



HAL
open science

Analyse des propriétés morphologiques d'agrégats de latex générés en réacteurs agités ou réacteurs à hydrodynamique contrôlée

Ali Hamieh

► **To cite this version:**

Ali Hamieh. Analyse des propriétés morphologiques d'agrégats de latex générés en réacteurs agités ou réacteurs à hydrodynamique contrôlée. Autre. Université de Toulouse, 2024. Français. NNT : 2024TLSEP015 . tel-04602135

HAL Id: tel-04602135

<https://theses.hal.science/tel-04602135v1>

Submitted on 5 Jun 2024

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.

Doctorat de l'Université de Toulouse

préparé à Toulouse INP

Analyse des propriétés morphologiques d'agrégats de latex
générés en réacteurs agités ou réacteurs à hydrodynamique
contrôlée

Thèse présentée et soutenue, le 10 avril 2024 par

Ali HAMIEH

École doctorale

MEGEP - Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés

Spécialité

Génie des Procédés et de l'Environnement

Unité de recherche

LGC - Laboratoire de Génie Chimique

Thèse dirigée par

Christine FRANCES et Alain LINE

Composition du jury

M. Eric SCHAER, Président, Université de Lorraine

Mme Ana CAMEIRAO, Rapporteuse, IMT Saint-Étienne

M. Julien LAURENT, Rapporteur, Université de Strasbourg - ENGEEES

M. Pascal GINISTY, Examineur, Institut de la Filtration et des Techniques Séparatives

Mme Aline COUFFIN, Examinatrice, ARKEMA

Mme Christine FRANCES, Directrice de thèse, Toulouse INP

M. Alain LINE, Co-directeur de thèse, INSA Toulouse

Membres invités

Mme Carole SAUDEJAUD, Toulouse INP

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) en France pour le financement de cette recherche, projet ANR-20-CE07-0025-01.

Les travaux ont été effectués en collaboration entre le Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Toulouse Biotechnology Institute (TBI) et la société ARKEMA (Centre de Recherche de Lacq). Je tiens à remercier l'ensemble des personnes de ces organismes qui ont contribué à la réalisation de ce travail. J'ai apprécié toutes les réunions et les discussions qu'on a eues et qui ont aidé à faire avancer mes recherches.

Je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de recherche et pour tous leurs commentaires et leurs remarques pertinentes. Je souhaite adresser mes plus sincères remerciements à Mme Ana CAMEIRAO et M. Julien LAURENT pour avoir rapporté sur ce travail ainsi qu'à M. Eric SCHAEER, M. Pascal GINISTY et Mme Aline COUFFIN pour avoir accepté de participer au jury. Merci pour le temps que vous avez consacré à la lecture de ce document et pour la discussion scientifique très riche que nous avons eue après la présentation de mes travaux.

J'adresse mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse Christine FRANCES et Alain LINE pour leur contribution à la réussite de cette thèse et leur aide pendant ces trois années. Je vous remercie infiniment pour votre encadrement, vos conseils et pour la motivation que vous m'avez donnée pendant toute la période de la thèse. Je tiens à remercier également Carole SAUDEJAUD pour son encadrement et le temps qu'elle a consacré pour ce travail. Elle a toujours trouvé du temps pour répondre aux besoins de cette thèse.

Enfin, j'adresse ma profonde reconnaissance à ma famille au Liban pour leur soutien moral et pour m'avoir aidé à arriver jusque là.

Résumé

Une application industrielle particulière qui intéresse la société ARKEMA est ciblée dans ce travail de thèse. Il s'agit de l'agrégation de latex de type cœur-coquille dont la production constitue un véritable enjeu économique et sociétal. Celle-ci est réalisée dans une cascade de réacteurs agités alimentée par une suspension de nanoparticules de latex dans des conditions spécifiques.

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre les phénomènes en jeu au cours du processus d'agrégation de nanoparticules de latex de copolymères de type cœur-coquille, produits par ARKEMA, qui impactent la taille, la forme et la structure des agrégats formés. Plus spécifiquement, l'étude vise à analyser l'effet des conditions hydrodynamiques sur l'évolution des propriétés morphologiques au cours du procédé d'agrégation pour des concentrations en solide variables, allant de conditions relativement diluées à denses afin de s'approcher des conditions industrielles.

Dans une première partie du travail de thèse, le procédé batch de coagulation/agrégation du latex a été reproduit à l'échelle du laboratoire et des expériences d'agrégation ont été réalisées dans des conditions similaires aux conditions industrielles d'agrégation des particules de latex. Ces expériences ont permis d'analyser l'effet des conditions physico-chimiques (pH, température, concentration solide, ...) et hydrodynamiques (vitesse de l'agitateur) sur les propriétés des agrégats (distribution de taille et de forme des agrégats).

Dans une deuxième partie de la thèse, une maquette froide reproduisant la géométrie (cuve et mobile d'agitation) des réacteurs industriels a été conçue et l'analyse expérimentale de l'hydrodynamique du réacteur a été réalisée par PIV (Particle Image Velocimetry) en vue d'acquérir les champs de vitesse instantanée puis d'effectuer un traitement statistique des données.

Enfin, des expériences d'agrégation de latex sous différentes conditions ont été conduites dans cette cuve agitée ainsi que dans un dispositif de Taylor-Couette en associant une acquisition des images d'agrégats en cours d'expériences. Le traitement des données a permis la détermination des distributions de taille et de forme des agrégats au cours du temps.

Abstract

A particular industrial application of interest to ARKEMA is targeted in this thesis. It concerns the aggregation of core-shell latex, whose production represents a real economic and societal challenge. This is achieved in a cascade of stirred reactors fed with a suspension of latex nanoparticles under specific conditions.

The aim of this work is to gain a better understanding of the phenomena involved in the aggregation process of core-shell copolymer latex nanoparticles, produced by ARKEMA, which impact the size, shape and structure of the aggregates formed. More specifically, the study aims to analyze the effect of hydrodynamic conditions on the evolution of morphological properties during the aggregation process for varying solid concentrations, ranging from relatively dilute to dense conditions in order to approach industrial conditions.

In the first part of the thesis, the latex coagulation/aggregation batch process was reproduced on a laboratory scale, and aggregation experiments were carried out under conditions similar to industrial conditions for latex particle aggregation. These experiments were used to analyze the effect of physicochemical (pH, temperature, solid concentration, etc.) and hydrodynamic (stirrer speed) conditions on aggregate properties (aggregate size and shape distribution).

In the second part of the thesis, a model reactor reproducing the geometry (tank and mobile agitation) of industrial reactors was designed and the experimental analysis of the hydrodynamics of the reactor was carried out by PIV (Particle Image Velocimetry) to acquire the instantaneous velocity fields and then perform statistical processing of the data.

Finally, latex aggregation experiments under different conditions were carried out in this stirred tank, as well as in a Taylor-Couette device, combining image acquisition of aggregates during the experiments. The aim of data processing was to determine the size and shape distributions of aggregates over time.

Nomenclature

Lettres latines

Notation	Signification	Unité
$a_i^{(k)}$	coefficient associé au mode k et à la réalisation i (analyse POD)	m/s
$a^{(k)*}$	coefficient normalisé (analyse POD)	-
A	surface	m ²
A_H	constante de Hamaker	J
A_s	surface intrinsèque	m ²
AR	rapport d'aspect	-
c	coefficient de consistance	s
C	circularité	-
C_a	concentration d'acide	mol/L
c_i	concentration locale en ions	mol/m ³
$c_{i\infty}$	concentration en ions loin de la particule (potentiel nul)	mol/m ³
C_M	matrice de corrélation (analyse POD)	m ² /s ²
C_{VDW}	résultante des effets de Van Der Waals	J.m ⁶
ccc	concentration critique de coagulation	mol/m ³
CED	diamètre du cercle équivalent	m
d, D	diamètre de l'agitateur	m
d_0	diamètre des particules primaires	m
d_{32}	diamètre de Sauter	m
d_{43}	diamètre moyen de la distribution volumique	m
d_f	diamètre final	m
d_{gap}	taille de l'entrefer du réacteur de Taylor-Couette	m
d_p	diamètre des particules d'ensemencement	m
D_2	dimension fractale bidimensionnelle (relation entre surface et longueur caractéristique)	-

D_3	dimension fractale massique	-
D_h	diamètre hydraulique	m
D_p	distance entre 2 particules	m
D_{pf}	dimension fractale bidimensionnelle (relation entre surface et périmètre)	-
DMA	analyse mécanique dynamique	-
e	charge de l'électron	C
F_I	force ionique du milieu	mol/m ³
Fr	nombre de Froude	-
g	accélération de la pesanteur	m/s ²
G	gradient de vitesse	1/s
h	hauteur du réacteur de Taylor-Couette	m
I	intensité de diffusion	1/s
k	module du vecteur d'onde de diffusion	1/m
K_B	constante de Boltzmann	J/K
K_D	inverse de la longueur de Debye	1/m
l_c	longueur caractéristique des agrégats	m
L_n	longueur moyenne des agrégats	m
m	constante (modèle de Cross)	-
M	champs de vitesse instantanée	m/s
MBS	Méthacrylate Butadiène Styène	-
n	indice de réfraction du milieu dispersant	-
n_c	nombre de classes d'une distribution	-
N	vitesse de rotation	tr/s
N_A	nombre d'Avogadro	1/mol
N_{c_i}	nombre de particules	-
N_i	% en nombre	%
N_p	nombre de puissance	-
N_t	nombre total de particule	-
P	périmètre	m
P_w	puissance	W
P(k)	intensité diffusée par des particules	-

PIV	Particle Image Velocimetry	-
POD	Proper Orthogonal Decomposition	-
r	distance radiale	m
r ₀	rayon des particules primaires	m
R _e	rayon du cylindre externe du réacteur de Taylor-Couette	m
R _g	rayon de giration	m
R _i	rayon du cylindre interne du réacteur de Taylor-Couette	m
R _p	rayon d'une particule	m
RBI	Retreat-Blade Impeller	-
Re	nombre de Reynolds	-
Re _c	nombre de Reynolds critique	-
S _{c_i}	somme des surfaces des particules	m ²
S _{f_{ij}}	tenseur gradient de vitesse fluctuante	1/s
S _i	% en surface	-
S _t	surface totale des particules	m ²
S(K)	facteur de structure	-
St	nombre de Stokes	-
t	temps	s
T	température	K
T ₁	température de l'étape de déstabilisation	°C
T ₂	température de l'étape de chauffe	°C
T _g	température de transition vitreuse	°C
Ta	nombre de Taylor	-
Ta _c	nombre de Taylor critique	-
tan δ	facteur de dissipation / d'amortissement	-
TKE	énergie cinétique turbulente	m ² /s ²
u	vitesse radiale	m/s
\bar{u}	vitesse radiale moyenne	m/s
u _{f_i}	vitesse radiale fluctuante	m/s

$\overline{u_f^2}$	moyenne du carré de la vitesse radiale fluctuante	m^2/s^2
$\overline{u_f v_f}$	moyenne du produit des vitesses fluctuantes (radiale et axiale)	m^2/s^2
\tilde{u}_1	vitesse radiale organisée	m/s
u'_1	Vitesse radiale turbulente	m/s
U	vitesse	m/s
\vec{U}_1	vecteur de vitesse locale et instantanée	m/s
$\vec{\bar{U}}_1$	vecteur de vitesse moyenne	m/s
$\vec{\bar{U}}_{f1}$	vecteur de vitesse fluctuante	m/s
v	vitesse axiale	m/s
\bar{v}	vitesse axiale moyenne	m/s
v_{f1}	vitesse axiale fluctuante	m/s
$\overline{v_f^2}$	moyenne du carré de la vitesse axiale fluctuante	m^2/s^2
\tilde{v}_1	vitesse axiale organisée	m/s
v'_1	Vitesse axiale turbulente	m/s
V	volume	m^3
V_{ci}	somme des volumes des particules	m^3
V_i	fraction en volume	-
V_t	volume total des particules	m^3
\vec{V}_θ	vitesse tangentielle	m/s
W	énergie d'interaction totale	J
W_a	énergie d'attraction	J
W_r	énergie de répulsion	J
\vec{x}	vecteur position	m
X_i	limite de classe de distribution	m ou -
z_i	valence de l'ion	-

Lettres grecques

Notation	Signification	Unité
Γ	couple	N.m
Γ^*	couple adimensionnel	-
$\Delta\Psi$	Laplacien du potentiel électrostatique	V/m ²
δ_{IJ}	matrice identité	-
ε	dissipation visqueuse de l'énergie cinétique	m ² /s ³
ε_r	constante diélectrique du milieu	-
ε_0	permittivité du vide	Kg. m/(A.s) ²
η	micro-échelle de Kolmogorov	m
θ	angle de diffusion	rad
Λ	macro-échelle de Taylor	m
λ	micro-échelle de Taylor	m
$\lambda^{(k)}$	valeur propre (analyse POD)	m ² /s ²
$\lambda^{(k)*}$	valeur propre normalisé (analyse POD)	-
μ	viscosité dynamique	Pa.s
μ_0	viscosité apparente à cisaillement nul	Pa.s
μ_∞	viscosité apparente à des taux de cisaillement très élevés	Pa.s
μ_E	mobilité électrophorétique	m ² /(V.s)
ν	viscosité cinématique	m ² /s
ξ	longueur de tourbillon	m
ρ	masse volumique du fluide	Kg/m ³
ρ_a	densité apparente d'un solide	Kg/m ³
ρ_0	masse volumique à 0°C	Kg/m ³
ρ_1 et ρ_2	nombres d'atomes dans deux particules	1/m ³
ρ_p	masse volumique de particules	Kg/m ³
τ	rapport entre le rayon interne et le rayon externe du réacteur de Taylor-Couette	-
$\overline{\phi^{(k)}}$	vecteur propre (analyse POD)	-
ϕ_m	fraction massique de particules	-

ϕ_v	fraction volumique de particules	-
χ	longueur d'onde	m
Ψ	potentiel électrostatique	V
Ψ_0	potentiel de surface	V
Ψ_ζ	potentiel zêta	V
Ω	vitesse angulaire de rotation	rad/s

Table des matières

Introduction générale.....	1
1. Contexte	1
2. ANR MORPHING	1
3. Objectifs de la thèse	2
4. Présentation des chapitres du manuscrit.....	3
Chapitre I : Synthèse bibliographique	5
1. Physico-chimie d'une suspension colloïdale.....	5
1.1. Interactions répulsives : Modèle de la double couche.....	5
1.2. Interactions attractives : forces de Van Der Waals	8
1.3. Théorie DLVO	10
1.4. Déstabilisation d'une suspension	11
2. Hydrodynamique des réacteurs	13
2.1. Notions générales sur le régime turbulent.....	13
2.2. Hydrodynamique des cuves agitées – agitateur à turbine courbe	16
2.2.1. Configuration industrielle – cuve agitée par une turbine courbe (RBI).....	16
2.2.2. Nombres adimensionnels caractéristiques des cuves agitées	17
2.2.3. Caractérisation de l'écoulement en cuve agitée	20
2.3. Hydrodynamique du réacteur de Taylor-Couette.....	23
2.3.1. Configuration du réacteur.....	23
2.3.2. Nombres adimensionnels caractéristiques du réacteur.....	23
3. Processus d'agrégation – cas du latex	26
3.1. Généralités sur le processus d'agrégation	26
3.2. Caractérisation de la morphologie des agrégats	28
3.2.1. Propriétés liées à la taille.....	28
3.2.2. Propriétés liées à la forme	29

3.2.3. Propriétés liées à la structure.....	30
3.3. Influence des conditions opératoires sur l'agrégation.....	30
3.3.1. Influence des conditions physico-chimiques.....	30
a. Concentration et taille des particules primaires.....	32
b. Nature du coagulant / polymère	33
c. Température.....	34
3.3.2. Influence des conditions hydrodynamiques	35
a. Cuve agitée	35
b. Réacteur de Taylor-Couette.....	37
4. Conclusion.....	39
Chapitre II : Matériels et méthodes	43
1. Matériaux	43
1.1. Caractéristiques des suspensions ARKEMA	43
1.1.1. Latex MBS	43
1.1.2. Latex PBA-PMMA	48
1.2. Coagulants	51
1.2.1. Solution d'acide sulfurique	51
1.2.2. Solution de chlorure de sodium.....	51
2. Dispositifs expérimentaux.....	53
2.1. Cuve agitée à l'échelle du laboratoire	53
2.2. Réacteur de Taylor-Couette	54
2.3. Cuve agitée pilote.....	55
3. Analyse granulométrique et morphologique	56
3.1. Techniques de mesure	57
3.1.1. Diffraction laser.....	57
3.1.2. Morphogranulomètre.....	58
3.1.3. Imagerie in situ.....	59

a. Acquisition non intrusive d'images d'agrégats	59
b. Traitement d'images d'agrégats	61
3.2. Propriétés morphologiques.....	64
3.2.1. Propriétés liés à la taille des agrégats.....	64
3.2.2. Propriétés liés à la forme des agrégats	65
3.2.3. Propriétés liés à la structure des agrégats.....	67
a. Dimension fractale volumique	67
b. Dimension fractale 2D	70
3.3. Détermination des distributions	71
4. Caractérisation de l'écoulement dans la cuve agitée pilote.....	74
4.1. Composantes du système PIV	74
4.1.1. Principe.....	75
4.1.2. Laser	76
4.1.3. Caméra	76
4.1.4. Particules d'ensemencement	76
4.1.5. Mire	77
4.2. Mise en œuvre	77
4.2.1. Paramètres hydrodynamiques	77
4.2.2. Résolution spatiale	78
4.2.3. Temps d'acquisition	79
4.3. Post-traitement et analyse statistique	79
4.3.1. Détermination et analyse statistique du champ moyen	80
4.3.2. Détermination et analyse statistique du tenseur de Reynolds	81
4.3.3. Détermination et analyse statistique de la dissipation de l'énergie cinétique.....	82
4.3.4. Détermination du mouvement organisé	85
5. Conclusion.....	87
Chapitre III : Agrégation de latex en cuve agitée à l'échelle du laboratoire.....	89

