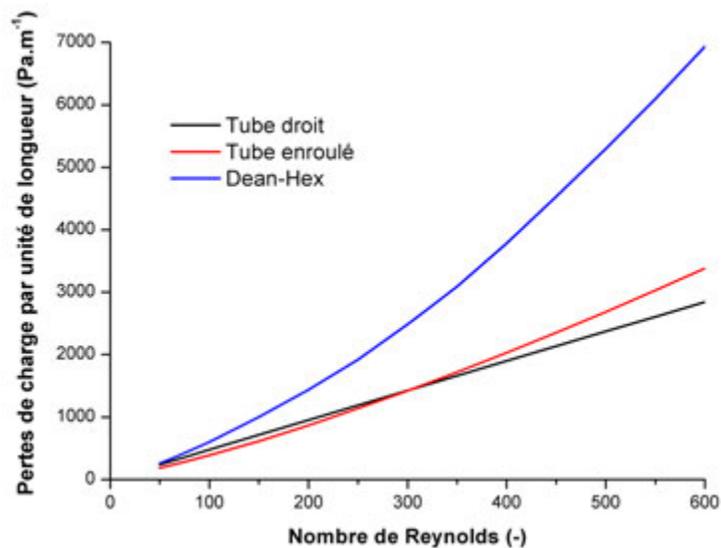


Figure 88 – Evolution de la perte de charge par unité de longueur en fonction du nombre de Reynolds

On constate que dans le cas du canal droit à section carrée, la perte de charge évolue linéairement avec Re (et donc avec le débit). La tendance est quasi-linéaire pour le tube enroulé dans la gamme de Re considérée. Dans le cas du réacteur Dean-Hex, la tendance est un peu différente. En effet, alors qu'à faibles nombres de Reynolds (inférieurs à 100), la tendance se rapproche de celle du réacteur droit, une grande divergence apparaît au-delà. On peut mettre cela en relation avec les remarques faites par Anxionnaz-Minvielle et al. [2013], qui ont identifié trois composantes responsables de la perte de charge dans ce type de réacteur :

- la perte de charge due aux longueurs droites ;
- la perte de charge liée aux courbures ;
- la perte de charge imputée à la propagation des vortex de Dean.

A faibles Reynolds, la perte de charge liée aux courbures est négligeable, et les vortex de Dean absents. Il est donc logique de retomber sur des tendances similaires. Au delà, les vortex de Dean commencent à se générer, et la perte de charge associée avec, expliquant la déviation observée.

A partir de ces données, il est possible de calculer le facteur de Darcy en fonction de la perte de charge par l'équation suivante, exprimée en fonction de Re :

$$f_{fric} = \frac{2.\Delta P.d_h^3.\rho}{Re^2.\mu^2.L} \quad (153)$$

Les résultats obtenus sont présentés Figure 89.

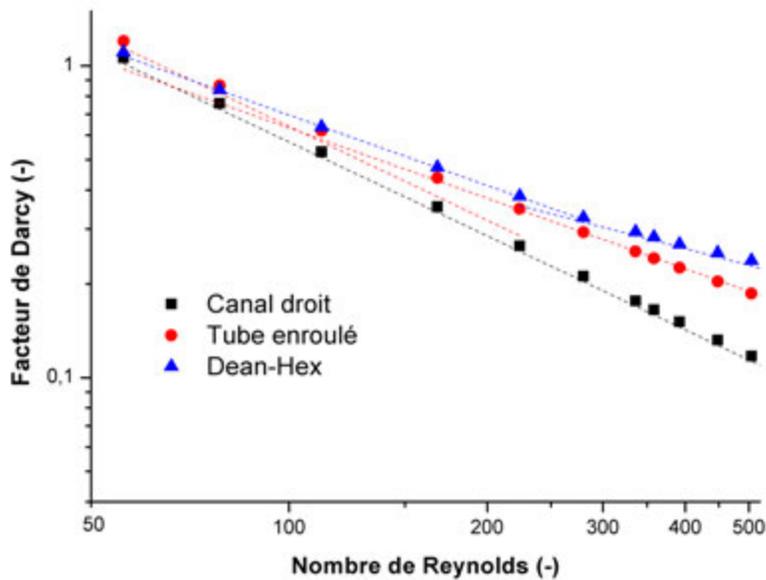


Figure 89 – Evolution du facteur de Darcy avec le nombre de Reynolds

Dans le cas du réacteur enroulé et de la géométrie Dean-Hex, on constate une nette variation des tendances aux alentours d'une valeur limite Re_{lim} (environ 100 en tube enroulé et 250 en réacteur Dean-Hex), où les effets liés à la courbure et aux vortex commencent à avoir une influence sur la perte de charge. Les expressions présentées en tiret correspondent aux modélisations empiriques proposées, répertoriées dans le Tableau 31.

Tableau 31 – Modélisation du facteur de Darcy f_{fric} pour le calcul des pertes de charge

Réacteur	Expression ($Re < Re_{lim}$)	Expression ($Re > Re_{lim}$)
Canal droit	$57.Re^{-1}$	$57.Re^{-1}$
Tube enroulé	$64.Re^{-1}$	$20.Re^{-0,75}$
Dean-Hex	$22.Re^{-0,75}$	$7.Re^{-0,55}$

A faibles nombres de Reynolds, les expressions de f_{fric} trouvées pour le canal droit et le tube enroulé sont identiques aux expressions fournies par la littérature ($64/Re$ pour un canal droit en section circulaire, $57/Re$ pour un canal droit de section carrée, pour des Re allant jusqu'à 2300). On notera aussi l'expression obtenue pour le réacteur Dean-Hex, très proche de l'expression proposée par Anxionnaz-Minivielle et al. ($f_{fric} = 21,3.Re^{-0,78}$) pour une géométrie similaire. Ces lois offrent un bon moyen d'estimer la perte de charge pour un réacteur donné, et permettent d'adapter les conditions de travail en fonction. A Re identique, la perte de charge générée par le réacteur Dean-Hex va donc être plus importante que pour les autres géométries, particulièrement au-delà de $Re = 250$. La capacité de mélange d'un tel réacteur va donc être contrebalancée par un coût énergétique plus élevé comparativement aux autres géométries mentionnées ici.

3 Conclusion

Ce chapitre a présenté la mise en œuvre d'une méthode numérique afin d'étudier l'hydrodynamique dans deux réacteurs millimétriques, un réacteur tubulaire enroulé et un réacteur intensifié de type Dean-Hex, en comparaison avec un canal droit. Après avoir introduit les fondements scientifiques du logiciel et validé la mise en place du maillage, plusieurs données ont pu être extraites, notamment au niveau des profils de vitesses et de taux de cisaillement dans les réacteurs considérés à $Re = 360$ (en section carrée) et 405 (en section circulaire). A mêmes conditions de débit initial, les deux réacteurs millimétriques étudiés numériquement proposent des comportements hydrodynamiques très distincts : la force centrifuge va avoir une influence non négligeable sur l'écoulement dans le cas des réacteurs enroulés et Dean-Hex.

Cette influence peut être traduite par l'utilisation du nombre de Dean en complément du nombre de Reynolds. Pour le réacteur tubulaire, l'influence de la force centrifuge reste modérée, se traduisant par un faible nombre de Dean aux débits considérés. Une contraction du profil de vitesses sur la paroi externe est observée et s'accompagne de gradients maximaux plus élevés qu'en canal droit. Dans le cas du réacteur Dean-Hex, la présence de coudes va permettre la génération de vortex de Dean (aussi observés en tube enroulé), ainsi que de vortex de Dean secondaires. Les changements de direction imposés par l'alternance de coudes vont en outre permettre une évolution de ces structures selon la position, et créer une dynamique favorable au mélange. Comparativement à un tube droit et enroulé, un meilleur mélange est donc attendu dans ce type de géométrie.

A débit d'entrée identique, l'effet des écoulements a été quantifié par un suivi Lagrangien de particules. Le réacteur Dean-Hex fournit les distributions de temps de séjour et de taux de cisaillement moyens les plus resserrées du comparatif. Cependant, des taux de cisaillement maximaux bien plus élevés vont aussi être générés. La question du temps passé par les agrégats dans ces zones est alors essentielle, afin de savoir si ces derniers sont suffisamment longs pour permettre aux agrégats de se rompre, et donc entraîner une modification de distribution de tailles des agrégats. En l'absence d'informations supplémentaires, il est difficile de conclure sur ce sujet, cependant l'expérience peut apporter un élément de réponse.

Bien que l'approche présentée reste limitée au cas où les particules suivent les lignes de courant et où la diffusion Brownienne est négligée (hypothèse cependant valide dans ce cas : le temps de diffusion pour les particules étudiées est de l'ordre de 10^9 fois plus élevé que le temps de séjour), on peut imaginer utiliser de tels résultats pour estimer une probabilité de rupture ou non dans un tel réacteur, connaissant un ordre de grandeur du temps nécessaire à rompre une particule à cisaillement donné.

La CFD s'avère donc être un outil puissant non seulement pour étudier l'hydrodynamique, mais aussi pour aider au design d'un procédé dans son ensemble. Sachant que la longueur des coudes et le rayon de courbure ont une influence sur les performances d'un réacteur Dean-Hex (Moreau [2014], Zheng et al. [2013], Dai et al. [2015], Anxionnaz-Minvielle et al. [2013]), on peut imaginer étudier l'influence de la géométrie

sur les valeurs de cisaillement maximaux rencontrés afin de favoriser ou non la rupture des agrégats. Cela permettrait alors de concevoir un réacteur totalement adapté à l'application considérée, en accord avec les principes de l'intensification.

L'étude numérique nous montre qu'en pratique, à même débit initial et fraction volumique en latex, on peut attendre des évolutions de distributions de tailles de particules différentes en réacteur tubulaire enroulé et en réacteur Dean-Hex. Le chapitre suivant mettra donc la coagulation en application dans ces dispositifs millifluidiques, et soulèvera entre autres les difficultés pratiques rencontrées à l'utilisation de tel ou tel réacteur, pouvant conditionner le choix d'un dispositif millifluidique par rapport à l'autre.

Chapitre 4

Etude de la coagulation de latex
acrylique en milliréacteur

Les équipements miniaturisés présentent un avantage certain pour le contrôle de l'hydrodynamique. Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence l'influence de la géométrie du réacteur millifluidique sur les distributions de taux de cisaillement, et les bénéfices que l'on peut en attendre pour une application à la coagulation. Cependant, l'application de la coagulation en continu nécessite un travail de réflexion, en amont de l'expérience, sur les conditions opératoires possibles. **L'un des objectifs de ce chapitre est donc de cerner les gammes de conditions opératoires (débit, concentration en latex et pH) applicables en dispositif millifluidique**, en s'appuyant en premier lieu sur des considérations théoriques (temps de coagulation et temps de passage). Le second objectif de ce chapitre est d'étudier expérimentalement l'influence de ces paramètres opératoires au sein des frontières définies précédemment sur les phénomènes de coagulation et de rupture. L'ensemble de ces informations permettra enfin une discussion sur la pertinence, les bénéfices et inconvénients d'un travail en milliréacteur, offrant des bases pour envisager un passage vers un procédé industriel continu. A cet effet, un pilote millifluidique a été construit et pensé pour être spécifiquement adapté au problème à étudier. Ce pilote sera donc décrit dans le détail. Les résultats obtenus seront principalement présentés dans le cas du milliréacteur tubulaire enroulé, les essais en géométrie Dean-Hex seront aussi abordés. Plus précisément, ce chapitre sera structuré autour de trois axes :

1. **La description du pilote millifluidique** construit pour ce projet, et les conditions de travail qui en découlent.
2. **L'influence des conditions opératoires sur la coagulation en milliréacteur**. Dans cette partie, on veillera à ce que les concentrations utilisées soient suffisamment faibles pour que la rupture soit négligeable aux temps de l'étude.
3. **L'étude de la rupture en milliréacteur**, en travaillant à des concentrations suffisamment élevées pour que l'état d'équilibre agrégation-rupture soit établi le long du réacteur étudié.

1 Conception et réalisation du pilote millifluidique

1.1 Cahier des charges

Afin de concevoir au mieux le pilote millifluidique, il est essentiel de définir un cahier des charges auquel se conformer dans la mesure du possible.

- Etant donné la nature des produits étudiés, très sensibles au cisaillement, **il est préférable d'éviter tout système imposant un contact direct entre la suspension et le système d'injection**, comme une pompe par exemple dont la technologie impose des contraintes de cisaillement telles que le latex est susceptible de s'agglomérer et de provoquer le bouchage au niveau même de la tête de pompe.

- **La solution envisagée devra proposer un compromis indispensable entre temps de mélange, temps de coagulation (qui doit être bien supérieur au temps de mélange), et temps de passage du fluide (qui doit être supérieur au temps de coagulation).** Il est en effet essentiel que l'ordre de grandeur du temps de mélange soit inférieur au temps de la réaction souhaitée, afin d'éviter des surconcentrations locales faussant les résultats de cinétique et pouvant poser des soucis pratiques (bouchage par exemple). En envisageant un temps de passage minimal du fluide de l'ordre de quelques dizaines de secondes (rappelons en effet que la méthode d'analyse retenue nécessite une dilution et est donc discontinue, et que la distinction entre les différents points de prélèvement sera impossible si les temps de séjour sont trop courts), le temps de mélange doit être très faible pour ne pas être limitant. En pratique, un temps de mélange de quelques millisecondes est donc nécessaire pour assurer une flexibilité quant à la gamme de concentrations envisageables. Idéalement, le système de mélange proposé offrira un mélange rapide sur une large gamme de débits et de rapports de débits.
- Le nombre de prélèvements doit être suffisamment élevé pour pouvoir observer une évolution, mais la distance entre deux prélèvements doit correspondre à un temps de séjour suffisamment long pour que l'analyse des différences entre deux prélèvements consécutifs soit significative. Pour des raisons pratiques (encombrement, pertes de charge, volumes des réservoirs d'alimentation), la longueur maximale du réacteur enroulé a été fixée à 20 mètres, longueur raisonnable au vu des contraintes énoncées précédemment. Il faudra alors vérifier si le temps de séjour est compatible avec les temps de coagulation aux conditions fixées
- La capacité de stockage du système doit être suffisamment élevée pour permettre une alimentation du pilote sur la durée de l'expérience (établissement du régime permanent + prélèvements).

On détaille ci-dessous les solutions techniques répondant au mieux au cahier des charges présenté.

1.2 Présentation du système

Afin d'étudier la coagulation de latex en continu, il a été nécessaire de concevoir un dispositif pilote adapté aux produits et conditions de travail souhaitées. Ce pilote est présenté en Figure 90.

1.2 Présentation du système

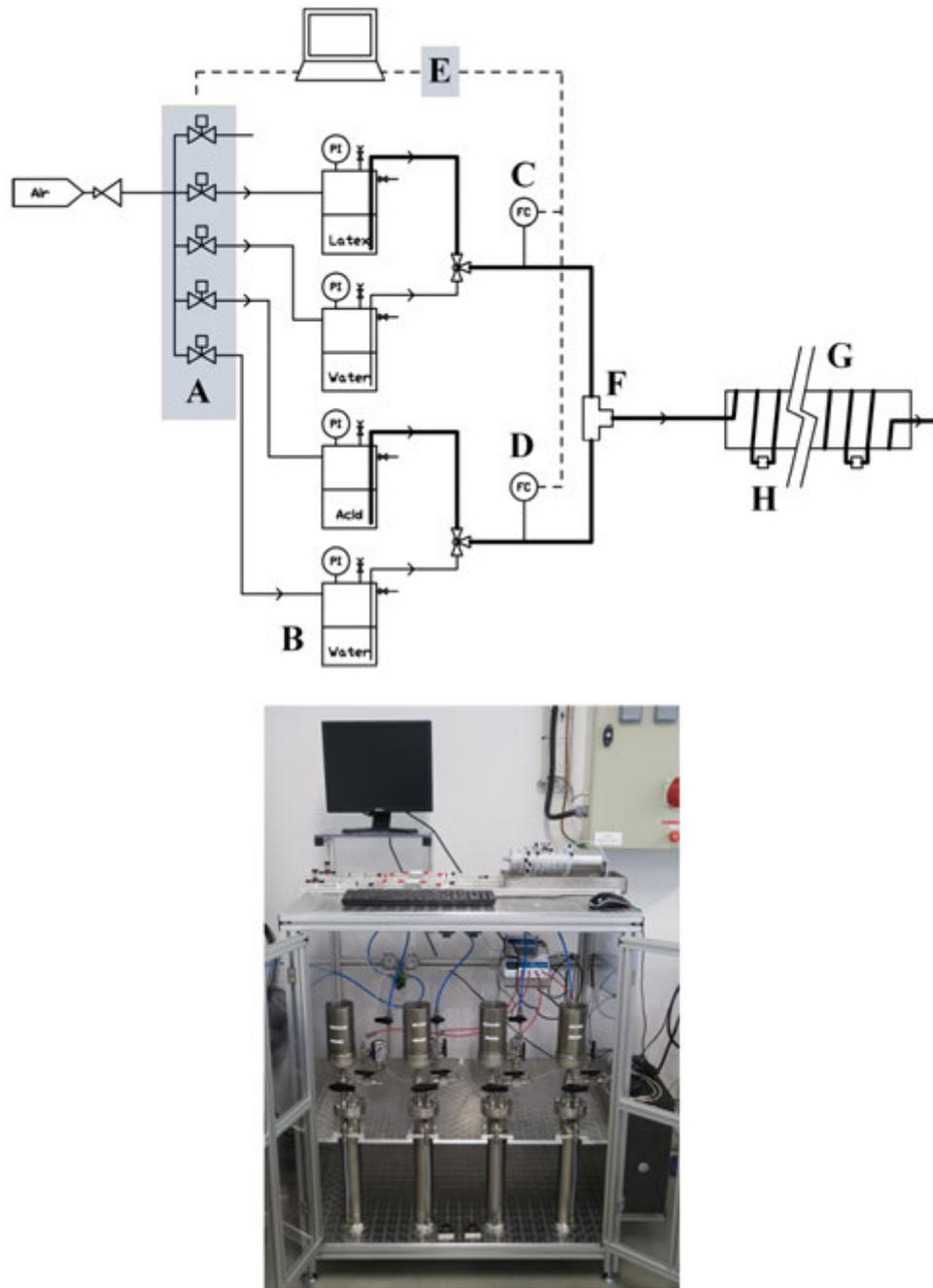


Figure 90 – Schéma du pilote millifluidique

On y distingue les principales composantes du procédé : le système d'injection (A), les réservoirs d'alimentation (B), les débitmètres (C et D), le suivi par ordinateur (E), le mélangeur (F) et le réacteur tubulaire (G) avec les points de prélèvement (H). Ces points sont détaillés ci-après.

1.2.1 Mise en écoulement des fluides

Le choix d'un système de mise en écoulement adapté à l'étude est crucial. Le travail en réacteur millifluidique, avec des suspensions solide-liquide, impose plusieurs restrictions. Usuellement, le travail à petite échelle s'accompagne de l'utilisation de pousses-seringues. Le principal inconvénient de ces dispositifs réside dans la capacité limitée des seringues utilisables (jusqu'à 100 mL en général) : contrairement à la microfluidique, cela peut s'avérer limitant en millifluidique. Le volume des réacteurs considérés est de l'ordre de quelques dizaines de mL : les seringues sont donc trop limitées pour permettre une étude sur un temps satisfaisant après établissement d'un régime permanent. Le choix s'est ensuite posé sur les pompes HPLC, permettant de s'affranchir de la contrainte de volume. Cependant, après plusieurs utilisations avec un latex à concentration modérée, la tête de pompe a présenté un encrassement particulièrement gênant. La solution finalement retenue a été un contrôleur de pression commercial (FLUIGENT MFCS-EZ, Figure 91), associé à des débitmètres calorimétriques. Ce contrôleur, relié au circuit d'air comprimé du bâtiment, permet d'alimenter le réacteur à partir de quatre réservoirs. L'utilisation combinée avec les débitmètres permet en outre une régulation de débit. Cette fonctionnalité est particulièrement utile dans le cas d'une étude d'agrégation, où la perte de charge du système peut éventuellement augmenter au cours de la manipulation.

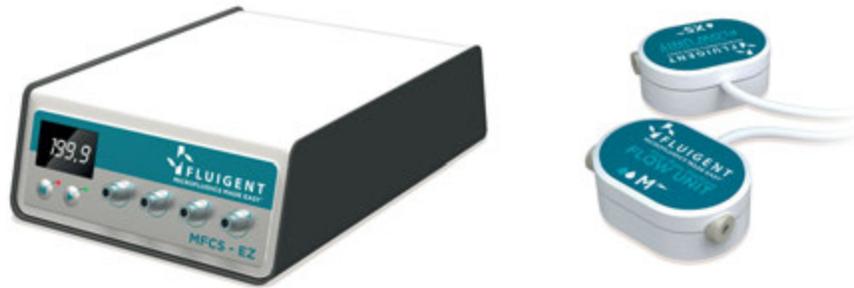


Figure 91 – Système de pressurisation MFCS-EZ (FLUIGENT)

Cette solution possède plusieurs avantages. Le principal est l'absence de contact mécanique entre le système de mise en écoulement et le fluide, évitant les problèmes de bouchage à ce niveau. Le temps de fonctionnement n'est alors limité que par le volume

des réservoirs de stockage, dont la valeur minimale peut facilement être calculée. **La pression maximale délivrée est égale à 6 bars (pression du réseau d'alimentation).**

1.2.2 Châssis et réservoirs

On distingue quatre réservoirs (en acier inoxydable) sur la Figure 90. Le premier et le troisième sont dédiés aux réactifs (latex et acide sulfurique) alors que le deuxième et le quatrième contiennent de l'eau de rinçage (Figure 92).



Figure 92 – Réservoirs utilisés dans le procédé

Ces réservoirs sont pressurisés par le MFCS-EZ, et la pression vérifiée à l'aide de manomètres. **La capacité de chaque réservoir est de 1L, permettant un fonctionnement en continu de plusieurs dizaines de minutes aux conditions de débits envisagées. L'ordre de grandeur du temps de fonctionnement est donc bien supérieur à l'ordre de grandeur des temps de séjour attendu, se situant aux alentours de la minute.**

1.2.3 Des réservoirs au réacteur

Le réacteur est alimenté en latex et en acide, chacun de ces deux fluides circulant dans un dispositif similaire (Figure 93) composé des éléments suivants :

- Une vanne 4 voies ;
- Un clapet anti-retour ;
- Un débitmètre.

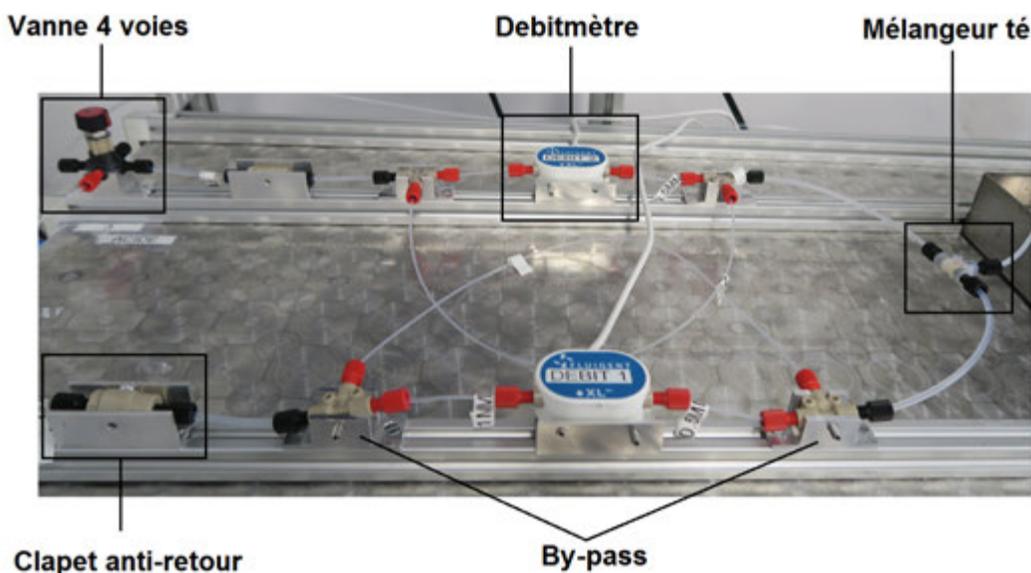


Figure 93 – Vue de dessus du pilote

La sortie du réservoir 1, contenant le latex, est reliée par le biais d'un capillaire à une vanne 4 voies. La sortie du réservoir 2 (rempli d'eau de rinçage) est de même reliée à cette vanne, afin de pouvoir facilement rincer le système après utilisation. Le fluide en écoulement passe ensuite par un clapet anti-retour (permettant de s'assurer de l'absence de retour d'acide dans le réservoir de latex par exemple) avant d'arriver au niveau du débitmètre. Les systèmes FLUIGENT sont souvent utilisés pour des applications microfluidiques, où les débits dépassent rarement quelques $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le débitmètre proposé (Flow Unit XL) mesure au maximum un débit de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, inférieur à la gamme de débits visée (de l'ordre de quelques dizaines de $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ par voie). Afin de pouvoir contrôler des débits plus élevés, il est nécessaire d'imposer un by-pass, permettant la division du courant au niveau du débitmètre. Les gains mesurés sont présentés en Annexe 5. La vérification du débit de sortie a été réalisée par pesée, avec de l'eau comme fluide circulant. **Grâce aux by-pass, une régulation sur une gamme de débits allant jusqu'à $22 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ est possible, parfaitement adaptée aux conditions**

de travail souhaitées.

1.2.4 Choix d'un système de mélange adapté

1.2.4.1 Présentation des mélangeurs

Lors d'une étude à l'échelle millimétrique, le choix d'un mélangeur adapté aux capacités du procédé et à l'application étudiée est primordial. Les solutions les plus simples envisagent la mise en contact des fluides par le biais d'une géométrie "en T" ou "en Y". A faibles Re (très inférieur à 300), le mélange se réalise uniquement par diffusion moléculaire, et nécessite de fortes longueurs de réacteur. Cependant, lorsque Re est suffisamment élevé et les débits d'alimentation identiques, un régime chaotique peut être généré dans le mélangeur en T, permettant l'obtention de temps de mélange extrêmement courts, de l'ordre de quelques millisecondes Wong et al. [2004]. Plus de détails sont donnés par la suite. Les expérimentateurs ont également recours à des micromélangeurs (actifs ou passifs, selon qu'ils nécessitent un apport d'énergie extérieure ou non), permettant de générer du mélange en diminuant la distance caractéristique de diffusion. Ceci peut se faire en laminant l'écoulement en un certain nombre de sous-courants parallèles, ensuite réunis en une seule sortie (principe de multilamination). Il est aussi possible de favoriser l'advection chaotique, en forçant l'écoulement autour d'obstacles placés de manière adéquate. Des mélangeurs exploitant de tels principes s'avèrent particulièrement efficaces pour mélanger des fluides très rapidement (en quelques millisecondes) à faibles nombres de Reynolds (de l'ordre de la dizaine). Cependant, le faible diamètre des microcanaux (de la dizaine à des centaines de microns) implique bien souvent des pertes de charge élevées (de l'ordre de plusieurs bars), ce qui peut nécessiter un système d'injection adapté. Plus de détails sur les micromélangeurs et les phénomènes associés sont consultables dans la littérature (Nguyen and Wu [2005]).

1.2.4.2 Essai de micromélangeurs

La Figure 94 présente deux micromélangeurs initialement envisagés et essayés : un mélangeur basé sur le principe de multilamination (le SIMM V2, mélangeur du haut) et un mélangeur "split and recombine", pouvant générer de l'advection chaotique (le Caterpillar R300, mélangeur du bas).

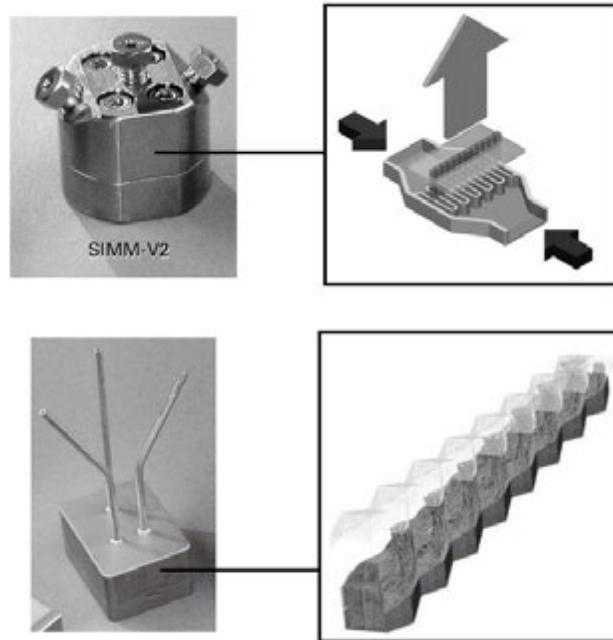


Figure 94 – Exemples de micromélangeurs

Ces mélangeurs se sont avérés inadaptés à l'application considérée. La perte de charge générée par ces mélangeurs (de l'ordre de plusieurs bar aux conditions de débits envisagées) est en effet bien trop élevée au regard des capacités du dispositif. De plus, le risque de bouchage est particulièrement présent (le diamètre interne des canaux du SIMM V2 est de $40\ \mu\text{m}$, les dimensions du Caterpillar R300 sont de $300*300\ \mu\text{m}$). Un mélangeur en T est donc envisagé par la suite comme alternative.

1.2.4.3 Choix du mélangeur en T

Un mélangeur en T, de diamètre **0,635 mm**, a été choisi pour le pilote. Comparativement aux micromélangeurs présentés auparavant, ce mélangeur va générer des pertes de charge beaucoup plus faibles de par son plus grand diamètre interne. Plusieurs études (Kockmann et al. [2003], Wong et al. [2004], Engler et al. [2004], Hoffmann et al. [2006], Palanisamy and Paul [2012], Palanisamy et Paul [2012]) ont en effet montré qu'à nombre de Reynolds suffisamment élevé (aux alentours de 350-400), un régime d'interpénétration des flux ("engulfment flow") est généré à la jonction du mélangeur. La Figure 95 présente l'observation numérique de ce phénomène réalisée en mélangeur T à section circulaire par Palanisamy et Paul [2012].

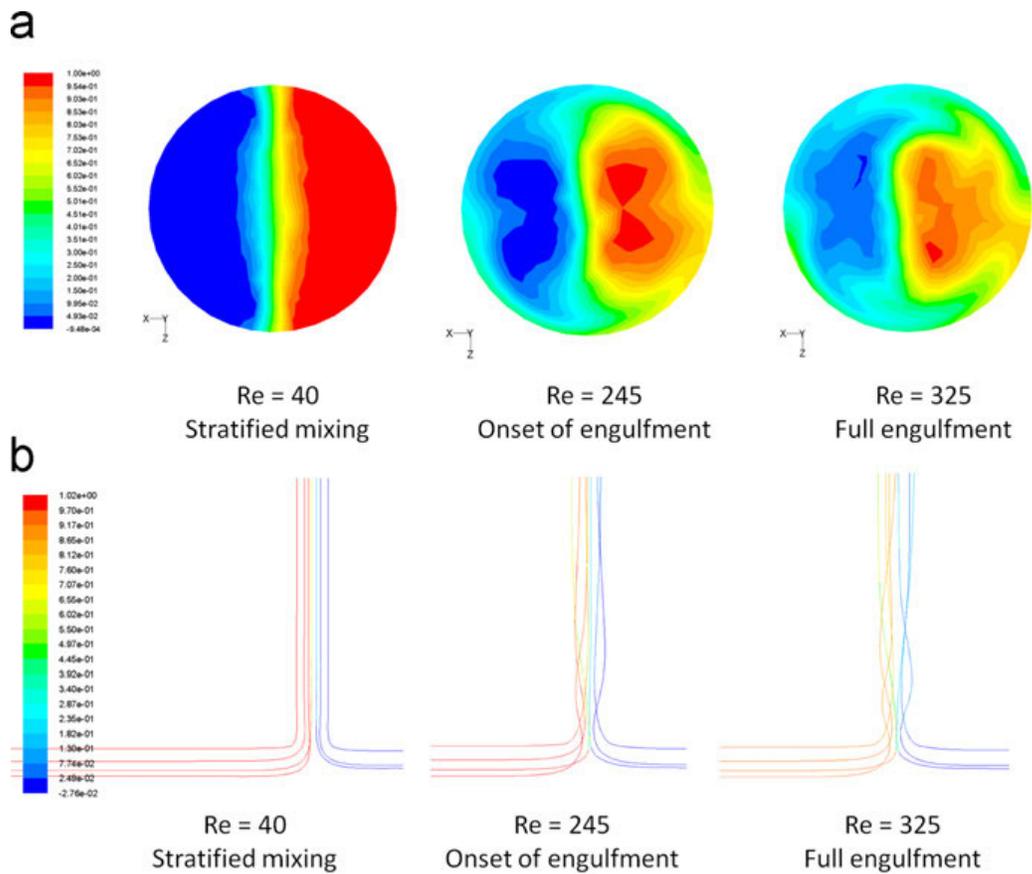


Figure 95 – Observation numérique du régime d’engouffrement en mélangeur T (Palanisamy et Paul [2012])

Ce régime permet d’atteindre des temps de mélange de l’ordre de quelques millisecondes. Afin d’observer qualitativement l’évolution du mélange en fonction de Re_T (nombre de Reynolds dans le mélangeur) sur le pilote construit, des injections de bleu de méthylène et d’eau ont été réalisées. L’écoulement est observé en sortie directe du mélangeur (premiers millimètres de tube). Les résultats sont présentés en Figure 96.

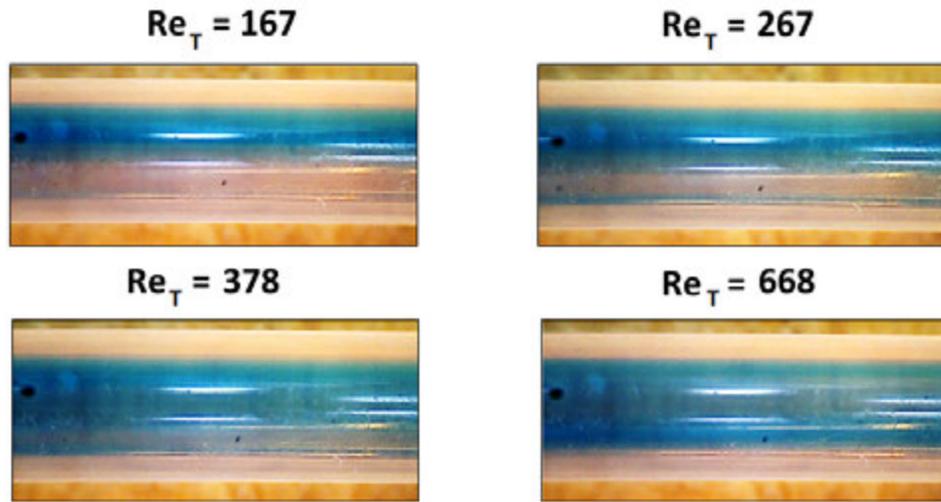


Figure 96 – Observation de l'écoulement en sortie de T

Alors qu'à $Re_T = 167$, l'écoulement est clairement stratifié, on constate un début d'engouffrement à $Re_T = 267$. A partir de $Re_T = 378$, l'écoulement est homogène à l'œil, en accord avec les valeurs seuil présentées auparavant. **On veillera donc par la suite à travailler à une valeur de Re_T supérieure à 400.** Le mélangeur en T est donc un mélangeur particulièrement intéressant en millifluidique, surtout lorsque le procédé ne peut pas vaincre de pertes de charge supérieures à la dizaine de bars. Cependant, pour être efficace, il nécessite un débit minimal de fonctionnement et des débits d'entrée de même ordre de grandeur. Le mélangeur en T ne va pas permettre d'atteindre des temps de mélanges aussi courts qu'en micromélangeur, mais en contrepartie va être beaucoup moins sujet à l'encrassement.