1. Introduction	89
2. Materials and methods	91
2.1. Materials	91
2.2. Characterization of the MBS latex and slurries	91
2.2.1. Morphological properties of the particles	92
a. Laser diffraction	92
b. Image Analysis	93
2.2.2. MBS suspension stability analysis	94
2.2.3. MBS suspension density	95
2.2.4. MBS suspension rheological behaviour	95
2.2.5. Thermomechanical properties	95
2.3. Experimental Setup and protocol	96
3. Results and discussion.....	98
3.1. Morphological changes during the aggregation process	98
3.1.1. Destabilization Step.....	99
3.1.2. Neutralization step.....	100
3.1.3. Heating step.....	100
3.2. Factors influencing aggregation	103
3.2.1. Stirring speed.....	103
3.2.2. Coagulant concentration.....	104
3.2.3. Destabilization temperature T_1	106
3.2.4. Heating temperature T_2	107
4. Conclusions	113
Chapitre IV : Agrégation de latex en réacteur de Taylor-Couette	125
1. Caractérisation de l'écoulement dans le réacteur utilisé	125
1.1. Vitesse tangentielle moyenne	127
1.2. Energie cinétique turbulente.....	128

1.3. Dissipation de l'énergie cinétique turbulente	129
1.4. Echelle de Kolmogorov	130
2. Etude de l'agrégation de latex en réacteur de Taylor-Couette	132
2.1. Présentation des conditions opératoires des expériences	132
2.2. Validation de la technique de mesure par traitement d'images.....	133
2.2.1. Mise en œuvre de la technique d'acquisition d'images	134
2.2.2. Amélioration de la qualité du traitement d'images	135
2.2.3. Convergence statistique des propriétés	138
2.2.4. Analyse de la reproductibilité des résultats	140
2.3. Agrégation sous conditions hydrodynamiques constantes	141
2.3.1. Evolution des propriétés globales	141
2.3.2. Evolution des distributions.....	144
2.3.3. Influence de la vitesse de rotation sur les distributions.....	150
2.4. Agrégation sous conditions hydrodynamiques séquencées	152
2.4.1. Evolution des propriétés globales	153
2.4.2. Evolution des distributions.....	154
2.4.3. Influence de l'hydrodynamique.....	157
2.5. Conclusions	159
Chapitre V : Agrégation de latex en cuve agitée pilote.....	163
1. Caractérisation de l'écoulement dans la cuve	163
1.1. Conditions expérimentales	164
1.2. Caractérisation de l'écoulement dans la configuration de référence.....	166
1.2.1. Champ moyen	167
1.2.2. Analyse du champ organisé par POD	168
1.2.3. Tenseur de Reynolds	171
1.2.4. Dissipation de l'énergie cinétique turbulente.....	173
1.2.5. Résolution spatiale des mesures	175

1.3. Influence de la contre-pale sur l'écoulement	176
1.3.1. Champ moyen	176
1.3.2. Tenseur de Reynolds	177
1.3.3. Dissipation de l'énergie cinétique turbulente	179
1.4. Influence de la vitesse de rotation du mobile d'agitation sur l'écoulement.....	180
1.4.1. Champ moyen	180
1.4.2. Tenseur de Reynolds	182
1.4.3. Dissipation de l'énergie cinétique turbulente	182
1.5. Estimation du taux de cisaillement.....	183
1.5.1. Cas de référence	183
1.5.2. Influence de la contre-pale	184
1.5.3. Influence de la vitesse de rotation	184
1.6. Conclusions	185
2. Etude de l'agrégation de latex en cuve agitée	186
2.1. Présentation des expériences	186
2.2. Validation des techniques et analyse de la reproductibilité	190
2.2.1. Validation des mesures par diffraction laser	190
2.2.2. Validation des mesures par traitement d'images.....	192
a. Amélioration de la qualité du traitement d'images	192
b. Convergence statistique des propriétés	194
c. Analyse de la reproductibilité des résultats	196
2.3. Analyse de la cinétique d'agrégation	197
2.3.1. Granulométrie par diffraction laser	197
2.3.2. Caractérisation morphologique par traitement d'images	198
a. Evolution des propriétés globales.....	198
b. Evolution des distributions	199
2.4. Influence de la vitesse de rotation	204

2.4.1. Granulométrie par diffraction laser	205
2.4.2. Caractérisation morphologique par traitement d'images	206
a. Evolutions des images d'agrégats.....	206
b. Evolution des propriétés globales	208
c. Evolution des distributions	209
d. Influence de l'hydrodynamique	213
2.5. Influence de la concentration du latex.....	213
2.5.1. Granulométrie par diffraction laser	214
2.5.2. Caractérisation morphologique par traitement d'images	215
a. Evolutions des images d'agrégats.....	215
b. Evolution des propriétés globales	217
c. Evolution des distributions	217
2.6. Conclusions	220
Conclusions et perspectives	223
Annexes.....	229
1. Caractérisation de l'écoulement dans la cuve pilote	229
2. Etude de l'agrégation de latex en cuve agitée pilote	233

Figures

Figure I-1: Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule (Park and Seo, 2011).....	6
Figure I-2 : Effet de la constante de Hamaker sur l'énergie d'attraction de deux sphères de diamètre 0,2 μm (les valeurs d'énergie sont normalisées par KT).....	9
Figure I-3 : Représentation graphique des énergies d'interaction interparticulaire en fonction de la distance de séparation entre les particules (Lachin, 2016).	11
Figure I-4 : Représentation schématique d'agrégation par neutralisation de charge.	12
Figure I-5 : Représentation graphique de l'influence du potentiel électrique sur l'énergie totale d'interaction (normalisée par $K_B T$), en supposant que $A_H = 10^{-21}$ J et $K_D^{-1} = 0,5$ nm.....	12
Figure I-6 : Illustration schématique de la cascade turbulente de Kolmogorov, où $E(\xi)$ est l'énergie associée à la longueur de tourbillon ξ	16
Figure I-7 : Représentation d'une cuve cylindrique à fond torisphérique agitée par une turbine courbe ("RBI") et équipée d'un déflecteur en forme de doigts ("finger-type").	17
Figure I-8 : Nombre de puissance expérimental en fonction du nombre de Reynolds pour un agitateur de type "RBI" sous différentes configurations de déflecteurs (d'après Sirasitthichoke and Armenante, 2017; Sirasitthichoke et al., 2022).	19
Figure I-9 : Nombre de puissance en fonction du nombre de Reynolds pour un agitateur de type "RBI" avec des déflecteurs à doigts ("finger-type") (d'après Aerstin and Street, 2012).....	20
Figure I-10 : Prédications CFD (modèle $k-\varepsilon$) des contours et des vecteurs de vitesse dans une cuve agitée par un agitateur tripale de type "RBI" (200 tr/min ; $Re = 136140$) et équipée par un déflecteur à 3 doigts ("finger-type") (Sirasitthichoke et al., 2022).	22
Figure I-11 : Schéma représentatif d'un réacteur de Taylor-Couette et de l'écoulement produit.	23
Figure I-12 : Transitions entre différents régimes d'écoulement dans un réacteur de Taylor-Couette en fonction du nombre de Taylor (Andereck et al., 1986; Harribey, 2011).	25
Figure I-13 : Evolution des fréquences de collision en fonction de la taille d'une particule d_i pour $d_j = 1 \mu\text{m}$, $G = 5 \text{ s}^{-1}$, $T = 298 \text{ k}$, $\Delta\rho = 50 \text{ Kg/m}^3$, $\mu=0,00089 \text{ kg/(m.s)}$ (Thill, 1999).....	27
Figure I-14 : Schéma de l'évolution de la structure des agrégats (d'après Spicer et al., 1998)28	
Figure I-15 : Définition des propriétés liées à la taille des agrégats avec une illustration pour différents exemples (d'après Vlieghe, 2014; Guerin, 2017).	29

Figure I-16 : Définition des propriétés liées à la forme des agrégats avec une illustration pour différents exemples (d’après Vlieghe, 2014; Guerin, 2017).	29
Figure I-17 : Diamètre moyen des agrégats en fonction de la teneur en BA (transition vitreuse du copolymère) et de la température d’après Kostansek, 2004.....	35
Figure I-18 : Tailles caractéristiques des agrégats à t_0 (quelques secondes après l'injection des particules) et t_f (état stationnaire) en fonction du $G(s^{-1})$ (Vlieghe et al., 2016).	37
Figure I-19 : Evolution des agrégats au cours de l'agrégation en hydrodynamique séquentielle dans un réacteur de Taylor-Couette (Guérin et al., 2017).	39
Figure II-1 : Schématisation du latex MBS synthétisé par ARKEMA (d’après Lachin, 2016).	44
Figure II-2 : Distributions en volume, en surface et en nombre de la suspension initiale de particules du latex MBS.	45
Figure II-3 : Image MEB des particules du latex MBS.....	45
Figure II-4 : Potentiel zêta de la suspension du latex MBS à 0.0215 %w en fonction du pH. 46	
Figure II-5 : Densité d'une suspension du latex MBS à 21,5 %w en fonction de la température	47
Figure II-6 : Comportement rhéologique d'une suspension du latex MBS à 2,15 %w.....	48
Figure II-7 : Schématisation du latex PBA-PMMA synthétisé par ARKEMA (d’après Lachin, 2016).....	48
Figure II-8 : Distributions en volume, en surface et en nombre de la suspension initiale de particules du latex PBA-PMMA.	49
Figure II-9 : Potentiel zêta de la suspension du latex PBA-PMMA à 0.215 %w en fonction de la concentration du NaCl (coagulant).....	50
Figure II-10 : Comportement rhéologique d'une suspension de latex PBA-PMMA à 2,5 %w.	51
Figure II-11 : Schéma du dispositif expérimental à l’échelle du laboratoire	54
Figure II-12 : Dispositif expérimental et schéma du réacteur de Taylor-Couette.....	55
Figure II-13 : Dispositif expérimental et schéma de la cuve agitée	56
Figure II-14 : Mesures par diffraction laser d’après la documentation Malvern Panalytical® (“Mastersizer PDF Diffraction Optics,” n.d.)	58
Figure II-15 : Description de l'outil Morphologi G3 de Malvern et de ses composants (“Analyseur d’images Morphologi G3 Support produit Malvern Panalytical,” n.d.).	59
Figure II-16 : Schémas des dispositifs expérimentaux avec plans d'acquisition d'images.....	60
Figure II-17 : Dispositifs d’acquisition d’images	60

Figure II-18 : Suppression de l'image du plan d'acquisition des images brutes dans le réacteur de Taylor-Couette.....	61
Figure II-19 : Influence de l'application d'un filtre circulaire de rayon 1 pixel sur la binarisation des images (250 × 250 pixels).....	62
Figure II-20 : Binarisation d'images lissées et post-traitement des images binarisées.....	64
Figure II-21 : Valeurs du CED en μm et de la circularité pour des objets simples et des agrégats types.	65
Figure II-22 : Révision de la mesure de la circularité par "regionprops" ; sous-estimation du périmètre.....	66
Figure II-23 : Calcul de périmètre de Crofton.....	67
Figure II-24 : Distributions du périmètre de Crofton en μm et du périmètre obtenu par "regionprops".....	67
Figure II-25 : Valeurs typiques de la dimension fractale volumique pour des agrégats produits avec 30 et 100 particules primaires.....	68
Figure II-26 : Différents régimes de diffusion de la lumière par des agrégats fractals (d'après Sorensen, 2001).....	69
Figure II-27 : Distinction entre valeurs caractéristiques et valeurs intrinsèques et exemples de dimensions fractales associant les deux (Florio et al., 2019).	70
Figure II-28 : Valeurs de de la dimension fractale D_2 pour des exemples d'agrégats.....	71
Figure II-29 : Détermination de la dimension fractale D_2 pour l'ensemble des agrégats.....	71
Figure II-30 : Représentation d'une distribution granulométrique en nombre, en surface et en volume, selon HORIBA® ("Particle Size Result Interpretation," n.d.).....	72
Figure II-31 : Dispositif expérimental de mesures PIV.....	74
Figure II-32 : Schéma de principe de mesure par PIV ("Measurement Principles of PIV - Dantec Dynamics," n.d.).....	75
Figure II-33 : Mire d'étalonnage.....	77
Figure II-34 : Configuration de référence avec le plan de mesure de 108x108 mm^2	80
Figure II-35 : Convergence statistique des vitesses moyennes en un point de coordonnées (x=20, y=30).....	81
Figure II-36 : Convergence statistique des composantes du tenseur de Reynolds en un point de coordonnées (x=20, y=30).....	82
Figure II-37 : Distributions des gradients de vitesse mesurés (avec la contre-pale en position 1 à 100 tr/min dans le plan de mesure de taille 108x108 mm^2).	83

Figure II-38 : Convergence statistique des gradients de vitesse fluctuants en un point de coordonnées ($x=20, y=30$).....	84
Figure III-1 : Volume, surface and number size distributions of the initial MBS nanoparticle suspension and SEM image.....	92
Figure III-2: Zeta potential of MBS latex suspension versus pH.....	94
Figure III-3: Scheme of the experimental set-up for MBS aggregation experiments.....	96
Figure III-4 : Experimental protocol	97
Figure III-5 : Number, surface and volume size distributions of the initial suspension I (dotted lines), at the end of the destabilization step D (dashed lines), and at the end of the heating step H (continuous lines) – Exp #1	99
Figure III-6 : Fractal dimension D_3 and Temperature versus time – Exp #1	100
Figure III-7 : 3D distribution of size and circularity – Exp # 1.	102
Figure III-8 : Number and volume size distributions during the destabilization step for different acid concentrations (Exp #1, Exp #2, Exp #3). (a) $t=2$ min, (b) $t=7$ min, (c) $t=16$ min.....	106
Figure III-9 : Number and volume distributions during the destabilization step for different T_1 (Exp #1, Exp #4 and Exp #5). (a) $t=2$ min, (b) $t=7$ min, (c) $t=16$ min.....	107
Figure III-10 : Volume (a) and number (b) size distributions at the end of the heating step for different T_2	108
Figure III-11 : D_2 and D_3 fractal dimensions versus Temperature (Exp. # 6 to Exp #9)	110
Figure III-12 : DMA results - Tangent Delta versus Temperature ($^{\circ}\text{C}$) for 2 experiments with different heating temperatures: (a) $T_2=42^{\circ}\text{C}$ and (b) $T_2=95^{\circ}\text{C}$	112
Figure IV-1 : Schéma représentatif d'un réacteur de Taylor-Couette et de l'écoulement produit.	126
Figure IV-2 : Profils radiaux de la vitesse tangentielle moyenne à une hauteur de 14,5 cm pour différentes vitesses de rotation.	128
Figure IV-3 : Profils radiaux de l'énergie cinétique turbulente (échelle logarithmique) à une hauteur de 9 cm et pour différentes vitesses de rotation.	129
Figure IV-4 : Profils radiaux du taux de dissipation (échelle logarithmique) à une hauteur de 9 cm et pour différentes vitesses de rotation.	130
Figure IV-5 : Profils radiaux de l'échelle de Kolmogorov à une hauteur de 9 cm et pour différentes vitesses de rotation	131
Figure IV-6 : Distribution en %nombre des échelles de Kolmogorov dans le réacteur de Taylor-Couette pour différentes vitesses de rotation.	132
Figure IV-7 : Schéma du réacteur de Taylor-Couette et du plan d'acquisition d'images.....	134

Figure IV-8 : : Évolution des images brutes à une vitesse de 110 tr/min (expériences N°1 et 2) ; les images ont un taille de 4,34×3,66 cm ²	135
Figure IV-9 : Évolution des images binarisées à une vitesse de 110 tr/min (expériences N°1 et 2) ; les images ont un taille de 3,32×3,32 cm ²	136
Figure IV-10 : Identification des bâtonnets de latex lors de traitement d'images; les images ont un taille de 0,85×0,85 cm ²	136
Figure IV-11 : Distribution en nombre du rapport d'aspect pour différents temps au cours d'une expérience d'agrégation.	137
Figure IV-12 : Evolution au cours du temps de la surface totale et du nombre d'agrégats détectés sans et avec l'application du filtre pour l'expérience N°1	138
Figure IV-13 : Evolution du nombre d'agrégats détectés en fonction du nombre d'images à différents moments pour les expériences N°1 et 2 (110 tr/min).	139
Figure IV-14 : Convergence de l'aire et du périmètre moyens en fonction du nombre d'agrégats identifiés à différents temps pour les expériences N°1 et 2 (110 tr/min).....	140
Figure IV-15 : Reproductibilité à t=11h de l'expérience N°2 (1,25 %w et 110 tr/min)	141
Figure IV-16 : Evolution des propriétés totales (nombre N _t et surface S _t) pendant les phénomènes d'agrégation et de rupture.....	143
Figure IV-17 : Evolution au cours du temps de la surface totale et du nombre d'agrégats détectés	144
Figure IV-18 : Distributions pour une expérience avec une concentration du latex de 0,25 %w et une vitesse de rotation de 110 tr/min (expérience N° 1)	145
Figure IV-19 : Distributions pour une expérience avec une concentration du latex de 1,25 %w et une vitesse de rotation de 110 tr/min (expérience N° 2).	147
Figure IV-20 : Distributions pour une expérience avec une concentration du latex de 0,25 %w et une vitesse de rotation de 260 tr/min (expérience N° 3)	148
Figure IV-21 : Distributions pour une expérience avec une concentration du latex de 1,25 %w et une vitesse de rotation de 260 tr/min (expérience N° 4)	149
Figure IV-22 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions avec une concentration du latex de 0,25 %w à t = 11h	151
Figure IV-23 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions avec une concentration du latex de 1,25 %w à t = 11h	152
Figure IV-24 : Phases des conditions hydrodynamiques séquencées suivant la concentration du latex	153

Figure IV-25 : Evolution au cours du temps de la surface totale et du nombre d'agrégats détectés	154
Figure IV-26 : Distributions pour une expérience avec une concentration du latex de 0,25 %w et des vitesses de rotation alternées de 110 et 260 tr/min – Expérience 5	156
Figure IV-27 : Distributions pour une expérience avec une concentration du latex de 1,25 %w et des vitesses de rotation alternées de 110 et 260 tr/min – Expérience 6	157
Figure IV-28 : Distributions pour une expérience avec une concentration du latex de 1,25 %w et des vitesses de rotation alternées de 110 et 260 tr/min	159
Figure V-1 : Schéma de la cuve agitée.....	164
Figure V-2 : Différentes positions de la contre pale par rapport au plan vertical analysé par PIV	166
Figure V-3 : Configuration de référence	166
Figure V-4 : Champ moyen des vecteurs vitesse et contour de leur norme U à 100 tr/min dans la configuration de référence (Figure V-3).....	167
Figure V-5 : Evolution des valeurs propres normalisées en fonction du numéro du mode POD.	169
Figure V-6 : Champs de vecteurs pour les quatre premiers modes POD.....	170
Figure V-7 : Distributions des coefficients temporels normalisés par les valeurs propres associées pour les quatre premiers modes POD.....	171
Figure V-8 : Contour de l'énergie cinétique turbulente à 100 tr/min dans la configuration de référence (Figure V-3).....	172
Figure V-9 : Contour de la micro-échelle de Taylor à 100 tr/min dans la configuration de référence (Figure V-3).....	173
Figure V-10 : Contour du taux de dissipation estimé à 100 tr/min dans la configuration de référence (Figure V-3).....	174
Figure V-11 : Contour de l'échelle spatiale de Kolmogorov à 100 tr/min dans la configuration de référence (Figure V-3).....	175
Figure V-12 : Contours de l'échelle spatiale de Kolmogorov pour différentes plan de mesures à 100 tr/min dans la configuration de référence (Figure V-3).....	176
Figure V-13 : Champs moyens des vecteurs vitesse et contours de leur norme U avec et sans contre-pale (N = 100 tr/min).	177
Figure V-14 : Contours de l'énergie cinétique turbulente avec et sans contre-pale (N = 100 tr/min).....	178

Figure V-15 : Contours de la micro-échelle de Taylor avec et sans contre-pale (N = 100 tr/min).	178
Figure V-16 : Contours du taux de dissipation estimé avec et sans contre-pale (N = 100 tr/min).	179
Figure V-17 : Contours de l'échelle spatiale de Kolmogorov avec et sans la contre-pale (N = 100 tr/min).	180
Figure V-18 : Champs moyens des vecteurs vitesse et contours de leur norme U à 100 et 150 tr/min (configuration de référence).	181
Figure V-19 : Profils de vitesse radiale u et axiale v normalisées (configuration de référence) : (a) N = 100 tr/min et (b) N = 150 tr/min.	181
Figure V-20 : Contours de l'énergie cinétique turbulente normalisée à 100 et 150 tr/min (configuration de référence).	182
Figure V-21 : Contours du taux de dissipation normalisé à 100 et 150 tr/min (configuration de référence).	183
Figure V-22 : Contours du taux de cisaillement pour différents plans de mesures (configuration de référence et N = 100 tr/min).	184
Figure V-23 : Contours du taux de cisaillement avec et sans la contre-pale (N = 100 tr/min).	184
Figure V-24 : Contours du taux de cisaillement à 100 et 150 tr/min (configuration de référence).	185
Figure V-25 : Schéma de la cuve agitée et du plan d'acquisition d'images	188
Figure V-26 : Évolution des images brutes d'agrégats au cours d'une expérience d'agrégation (expérience N°2).	189
Figure V-27 : Temps d'acquisition d'images pour une expérience d'agrégation réalisée deux fois (Manipulations A et B).	189
Figure V-28 : Reproductibilité des mesures par diffraction laser pour différents échantillons (t=0, t=2h, t=10h) durant l'expérience N°2 - Distributions en volume et en nombre.	191
Figure V-29 : Évolution des images binarisées d'agrégats au cours d'une expérience d'agrégation (expérience N°2).	192
Figure V-30 : Effet de la taille du filtre appliqué sur une portion d'image de 450x450 pixels, soit 4x4 mm ² (t = 3h au cours de l'expérience N°2)	193
Figure V-31 : L'effet du filtre sur l'évolution de la surface totale et du nombre d'agrégats détectés sur l'ensemble des images pour l'expérience de référence (expérience N°2).	194

Figure V-32 : Evolution du nombre d'agrégats détectés en fonction du nombre d'images à différents moments pour l'expérience de référence (expérience N°2)	195
Figure V-33 : Convergence de l'aire et du périmètre moyens en fonction du nombre d'agrégats à différents temps pour l'expérience de référence (expérience N°2).....	195
Figure V-34 : Répétabilité de l'expérience de référence (expérience N°2) à t=10h	196
Figure V-35 : Evolution des distributions en volume de diamètre équivalent obtenues par diffraction laser pendant les 2 premières heures de l'expérience de référence (expérience N°2)	198
Figure V-36 : Evolution de la surface totale et du nombre d'agrégats détectés sur l'ensemble des images (expérience N°2)	199
Figure V-37 : Evolution des distributions du CED au cours du temps (expérience N°2).....	201
Figure V-38 : Evolution des distributions de la circularité au cours du temps (expérience N°2)	202
Figure V-39 : Distributions en 3D du CED et de la circularité (expérience N°2)	203
Figure V-40 : Schéma représentatif de l'évolution des agrégats détectées par traitement d'images au cours d'une expérience d'agrégation	204
Figure V-41 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions volumiques de diamètre équivalent obtenues par diffraction laser pendant les 2 premières heures	206
Figure V-42 : Effet de la vitesse de rotation sur les images brutes	207
Figure V-43 : Effet de la vitesse de rotation sur les images binarisées.....	208
Figure V-44 : Effet de la vitesse de rotation sur la surface totale et le nombre d'agrégats	209
Figure V-45 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions du diamètre équivalent	211
Figure V-46 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions de la circularité	212
Figure V-47 : Valeurs moyennes finales (t = 25h) en fonction du taux de cisaillement moyen	213
Figure V-48 : Effet de la concentration du latex sur les distributions volumiques de diamètre équivalent obtenues par diffraction laser pendant les 2 premières heures	215
Figure V-49 : Effet de la concentration du latex sur les images brutes	216
Figure V-50 : Effet de la concentration du latex sur les images binarisées	216
Figure V-51 : Effet de la concentration du latex sur la surface totale et le nombre d'agrégats	217
Figure V-52 : Effet de la concentration du latex sur les distributions du diamètre équivalent	219
Figure V-53 : Effet de la concentration du latex sur les distributions de la circularité.....	220

Annexe 1- 1 : Champs moyens des vecteurs vitesse pour différentes positions de la contre-pale, respectivement position 1,2 et 3 (à 100 tr/min dans le plan de 108x108 mm ²).	229
Annexe 1- 2 :Contours de l'énergie cinétique turbulente pour différentes positions de la contre-pale, respectivement position 1,2 et 3 (à 100 tr/min dans le plan de 108x108 mm ²).....	229
Annexe 1- 3 : Contours de la micro-échelle de Taylor pour différentes positions de la contre-pale, respectivement position 1,2 et 3 (à 100 tr/min dans le plan de 108x108 mm ²).....	230
Annexe 1- 4 : Contours du taux de dissipation estimé pour différentes positions de la contre-pale, respectivement position 1,2 et 3 (à 100 tr/min dans le plan de 108x108 mm ²).....	230
Annexe 1- 5 : Contours de l'échelle spatiale de Kolmogorov pour différentes positions de la contre-pale, respectivement position 1,2 et 3 (à 100 tr/min dans le plan de 108x108 mm ²).	230
Annexe 1- 6 : Contours du taux de cisaillement pour différentes positions de la contre-pale, respectivement position 1,2 et 3 (à 100 tr/min dans le plan de 108x108 mm ²).	230
Annexe 1- 7 : Champs moyens des vecteurs vitesse et contours de leur résultante U à 50 et 100 tr/min (sans contre-pale dans le plan de 108x108 mm ²).	231
Annexe 1- 8 : Profils de vitesse radiale et axiale normalisées à 50 et 100 tr/min (sans contre-pale dans le plan de 108x108 mm ²).	231
Annexe 1- 9 : Contours de l'énergie cinétique turbulente normalisée à 50 et 100 tr/min (sans contre-pale dans le plan de taille 108x108 mm ²).	232
Annexe 1- 10 : Contours du taux de dissipation normalisé à 50 et 100 tr/min (sans contre-pale dans le plan de taille 108x108 mm ²).	232
Annexe 1- 11 : Contours du taux de cisaillement à 50 et 100 tr/min (sans contre-pale dans le plan de taille 108x108 mm ²).	232
Annexe 1- 12 : Contours du taux de cisaillement dans un plan vertical proche de la paroi de la cuve (de taille de 40x40 mm ²), respectivement avec contre-pale en position 1 et 2, et sans contre-pale (à 100 tr/min).....	233
Annexe 2- 1 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions en surface du CED	234
Annexe 2- 2 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions en nombre du CED.....	235
Annexe 2- 3 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions en surface de la circularité	236
Annexe 2- 4 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions en surface de la circularité	237
Annexe 2- 5 : Effet de la concentration du latex sur les distributions en surface du CED	238
Annexe 2- 6 : Effet de la concentration du latex sur les distributions en nombre du CED ...	239
Annexe 2- 7 : Effet de la concentration du latex sur les distributions en surface de la circularité	240

Annexe 2- 8 : Effet de la concentration du latex sur les distributions en nombre de la circularité	241
--	-----

Tableaux

Tableau I-1 : Valeurs des constantes pour les corrélations du N_p en fonction de Re (Sirasitthichoke and Armenante, 2017).....	20
Tableau I-2 : Données bibliographiques sur l'influence des conditions physico-chimiques sur les propriétés des agrégats de latex - HS : Hydrodynamique séquentielle.....	31
Tableau I-3 : Données bibliographiques sur l'influence des conditions hydrodynamiques sur les propriétés des agrégats de latex dans des cuves agitées	36
Tableau I-4 : Données bibliographiques sur l'influence des conditions hydrodynamiques sur les propriétés des agrégats de latex dans des réacteurs de Taylor-Couette	38
Tableau II-1 : Techniques de mesure appliquées pour analyser la morphologie des agrégats en fonction du réacteur utilisé.....	57
Tableau II-2 : Répartition des classes de distribution de taille selon la technique de mesure .	73
Tableau II-3 : Estimation du nombre de Stokes suivant la vitesse de rotation	77
Tableau II-4 : Estimation des grandeurs hydrodynamiques suivant les conditions opératoires	78
Tableau II-5 : Résolution spatiale Δx (filtre PIV) suivant la taille du plan d'étude	78
Tableau II-6 : Temps d'acquisition suivant la taille du plan d'étude et la vitesse de rotation..	79
Table III-1:Experimental conditions for aggregation runs.....	98
Table III-2 : Mode and median diameters of the initial suspension and at the end of the destabilization and heating steps	98
Table III-3 : Mode and median diameters at the end of the heating step for different T_2	108
Tableau IV-1 : Facteurs adimensionnels des différentes grandeurs hydrodynamiques (Coufort, 2004).....	126
Tableau IV-2 :Grandeurs hydrodynamiques moyennes à différentes vitesses de rotation ...	127
Tableau IV-3 : Conditions opératoires lors des expériences d'agrégation.....	133
Tableau V-1 : Conditions expérimentales des mesures PIV	165
Tableau V-2 : Conditions opératoires des expériences d'agrégation	187
Tableau V-3 : Estimation des grandeurs hydrodynamiques suivant la vitesse de rotation	187

Introduction générale

1. Contexte

De nombreuses applications industrielles mettent en œuvre des solides dispersés que ce soit pour la synthèse de céramiques, de catalyseurs, de latex, de produits pharmaceutiques ou pour le traitement des minerais, des eaux ou de la biomasse. Les propriétés fonctionnelles du produit final sont très souvent liées à la distribution de taille, de forme et de structure des particules. De surcroît, les propriétés des systèmes dispersés, que l'on regroupera sous le vocable de morphologie, peuvent influencer l'efficacité des procédés, notamment lors des étapes de séparation ou lors de leur dispersion en solution ou au sein d'une matrice liquide. Or ces propriétés morphologiques résultent généralement de processus d'agrégation au cours desquels des particules primaires, s'agrègent pour former des agrégats dont la taille peut atteindre le millimètre. A ce jour, l'optimisation du procédé d'agrégation et le design des réacteurs de mise en forme des solides dispersés reposent encore sur des bases empiriques du fait de la complexité des processus physiques impliqués (agrégation, rupture, restructuration) s'exerçant sous les effets combinés de la physico-chimie du milieu et de l'hydrodynamique des réacteurs.

En pratique, l'agrégation de particules primaires dispersées dans un liquide résulte de la déstabilisation de cette suspension. Celle-ci est le plus souvent obtenue par l'ajout d'un coagulant ou par la modification du pH de la suspension, qui agit sur la surface chargée des particules et conduit à leur collision. L'agrégation des suspensions colloïdales de latex est généralement réalisée à l'échelle industrielle dans une cuve agitée en conditions turbulentes. Les travaux de recherche dans ce domaine reposent aussi sur l'utilisation de réacteurs à hydrodynamique contrôlée.

2. ANR MORPHING

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet ANR MORPHING (Apport d'un jumeau numérique pour une meilleure maîtrise des propriétés morphologiques d'agrégats générés sous contraintes hydrodynamiques) impliquant le Laboratoire de Génie Chimique (LGC – Toulouse INP), Toulouse Biotechnology Institute (TBI - INSA Toulouse), le Laboratoire Georges Friedel

Introduction générale

(LGF - Mines de Saint-Etienne) et un partenaire industriel ARKEMA (Groupement de Recherche de Lacq).

Le projet MORPHING s'inscrit dans une perspective de développement d'outils génériques visant à permettre une avancée dans la compréhension des processus d'agrégation en suspension sous contraintes hydrodynamiques afin de proposer des innovations pour le design des réacteurs et l'amélioration des procédés d'agrégation à partir d'une plus grande maîtrise des propriétés morphologiques du produit solide formé.

Une application industrielle particulière qui intéresse la société ARKEMA a été ciblée dans ce travail de thèse : celle de l'agrégation de nanoparticules de latex composés de copolymères de type cœur-coquille. Pour des raisons de sécurité, ces latex ne peuvent pas toujours être formulés sous forme d'agglomérats par un procédé classique d'atomisation. Il est alors nécessaire d'agglomérer ces nanoparticules par un processus de coagulation-agrégation puis d'effectuer un séchage en conditions douces (non étudié dans le cadre de ce travail). La poudre agrégée est ensuite dispersée dans une matrice liquide ou polymérique pour la formulation de produits de consommation courante (par exemple des emballages de mobilier, des intérieurs de véhicules, des coques de smartphones, ...). Les propriétés morphologiques des agrégats formés par coagulation-agrégation impactent fortement la qualité du produit final qui doit présenter certaines caractéristiques spécifiques pour pouvoir être ensuite utilisé comme modificateur d'impact : une forme régulière, une distribution étroite du diamètre des particules, une densité apparente élevée, adaptée pour le stockage et le transport, et une faible teneur en particules fines pour des raisons de sécurité et de protection de l'environnement (Li et al., 1997).

3. Objectifs de la thèse

Cette thèse, a été réalisée en collaboration entre le Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Toulouse Biotechnology Institute (TBI) et la société ARKEMA (Centre de Recherche de Lacq).

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre les phénomènes en jeu au cours du processus d'agrégation de nanoparticules de latex de copolymères de type cœur-coquille, produits par ARKEMA, qui impactent la taille, la forme et la structure des agrégats formés. Plus spécifiquement, l'étude vise à analyser l'effet des conditions hydrodynamiques sur l'évolution des propriétés morphologiques au cours du procédé d'agrégation pour des concentrations en solide variables, allant de conditions relativement diluées à denses afin de s'approcher des conditions industrielles.

Introduction générale

Pour répondre à ces objectifs, trois axes principaux d'étude ont été dégagés :

- La reproduction à l'échelle du laboratoire des conditions industrielles d'agrégation des particules de latex de type MBS (Méthacrylate Butadiène Styrène) pour analyser l'effet des conditions physico-chimiques (pH, température, concentration solide, ...) et hydrodynamiques (débits, vitesse de l'agitateur) sur les propriétés des agrégats (taille, forme).
- L'analyse de l'hydrodynamique par vélocimétrie par image de particules (PIV) d'une cuve agitée de 20L, conçu sur le modèle du pilote industriel. Cette analyse repose sur l'acquisition de champs de vitesse instantanée et le traitement statistique des données.
- L'étude de l'agrégation/ rupture/restructuration de latex de copolymères de type cœur-coquille via la réalisation d'expériences réalisées en réacteur sous contraintes hydrodynamiques contrôlées (réacteur de Taylor-Couette) et dans la cuve agitée de 20L. Cette étude repose sur l'acquisition d'images d'agrégats et le traitement des données en termes de distributions en taille et en forme au cours du temps.