1.2.5 Réacteurs tubulaires

Dans le cadre de cette étude, on considère trois réacteurs tubulaires enroulés autour d'un support en aluminium (de diamètre 8 cm), dont les propriétés sont récapitulées dans le Tableau 32.

Tableau 32 – Propriétés des réacteurs utilisés pour les expériences

Réacteur	diamètre interne d_{tube} (mm)	Longueur totale (m)	Matériau
R ₁	1,57	16,0	PFA
R ₂	2,00	10,2	PTFE
R ₃	2,40	12,2	ETFE

Chaque réacteur est constitué de 8 portions de longueurs égales, reliées entre elles par des raccords en PEEK dévissables. **Cette configuration rend le dispositif très flexible pour faire des prélèvements et permet d'étudier une cinétique de coagulation en diminuant graduellement la longueur totale du réacteur.** La Figure 97 montre le réacteur R_2 monté sur son support en aluminium.

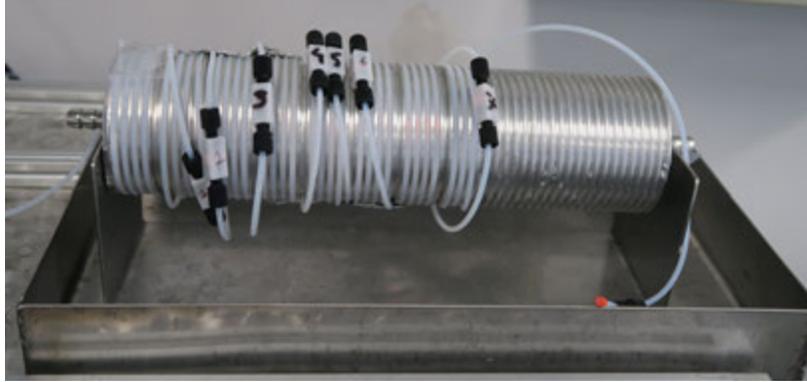


Figure 97 – Photographie du réacteur tubulaire enroulé sur son support

1.3 Hydrodynamique en réacteur tubulaire

La coagulation étant fortement dépendante des taux de cisaillement, il est important, avant toute étude du phénomène, de préciser l'hydrodynamique du réacteur étudié. Le Chapitre 3 a permis de montrer que malgré la courbure du tube liée à l'enroulement du réacteur sur le guide, les taux de cisaillement moyen et médian au sein d'un tube droit et du tube enroulé sont proches (Chapitre 3, Tableau 30). Ainsi, les cisaillements moyens dans le réacteur d'étude, obtenus pour différents débits, seront calculés à partir du profil de vitesse laminaire en tube droit circulaire.

1.3.1 Expression de la vitesse et du cisaillement en réacteur tubulaire à section circulaire

Considérons un fluide newtonien et incompressible, et des conditions hydrodynamiques telles que Re soit inférieur à 2300 (régime laminaire). Dans le cas d'un réacteur à section circulaire, droit, le profil de vitesse s'exprime de la manière suivante :

$$v(r) = v_{max} \cdot \left(1 - \left(\frac{r}{r_{tube}} \right)^2 \right) \quad (154)$$

Le profil de cisaillement qui en découle, en fonction de la distance à l'axe, s'écrit de la manière suivante :

$$G(r) = \left| \frac{dv(r)}{dr} \right| = \frac{2 \cdot v_{max} \cdot r}{(r_{tube})^2} \quad (155)$$

Les équations 154 et 155 permettent de se rendre compte de l'hétérogénéité de l'hydrodynamique. Au centre, la vitesse du fluide sera maximale, et le cisaillement minimal. Aux parois, on observe le phénomène inverse. La Figure 98 présente schématiquement les profils de vitesses et de cisaillement obtenus en tube droit pour un fluide newtonien en régime laminaire.



Figure 98 – Profils de vitesses et de cisaillement en réacteur tubulaire droit

Cette hétérogénéité impose le recours à une expression intégrale pour estimer le taux de cisaillement moyen G en volume :

$$G = \frac{\int_0^{r_{tube}} G(r) \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr}{\int_0^{r_{tube}} 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr} = \frac{4 \cdot v_{max}}{3 \cdot r_{tube}} \quad (156)$$

Cette expression sera utilisée par la suite pour estimer le taux de cisaillement moyen auquel les agrégats sont soumis.

1.3.2 Vérification de l'établissement du profil de vitesse

Il est nécessaire de s'assurer de l'établissement du profil laminaire avant le premier point de prélèvement, et ceci pour tous les débits étudiés. Dans tous les cas étudiés dans ce chapitre, les concentrations seront suffisamment faibles pour que les propriétés de densité et de viscosité soient assimilables à celle de l'eau (cf. Chapitre 2). L'équation 157 permet d'estimer cette longueur dans le cas d'un canal de surface interne lisse (Gao et al. [2002], Shen et al. [2006], Di Miceli Raimondi et al. [2014]).

$$\frac{L^e}{d_{tube} \cdot Re} = 0,1 \quad (157)$$

On vérifiera donc que L^e est bien inférieur à la longueur de la première portion de réacteur pour chaque couple diamètre/débit envisagé.

1.4 Plage de fonctionnement du système millifluidique

Avant de mener une étude, il est nécessaire de s'intéresser aux limitations du procédé considéré pour l'application souhaitée. Ici, les limitations vont essentiellement concerner la plage de débits envisageables et la concentration en latex manipulable. La Figure 99 propose un schéma de principe permettant de cerner la plage de fonctionnement du système.

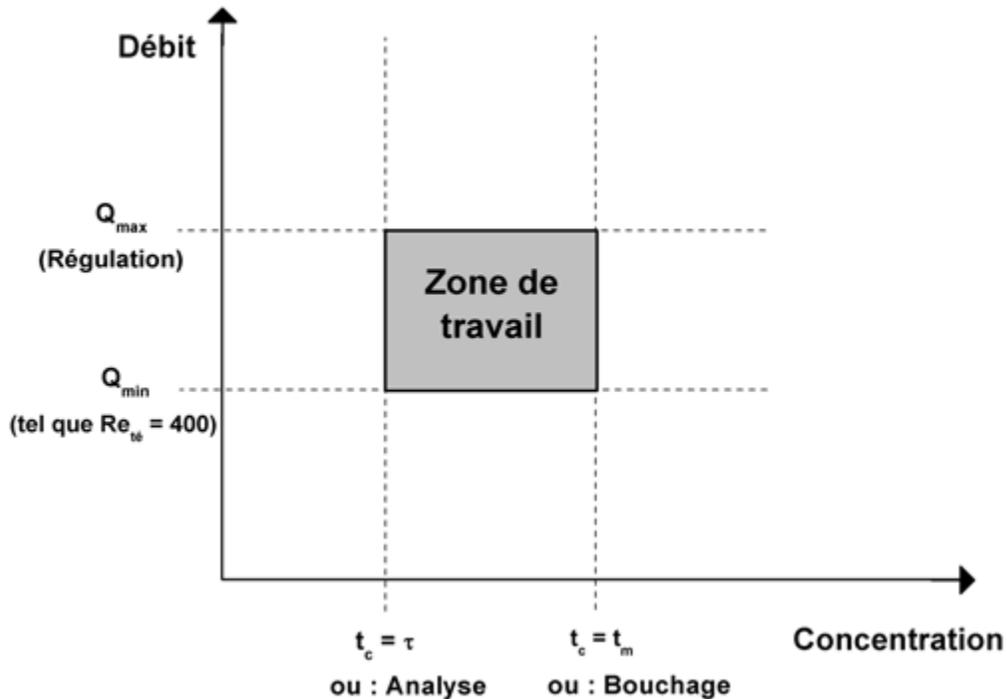


Figure 99 – Délimitation de la zone de travail en milliréacteur

Concernant la gamme de débits, la limite basse peut être imposée par le nombre de Reynolds minimum pour assurer un mélange rapide dans le mélangeur en T, ou éventuellement la capacité de régulation du système. La limite haute de débit pourra quant à elle être délimitée par les capacités de régulation du procédé, en général possible sur une gamme définie de débits (dont la limite haute est ici appelée Q_{max}). **Dans le cas du procédé développé, le débit minimal Q_{min} imposé par la condition de mélange est $Q = Q_{min} = 24 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (débit total dans le réacteur), et le procédé peut raisonnablement réguler des débits jusqu'à $Q = Q_{max,reg} = 40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. En exploitant le fait que le taux de cisaillement moyen est dépendant du diamètre du tube, les gammes de taux de cisaillement moyens balayables par le dispositif millifluidique**

dique vont de $G = 197 \text{ s}^{-1}$ ($Q = 24 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, R_1) à $G = 1170 \text{ s}^{-1}$ ($Q = 40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, R_3).

Outre les débits, il est essentiel de se questionner sur la gamme de concentrations envisageables. La limite basse pourra être liée au phénomène envisagé (concentration à partir de laquelle le temps de coagulation devient comparable au temps de passage) ou encore à l'analytique (concentration à partir de laquelle l'analyse est possible). Ce dernier point soulève l'importance de la technique de prélèvement : en diluant trop fortement l'échantillon, on prend le risque de ne pas pouvoir l'analyser. Il est donc nécessaire d'ajuster au mieux la trempe (volume et concentration en soude) avec le latex initial avant de lancer une campagne d'étude pour éviter cette limitation. En augmentant la concentration en particules dans le réacteur, l'expérimentateur peut se heurter à deux phénomènes limitants. Le premier est le bouchage du tube, et dépend grandement de la suspension étudiée. Lorsque le bouchage n'est pas limitant, il convient alors de s'interroger sur la concentration à partir de laquelle le temps de mélange devient comparable au temps de coagulation. Au delà, la limitation par le mélange empêche l'obtention de résultats fiables et reproductibles.

En pratique, la concentration minimale sera ici imposée par le temps de coagulation. La limite haute sera à déterminer en fonction du latex étudié, afin de savoir si l'on observe un bouchage du réacteur à fortes concentrations ou non.

2 Etude de la coagulation de latex acrylique en réacteur millimétrique

2.1 Choix des conditions de travail en réacteur tubulaire enroulé

2.1.1 Influence de l'hydrodynamique sur la coagulation initiale

Afin de savoir si l'hydrodynamique influence les premiers instants de la coagulation, calculons $\bar{P}e$ (Chapitre 1, équation 31) comme introduit par Melis et al. [1999]. On rappelle que l'hydrodynamique impacte la coagulation lorsque $\bar{P}e > 0,1$. Le calcul de $\bar{P}e$ nécessite une estimation de κ , paramètre de Debye-Hückel. Dans le cas de l'acide sulfurique à $\text{pH} = 2$, la valeur de la force ionique I (Chapitre 2, équation 27) vaut $13,8 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, pour une valeur de κ (Chapitre 1, équation 10) égale à $0,39\cdot 10^9$. La Figure 100 représente sous forme d'isocontours la valeur de $\bar{P}e$ en fonction de G et a , le rayon initial des particules considérées.

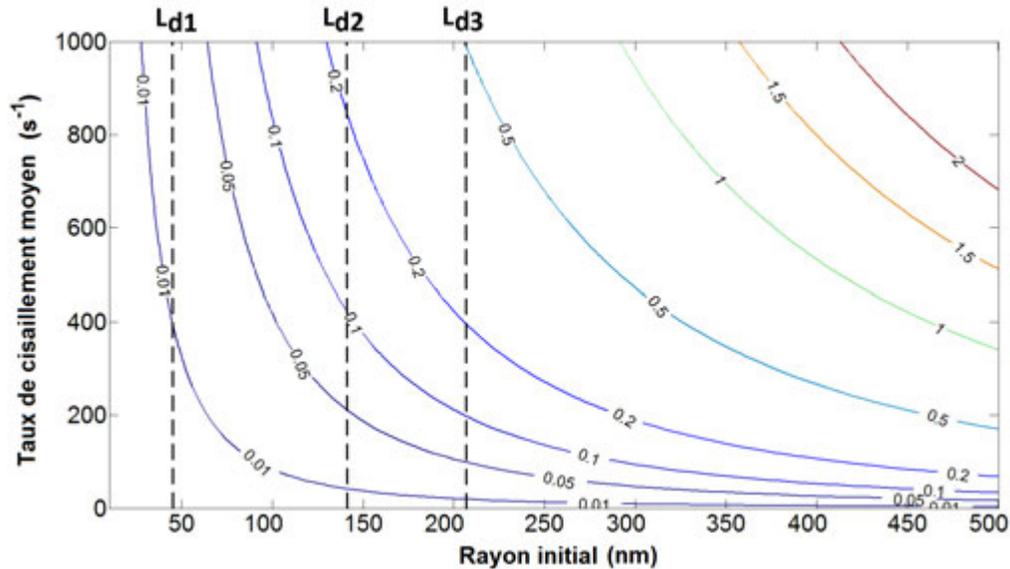


Figure 100 – Isocontours de $\bar{P}e$ en fonction du rayon initial des particules considérées et du taux de cisaillement moyen

L'échelle de G choisie correspond aux ordres de grandeurs raisonnablement atteignables en milliréacteur (de 200 à 1000 s^{-1} selon les conditions de débit et le diamètre du tube). Les trois latex étudiés vont présenter des comportements initiaux différents aux conditions de travail envisagées. Alors que pour le latex L_{d1} ($d_{av} = 85$ nm), l'hydrodynamique n'aura pas d'influence sur la coagulation initiale ($\bar{P}e < 0,1$), et ce quel que soit le taux de cisaillement considéré, le latex L_{d2} ($d_{av} = 282$ nm) sera sensible à l'hydrodynamique à partir de $G = 400$ s^{-1} , et le latex L_{d3} ($d_{av} = 422$ nm) à partir de $G = 200$ s^{-1} . En pratique, les instants initiaux de la coagulation du latex L_{d1} seront donc exclusivement influencés par le mouvement Brownien, alors que l'hydrodynamique influencera la coagulation initiale du latex L_{d2} sur une grande partie de la plage de taux de cisaillement considérée, et sur l'ensemble de cette dernière pour le latex L_{d3} . **Cela signifie qu'en pratique, le milliréacteur ne présente que peu d'intérêt pour l'étude d'une cinétique lente avec le latex L_{d1} et que dans les conditions de travail envisagées, seuls les latex L_{d2} et L_{d3} subiront initialement l'influence de l'hydrodynamique.**

2.1.2 Estimation du temps de coagulation

On considère le latex L_{d2} . L'estimation d'un temps de coagulation en fonction des conditions de travail peut s'avérer particulièrement utile en procédé continu, dans l'objectif de cerner les gammes de concentrations envisageables. Afin de prendre en compte l'influence du mouvement Brownien dans le calcul de ce temps, nous réutiliserons l'ex-

pression proposée par Bremer et al. [1995] (Chapitre 1, équation 89), nécessitant une valeur de dimension fractale. Nous prendrons la valeur $D_f = 2,5$ pour ces estimations (ordre de grandeur fréquemment rencontré en écoulement laminaire). La Figure 101 présente sous forme d'isocontours l'évolution du temps de coagulation (en secondes) en fonction de la fraction volumique en particules et du taux de cisaillement moyen. Dans la gamme de G envisageable dans le procédé étudié (située entre 200 s^{-1} et 1000 s^{-1} environ), on remarque une très grande variabilité des temps de coagulation, allant de quelques secondes à une centaine de secondes selon la fraction volumique envisagée.

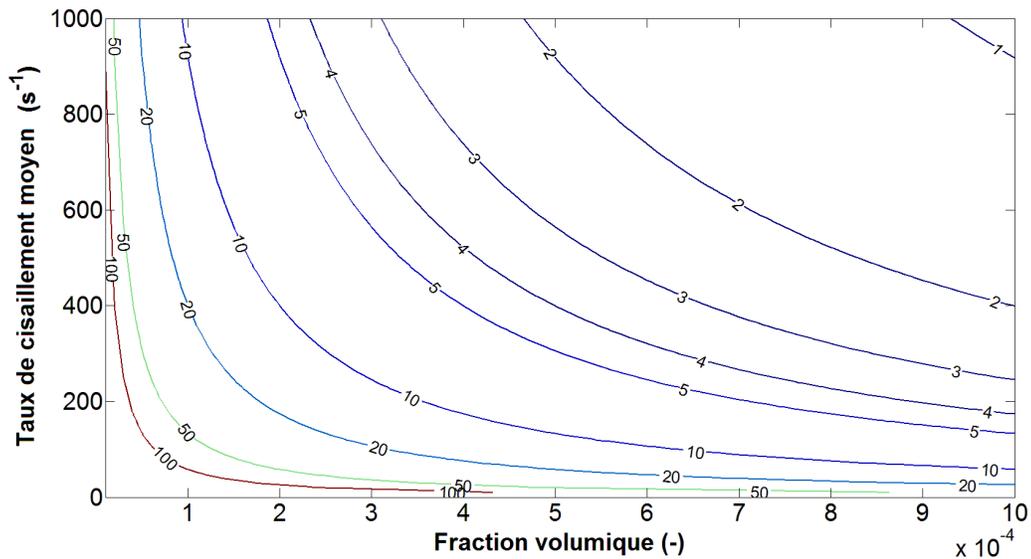


Figure 101 – Estimation du temps de coagulation (en s) en fonction de la fraction volumique et du taux de cisaillement moyen (latex L_{d2})

Malgré les limitations intrinsèques au calcul de ce temps (sur la valeur de D_f et l'absence de prise en compte d'efficacité, rendant ce temps surestimé en pratique), cet ordre de grandeur est particulièrement utile dans une optique procédé. En le comparant au temps de séjour moyen du fluide, il est donc possible d'avoir une information sur la faisabilité de la coagulation en continu. **La Figure 101 est donc un outil de travail particulièrement intéressant pour choisir des conditions de travail (cisaillement et concentration) dans lesquelles la cinétique du phénomène est appréciable à l'échelle du temps de séjour maximal du tube.**

2.1.3 Choix d'une gamme de concentration pour le latex L_{d2}

Les Figures 100 et 101 vont permettre de choisir des conditions de travail adaptées aux capacités du procédé pour étudier le processus de coagulation. Dans un premier

temps, l'étude est réalisée à l'aide d'un réacteur tubulaire enroulé de longueur 10,2 m et de diamètre intérieur 2 mm. Le latex L_{d2} est ici considéré. Dans ces conditions, un taux de cisaillement moyen supérieur à 400 s^{-1} permet de s'assurer que $\bar{P}e > 0,1$. **Par la suite, on travaillera à un débit total de $35,1 \text{ mL.min}^{-1}$, correspondant à une valeur de $G = 497 \text{ s}^{-1}$, suffisamment élevée pour que $\bar{P}e > 0,1$.**

A cette valeur de G , observons l'évolution du temps de coagulation en fonction de la fraction volumique en particules. Le temps de coagulation est adimensionnalisé par la valeur du temps de séjour moyen du fluide dans le réacteur τ (54,7 s) afin de faciliter la lecture. Les résultats sont présentés Figure 102.

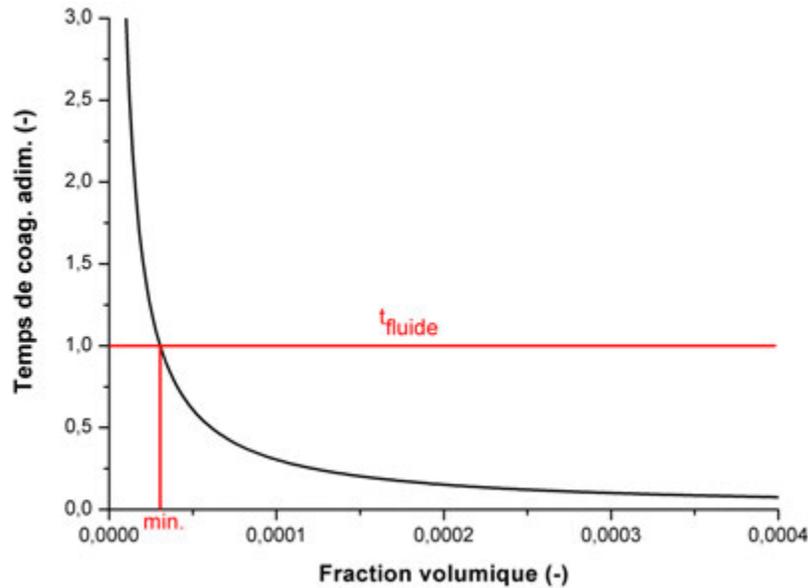


Figure 102 – Evolution du taux de coagulation adimensionnalisé en fonction de la fraction volumique en particules

Afin que la coagulation soit appréciable par l'analytique, il est nécessaire que t_c soit inférieur à τ . En pratique, cela permet de définir une borne inférieure de travail. **Ici, on veillera donc à travailler avec une fraction volumique en particules supérieure à $3 \cdot 10^{-5}$.** Comme précisé auparavant, le calcul de t_c ne prend aucune efficacité en compte : en pratique, il convient donc de prendre une valeur légèrement supérieure pour s'assurer d'observer une évolution.

La borne supérieure peut être délimitée par plusieurs facteurs :

- Le bouchage du réacteur ou des voies d'alimentation ;

- Lorsque l'on souhaite étudier une cinétique : le temps de coagulation bien inférieur au temps de séjour au premier prélèvement ;
- Lorsque l'on souhaite étudier l'état d'équilibre : le temps de coagulation de l'ordre du temps de mélange.

Ici, le bouchage du réacteur a été observé pour des fractions volumiques en latex supérieures à 4.10^{-4} , délimitant le domaine étudiable pour ce latex.

Le Tableau 33 récapitule les conditions expérimentales choisies pour la suite (les concentrations en latex et acide sont données en entrée, soit avant mise en contact dans le réacteur, la température est pour toutes les expériences égale à 20°C). Les explications quant au choix du latex L_{d1} pour l'étude du pH seront données dans la partie correspondante. En pratique, le latex L_{d3} n'a pas pu être utilisé car obstruant très rapidement les canaux d'alimentation, et ce même à faibles fractions volumiques (de l'ordre de celles utilisées avec le latex L_{d2}).

Tableau 33 – Tableau récapitulatif des conditions expérimentales

Variable	Latex	d_{av} (nm)	conc. latex (g/g)	Q (mL.min ⁻¹)	Re (-)	conc. acide (mol.L ⁻¹)
Conc.	L_{d2}	282	$1,25.10^{-4}$	35,1	373	10^{-2}
			$3,75.10^{-4}$			
			5.10^{-4}			
Débit	L_{d2}	282	5.10^{-4}	24,0	255	10^{-2}
				28,0	297	
				35,1	373	
pH	L_{d1}	85	1.10^{-3}	35,1	373	10^{-2}
						10^{-3}
						10^{-4}

2.1.4 Prélèvement et analyse des échantillons

On considère le régime permanent établi lorsque le temps de fonctionnement est supérieur à 3τ . Le premier prélèvement est donc réalisé après 3τ . Les échantillons sont prélevés du dernier point au premier, en dévissant progressivement les raccords entre les portions de tube. La perte de charge générée par l'écoulement dans le réacteur est bien inférieure à celle générée en amont (tubes d'alimentation de diamètre plus faible), permettant de réduire la longueur du réacteur en cours de manipulation sans risque de perturbation de l'écoulement. Afin de neutraliser l'acide dans les flacons d'échantillon et stopper la coagulation, ces derniers sont préalablement remplis par 40 mL de soude

à $1,25 \cdot 10^{-3}$ M dans lesquels sont ajoutés 40 mL de la suspension coagulante. La concentration en soude est ici suffisamment faible pour ne pas se retrouver au-dessus de la concentration critique de coagulation (C.C.C).

Les échantillons sont ensuite analysés au Mastersizer 2000, à l'aide d'une pompe péristaltique placée après la cellule d'analyse. On veille à ce que l'obscurité du laser soit suffisamment faible (inférieure à 20%) pour éviter tout phénomène de diffusion multiple. A faibles débits de circulation, cette technique permet de s'assurer que les agrégats ne sont pas affectés par le système de mise en circulation avant analyse. Cependant, la sensibilité aux bulles d'air est accrue (les dispositifs automatisés présentent en général une fonction de dégazage préalable). Cinq analyses sont effectuées sur chaque échantillon. Ces résultats sont ensuite moyennés, après suppression des valeurs aberrantes principalement liées à la présence de bulles d'air.

2.2 Influence de la concentration en latex sur la cinétique de coagulation

2.2.1 Conditions opératoires

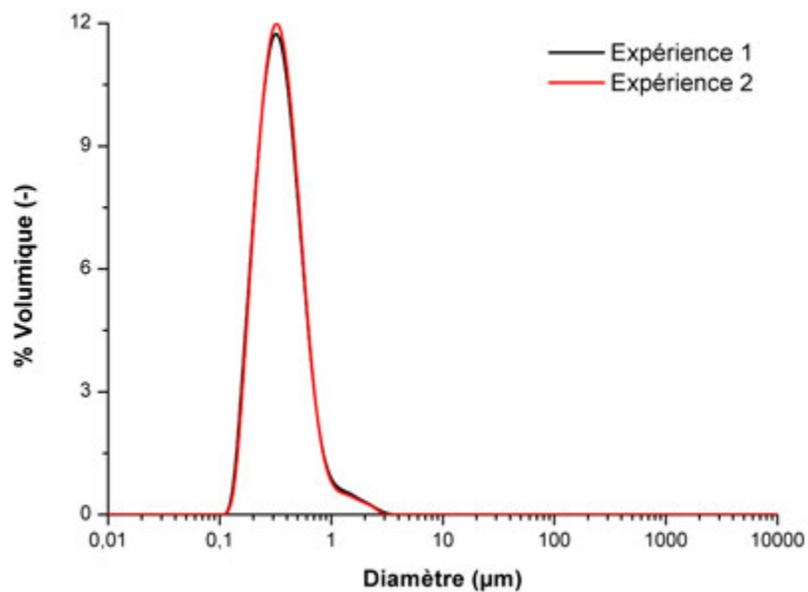
Les suspensions considérées sont les suivantes :

- $c = 1,25 \cdot 10^{-4}$ g/g en entrée, soit une fraction volumique dans le réacteur de $5,7 \cdot 10^{-5}$
- $c = 3,75 \cdot 10^{-4}$ g/g en entrée, soit une fraction volumique dans le réacteur de $1,72 \cdot 10^{-4}$
- $c = 5 \cdot 10^{-4}$ g/g en entrée, soit une fraction volumique dans le réacteur de $2,29 \cdot 10^{-4}$

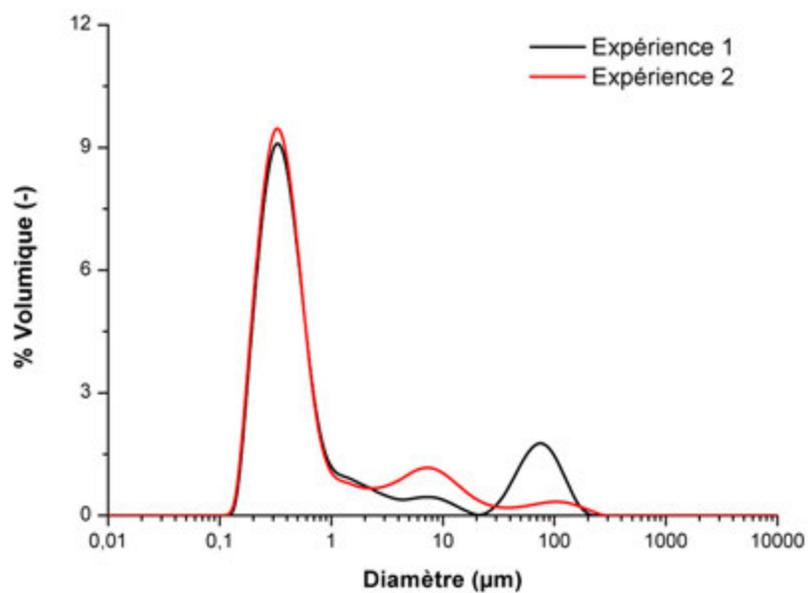
La déstabilisation est effectuée par une solution d'acide sulfurique de concentration 10^{-2} mol.L⁻¹, garantissant un pH mesuré en sortie oscillant entre 2 et 2,05, suffisamment faible pour garantir la déstabilisation totale des latex. Le débit total Q est fixé à 35,1 mL.min⁻¹ ($Re = 373$, $Re_{t\acute{e}} = 586$, $G = 497$ s⁻¹, $L^e = 7,5$ cm), garantissant la condition de mélange et de régime hydrodynamique laminaire.

2.2.2 Répétabilité

En premier lieu, un test de répétabilité est effectué à la fraction volumique $\phi = 1,72 \cdot 10^{-4}$ (dans le réacteur) et $Q = 35,1$ mL.min⁻¹. Les résultats aux points de prélèvement 2 et 5 pour les deux expériences menées sont présentés en Figure 103.



(a) Point de prélèvement 2



(b) Point de prélèvement 5

Figure 103 – Etude de répétabilité ($\phi = 1,72 \cdot 10^{-4}$)

Au niveau du point de prélèvement 2, on constate que les courbes sont parfaitement superposables. Au niveau du prélèvement 5, bien que les pics observés soient centrés sur les mêmes valeurs, on remarque une certaine différence entre les résultats obtenus (plus grande proportion volumique de particules aux alentours de 100 μm pour la première expérience). Cependant, le pic principal (qui va ici représenter la très large majorité du nombre total de particules) est superposable : en pratique, cette légère variation ne va donc pas affecter l'exploitation effectuée par la suite.

2.2.3 Résultats obtenus

Par défaut, le Mastersizer 2000 propose des distributions de tailles en pourcentage volumique. Cette représentation, très pratique pour suivre qualitativement une coagulation, ne permet cependant pas facilement l'évaluation d'une cinétique. Pour ce faire, ces distributions sont donc converties en évolution du nombre total de particules N_t par rapport à une référence, qui est ici $N_t(1,275)$, le nombre total de particules au premier prélèvement (situé à 1,275 m). A l'aide de la fraction volumique, et en prenant la moyenne géométrique entre chaque classe comme taille de référence, on peut en effet calculer la fraction en nombre correspondante. Cette conversion nécessite une hypothèse sur la forme des particules. On prendra ici une dimension fractale égale à 3, cette valeur se justifiant par la sphéricité des particules initiales. Le ratio de cette fraction avec celle déterminée à $L = 1,275$ m nous donne directement le ratio souhaité. L'évolution des distributions de tailles pour $\phi = 1,72 \cdot 10^{-4}$ est présentée Figure 104, les distributions pour $\phi = 5,7 \cdot 10^{-5}$ et $2,29 \cdot 10^{-4}$ en Annexe 6 et 7. La Figure 105 montre l'évolution expérimentale de $N_t(L)/N_t(1,275)$ à différentes fractions volumiques initiales.

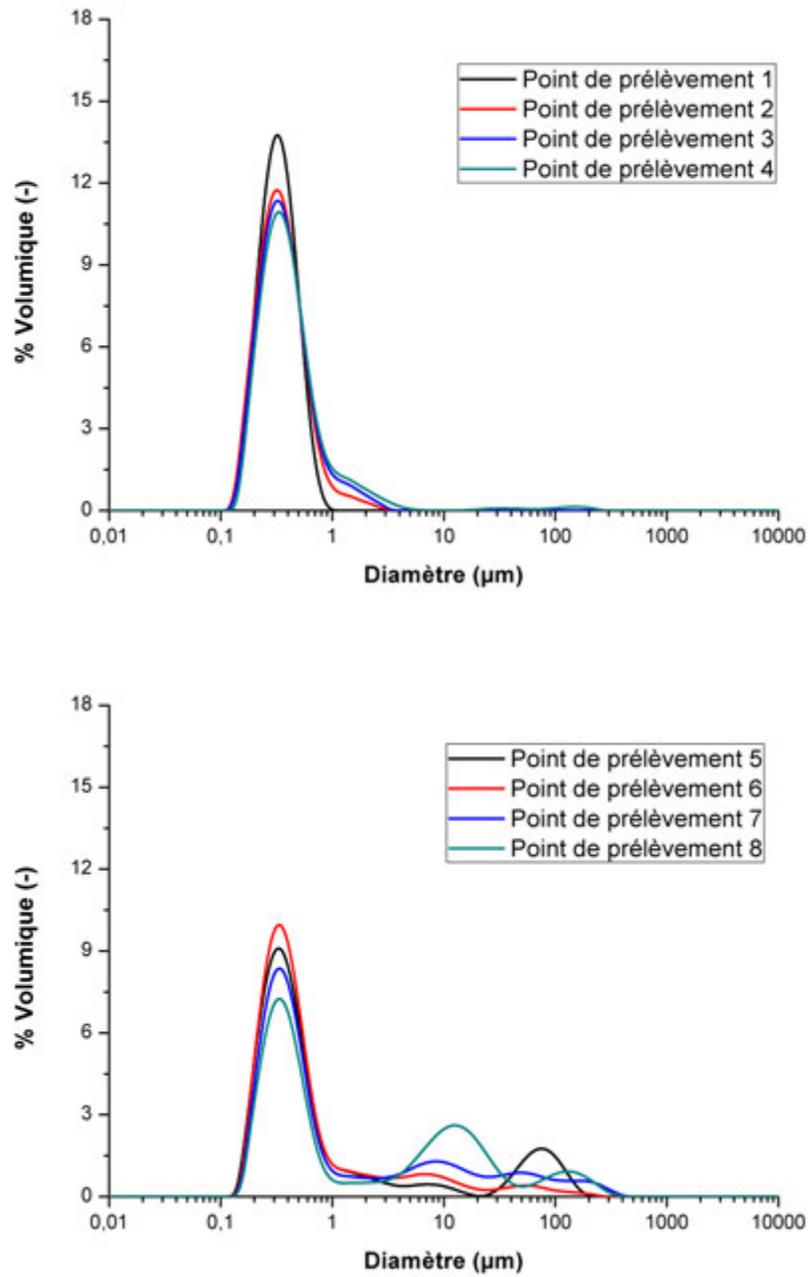


Figure 104 – Evolution de la distribution de tailles le long du réacteur ($\phi = 0,000172$)

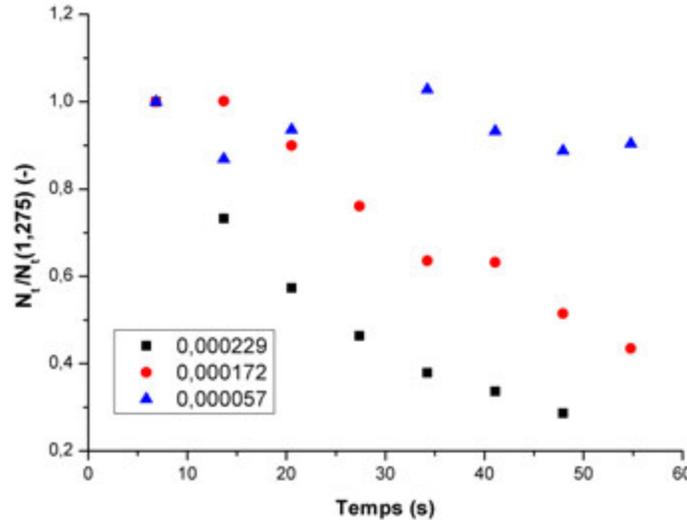


Figure 105 – Evolution de la cinétique avec la concentration

L’impact de la concentration sur la cinétique est clairement visible à l’aide de la Figure 105, où la décroissance du nombre total de particules par rapport au nombre de particules au 1er point de prélèvement est bien plus marquée à fortes concentrations qu’à faibles concentrations. Bien que la décroissance soit calculée en fonction d’une référence différente dans les trois cas présentés, on attend $N_t(1, 275)$ plus faible à fortes concentrations (comme le montrent les distributions) : N_t/N_0 sera donc toujours plus faible à fortes concentrations, permettant de conclure que cette évolution relative est aussi valable en absolu. A noter cependant que dans le cas d’une cinétique suffisamment rapide pour que l’agrégation soit réalisée en majeure partie avant le premier prélèvement, l’analyse de ces courbes conduirait à une interprétation erronée (faible évolution de $N_t/N_t(1, 275)$, donc cinétique lente). Il convient donc de vérifier l’état du point de référence (peu déstabilisé ou totalement déstabilisé) avant d’effectuer une telle interprétation. Désormais, modélisons cette évolution à l’aide de considérations théoriques.