4. Présentation des chapitres du manuscrit

Ce manuscrit est articulé en cinq chapitres :

Le chapitre I présente une synthèse bibliographique décomposée en trois parties. La première partie traite des phénomènes physico-chimiques généraux impliqués dans le processus d'agrégation. La deuxième partie porte sur les notions hydrodynamiques liées aux réacteurs utilisés (cuve agitée, conçu spécifiquement pour cette étude et le réacteur de Taylor-Couette). Enfin, une synthèse des résultats de la littérature sur l'étude expérimentale de l'agrégation du latex sera présentée.

Le chapitre II présente ensuite les matériels et méthodes expérimentales utilisés au cours de ce travail. Les caractéristiques des particules de latex étudiées ainsi que celles des coagulants employés sont d'abords présentées. Les géométries des dispositifs expérimentaux sont également décrites : une cuve agitée à l'échelle du laboratoire, un réacteur de Taylor-Couette et une cuve agitée de 20L de géométrie similaire au réacteur pilote industriel. Ensuite, les méthodes de caractérisation des propriétés de taille (diffraction laser) et de forme (analyse d'images) des agrégats formés lors des expériences d'agrégation sont expliquées. Enfin, la vélocimétrie par image de particules (PIV) utilisée pour analyser l'hydrodynamique dans la cuve agitée est abordée.

Introduction générale

Le Chapitre III présente les résultats d'expériences d'agrégation de particules de latex MBS (Méthacrylate Butadiène Styrène) de type cœur-coquille en cuve agitée à l'échelle du laboratoire. Les expériences sont réalisées selon une procédure industrielle standard comprenant une première étape de déstabilisation par ajout d'acide à température modérée suivie d'une seconde étape d'agrégation et de consolidation des agrégats sous température élevée. La distribution de la taille et de la forme des agrégats et leur dimension fractale ont été mesurées par diffraction laser à l'aide d'un granulomètre et par analyse d'image à l'aide d'un microscope optique. L'influence de la température d'agrégation sur la taille, la forme et la structure des agrégats de latex est mise en évidence. Cette partie a fait l'objet d'une publication parue dans *Colloids and Surface A*. Elle est rédigée en anglais sur la base de cet article.

Le Chapitre IV présente les résultats d'expériences d'agrégation par ajout de sel de particules de latex PBA-PMMA (copolymère cœur-coquille en Polyacrylate de butyle-Polyméthacrylate de méthyle) en réacteur de Taylor-Couette. Dans un premier temps, les résultats des travaux antérieurs qui portent sur l'analyse de l'écoulement dans le réacteur utilisé sont rapportés. Une méthode de mesure in situ non intrusive a été utilisée pour suivre au cours du temps la diversité de tailles et de formes des agrégats. Elle consiste en l'acquisition d'images d'agrégats dans un plan du réacteur puis à leur analyse afin d'accéder à différentes données sur la taille et la forme des agrégats et d'obtenir l'évolution de ces paramètres morphologiques au cours du temps. Enfin, l'influence de l'hydrodynamique sur l'agrégation est mise en évidence.

Le chapitre V se compose de deux parties principales. La première présente les résultats de l'analyse hydrodynamique par PIV de la cuve agitée de 20L et la seconde présente les résultats des expériences d'agrégation de particules du latex PBA-PMMA en présence de sel réalisées dans ce réacteur. La même technique d'acquisition et de traitement d'images d'agrégats qu'au chapitre précédent a été utilisée. Les expériences ont été réalisées pour différentes concentrations en solide et différentes vitesses de rotation du mobile d'agitation afin d'étudier l'effet de ces paramètres sur l'évolution des propriétés morphologiques des agrégats au cours du temps. La discussion met l'accent sur les relations entre les grandeurs morphologiques et les caractéristiques moyennées de l'hydrodynamique.

Enfin, les principales conclusions et les perspectives de ce travail sont présentées.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

La première étape de l'agrégation du latex consiste à déstabiliser les particules de la suspension : elle implique des phénomènes physico-chimiques complexes au niveau des interactions entre les particules, en tenant compte en particulier des interactions électrostatiques répulsives et des forces attractives de Van Der Waals. Ainsi, la première partie de ce chapitre présente ces phénomènes. Par ailleurs, les conditions hydrodynamiques jouent un rôle majeur dans les phénomènes mis en jeu : agrégation, rupture, restructuration, etc. L'hydrodynamique dans les réacteurs mis en œuvre dans ce travail (une cuve agitée conçue sur le modèle du pilote industriel et un réacteur de Taylor-Couette) est abordée dans la deuxième partie. Enfin, une synthèse des études antérieures sur l'agrégation du latex est présentée. Elle porte sur les effets couplés de la physico-chimie du milieu et de l'hydrodynamique des réacteurs sur les propriétés morphologiques des agrégats obtenus.

1. Physico-chimie d'une suspension colloïdale

La stabilité des colloïdes se reflète par leur capacité individuelle à rester des entités séparées ou, en d'autres termes, à maintenir le système dans un état dispersé, ce qui est favorisé par l'existence de forces interfaciales répulsives provenant principalement de la présence d'une charge à l'interface colloïde-liquide (Bratby, 1980). Ainsi, le mécanisme de déstabilisation de ces particules est souvent considéré comme une réduction de la zone d'influence de la charge de surface. Ce phénomène est essentiellement obtenu par l'ajout d'un coagulant qui réduit l'effet des charges de surface et permet aux particules de se rapprocher suffisamment les unes des autres pour que des forces d'attraction leur permettent de s'agréger. L'objectif de cette première partie est de rappeler les bases physico-chimiques régissant la stabilité colloïdale et de présenter les mécanismes mis en œuvre pour déstabiliser une suspension colloïdale. En effet, les forces d'attraction et de répulsion agissant à l'échelle d'une particule, permettent d'établir l'équilibre expliquant à la fois la stabilité colloïdale et sa déstabilisation par l'ajout d'un coagulant notamment, afin de comprendre la formation des agrégats.

1.1. Interactions répulsives : Modèle de la double couche

La charge de surface des particules colloïdales provoque la répulsion entre ces mêmes particules et est à l'origine de la stabilité de la suspension. Cette charge de surface est généralement due

Synthèse bibliographique

à la présence de groupes fonctionnels ionisables à la surface des particules. Elle influence la répartition des ions dans le liquide : les contre-ions (charge opposée) sont attirés à la surface tandis que les co-ions (même charge) sont repoussés. Une double couche électrique est ainsi formée à partir de la surface chargée et d'un excès neutralisant de contre-ions distribués de manière diffuse dans le liquide environnant. Dans un premier temps, Gouy, 1910, et Chapman, 1913, ont développé un modèle de la double couche électrique constituée uniquement d'une surface chargée et d'une région diffuse. Ensuite, Stern, 1924, a considéré, en plus de la région de diffusion des ions, une région dans laquelle les ions sont adsorbés et maintenus à la surface (comme le montre la Figure I-1). Conformément à ce modèle, la double couche est formée de deux zones principales séparées par le plan de Stern :

- Une couche interne, également appelée couche de Stern, est formée par les molécules et les ions adsorbés à la surface de la particule (principalement des contre-ions).
- Une couche externe, également appelée couche de Gouy-Chapman ou couche diffuse, caractérisée principalement par une forte concentration de contre-ions mobiles près de la surface, qui diminue progressivement à mesure que l'on s'éloigne de la particule chargée jusqu'à ce que l'équilibre ionique de la solution soit atteint.

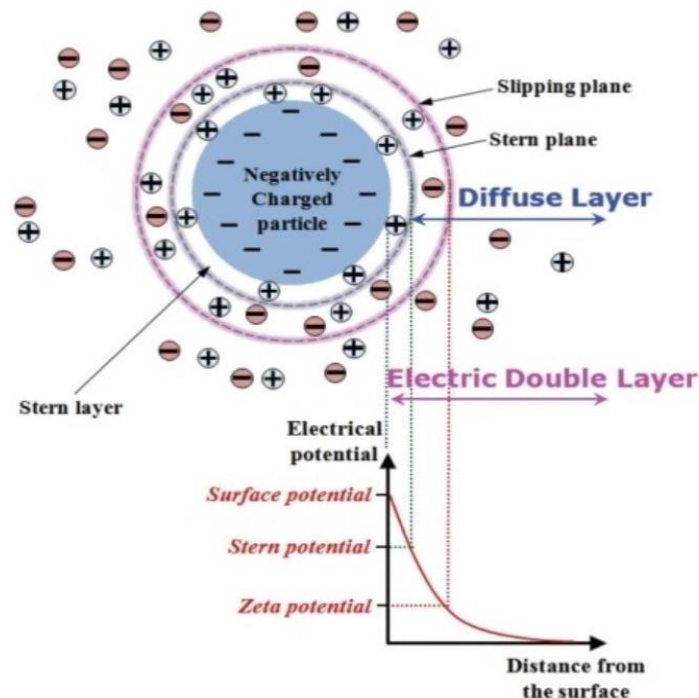


Figure I-1: Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule (Park and Seo, 2011).

Synthèse bibliographique

Cette répartition des charges dans la double couche entraîne une variation d'énergie potentielle, exprimée par la mesure du potentiel électrostatique Ψ (V). En pratique, le potentiel de surface Ψ_0 ainsi que le potentiel de Stern ne sont pas accessibles par mesure. Cependant, le potentiel au niveau du plan séparant la double couche de la solution (plan limite de la couche électrique accompagnant la particule en mouvement), appelé potentiel zêta Ψ_ζ , constitue une mesure intéressante pour l'étude de la stabilité des colloïdes (Tripathy and De, 2006). Plus sa valeur absolue est élevée, plus la suspension est stable. Il peut être mesuré par mobilité électrophorétique selon l'équation suivante :

$$\Psi_\zeta = \frac{3\mu}{2\varepsilon_r\varepsilon_0} \frac{1}{f(K_D.R_p)} \mu_E \quad \text{I-1}$$

Où :

- μ_E ($\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$) est la mobilité électrophorétique de la suspension
- μ ($\text{Kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$) est la viscosité dynamique de la suspension
- ε_r (–) est la constante diélectrique du milieu
- $\varepsilon_0 = 8.854 * 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{J m})$ est la permittivité du vide
- $f(K_D.R_p)$ une fonction de correction (Henry, 1931)

La fonction de correction de Henry dépend de l'épaisseur de la double couche K_D^{-1} devant le rayon de la particule R_p :

- Approximation de Smoluchowski : $f(K_D.R_p)=1,5$ valable dans le cas d'une faible épaisseur de double-couche ($K_D.R_p \gg 1$)
- Approximation de Hückel : $f(K_D.R_p)=1$ valable lorsque la double-couche électronique est très large devant le rayon de la particule ($K_D.R_p \ll 1$)

Le potentiel électrostatique peut être lié à la distribution des ions à une distance d'une surface chargée suivant l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\Delta\Psi = -\frac{eN_A}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \sum_i c_{i\infty} z_i \exp\left(\frac{-z_i e\Psi}{K_B T}\right) \quad \text{I-2}$$

Où :

- $\Delta\Psi$ (V/m^2) est le Laplacien du potentiel électrostatique
- $e = -1.602 * 10^{-19} \text{ C}$ est la charge de l'électron
- $N_A = 6.02 * 10^{23} \text{ 1/mol}$ est le nombre d'Avogadro

Synthèse bibliographique

- $c_{i\infty}$ (mol/m³) est la concentration en ions où le potentiel est nul
- z_i (-) est la valence des ions
- $K_B = 1.381 * 10^{-23}$ J/K est la constante de Boltzmann
- T (K) est la température

La résolution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann nécessite certaines approximations afin d'obtenir des expressions utilisables. En pratique, Debye-Huckel considère que l'énergie électrique est faible par rapport à l'énergie thermique ($-|z_i e \Psi| \ll K_B T$) pour de faibles valeurs du potentiel de surface ($|\Psi_0| < 25.7$ mV). Il en résulte une expression de la variation du potentiel en fonction de la distance à une particule sphérique chargée :

$$\Psi(r) = \Psi_\zeta \frac{R_p}{r} \exp[-K_D(r - R_p)] \quad \text{I-3}$$

Où r (m) est la distance radiale, R_p (m) le rayon de la particule ($r - R_p$ est alors la distance à la surface de la particule) et K_D (m⁻¹) est l'inverse de la longueur de Debye qui correspond à l'épaisseur de la double couche électrique et qui est exprimée comme suit :

$$K_D^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 K_B T}{2 F_I e^2 N_A}} \quad \text{I-4}$$

Où F_I (mol/m³) est la force ionique du milieu :

$$F_I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad \text{I-5}$$

En augmentant la force ionique du milieu, K_D^{-1} diminue; la couche ionique se contracte.

Le potentiel électrostatique provoque une répulsion entre deux particules chargées de même signe. L'énergie de répulsion électrostatique W_r (J) entre deux sphères de rayon identique R_p , séparées par une distance D_p et ayant le même potentiel Ψ_ζ , peut être exprimée après simplification dans le cas où ce potentiel est faible par :

$$W_r = 2\pi R_p \epsilon_r \epsilon_0 \Psi_\zeta^2 \exp(-K_D D_p) \quad \text{I-6}$$

1.2. Interactions attractives : forces de Van Der Waals

Les forces d'interaction, ou forces de Van Der Waals, sont des interactions électriques de faible intensité entre deux dipôles permanents ou induits. À l'échelle macromoléculaire, la cohésion entre deux particules solides est assurée par l'énergie potentielle attractive produite par les

Synthèse bibliographique

forces de Van Der Waals, en supposant que ces forces moléculaires sont additives et qu'aucune interaction n'est produite entre les atomes voisins d'une même particule qui pourrait modifier cette énergie (Hamaker, 1937). Ainsi, l'énergie d'interaction peut être représentée par l'introduction d'une constante, appelée constante de Hamaker A_H et exprimé en J, qui ne varie pas lorsque les deux particules s'approchent. Elle est exprimée par :

$$A_H = C_{VDW}\pi^2\rho_1\rho_2 \quad \text{I-7}$$

Où C_{VDW} ($J.m^6$) est la résultante des effets de Van Der Waals et ρ_1 et ρ_2 (m^{-3}) représentent le nombre d'atomes par unité de volume dans les deux particules en interaction.

La constante de Hamaker sera adaptée en fonction des particules (type, taille et forme) et de la nature du milieu environnant. Sa valeur se situe généralement entre 10^{-19} et 10^{-21} J. Plus sa valeur est élevée, plus l'énergie d'attraction entre deux particules est importante.

L'énergie d'attraction W_a (J) entre deux particules sphériques de rayon identique R_p (m) et séparées par une distance D_p (m) peut être donnée, d'après l'approche de Hamaker, comme suit (Israelachvili, 1992) :

$$W_a = \frac{-A_H R_p}{12D_p} \quad \text{I-8}$$

L'effet de la constante de Hamaker est illustré sur la Figure I-2 qui représente l'évolution de l'énergie de Van Der Waals en fonction de la distance de séparation de deux particules sphériques de taille identique (diamètre $0,2 \mu m$).

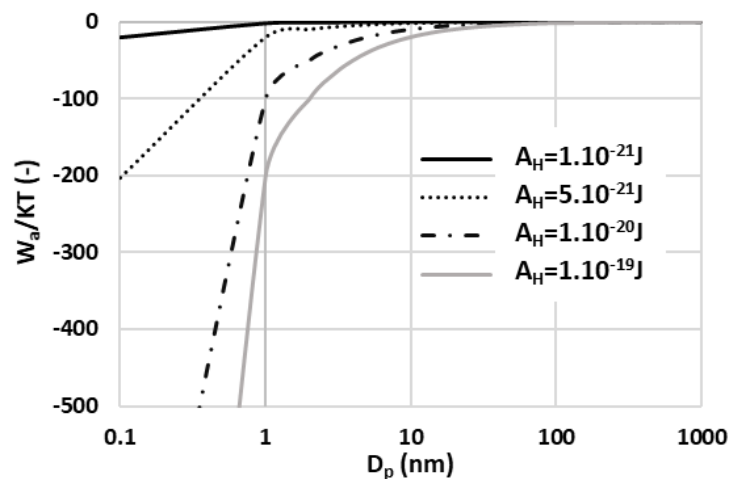


Figure I-2 : Effet de la constante de Hamaker sur l'énergie d'attraction de deux sphères de diamètre $0,2 \mu m$ (les valeurs d'énergie sont normalisées par KT).

1.3. Théorie DLVO

Le principe de la stabilisation colloïdale a été proposé dans deux articles célèbres, l'un de B. Derjaguin et L. Landau (1941) et l'autre de E. J. W. Verwey et J. Th. G. Overbeek (1948). En effet, la théorie DLVO (acronyme de Derjaguin, Landau, Verwey, et Overbeck) est la théorie la plus ancienne et la plus utilisée pour prédire la stabilité d'une suspension colloïdale en fonction de la force ionique. Elle considère le potentiel d'interaction total entre deux surfaces chargées séparées par un liquide, en tenant compte du potentiel d'attraction engendré par les forces de Van Der Waals supposées additives, et du potentiel de répulsion de la double couche électrique. Pour deux sphères de même dimension R_p et suffisamment proches ($D_p \ll R_p$), l'énergie d'interaction totale peut s'écrire comme suit :

$$W_t = W_a + W_r = \frac{-A_H R_p}{12D_p} + 2\pi R \epsilon_r \epsilon_o \Psi_\zeta^2 \exp(-K_D D_p) \quad \text{I-9}$$

En représentant cette énergie d'interaction en fonction de la distance interparticulaire (Figure I-3), on remarque l'apparition de plusieurs zones. En pratique, l'énergie de répulsion ainsi que l'énergie d'attraction sont nulles lorsque deux particules sont suffisamment éloignées l'une de l'autre. En s'approchant, l'énergie d'attraction domine jusqu'à ce que le profil énergétique total atteigne un minimum secondaire en fonction de la distance interparticulaire, ce qui entraîne un rapprochement limité des deux particules. Puis, à mesure que cette distance diminue, l'énergie répulsive augmente progressivement et devient prépondérante devant l'énergie de van der Waals, qui à son tour augmente. Lorsque la distance interparticulaire est suffisamment réduite, l'énergie d'interaction présente un maximum qui correspond à la barrière d'énergie à franchir pour déstabiliser la suspension. Par conséquent, plus cette valeur est élevée, plus la suspension est stable, et plus la quantité d'énergie à fournir pour la déstabilisation doit être importante. Une fois la barrière potentielle franchie, les forces de van der Waals redeviennent prédominantes et les particules s'agrègent et deviennent difficiles à disperser.

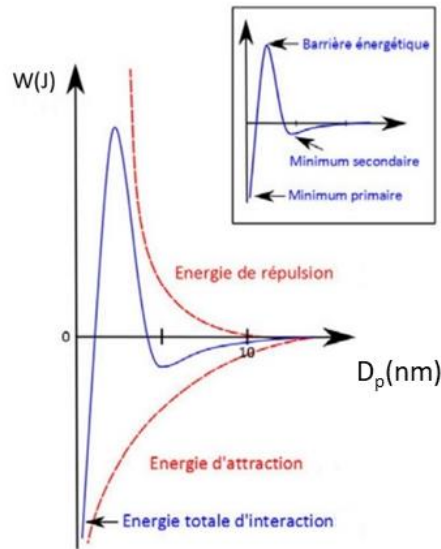


Figure I-3 : Représentation graphique des énergies d'interaction interparticulaire en fonction de la distance de séparation entre les particules (Lachin, 2016).

1.4. Déstabilisation d'une suspension

La déstabilisation d'une suspension colloïdale est un processus indispensable à l'agrégation des particules qu'elle contient. Pour une suspension de latex, la stabilité des particules est souvent liée à la présence de groupes chimiques ioniques sur la surface des particules créés lors de la synthèse du polymère et qui induisent des forces répulsives entre les particules (Bordes, 2001). La déstabilisation de la suspension est ainsi réalisée par l'ajout d'un coagulant de charge opposée qui agira sur la surface chargée et entraînera l'abaissement de la barrière de potentiel, permettant ainsi l'agrégation des particules par "neutralisation de charge" (Duan and Gregory, 2003). Ce mécanisme est présenté sur la Figure I-4. Le coagulant peut être un acide qui fait diminuer la charge de surface des particules en modifiant l'équilibre acido-basique du milieu dans le cas où cette charge est assurée par des fonctions chimiques sensibles au pH. Il peut également être un sel qui fournit des ions avec des charges opposées au groupe fonctionnel à la surface des particules initiales, ce qui permet de déstabiliser la suspension. La concentration de coagulant (de type sel) à ajouter pour déstabiliser une suspension, notée concentration critique de coagulation (ccc), peut être déterminée sur la base de la théorie DLVO. Pour un électrolyte symétrique de type (z-z), elle est exprimée comme suit (Perry, 1987):

$$ccc = 3,9 \times 10^{-39} \frac{\gamma^4}{A_H^2 z^6} \quad \text{I-10}$$

Où :

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\Psi_\zeta}{4K_B T}\right)$$

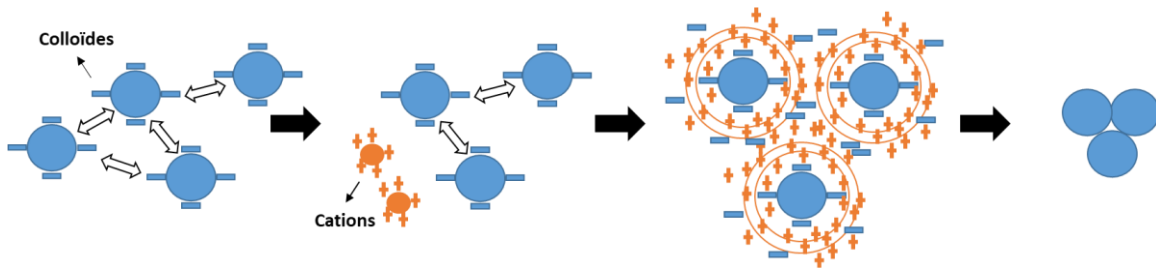


Figure I-4 : Représentation schématique d'agrégation par neutralisation de charge.

Lorsqu'un coagulant est ajouté à la suspension, la double couche ionique se comprime, entraînant une diminution des forces répulsives. Ainsi, les forces de van der Waals dominent quelle que soit la distance interparticulaire, ce qui entraîne une déstabilisation de la suspension. Ceci est illustré par la représentation de l'évolution de l'énergie totale d'interaction entre deux particules de même taille en fonction de la distance interparticulaire pour deux valeurs différentes du potentiel (Figure I-5) :

- $\Psi_\zeta = -25 \text{ mV}$: la suspension est relativement stable. La barrière énergétique à franchir pour la déstabiliser est présentée par la valeur maximale de l'énergie totale.
- $\Psi_\zeta = -10 \text{ mV}$: l'ajout d'un coagulant diminue fortement l'énergie totale d'interaction et fait disparaître la barrière énergétique permettant aux particules d'entrer en collision.

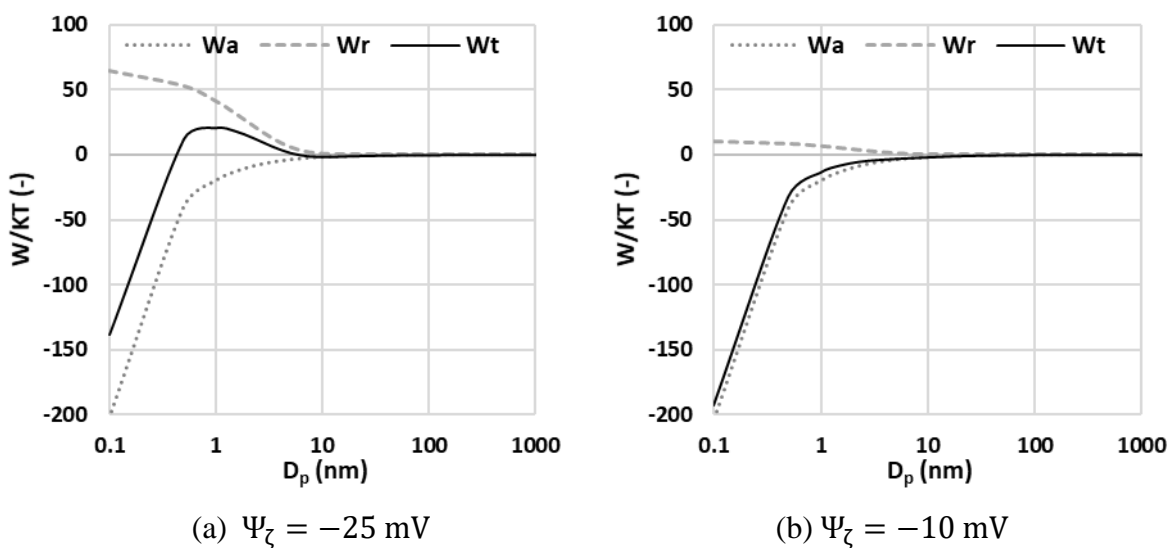


Figure I-5 : Représentation graphique de l'influence du potentiel électrique sur l'énergie totale d'interaction (normalisée par $K_B T$), en supposant que $A_H = 10^{-21} \text{ J}$ et $K_D^{-1} = 0,5 \text{ nm}$.

2. Hydrodynamique des réacteurs

Le procédé d'agrégation est intimement lié à l'écoulement au sein du réacteur. Dans l'industrie, la cuve agitée est le principal dispositif d'agrégation en usage. D'autres outils, comme le réacteur de Taylor-Couette, ont été développés et mis en œuvre dans de nombreuses études scientifiques sur l'agrégation. L'objectif de cette section est de présenter les principaux paramètres hydrodynamiques impliqués dans les phénomènes d'agrégation. Tout d'abord, la physique des écoulements turbulents est abordée. Ensuite, une description spécifique de l'hydrodynamique dans une cuve agitée de géométrie semblable au réacteur industriel utilisé par ARKEMA pour l'agrégation de latex, ainsi que dans un réacteur de Taylor-Couette est présentée.

2.1. Notions générales sur le régime turbulent

La turbulence est le régime rencontré dans la plupart des flux naturels et industriels. Elle n'est en aucun cas liée à la nature du fluide, mais seulement à la nature de l'écoulement. Elle se caractérise par l'irrégularité et l'imprévisibilité de ses propres événements (Chassaing, 2000), ainsi que par sa tendance à diffuser et à mélanger des quantités transportables de façon aléatoire par de grands tourbillons, beaucoup plus efficacement que par la diffusion moléculaire.

Pour caractériser le régime d'écoulement d'un fluide, Reynolds a introduit un nombre adimensionnel (Re) défini comme un rapport entre les effets inertiels concernés par le transfert convectif de quantité de mouvement et les effets visqueux associés au transfert diffusif moléculaire. Le nombre de Reynolds est exprimé de manière générique comme suit :

$$Re = \frac{UD_h}{\nu} \quad \text{I-12}$$

Où U (m/s) est la vitesse de fluide, D_h (m) le diamètre hydraulique, et ν (m^2/s) la viscosité cinématique du fluide.

Dans un écoulement turbulent, le transport de quantité de mouvement se fait principalement par advection. Ainsi, les forces inertielles sont dominantes et le nombre de Reynolds est important ($Re > 4000$ pour un écoulement dans une conduite). Ce régime est développé en pratique pour les fluides peu visqueux en mouvement à grande vitesse ou dans de grands systèmes.

Afin de caractériser et étudier la turbulence, Reynolds a introduit une description statistique du champ de vitesse turbulent en considérant la vitesse locale et instantanée $\vec{U}_1 = (u_i, v_i, w_i)$, mesurée à l'instant t et à la position $\vec{x} = (x, y, z)$, comme la somme de la moyenne de l'ensemble

Synthèse bibliographique

des événements $\vec{U}_1 = (\bar{u}_1, \bar{v}_1, \bar{w}_1)$ et de la fluctuation $\vec{U}_{f_1} = (\bar{u}_{f_1}, \bar{v}_{f_1}, \bar{w}_{f_1})$ dont la valeur moyenne d'ensemble est nulle ($\overline{\vec{U}_{f_1}} = \vec{0}$) :

$$\vec{U}_1(\vec{x}, t) = \vec{U}_1(\vec{x}, t) + \vec{U}_{f_1}(\vec{x}, t) \quad \text{I-13}$$

La turbulence est caractérisée par une importante dissipation d'énergie qui se manifeste par la conversion de l'énergie cinétique turbulente en chaleur. En effet, l'énergie cinétique turbulente TKE (m^2/s^2) est liée aux fluctuations de vitesse par l'équation suivante :

$$\text{TKE} = \frac{1}{2} (\overline{u_f^2} + \overline{v_f^2} + \overline{w_f^2}) \quad \text{I-14}$$

Le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ε (m^2/s^3) peut être donné par l'équation suivante :

$$\varepsilon = 2\nu \sum_i \sum_j \overline{s_{f_{ij}} s_{f_{ij}}} \quad \text{I-15}$$

Où $s_{f_{ij}}$ (s^{-1}) est la partie symétrique du tenseur gradient de vitesse fluctuante exprimé comme suit :

$$s_{f_{ij}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_{f_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial U_{f_j}}{\partial x_i} \right) \quad \text{I-16}$$

Le taux de cisaillement G (s^{-1}) est une grandeur hydrodynamique couramment utilisée dans l'analyse des processus d'agrégation. Il est directement lié au taux de dissipation de l'énergie cinétique selon l'équation suivante:

$$G = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \quad \text{I-17}$$

En outre, la puissance P_w (W) dissipée dans le fluide est essentielle pour de nombreux processus de mélange. Elle peut être déterminée par l'équation suivante :

$$P_w = \Omega \Gamma = 2\pi N \Gamma \quad \text{I-18}$$

Où Γ (N.m) est le couple induit et Ω (rd/s) la vitesse angulaire de rotation.

Le taux moyen de dissipation de l'énergie cinétique turbulente (moyenne spatiale) représente la puissance dissipée par unité de masse de fluide. Il peut être relié à la puissance par l'équation:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{P_w}{\rho V} \quad \text{I-19}$$

Synthèse bibliographique

Où μ (kg/(m.s)) est la viscosité dynamique du fluide et V (m³) le volume. Le taux de cisaillement moyen peut ainsi être relié à la puissance dissipée comme suit :

$$\langle G \rangle = \sqrt{\frac{P_w}{\mu V}} \quad \text{I-20}$$

Une propriété essentielle de la turbulence est que l'énergie cinétique produite à une échelle où les termes inertiels sont dominants est dissipée à des échelles plus petites. En général, un écoulement turbulent est produit par une cascade de tourbillons d'échelles de plus en plus petites allant de la macro échelle de Taylor, qui représente la taille locale des tourbillons les plus grands et les plus énergétiques (Harribey, 2011), à la micro échelle locale de Kolmogorov qui caractérise les plus petites structures de turbulence à partir desquelles les tourbillons dissipent l'énergie cinétique sous forme visqueuse, en passant par des tourbillons de taille intermédiaire. On peut également distinguer la micro échelle de Taylor qui représente la taille locale des plus petits tourbillons contribuant à l'énergie cinétique turbulente (Taylor, 1960). Le transport de l'énergie aux petites échelles est représenté par la Figure I-6. Les échelles de la turbulence peuvent être exprimées en fonction du taux de dissipation visqueuse de l'énergie cinétique turbulente ε selon les expressions suivantes :

$$\Lambda = \frac{\text{TKE}^{3/2}}{\varepsilon} \quad \text{I-21}$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{15\nu \text{TKE}}{2\varepsilon}} \quad \text{I-22}$$

$$\eta = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon}\right)^{1/4} \quad \text{I-23}$$

Où Λ , λ et η , exprimées en m, sont respectivement la macro échelle de Taylor, la micro échelle de Taylor et la micro échelle de Kolmogorov.

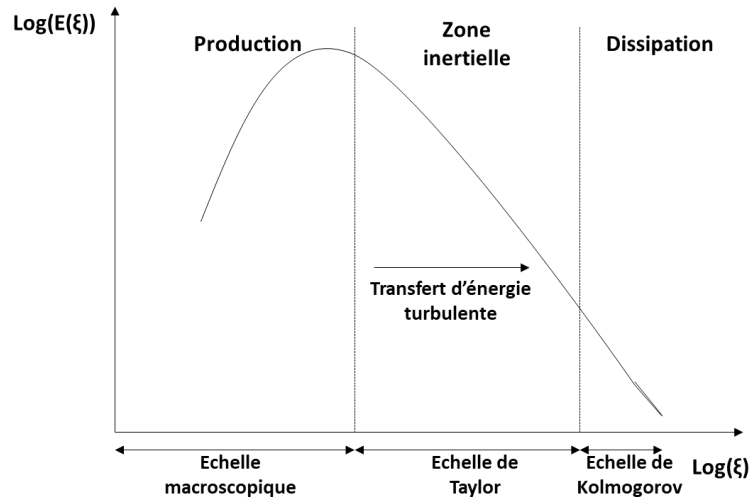


Figure I-6 : Illustration schématique de la cascade turbulente de Kolmogorov, où $E(\xi)$ est l'énergie associée à la longueur de tourbillon ξ .

2.2. Hydrodynamique des cuves agitées – agitateur à turbine courbe

Les cuves agitées sont largement utilisées dans les procédés de mélange industriel. Leur extrapolation de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle est une problématique cruciale pour déterminer les configurations et les conditions de fonctionnement optimales. En effet, l'agitation des fluides dans une cuve est une opération qui peut être relativement simple à réaliser mais toujours complexe à caractériser en raison de la nature des écoulements mis en jeu. La plupart des opérations de mélange sont effectuées dans une cuve généralement cylindrique, au moyen d'un agitateur fixé sur un arbre centré au milieu de la cuve. Nous nous intéresserons tout particulièrement à une cuve à fond torisphérique agitée à l'aide d'une turbine courbe et muni d'un déflecteur en forme de doigts qui est le type de réacteur utilisé par ARKEMA pour réaliser l'agrégation de latex de copolymères de type cœur-coquille, tel que le latex MBS.