2.2.4 Bases théoriques d’interprétation

2.2.4.1 Approche exponentielle et intégrale

Selon l’approche de Smoluchowski, en ne considérant que la coagulation orthocinétique, la variation de N_t (concentration en nombre en particules) est proportionnelle à N_t^2 aux premiers instants de la coagulation. Lorsque la fraction volumique en particules ϕ est constante, il est cependant possible d’exprimer cette cinétique comme étant de pseudo-premier ordre par rapport à N_t (Swift et Friedlander [1964], Higashitani et al.

[1980], Gregory [1981]) :

$$\frac{dN_t}{dt} = -\frac{4.G.\phi.\alpha}{\pi}.N_t \quad (158)$$

L'intégration de cette expression permet d'obtenir l'évolution du nombre total de particules :

$$\frac{N_t}{N_0} = \exp\left(\frac{-4.\alpha.\phi.G.t}{\pi}\right) \quad (159)$$

Par nature, cette équation est seulement valable aux premiers instants de la coagulation (on considère les collisions binaires, une majorité de particules initiales comme étant encore non agrégées et l'absence de rupture), et reste donc limitée dans son application, notamment parce qu'elle suppose un taux de cisaillement moyen. On appellera cette expression approche exponentielle par la suite.

En conditions laminaires, le taux de cisaillement va fortement dépendre de la position à l'axe (équation 155). Partant de ce constat, Gregory [1981] a exprimé le produit $Gt(x)$ de la manière suivante :

$$Gt(x) = \frac{2.L}{r_{tube}} \cdot \frac{x}{1-x^2} \quad (160)$$

Où $Gt(x)$ représente, pour un réacteur de longueur L et de rayon r_{tube} , le produit du taux de cisaillement local par le temps de séjour en fonction de la distance à l'axe adimensionnalisée $x = r/r_{tube}$. En appliquant l'équation 159 à l'ensemble des cylindres composant le volume du tube, traités comme des réacteurs en parallèle avec chacun des valeurs de Gt différents, Gregory a abouti à l'expression suivante (que l'on appellera approche intégrale par la suite) prenant en compte l'hétérogénéité de cisaillement dans le calcul du nombre de particules :

$$\frac{N_t}{N_0} = 4. \int_0^1 x.(1-x^2). \exp\left[-\frac{\alpha.8.L.\phi}{\pi.r_{tube}} \cdot \left(\frac{x}{1-x^2}\right)\right] dx \quad (161)$$

Les échantillons sont prélevés à partir du premier point, situé à 1,275 m. Les résultats seront donc présentés sous la forme suivante :

$$\frac{N_t(L)}{N_t(1,275)} = \frac{\int_0^1 x.(1-x^2). \exp\left[-\frac{\alpha.8.L.\phi}{\pi.r_{tube}} \cdot \left(\frac{x}{1-x^2}\right)\right] dx}{\int_0^1 x.(1-x^2). \exp\left[-\frac{\alpha.8.1,275.\phi}{\pi.r_{tube}} \cdot \left(\frac{x}{1-x^2}\right)\right] dx} \quad (162)$$

L'équation 161 amène a un constat intéressant : **à efficacité constante, l'évolution du nombre de particules en réacteur continu ne dépend que des caractéristiques géométriques du réacteur, au contraire d'une cinétique en réacteur batch.** Bien que l'efficacité α puisse, selon les modèles, présenter une faible dépendance à l'hydrodynamique, ce résultat implique qu'à géométrie identique, on peut attendre une cinétique relativement proche quel que soit le débit envisagé.

La Figure 106 présente l'évolution de la concentration en particules adimensionnée en fonction de la longueur du réacteur ($\phi = 2,29.10^{-4}$, $\alpha = 0,3$, $r_{tube} = 1$ mm), pour l'expression exponentielle et l'expression intégrale.

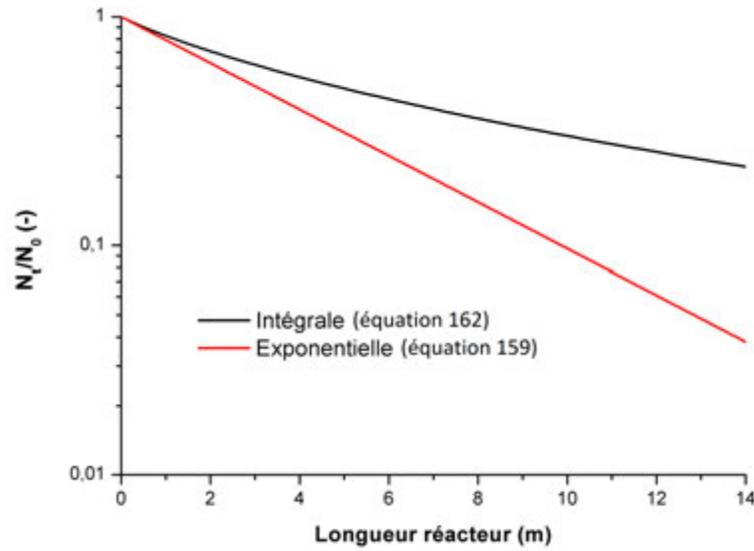


Figure 106 – Comparaison des expressions exponentielle et intégrale ($\phi = 0,000229$; $\alpha = 0,3$; $r_{tube} = 1$ mm)

Comme précisé par Gregory, de par les approximations intrinsèques à l'expression de Smoluchowski, l'expression ne sera pas exacte en dessous de $\frac{N_t}{N_0} = 0,1$. Cependant, même au dessus de ce seuil, la correction apportée par l'expression intégrale reste significative. **L'expression intégrale sera donc adoptée par la suite car prenant en compte l'hétérogénéité de taux de cisaillement existant en régime hydrodynamique laminaire et offrant une correction substantielle à l'approche exponentielle, considérant un taux de cisaillement moyen dans le tube.**

2.2.4.2 Modélisation des cinétiques observées

On applique désormais l'approche intégrale comme proposée par Gregory aux résultats obtenus en fonction de la fraction volumique en particules dans le réacteur. L'objectif est ici d'ajuster la constante d'efficacité α afin d'obtenir un bon accord entre le modèle et l'expérience, et de comparer les valeurs de α obtenues avec des expressions théoriques adaptées. La principale variable d'intérêt étant ici la longueur du réacteur, on veille à remplacer le temps par cette longueur dans la représentation présentée Figure 107.

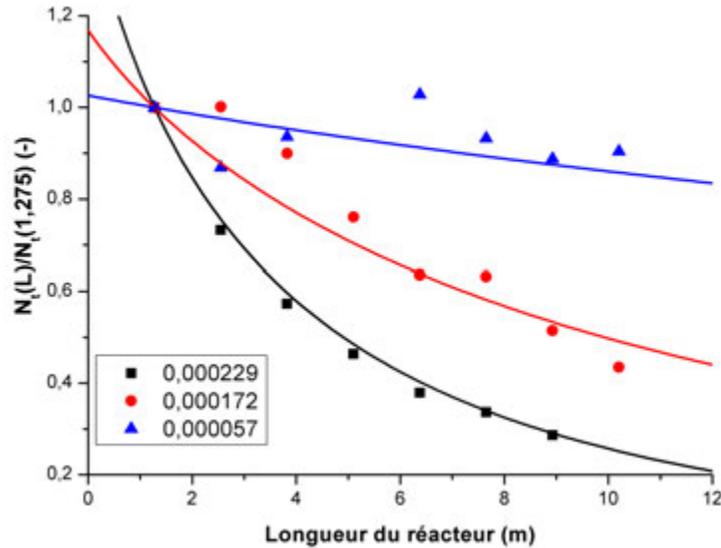


Figure 107 – Evolution de la cinétique avec la fraction volumique

Les lignes continues représentent les modèles ajustés aux données expérimentales. On constate une bonne adéquation de l'équation 162 avec l'expérience pour des valeurs de α valant respectivement 0,11 ($\phi = 5,7 \cdot 10^{-5}$), 0,25 ($\phi = 1,72 \cdot 10^{-4}$) et 0,52 ($\phi = 2,29 \cdot 10^{-4}$). L'évolution du facteur d'efficacité α avec la concentration est surprenante, cette efficacité étant par nature purement liée aux déviations de trajectoire induites par les interactions hydrodynamiques, et donc indépendante de la concentration en particules. Les principaux modèles de la littérature permettant l'estimation de α sont ainsi indépendants de la concentration.

Comparons désormais les valeurs avec les principales expressions proposées dans la littérature : l'expression de Van de Ven et Mason (équation 58, Chapitre 1, 2.5.2.1), notamment utilisée par Gregory [1981] pour interpréter les résultats obtenus en réacteur tubulaire enroulé, et celle de Han et Lawler (équation 60, Chapitre 1, 2.5.2.2). On rappelle que ces modèles nécessitent le calcul de grandeurs : C_A (pour l'expression de Van de Ven et Mason) et H_A (expression de Han et Lawler) rappelées ci-après lorsque l'on considère des particules initiales de rayon a :

$$C_A = \frac{A}{36 \cdot \pi \cdot \mu \cdot G \cdot a^3} \quad (163)$$

$$H_A = \frac{A}{18 \cdot \pi \cdot \mu \cdot G \cdot (2 \cdot a)^3} \quad (164)$$

Alors que l'expression de Van de Ven et Mason considère une homocoagulation, celle de Han et Lawler (Chapitre 1, équation 60) est variable en fonction du ratio de taille de particules $\lambda_{i,j}$. Le traitement effectué ici est très global, et nécessite une efficacité constante. L'équation de décroissance n'étant rigoureusement applicable qu'au début de la coagulation, où les collisions sont entre particules initiales, on peut raisonnablement prendre $\lambda_{i,j} = 1$ comme approximation de calcul.

On trouve une valeur de $\alpha_{HL} = 0,45$ avec l'expression de Han et Lawler (pour un H_A calculé de 0,0159, soit $\log(H_A) = -1,8$, approximé à -2 pour pouvoir effectuer le calcul). L'expression de Van de Ven et Mason conduit à $\alpha_{VdV} = 0,609$ (pour une valeur de C_A calculée égale à 0,0635). La Figure 108 permet de comparer l'évolution de $N_t(L)/N_t(1,275)$ le long du réacteur obtenue à partir de la loi intégrale calculée avec les différentes valeurs de α : les trois valeurs de α déterminées expérimentalement et les valeurs issues des deux modèles précédents.

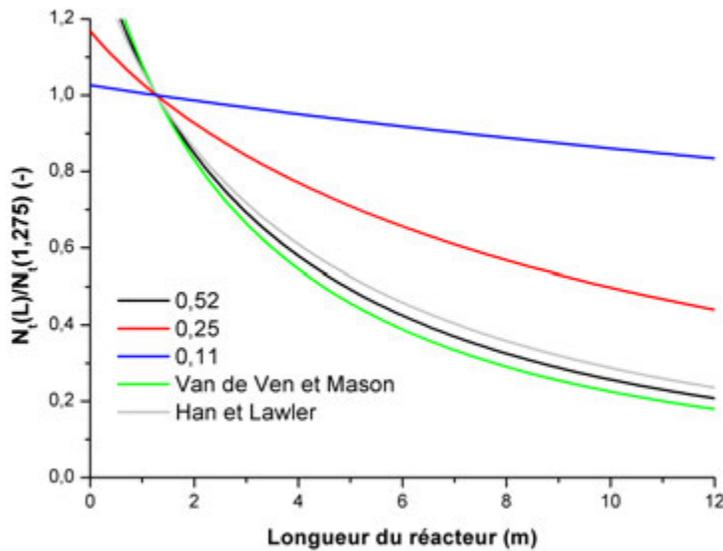


Figure 108 – Comparaison des efficacités

Les évolutions obtenues à partir des efficacités calculées α_{VdV} et α_{HL} sont très proches et encadrent la courbe correspondant à la valeur maximale de α obtenue expérimentalement. La valeur de α obtenue à plus faible concentration initiale en particules conduit à une évolution différente de celle prédite par les modèles : la décroissance du nombre de particules le long du réacteur est respectée, mais les valeurs de $N_t(L)/N_t(1,275)$ sont sous-évaluées par les modèles. L'écart observé entre les évolutions modélisées à différentes concentrations pour les deux plus faibles fractions volumiques

peut être expliqué par certaines considérations expérimentales. Le prélèvement échantillon par échantillon fait qu'il existe une incertitude non négligeable sur les valeurs obtenues, notamment pour les faibles concentrations où l'on constate une dispersion des points expérimentaux (Figure 107) assez importante. En observant attentivement la courbe expérimentale correspondant à la concentration intermédiaire ($\phi = 1,72 \cdot 10^{-4}$) présentée en Figure 107, on constate que la valeur de référence (le premier point) ne suit pas la tendance du modèle (on observe un palier entre le 1^{er} et le 2^{ème} point). En changeant la référence (point 2), on obtient une efficacité égale à 0,42, cette fois très proche de la valeur proposée par Han et Lawler.

Dans le cas de l'expérience effectuée à la plus faible concentration ($\phi = 5,7 \cdot 10^{-5}$), l'accord entre les valeurs expérimentales et le modèle intégral est moins bon que dans les autres cas. Au regard de la forte dispersion des points expérimentaux liée à l'incertitude des mesures, la valeur de α est donc sujette à caution. Le point à l'origine est sans doute, dans ce cas également, sous-estimé. On touche alors du doigt les limites de l'exploitation réalisable lorsque les concentrations initiales en particules sont trop faibles et donc lorsque la cinétique d'agrégation est trop lente (faible variation de N_t sur la longueur du réacteur). Cette étude met en évidence la variabilité qui existe sur l'exploitation des résultats, et donc la difficulté d'extraire des informations avec cette méthodologie (prélèvement point par point et interprétation à l'aide de données granulométriques) dans la gamme de concentrations étudiée.

Dans l'ensemble, les résultats suggèrent donc que l'efficacité telle qu'exprimée par Han et Lawler permet une modélisation correcte des résultats, tout du moins aux concentrations les plus élevées étudiées. L'expression de Van de Ven et Mason est moins générique car elle nécessite la connaissance d'une fonction dépendante de la taille, dont les auteurs ne donnent des valeurs que pour des rayons égaux à 2 μm , 1 μm et 0,5 μm .

2.3 Influence du débit

On s'intéresse désormais à l'évolution de la cinétique avec le débit. En gardant la fraction volumique constante, seule l'efficacité doit être affectée par le débit. L'objectif est donc de voir ici si l'hydrodynamique a un impact important ou non sur la valeur de l'efficacité de collision.

Les expériences sont réalisées à $\phi = 2,29 \cdot 10^{-4}$ (dans le réacteur), et à trois débits totaux : 24 mL.min⁻¹, 28 mL.min⁻¹ et 35,1 mL.min⁻¹ (correspondant respectivement à $G = 340 \text{ s}^{-1}$, $G = 396 \text{ s}^{-1}$ et $G = 497 \text{ s}^{-1}$). L'évolution de $N_t(L)/N_t(1,275)$ est présentée en Figure 109.

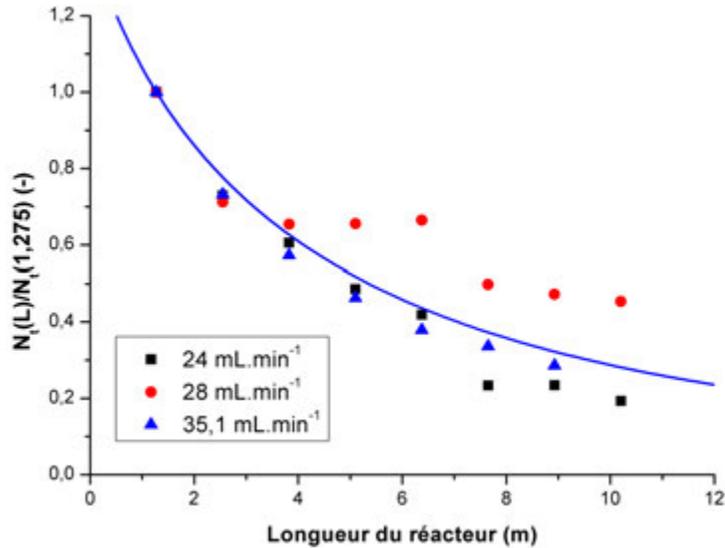


Figure 109 – Evolution de la cinétique avec le débit dans le réacteur

La ligne bleue représente l'évolution modélisée avec le coefficient de Han et Lawler au débit de 35,1 mL.min⁻¹. On constate que dans tous les cas, la tendance à la décroissance est relativement similaire, avec une très bonne correspondance entre les résultats obtenus à 24 mL.min⁻¹ et 35,1 mL.min⁻¹. Notons cependant que l'expérience menée à 28 mL.min⁻¹ conduit à des résultats légèrement décalés par rapport aux deux autres débits, et donc en moins bonne adéquation avec le modèle. **Les résultats obtenus à 24 mL.min⁻¹ et 35,1 mL.min⁻¹ presque superposables, suggèrent une quasi-indépendance de l'efficacité avec le débit et confirment que dans cette gamme de concentration, l'efficacité dérivée de l'expression de Han et Lawler propose un accord correct (28 mL.min⁻¹) - voire très bon (24 mL.min⁻¹ et 35,1 mL.min⁻¹) avec les résultats expérimentaux.**

D'un point de vue théorique, l'influence de G n'est pas décrite de manière homogène suivant les auteurs :

- Han et Lawler proposent une expression où α est fonction de $\log(H_A)$, et calculable pour des valeurs entières de $\log(H_A)$ (0, -1, -2 ...). L'influence de G est donc réellement quantifiable pour un changement de décade logarithmique, soit une variation de débit 10 fois supérieure ou inférieure à la référence.
- L'approche de Van de Ven et Mason prédit une efficacité proportionnelle à $G^{-0,18}$. A titre d'exemple, par rapport à une expérience de référence, une diminution du débit par 2 entraînera une efficacité 1,1 fois plus élevée. Dans les gammes de débits envisagées (ratio inférieur à 1,5 entre le débit maximal et le débit minimal),

cette dépendance reste marginale. A noter que cette faible dépendance permet d'utiliser une valeur de cisaillement moyen dans l'expression de α introduite dans l'équation 161 sans introduire d'erreur importante malgré la variabilité du taux de cisaillement selon la position radiale (Gregory [1981]).

Cette quasi-indépendance avec le débit observée expérimentalement est donc en accord avec les théories existantes, et intéressante afin de simplifier la modélisation de la coagulation dans le dispositif millifluidique développé. Il aurait cependant été intéressant de pouvoir très fortement augmenter ou diminuer les débits, afin de quantifier l'impact de G sur α à réacteur identique, et effectuer une comparaison avec les théories proposées.

2.4 Variation avec le pH

Une première expérience de déstabilisation a été réalisée avec de l'acide sulfurique à 2.10^{-3} mol.L⁻¹ en entrée, et un latex L_{d2} de fraction volumique initiale $\phi = 4,58.10^{-4}$, (dans le réacteur, $\phi = 2,29.10^{-4}$). Le débit total dans le réacteur Q est égal à 34 mL.min⁻¹. On rappelle que le latex est totalement déstabilisé pour un pH avoisinant 2. Le pH de sortie mesuré ici vaut 2,70. A cette valeur de pH, aucune évolution de la taille du latex n'est observée après mesure au Mastersizer 2000, laissant entrevoir une très faible fenêtre de manœuvre quant au pH à cette fraction volumique. Cette expérience préliminaire montre que pour étudier significativement l'impact du pH sur la cinétique de coagulation, il est nécessaire de travailler avec une suspension initiale plus concentrée. Cela n'est pas possible avec le latex L_{d2} (problème de bouchage apparaissant rapidement au niveau de l'alimentation et du mélangeur), forçant à travailler avec le latex L_{d1} .

Les expériences menées avec le latex L_{d1} ont été réalisées à $Q = 34$ mL.min⁻¹, à une fraction volumique $\phi = 9,16.10^{-4}$ (soit $\phi = 4,58.10^{-4}$ dans le réacteur). Trois concentrations initiales en acide ont été envisagées : 10^{-2} mol.L⁻¹, 10^{-3} mol.L⁻¹ et 10^{-4} mol.L⁻¹. Après mélange, les pH mesurés en sortie sont respectivement égaux à 2,09, 3,40 et 4,30.

Les résultats obtenus à la sortie du premier prélèvement et à la sortie du dernier prélèvement sont rassemblés Figure 110 et Figure 111.

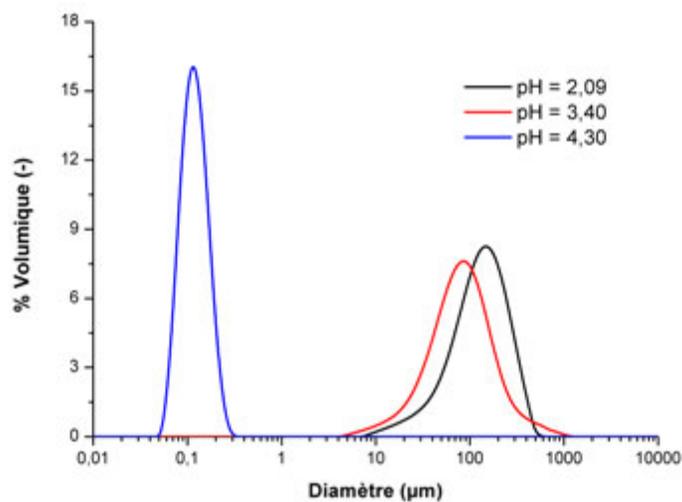


Figure 110 – Distribution de tailles des agrégats au premier point de prélèvement

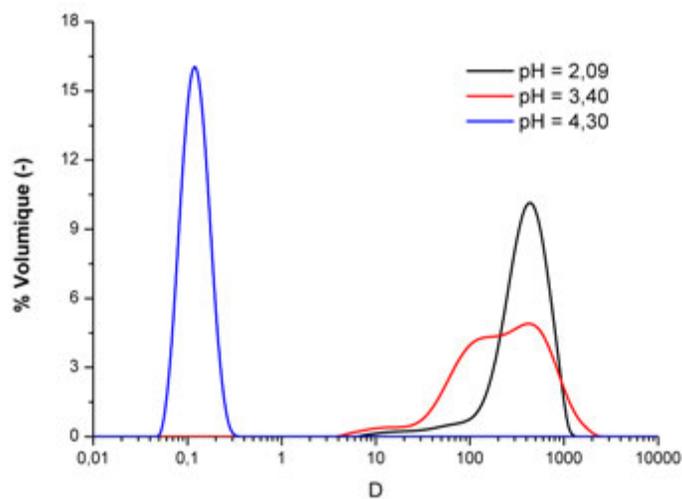


Figure 111 – Distribution de tailles des agrégats au dernier point de prélèvement

On constate ici une réelle importance du pH sur la coagulation. Alors qu'à pH = 4,30, on ne note pas d'évolution en taille du latex de long du réacteur, il en est autrement des expériences menées à pH 2,09 et 3,40, où l'évolution granulométrique est très nette. Que

ce soit au premier ou au dernier point, l'expérience au plus faible pH produit logiquement les plus gros agrégats. A pH donné, on constate aussi l'accroissement de la taille des agrégats entre le premier et le dernier prélèvement. Cependant, l'évolution observée au premier point de prélèvement est ici beaucoup trop rapide pour que l'on puisse analyser la cinétique comme précédemment, à partir des données au premier point. Bien qu'une évolution existe après ce dernier, la réduction du nombre total de particules à partir de ce point est négligeable par rapport à celle existant entre l'entrée et le premier point. A ce stade, les équations présentées précédemment ne s'appliquent plus, empêchant d'extraire plus d'informations. **Le système millifluidique en l'état permet donc difficilement d'étudier une évolution cinétique liée à un changement de pH tant la cinétique de coagulation (et donc la stabilité du latex initial) est sensible à une variation de pH à faibles valeurs.**

2.5 Conclusion sur les expériences en réacteur tubulaire

A partir du temps de coagulation et du nombre de Péclet modifié, caractérisant l'influence de l'hydrodynamique sur la coagulation initiale, il a été possible de cerner une gamme de concentration de travail adaptée aux conditions de débits envisageables au sein du réacteur d'étude. Des expériences de coagulation ont alors pu être menées, et des cinétiques estimées à partir de l'évolution de la concentration en nombre de particules.

En s'intéressant à la théorie, on a constaté - et vérifié expérimentalement en faisant varier le débit d'alimentation - qu'en réacteur continu, la cinétique de coagulation va être principalement dépendante des caractéristiques géométriques de l'appareil. Dans la gamme de débits accessibles avec notre dispositif expérimental, les expressions théoriques de l'efficacité de collision nous montrent que ce paramètre peut aussi être considérée comme relativement indépendant au cisaillement, en accord avec les résultats obtenus.

L'étude de l'influence de la concentration nous montre que l'expression proposée par Gregory associée à la valeur d'efficacité proposée par Han et Lawler (en considérant $\lambda_{i,j} = 1$) permettent de modéliser correctement l'évolution de la coagulation. Par nature, cette expression d'efficacité (considérant l'homocoagulation) ainsi que l'expression cinétique intégrale décrivant l'évolution de N_t/N_0 ne sont applicables qu'aux premiers instants de la coagulation : une utilisation de ces expressions à des concentrations plus élevées que celles présentées ici nécessite donc une certaine prudence et un certain recul quant aux valeurs obtenues.

Les résultats permettent aussi de se rendre compte de la difficulté d'étudier une suspension de taille initiale aussi petite (quelques centaines de nm) en milliréacteur. Les techniques de comptage utilisables en ligne, comme les caméras ou compteurs Coulter, ne permettent pas de distinguer ces particules initiales. La seule possibilité est l'utilisation de techniques de diffusion statique de la lumière (comme le Mastersizer 2000), imposant un échantillonnage. Cette discrétisation génère des incertitudes sur les résultats. Leur exploitation, pleinement dépendante de la valeur du premier prélèvement, doit être réalisée avec prudence.

La variation de pH est aussi très délicate à étudier dans ce type de dispositif. De par les faibles temps de séjour envisagés (de l'ordre de la minute), il est nécessaire de travailler à des concentrations plus élevées que dans le cas d'une étude d'influence de la concentration, sans quoi aucune évolution n'est observable, même à des pH aux alentours de 3. Les expériences menées avec le latex L_{d1} ont permis d'observer des différences de distributions de taille selon le pH. Cependant, l'évolution enregistrée ici est trop rapide pour permettre une interprétation cinétique à partir des données granulométriques. En pratique, cela est assez peu problématique dans l'optique de produire rapidement des agrégats de taille calibrée. Il est donc conseillé de travailler en conditions physico-chimiques telles que la suspension soit totalement déstabilisée dans ce type de procédé.

2.6 Essai en réacteur Dean-Hex

Afin d'observer si en pratique, les différences observées numériquement sur les distributions de taux de cisaillement ont un impact sur les distributions de tailles, des expériences ont été réalisées en réacteur Dean-Hex. A cet effet, trois plaques reprenant le motif présenté dans le Chapitre 3 ont été gravées dans des plaques de PMMA. Chacune de ces plaques (format A4) est composée de trois motifs de longueur 1,275 m (longueur d'une division de réacteur R_2) afin de permettre la comparaison à chaque point de prélèvement. Chaque raccord entre motif est réalisé à l'aide d'un tube de section bien plus grande que celle des motifs, afin que le cisaillement dans les raccords aient peu d'influence sur les distributions de tailles analysées. La Figure 112 présente une photographie d'une des plaques d'étude, les cotes exactes sont visibles sur le schéma technique (Annexe 8).



Figure 112 – Réacteur Dean-Hex

L'étude menée à la fraction volumique dans le réacteur de $2,29 \cdot 10^{-4}$, déstabilisé avec le même acide que précédemment (concentration à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) et au débit de 34 mL.min^{-1} , n'a pas été concluante. Le latex s'agrège en effet aux parois du réacteur. En sortie du huitième prélèvement, l'échantillon est limpide : toutes les particules initiales ont adhéré aux parois. En diminuant le débit (12 mL.min^{-1}), et donc les valeurs maximales de taux de cisaillement rencontrés, le constat est similaire : un encrassement du réacteur, et la quasi-absence de particules en sortie.

Cette agrégation au niveau des parois peut certainement être liée à deux phénomènes. En premier lieu, la présence de forts taux de cisaillement locaux au niveau des coudes (plus élevés qu'en réacteur tubulaire), associés à des vitesses de fluides presque nulles à proximité des parois (comme montré par l'étude numérique) est susceptible de générer localement de la coagulation, et donc du dépôt aux parois. On constate d'ailleurs que le dépôt est plus dense à ces niveaux. Cependant, outre les considérations hydrodynamiques, les matériaux employés sont aussi certainement responsables de ce phénomène, expliquant aussi le dépôt dans les autres parties de la géométrie : l'affinité entre le latex (copolymère PMMA-PABu) et la surface des parois (PMMA) peut expliquer l'adhérence aux parois, accentuée par un état de surface des canaux non parfaitement lisse. Il serait alors intéressant d'étudier l'agrégation dans le même réacteur, mais réalisé en acier ou encore en carbure de silicium, matériaux fréquemment utilisés pour ce type de géométrie.

3 Rupture en milliréacteur tubulaire enroulé

3.1 Choix des conditions de travail

Afin d'étudier l'équilibre agrégation-rupture, il est nécessaire d'utiliser un latex suffisamment concentré pour que **le temps de coagulation soit largement inférieur au temps de passage du fluide**. Les soucis de bouchage rencontrés avec le latex L_{d2} nous poussent à utiliser le latex L_{d1} . On considère un latex concentré à $0,005 \text{ g}_{\text{part}}/\text{g}_{\text{latex}}$ (concentration dans le réacteur). L'évolution du temps de coagulation avec le taux de cisaillement moyen est présentée en Figure 113.

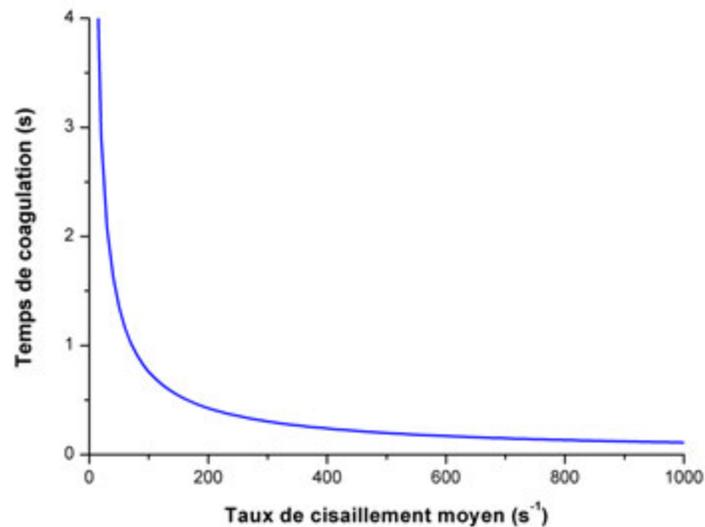


Figure 113 – Évolution de t_c avec G à $c = 0,005 \text{ g}_{\text{part}}/\text{g}_{\text{latex}}$

Le taux de cisaillement minimal envisagé est de l'ordre de 200 s^{-1} , et le maximal à environ 1000 s^{-1} . Dans cette gamme, le temps de coagulation varie entre $0,1$ et $0,5 \text{ s}$: le phénomène n'est donc pas limité par le mélange (de l'ordre de quelques millisecondes). De plus, la coagulation est ici suffisamment rapide pour que l'état d'équilibre soit atteint dès le premier prélèvement, et donc permettre d'avoir plusieurs échantillons sur une même manipulation pour caractériser la taille. **Cette concentration est donc choisie pour les expériences menées ci-après.**

3.2 Conditions hydrodynamiques de l'étude

Le Tableau 34 présente les conditions de débit Q choisies pour mener cette étude, ainsi que les valeurs de v_{moy} , Re , Re_T et G qui en découlent. Le tableau permet de

constater que dans tous les cas, Re_T est supérieur à 400, condition nécessaire au mélange et que Re dans le tube est suffisamment faible pour s'assurer un régime hydrodynamique purement laminaire quelles que soient les conditions de débit et de diamètre considérées. L^e est suffisamment faible pour que l'écoulement soit parfaitement établi au niveau du premier prélèvement.

Tableau 34 – Propriétés des écoulements

Réacteur	Q (mL.min ⁻¹)	v_{moy} (m.s ⁻¹)	Re (-)	Re_T (-)	G (s ⁻¹)	L^e (cm)
R ₃	24,0	0,09	212	401	197	3,3
R ₃	29,4	0,11	260	491	241	4,1
R ₃	34,0	0,13	301	568	278	4,7
R ₂	24,0	0,13	255	401	340	5,1
R ₂	28,0	0,15	297	468	396	5,9
R ₂	35,1	0,19	373	586	497	7,5
R ₁	24,0	0,21	324	401	702	7,8
R ₁	34,0	0,29	460	568	994	11,0

3.3 Influence du temps de séjour sur les propriétés de distribution de tailles

3.3.1 Propriétés de distribution de tailles

Afin de comparer les distributions entre elles de manière synthétique, on décide de comparer trois grandeurs de la distribution :

1. **Le diamètre médian** de la distribution d_{50} ;
2. **Le span** de la distribution (S_{dist}) ;
3. **L'uniformité** de la distribution (U_{dist}).

Les expressions utilisées pour S_{dist} et U_{dist} sont respectivement présentées par les équations 165 et 166.

$$S_{dist} = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (165)$$

$$U_{dist} = \frac{\sum V_{ci} \cdot |d_{50} - x_i|}{d_{50} \cdot V_{ci}} \quad (166)$$

x_i représente le diamètre moyen des agrégats de la classe i , et V_{ci} leur fraction volumique. L'utilisation de ces grandeurs va ainsi permettre de traduire numériquement la polydispersité d'une distribution de tailles des agrégats.

3.3.2 Évolution des propriétés en fonction du temps de passage

Quel que soit le débit considéré, t_c est théoriquement inférieur au temps de passage du fluide au niveau du premier prélèvement. L'invariance des propriétés suivies avec le temps de séjour est observée, et à titre d'illustration, le Tableau 35 présente l'évolution des grandeurs suivies le long du tube pour l'expérience menée à $G = 497 \text{ s}^{-1}$.

Tableau 35 – Evolution du span, de l'uniformité et de d_{50} en fonction du temps de passage ($G = 497 \text{ s}^{-1}$)

Échantillon	Temps de passage (s)	S_{dist} (-)	U_{dist} (-)	d_{50} (μm)
1	7	1,14	0,36	153
2	17	1,16	0,37	166
3	21	1,24	0,39	124
4	27	1,15	0,37	146
5	34	1,15	0,36	142
6	41	1,19	0,38	157
7	48	1,17	0,37	160
8	55	1,15	0,36	153
Moyenne	-	1,17	0,37	150

On constate que les résultats obtenus sont relativement proches d'un temps de passage à l'autre, **confirmant l'atteinte d'un état d'équilibre avant le premier prélèvement**. Par la suite, on moyennera donc les résultats obtenus le long du tube pour effectuer les comparaisons, afin d'être le plus précis possible. Les distributions de tailles obtenues aux temps $t = 7 \text{ s}$, 21 s et 48 s sont représentées en Figure 114, et permettent de constater graphiquement la très grande similitude entre les distributions mesurées.