2.2.1. Configuration industrielle – cuve agitée par une turbine courbe (RBI)

Le mélange de solides finement divisés dispersés dans un liquide est une opération courante dans les industries chimiques et pharmaceutiques, notamment dans les applications biopharmaceutiques pour des procédés de cristallisation, fermentation, polymérisation, etc. Dans certaines applications, notamment dans l'industrie pharmaceutique, une cuve cylindrique à fond torisphérique est utilisée pour permettre à l'agitateur d'être positionné très près du fond, ce qui garantit un mélange plus efficace pour la mise en suspension de dispersions denses et

Synthèse bibliographique

une utilisation optimale de la cuve, même avec de faibles volumes de remplissage. Elle peut être agitée par une turbine courbe, souvent à trois pâles repliées vers l'arrière dans la direction du flux (en anglais "Retreat-Blade Impeller (RBI)" ou "Pfaudler-type Impeller" ou "De Dietrich-type Impeller"). Par ailleurs, une cuve industrielle est généralement équipée de contre-pâles. Elles sont utilisées pour obtenir un mélange efficace dans des conditions turbulentes en transformant une partie du mouvement tangentiel en mouvement axial, évitant ainsi la formation d'un vortex. La Figure I-7 présente un schéma de la cuve agitée par une turbine courbe à trois pâles ("RBI") et équipée d'un déflecteur en forme de doigts ("finger-type"). Le comportement dynamique des fluides dans une telle configuration industrielle et avec différents types de déflecteurs a fait l'objet de plusieurs études (Campolo and Soldati, 2002; Campolo et al., 2002; Li et al., 2004, 2005; Kato et al., 2009; Furukawa et al., 2012; Sirasitthichoke and Armenante, 2017b; Sirasitthichoke et al., 2022). Ces dernières portent principalement sur la mesure de la puissance dissipée.

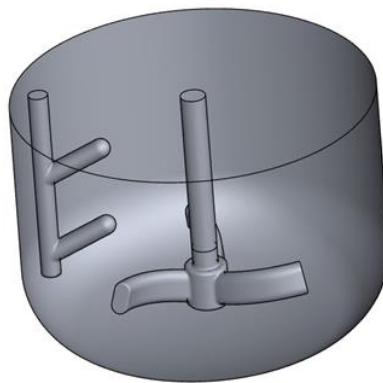


Figure I-7 : Représentation d'une cuve cylindrique à fond torisphérique agitée par une turbine courbe ("RBI") et équipée d'un déflecteur en forme de doigts ("finger-type").

2.2.2. Nombres adimensionnels caractéristiques des cuves agitées

De manière générale, la puissance P_w (W), générée par un agitateur et dissipée dans le fluide, dépend de la géométrie du système (cuve, mobile, contre-pâle), des propriétés physiques du fluide et des conditions dynamiques du système (vitesse d'agitation). Elle est évaluée à partir d'un nombre adimensionnel, le nombre de puissance N_p , qui relie les forces de traînée aux forces d'inertie :

$$N_p = \frac{P_w}{\rho N^3 d^5} \quad \text{I-24}$$

Synthèse bibliographique

Où ρ (kg/m^3) est la masse volumique du fluide, N (tr/s) la fréquence de rotation et d (m) le diamètre de l'agitateur. Le nombre de puissance peut être relié au nombre de Reynolds Re (rapport entre les effets inertiels et visqueux) et au nombre de Froude Fr (rapport entre les effets inertiels et gravitationnels) (Sirasitthichoke and Armenante, 2017). Dans une cuve agitée, ces nombres adimensionnels sont exprimés comme suit :

$$Re = \frac{Nd^2}{\nu} \quad \text{I-25}$$

$$Fr = \frac{N^2d}{g} \quad \text{I-26}$$

L'effet du nombre de Froude est négligeable tant que les vortex générés dans la cuve ne sont pas assez profonds pour atteindre l'agitateur lui-même. Ainsi, pour un système à géométrie déterminée, le nombre de puissance est souvent donné en fonction du nombre de Reynolds puisque la formation de tourbillons assez profonds est très improbable dans les applications industrielles.

Pour une turbine à trois pales de type RBI, les données expérimentales du nombre de puissance sont présentées en fonction du nombre de Reynolds dans le cas d'une cuve cylindrique à fond torisphérique sous différentes configurations de déflecteurs dans la Figure I-8. Les différentes configurations et l'agitateur utilisé sont également illustrés. Les valeurs pour les 3 premières configurations (a, b et c) sont extraites de Sirasitthichoke and Armenante, 2017. Quant au cas du déflecteur à trois doigts ("finger-type"), il est tiré de Sirasitthichoke et al., 2022. Le nombre de puissance est déterminé en mesurant le couple induit sur l'agitateur pour différentes vitesses de rotation. Il est inversement proportionnel au nombre de Reynolds dans un écoulement laminaire ($Re < 10$). En conditions turbulentes ($Re > 10^4$), il devient constant dépendant de la configuration géométrique du système. La puissance dissipée est plus élevée dans le système équipé de 4 déflecteurs rectangulaires. Dans les autres cas, elle est influencée par la présence de vortex dans la cuve.

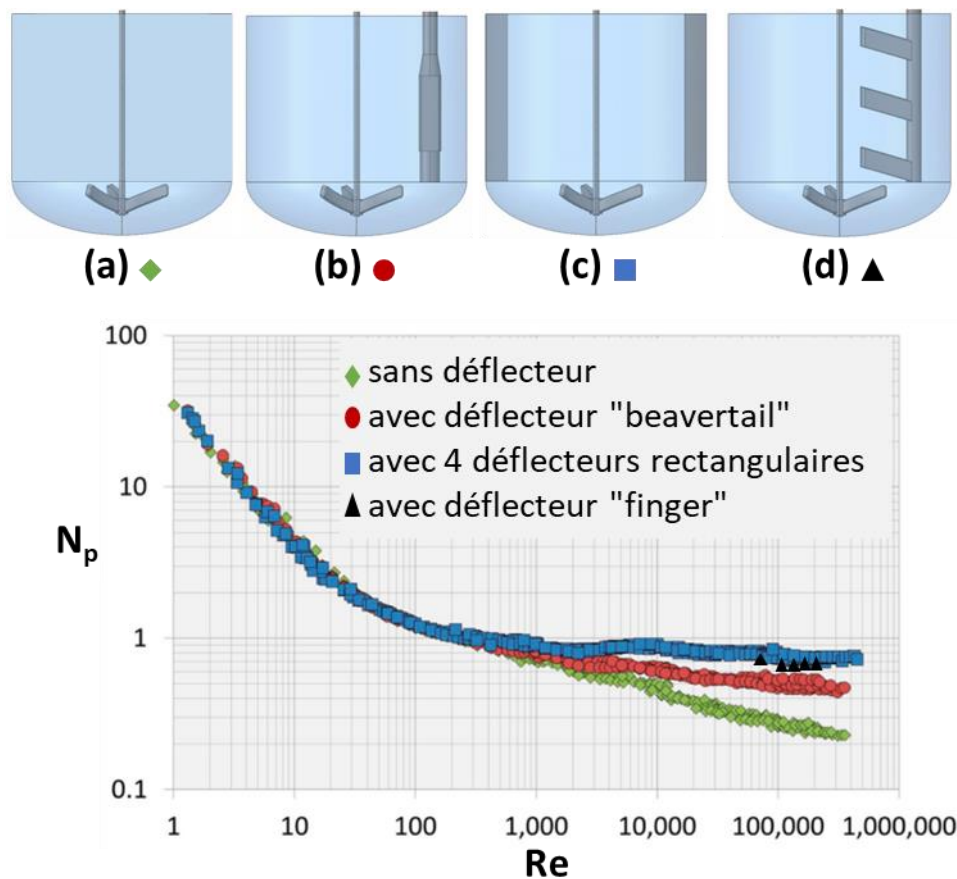


Figure I-8 : Nombre de puissance expérimental en fonction du nombre de Reynolds pour un agitateur de type "RBI" sous différentes configurations de déflecteurs (d'après Sirasitthichoke and Armenante, 2017; Sirasitthichoke et al., 2022).

À partir de ces résultats expérimentaux Sirasitthichoke and Armenante (2017) proposent une corrélation reliant le nombre de puissance N_p au nombre de Reynolds Re en utilisant une fonction de type « loi puissance » et une autre en se basant sur les équations de Nagata modifiées (Nagata, 1975) :

$$N_p = \frac{40}{Re} + a Re^b \quad \text{I-27}$$

$$N_p = \frac{40}{Re} + 0,75 \left(\frac{1000 + 1,2Re^{0,66}}{1000 + 3,2Re^{0,66}} \right)^p \quad \text{I-28}$$

Les valeurs des constantes (a , b et p) sont déterminées dans le Tableau I-1 pour les différentes configurations étudiées.

Tableau I-1 : Valeurs des constantes pour les corrélations du N_p en fonction de Re
(Sirasitthichoke and Armenante, 2017)

Configurations Constantes	Sans déflecteur	Type "beavertail"	4 déflecteurs rectangulaires
a	3,14	1,27	0,75
b	- 0,21	- 0,08	0
p	1,26	0,52	0

D'autres auteurs (Aerstin and Street, 2012) ont représenté le nombre de puissance en fonction du nombre de Reynolds pour une turbine courbe à trois pales ("RBI") en présence d'un déflecteur à 3 doigts et un autre à 1 doigt (Figure I-9).

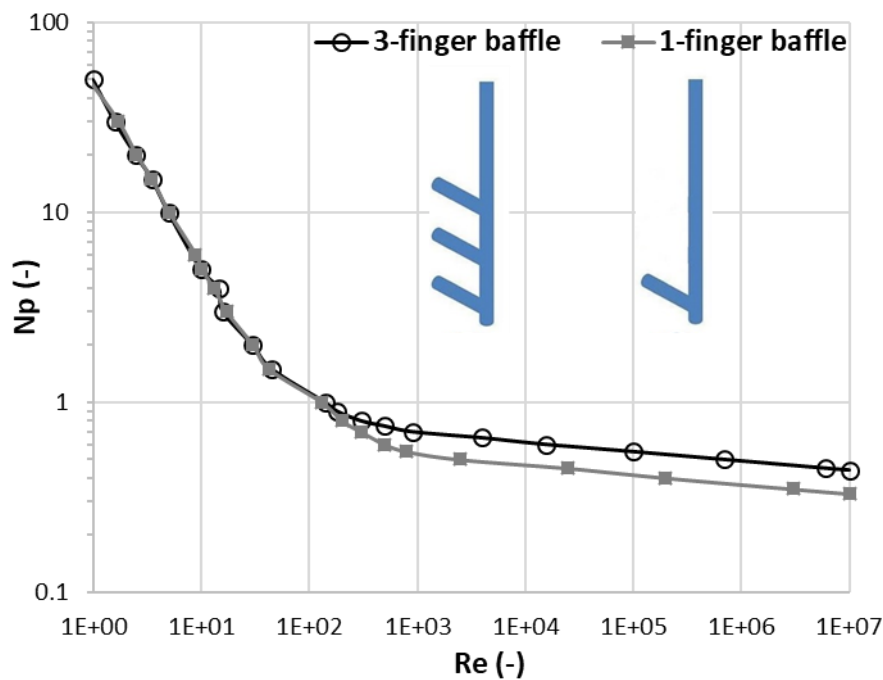


Figure I-9 : Nombre de puissance en fonction du nombre de Reynolds pour un agitateur de type "RBI" avec des déflecteurs à doigts ("finger-type") (d'après Aerstin and Street, 2012).

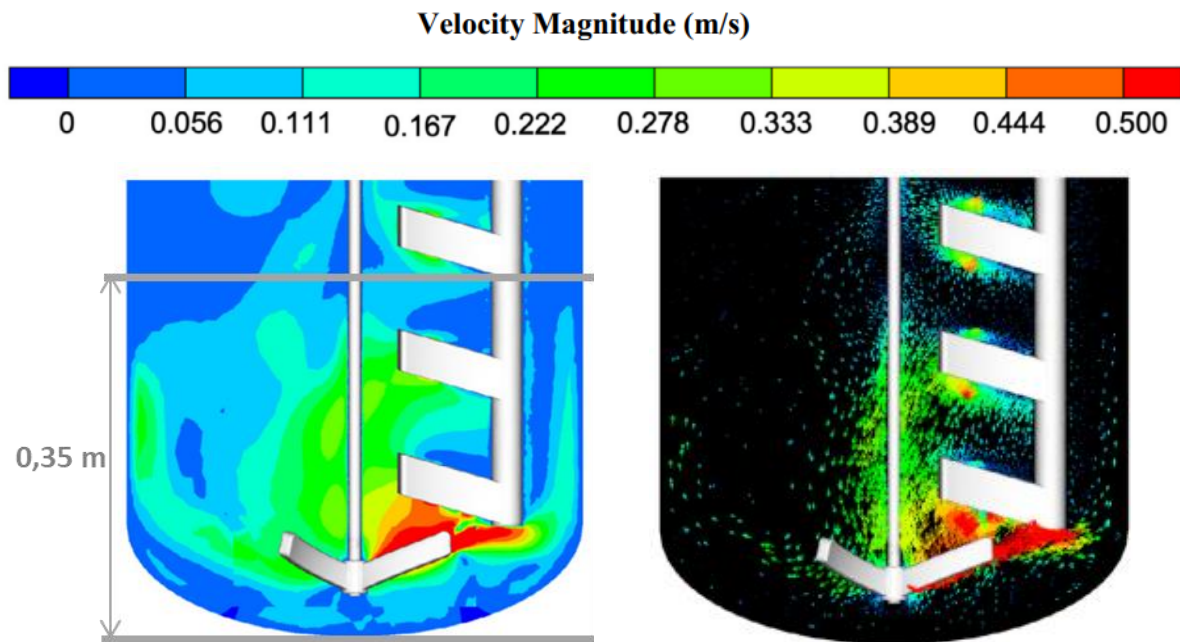
2.2.3. Caractérisation de l'écoulement en cuve agitée

L'hydrodynamique dans une cuve agitée en régime turbulent peut être étudiée à l'aide de techniques expérimentales ou de simulations numériques. Depuis les années 1990, la vélocimétrie par image de particules (en anglais "Particle Image Velocimetry" ou "PIV") est devenue un outil expérimental de référence pour analyser l'hydrodynamique en suivant le

Synthèse bibliographique

déplacement dans le fluide de particules de traceur. Elle permet l'acquisition instantanée de deux composantes de la vitesse en tout point d'un plan éclairé par un faisceau laser. Cette technique permet d'étudier l'écoulement à plus petite échelle par rapport à d'autres techniques expérimentales (Anémomètre à fil chaud, Vélocimétrie Laser Doppler LDV); ce qui lui confère un avantage dans l'étude de la turbulence et la détermination de la dissipation de l'énergie cinétique turbulente. En outre, la dynamique des fluides numérique (en anglais "Computational Fluid Dynamics" ou "CFD") s'est avérée être un outil efficace pour obtenir une vision approfondie de l'hydrodynamique dans les cuves agitées. Des études antérieures ont montré que la CFD combinée à l'utilisation de modèles RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes), tels que le transport de contrainte de cisaillement transitoire (SST), les modèles k- ϵ , pour modéliser la turbulence, fournit des résultats précis et robustes.

La littérature ne présente pas beaucoup d'études sur l'écoulement généré par un agitateur tripale de type "RBI". Cependant, des champs de vitesse moyenne déterminés par CFD sont présentés sur la Figure I-10 dans un plan vertical passant par l'arbre de l'agitateur et un plan horizontal situé à 0,35 m du fond de la cuve (la position par rapport à la cuve est présentée sur le plan vertical). Ces résultats sont obtenus dans une cuve cylindrique à fond torisphérique équipée d'un déflecteur à 3 doigts ("finger-type"). L'agitateur est à une distance de 40 mm du fond de la cuve et le déflecteur est à 110 mm du fond de la cuve et 150 mm de l'agitateur (Sirasitthichoke et al., 2022). La vitesse d'agitation est de 200 tr/min ($Re = 14 \cdot 10^4$). Le plan vertical (Figure a) montre un jet radial qui émane de l'extrémité des pales et qui provoque la formation de boucles de recirculation au-dessus et au-dessous de l'agitateur. L'écoulement est obstrué et sa forme générale est modifiée au niveau du déflecteur, en particulier dans la zone la plus proche de sa partie inférieure. En outre, l'écoulement tangentiel généré par l'agitateur se divise au-dessus et au-dessous de chaque doigt, ce qui contribue à augmenter les vitesses tangentielles dans la région adjacente au déflecteur.



(a) Plan vertical passant par l'arbre de l'agitateur

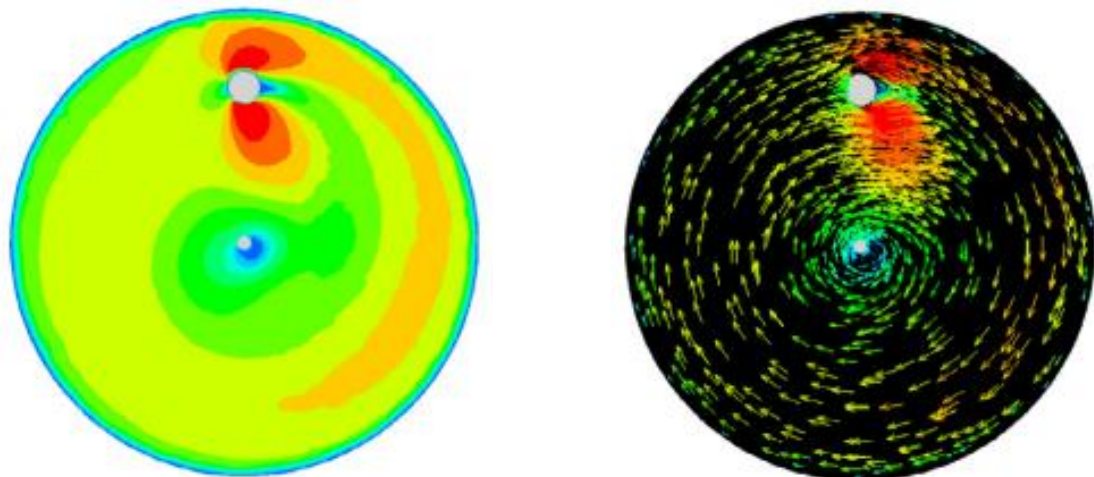


Figure I-10 : Prédictions CFD (modèle $k-\epsilon$) des contours et des vecteurs de vitesse dans une cuve agitée par un agitateur tripale de type "RBI" (200 tr/min ; $Re = 136140$) et équipée par un déflecteur à 3 doigts ("finger-type") (Sirasitthichoke et al., 2022).