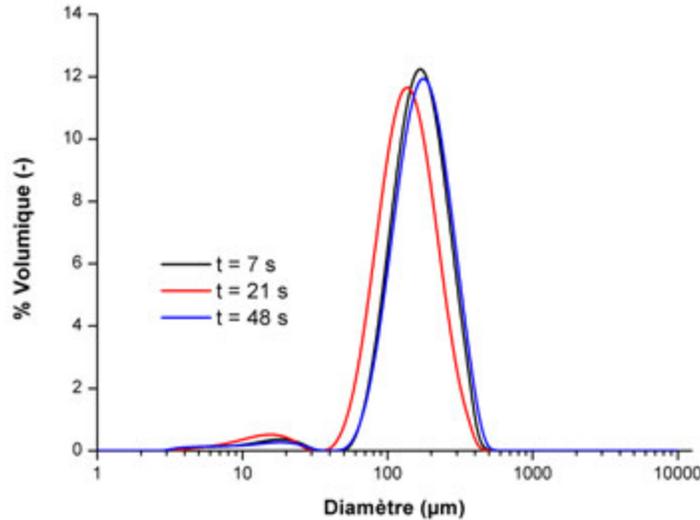


Figure 114 – Distribution de tailles des agrégats obtenus à $G = 497 \text{ s}^{-1}$ et $t = 7 \text{ s}$, 21 s et 48 s

3.4 Influence de G sur les propriétés des distributions de tailles mesurées

Désormais, intéressons-nous à l'évolution de S_{dist} , U_{dist} et d_{50} , moyennés sur l'ensemble du tube, en fonction du taux de cisaillement moyen G . Les résultats obtenus sont affichés dans le Tableau 36.

Tableau 36 – Valeurs moyennes de S_{dist} , U_{dist} et d_{50} aux valeurs de G étudiées

$G \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$S_{dist} \text{ (-)}$	$U_{dist} \text{ (-)}$	$d_{50} \text{ (}\mu\text{m)}$
197	2,01	0,62	327
241	2,02	0,62	306
278	1,45	0,45	241
340	1,30	0,41	230
396	1,45	0,45	229
497	1,17	0,37	150
702	1,21	0,38	165
994	1,30	0,42	107

On constate que les valeurs de S_{dist} et U_{dist} décroissent avec G croissant, jusqu'à quasiment stagner au-delà de $G = 497 \text{ s}^{-1}$. A partir de cette valeur, la polydispersité de

l'échantillon coagulé sera donc minimale. Cette information est particulièrement intéressante lorsque l'objectif est de produire des agrégats ayant une distribution de tailles calibrée. **En outre, d_{50} diminue avec G croissant, permettant de confirmer que la rupture a un impact primordial sur l'état d'équilibre observé.**

La Figure 115 permet un autre constat particulièrement intéressant. En observant la forme des distributions, on remarque que ces dernières se composent de deux classes : le pic principal (classe C_1) et une traînée (classe C_2). A noter que cette seconde classe est presque insignifiante d'un point de vue volumique, et a donc très peu d'impact sur les propriétés présentées dans le Tableau 36.

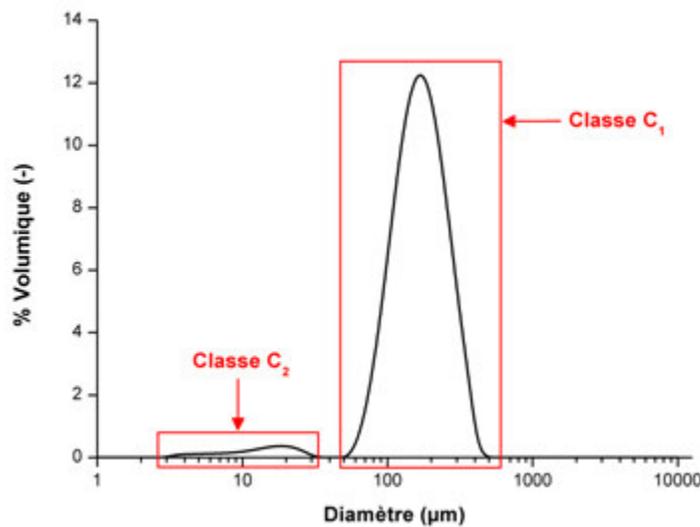


Figure 115 – Distinction des classes C_1 et C_2 ($G = 497 \text{ s}^{-1}$)

Deux phénomènes sont susceptibles d'expliquer l'existence de la classe C_2 :

- L'hétérogénéité du cisaillement le long du réacteur. Malgré la présence de vortex de Dean, le chapitre précédent a montré que la distribution des taux de cisaillement restait relativement étendue dans un tel système, pouvant entraîner une certaine polydispersité des échantillons analysés ;
- La rupture des agrégats les plus larges, générant des édifices plus petits. La fragmentation, aboutissant à deux édifices de tailles similaires, est peu susceptible de générer un tel comportement. Cependant, l'érosion des agrégats est susceptible de générer des agrégats beaucoup plus petits que l'édifice initial, arrachés de sa surface, et peut donc expliquer l'existence de cette classe.

L'influence de l'érosion semble d'autant plus plausible que la rupture a ici une grande

influence sur les propriétés mesurées. En calculant l'évolution du pourcentage volumique de cette classe avec G , il est possible de savoir si la rupture a une influence sur la génération de la classe C_2 . Si cette classe résulte principalement d'une agrégation disparate, l'augmentation du débit (et donc de G) devrait augmenter l'intensité des vortex de Dean, et permettre un meilleur mélange lors du phénomène, résultant en une diminution de ce pourcentage. Au contraire, si ces agrégats sont principalement générés par rupture, on peut s'attendre à un accroissement du volume de la classe C_2 avec l'accroissement de G . Aux plus faibles taux de cisaillement moyens ($G = 197 \text{ s}^{-1}$ et 241 s^{-1}), il est impossible de distinguer deux classes (Figure 116). L'évolution du pourcentage volumique de la classe C_2 avec G est présentée dans le Tableau 37.

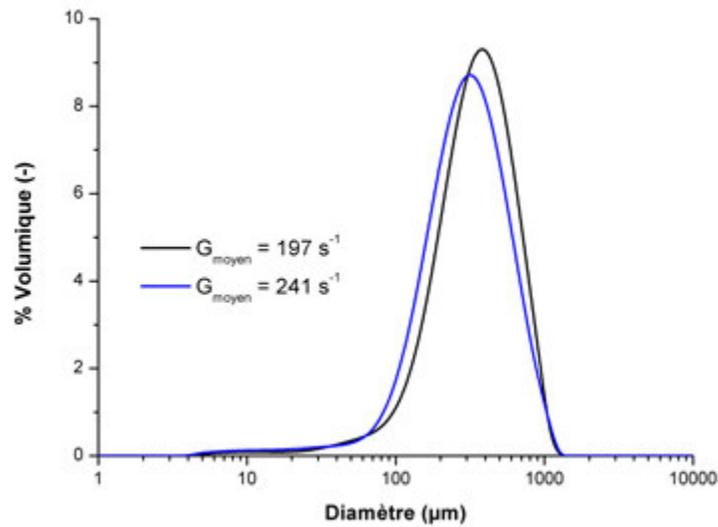


Figure 116 – Allure de la distribution de tailles des agrégats à $G = 197 \text{ s}^{-1}$ et 241 s^{-1}

3.5 Modélisation de la rupture des agrégats

Tableau 37 – Evolution du pourcentage volumique de la classe C_2 avec le taux de cisaillement moyen

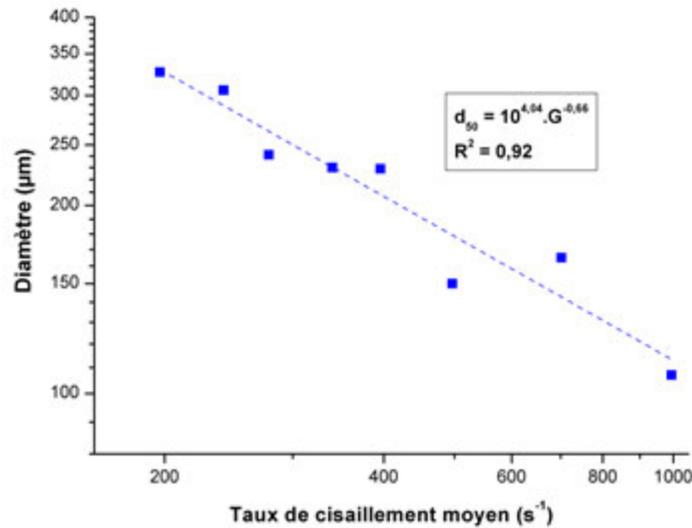
G (s^{-1})	% Volumique (-)
994	5,2
702	3,2
497	3,4
396	2,8
340	2,1
278	2,2
241	0,0
197	0,0

On remarque que la tendance est à l'augmentation du pourcentage volumique de C_2 avec G . **Ces résultats suggèrent donc que la rupture a une influence sur la génération de ces particules, et que le phénomène d'érosion impacte les distributions de tailles obtenues aux plus forts taux de cisaillement.**

3.5 Modélisation de la rupture des agrégats

3.5.1 Evolution de d_{50} avec G

La Figure 117, tracée en échelle $Log - Log$, montre graphiquement la décroissance de d_{50} avec G .

Figure 117 – Evolution de d_{50} en fonction de G

Les résultats obtenus peuvent être modélisés de manière satisfaisante ($R^2 = 0,92$) avec une loi puissance d'exposant $-0,66$. Interprétons désormais ces résultats à l'aide des expressions proposées dans la littérature.

3.5.2 Relation théorique entre la taille à l'équilibre et le taux de cisaillement

Les premières études historiques de coagulation considéraient seulement la présence du phénomène agrégatif. Il a été montré par la suite que la rupture pouvait aussi entrer en compétition avec l'agrégation et grandement influencer sur la taille finale des agrégats (Parker et al. [1972], Jarvis et al. [2005]). A l'équilibre, plusieurs relations permettent de relier le diamètre des particules aux contraintes imposées sur les agrégats.

La plus ancienne corrélation a été proposée par Parker et al. [1972], et présentée dans le premier chapitre (équation 67). Pour rappel, cette dernière relie le diamètre moyen des particules au taux de cisaillement moyen appliqué par le biais d'un coefficient dépendant du mécanisme de rupture des agrégats (érosion ou fragmentation).

En se basant sur des propriétés mécaniques, Zaccone et al. [2009] ont récemment proposé une corrélation entre la contrainte de cisaillement σ_G (proportionnelle à G par l'intermédiaire de μ) et le rayon de giration des agrégats à l'équilibre R_g :

$$R_g \propto \sigma_G^p \quad (167)$$

p s'exprime comme suit :

$$p = \frac{-2}{(3 - D_f) \cdot [2 \cdot (3,8 + 1) - \beta]} \quad (168)$$

Lorsque D_f est compris entre 2,4 et 2,6, β prend la valeur de $-\frac{1}{3-D_f}$, et -0,4 lorsque D_f se rapproche de 3. Contrairement à l'approche de Parker et al., celle de Zaccone et al. propose donc la prise en compte de la structure des agrégats dans la relation à l'équilibre. Cette équation a été réutilisée dans plusieurs travaux comme base de comparaison et d'interprétation, que ce soit dans le cadre d'études numériques (Harshe et Lattuada [2012], Kroupa et al. [2015]) ou de campagnes expérimentales (Soos et al. [2010]).

L'équation 167 est strictement valable en régime laminaire. Dans le cas d'un régime hydrodynamique turbulent, pour des particules ayant des tailles inférieures à l'échelle de Kolmogorov, Zaccone et al. ont proposé l'extension suivante :

$$R_g \propto \epsilon >^{-\frac{2}{(3-D_f) \cdot [2 \cdot (3,8+1) - \beta] \cdot \delta}} \quad (169)$$

Ici, δ désigne un paramètre prenant en compte le caractère intermittent de la turbulence. Dans le cas de solutions extrêmement diluées (ϕ de l'ordre de 10^{-6}), Zaccone et al. [2009] ont montré un très bon accord entre les résultats expérimentaux et les prédictions de l'équation 167.

3.5.3 Comparaison avec l'approche de Parker et al.

L'approche proposée par Parker et al. [1972] propose de relier l'exposant obtenu au mode de dégradation des agrégats (érosion ou fragmentation). Dans le cas où la dissipation visqueuse est responsable de la dissipation énergétique, les exposants proposés sont -0,5 lorsque la dégradation résulte de la fragmentation, et -1 lorsqu'il s'agit de l'érosion (cf. Chapitre 1).

Parker et al. supposent que l'écoulement est turbulent. Cependant, dans les plus petits édifices de la turbulence, il est commun de considérer que la dissipation énergétique est analogue à la dissipation visqueuse en conditions laminaires, résultant de la friction entre les molécules du fluide. Certains auteurs vont encore plus loin en écrivant qu'en-dessous de l'échelle de Kolmogorov, l'écoulement se comporte comme en régime laminaire. Les exposants introduits au-dessus peuvent donc raisonnablement être utilisés pour interpréter les résultats obtenus.

L'exposant obtenu expérimentalement (-0,66) se situe entre les deux extrema, et suggère la contribution des deux mécanismes - érosion et fragmentation - à la dégradation des agrégats. **Ce constat est donc en accord avec les résultats présentés dans le Tableau 37, qui suggérait de même l'influence de l'érosion.**

3.5.4 Comparaison avec l'approche de Zaccone et al.

Zaccone et al. ont proposé une approche prenant en compte la structure des agrégats par l'utilisation de D_f . Afin de comparer les résultats à cette théorie, il est nécessaire de déterminer D_f à l'aide des données granulométriques expérimentales.

Le diamètre des particules initiales est inférieur à la longueur d'onde du faisceau laser du MasterSizer 2000 ($\lambda = 633$ nm). Dans ce cas, la théorie de Rayleigh-Gans-Debye est applicable, et permet l'extraction d'informations concernant la dimension fractale. La Figure 118, représentative des tendances observées pour l'ensemble des échantillons analysés, présente les données brutes de diffusion de la lumière ($\text{Log}(I(q))$ vs. $\text{Log}(q)$) obtenues lorsque $G = 396 \text{ s}^{-1}$ (5^{ème} point de prélèvement).

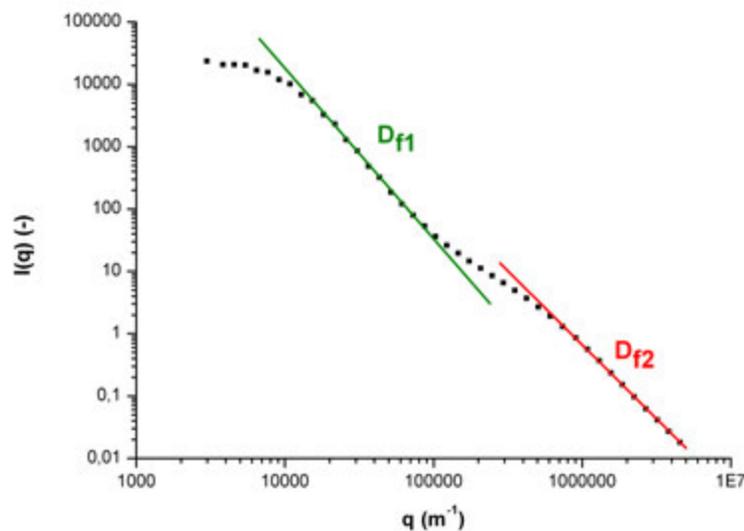


Figure 118 – Données analytiques brutes ($G = 396 \text{ s}^{-1}$, 5^{ème} point de prélèvement)

On observe sur la courbe obtenue la présence de deux zones linéaires présentant des pentes distinctes. Alors que l'intensité obtenue à faibles valeurs de q sera fortement impactée par la présence de larges particules, les valeurs mesurées à fortes valeurs de q seront influencées par la présence de petits agrégats. En corrélant ceci aux observations faites précédemment concernant les classes de particules, on interprétera la pente D_{f1} comme étant la dimension fractale des agrégats appartenant à la classe C_1 , et D_{f2} comme étant la dimension fractale représentative des agrégats de la classe C_2 . Les valeurs moyennes obtenues pour D_{f1} et D_{f2} sont répertoriées dans le Tableau 38.

Tableau 38 – Dimensions fractales D_{f1} et D_{f2} extraites des données brutes de diffusion laser

G (s^{-1})	D_{f1} (-)	D_{f2} (-)
197	2,45	2,29
241	2,51	2,38
278	2,66	2,40
340	2,67	2,42
396	2,68	2,48
497	2,67	2,56
702	2,68	2,45
994	2,66	2,54

On remarque que D_{f2} s'accroît avec l'augmentation de G , alors que D_{f1} est stable à partir de $G = 278 \text{ s}^{-1}$. **La rupture permet donc non seulement de réguler la taille des agrégats, mais aussi la structure des édifices les plus larges.** Tout comme l'évolution de la taille avec le taux de cisaillement moyen, cette information est intéressante pour produire des agrégats de forme calibrée.

Les valeurs obtenues peuvent sembler élevées, mais ne sont cependant pas une exception en régime laminaire : plusieurs auteurs (Zaccone et al. [2009], Soos et al. [2010], Oles [1992], Burns et al. [1997]) ont en effet constaté des dimensions fractales de cet ordre de grandeur lors d'études de coagulation en régime laminaire. Ces dimensions fractales s'expliquent par le mode de collision des particules. L'écoulement laminaire va en effet générer un mode de collision balistique (Carissimi et Rubio [2005], Zaccone et al. [2009]), mélange de collisions particule-amas (particle-cluster) et amas-amas (cluster-cluster).

Comme présenté en début de chapitre, une collision balistique particule-amas permet théoriquement l'obtention de valeurs de D_f proches de 3. En ne considérant que des collisions balistiques amas-amas, les dimensions fractales obtenues sont bien inférieures, de l'ordre de 2. L'hétérogénéité du champ de cisaillement fait que l'on s'attend majoritairement à des collisions particule-amas. Cependant, la pénétration de l'écoulement dans la structure des agrégats est susceptible d'influer sur la valeur de dimension fractale obtenue (Warren et al. [1995]) : **en pratique, les résultats obtenus sont inférieurs à 3, mais supérieurs à 2, en accord avec les considérations théoriques énoncées.**

La dimension fractale des plus petits agrégats est en outre plus faible que celle des gros édifices. Ce constat est explicable par le fait que la rupture va principalement affecter les parties les plus fragiles (et donc les moins compactes) de la structure de l'agrégat (Oles [1992], Burns et al. [1997]), permettant une densification de l'agrégat soumis au phénomène de rupture. La recombinaison des plus larges agrégats sous l'effet d'un champ de cisaillement, permettant la densification de la structure (Spicer et Pratsinis [1996], Yeung et al. [1997], Selomulya et al. [2001]) peut aussi expliquer cette différence de dimension fractale observée.

La rupture ne va vraisemblablement affecter que les agrégats les plus larges : il est donc raisonnable d'utiliser D_{f1} pour le calcul de p . D_{f1} atteint très rapidement une valeur limite (2,68), qui est utilisée pour le calcul. Lorsque la dimension fractale est élevée, il est raisonnable de considérer le rayon de giration extrêmement proche du rayon médian obtenu par diffusion de la lumière, permettant d'appliquer la relation de Zaccane et al. aux résultats expérimentaux. D_{f1} est ici proche de 3 : on prend donc $\beta = -0,4$. En appliquant l'équation 168, on obtient $p = -0,63$. **Les résultats obtenus expérimentaux sont donc en excellent accord avec l'expression proposée par Zaccane et al.**

A noter qu'une autre explication est envisageable, du fait de la concentration volumique en jeu. Pour des concentrations modérées ($\phi = 0,05$, plus élevée que la fraction utilisée dans cette étude), Kroupa et al. [2015] ont observé des divergences avec l'approche proposée par Zaccane et al. A cette concentration, les auteurs expliquent en effet que l'agrégation va aussi avoir un impact significatif sur l'état d'équilibre. Dans ce cas, les auteurs proposent de prendre en compte les forces hydrodynamiques agissant sur l'agrégat et les forces d'adhésion entre particules initiales. Un simple bilan entre ces forces leur a permis de proposer une proportionnalité entre le diamètre moyen des agrégats et $G^{-0,5}$. Lors de simulations DEM portant sur la taille et la structure d'agrégats générés en flux laminaire, Kroupa et al. ont observé un exposant égal à $-0,65$, relativement proche de la valeur théorique proposée.

3.6 Conclusion

Le dispositif millifluidique a été utilisé afin d'étudier le phénomène de rupture. Aux conditions de travail envisagées, l'état d'équilibre est atteint dès le premier prélèvement, permettant de moyenniser les résultats sur l'ensemble des huit points de prélèvement du système. La présence d'une seconde classe de particule est principalement due au phénomène d'érosion des agrégats générés. En utilisant les données brutes des analyses de diffusion, des informations concernant la structure des agrégats ont pu être extraites. L'écoulement laminaire, impliquant un mode de collision balistique, a permis la génération d'agrégats à fortes dimensions fractales (proches de la sphéricité), difficiles à obtenir en procédé batch classique.

4 Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier la coagulation de latex acrylique en milliréacteur, et de dégager les avantages et inconvénients inhérents à un tel procédé. Le travail en millifluidique, avec une suspension pouvant aisément se déstabiliser dans les canalisations d'alimentation (de par les forts taux de cisaillement générés) pose de nombreuses contraintes.

Un système de mise en circulation des fluides par stockage dans des réservoirs pressurisés a été mis en œuvre, ayant l'avantage d'offrir une grande plage de fonctionnement et aucun contact mécanique avec le système de génération de débit. Couplée à des débitmètres, cette solution s'avère idéale pour s'assurer l'obtention de débits précis et régulés. Le travail en continu pose aussi la question essentielle du mélange. A faibles nombres de Reynolds, l'utilisation d'un micromélangeur est l'une des solutions les plus fréquemment envisagées, mais s'avère être totalement inadaptée à ce procédé. L'alternative, choisie ici, est d'utiliser un mélangeur en T. Cette solution impose un débit minimal de fonctionnement, et conditionne de fait les gammes de taux de cisaillement envisageables dans le procédé.

Il est de même essentiel de s'interroger en amont sur la gamme de concentrations qu'il est possible d'étudier. Cette dernière va être dépendante du temps de passage du fluide. Si le temps de coagulation est en effet beaucoup plus élevé que le temps de passage, l'étude ne présente pas d'intérêt. Les limitations de débit entraînent donc des limitations de concentration. Le protocole d'analyse pourra aussi limiter la concentration la plus basse acceptable : il est donc nécessaire d'ajuster l'échantillonnage en amont de la campagne d'étude. La limite haute sera dépendante du temps de mélange : plus ce dernier sera bas, plus on pourra étudier des coagulations rapides, et donc augmenter la concentration initiale. A noter que ceci est valable en l'absence de bouchage. Dans le cas contraire, la concentration limite sera celle à partir de laquelle le latex totalement déstabilise bouche le milliréacteur. **Le travail en milliréacteur demande donc un important travail théorique et pratique en amont de l'étude à proprement parler afin de cerner la gamme de travail appropriée au produit considéré.**

Dans le cas du latex L_{d2} , la gamme de travail en milliréacteur est cernée par la Figure 119.

Ce travail effectué, une étude de coagulation avec le latex L_{d2} a été menée. L'influence de la concentration a pu être observée, et en ajustant le facteur d'efficacité, des noyaux adaptés aux concentrations de travail ont pu être proposés, en accord avec l'expression proposée par Han et Lawler. Ces expériences ont permis la mise en évidence de la sensibilité des résultats à la valeur initiale, de par l'analyse discontinue imposée par le procédé.

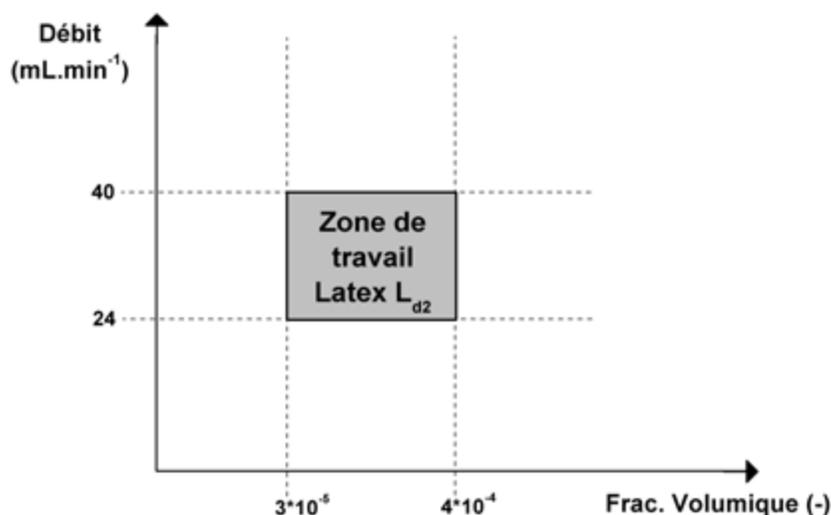


Figure 119 – Délimitation de la zone de travail pour le latex L_{d2} en milliréacteur

L'utilisation du latex L_{d1} a permis de travailler avec des suspensions plus concentrées, et l'observation d'un état d'équilibre agrégation-rupture. Les agrégats obtenus présentent des formes proches de la sphéricité (D_f proches de 3), de par le mode de collision balistique et la rupture des agrégats. Les résultats obtenus se sont avérés en bon accord avec la théorie formulée par Zaccone et al. [2009]. **L'étude de l'état d'équilibre permet de mettre en avant l'un des avantages d'une étude en milliréacteur : combiner forts taux de cisaillement et collisions balistiques pour obtenir rapidement des agrégats proches de la sphéricité. Ce constat peut être particulièrement intéressant pour un industriel cherchant à produire des agrégats à taille calibrée.**

En définitive, le milliréacteur est donc un outil particulièrement intéressant pour l'acquisition de données cinétiques et la production d'agrégats calibrés en taille et forme : **dans un objectif de production, l'extrapolation à l'échelle industrielle - ou scale-up - du milliréacteur pour effectuer la coagulation de latex est donc sérieusement envisageable.**

Chapitre 5

Introduction aux bilans de
population et à la méthode de
quadrature des moments

Le chapitre précédent propose des modèles permettant de rendre compte de l'évolution du nombre total de particules au cours de la coagulation, pour les plages de conditions hydrodynamiques et physico-chimiques explorées. Bien qu'offrant des résultats satisfaisants, cette approche de modélisation des cinétiques de coagulation reste cependant limitée. La première limitation évidente est l'utilisation d'une efficacité constante, alors que cette dernière va évoluer avec le ratio de taille entre particules. La seconde limitation repose sur le fait que le modèle proposé, se basant sur une équation d'agrégation pure, ne prend pas en compte l'effet éventuel de la rupture.

Pour pouvoir évaluer les cinétiques de coagulation dans des cas plus généraux, l'utilisation d'équations de bilans de population (PBE : Population Balance Equations) est envisagée afin de prendre en compte le phénomène d'agrégation et de rupture de manière simultanée. Un bilan de population permet de décrire l'évolution temporelle d'une ou plusieurs propriétés d'une phase dispersée. La littérature propose de nombreux exemples d'applications, par exemple dans le domaine de la cristallisation/précipitation (Hounslow et al. [1988], Muhr et al. [1996]), de l'étude de dispersions liquide/liquide (Coulaloglou et Tavlarides [1977], Alopaeus et al. [1999]) ou encore de l'agrégation colloïdale (Somasundaran et Runkana [2003], Kim et Kramer [2006], Vlieghe [2014]). Ces bilans de population peuvent par la suite être couplés avec des logiciels de CFD afin de prendre en compte l'hétérogénéité de l'hydrodynamique dans le procédé (Wang et al. [2005], Pohn [2012]).

Ce chapitre propose donc une ouverture sur l'utilisation des bilans de population appliqués à la coagulation/rupture et la détermination de noyaux cinétiques. Plusieurs méthodes existent pour résoudre un bilan de population. Après une brève description des ces dernières, nous détaillerons la méthode de quadrature des moments utilisée ici, et les transformations qu'elle implique sur le bilan résolu. Enfin, nous appliquerons cette méthode à l'agrégation de latex dans un réacteur à taux de cisaillement quasi-homogène et permettant la mise en place aisée d'une analyse granulométrique en ligne, le réacteur de Taylor-Couette. Le réacteur utilisé ici est un outil développé dans le cadre des activités de recherche de Mme Frances au sein du LGC, département GIMD. Les exploitations seront effectuées à l'aide d'un code de calcul qui a été développé au cours de la thèse de M. Vlieghe. Les premiers résultats présentés dans ce document pourront, dans le cadre de travaux futurs, servir de base à la détermination de noyaux plus en accord avec les résultats expérimentaux.

1 Présentation des bilans de population et application à la coagulation

1.1 Bilan de population pour l'agrégation/rupture de particules

Le bilan de population est un outil permettant de décrire l'évolution temporelle d'un ensemble d'entités (bulles, gouttes, particules...) ayant des propriétés définies. Chaque entité considérée va être caractérisée par un ensemble de coordonnées externes (positionnement dans l'espace) et coordonnées internes (taille ou volume par exemple). L'ensemble de la population va alors pouvoir être appréhendé par une densité de probabilité en nombre. Le rôle du bilan de population est alors d'exprimer la variation temporelle de cette densité. A un instant donné, la connaissance de cette densité sur l'ensemble des états possibles donne accès aux distributions de propriétés. **Le suivi s'effectue alors au niveau de la population et non de l'entité de manière individuelle.**

Le terme particule pourra ici désigner une particule initiale ou un agrégat. Soit $n'(v, t)$ la densité en nombre de particules de volume v (coordonnée interne suivie). Dans le cas où l'agrégation et la rupture sont envisagés, pour un réacteur fermé, le bilan de population écrit par rapport à la coordonnée interne v s'exprime ainsi :

$$\frac{\partial n'(v, t)}{\partial t} = B'^a(v, t) - D'^a(v, t) + B'^b(v, t) - D'^b(v, t) \quad (170)$$

Avec :

- $B'^a(v, t)$: "naissance" de particules de volume v par agrégation ;
- $D'^a(v, t)$: "mort" de particules de volume v par agrégation ;
- $B'^b(v, t)$: "naissance" de particules de volume v par rupture ;
- $D'^b(v, t)$: "mort" de particules de volume v par rupture.

Détaillons désormais les termes du bilan de population.

$$B'^a(v, t) = \frac{1}{2} \cdot \int_0^v \alpha'(v - \epsilon, \epsilon) \cdot K'(v - \epsilon, \epsilon) \cdot n'(v - \epsilon, t) \cdot n'(\epsilon, t) \cdot d\epsilon \quad (171)$$

$$D'^a(v, t) = \int_0^\infty \alpha'(v, \epsilon) \cdot K'(v, \epsilon) \cdot n'(v, t) \cdot n'(\epsilon, t) \cdot d\epsilon \quad (172)$$

$$B'^b(v, t) = \int_v^\infty S'(\epsilon) \cdot \Gamma'(v, \epsilon) \cdot n'(\epsilon, t) \cdot d\epsilon \quad (173)$$

$$D'^b(v, t) = S'(v) \cdot n'(v, t) \quad (174)$$

Avec :

- $K'(v, \epsilon)$: noyau de coagulation entre les particules de volume v et ϵ
- $\alpha'(v, \epsilon)$: efficacité de coagulation entre les particules de volume v et ϵ

- $S'(\epsilon)$: noyau de rupture pour une particule de volume ϵ
- $\Gamma'(v, \epsilon)$: fonction de distribution des produits issus de la rupture

1.2 Changement de coordonnée interne

Usuellement, le bilan de population dans le cas de l'agrégation s'exprime en fonction du volume des particules. Cependant, il est possible de l'écrire en fonction d'une autre coordonnée interne, comme par exemple la taille L associée à une particule de volume v . Cette conversion est nécessaire dans l'objectif d'exploiter des résultats granulométriques, qui donnent accès à des distributions de tailles d'agrégats. Cependant, la réécriture du bilan nécessite une hypothèse sur la relation taille-volume. Dans le cas où $v \propto L^3$ et $\epsilon \propto \lambda^3$ (hypothèse de sphéricité) Marchisio et al. [2003b] ont réécrit le bilan présenté par l'équation 170 comme suit :

$$\frac{\partial n(L, t)}{\partial t} = B^a(L, t) - D^a(L, t) + B^b(L, t) - D^b(L, t) \quad (175)$$

Avec :

$$B^a(L, t) = \frac{L^2}{2} \cdot \int_0^L \alpha((L^3 - \lambda^3)^{1/3}, \lambda) \frac{K((L^3 - \lambda^3)^{1/3}, \lambda)}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} \cdot n((L^3 - \lambda^3)^{1/3}, t) \cdot n(\lambda, t) \cdot d\lambda \quad (176)$$

$$D^a(L, t) = \int_0^\infty \alpha(L, \lambda) \cdot K(L, \lambda) \cdot n(L, t) \cdot n(\lambda, t) \cdot d\lambda \quad (177)$$

$$B^b(L, t) = \int_L^\infty S(\lambda) \cdot \Gamma(L, \lambda) \cdot n(\lambda, t) \cdot d\lambda \quad (178)$$

$$D^b(L, t) = S(L) \cdot n(L, t) \quad (179)$$

On précise les relations entre les noyaux exprimés en volume et en taille :

$$K'(v, \epsilon) = K'(L^3, \lambda^3) = K(L, \lambda) \quad (180)$$

$$S'(v) = S'(L^3) = S(L) \quad (181)$$

Le bilan est présenté ici sous forme continue (intégrale), mais peut cependant être discrétisé en somme lorsque la coordonnée interne étudiée est discrète (Vanni [2000]). Le bilan de base étant posé, présentons les principales méthodes existant pour le résoudre.

1.3 Méthodes de résolution du bilan de population

1.3.1 Les méthodes usuelles de résolution d'un bilan de population

Une fois le bilan de population formulé, la question de sa résolution se pose. Les principales méthodes sont :

- **La méthode des classes.** Dans ce cas, la coordonnée interne suivie (ici la taille) est discrétisée en un nombre fini de classes. A noter que cette discrétisation est rarement linéaire de par la gamme de tailles pouvant être balayée par le phénomène de coagulation. Cette discrétisation permet une simplification des termes en jeu, et donc de la résolution du bilan. L'avantage majeur de cette méthode est de pouvoir observer directement l'évolution de la distribution de taille. Cependant, cette dernière nécessite en général une division de l'espace de résolution fine pour être précise, et en conséquence la résolution simultanée d'un grand nombre d'équations. La littérature propose de nombreux travaux résolvant un bilan de population par une méthode des classes (Batterham et al. [1981], Hounslow et al. [1988], Kostoglou et Karabelas [1994], Kumar et Ramkrishna [1996], Tourbin [2006]). En pratique, cette méthode est rarement implémentée dans un code CFD, car trop coûteuse en temps de calcul.
- **Les méthodes de Monte Carlo.** On considère ici une population de particules qui va subir un processus de naissance-mort. Les temps de calcul par cette méthode étant en général élevés, le nombre de particules considéré est souvent faible. On distingue plusieurs simulations de Monte Carlo, parmi lesquelles les simulations à volume constant, ou encore à nombre constant. Ces méthodes sont décrites dans la littérature, qui donne accès à plus de détails quant au principe et à la mise en œuvre de ce type de simulation (Lee et Matsoukas [2000], Lin et al. [2002], Zhao et Zheng [2013]).
- **La méthode standard des moments (SMM : Standard Method of Moments).** Cette méthode se base sur le suivi des moments de la distribution de tailles de particules plutôt que le suivi de la distribution en elle-même. Cette approche, utilisée avec succès par de nombreux auteurs (McGraw et Saunders [1984], Pratsinis [1988], Jurcik and Brock [1993]), nécessite une réécriture du bilan de population en fonction des moments de la distribution, et présente un intérêt majeur : en suivant les moments, le nombre d'équations à résoudre en simultané est drastiquement réduit par rapport aux autres méthodes (en général, 4 à 5 moments sont suivis, impliquant le même nombre d'équations). En résulte un temps de calcul particulièrement intéressant, expliquant le succès de cette méthode lorsque l'on considère l'intégration d'un bilan de population à un code CFD. Cependant, la méthode SMM présente une limitation majeure : seuls des noyaux indépendants de la taille peuvent être manipulés correctement.
- **La méthode de quadrature des moments (QMOM : Quadrature Method Of Moments).** Dans l'objectif d'intégrer une résolution de bilan de po-

pulation à une simulation CFD, les méthodes précédentes présentent des limitations particulièrement gênantes. Alors que la méthode des classes et la méthode de Monte-Carlo vont nécessiter beaucoup de ressources pour proposer une résolution précise, la méthode standard des moments ne pourra manipuler que des noyaux indépendants de la taille, ce qui est particulièrement limitant lors de l'étude de la coagulation. En appliquant la résolution de bilan de population à un aérosol, McGraw [1997] a proposé une alternative : la méthode de quadrature des moments, faisant intervenir une quadrature de Gauss. Séduits par les nombreux avantages qu'elle propose (manipulation de noyaux dépendants de la taille, simulation rapide, mise en œuvre aisée dans un code de CFD), de nombreux auteurs ont utilisé cette méthode avec succès (McGraw [1997], Marchisio et al. [2003a,b], Prat et Ducoste [2006, 2007], Vlieghe [2014], Shen et Maa [2015]).

La suite du paragraphe présente les détails de cette méthode, de la conversion du bilan initial à l'application de l'approximation de quadrature.

1.3.2 Introduction aux moments d'une distribution

Par définition, les moments sont des expressions mathématiques permettant de caractériser une loi de distribution. Dans le cas d'un système homogène, en considérant la longueur comme variable interne, le moment d'ordre k s'exprime ainsi :

$$m_k(t) = \int_0^\infty L^k \cdot n(L, t) \cdot dL \quad (182)$$

Les cinq premiers moments ($m_0, m_1 \dots m_4$) vont être d'intérêt particulier car vont pouvoir **décrire des caractéristiques de la distribution étudiée** :

- Le nombre total de particules à l'instant t est égal à m_0 ;
- La taille moyenne des agrégats L_m est reliée aux moments m_1 et m_0 par l'équation : $L_m = k_L \cdot \frac{m_1}{m_0}$, où k_L est un facteur de forme lié à la taille ;
- La surface moyenne des agrégats S_m est reliée aux moments m_2 et m_0 par l'équation : $A_m = k_A \cdot \frac{m_2}{m_0}$, où k_A est un facteur de forme surfacique ;
- Le volume moyen des agrégats V_m est relié aux moments m_3 et m_0 par l'équation : $V_m = k_V \cdot \frac{m_3}{m_0}$, où k_V est un facteur de forme volumique.

Grâce à cette approche, il est en outre possible de définir des diamètres moyens de la distribution :

- $d_{43} = \frac{m_4}{m_3}$ représente le diamètre moyen en volume de la distribution ;
- $d_{32} = \frac{m_3}{m_2}$ représente le diamètre moyen en surface (aussi appelé diamètre de Sauter) de la distribution ;
- $d_{10} = \frac{m_1}{m_0}$ représente le diamètre moyen en nombre de la distribution.

En granulométrie, les moments sont donc des outils particulièrement pratiques pour caractériser une distribution.

1.3.3 Transformation du bilan de population

Le bilan de population comme présenté par l'équation 175 est exprimé en fonction de la densité de particules $n(L, t)$. En appliquant l'équation 182 au bilan de population ($y^3 = L^3 - \lambda^3$) présenté en amont, on obtient le bilan suivant dans le cas de l'agrégation :

$$\frac{dm_k(t)}{dt} = \overline{B}_k^a(t) - \overline{D}_k^a(t) + \overline{B}_k^b(t) - \overline{D}_k^b(t) \quad (183)$$

Avec :

$$\overline{B}_k^a(t) = \frac{1}{2} \cdot \int_0^\infty n(\lambda, t) \cdot \int_0^\infty \alpha(y, \lambda) \cdot K(y, \lambda) \cdot (y^3 + \lambda^3)^{k/3} \cdot n(y, t) \cdot dy \cdot d\lambda \quad (184)$$

$$\overline{D}_k^a(t) = \int_0^\infty L^k \cdot n(L, t) \cdot \int_0^\infty K(L, \lambda) \cdot n(\lambda, t) \cdot d\lambda \cdot dL \quad (185)$$

$$\overline{B}_k^b(t) = \int_0^\infty L^k \int_0^\infty S(\lambda) \cdot \Gamma(L, \lambda) \cdot n(\lambda, t) \cdot d\lambda \cdot dL \quad (186)$$

$$\overline{D}_k^b(t) = \int_0^\infty L^k S(L) \cdot n(L, t) \cdot dL \quad (187)$$

Ce bilan est résolu lors de l'utilisation de la SMM.

1.3.4 Utilisation d'une approximation de quadrature

Contrairement à la SMM, la QMOM fait appel à une quadrature de Gauss afin de simplifier le bilan sur les moments. La quadrature d'ordre N_q appliquée à $m_k(t)$ s'exprime comme suit :

$$m_k(t) \approx \sum_{i=1}^{N_q} w_i(t) \cdot L_i^k(t) \quad (188)$$

$L_i(t)$ est l'abscisse i de la quadrature à l'instant t et $w_i(t)$ le poids associé à cette abscisse. La connaissance de $2 \cdot N_q$ moments permet de construire une quadrature d'ordre N_q . Une QMOM d'ordre 3 nécessitera donc la connaissance des moments $m_0 \dots m_5$.

La question de l'ordre optimal de la QMOM se pose alors. Les travaux de Marchisio et al. [2003b] ont montré que l'ordre 3 proposait le meilleur compromis précision/temps de calcul. **On utilisera donc une approximation d'ordre 3 dans la suite de ce travail.** Bien que ne permettant pas la reconstruction d'une distribution de taille de particules à proprement parler, les poids et abscisses permettent néanmoins une approximation de cette dernière, l'approximation de quadrature s'appliquant à $n(L, t)$ comme suit :

$$n(L, t) \approx \sum_{i=1}^{N_q} w_i(t) \cdot \delta[L - L_i(t)] \quad (189)$$

L'application de l'approximation de quadrature au bilan présenté en équation 183 permet d'obtenir le bilan fondamental de la méthode de quadrature des moments (Marchisio et al. [2003b]) :

$$\frac{dm_k(t)}{dt} = \overline{B_k^{a, QMOM}}(t) - \overline{D_k^{a, QMOM}}(t) + \overline{B_k^{b, QMOM}}(t) - \overline{D_k^{b, QMOM}}(t) \quad (190)$$

Avec :

$$\overline{B_k^{a, QMOM}}(t) = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{N_q} w_i \sum_{j=1}^{N_q} w_j \cdot (L_i^3 + L_j^3)^{k/3} \cdot \alpha(L_i, L_j) \cdot K(L_i, L_j) \quad (191)$$

$$\overline{D_k^{a, QMOM}}(t) = \sum_{i=1}^{N_q} L_i^k \cdot w_i \sum_{j=1}^{N_q} \alpha(L_i, L_j) \cdot K(L_i, L_j) \cdot w_j \quad (192)$$

$$\overline{B_k^{b, QMOM}}(t) = \sum_{i=1}^{N_q} S(L_i) \cdot \int_0^\infty L^k \cdot \Gamma(L, L_i) \cdot dL \cdot w_i \quad (193)$$

$$\overline{D_k^{b, QMOM}}(t) = \sum_{i=1}^{N_q} L_i^k \cdot S(L_i) \cdot w_i \quad (194)$$

A ce stade, les poids et abscisses restent cependant inconnus. On présente par la suite une méthode permettant leur estimation.

1.3.5 Détermination des poids et abscisses

Tout l'objectif de la méthode est de déterminer les poids (w_i) et abscisses (L_i) permettant de décrire l'évolution des moments. L'utilisation d'une QMOM d'ordre 3 implique la détermination de trois couples poids-abscisses. Cette détermination peut s'effectuer à l'aide de l'algorithme Produit-Différence de Gordon (Gordon [1968]), qui sera utilisé ici. Cet algorithme permet de minimiser l'erreur introduite en remplaçant l'expression intégrale du moment m_k par l'approximation de quadrature. L'algorithme Produit-Différence, relativement simple à mettre en œuvre, a été utilisé avec succès et détaillé dans de nombreux travaux utilisant la quadrature des moments (McGraw [1997], Marchisio et al. [2003a,b], Vlieghe [2014]). Cependant, d'autres algorithmes de détermination des poids et abscisses existent, comme l'algorithme de Wheeler (Wheeler [1974]) qui a aussi été appliqué à la quadrature des moments (Fox [2009], Yuan et Fox [2011]). Une comparaison entre plusieurs algorithmes appliqués à la quadrature des moments a été récemment proposée dans la littérature (John et Thein [2012]).

1.4 Écriture du bilan de population en fonction de la dimension fractale D_f

1.4.1 Expression du bilan de population

Le bilan tel qu'explicité précédemment nécessite l'approximation de sphéricité. Les chapitres précédents ont montré, à partir d'une analyse de la dimension fractale, que les agrégats formés lors de l'agrégation des latex étudiés n'étaient pas sphériques. Récemment, Vlieghe et al. [2016] ont proposé, comme suggéré par Wang et al. [2005], une généralisation du bilan de population en longueur proposé par Marchisio au cas où les particules peuvent être caractérisées par leur dimension fractale D_f . Cette étude paraît particulièrement adaptée à notre cas. L'expression du bilan proposée dans ces travaux est donnée par l'équation 183, où la dimension fractale est introduite dans les termes de naissance et de mort comme suit, en appliquant le changement de variable $y^{D_f} = L^{D_f} - \lambda^{D_f}$ (Vlieghe [2014], Vlieghe et al. [2016]) :

$$\overline{B}_k^a(t) = \frac{1}{2} \cdot \int_0^\infty n(\lambda, t) \cdot \int_0^\infty \alpha(y, \lambda) \cdot K(y, \lambda) \cdot (y^{D_f} + \lambda^{D_f})^{k/D_f} \cdot n(y, t) \cdot dy \cdot d\lambda \quad (195)$$

$$\overline{D}_k^a(t) = \int_0^\infty L^k \cdot n(L, t) \cdot \int_0^\infty \alpha(L, \lambda) \cdot K(L, \lambda) \cdot n(\lambda, t) \cdot d\lambda \cdot dL \quad (196)$$

$$\overline{B}_k^b(t) = \int_0^\infty L^k \int_0^\infty S(\lambda) \cdot \Gamma(L, \lambda) \cdot n(\lambda, t) \cdot d\lambda \cdot dL \quad (197)$$

$$\overline{D}_k^b(t) = \int_0^\infty L^k S(L) \cdot n(L, t) \cdot dL \quad (198)$$

En appliquant l'approximation de quadrature, ces expressions deviennent alors :

$$\overline{B}_k^{a, QMOM}(t) = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{N_q} w_i \sum_{j=1}^{N_q} w_j \cdot (L_i^{D_f} + L_j^{D_f})^{k/3} \cdot \alpha(L_i, L_j) \cdot K(L_i, L_j) \quad (199)$$

$$\overline{D}_k^{a, QMOM}(t) = \sum_{i=1}^{N_q} L_i^k \cdot w_i \sum_{j=1}^{N_q} \alpha(L_i, L_j) \cdot K(L_i, L_j) \cdot w_j \quad (200)$$

$$\overline{B}_k^{b, QMOM}(t) = \sum_{i=1}^{N_q} S(L_i) \cdot \int_0^\infty L^k \cdot \Gamma(L, L_i) \cdot dL \cdot w_i \quad (201)$$

$$\overline{D}_k^{b, QMOM}(t) = \sum_{i=1}^{N_q} L_i^k \cdot S(L_i) \cdot w_i \quad (202)$$

Les expressions 199 à 202 sont celles qui vont être utilisées dans la suite de ce travail. Les détails sur la démarche conduisant à ces expressions sont fournis dans les travaux de Vlieghe [2014].

1.4.2 Noyaux et efficacités

Désormais, précisons les expressions des noyaux et efficacités adoptées pour la résolution du bilan de population :

- L'efficacité curvilinéaire (on considère la suspension totalement destabilisée) considérée est celle proposée par Selomulya et al. [2003] et introduite dans le Chapitre 1. On rappelle l'expression de cette efficacité, composée de paramètres ajustables α_{max} , x et y :

$$\alpha(L, \lambda) = \alpha_{max} \cdot \frac{\exp(-x \cdot (1 - \frac{n_p}{n_g})^2)}{(n_p \cdot n_g)^y} \quad (203)$$

n_p et n_g désignent le nombre de particules primaires dans le plus petit et le plus gros des agrégats. Si l'on veut tenir compte de la morphologie des agrégats, on exprime n_p et n_g en fonction de D_f de la manière suivante (Vlieghe [2014]) :

$$n_p = \left(\frac{\min(L, \lambda)}{2 \cdot a} \right)^{D_f} \quad (204)$$

$$n_g = \left(\frac{\max(L, \lambda)}{2 \cdot a} \right)^{D_f} \quad (205)$$

- Le noyau de coagulation est le noyau orthocinétique exprimé en fonction de la taille des particules, soit d'après Smoluchowski (Chapitre 1) :

$$K(L_i, L_j) = \frac{G}{6} (L_i + L_j)^3 \quad (206)$$

- En l'absence d'informations spécifiques sur la rupture en réacteur de Taylor-Couette pour le latex étudié (qui sera par nature bien différente de celle observée en milliréacteur de par l'hydrodynamique différente), on choisit un noyau de rupture sous forme de loi de puissance, avec les paramètres a et b ajustables :

$$S(L_i) = a \cdot G^b \cdot \left(\frac{L_i}{L_0} \right)^{3 - \frac{2}{3} D_f} \quad (207)$$

- On considère une distribution uniforme de produits de rupture. Vlieghe [2014] a alors proposé l'expression suivante, dépendant de D_f :

$$\Gamma(L, L_i) = \frac{2 \cdot D_f \cdot L^{D_f - 1}}{L_i^{D_f}} \quad (208)$$

2 Partie expérimentale

2.1 Présentation du dispositif

La coagulation des latex est ici mise en œuvre dans un réacteur de Taylor-Couette, qui présente l'avantage d'un comportement hydrodynamique homogène et qui va permettre un suivi analytique simplifié par rapport au tube millimétrique. Le réacteur est présenté sur la Figure 120.

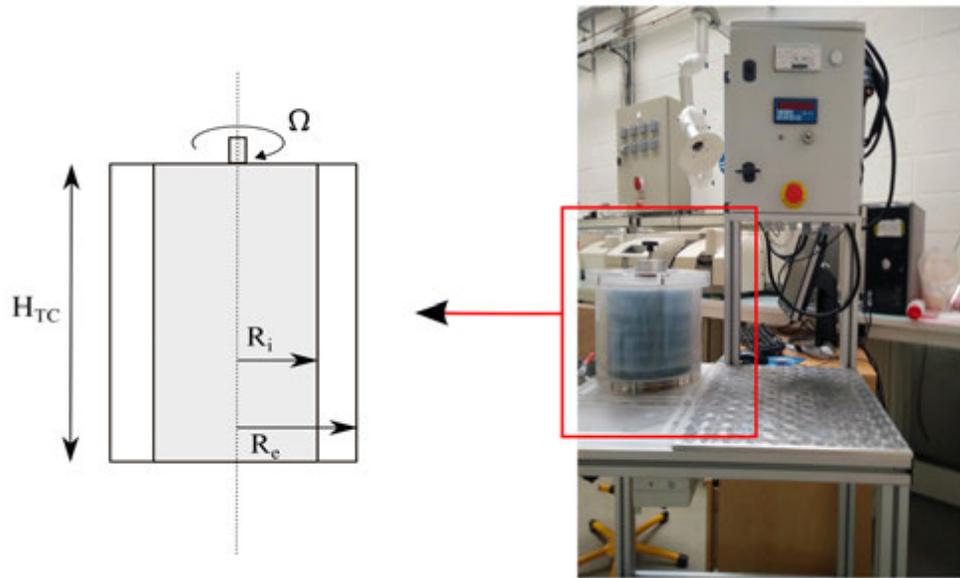


Figure 120 – Réacteur de Taylor-Couette utilisé pour les expériences

Avec $R_i = 10$ cm, $R_e = 11,5$ cm et $H_{TC} = 20$ cm.

Afin d'analyser en continu l'évolution de la distribution de taille, le **réacteur est directement relié à la cellule d'analyse du Mastersizer 2000** par le biais de tubes flexibles. L'utilisation d'une méthode de SLS va en outre permettre l'obtention de D_f par analyse des données brutes. Une pompe péristaltique, placée en aval de la cellule d'analyse, permet l'aspiration de la suspension et le refoulement dans le réacteur. La mesure de distribution de tailles est effectuée toutes les 25 s. Le débit de la pompe est tel que le cisaillement moyen au niveau des tuyaux de la pompe est inférieur au taux de cisaillement moyen dans le réacteur. Les solutions utilisées sont au préalable dégazées à l'aide d'un bain à ultrasons afin d'éviter la présence de bulles d'air dans le mélange initial. Les déstabilisations sont réalisées à l'acide sulfurique ($0,01$ mol.L⁻¹), et le taux de cisaillement moyen dans le réacteur est tel que le régime est turbulent, comme le montrent les valeurs de Re et Ta correspondant aux valeurs de G étudiées par la suite, présentées dans le Tableau 39. .

Tableau 39 – Valeurs de G , Re et Ta étudiées

G (s^{-1})	Re (-)	Ta (-)
87	6000	$5,4 \cdot 10^6$
115	7500	$8,4 \cdot 10^6$
160	9750	$1,4 \cdot 10^7$

2.2 Résultats expérimentaux

2.2.1 Calcul des moments expérimentaux

Par défaut, les résultats donnés par le granulomètre sont des distributions volumiques. On détaille la conversion proposée par le code fourni (Vlieghe [2014]).

On appelle x_i le diamètre associé à la classe granulométrique i , L_i^c la borne inférieure de cette classe et L_{i+1}^c la borne supérieure. x_i s'exprime comme suit (moyenne géométrique pour une distribution logarithmique) :

$$x_i = \sqrt{L_i^c \cdot L_{i+1}^c} \quad (209)$$

La mesure permet l'obtention de V_i , fraction volumique de particules dans la classe i . La première étape est la conversion du nombre d'agrégats par unité de volume N_i . Pour ce faire, il est nécessaire de connaître $v(x_i)$, volume représentatif d'une particule de la classe i . Ce volume est estimé à l'aide de la dimension fractale de la manière suivante :

$$v(x_i) = v_0 \cdot \left(\frac{x_i}{2.a}\right)^{D_f} \quad (210)$$

où v_0 est le volume d'une particule primaire (de diamètre $2.a$). On en déduit N_i :

$$N_i = \frac{V_i \cdot \phi}{v(x_i)} \quad (211)$$

Puis, à partir de N_i , on calcule la densité en nombre $n(x_i)$:

$$n(x_i) = \frac{N_i}{L_{i+1}^c - L_i^c} \quad (212)$$

On peut alors calculer m_k expérimental :

$$m_k = \sum_i \int_{L_i^c}^{L_{i+1}^c} L^k \cdot n(L) \cdot dL = \sum_i n(x_i) \cdot \frac{1}{k+1} \cdot [(L_{i+1}^c)^{k+1} - (L_i^c)^{k+1}] \quad (213)$$

2.2.2 Paramètres du modèle et conditions expérimentales

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été modélisés à l'aide des expériences réalisées avec le latex L_{d3} , à $G = 87 \text{ s}^{-1}$ et 160 s^{-1} . Les paramètres ajustés sont récapitulés dans le Tableau 40, et les expressions de noyaux, efficacités et fonction de distribution obtenus avec ces paramètres sont fournis dans le Tableau 41 :

Tableau 40 – Paramètres de modélisation pour la quadrature des moments

α_{max}	0,2
x	0,003
y	0,3
a	5e-14
b	3,5

Tableau 41 – Récapitulatif des noyaux et efficacités

Eff. agrég.	Noyau agrég.	Noyau rupt.	Fonct. distrib.
$0,2 \cdot \frac{\exp(-0,003 \cdot (1 - \frac{n_p}{n_g})^2)}{(n_p \cdot n_g)^{0,3}}$	$\frac{G}{6} \cdot (L_i + L_j)^3$	$5 \cdot 10^{-14} \cdot G^{3,5} \cdot (\frac{L_i}{L_0})^{3 - \frac{2}{3} D_f}$	$\frac{2 \cdot D_f \cdot L^{D_f - 1}}{L_i^{D_f}}$

Les expériences présentées ci-après sont récapitulées dans le Tableau 42. Ces dernières sont réalisées en conditions turbulentes et à la température $T = 20^\circ\text{C}$. Les valeurs de D_f sont obtenues sur les données moyennées correspondant aux agrégats les plus larges.

Tableau 42 – Expériences menées en réacteur de Taylor-Couette

Latex	$G \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\phi \text{ (-)}$	$D_f \text{ (-)}$
L_{d3}	160	$1,5 \cdot 10^{-5}$	1,54
L_{d3}	87	$1,5 \cdot 10^{-5}$	1,52
L_{d2}	115	$1,65 \cdot 10^{-5}$	1,71

2.2.3 Evolution des moments pour le latex L_{d3}

En premier lieu, on s'intéresse au latex L_{d3} , ($d_{av} = 422 \text{ nm}$). Une première expérience est menée à $G = 160 \text{ s}^{-1}$ et $\phi = 1,5 \cdot 10^{-5}$. L'évolution expérimentale du rapport $m_0(t)/m_0(0)$ obtenue est présentée par la Figure 121).

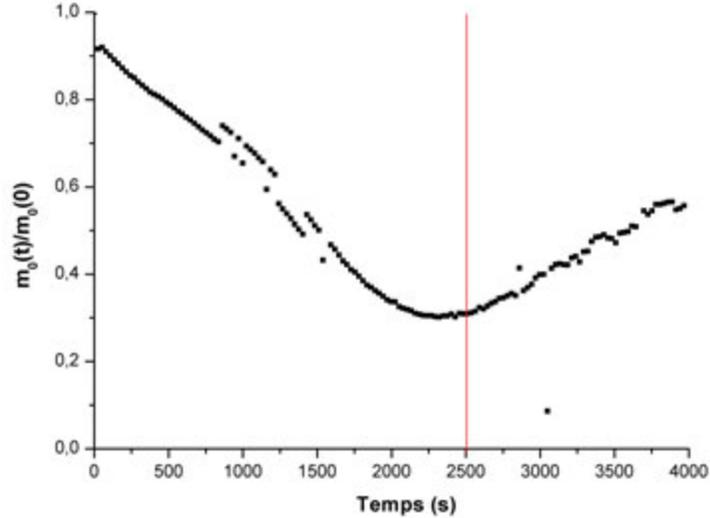


Figure 121 – Evolution du rapport $m_0(t)/m_0(0)$ (Latex L_{d3} , $G = 160 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 1,5 \cdot 10^{-5}$)

$m_0(t)/m_0(0)$ décroît d'abord avec le temps, puis à partir d'environ 2500 s, on observe l'évolution inverse. Expérimentalement, on note, de manière concomitante avec l'inversion de l'évolution du moment d'ordre zéro, l'apparition de larges agrégats à la surface du réacteur. Cette flottaison est due à la diminution de la densité de l'agrégat lorsque celui-ci grossit. Ce phénomène est d'ailleurs traduit par les faibles valeurs de D_f obtenues avec ce latex. En pratique, nous ne tiendrons donc pas compte des résultats présentés à partir du moment où ce phénomène se manifeste (indiqué par une ligne rouge sur la Figure 121). Idéalement, la visualisation du plateau d'équilibre est souhaitée afin de valider la pertinence des paramètres de rupture choisis. Dans ce cas, les valeurs proposées pour les paramètres liés à la rupture seront donc à interpréter avec précaution, les valeurs à analyser étant tronquées avant l'établissement net du plateau. Notons cependant que la nette diminution de la pente de la courbe dans la partie analysée est significative d'un état d'équilibre pratiquement atteint. L'évolution des 6 premiers moments adimensionnalisés (obtenus expérimentalement et avec la quadrature des moments) pour $G = 160 \text{ s}^{-1}$ est présentée par la Figure 122. Cette évolution a aussi été suivie pour une seconde expérience, réalisée avec le même latex à la même fraction volumique, mais à $G = 87 \text{ s}^{-1}$ (Figure 123).

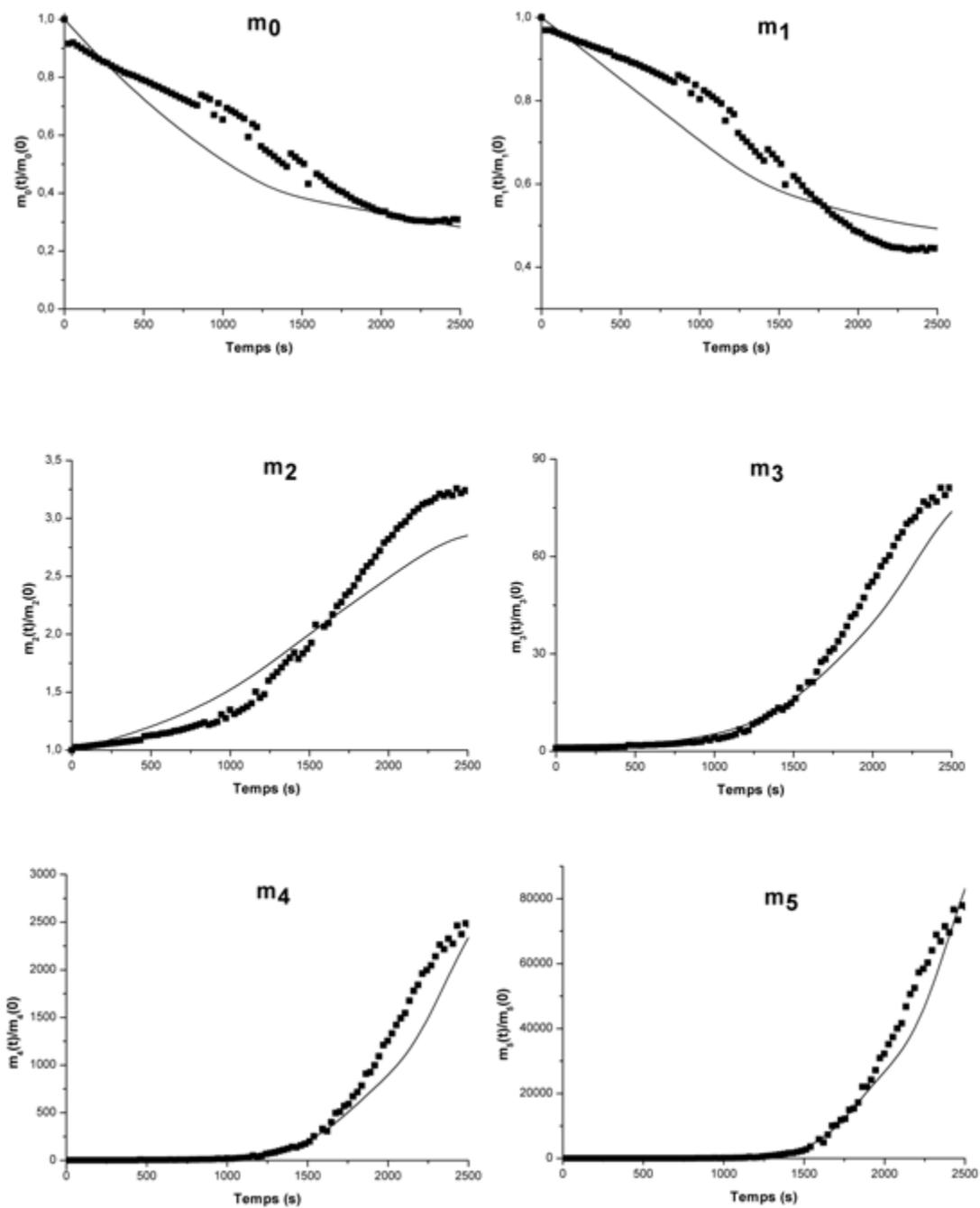


Figure 122 – Evolution des moments expérimentaux et calculés par la méthode QMOM (Latex L_{d3} , $G = 160 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 1,5 \cdot 10^{-5}$)

2.2 Résultats expérimentaux

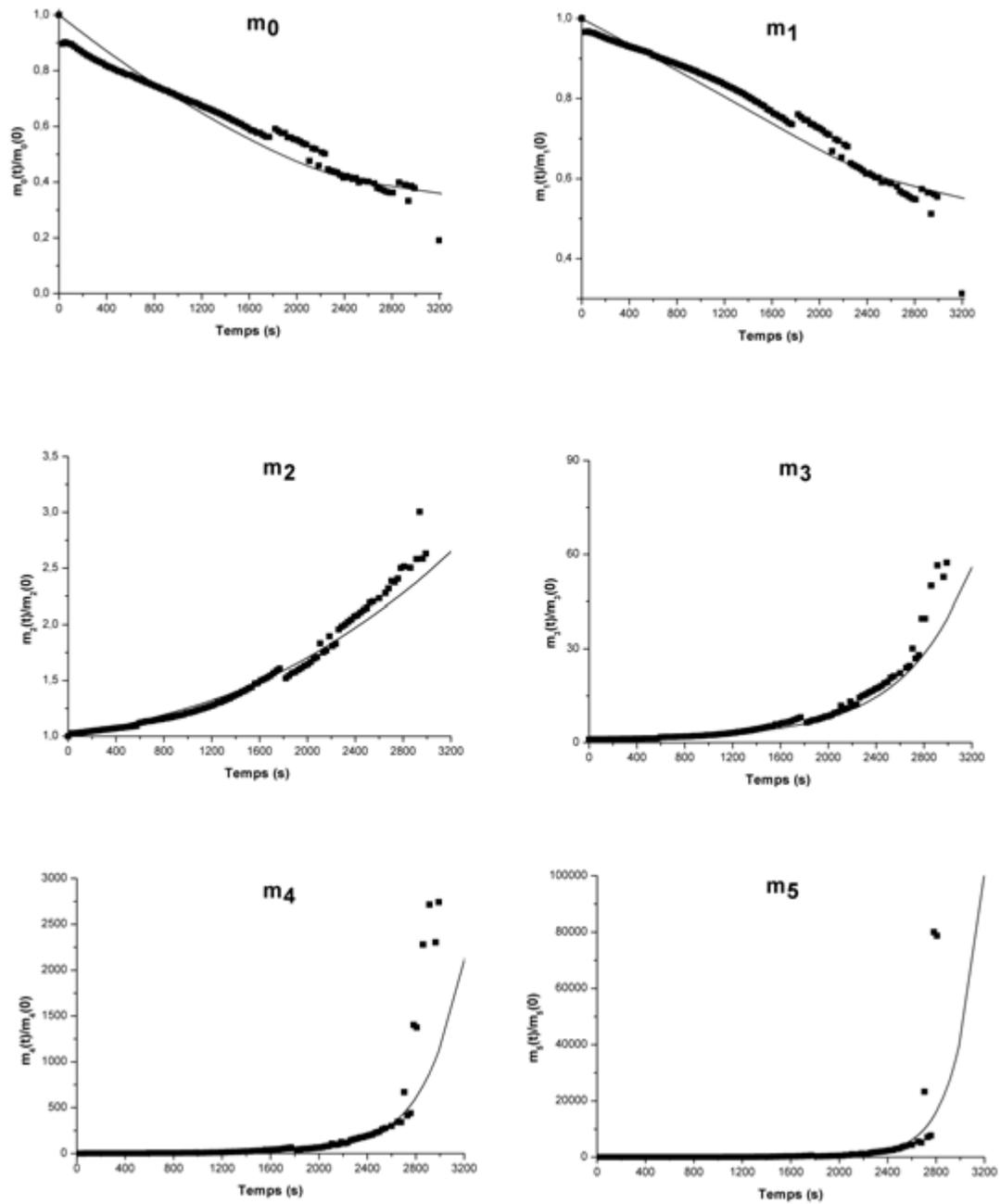


Figure 123 – Evolution des moments expérimentaux et calculés par la méthode QMOM (Latex L_{d3} , $G = 87 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 1,5 \cdot 10^{-5}$)

Dans le cas des deux expériences, on remarque que le modèle d'agrégation-rupture proposé, combiné avec la méthode de quadrature des moments, propose une bonne adéquation avec les résultats expérimentaux, et ce pour les 6 moments considérés. On constate aussi une décroissance des moments d'ordre inférieur à la dimension fractale (soit ici 0 et 1), confirmant la prédominance de l'agrégation sur la rupture aux conditions d'étude.

La connaissance des moments va permettre de remonter à des grandeurs plus parlantes : les diamètres d_{43} , d_{32} et d_{10} . La Figure 124 présente les évolutions expérimentales et théoriques de ces diamètres pour l'expérience réalisée à $G = 160 \text{ s}^{-1}$. La Figure 125 présente les mêmes grandeurs pour l'expérience à $G = 87 \text{ s}^{-1}$. Là encore le modèle ajusté permet de rendre compte de l'évolution expérimentale des différents diamètres d'intérêt.

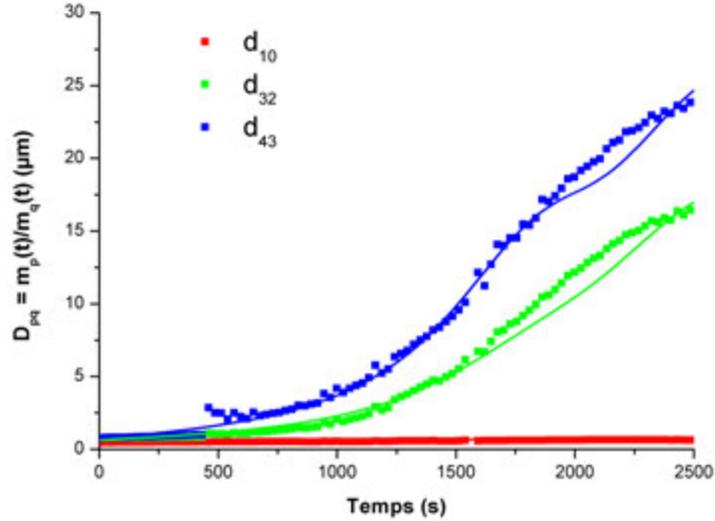


Figure 124 – d_{43} , d_{32} et d_{10} expérimentaux (points) et modélisés (lignes) (Latex L_{d3} , $G = 160 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 1,5 \cdot 10^{-5}$)

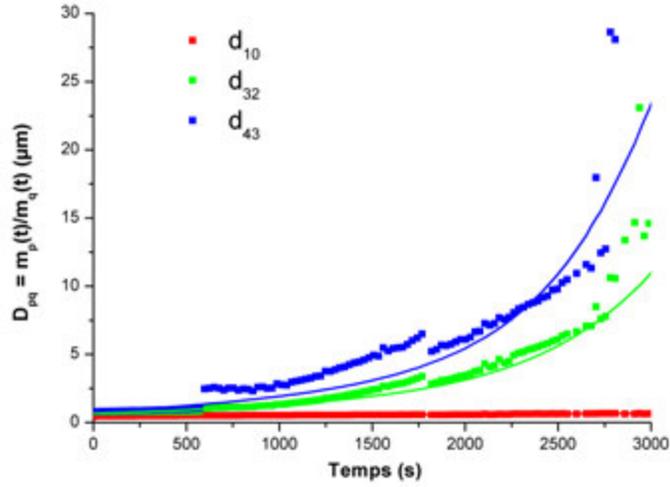


Figure 125 – d_{43} , d_{32} et d_{10} expérimentaux (points) et modélisés (lignes) (Latex L_{d3} , $G = 87 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 1,5 \cdot 10^{-5}$)

2.2.4 Evolution des moments pour le latex L_{d2}

Désormais, on réalise une expérience avec le latex L_{d2} ($G = 115 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 1,65 \cdot 10^{-5}$). L'objectif est de voir si le modèle obtenu pour le latex L_{d3} est applicable à ce latex, et dans quelles conditions. Tout d'abord, observons l'évolution du rapport $m_0(t)/m_0(0)$, obtenu par l'expérience (Figure 126).