2.3. Hydrodynamique du réacteur de Taylor-Couette

2.3.1. Configuration du réacteur

Un réacteur de Taylor-Couette est constitué de deux cylindres (interne et externe) disposés de manière concentrique, entre lesquels est placé le fluide. Dans notre étude, le cylindre interne est seul en rotation, tandis que le cylindre externe est fixe (Figure I-11). Cette configuration permet de générer un écoulement cisailé turbulent moins hétérogène que celle habituellement observée dans les cuves agitées, ce qui rend ces réacteurs très appréciés pour l'étude des interactions entre l'hydrodynamique et les phénomènes d'agrégation (Fournier, 2002; Racina et al., 2010).

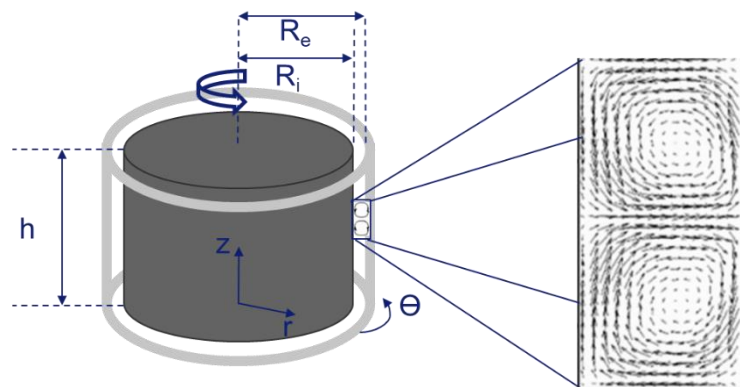


Figure I-11 : Schéma représentatif d'un réacteur de Taylor-Couette et de l'écoulement produit.

2.3.2. Nombres adimensionnels caractéristiques du réacteur

Dans un réacteur de Taylor-Couette, le régime d'écoulement est souvent caractérisé par le nombre de Taylor adimensionnel, qui est défini comme un rapport entre les effets inertiels de la force centrifuge de rotation et les effets visqueux du fluide. Il peut être exprimé comme suit:

$$Ta = \frac{R_i \Omega^2 d_{\text{gap}}^3}{\nu^2} \quad \text{I-29}$$

Où Ω (rd/s) est la vitesse de rotation du cylindre interne, R_i et R_e (m) sont respectivement les rayons du cylindre interne et externe, et d_{gap} (m) correspond à l'épaisseur de l'entrefer ($R_e - R_i$).

Par ailleurs, le nombre de Reynolds s'exprime dans ce type de réacteur sous la forme suivante:

$$Re = \frac{R_i \Omega d_{\text{gap}}}{\nu} = \sqrt{Ta \frac{R_i}{d_{\text{gap}}}} \quad \text{I-30}$$

Les instabilités d'écoulement de Taylor-Couette, qui se traduisent par l'apparition de tourbillons, représentent une compétition entre les effets inertiels et visqueux. Différents régimes d'écoulement sont identifiés et étudiés en suivant des valeurs critiques des nombres de Taylor et de Reynolds (Andereck et al., 1986; Harribey, 2011). La Figure I-12 présente la transition entre ces régimes. En fait, la valeur critique du nombre de Taylor est donnée en fonction des rayons de 2 cylindres suivant l'équation suivante :

$$Ta_c = \left[\frac{\pi^4 (1 + d_{\text{gap}}/2R_i)}{0.0571(1 - 0.652 d_{\text{gap}}/R_i) + 0.00056(1 - 0.652 d_{\text{gap}}/R_i)^{-1}} \right]^2 \frac{d_{\text{gap}}}{R_i} \quad \text{I-31}$$

Donc, la valeur critique du nombre de Reynolds peut s'écrire comme suit :

$$Re_c = \sqrt{Ta_c \frac{R_i}{d_{\text{gap}}}} \quad \text{I-32}$$

A de faibles vitesses de rotation ($Ta < Ta_c$), un écoulement de Couette se produit dans le réacteur (Taylor, 1923). Similaire au régime laminaire, l'écoulement est stable et les forces visqueuses dominent les forces centrifuges. Le fluide est composé de couches concentriques, la vitesse tangentielle axisymétrique diminue en s'éloignant de l'axe de rotation. Elle est exprimée comme suit :

$$\vec{V}_\theta(r) = \left[\left(-\frac{R_i^2 \Omega}{R_e^2 - R_i^2} \right) r + \left(\frac{R_i^2 R_e^2 \Omega}{R_e^2 - R_i^2} \right) \frac{1}{r} \right] \vec{e}_\theta \quad \text{I-33}$$

Où \vec{V}_θ (s^{-1}) est la vitesse dans la direction tangentielle dont le vecteur unitaire \vec{e}_θ , déterminée à une distance r qui varie entre R_i et R_e . Des boucles de recirculation sont observées à des vitesses de rotation plus élevées ($Ta_c < Ta < 1,27 Ta_c$). Ces tourbillons toroïdaux, appelés tourbillons de Taylor, sont dus aux forces centrifuges qui créent une instabilité du fait qu'elles sont plus importantes à proximité du cylindre interne. En raison de cette instabilité, le fluide a tendance à être éjecté radialement du cylindre intérieur vers le cylindre extérieur. A partir de valeurs du nombre de Taylor supérieures à $1,27 Ta_c$, l'écoulement est caractérisé par la superposition d'un mouvement ondulatoire axial aux tourbillons de Taylor (écoulement tourbillonnaire ondulant). Ainsi, le centre du vortex est animé par des mouvements axial et radial. Pour des vitesses plus élevées ($Ta > 40 Ta_c$), les ondes disparaissent mais les structures tourbillonnaires sont préservées. L'écoulement est caractérisé par de fortes variations de

Synthèse bibliographique

vitesse. En augmentant encore la vitesse de rotation ($Ta > 700 Ta_c$), les tourbillons se brisent et disparaissent à cause de la turbulence. L'écoulement devient purement tangential et totalement turbulent.

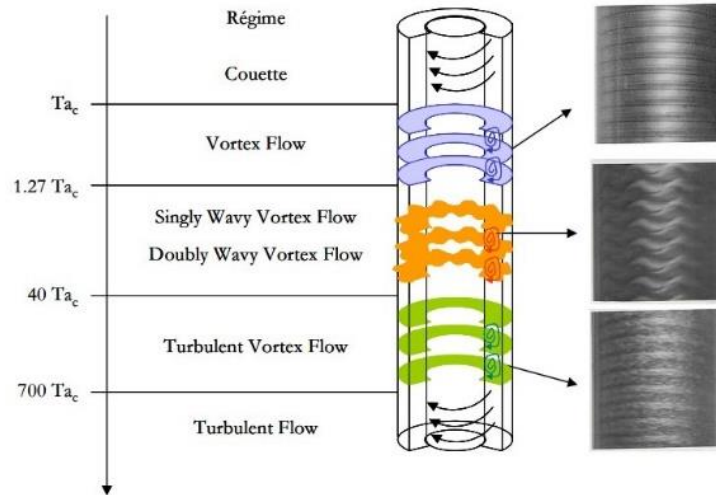


Figure I-12 : Transitions entre différents régimes d'écoulement dans un réacteur de Taylor-Couette en fonction du nombre de Taylor (Andereck et al., 1986; Harribey, 2011).

Pour déterminer la puissance dissipée dans le fluide, un couple adimensionnel Γ^* (-) est d'abord calculé (Wendt, 1933). Il peut être liée au couple Γ (N.m) induit par la rotation du cylindre interne selon la relation suivante :

$$\Gamma^* = \frac{\Gamma}{\rho v^2 h} \quad \text{I-34}$$

Le couple adimensionnel peut être déterminé à partir du nombre de Reynolds comme suit :

$$\Gamma^* = \begin{cases} 1.45 \frac{\tau^{3/2}}{(1-\tau)^{7/4}} Re^{1.5} & \text{pour } 400 < Re < 10^4 \\ 0.23 \frac{\tau^{3/2}}{(1-\tau)^{7/4}} Re^{1.7} & \text{pour } 10^4 < Re < 10^5 \end{cases} \quad \text{I-35}$$

Où τ (-) est le rapport entre les rayons interne et externe du cylindre (R_i / R_e).

La caractérisation de l'hydrodynamique dans le réacteur de Taylor-Couette mis en œuvre dans ce travail sera présentée au Chapitre IV.

3. Processus d'agrégation – cas du latex

Comme nous l'avons indiqué en introduction, l'agrégation de nanoparticules de latex de copolymères de type cœur-coquille, application qui intéresse ARKEMA, a été choisie comme cas d'étude pour ce travail de thèse. Cette partie présente un résumé des principaux résultats de la littérature sur l'effet de la physico-chimie du milieu et de l'hydrodynamique du réacteur (cuve agitée ou réacteur de Taylor-Couette) sur les propriétés morphologiques d'agrégats de latex.

3.1. Généralités sur le processus d'agrégation

Les particules en suspension sont initialement dans un état stable grâce aux forces électrostatiques répulsives dues aux charges de surface. C'est l'ajout d'un coagulant qui provoque la déstabilisation de la suspension et les rencontres/collisions entre particules qui peuvent alors se produire au travers de différents mécanismes : mouvement brownien, sédimentation différentielle ou cisaillement du fluide. Dans une suspension, un mouvement brownien se caractérise par un mouvement très irrégulier des nanoparticules soumises à des chocs avec le fluide environnant. La diffusion brownienne permet de décrire ce mouvement désordonné des particules dû à l'agitation thermique qui va leur permettre de se déplacer à des vitesses différentes et éventuellement d'entrer en collision. D'autre part, deux particules peuvent entrer en collision si elles ont des vitesses de sédimentation différentes. Par ailleurs, l'agitation forcée du fluide est souvent la cause principale de la rencontre de deux particules, surtout lorsque la taille de ces dernières atteint quelques dizaines de micromètres où le mouvement brownien devient faible. Les différents mécanismes de collisions entre 2 particules de taille d_i et d_j sont caractérisés par des fréquences $\beta_{i,j}$ (m^3/s) exprimées comme suit :

$$\beta_{i,j}^{\text{brownien}} = \frac{2K_B T}{3\mu} (d_i + d_j) \left(\frac{1}{d_i} + \frac{1}{d_j} \right) \quad \text{I-36}$$

$$\beta_{i,j}^{\text{sédimentation}} = \frac{\pi}{4} (d_i + d_j)^2 |\Delta u| \quad \text{I-37}$$

$$\beta_{i,j}^{\text{cisaillement}} = \frac{1}{6} G (d_i + d_j)^3 \quad \text{I-38}$$

La Figure I-13 montre l'évolution des fréquences de collision entre une particule de taille variable et une autre de $1\mu m$ (Thill, 1999). La fréquence totale est considérée comme la somme des différentes collisions. On constate que les collisions dues au mouvement brownien ne sont prises en compte que pour les petites tailles ($d_i < 1\mu m$), après quoi les collisions dues à l'agitation prédominent. Les collisions dues à la sédimentation différentielle restent minoritaires en

supposant la loi de Stokes pour les vitesses de chute (différence de densité entre les deux particules de 500 kg/m^3).

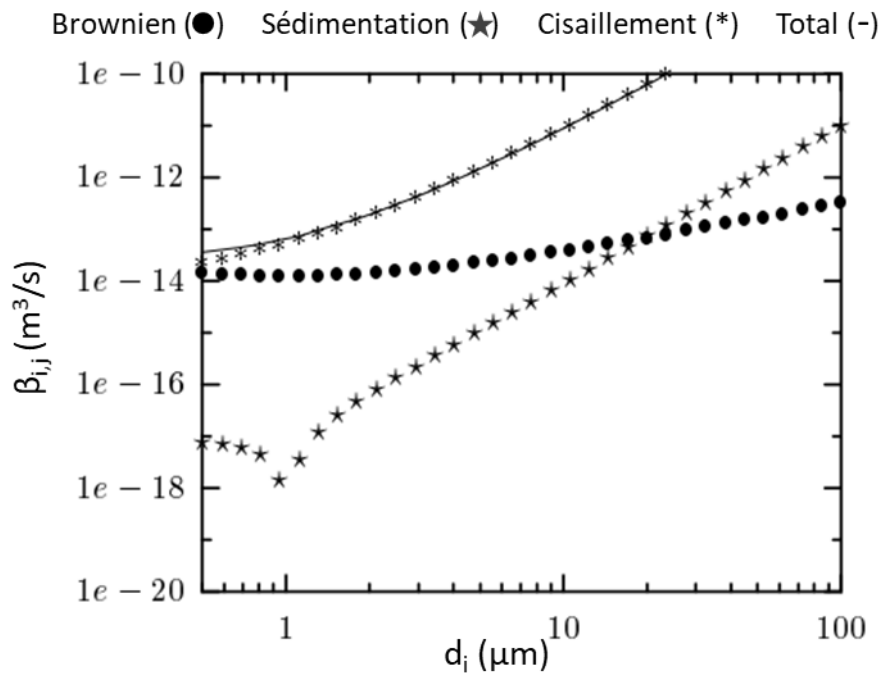


Figure I-13 : Evolution des fréquences de collision en fonction de la taille d'une particule d_i pour $d_j = 1 \mu\text{m}$, $G = 5 \text{ s}^{-1}$, $T = 298 \text{ k}$, $\Delta\rho = 50 \text{ Kg/m}^3$, $\mu=0,00089 \text{ kg/(m.s)}$ (Thill, 1999).

Dans le cas idéal, toutes les collisions devraient mener à l'agrégation. Néanmoins, ce comportement n'est que rarement observé. Ainsi, un certain nombre d'études s'est attaché à proposer des modèles permettant d'estimer l'efficacité de collision (Kusters, 1991; Han and Lawler, 1992; Selomulya et al., 2003). Ces corrélations dépendent généralement des différents mécanismes de rencontre cités précédemment.

Un phénomène de rupture peut se produire si les forces externes agissant sur un agrégat sont supérieures aux forces internes qui assurent sa cohésion. En pratique, ce phénomène peut survenir par deux mécanismes distincts. Lorsqu'un agrégat est soumis à une contrainte, tangentielle, des phénomènes d'érosion peuvent avoir lieu (François, 1987). D'autre part, des contraintes normales peuvent engendrer des phénomènes de fragmentation et conduire à l'apparition d'agrégats de différentes tailles (Jarvis et al., 2005).

Par conséquent, l'évolution des agrégats résulte de la compétition entre des phénomènes d'agrégation et des phénomènes de rupture (Spicer et al., 1998), mais des phénomènes de

restructuration, avec ou sans rupture préalable, peuvent également intervenir. Les différents phénomènes impliqués sont illustrés sur la Figure I-14.

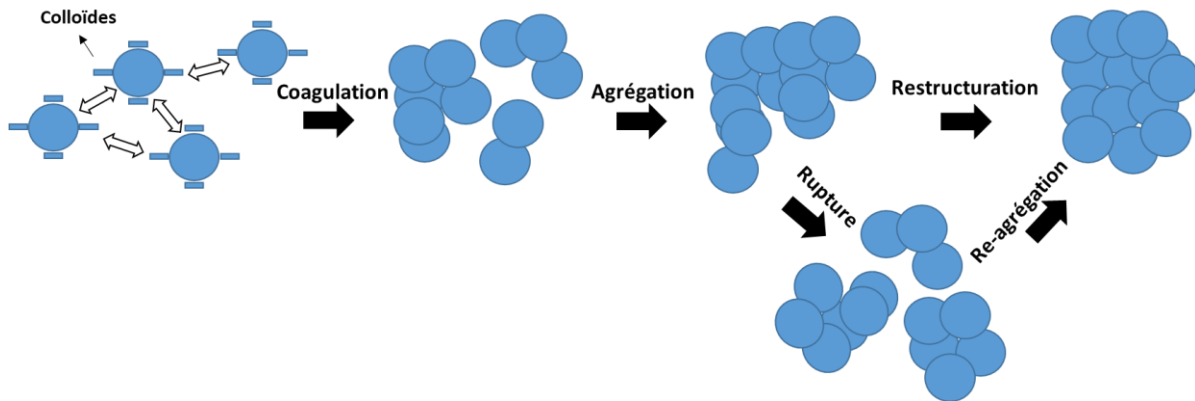


Figure I-14 : Schéma de l'évolution de la structure des agrégats (d'après Spicer et al., 1998)

3.2. Caractérisation de la morphologie des agrégats

Les propriétés morphologiques se réfèrent à la taille, la forme et la structure des agrégats. La diffraction laser et l'analyse d'images sont les méthodes les plus souvent mises en œuvre pour estimer/mesurer ces caractéristiques morphologiques. Théodon et al., 2023, recensent 45 paramètres morphologiques différents et parfois jusqu'à cinq définitions différentes pour un même paramètre. L'objectif est donc ici de dresser un bref récapitulatif des paramètres les plus fréquemment rencontrés et qui ont été utilisés dans le cadre de ce travail.