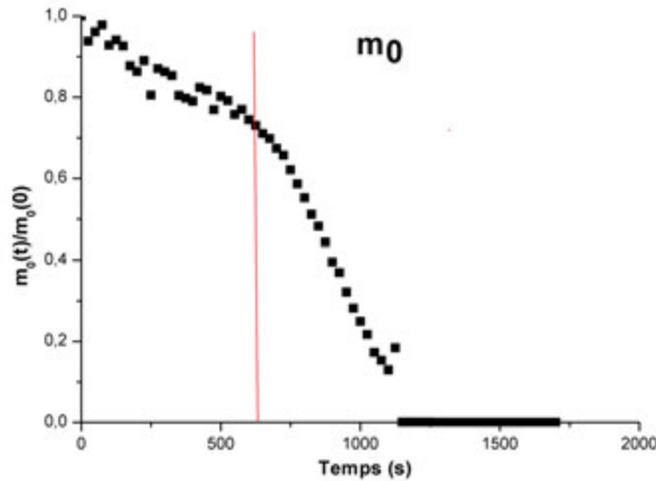


Figure 126 – Evolution de $m_0(t)/m_0(0)$ expérimental (Latex L_{d2} , $G = 115 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 1,65 \cdot 10^{-5}$)

On constate la présence de deux tendances bien distinctes. La rupture dans l'évolution du rapport de moments, observée au bout de 600 s, peut être due à deux phénomènes :

- L'influence du mouvement Brownien. Pour cette taille de particules initiales, il est en effet possible que la coagulation initiale soit exclusivement dominée par le mouvement Brownien. En calculant $\bar{P}e$, on trouve une valeur de 0,03, proche de la limite à partir de laquelle l'hydrodynamique intervient avec certitude (0,1) et ne permettant donc pas de trancher.
- Un dysfonctionnement de l'analyse. De par la très faible concentration en latex étudiée, cette hypothèse est probable. L'apparition d'agrégats bien plus larges, ou de légères bulles d'air, peuvent en effet partiellement occulter le signal des plus petites particules : en résulte une surestimation de la coagulation. Le trou observé dans l'acquisition aux alentours de $t = 1200$ s semble favoriser cette hypothèse.

Afin de confirmer l'une des hypothèses, appliquons le modèle précédemment ajusté (qui ne fait intervenir que l'hydrodynamique et dont les paramètres sont *a priori* indépendants de la taille initiale des particules). La correspondance du modèle ou non à la décroissance expérimentale initiale va permettre de privilégier une piste au détriment de l'autre. Les résultats obtenus sont présentés Figure 127.

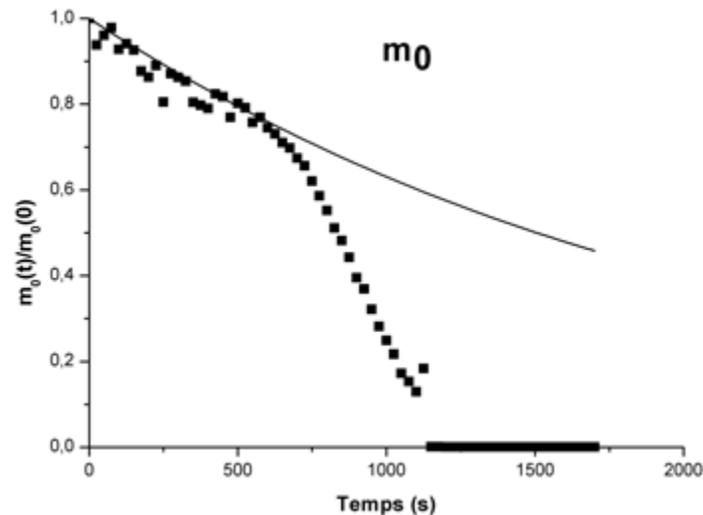


Figure 127 – Evolution de $m_0(t)/m_0(0)$ modélisée par la méthode QMOM (paramètres ajustés)

On constate un excellent accord entre le modèle, ajusté sur les expériences réalisées avec le latex L_{d3} en coagulation orthocinétique et les données expérimentales en dessous de $t = 600$ s. Dans ces conditions, les phénomènes d'agrégation ne sont donc pas régis par le mouvement Brownien, et le modèle déterminé à partir du latex L_{d2} reste applicable sur une dizaine de minutes. La suite des résultats est donc présentée jusqu'à $t = 600$ s. Les évolutions des cinq premiers moments adimensionnalisés sont présentées Figure 128.

On constate un accord très correct entre l'évolution des quatre premiers moments calculés et mesurés. Cependant, le modèle échoue à parfaitement retranscrire l'évolution des deux derniers moments, certainement du fait de l'incertitude sur les expressions de rupture mentionnée auparavant, qui peut commencer à intervenir aux alentours de $t = 600$ s.

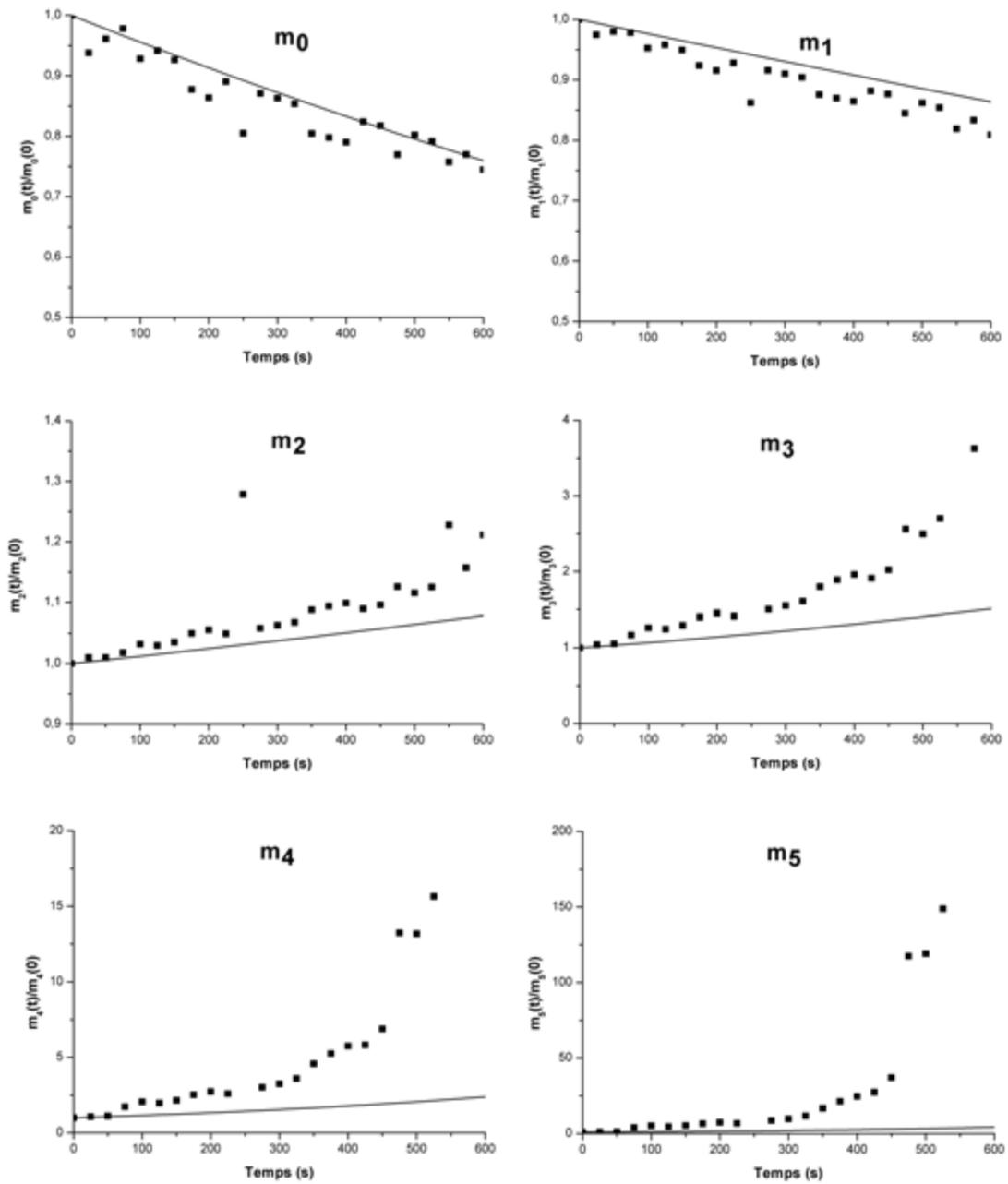


Figure 128 – Evolution des moments expérimentaux et calculés par la méthode QMOM (Latex L_{d2} , $G = 115 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 1,65 \cdot 10^{-5}$)

3 Conclusion

Ce chapitre a permis l'introduction de la méthode de quadrature des moments pour la détermination de paramètres cinétiques. La bibliographie nous montre que cette approche possède de nombreux avantages, comme la rapidité de calcul et la facilité d'implémentation dans un code CFD. A l'aide de modèles semi-empiriques, des expressions d'efficacité d'agrégation ainsi que de noyau et fréquence de rupture sont proposés et utilisés sur des résultats expérimentaux obtenus en réacteur de Taylor-Couette. Ces expériences ont permis de mettre en exergue des limitations particulièrement handicapantes, liées aux propriétés des latex fournis. Alors que des soucis d'analyse empêchent l'obtention d'informations fiables avec le latex L_{d2} passé un certain temps d'expérience, la formation d'agrégats poreux avec le latex L_{d3} empêche l'observation correcte de l'état d'équilibre agrégation/rupture. Idéalement, des essais avec un latex acrylique de diamètre initial plus grand sont donc préconisés. Les expressions proposées pour la rupture, pouvant être validées par l'accord expérience/modèle au plateau d'équilibre, sont à considérer avec grande précaution. Cependant, même la simple connaissance de l'agrégation initiale permet d'obtenir des informations sur les noyaux d'agrégation, et montre des résultats convaincants sur le latex L_{d3} , et encourageants avec le latex L_{d2} . L'efficacité d'agrégation proposée par cette méthode, contrairement à celle exprimée au chapitre 4, permet de prendre en compte à la fois la structure des agrégats formés et l'influence du rapport de tailles de particules sur l'efficacité, proposant alors une amélioration significative à l'efficacité constante introduite au chapitre précédent.

Bien que parcellaires, les informations expérimentales amenées dans ce chapitre fournissent une base de travail pour une campagne d'expériences en réacteur de Taylor Couette plus poussée, explorant une gamme de taux de cisaillement moyens plus étendue et un panel de tailles initiales de latex plus vaste.

Conclusion

et

Perspectives

Conclusion générale

L'objectif principal de ces travaux de thèse était de mener l'étude de la coagulation de latex acrylique, plus particulièrement en réacteur millimétrique. L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence que la coagulation est une problématique ancienne et particulièrement documentée, pouvant faire appel à des notions d'hydrodynamique et de physico-chimie relativement complexes. Industriellement, la coagulation se déroule en réacteur, et est donc particulièrement dépendante de l'hydrodynamique. Cependant, selon le type de réacteur considéré, les caractéristiques hydrodynamiques peuvent y être inhomogènes, complexifiant l'étude du phénomène, nécessitant le recours à un couplage CFD-PBE pour tenir compte de cette hétérogénéité. Dans le cas d'un réacteur tubulaire millimétrique, envisagé en premier lieu pour l'étude, le profil de vitesses (et donc de cisaillements) est parfaitement connu. Malgré les avantages certains amenés par l'utilisation d'un réacteur tubulaire (contrôle de l'hydrodynamique et des conditions opératoires), on remarque que la littérature propose assez peu d'expériences de coagulation dans ces dispositifs, qui plus est lorsqu'il s'agit de coagulation de latex.

Les premiers travaux expérimentaux, présentés dans le chapitre 2, ont porté sur la caractérisation des latex acryliques fournis par ARKEMA. Cette caractérisation, primordiale à toute étude de coagulation, a permis de fournir de nombreuses informations quant à la taille initiale des particules, mais aussi la densité du polymère les constituant et la rhéologie de ces émulsions. Dans un réacteur en fonctionnement, le comportement hydrodynamique du latex dilué peut raisonnablement être assimilé à celui de l'eau. La caractérisation des indices optiques a aussi été effectuée. Ces indices, indispensables à l'utilisation de la théorie de Mie, sont essentiels à l'utilisation de techniques analytiques de type SLS (comme les Mastersizer 2000 et 3000). Un modèle, basé sur des considérations physico-chimiques, a été développé et validé en comparant les valeurs de mobilité électrophorétique calculées à celles mesurées expérimentalement à l'aide du Nanosizer ZS. Ce modèle a ensuite permis d'estimer la valeur du ratio de stabilité en fonction du pH et de la force ionique. *In fine*, le temps de coagulation du latex acrylique, en conditions de coagulation Brownienne, a été déterminé en fonction des conditions physico-chimiques du milieu. Outre l'estimation de la stabilité d'une suspension à pH, force ionique et concentration donnée, ce modèle nous montre que pour un pH aux alentours de 2, l'émulsion considérée est totalement déstabilisée.

Le chapitre 3 a proposé une étude numérique portant sur deux réacteurs millimétriques aux caractéristiques bien distinctes : un réacteur tubulaire enroulé et un réacteur Dean-Hex. L'objectif plus spécifique était de caractériser l'hydrodynamique de ces réacteurs, et d'en déduire si on pouvait attendre des performances de coagulation différentes d'un réacteur à l'autre. Dans le réacteur Dean-Hex, l'alternance de coudes permet la génération de vortex de Dean et de vortex secondaires, à contrario du réacteur tubulaire où seuls des vortex principaux sont observés. L'utilisation d'un suivi Lagrangien de particules a ensuite permis d'obtenir une distribution de certaines grandeurs d'intérêt (temps de séjour, cisaillement moyen, maximal et produit $G.t$). Ces grandeurs ont été

comparées aux valeurs obtenues avec un tube droit de référence. Les distributions de temps de séjour se sont avérées plus resserrées dans le cas du réacteur Dean-Hex, traduisant un comportement plus proche de celui d'un réacteur piston. Cet effet est imputé au brassage radial introduit par la présence de vortex de Dean principaux et secondaires. En observant les distributions de taux de cisaillement, on a aussi constaté une distribution plus resserrée dans le cas du réacteur Dean-Hex, accompagnée de valeurs maximales beaucoup plus importantes qu'en réacteur droit ou tubulaire. En observant la distribution de la grandeur $G.t$, assimilable à un taux de coagulation, on a observé que cette dernière était aussi plus resserrée dans le cas du réacteur Dean-Hex, et située à des valeurs plus élevées. L'ensemble de ces informations permet d'attendre une distribution de taille plus resserrée en réacteur Dean-Hex qu'en réacteur tubulaire enroulé, ainsi qu'une cinétique plus rapide à même débit et longueur de réacteur équivalente. La construction et la mise en œuvre d'un tel réacteur a donc été justifiée par ce chapitre.

Le chapitre 4 s'est ensuite attaché à mettre en œuvre la coagulation dans les systèmes simulés en amont (tube enroulé et réacteur Dean-Hex). L'étude de la coagulation en millifluidique a nécessité la conception d'un pilote adapté aux produits à manipuler. Flexible, le dispositif proposé peut aussi être envisagé pour d'autres applications millifluidiques, comme la réaction chimique en système monophasique ou diphasique par exemple. Le premier réacteur utilisé a été le réacteur tubulaire, rapide et facile à mettre en œuvre. A partir d'analyses réalisées sur des prélèvements effectués le long de ce réacteur, il a été possible d'étudier des cinétiques de coagulation à différents débits et concentrations. En accord avec la théorie, on observe une quasi-indépendance de la cinétique avec le débit dans la gamme de travail considérée. La coagulation, dans la gamme de concentration étudiée, a été modélisée avec succès en prenant en compte une efficacité selon le modèle de Han et Lawler, efficacité dont la valeur peut être déduite des travaux expérimentaux. L'étude de l'influence du pH s'est cependant avérée peu concluante de par la très grande sensibilité de la stabilité du latex à ce paramètre. Ces expériences ont aussi montré les difficultés d'analyses inhérentes à ce travail, et les précautions à envisager quant à l'interprétation des résultats.

La mise en œuvre de la coagulation des latex à des concentrations plus importantes a permis de mettre en évidence le phénomène de rupture dans notre dispositif, dans lequel l'état d'équilibre est alors vite atteint. Les résultats obtenus présentent un très bon accord avec l'expression théorique proposée par Zaccone. L'analyse de la dimension fractale des agrégats formés a aussi montré que l'écoulement laminaire permettait l'obtention d'agrégats quasiment sphériques, information qui peut être particulièrement intéressante industriellement, lorsque l'objectif est de produire des agrégats ayant une taille et une forme calibrées. A l'aide d'un écoulement laminaire en réacteur tubulaire, il est donc possible, lorsque le latex est totalement déstabilisé et suffisamment concentré, d'obtenir un état d'équilibre rapide et une distribution de tailles relativement contrôlée à taux de cisaillement moyen imposé, offrant un premier pas vers la conception d'un procédé extrapolé. Ce chapitre a donc montré la faisabilité de la coagulation en réacteur

millimétrique tubulaire enroulé, et les bénéfices qui y sont liés. Les essais en réacteur Dean-Hex ont cependant été un échec. Les principales explications sont vraisemblablement à chercher au niveau de l'affinité entre les agrégats et le matériau, et l'état de surface des canaux gravés.

Enfin, le dernier chapitre a proposé une ouverture sur les bilans de population et l'introduction de la méthode de quadrature des moments. Après avoir présenté les fondements théoriques menant jusqu'à l'approximation de quadrature des moments, des expériences ont été réalisées en réacteur de Taylor-Couette. A partir d'analyses granulométriques, l'utilisation d'un code MATLAB a permis de remonter à l'évolution expérimentale des moments de la distribution (de m_0 à m_5), qui est alors comparée à l'évolution théorique obtenue avec la méthode de quadrature des moments. Les limitations expérimentales ont empêché l'obtention de noyaux de rupture totalement fiables de par l'impossibilité d'observer clairement l'état d'équilibre. Cependant, l'expression obtenue pour l'efficacité d'agrégation permet une bonne modélisation des premiers instants du phénomène, et ce sur les 6 moments considérés. Contrairement à d'autres approches plus simplistes, le bilan présenté permet d'une part la prise en compte de la structure de l'agrégat dans l'évolution cinétique, et d'autre part promet une intégration relativement aisée dans un code de CFD, qui est l'un des enjeux principaux de l'ANR. Imparfait, ce chapitre permet néanmoins l'introduction de bases théoriques solides et de valeurs initiales de paramètres pour la détermination de noyaux définitifs.

Ces travaux ont donc permis l'étude de la coagulation de latex par le biais d'une approche multidisciplinaire, à l'interface entre la physico-chimie, le génie des procédés et la simulation numérique. De la stabilité (régie par la physico-chimie) à la coagulation (liée au mouvement Brownien, mais surtout à l'hydrodynamique dans un procédé), des approches théoriques et expérimentales diverses ont été mises en œuvre dans le but d'apporter un ensemble de connaissances et d'outils essentiels à l'avancée du projet. L'ensemble de ce travail permet de poser les bases d'une éventuelle conception de coagulateur intensifié, et présente les outils (CFD et PBE) qui peuvent permettre son développement.

Perspectives

Les perspectives à ce travail sont nombreuses. Concernant l'étude de la stabilité, il serait intéressant de prolonger l'étude en la réalisant sur l'ensemble des latex fournis par ARKEMA. En mesurant la densité de charge à la surface des particules (par le biais d'expériences de titration par exemple, à condition d'arriver à "nettoyer" le milieu aqueux du tensioactif qui peut rester en solution par des résines échangeuses d'ions), il serait possible d'affiner le modèle développé. La vérification expérimentale des temps de coagulation proposés avec la modélisation pourrait aussi être particulièrement intéressante, notamment pour confirmer la pertinence de la théorie DLVO sur laquelle repose en partie le modèle.

Concernant l'aspect procédé, la perspective la plus évidente porte sur l'application du réacteur Dean-Hex à la coagulation. En fabriquant le réacteur dans un autre matériau, et avec des canaux présentant un état de surface plus lisse, il serait possible de mener une campagne expérimentale productive, et de comparer les résultats à ceux obtenus en réacteur tubulaire. On peut aussi envisager la mise en place d'un couplage CFD et PBE, à valider avec les expériences en réacteur tubulaire et ensuite à appliquer à la géométrie Dean-Hex. En amont de la conception d'un nouveau réacteur, cette étude numérique permettrait d'ajuster les caractéristiques géométriques du réacteur (courbure, longueur droite, etc...) à l'application souhaitée. Le contrôle de l'agrégation/rupture passerait donc ici par une conception optimisée s'appuyant sur des outils numériques.

L'utilisation du réacteur tubulaire, et les résultats convaincants obtenus posent la question du scale-up d'un tel procédé. Une étude allant dans ce sens, bien qu'intéressante, devrait prendre en compte plusieurs informations essentielles. La principale limitation du procédé ne sera sans doute pas le bouchage, mais le mélange. L'accent devra alors être porté sur la capacité initiale du procédé à bien mélanger, cette dernière conditionnant la concentration en latex utilisable en entrée. L'autre considération majeure est d'ordre hydrodynamique : en allant vers de plus fortes productions, on risque très fortement de devoir se déplacer en régime hydrodynamique de transition, où les mécanismes de collision et de rupture seront différents de ceux induits par le profil de Poiseuille. Sans être spécifiquement une contrainte, ce changement de régime entraînera certainement des propriétés de forme des agrégats et de distribution de taille différentes de celles observées à plus petite échelle. La synthèse de latex pouvant être réalisée en continu, il pourrait être intéressant d'envisager un procédé continu permettant à la fois la synthèse du latex, puis sa coagulation. Les avantages seraient alors nombreux, notamment en termes de place et de stockage de produits intermédiaires.

Enfin, une dernière perspective porte sur les bilans de population. En utilisant un latex ayant des particules initiales de taille plus grosse, il serait intéressant d'appliquer l'approche expérimentale présentée au chapitre 5 afin d'extraire un noyau de rupture définitif, qui pourra par la suite être intégré dans un bilan de population. L'approche couplée CFD-PBE pourra ensuite être validée sur un pilote de coagulation industriel utilisé par ARKEMA, et employée pour une étude de faisabilité de scale-up de ce procédé.

Annexes

Annexe 1 : Origine des indices optiques

Le travail avec une technique de type SLS va nécessiter l'obtention de paramètres optiques. Afin d'expliquer ceci, considérons de manière plus générale la réponse d'un matériau diélectrique (c'est à dire proposant un comportement isolant électriquement) à un champ électrique \vec{E} . Lors de l'irradiation de ce matériau par le champ, les électrons constitutifs des atomes du matériau vont osciller autour de leur position d'équilibre : une densité volumique de moment dipolaire, ou polarisation, va apparaître. Lorsque le champ électrique est statique, le vecteur polarisation \vec{P} va directement être proportionnel à \vec{E} par la relation :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r - 1) \cdot \vec{E} \quad (214)$$

Avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide. On remarque que la permittivité relative du milieu ϵ_r va directement avoir une influence sur l'intensité de la polarisation. On introduit parfois la notion de déplacement diélectrique :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E} \quad (215)$$

Cette définition permet de réécrire l'équation 214 :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad (216)$$

Lorsque le champ électrique varie dans le temps, le vecteur polarisation à l'instant t dépend de la valeur du champ électrique \vec{E} non seulement à l'instant t , mais aussi aux instants antérieurs. Il va donc y avoir un déphasage entre \vec{D} , \vec{E} et \vec{P} . Afin de satisfaire l'équation 215 temporellement et spatialement, ϵ_r doit alors s'exprimer sous forme d'un nombre complexe dépendant de la fréquence ω de l'onde de telle manière que :

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon'_r(\omega) + i \cdot \epsilon''_r(\omega) \quad (217)$$

Une autre manière d'exprimer cette permittivité relative complexe est de faire intervenir les notions d'indice de réfraction n et d'absorption p du milieu touché par l'onde. Dans ce cas de figure, on peut écrire que :

$$(n(\omega) + i \cdot p(\omega))^2 = \epsilon'_r(\omega) + i \cdot \epsilon''_r(\omega) \quad (218)$$

On en déduit alors les expressions des composantes de la constante diélectrique en fonction des indices d'absorbance et de réfraction :

$$\epsilon'_r(\omega) = n(\omega)^2 - p(\omega)^2 \quad (219)$$

$$\epsilon''_r(\omega) = 2 \cdot n(\omega) \cdot p(\omega) \quad (220)$$

Les indices d'absorbance et de réfraction d'un matériau sont donc indispensables à la description du comportement d'une onde électrique au contact de celui-ci. $p(\omega)$ va être caractéristique de l'énergie absorbée par le milieu frappé par l'onde.

Annexe 2 : Polymérisation en émulsion

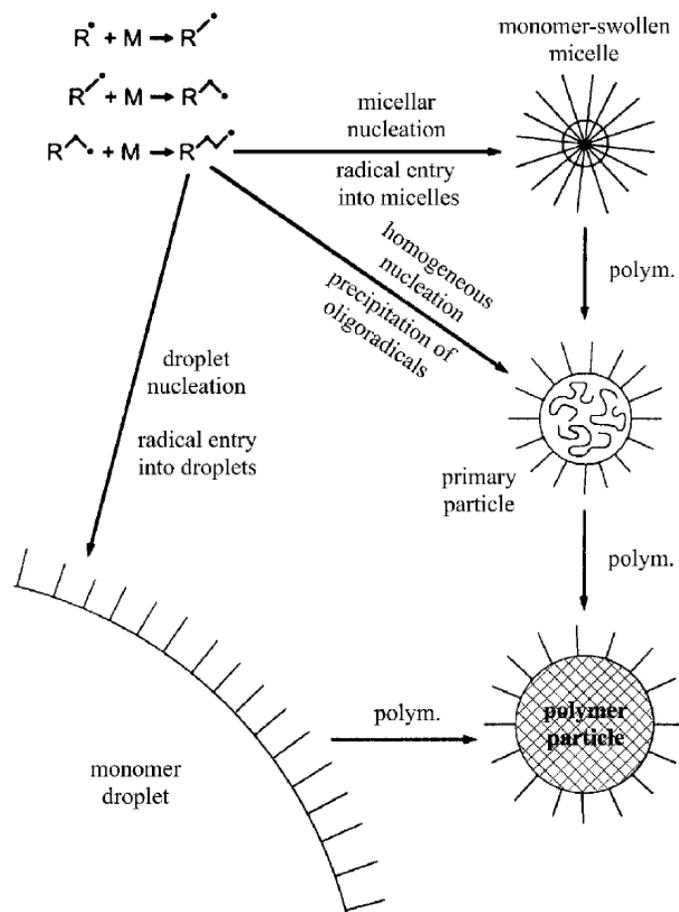
Lors d'une polymérisation en émulsion, le monomère est presque insoluble dans le milieu dispersant (en l'occurrence aqueux). On va le retrouver sous trois formes distinctes :

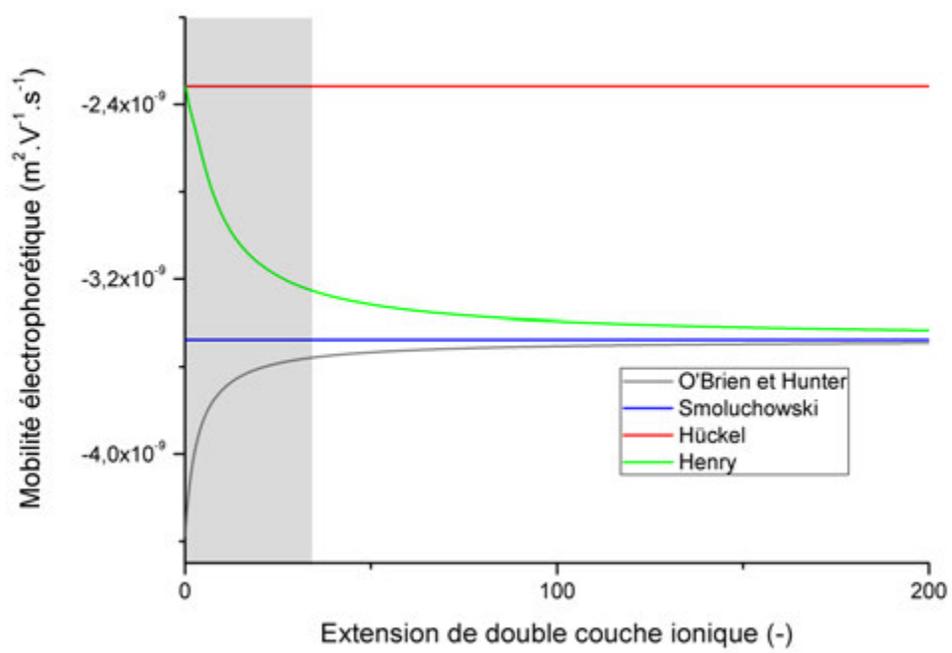
- En tant qu'**émulsion micellaire**, générée par la présence de tensioactifs comportant une partie hydrophile et une partie hydrophobe et d'une agitation adéquate ;
- En tant que **gouttelettes-réservoir**, en suspension dans le milieu ;
- En très faible proportion en **phase aqueuse**.

La polymérisation va être amorcée par un amorceur hydrosoluble, qui va générer des radicaux par décomposition. Ces radicaux vont ensuite générer des oligoradicaux, qui vont permettre la polymérisation. On peut alors distinguer trois mécanismes :

- Lorsque les oligoradicaux vont pénétrer dans les micelles, qui contiennent du monomère, la polymérisation se déroule dans ces dernières. On parle alors de **mécanisme de nucléation micellaire**.
- Lorsque les oligoradicaux vont former un oligomère soluble en phase aqueuse jusqu'à la limite de solubilité, qui va ensuite précipiter, on parle de **mécanisme de nucléation homogène**. Tout comme pour la nucléation micellaire, les gouttelettes-réservoir vont alimenter la polymérisation par transfert de monomère.
- Enfin, lorsque les oligoradicaux pénètrent dans les gouttelettes-réservoir de manière directe, on parlera de **mécanisme de nucléation en gouttelette**. Chaque gouttelette va alors pouvoir être considérée comme un microréacteur.

En polymérisation par émulsion standard, les deux premiers mécanismes sont prépondérants. Le mécanisme de nucléation en gouttelette sera lui principalement rencontré dans le cas de mini et microémulsions. Le produit de la polymérisation en émulsion est appelé latex. La figure ci-dessous (Johnson et al. [2003]) présente schématiquement les mécanismes évoqués précédemment.



Annexe 3 : Comparaison des expressions de μ_E à $\zeta = -5\text{mV}$ 

Annexe 4 : Code de titration MATLAB

26/09/16 19:06 \\recherche.ad.inp-to...\code titration.m 1 of 5

```
clear all
close all

tic% Debut du compteur

%Constantes

er=78.5; %permittivité relative de l'eau (-)
e0=8.8542*10^-12; %permittivité du vide (F.m-1)
charge=1.602*10^-19; %charge de l'électron (C)
Na=6.0221413*10^23; %nombre d'Avogadro (mol-1)
kb=1.3806488*10^-23; %constante Boltzmann (J.K-1)
eta= 10^-3; %viscosité en Pa.s-1
Ha=1e-20; %constante de Hamaker en J

%Conditions opératoires

Tbis=20; %température (°C)
Rbis=141; %Rayon initial des particules (nm)
fracvol= 0.01; %fraction volumique de la suspension, pour calculer le temps de demi-vie

vectcond=zeros(3); %Création d'un vecteur avec les conditions opératoires
vectcond(1)=Tbis;
vectcond(2)=Rbis;
vectcond(3)=fracvol;
%Paramètres ajustables

pKa=5;

Stotbis=0.15; %densité de charges (nm^-2)
Stotbis2=0.03;
xzetabis=0.2; %distance de prise du potentiel zêta (nm)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%Conversion

T=Tbis+273.15; %Température (K)
R=Rbis*10^-9; %Rayon (m)
Stot=Stotbis*10^18; %Densité (m^-2)
Stot2=Stotbis2*10^18; %Densité (m^-2)
xzeta=10^-9*xzetabis;

%Valeurs calculées

beta=1/(kb*T); %(J^-1)
Ka=10^-pKa;
mcd=Stot*1000*charge; % max. charge density (mC.m^-2)

k0=8*kb*T/(6*eta); %constante d'aggregation en rapide

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%✓
```

26/09/16 19:07 \\recherche.ad.inp-to...\code titration.m 2 of 5

```
*****  
  
%Création de la matrice des potentiels de surface  
  
vectforceionique=10:1:200; %Création du vecteur de forces ioniques. Si changement, ✓  
penser à changer les indices dans le plot  
taillefi=length(vectforceionique); %taille vecteur force ionique  
vectforceioniqueinit=0:1:10; % raffinage sur les 10 premières valeurs de force ionique  
taillefiinit=length(vectforceioniqueinit); %taille vecteur force ionique  
taillefitot=taillefi+taillefiinit;  
vectph=1:0.2:8; %Création du vecteur pH. Changer valeurs du plot si changement dans le ✓  
pas de discrétisation  
  
tailleph=length(vectph); %taille vecteur pH  
matricepot=zeros(taillefitot,tailleph); %Création d'une matrice vide : variation de la ✓  
force ionique en ligne, du pH en colonne, remplissage pot.surface en V  
matriceforceionique=zeros(taillefitot,tailleph); %Création d'une matrice vide : ✓  
recalcul de la force ionique  
matriceW=zeros(taillefitot,tailleph); % Création d'une matrice avec les ratios de ✓  
stabilité calculés  
matricelogW=zeros(taillefitot,tailleph); % Création d'une matrice avec les log des ratios ✓  
de stabilité calculés  
matriceW2=zeros(taillefitot,tailleph); % Création d'une matrice avec les ratios de ✓  
stabilité calculés, modif de McGown et Parfitt  
matricelogW2=zeros(taillefitot,tailleph); % Création d'une matrice avec les ratios de ✓  
stabilité calculés, modif de McGown et Parfitt  
matricetemps=zeros(taillefitot,tailleph); %estimation du temps de demi-vie prenant en ✓  
compte le ratio calculé  
matriceforceioniquenonmodif=zeros(taillefitot,tailleph); %matrice avec les forces ✓  
ioniques non modif  
matricevr=zeros(taillefitot,tailleph); %matrice avec les forces ioniques non modif  
matriceva=zeros(taillefitot,tailleph); %matrice avec les forces ioniques non modif  
matricevt=zeros(taillefitot,tailleph); %matrice avec les forces ioniques non modif  
  
for b=1:tailleph  
  
    %Calcul de la force ionique due à l'acide  
    pH=vectph(b);  
    ah=10^-pH;  
    pKaacide = 1.8; %pKa acide sulf., acidité la plus faible  
    Iacide=1000*0.5*(ah+4*ah./(2+10.^(pKaacide-pH))+ah./(1+2*10.^(pH-pKaacide))); % ✓  
    force ionique liée à l'ajout d'acide sulfurique, en mol.m-3  
  
    %Calcul du potentiel attractif  
    Va=@(h) -Ha/6*(2/(((2*R+h)/R).^2-4)+2/((2*R+h)/R).^2+log((((2*R+h)/R).^2-4)/ ✓  
    (((2*R+h)/R).^2)));  
    int1=@(h) exp(Va(h)./(kb*T))*2*R./((h+2*R).^2);  
    trap1=0.5e-9:0.5e-9:1e-4;  
    X=zeros(length(trap1),1);  
  
    for h=1:length(trap1)  
        X(h,1)=int1(trap1(h));  
    end  
end
```

26/09/16 19:08 \\recherche.ad.inp-to...\code titration.m 3 of 5

```

end
Wat=trapz(trap1,X);

% Pout une valeur de force ionique init entre 1 et 10
for i=1:taillefiinit
Iinit=vectforceioniqueinit(i); % On attribue la valeur de la force ionique
souhaitée
I=Iinit+Iacide; %recalcul de la force ionique en fonction du pH

kappa=1/(er*e0/(2*Na*beta*charge^2*I))^0.5; % calcul de kappa en fonction de I
(m^-1)
debye=10^9/kappa; % (nm)

% Condition sur la désorption de charge à la surface
if I>=70
fiajust=0;
else
fiajust=(70-I)/70;
end

% Expression de sigma
sigma1= @(x)-charge*Stot2*fiajust-charge*Stot./(1+ah*exp(-beta*charge*x)/Ka);
sigma2= @(x)((2*er*e0*kappa)./(beta*charge))*(sinh(beta*charge*x./2)+(2./
(kappa*R))*tanh(beta*charge*x./4));
sigma= @(x) abs(sigma1(x)-sigma2(x));

%Calcul du potentiel de surface
phi0=fsolve(sigma,-0.2);%initialisation à -0.2V
matriceforceioniquenonmodif(i,b)=Iinit; % Forces ioniques non modifiées
matriceforceionique(i,b) = I; %remplissage de la matrice des forces ioniques
modifiées
matricepot(i,b) = phi0; %remplissage de la matrice des potentiels de surface,
en V

%Calcul du potentiel attractif
Va =@(h) -Ha/6 * (2/(((2*R+h)/R).^2-4)+2/((2*R+h)/R).^2+log((((2*R+h)/R).^2-4)/
(((2*R+h)/R).^2)))));

%Choix du potentiel répulsif en fonction de k.R;
if kappa*R <=5;
Vr =@(w) 4*pi*er*e0*R.^2*phi0.^2*exp(-kappa*w)/(2*R+w);
else
Vr =@(w) 32*pi*er*e0*R*(kb*T*tanh(charge*phi0/(4*kb*T))/charge)^2*log(1+exp(-
kappa*w));
end

%Calcul du potentiel total
Vt = @(h) Va(h)+Vr(h);

%Calcul de W par la méthode des trapèzes
int=@(h) exp(Vt(h)./(kb*T))*2*R./((h+2*R).^2);
trap=0.5e-9:0.5e-9:1e-4;
U=zeros(length(trap),1);

for h=1:length(trap)

```

26/09/16 19:08 \\recherche.ad.inp-to...\code titration.m 4 of 5

```

    U(h,1)=int(trap(h));
    end

    W=trapz(trap,U); %Calcul par la méthode des trapèzes
    W2=W/Wat; %W selon McGown et Parfitt
    logW=log10(W); %log(W);%Détermination du log : calculé en log népérien. Si log
    décimal, mettre log10, ou diviser ces valeurs par 2.3026
    tps=eta*W2*pi*R^3/(kb*T*fracvol); %temps de demi-vie Brownien, en secondes

    matriceW(i,b)= W;%remplissage de la matrice de ratio de stabilité
    matricelogW(i,b)= logW; %remplissage de la matrice des log de ratio de
    stabilité
    matriceW2(i,b)= W2; %W selon McGown et Parfitt
    matricelogW2(i,b)=log10(W2); %logW selon McGown et Parfitt
    matricetps(i,b)=tps; %remplissage de la matrice des temps de demi vie

    end

    % Pout une valeur de force ionique init entre 10 et 200
    for j=1:taillefi
        Iinit=vectforceionique(j); % On attribue la valeur de la force ionique
        souhaitée
        I=Iinit+Iacide; %recalcul de la force ionique en fonction du pH

        kappa=1/(er*e0/(2*Na*beta*charge^2*I))^0.5; % calcul de kappa en fonction de I
        (m^-1)
        debye=10^9/kappa; % (nm)

        % Condition sur la désorption de charge à la surface
        if I>=70
            fiajust=0;
        else
            fiajust=(70-I)/70;
        end

        % Expression de sigma
        sigma1= @(x)-charge*Stot2*fiajust-charge*Stot./(1+ah*exp(-beta*charge*x)/Ka);%
        un peu changé par rapport à la feuille Excel : signe - rajouté
        sigma2 = @(x) ((2*er*e0*kappa)./(beta*charge))* (sinh(beta*charge*x./2)+(./
        (kappa*R))*tanh(beta*charge*x./4));%parentèses rajoutées à 2/kappa.R par rapport à
        l'enregistrement précédent
        sigma= @(x) abs(sigma1(x)-sigma2(x));

        %Calcul du potentiel de surface
        phi0=fsolve(sigma,-0.2);%initialisation à -0.2V
        matriceforceioniquenonmodif(taillefiinit+j,b)=Iinit;
        matriceforceionique(taillefiinit+j,b) = I; %remplissage de la matrice des
        forces ioniques modifiées
        matricepot(taillefiinit+j,b) = phi0; %remplissage de la matrice des potentiels
        de surface, en V

        %Calcul du potentiel attractif
        Va =@(h) -Ha/6 * (2/(((2*R+h)/R).^2-4)+2/((2*R+h)/R).^2+log((((2*R+h)/R).^2-4)/
        (((2*R+h)/R).^2)));

```

26/09/16 19:09 \\recherche.ad.inp-to...\code titration.m 5 of 5

```
%Choix du potentiel répulsif en fonction de k.R;
if kappa*R <=5;
Vr =@(w) 4*pi*er*e0*R.^2*phi0.^2*exp(-kappa*w)/(2*R+w);
else
Vr =@(w) 32*pi*er*e0*R*(kb*T*tanh(charge*phi0/(4*kb*T))/charge)^2*log(1+exp(-kappa*w));
end

%Calcul du potentiel total
Vt = @(h) Va(h)+Vr(h);

%Calcul de W par la méthode des trapèzes
int=@(h) exp(Vt(h)/(kb*T))*2*R./(h+2*R).^2;
trap=0.5e-9:0.5e-9:1e-4;
U=zeros(length(trap),1);

for h=1:length(trap)
U(h,1)=int(trap(h));
end

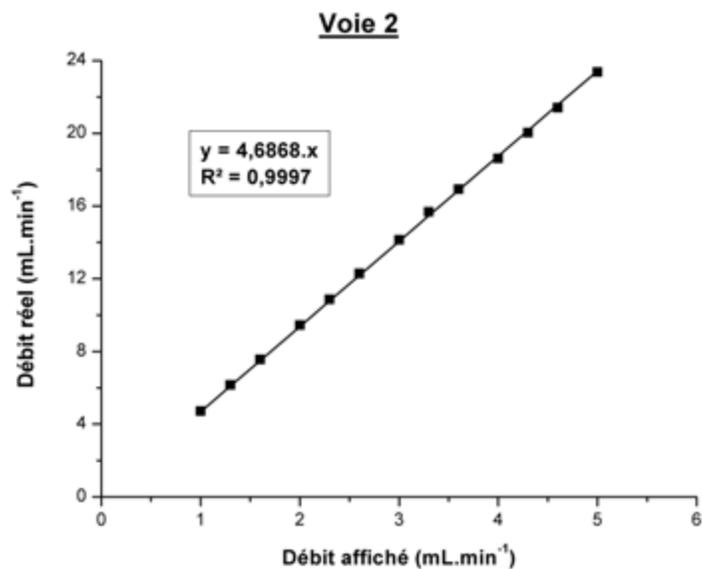
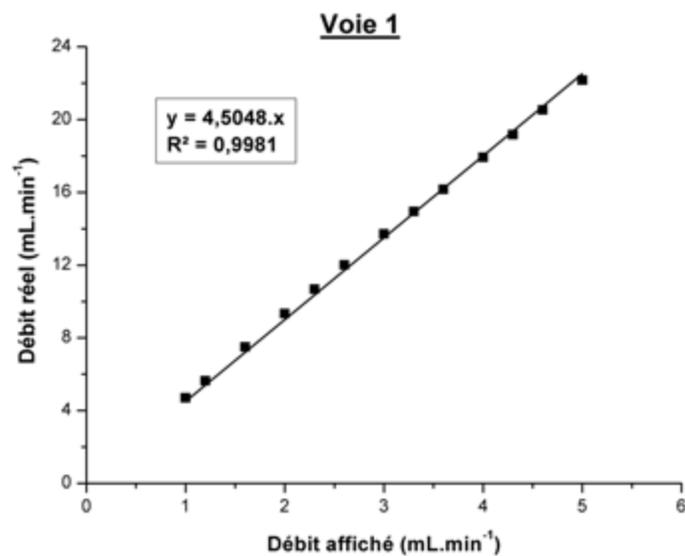
W=trapz(trap,U); %Calcul par la méthode des trapèzes
W2=W/Wat; %W selon McGown et Parfitt
tps=eta*W2*pi*R^3/(kb*T*fracvol); %temps de demi-vie Brownien, en secondes
logW=log10(W); %log(W);%Détermination du log : calculé en log népérien. Si log
décimal, mettre log10, ou diviser ces valeurs par 2.3026

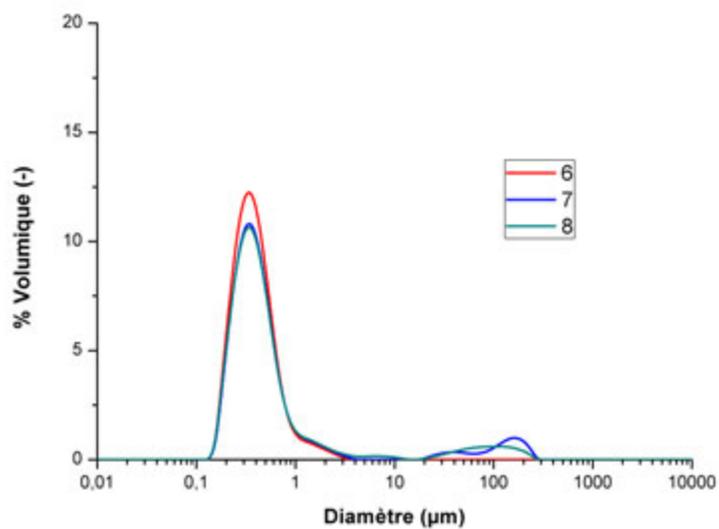
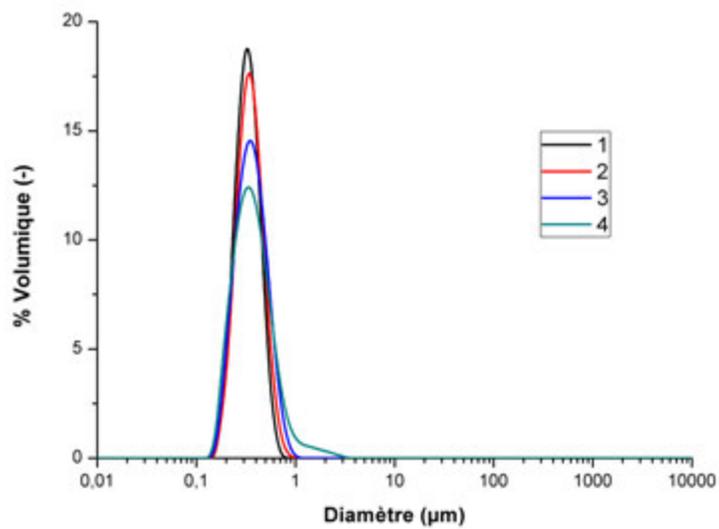
matriceW(taillefiinit+j,b)= W;%remplissage de la matrice de ratio de stabilité
matricelogW(taillefiinit+j,b)= logW; %remplissage de la matrice des log de
ratio de stabilité
matriceW2(taillefiinit+j,b)= W2; %W selon McGown et Parfitt
matricelogW2(taillefiinit+j,b)=log10(W2); %logW selon McGown et Parfitt
matricetps(taillefiinit+j,b)=tps; %remplissage de la matrice des temps de demi
vie
end
end

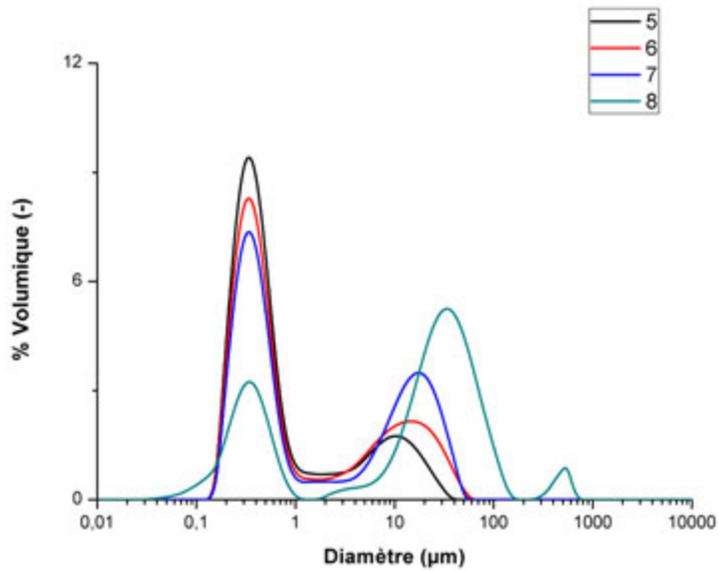
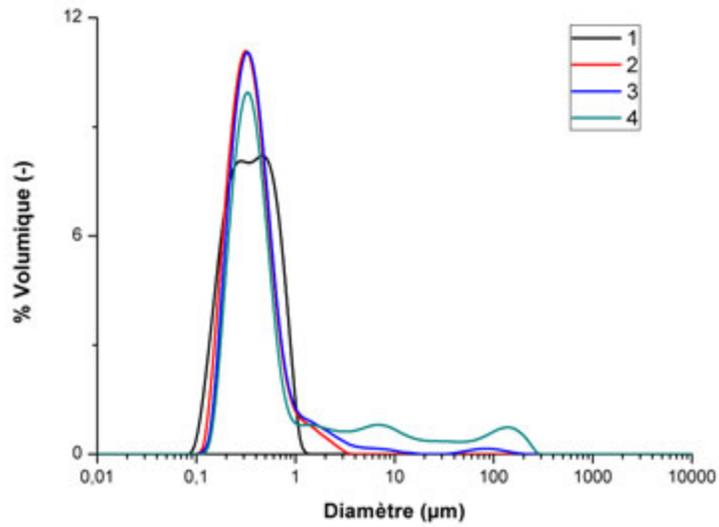
xlswrite('pH.xlsx',vectph); %création d'un doc Excel avec les pH extraits
xlswrite('W.xlsx',matriceW); %création d'un doc Excel avec les valeurs de W
xlswrite('logW.xlsx',matricelogW); %création d'un doc Excel avec les valeurs de log W
xlswrite('W2.xlsx',matriceW2); %création d'un doc Excel avec les valeurs de W2
xlswrite('logW2.xlsx',matricelogW2); %création d'un doc Excel avec les valeurs de log
W2
xlswrite('Iinit.xlsx',matriceforceioniquenonmodif); %création d'un doc Excel avec les
forces ioniques non modif
xlswrite('Imodif.xlsx',matriceforceionique);%création d'un doc Excel avec les forces
ioniques modif
xlswrite('temps.xlsx',matricetps);%création d'un doc Excel avec les temps de demi vie
xlswrite('vectcond.xlsx',vectcond); %création d'un doc Excel avec les cond initiales

toc
```

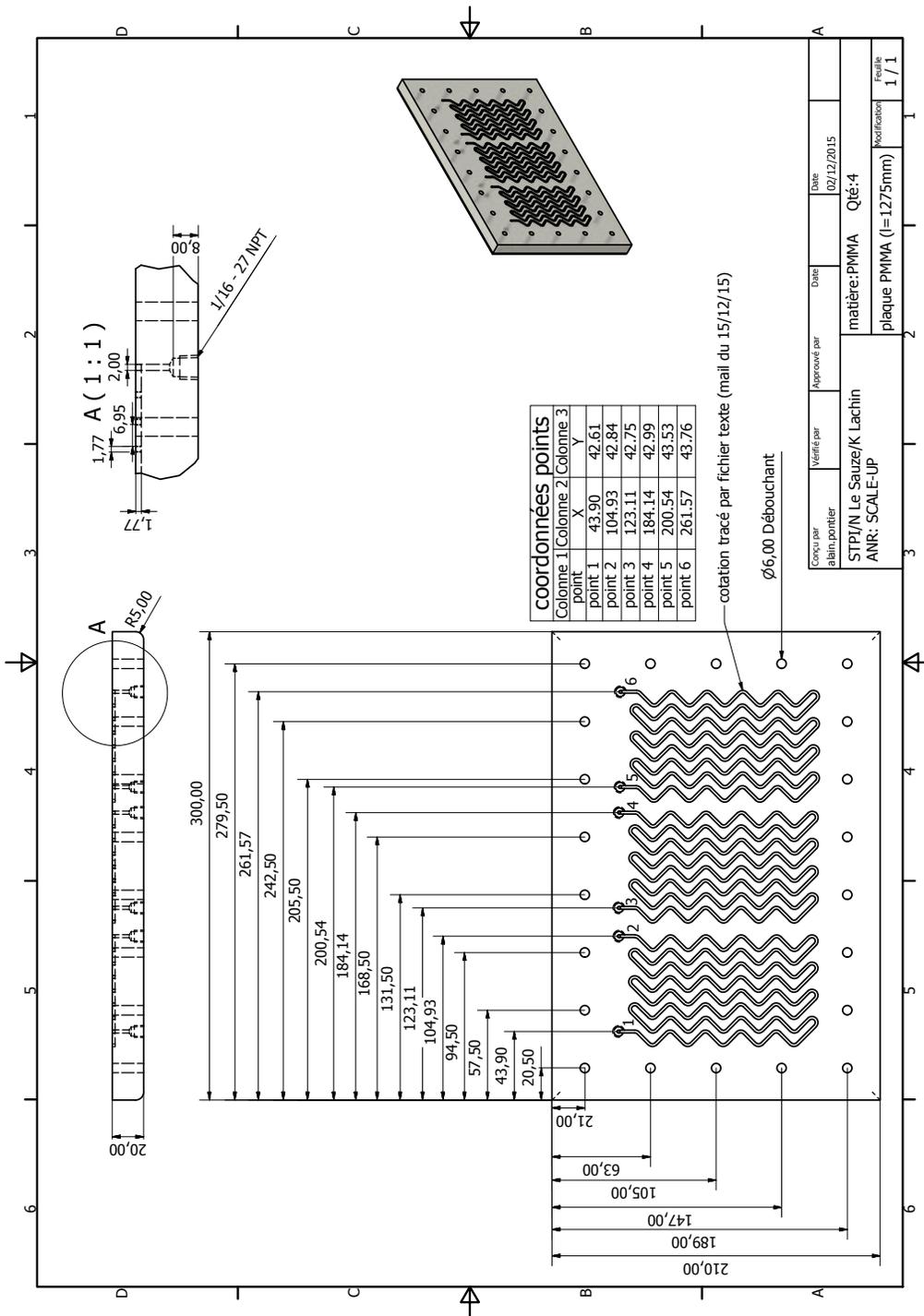
Annexe 5 : Détermination des gains des by-pass



Annexe 6 : Suivi de la coagulation ($\phi = 5,7 \cdot 10^{-5}$)

Annexe 7 : Suivi de la coagulation ($\phi = 2,29 \cdot 10^{-4}$)

Annexe 8 : Schéma du réacteur Dean-Hex



Listes

et

Bibliographie

Table des figures

1	Représentation schématique de la distribution ionique en double couche (Cho et al. [2004])	12
2	Représentation graphique de la théorie DLVO	20
3	Energie totale d'interaction en fonction de la distance, pour différentes forces ioniques (D'après Tadros [2007])	23
4	La coagulation envisagée par Smoluchowski	26
5	Evolution de W_{Br} en fonction de la force ionique	29
6	Représentation des axes de courants et du repère choisi par Saffman et Turner (Saffman et Turner [1956])	32
7	Trajectoire réelle des particules	34
8	Evolution de $\alpha_{i,j}^c$ en fonction de $\lambda_{i,j}$ (mouvement Brownien, Han et Lawler [1992])	36
9	Evolution de $\alpha_{i,j}^c$ en fonction de $\lambda_{i,j}$ (coagulation orthocinétique, Han et Lawler [1992])	38
10	Valeurs de $\alpha_{i,j}^c$ en fonction de N_s et $\lambda_{i,j}$ (Higashitani et al. [1982])	39
11	Evolution de $\alpha_{i,j}^c$ en fonction de i pour différentes valeurs de j ($\alpha_{max}=1$; $x=0,1$; $y=0,1$) (Selomulya et al. [2003])	41
12	Représentation des mécanismes de rupture (Jarvis et al. [2005])	44
13	Boucles de recirculation créées par un agitateur à refoulement radial et un agitateur à refoulement axial	55
14	Représentation des champs de vitesses (à gauche) et de la dissipation énergétique (à droite) obtenues avec un agitateur Lightnin A310 en cuve agitée cylindrique (Lane [2015])	58
15	Représentation des champs de vitesses et de l'énergie cinétique turbulente k (à gauche) et de la dissipation énergétique normalisée (à droite) obtenue avec une turbine de Rushton en cuve agitée cylindrique (Hartmann et al. [2004])	59
16	Evolution du temps de recirculation en fonction de G pour trois agitateurs différents (Spicer et al. [1996])	60
17	Evolution de la taille d'agrégats de polystyrène en cuve agitée en fonction du temps, $G = 25 \text{ s}^{-1}$, pour trois agitateurs distincts (Spicer et al. [1996])	61
18	Evolution de la taille d'agrégats de polystyrène en cuve agitée en fonction de t_{circ} (Spicer et al. [1996])	62
19	Représentation schématique d'un réacteur de Taylor-Couette	63
20	Evolution de ϵ dans la direction radiale à valeurs de position axiale fixées ($\Omega = 17 \text{ tr.min}^{-1}$) (Coufort et al. [2005])	65
21	Distribution en nombre de η en réacteur de Taylor-Couette à $\Omega = 17 \text{ tr.min}^{-1}$ (Coufort et al. [2005])	65
22	Exemple d'imagerie SFM obtenue par Stubbs et Sundberg [2005]	77

23	Imagerie TEM du latex analysé par Stubbs et Sundberg [2005] après teinte au RuO ₄	78
24	Imagerie SEM du latex considéré par Stubbs et Sundberg [2005]	79
25	Imagerie Cryo-SEM obtenue par Stubbs et Sundberg [2005]	79
26	Schéma de principe de la CHDF (Hunter [2001])	80
27	Représentation de la diffusion lumineuse prédite par la théorie de Mie	82
28	Comparaison de l'évolution théorique et expérimentale de la diffusion à 360° d'une particule de polystyrène de diamètre 1,19 µm (Marshall et al. [1976])	83
29	Autosimilarité d'un objet fractal (Jullien [1986])	84
30	Evolution de la structure d'un agrégat en fonction du modèle de collision (Phalippou and Kocon [2004])	86
31	Illustration de la théorie de Rayleigh-Gans-Debye	87
32	Résolution approximative des techniques présentées	89
33	Schématization des latex synthétisés par ARKEMA	91
34	Evolution du % d'ion carboxylate en fonction du pH pour différents pK _{a(tensio)}	92
35	Evolution de la densité des latex en fonction du taux de solide	94
36	Viscosité apparente des latex étudiés en fonction du cisaillement appliqué, en géométrie Couette, pour $\tau_{solide} = 0,033, 0,001$ et $0,0001$	96
37	Distribution de tailles des latex L_{d1}, L_{d2} et L_{d3} obtenus par DLS (Nanosizer ZS)	98
38	Détermination de l'indice de réfraction des latex étudiés	100
39	Influence de $p_{polymère}$ sur la distribution de tailles du latex L_{d1}	104
40	Déduction de t_c à partir de ψ_0	106
41	Conversion $\mu_E - \psi_0$ (les formules sont données à titre illustratif)	107
42	Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction de l'extension de double couche ionique à $\zeta = -40$ mV	113
43	Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction de l'extension de double couche ionique à $\zeta = -250$ mV	113
44	Schéma de principe du Nanosizer ZS avec titrateur (issu du manuel de l'appareil)	115
45	Comparaison entre la mobilité électrophorétique expérimentale et la mobilité électrophorétique calculée pour $I_{init} = 100$ mM	117
46	Comparaison entre la mobilité électrophorétique expérimentale et calculée, pour $I_{init} = 0, 10, 50$ et 100 mM	118
47	Comparaison de μ_E obtenus avec deux titrants différents : H ₂ SO ₄ et HCl	119
48	Comparaison entre la mobilité électrophorétique expérimentale et calculée, pour $I_{init} = 0, 10, 50$ et 100 mM, en ajoutant une charge de surface variable avec la force ionique	121

49	Comparaison du calcul de mobilité électrophorétique pour $I_{init} = 0$, en considérant σ_2 dans le cas d'un électrolyte symétrique et asymétrique . . .	122
50	Visualisation de la barrière de potentiel prédite par la théorie DLVO . . .	125
51	Evolution de la barrière de potentiel à I_{init} croissant	125
52	Log (W_{Br}) en fonction de I_{init} à différents pH	126
53	t_c en fonction du pH à différents I_{init}	127
54	Log (W_{Br}) en fonction du pH à différents I_{init}	128
55	t_c en fonction du pH à différents I_{init}	128
56	Evolution de la force ionique initiale nécessaire pour déclencher le régime de coagulation rapide en fonction du pH	129
57	Evolution de $t_c \cdot \phi_0$ en fonction du pH	130
58	Illustration des types de vortex observés, en section carrée (Fellouah et al. [2006])	138
59	Géométrie tube enroulé	139
60	Géométrie Dean-Hex	140
61	Détail des longueurs de la géométrie Dean-Hex	141
62	Exemple de trajectoires de particules observées en réacteur Dean-Hex ($Re = 360$)	144
63	Maillage du tube enroulé	146
64	Lignes d'extraction des données	147
65	Maillage de la géométrie Dean-Hex	149
66	Lignes d'extraction des données	149
67	Evolution de la vitesse et du taux de cisaillement moyen (ligne 1)	151
68	Emplacement des plans d'observation pour le réacteur tubulaire enroulé	152
69	Profils de vitesses et cisaillements observés en réacteur tubulaire enroulé ($Re = 405$)	153
70	Evolution de la projection tangentielle de la vitesse en fonction de De au plan P3	155
71	Emplacement des plans d'observation de l'écoulement	156
72	Influence du coude sur l'évolution de la vitesse du fluide à $Re = 360$ (le bord haut des figures correspond à la paroi externe du coude considéré)	157
73	Emplacement des zones de fortes vitesses dans le réacteur ($v = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$)	158
74	Evolution des taux de cisaillement en fonction de la position dans le coude ($Re = 360$)	159
75	Emplacement des zones de cisaillements élevés ($G = 2000 \text{ s}^{-1}$)	160
76	Evolution de la projection tangentielle de la vitesse en fonction de De au plan P4	161
77	Influence du nombre de particules sur la détermination des temps de séjour	162
78	Influence du nombre de particules sur la détermination des taux de cisaillement moyens et maximaux	163

79	Emplacement des plans de vérification	164
80	Vérification de l'indépendance entre longueur de prélèvement et temps de séjour adimensionnalisé	165
81	Distribution des temps de séjour pour les trois réacteurs considérés	166
82	Distribution des taux de cisaillement moyens (à gauche : standard, à droite : cumulée)	168
83	Distribution des taux de cisaillement maximaux	170
84	Durée maximale continue passée dans les zones de cisaillement supérieur ou égal à 500 s^{-1}	171
85	Temps maximum passé à 1000 s^{-1} et plus	172
86	Temps passé au-delà de différents seuils de cisaillement en réacteur Dean-Hex	173
87	Distribution du nombre de Camp N_{Camp}	175
88	Evolution de la perte de charge par unité de longueur en fonction du nombre de Reynolds	176
89	Evolution du facteur de Darcy avec le nombre de Reynolds	177
90	Schéma du pilote millifluidique	185
91	Système de pressurisation MFCS-EZ (FLUIGENT)	186
92	Réservoirs utilisés dans le procédé	187
93	Vue de dessus du pilote	188
94	Exemples de micromélangeurs	190
95	Observation numérique du régime d'engouffrement en mélangeur T (Palanisamy et Paul [2012])	191
96	Observation de l'écoulement en sortie de T	192
97	Photographie du réacteur tubulaire enroulé sur son support	193
98	Profils de vitesses et de cisaillement en réacteur tubulaire droit	194
99	Délimitation de la zone de travail en milliréacteur	195
100	Isocontours de $\bar{P}e$ en fonction du rayon initial des particules considérées et du taux de cisaillement moyen	197
101	Estimation du temps de coagulation (en s) en fonction de la fraction volumique et du taux de cisaillement moyen (latex L_{d2})	198
102	Evolution du taux de coagulation adimensionnalisé en fonction de la fraction volumique en particules	199
103	Etude de répétabilité ($\phi = 1,72 \cdot 10^{-4}$)	202
104	Evolution de la distribution de tailles le long du réacteur ($\phi = 0,000172$)	204
105	Evolution de la cinétique avec la concentration	205
106	Comparaison des expressions exponentielle et intégrale ($\phi = 0,000229$; $\alpha = 0,3$; $r_{tube} = 1 \text{ mm}$)	207
107	Evolution de la cinétique avec la fraction volumique	208
108	Comparaison des efficacités	209
109	Evolution de la cinétique avec le débit dans le réacteur	211

110	Distribution de tailles des agrégats au premier point de prélèvement . .	213
111	Distribution de tailles des agrégats au dernier point de prélèvement . .	213
112	Réacteur Dean-Hex	216
113	Évolution de t_c avec G à $c = 0,005 \text{ g}_{\text{part}}/\text{g}_{\text{latex}}$	217
114	Distribution de tailles des agrégats obtenus à $G = 497 \text{ s}^{-1}$ et $t = 7 \text{ s}$, 21 s et 48 s	220
115	Distinction des classes C_1 et C_2 ($G = 497 \text{ s}^{-1}$)	221
116	Allure de la distribution de tailles des agrégats à $G = 197 \text{ s}^{-1}$ et 241 s^{-1} .	222
117	Evolution de d_{50} en fonction de G	224
118	Données analytiques brutes ($G = 396 \text{ s}^{-1}$, 5ème point de prélèvement) .	226
119	Délimitation de la zone de travail pour le latex L_{d2} en milliréacteur . . .	230
120	Réacteur de Taylor-Couette utilisé pour les expériences	242
121	Evolution du rapport $m_0(t)/m_0(0)$ (Latex L_{d3} , $G = 160 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 1,5 \cdot 10^{-5}$)	245
122	Evolution des moments expérimentaux et calculés par la méthode QMOM (Latex L_{d3} , $G = 160 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 1,5 \cdot 10^{-5}$)	246
123	Evolution des moments expérimentaux et calculés par la méthode QMOM (Latex L_{d3} , $G = 87 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 1,5 \cdot 10^{-5}$)	247
124	d_{43} , d_{32} et d_{10} expérimentaux (points) et modélisés (lignes) (Latex L_{d3} , $G = 160 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 1,5 \cdot 10^{-5}$)	248
125	d_{43} , d_{32} et d_{10} expérimentaux (points) et modélisés (lignes) (Latex L_{d3} , $G = 87 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 1,5 \cdot 10^{-5}$)	249
126	Evolution de $m_0(t)/m_0(0)$ expérimental (Latex L_{d2} , $G = 115 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 1,65 \cdot 10^{-5}$)	249
127	Evolution de $m_0(t)/m_0(0)$ modélisée par la méthode QMOM (paramètres ajustés)	250
128	Evolution des moments expérimentaux et calculés par la méthode QMOM (Latex L_{d2} , $G = 115 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 1,65 \cdot 10^{-5}$)	252

Liste des tableaux

1	Longueur de Debye-Hückel calculée à différentes forces ioniques (électrolyte 1 :1)	15
2	Coefficients pour l'expression de l'efficacité curvilinéaire péricinétique proposée par Han et Lawler selon la valeur de $max(d_i, d_j)$ (Han et Lawler [1992])	35
3	Coefficients pour l'efficacité de collision curvilinéaire orthocinétique proposée par Han et Lawler (Han et Lawler [1992])	38
4	Constantes de coagulation	42
5	Récapitulatif des principales caractéristiques des expressions d'efficacité citées	43
6	Valeurs de γ selon la théorie de Parker	45
7	Temps de demi-vie Brownien pour $a = 40$ nm, 100 nm et 200 nm, dans de l'eau, à $T = 25^\circ\text{C}$	51
8	Temps de demi-vie orthocinétique pour $G = 10$ s ⁻¹ , 100 s ⁻¹ et 1000 s ⁻¹	51
9	Récapitulatif des principales expériences d'agrégation en réacteur tubulaire	69
10	Valeur de la dimension fractale théorique en fonction de la nature des collisions	86
11	Vérification du taux de solide des latex L_{d1} , L_{d2} et L_{d3}	93
12	Analyse pycnométrique du polymère contenu dans les latex	93
13	Valeurs expérimentales des plateaux μ_∞	97
14	Diamètre moyen et indice de polydispersité des latex L_{d1} , L_{d2} et L_{d3}	98
15	Détermination de l'indice de réfraction des particules	100
16	Influence de l'indice de réfraction sur d_{10} , d_{50} , d_{90} et le résiduel pondéré pour le latex L_{d2} à taux de solide $\tau_{solide} = 5.10^{-5}$ g _{part} /g _{latex}	101
17	Influence de $p_{polymère}$ sur c_v calculé et le résiduel pondéré pour le latex L_{d2} ($c_v = 0,0046$ %)	102
18	Influence de $p_{polymère}$ sur c_v calculé et le résiduel pondéré pour le latex L_{d1} ($c_v = 0,1145$ %)	103
19	Influence de $p_{polymère}$ sur c_v calculé et le résiduel pondéré pour le latex L_{d3} ($c_v = 0,0046$ %)	103
20	Résumé des propriétés déterminées pour des latex dilués, à $T = 20^\circ\text{C}$	105
21	Récapitulatif : de ψ_0 à μ_E	114
22	Vérification du calcul de volume d'acide	117
23	Valeurs des paramètres pour le réacteur Dean-Hex	141
24	Ajustement de la taille des éléments tétraédriques	147
25	Ajustement de la couche d'inflation	148
26	Ajustement du nombre de divisions	148
27	Etude de la dépendance des résultats par rapport au maillage	150
28	Tableau récapitulatif de l'étape de maillage	152

29	Estimation du nombre de Pe	167
30	Valeurs médianes et moyennes volumiques de taux de cisaillement . . .	169
31	Modélisation du facteur de Darcy f_{fric} pour le calcul des pertes de charge	178
32	Propriétés des réacteurs utilisés pour les expériences	192
33	Tableau récapitulatif des conditions expérimentales	200
34	Propriétés des écoulements	218
35	Evolution du span, de l'uniformité et de d_{50} en fonction du temps de passage ($G = 497 \text{ s}^{-1}$)	219
36	Valeurs moyennes de S_{dist} , U_{dist} et d_{50} aux valeurs de G étudiées . . .	220
37	Evolution du pourcentage volumique de la classe C_2 avec le taux de cisaillement moyen	223
38	Dimensions fractales D_{f1} et D_{f2} extraites des données brutes de diffusion laser	227
39	Valeurs de G , Re et Ta étudiées	243
40	Paramètres de modélisation pour la quadrature des moments	244
41	Récapitulatif des noyaux et efficacités	244
42	Expériences menées en réacteur de Taylor-Couette	244

Références

- J. Abrahamson. Collision rates of small particles in a vigorously turbulent fluid. *Chemical Engineering Science*, 30(11) :1371–1379, November 1975.
- P. M. Adler. Heterocoagulation in shear flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 83(1) :106–115, 1981.
- V. Alopaeus, J. Koskinen, and K. Keskinen. Simulation of the population balances for liquid-liquid systems in a nonideal stirred tank. Part 1 Description and qualitative validation of the model. *Chemical Engineering Science*, 54(24) :5887–5899, 1999.
- M. Ammar, W. Chtourou, Z. Driss, and M.S. Abid. Numerical investigation of turbulent flow generated in baffled stirred vessels equipped with three different turbines in one and two-stage system. *Energy*, 36(8) :5081–5093, August 2011.
- ANSYS. ANSYS CFX-Solver Theory Guide - Release 15.0, 2013.
- Z. Anxionnaz-Minvielle, M. Cabassud, C. Gourdon, and P. Tochon. Influence of the meandering channel geometry on the thermo-hydraulic performances of an intensified heat exchanger/reactor. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 73 :67 – 80, 2013.
- J. Aubin, L. Prat, C. Xuereb, and C. Gourdon. Effect of microchannel aspect ratio on residence time distributions and the axial dispersion coefficient. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 48(1) :554–559, January 2009.
- J. Aubin, J-M. Commenge, L. Falk, and L. Prat. Chapter 4 : Process Intensification by Miniaturization. In M. Poux, P. Cognet, and C. Gourdon, editors, *Green Process Engineering : From Concepts to Industrial Applications*. Science Publishers (CRC Press/Taylor & Francis Group), 2015.
- D.H. Bache. Floc rupture and turbulence : A framework for analysis. *Chemical Engineering Science*, 59(12) :2521 – 2534, 2004.
- D.H. Bache, E. Rasool, D. Moffat, and F.J. McGilligan. On the strength and character of alumino-humic flocs. *Water Science and Technology*, 40(9) :81–88, 1999.
- R.J. Batterham, J.S. Hall, and G. Barton. Pelletizing kinetics and simulation of full scale balling circuits. Nurenberg, Allemagne, 1981.
- S.H. Behrens, D.I. Christl, R. Emmerzael, P. Schurtenberger, and M. Borkovec. Charging and Aggregation Properties of Carboxyl Latex Particles : Experiments versus DLVO Theory. *Langmuir*, 16(6) :2566–2575, March 2000.

- F. Le Berre, G. Chauveteau, and E. Pefferkorn. Perikinetik and Orthokinetic Aggregation of Hydrated Colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 199(1) :1–12, March 1998.
- E. Bonanomi, J. Sefcik, M. Morari, and M. Morbidelli. Analysis and Control of a Turbulent Coagulator. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(19) :6112–6124, 2004.
- C. Bordes. *Caractérisation Optique de Milieux Disperses Concentrés Sous Écoulement*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2001.
- R. Botet. *Les Fractales En Physique*. Ed. Techniques Ingénieur, 2001.
- L.G.B. Bremer, P. Walstra, and T. van Vliet. Estimations of the aggregation time of various colloidal systems. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 99(2-3) :121–127, 1995.
- P. Bubakova, M. Pivokonsky, and P. Filip. Effect of shear rate on aggregate size and structure in the process of aggregation and at steady state. *Powder Technology*, 235 : 540–549, February 2013.
- S. Bugay, R. Escudié, and A. Liné. Experimental analysis of hydrodynamics in axially agitated tank. *AIChE journal*, 48(3) :463–475, 2002.
- J.L Burns, Y. Yan, G.J. Jameson, and S. Biggs. A Light Scattering Study of the Fractal Aggregation Behavior of a Model Colloidal System. *Langmuir*, 13(24) :6413–6420, 1997.
- B. Cabane. Chapitre 2 : La stabilité colloïdale des latex. In *Les Latex Synthétiques*. Lavoisier, tec & doc edition, 2006.
- T.R. Camp and P.C. Stein. *Velocity Gradients and Internal Work in Fluid Motion*. Publication (Massachusetts Institute of Technology. Dept. of Civil Engineering). MIT, 1943.
- E. Carissimi and J. Rubio. The flocs generator reactor-FGR : A new basis for flocculation and solid-liquid separation. *International Journal of Mineral Processing*, 75(3-4) :237–247, February 2005.
- E. Carissimi, J.D. Miller, and J. Rubio. Characterization of the high kinetic energy dissipation of the Flocs Generator Reactor (FGR). *International Journal of Mineral Processing*, 85(1-3) :41–49, December 2007. ISSN 03017516. doi: 10.1016/j.minpro.2007.08.001.
- P.J. Carreau. Rheological equations from molecular network theories. *Transactions of the society of rheology*, 16(1) :99–127, 1972.

- D.L. Chapman. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical Magazine Series 6*, 25(148) :475–481, 1913.
- J. Cho, G. Pyrgiotakis, and W. Sigmund. Surface Forces on Nanoparticles determined by direct measurement. 2004.
- E. Collins. Chapter 12 - Measurement of Particle Size and Particle Size Distribution. In *Emulsion polymerization and emulsion polymers*, pages 385–436. Wiley, Guildford, 1997.
- J. Costes and J.P. Couderc. Study by laser Doppler anemometry of the turbulent flow induced by a Rushton turbine in a stirred tank : Influence of the size of the units-II. Spectral analysis and scales of turbulence. *Chemical Engineering Science*, 43(10) : 2765–2772, 1988a.
- J. Costes and J.P. Couderc. Study by laser Doppler anemometry of the turbulent flow induced by a Rushton turbine in a stirred tank : Influence of the size of the units-I. Mean flow and turbulence. *Chemical Engineering Science*, 43(10) :2751–2764, 1988b.
- C. Coufort. *Analyse Expérimentale de La Flocculation En Réacteur de Taylor-Couette : Influence de L'hydrodynamique Sur Les Phénomènes D'agglomération et de Rupture*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2004.
- C. Coufort, D. Bouyer, and A. Line. Flocculation related to local hydrodynamics in a Taylor-Couette reactor and in a jar. *Chemical Engineering Science*, 60(8-9) :2179–2192, April 2005.
- C.A. Coulaloglou and L.L. Tavlarides. Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions. *Chemical Engineering Science*, 32(11) :1289–1297, 1977.
- P. Coussot and C. Ancey. *Rheophysique Des Pates et Des Suspensions*. EDP Sciences, Les Ulis, 1999.
- M.M. Cross. Rheology of non-Newtonian fluids : A new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of Colloid Science*, 20(5) :417–437, June 1965.
- Z. Dai, D.F. Fletcher, and B.S. Haynes. Influence of Tortuous Geometry on the Hydrodynamic Characteristics of Laminar Flow in Microchannels. *Chemical Engineering & Technology*, 38(8) :1406–1415, August 2015.
- G.B.J. De Boer, C. De Weerd, and D. Thoenes. Coagulation in turbulent flow : Part II. *Institution Of Chemical Engineers*, 67 :308–315, 1989.
- W.R. Dean. Fluid Motion in a Curved Channel. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 121(787) :402–420, November 1928.

- M. Delichatsios and R.F. Probstein. Coagulation in turbulent flow : Theory and experiment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 51(3) :394–405, June 1975.
- M. Delichatsios and R.F. Probstein. The effect of coalescence on the average drop size in liquid-liquid dispersions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(2) : 134–138, 1976.
- B. Derjaguin and L. Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta Physicochimica URSS*, 14 :633, 1941.
- Svetlana R. Derkach. Rheology of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 151(1–2) :1–23, October 2009. ISSN 0001-8686. doi: 10.1016/j.cis.2009.07.001.
- J. Derksen and H.E.A. Van den Akker. Large eddy simulations on the flow driven by a Rushton turbine. *AIChE Journal*, 45(2) :209–221, 1999.
- N. Di Miceli Raimondi, L. Prat, C. Gourdon, and J. Tasselli. Experiments of mass transfer with liquid–liquid slug flow in square microchannels. *Chemical Engineering Science*, 105 :169 – 178, 2014.
- N. Di Miceli Raimondi, N. Olivier-Maget, N. Gabas, M. Cabassud, and C. Gourdon. Safety enhancement by transposition of the nitration of toluene from semi-batch reactor to continuous intensified heat exchanger reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 94 :182–193, 2015.
- N.M.P. Dias, D. Goncalves, W.C. Leite, A.M. Brinatti, S.C. Saab, and L.F. Pires. Morphological characterization of soil clay fraction in nanometric scale. *Powder Technology*, 241 :36–42, June 2013.
- A. dos Santos and Y. Levin. Ion Specificity and the Theory of Stability of Colloidal Suspensions. *Physical Review Letters*, 106(16), April 2011.
- T.W.R. East and J.S. Marshall. Turbulence in clouds as a factor in precipitation. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 80(343) :26–47, 1954.
- L. Ehrl, Z. Jia, H. Wu, M. Lattuada, M. Soos, and M. Morbidelli. Role of Counterion Association in Colloidal Stability. *Langmuir*, 25(5) :2696–2702, March 2009.
- O. Elizalde, G.P. Leal, and J.R. Leiza. Particle Size Distribution Measurements of Polymeric Dispersions : A Comparative Study. *Particle & Particle Systems Characterization*, 17(5-6) :236–243, 2000.
- S. Elmaleh and A. Jabbouri. Flocculation energy requirement. *Water Research*, 25(8) : 939–943, 1991.

- M. Engler, N. Kockmann, T. Kiefer, and P. Woias. Numerical and experimental investigations on liquid mixing in static micromixers. *Chemical Engineering Journal*, 101 (1–3) :315 – 322, 2004.
- M. Errico, B. Rong, G. Tola, and I. Turunen. Process Intensification for the Retrofit of a Multicomponent Distillation Plant An Industrial Case Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(6) :1975–1980, 2008.
- B. Espinasse. *Approche Theorique et Experimentale de La Filtration Tangentielle de Colloides : Flux Critique et Colmatage*. PhD thesis, Universite Paul Sabatier-Toulouse III, 2003.
- D.F. Evans and H. Wennerstrom. *The Colloidal Domain : Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Mee*. Wiley-VCH, New-York, 2nd edition edition, 1999.
- D.L. Feke and W.R. Schowalter. The effect of Brownian diffusion on shear-induced coagulation of colloidal dispersions. *Journal of Fluid Mechanics*, 133 :17–35, 1983.
- H. Fellouah, C. Castelain, A. Ould El Moctar, and H. Peerhossaini. A criterion for detection of the onset of Dean instability in Newtonian fluids. *European Journal of Mechanics - B/Fluids*, 25(4) :505–531, July 2006.
- H.S. Fogler. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice-Hall, Englewoods Cliffs, 4th edition edition, 1992.
- M. Fortuny, C. Graillat, and T. McKenna. Coagulation of Anionically Stabilized Polymer Particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(23) :7210–7219, November 2004.
- R.O. Fox. Higher-order quadrature-based moment methods for kinetic equations. *Journal of Computational Physics*, 228(20) :7771–7791, 2009.
- R. J. François. Strenghth of aluminium hydroxyde floccs. *Water Research*, 21(9) :1023–1030, 1987.
- N. Fuchs. Uber die stabilitat und aufladung der aerosole. *Zeitschrift fur Physik*, 89 (11-12) :736–743, 1934.
- C. Gaillard, G. Fuchs, C.J.G. Plummer, and P.A. Stadelmann. The morphology of submicronized core-shell latex particles : An electron microscopy study. *Micron*, 38 (5) :522–535, July 2007.
- P. Gao, S. Le Person, and M. Favre-Marinet. Scale effects on hydrodynamics and heat transfer in two-dimensional mini and microchannels. *International Journal of Thermal Sciences*, 41(11) :1017 – 1027, 2002. bibtex : 34.

- J. Gimbut, C.D. Rielly, Z.K. Nagy, and J.J. Derksen. Detached eddy simulation on the turbulent flow in a stirred tank. *AIChE Journal*, 58(10) :3224–3241, October 2012.
- R.G. Gordon. Error Bounds in Equilibrium Statistical Mechanics. *Journal of Mathematical Physics*, 9(5) :655–663, 1968.
- M. Gouy. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.*, 9(1) :457–468, 1910.
- M. Gouy. *Annales de Physique*, volume 7. 1917.
- J. Gregory. Flocculation in laminar tube flow. *Chemical Engineering Science*, 36(11) :1789–1794, 1981.
- J. Gregory. Monitoring particle aggregation processes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 147-148 :109–123, March 2009.
- P. Guillot, P. Panizza, J-B. Salmon, M. Joanicot, A. Colin, C-H. Bruneau, and T. Colin. Viscosimeter on a Microfluidic Chip. *Langmuir*, 22(14) :6438–6445, 2006.
- A. Guyot, F. Chu, M. Schneider, C. Graillat, and T. F. McKenna. High solid content latexes. *Progress in Polymer Science*, 27(8) :1573–1615, October 2002.
- H. C. Hamaker. The London-Van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4(10) :1058–1072, 1937.
- M. Han and D. Lawler. The (relative) insignificance of G in flocculation. *Journal of AWWA*, 84(10) :79–91, 1992.
- Y.M. Harshe and M. Lattuada. Breakage Rate of Colloidal Aggregates in Shear Flow through Stokesian Dynamics. *Langmuir*, 28(1) :283–292, January 2012.
- H. Hartmann, J.J. Derksen, C. Montavon, J. Pearson, I.S. Hamill, and H.E.A. van den Akker. Assessment of large eddy and RANS stirred tank simulations by means of LDA. *Chemical Engineering Science*, 59(12) :2419–2432, June 2004.
- D.C. Henry. The cataphoresis of suspended particles. Part I. - The equation of cataphoresis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 133 :106–129, 1931.
- W. Hergert and T. Wriedt, editors. *The Mie Theory - Basics and Applications*. Springer, Berlin, 2012.
- K. Higashitani, S. Miyafusa, T. Matsuda, and Y. Matsuno. Axial change of total particle concentration in Poiseuille flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 77(1) :21–28, 1980.

- K. Higashitani, R. Ogawa, G. Hosokawa, and Y. Matsuno. Kinetic theory of shear coagulation for particles in a viscous fluid. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 15(4) :299–304, 1982.
- M. Hoffmann, M. Schlüter, and N. Rübiger. Experimental investigation of liquid–liquid mixing in T-shaped micro-mixers using -LIF and -PIV. *Chemical Engineering Science*, 61(9) :2968–2976, May 2006.
- E.P. Honig and P.M. Mul. Tables and equations of the diffuse double layer repulsion at constant potential and at constant charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 36(2) :258 – 272, 1971.
- M.J. Hounslow, R.L. Ryall, and V.R. Marshall. A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation. *AIChE Journal*, 34(11) :1821–1832, 1988.
- E. Hückel. Die kataphorese der kugel. *Physik. Z.*, 25 :204–210, 1924.
- R.J. Hunter. *Foundations of Colloid Science*. OUP Oxford, 2nd edition edition, 2001.
- A.M. Islam, B.Z. Chowdhry, and M.J. Snowden. Heteroaggregation in colloidal dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 62 :109–136, 1995.
- J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 1992.
- H. Itō. Laminar flow in curved pipes. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 49(11) :653–663, 1969.
- P. Jarvis, B. Jefferson, J. Gregory, and S.A. Parsons. A review of floc strength and breakage. *Water Research*, 39(14) :3121–3137, September 2005.
- V. John and F. Thein. On the efficiency and robustness of the core routine of the quadrature method of moments (QMOM). *Chemical Engineering Science*, 75 :327–333, June 2012.
- R. Johnson, L. Mwaikambo, and N. Tucker. Emulsion polymerisation and latex applications. *Rapra Review Reports*, 14(3) :3144, 2003.
- R. Jullien. Les phénomènes d’agrégation et les agrégats fractals. *Annals of telecommunications - annales des télécommunications*, 41(7) :343–372, 1986.
- B.J. Jurcik and J.R. Brock. Numerical simulation of particle formation and growth in rapidly expanding axisymmetric flows. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(2) : 323–331, 1993.

- M. Kamiti, D. Boldridge, L.M. Ndoping, and E.E. Remsen. Simultaneous Absolute Determination of Particle Size and Effective Density of Submicron Colloids by Disc Centrifuge Photosedimentometry. *Analytical Chemistry*, 84(24) :10526–10530, December 2012.
- M.F. Kemmere. *Batch Emulsion Polymerization : A Chemical Engineering Approach*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 1999.
- J. Kim and T.A. Kramer. Improved orthokinetic coagulation model for fractal colloids : Aggregation and breakup. *Chemical Engineering Science*, 61(1) :45–53, January 2006.
- N. Kockmann, C. Föll, and P. Woias. Flow regimes and mass transfer characteristics in static micromixers. *Proc. SPIE*, 4982 :319–329, 2003.
- A.N. Kolmogorov. The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynolds numbers. volume 30, pages 299–303, 1941.
- M. Kostoglou and A. J. Karabelas. Evaluation of Zero Order Methods for Simulating Particle Coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 163(2) :420 – 431, 1994.
- M. Kroupa, M. Vonka, M. Soos, and J. Kosek. Size and Structure of Clusters Formed by Shear Induced Coagulation : Modeling by Discrete Element Method. *Langmuir*, 31 (28) :7727–7737, July 2015.
- S. Kumar and D. Ramkrishna. On the solution of population balance equations by discretization - I. A fixed pivot technique. *Chemical Engineering Science*, 51(8) : 1311–1332, 1996.
- K.A. Kusters. *The Influence of Turbulence on Aggregation of Small Particles in Agitated Vessels*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 1991.
- K.A. Kusters, J.G. Wijers, and D. Thoenes. Aggregation kinetics of small particles in agitated vessels. *Chemical Engineering Science*, 52(1) :107–121, January 1997.
- G. Lane. Predicting the energy dissipation rate in a mechanically stirred tank. *Eleventh International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries*, 2015.
- K. Lee and T. Matsoukas. Simultaneous coagulation and break-up using constant-N Monte Carlo. *Powder Technology*, 110(1–2) :82 – 89, 2000.
- J. Leentvaar and M. Rebhun. Strength of ferric hydroxide flocs. *Water Research*, 17(8) : 895–902, 1983.
- O. Levenspiel. *Chemical Reaction Engineering*. Wiley, New York, third edition, 1999.
- V.G. Levich. *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall, Englewoods Cliffs, 1962.

- E.M. Lifshitz. The theory of molecular attractive forces between solids. *Sov. Phys. JETP*, 2 :73–83, 1956.
- Y. Lin, K. Lee, and T. Matsoukas. Solution of the population balance equation using constant-number Monte Carlo. *Chemical Engineering Science*, 57(12) :2241 – 2252, 2002.
- A.L. Loeb, J.Th.G Overbeek, and P.H. Wiersema. *The Electrical Double Layer around a Spherical Colloid Particle*. Massachusetts Institute of Technology, Boston, 1961.
- Malvern. Rapid refractive index determination for pharmaceutical activities - Mastersizer 2000 application note, 2004.
- B. Mandelbrot. *Les Objets Fractals, Forme, Hasard et Dimension*. Flammarion, Paris, 1975.
- D.L. Marchisio, J.T. Piktorna, R.O. Fox, R.D. Vigil, and A.A. Barresi. Quadrature method of moments for population-balance equations. *AIChE Journal*, 49(5) :1266–1276, 2003a.
- D.L. Marchisio, R.D. Vigil, and R.O. Fox. Quadrature method of moments for aggregation-breakage processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 258(2) : 322–334, February 2003b.
- D.L. Marchisio, M. Soos, J. Sefcik, and M. Morbidelli. Role of turbulent shear rate distribution in aggregation and breakage processes. *AIChE Journal*, 52(1) :158–173, January 2006.
- T.R. Marshall, C.S. Parmenter, and M. Seaver. Characterization of polymer latex aerosols by rapid measurement of 360 degrees light scattering patterns from individual particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 55(3) :624–636, 1976.
- A. Mazubert, D.F. Fletcher, M. Poux, and J. Aubin. Hydrodynamics and mixing in continuous oscillatory flow reactors—Part II : Characterisation methods. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 102 :102–116, April 2016.
- D.N.L. McGown and G.D. Parfitt. Improved theoretical calculation of the stability ratio for colloidal systems. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(2) :449–450, 1967a.
- D.N.L. McGown and G.D. Parfitt. Stability of non-aqueous dispersions. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift fur Polymere*, 219(1) :48–51, 1967b.
- R. McGraw. Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments. *Aerosol Science and Technology*, 27(2) :255–265, 1997.
- R. McGraw and J.H. Saunders. A Condensation Feedback Mechanism for Oscillatory Nucleation and Growth. *Aerosol Science and Technology*, 3(4) :367–380, 1984.

- S. Melis, M. Verduyn, G. Storti, M. Morbidelli, and J. Baldyga. Effect of fluid motion on the aggregation of small particles subject to interaction forces. *AIChE Journal*, 45 (7) :1383–1393, 1999.
- C.M. Miller, E.D. Sudol, C.A. Silebi, and M.S. El-Aasser. Capillary Hydrodynamic Fractionation (CHDF) as a Tool for Monitoring the Evolution of the Particle Size Distribution during Miniemulsion Polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 172(1) :249–256, June 1995.
- T. Missana and A. Adell. On the Applicability of DLVO Theory to the Prediction of Clay Colloids Stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 230(1) :150–156, October 2000.
- M. Moreau. *Méthodologies Pour La Caractérisation Hydrodynamique et L'extrapolation de Réacteurs Intensifiés Millistructurés*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2014.
- H. Muhr, R. David, J. Villiermaux, and P. H. Jezequel. Crystallization and precipitation engineering-VI. Solving population balance in the case of the precipitation of silver bromide crystals with high primary nucleation rates by using the first order upwind differentiation. *Chemical Engineering Science*, 51(2) :309–319, 1996.
- D.H. Napper. Steric stabilization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 58(2) :390 – 407, 1977.
- M. Nemri. *Étude Expérimentale et Numérique Du Mélange et de La Dispersion Axiale Dans Une Colonne À Effet Taylor-Couette*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2013.
- N. Nguyen and Z. Wu. Micromixers - a review. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(2) :R1–R16, February 2005.
- H. Odegaard, S. Grutle, and H. Ratnaweera. An analysis of floc separation characteristics in chemical wastewater treatment. In *Chemical Water and Wastewater Treatment II*, pages 97–114. Springer, 1992.
- H. Ohshima. A Simple Expression for Henry's Function for the Retardation Effect in Electrophoresis of Spherical Colloidal Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 168(1) :269 – 271, 1994.
- H. Ohshima. Diffuse Double-Layer Interaction between Two Identical Spherical Colloidal Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 225(1) :204 – 208, 2000.
- V. Oles. Shear-induced aggregation and breakup of polystyrene latex particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 154(2) :351–358, 1992.
- R. Ottewill. Chapter 3 - Stabilization of Polymer Colloid Dispersions. In *Emulsion polymerization and emulsion polymers*, pages 59–121. Wiley, Guildford, 1997.

- J.Th.G Overbeek. Recent developments in the understanding of colloid stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 58(2) :408–422, February 1977.
- B. Palanisamy and B. Paul. Continuous flow synthesis of ceria nanoparticles using static T-mixers. *Chemical Engineering Science*, 78 :46–52, August 2012.
- D.S. Parker, W.J. Kaufman, and D. Jenkins. Flocculation in turbulent processes. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 98(1) :79–99, 1972.
- J. Phalippou and L. Kocon. *Aérogels - Aspects Fondamentaux*. 2004.
- J. Pohn. *Scale-Up of Latex Reactors and Coagulators : A Combined CFD-PBE Approach*. PhD thesis, Queen’s University, Kingston, Ontario, Canada, 2012.
- O.P. Prat and J. . Ducoste. Simulation of Flocculation in Stirred Vessels Lagrangian Versus Eulerian. *Chemical Engineering Research and Design*, 85(2) :207 – 219, 2007.
- O.P. Prat and J.J. Ducoste. Modeling spatial distribution of floc size in turbulent processes using the quadrature method of moment and computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Science*, 61(1) :75–86, January 2006.
- S.E. Pratsinis. Simultaneous nucleation, condensation, and coagulation in aerosol reactors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 124(2) :416–427, 1988.
- R.A. Ramli, W.A. Laftah, and S. Hashim. Core-shell polymers : A review. *RSC Advances*, 3(36) :15543, 2013.
- A.F. Rawle. Best Practice in Laser Diffraction – A Robustness Study of the Optical Properties of Silica. *Procedia Engineering*, 102 :182 – 189, 2015.
- A. Renken, V. Hessel, P. Löb, R. Mischuk, M. Uerdingen, and L. Kiwi-Minsker. Ionic liquid synthesis in a microstructured reactor for process intensification. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 46(9) :840–845, 2007.
- G. Roe, L. McDonnell, and A. Ghanem. A method for measuring the size distribution of latex particles by scanning force microscopy. *Ultramicroscopy*, 100(3-4) :319–329, August 2004.
- M.S. Romero-Cano, A. Martin-Rodriguez, G. Chauveteau, and F. J. De Las Nieves. Colloidal Stabilization of Polystyrene Particles by Adsorption of Nonionic Surfactant. II. Electrosteric Stability Studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, (198) : 273–281, 1998.
- P.G. Saffman and J.S. Turner. On the collision of drops in turbulent clouds. *Journal of Fluid Mechanics*, 1(01) :16–30, 1956.

- H. Saveyn, D. Mermuys, O. Thas, and P. van der Meeren. Determination of the Refractive Index of Water-dispersible Granules for Use in Laser Diffraction Experiments. *Particle Particle Systems Characterization*, 19(6) :426–432, 2002.
- E. Schaller. Chapter 13 - Latex Rheology. In *Emulsion polymerization and emulsion polymers*, pages 437–466. Wiley, Guildford, 1997.
- M. Schneider and T.F. McKenna. Comparative Study of Methods for the Measurement of Particle Size and Size Distribution of Polymeric Emulsions. *Particle & Particle Systems Characterization*, 19(1) :28–37, 2002.
- C. Selomulya, R. Amal, G. Bushell, and T.D. Waite. Evidence of Shear Rate Dependence on Restructuring and Breakup of Latex Aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 236(1) :67–77, April 2001. ISSN 00219797.
- C. Selomulya, G. Bushell, R. Amal, and T. D. Waite. Aggregation mechanisms of latex of different particle sizes in a controlled shear environment. *Langmuir*, 18(6) :1974–1984, 2002.
- C. Selomulya, G. Bushell, R. Amal, and T.D. Waite. Understanding the role of restructuring in flocculation : The application of a population balance model. *Chemical Engineering Science*, 58(2) :327–338, 2003.
- H. Senff, W. Richtering, Ch. Norhausen, A. Weiss, and M. Ballauff. Rheology of a Temperature Sensitive Core-Shell Latex. *Langmuir*, 15(1) :102–106, January 1999.
- R.K. Shah and A.L. London. Laminar flow forced convection heat transfer and flow friction in straight and curved ducts-A summary of analytical solutions. Technical report, DTIC Document, 1971.
- S. Shen, J. L. Xu, J. J. Zhou, and Y. Chen. Flow and heat transfer in microchannels with rough wall surface. *Energy Conversion and Management*, 47(11–12) :1311 – 1325, 2006.
- X. Shen and J. Maa. Modeling floc size distribution of suspended cohesive sediments using quadrature method of moments. *Marine Geology*, 359 :106–119, January 2015.
- J. Sheng, H. Meng, and R.O. Fox. Validation of CFD simulations of a stirred tank using particle image velocimetry data. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76 (3) :611–625, 1998.
- J. Sheng, H. Meng, and R.O. Fox. A large eddy PIV method for turbulence dissipation rate estimation. *Chemical Engineering Science*, 55(20) :4423–4434, 2000.
- C.A. Silebi and J.G. Dosramos. Separation of submicrometer particles by capillary hydrodynamic fractionation (CHDF). *Journal of Colloid and Interface Science*, 130 (1) :14–24, June 1989.

- M. Smoluchowski. Contribution to the theory of electro-osmosis and related phenomena. *Bull. Int. Acad. Sci. Cracovie*, pages 184–199, 1903.
- M. Smoluchowski. Drei vortrage uber diffusion, Brownsche molekularbewegung und koagulation von kolloidteilchen. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, 17 :557–599, 1916.
- P. Somasundaran and V. Runkana. Modeling flocculation of colloidal mineral suspensions using population balances. *International Journal of Mineral Processing*, 72(1–4) : 33–55, September 2003.
- M. Soos, J. Sefcik, and M. Morbidelli. Investigation of aggregation, breakage and restructuring kinetics of colloidal dispersions in turbulent flows by population balance modeling and static light scattering. *Chemical Engineering Science*, 61(8) :2349 – 2363, 2006.
- M. Soos, L. Wang, R. O. Fox, J. Sefcik, and M. Morbidelli. Population balance modeling of aggregation and breakage in turbulent Taylor-Couette flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(2) :433 – 446, 2007.
- M. Soos, L. Ehrl, M.U. Bäbler, and M. Morbidelli. Aggregate Breakup in a Contracting Nozzle. *Langmuir*, 26(1) :10–18, January 2010.
- C. M. Sorensen. Light Scattering by Fractal Aggregates : A Review. *Aerosol Science and Technology*, 35(2) :648–687, January 2001.
- P.T. Spicer and S.E. Pratsinis. Shear-induced flocculation : The evolution of floc structure and shape of the size distribution at steady state. *Water Research*, 30(5) :1049–1056, 1996.
- P.T. Spicer, W. Keller, and S.E. Pratsinis. The Effect of Impeller Type on Floc Size and Structure during Shear-Induced Flocculation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 184(1) :112 – 122, 1996.
- L.A. Spielman. Viscous interactions in Brownian coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 33(4) :562–571, August 1970.
- O. Stern. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift fur Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 30(21-22) :508–516, 1924. ISSN 0005-9021.
- J.M. Stubbs and D.C. Sundberg. A round robin study for the characterization of latex particle morphology-multiple analytical techniques to probe specific structural features. *Polymer*, 46(4) :1125–1138, February 2005.
- D.L. Swift and S.K. Friedlander. The coagulation of hydrosols by brownian motion and laminar shear flow. *Journal of Colloid Science*, 19(7) :621–647, 1964.

- T.F. Tadros. *Colloid Stability : The Role of Surface Forces*. Number v. <1> in Colloids and interface science series. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2007.
- F. Théron, Z. Anxionnaz-Minvielle, M. Cabassud, C. Gourdon, and P. Tochon. Characterization of the performances of an innovative heat-exchanger/reactor. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 82 :30–41, August 2014.
- F.E. Torres, W.B. Russel, and William R Schowalter. Floc structure and growth kinetics for rapid shear coagulation of polystyrene colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 142(2) :554–574, March 1991.
- M. Tourbin. *Caractérisation et Comportement de Suspensions Concentrées de Nanoparticules Sous Écoulement : Application Aux Processus D'agrégation et de Rupture*. PhD thesis, 2006.
- I.C. Tse, K. Swetland, M.L. Weber-Shirk, and L.W. Lion. Fluid shear influences on the performance of hydraulic flocculation systems. *Water Research*, 45(17) :5412–5418, November 2011.
- A.N. Tsofigkas, M.J.H. Simmons, J. Wood, and C.G. Frost. Kinetic and selectivity studies of gas–liquid reaction under Taylor flow in a circular capillary. *Catalysis Today*, 128(1-2) :36–46, 2007.
- F. Vaezi G., R.S. Sanders, and J.H. Masliyah. Flocculation kinetics and aggregate structure of kaolinite mixtures in laminar tube flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 355(1) :96–105, March 2011.
- T.G.M. van de Ven and S.G. Mason. The microrheology of colloidal dispersions VII. Orthokinetic doublet formation of spheres. *Colloid and Polymer Science*, (255) :468–479, 1977.
- M. Vanni. Approximate Population Balance Equations for Aggregation–Breakage Processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 221(2) :143–160, January 2000.
- E.J.W Verwey and J.Th.G Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, Eindhoven, 1948.
- J. Visser. On Hamaker constants : A comparison between Hamaker constants and Lifshitz - Van der Waals constants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 3 : 331–363, 1972.
- M. Vlieghe. *Agrégation et Rupture de Floccs Sous Contraintes Turbulentes : Dynamique Des Propriétés Morphologiques*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2014.
- M. Vlieghe, C. Coufort-Saudejaud, A. Liné, and C. Frances. QMOM-based population balance model involving a fractal dimension for the flocculation of latex particles. *Chemical Engineering Science*, 155 :65–82, November 2016.

- L. Wang, R.D. Vigil, and R.O. Fox. CFD simulation of shear-induced aggregation and breakage in turbulent Taylor–Couette flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285(1) :167–178, May 2005.
- P. B. Warren, R. C. Ball, and A. Boelle. Convection-Limited Aggregation. *EPL (Europhysics Letters)*, 29(4) :339, 1995.
- J.C. Wheeler. Modified moments and Gaussian quadratures. *Rocky Mountain Journal of Mathematics*, 4(2) :287–296, 1974.
- S. Wong, M. Ward, and C. Wharton. Micro T-mixer as a rapid mixing micromixer. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 100(3) :359–379, May 2004.
- S.L. Yeoh, G. Papadakis, and M. Yianneskis. Numerical simulation of turbulent flow characteristics in a stirred vessel using the les and rans approaches with the sliding/deforming mesh methodology. *Chemical Engineering Research Design*, 82(A7) : 834 – 848, July 2004.
- A. Yeung, A. Gibbs, and R. Pelton. Effect of shear on the strength of polymer-induced flocs. *Journal of Colloid and Interface Science*, 196(1) :113–115, 1997.
- C. Yuan and R.O. Fox. Conditional Quadrature Method of Moments for Kinetic Equations. *J. Comput. Phys.*, 230(22) :8216–8246, September 2011.
- A. Zaccone, M. Soos, M. Lattuada, H. Wu, M.U. Bäbler, and M. Morbidelli. Breakup of dense colloidal aggregates under hydrodynamic stresses. *Physical Review E*, 79(6), June 2009.
- H. Zhao and C. Zheng. A population balance-Monte Carlo method for particle coagulation in spatially inhomogeneous systems. *Computers & Fluids*, 71 :196–207, January 2013.
- Z. Zheng, D.F. Fletcher, and B.S. Haynes. Chaotic advection in steady laminar heat transfer simulations : Periodic zigzag channels with square cross-sections. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 57(1) :274–284, January 2013.
- G. Zhou and S.M. Kresta. Impact of tank geometry on the maximum turbulence energy dissipation rate for impellers. *AIChE journal*, 42(9) :2476–2490, 1996.