3.2.1. Propriétés liées à la taille

La taille d'un agrégat est le premier paramètre à déterminer pour caractériser l'évolution d'un processus d'agrégation. L'analyse granulométrique par diffraction laser permet d'accéder à la distribution granulométrique des agrégats en estimant le diamètre équivalent de la sphère produisant la même image de diffraction que l'agrégat (Sorensen, 2001; Spicer et al., 1998). En outre, elle permet de déterminer le rayon de giration R_g qui représente la moyenne quadratique des distances des constituants de l'objet considéré à son barycentre (Soos et al., 2006; Vlieghe, 2014). D'autre part, la caractérisation de la taille peut se faire à partir de l'analyse d'images qui permet d'accéder à une grande diversité de propriétés telles que l'aire, le périmètre, le diamètre du cercle équivalent CED, le rayon de giration R_g , etc. Les différentes propriétés, leurs définitions et leurs représentations sont indiquées dans la Figure I-15.

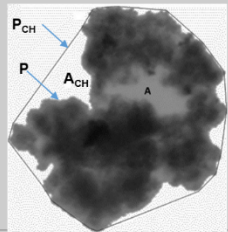

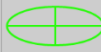

Propriété	Notation	Définition	Représentation
Aire	A (μm^2)	nombre de pixels dans la région	
Périmètre	P (μm)	distance autour de la limite de la région	
Aire de l'enveloppe convexe	A_{CH} (μm^2)	aire du plus petit polygone qui entoure la région	
Périmètre de l'enveloppe convexe	P_{CH} (μm)	périmètre du plus petit polygone qui entoure la région	
Diamètre du cercle équivalent	CED (μm)	diamètre d'un cercle de même aire que l'image 2D $\text{CED} = \sqrt{4A/\pi}$	
Longueurs des grand et petit axes	L, l (μm)	axes de l'ellipse d'inertie équivalente (moment d'ordre 2) : $M_{ij} = \sum_x \sum_y x^i y^j, (i + j) \leq 2$	
Rayon de giration	R_g (μm)	distance moyenne des pixels au barycentre : $R_g = \sqrt{\frac{1}{A_p} \sum_{i=1}^{A_p} [(x_i - x_c)^2 + (y_i - y_c)^2]}$	

Figure I-15 : Définition des propriétés liées à la taille des agrégats avec une illustration pour différents exemples (d'après Vlieghe, 2014; Guerin, 2017).

3.2.2. Propriétés liées à la forme

Outre la taille, la forme est une caractéristique importante à déterminer étant donné qu'un agrégat, étant un assemblage de particules primaires, a souvent une structure très éloignée de celle d'une sphère. En fait, l'analyse d'images est la technique la plus répandue dans la littérature, elle permet de déterminer de nombreuses propriétés à différentes échelles allant de la forme globale à l'apparence de la surface (Vlieghe, 2014; Guerin, 2017; Romphopak, 2021). Les principales propriétés, leurs définitions et leurs significations sont indiquées dans la Figure I-16. Des valeurs sont également données pour quelques formes simples.

Propriété	Définition	Signification	Valeurs types			
			●	■	+	—
Rapport d'aspect	$AR = \frac{l}{L} (-)$	allongement de la forme globale	1	1	0,06	0,98
Solidité	$S = \frac{A}{A_{CH}} (-)$	présence de concavités sur la surface	1	1	1	0,37
Convexité	$C_v = \frac{P_{CH}}{P} (-)$	irrégularités et rugosité de surface	1	1	1	0,74
Circularité	$C_i = \frac{2\sqrt{\pi A}}{P} (-)$	forme globale, concavités et irrégularités	1	0,89	0,42	0,42

Figure I-16 : Définition des propriétés liées à la forme des agrégats avec une illustration pour différents exemples (d'après Vlieghe, 2014; Guerin, 2017).

3.2.3. Propriétés liées à la structure

La structure des agrégats est communément décrite par l'approche fractale qui fournit une relation entre la masse d'un agrégat et sa taille. La dimension fractale massique D_3 (ou volumique) varie entre 1 (dans le cas d'un assemblage linéaire de particules primaires) et 3 (dans le cas d'une sphère). Elle prend alors des valeurs élevées pour les agrégats denses et compacts et des valeurs plus faibles pour des agrégats plus ouverts. En pratique, des structures plutôt ouvertes avec des valeurs entre 1,75 et 1,8 sont souvent obtenues lorsque l'agrégation est limitée par la diffusion tandis que des structures plus compactes avec des valeurs entre 2,1 et 2,2 sont obtenues dans le régime limité par réaction (Sorensen, 2001; Tang et al., 2000). La dimension fractale peut notamment être déterminée par diffraction laser (Sorensen, 2001; Berka and Rice, 2005; Gregory, 2009; Lachin et al., 2017). Cette méthode sera détaillée dans le chapitre II.

D'autre part, les différents paramètres obtenus par analyse d'images permettent de définir plusieurs dimensions fractales bidimensionnelles qui relient la surface à une taille, le périmètre à une taille, ou la surface au périmètre (Chakraborti et al., 2000; Smoczyński et al., 2014; Vajihinejad and Soares, 2018). Ces dimensions peuvent également être converties en un équivalent en 3 dimensions (Lee and Kramer, 2004; Maggi and Winterwerp, 2004). La dimension fractale morphologique moyenne (D_{pf}) déduite de la relation statistique entre la surface des agrégats et leur périmètre est une donnée intéressante mais elle n'est pas en mesure de représenter toute la diversité de la forme des agrégats (Guérin et al., 2019). Pour les objets de type "cluster", Florio et al., 2019, ont par ailleurs démontré l'importance de distinguer les paramètres dits « caractéristiques » des paramètres « intrinsèques » afin de caractériser de façon fiable la structure des agrégats et la conversion de la dimension fractale 2D en dimension fractale 3D ou volumique.

3.3. Influence des conditions opératoires sur l'agrégation

3.3.1. Influence des conditions physico-chimiques

L'influence des conditions physico-chimiques sur les propriétés morphologiques des agrégats a fait l'objet de nombreuses études, principalement en ce qui concerne leur taille et leur structure. Ces études sont récapitulées dans le Tableau I-2. Les paramètres étudiés (concentration et taille des particules primaires, nature du coagulant ou polymère, et température) et les principaux résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau et discutés ci-dessous.

Tableau I-2 : Données bibliographiques sur l'influence des conditions physico-chimiques sur les propriétés des agrégats de latex - HS : Hydrodynamique séquentielle

Référence	Particules primaires	Conditions opératoires	Résultats
Spicer et Pratsinis, 1996	Polystyrène $d_0=0,87 \mu\text{m}$ $\phi_v=8,3.10^{-5}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (4,3 - 32 mg/l) $G = 63 \text{ s}^{-1}$	$L_n \approx 10 - 80 \mu\text{m}$
Li et al., 1997	MBS (-)	pH = 2,5 - 5,4 (T = 340k)	$\rho_a = 0,26 - 5,4 \text{ g/m}^3$
	MBS (-)	T = 335 - 345 K (pH = 5)	$d_{32} = 95 - 141 \mu\text{m}$
	MBS ($\phi_v = 0,08 - 0,12$)	T = 323 k et pH = 5	$\rho_a = 0,29 - 0,35 \text{ g/m}^3$
Kusters et al., 1997	Polystyrène $d_0=1\mu\text{m}$ $\phi_v = (0,31-2,1).10^{-4}$	NaCl (0,4 mol/l)	$d_{32} = 6 - 20 \mu\text{m}$
Serra et al., 1997	$d_0=2\mu\text{m} / \phi_v=(0,15-1).10^{-4}$	NaCl (1,29 mol/l)	$d_f/d_0 = 22 - 65$
	$d_0=5\mu\text{m} / \phi_v=(0,15-1).10^{-4}$	$G = 25 \text{ s}^{-1}$	$d_f/d_0 = 8 - 20$
	$d_0=2\mu\text{m} / \phi_v=(0,15-1).10^{-4}$	NaCl (1,29 mol/l)	$d_f/d_0 = 6 - 4$
	$d_0=5\mu\text{m} / \phi_v=(0,15-1).10^{-4}$	$G = 195 \text{ s}^{-1}$	$d_f/d_0 = 2$
Selomulya et al., 2004	Polystyrène $d_0=0,06 \mu\text{m}$ $\Phi_m = 0,001 - 0,11$	MgCl_2 (0,05 mol/l)	$d_f/d_0 = 5821 - 1762$ $D_3 = 2,57 - 2,86$
	Polystyrène $d_0=0,38 \mu\text{m}$ $\Phi_m = 0,001 - 0,061$		$d_f/d_0 = 215 - 142$ $D_3 = 2,52 - 3$
	Polystyrène $d_0=0,81 \mu\text{m}$ $\Phi_m = 0,001 - 0,061$		$d_f/d_0 = 149 - 45$ $D_3 = 2 - 2,73$
Kostansek, 2004	MMA $d_0=0,104\mu\text{m}$	CaCl_2 T = 10 - 50 °C	$d_f = 3 \mu\text{m}$
	BA-MMA $d_0=0,076\mu\text{m}$		$d_f = 10 - 10^4 \mu\text{m}$
	BA-MMA $d_0=0,3\mu\text{m}$		$d_f = 10 - 10^4 \mu\text{m}$
Ehrl et al., 2008	$d_0=0,12\mu\text{m} / \phi_v = 2.10^{-5}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$R_g \approx 16 \mu\text{m} / D_3 \approx 2,5$
	$d_0=0,81\mu\text{m} / \phi_v = 2.10^{-5}$	$G = 100 \text{ s}^{-1}$	$R_g \approx 16 \mu\text{m} / D_3 \approx 2,3$
	$d_0=0,12\mu\text{m} / \phi_v = 2.10^{-5}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$R_g \approx 4 \mu\text{m} / D_3 \approx 2,6$
	$d_0=0,81\mu\text{m} / \phi_v = 2.10^{-5}$	$G = 1000 \text{ s}^{-1}$	$R_g \approx 4 \mu\text{m} / D_3 \approx 2,1$
Guérin et al., 2019	$d_0=0,2 \mu\text{m}$ $\phi_v = 3,5.10^{-5}$	NaCl (1,4 mol/l) $G_{\text{HS}} = 34 - 350 \text{ s}^{-1}$	$d_{43} \approx 200 - 30 \mu\text{m}$ $D_3 = 2,02 - 2,26$
		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (2.10^{-4} mol/l) $G_{\text{HS}} = 34 - 350 \text{ s}^{-1}$	$d_{43} \approx 180 - 38 \mu\text{m}$ $D_3 = 2,08 - 2,22$
		PolyDADMAC $G_{\text{HS}} = 34 - 350 \text{ s}^{-1}$	$d_{43} \approx 220 - 55 \mu\text{m}$ $D_3 = 1,97 - 2,2$

Synthèse bibliographique

a. Concentration et taille des particules primaires

Les mécanismes d'agrégation, tels que le mouvement brownien ou le cisaillement, dépendent des propriétés physiques des particules dispersées dans la suspension, et en particulier de leur taille, de la chimie de leur surface et de leur fraction volumique dans le liquide. Il est donc important d'étudier l'effet de ces paramètres sur les propriétés des agrégats.

En pratique, une concentration élevée en particules primaires est très utile pour les applications industrielles. Elle entraîne une interaction accrue entre les particules, ce qui permet la formation d'agrégats ayant une densité apparente plus élevée, comme l'ont montré Li et al., 1997. Ces derniers ont étudié l'agrégation de latex MBS dans un réacteur discontinu pour des fractions volumiques en particules variant entre 0,08 et 0,12 et ont montré que la densité apparente des agrégats produits augmente avec la fraction volumique (entre 0,29 et 0,35 g/cm³).

Cependant, la majorité des études ont été réalisées avec des suspensions plus diluées. Lachin, 2016, a analysé l'impact de la concentration sur la cinétique d'agrégation en réacteur millimétrique en examinant le nombre de particules primaires à travers le réacteur. Il a constaté que la cinétique augmentait avec la concentration pour des fractions volumiques en particules comprises entre $5,7 \cdot 10^{-5}$ et $29 \cdot 10^{-4}$. D'autre part, Kusters et al., 1997 ont étudié l'agrégation d'une suspension de particules de polystyrène pour des fractions volumiques comprises entre $0,31 \cdot 10^{-4}$ et $2,1 \cdot 10^{-4}$ et ont constaté qu'une augmentation de la concentration en solide engendre une augmentation du diamètre des agrégats obtenus à l'état stationnaire. Par ailleurs, Selomulya et al., 2004, ont utilisé l'analyse dimensionnelle pour proposer une relation entre les propriétés des agrégats et les conditions d'agrégation pour différentes tailles de particules primaires. L'importance des paramètres (taille des particules primaires, chimie de surface et concentration des solides) sur les propriétés finales des agrégats (taille et structure) a été mise en évidence. Un plus grand nombre de particules initiales permet de produire des agrégats de latex avec des structures de plus en plus ouvertes. Ce phénomène a été attribué à un plus grand nombre de collisions efficaces, ce qui réduit la possibilité de rupture ou de restructuration des agrégats. Serra et al., 1997, ont constaté que l'influence de la taille et de la concentration des particules primaires sur la taille des agrégats est moins évidente en cas de cisaillement élevé ($G > 100 \text{ s}^{-1}$), lorsque les phénomènes de rupture se produisent. Pour d'autres auteurs (Kostansek, 2004, Ehrl et al., 2008), les particules primaires n'ont pas d'influence sur la taille des agrégats.

b. Nature du coagulant / polymère

Les études sur l'agrégation des systèmes colloïdaux impliquent généralement la déstabilisation d'une suspension stable de particules primaires par l'ajout d'un coagulant, afin d'initier le processus d'agrégation. Ce coagulant est souvent un acide ou un sel qui neutralise les forces de répulsion entre les particules primaires. Il peut s'agir également d'un polymère à longue chaîne qui permet aux chaînes de polymère individuelles d'être adsorbées simultanément sur plusieurs particules (en anglais "sweep or bridging flocculation") (Duan and Gregory, 2003).

Pour étudier leur impact sur les propriétés des agrégats de latex, plusieurs types de coagulants (sel de chlorure de sodium NaCl, sel de sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$) et un polymère cationique ont été utilisés dans le travail de Guérin et al., 2019. Les sels utilisés réagissent pour neutraliser les charges des particules, tandis que le polymère assure l'agrégation par pontage. Les résultats mettent en évidence la capacité à produire des agrégats plus grands et plus résistants à la rupture en présence d'un polymère. De plus, ces agrégats sont moins denses et compacts que ceux formés par neutralisation de charge en présence de sels.

L'ajout de sels comme agent de coagulation dans les études relatives à l'agrégation de latex est très souvent pratiqué. Par exemple, dans l'étude menée par Spicer et Pratsinis, 1996, la suspension de latex a été déstabilisée par l'ajout d'une solution de sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$). Les résultats ont montré que l'augmentation de la concentration de coagulant a augmenté le taux de croissance des agrégats et leur taille à l'état stationnaire.

La méthode d'agrégation du latex qui repose sur la modification du pH est beaucoup moins décrite dans la littérature. Dans le travail de Li et al., 1997, les expériences d'agrégation ont été réalisées par ajout d'une solution aqueuse d'acide sulfurique qui permet de diminuer la charge de surface des particules en modifiant l'équilibre acido-basique de la suspension. Les résultats ont montré que la quantité de coagulant doit être strictement contrôlée afin d'obtenir des agrégats sphériques de taille uniforme. A un pH compris entre 4,5 et 5,8, les agrégats ont une distribution de taille étroite et une forme quasi-sphérique. En revanche, à un pH inférieur à 4,5, l'agrégation du latex est rapide, générant une population hétérogène constituée d'agrégats de faible densité apparente et de forme irrégulière ainsi qu'une quantité importante de particules fines. Pour des pH supérieurs à 5,8, les particules de latex n'ont pas pu s'agréger totalement.

Enfin, Li et al., 1997, ont étudié l'influence du mode d'injection et du mélange des constituants sur les propriétés des agrégats. Ces derniers montrent que pour obtenir, en milieu concentré, des agrégats denses et de taille uniforme, l'injection simultanée de la suspension et du coagulant

Synthèse bibliographique

est à privilégier ou, si cela n'est pas possible, ils préconisent d'injecter de façon régulière la solution coagulante dans la suspension plutôt que l'inverse. Les auteurs le justifient en expliquant que l'injection leur permet de maintenir au sein de la cuve agitée une concentration plus faible limitant ainsi le risque d'une coagulation très rapide et hétérogène.

c. Température

L'influence de la température sur l'agrégation de particules de latex n'a été que très peu étudiée dans la littérature. S'intéressant au cas de l'agrégation en cuve agitée de particules de latex MBS en milieu concentré, Li et al., 1997, montrent que le diamètre de Sauter d_{32} (μm) des agrégats évolue linéairement avec la température (comprise entre 300 et 350K). Ils expliquent cela par le fait que l'augmentation de la température favorise le mouvement brownien et ainsi la rencontre des particules primaires. Néanmoins, ils notent que plus la température augmente, plus la distribution en taille des particules est large et que les agrégats présentent des formes plus irrégulières et une structure plus lâche.

Par ailleurs, Kostansek, 2004, a étudié l'effet de la température sur la taille des agrégats pour différentes compositions de latex (copolymère acrylate de butyle/méthacrylate de méthyle ou BA/MMA). Les résultats ont montré que la taille des agrégats augmente de manière significative lorsque la température d'agrégation est supérieure à la température de transition vitreuse (T_g), cette dernière dépendant de la composition en acrylate de butyle (% BA). La Figure I-17 présente le diamètre moyen pour différentes températures (10, 25 et 50 °C) et différentes teneurs en BA (0, 25, 35, 50 et 60 % BA correspondant respectivement à une T_g de 117, 62, 42, 13 et -5 °C). Lorsque la température de transition vitreuse (T_g) est dépassée, le polymère devient plus « mou et collant », facilitant l'agrégation.

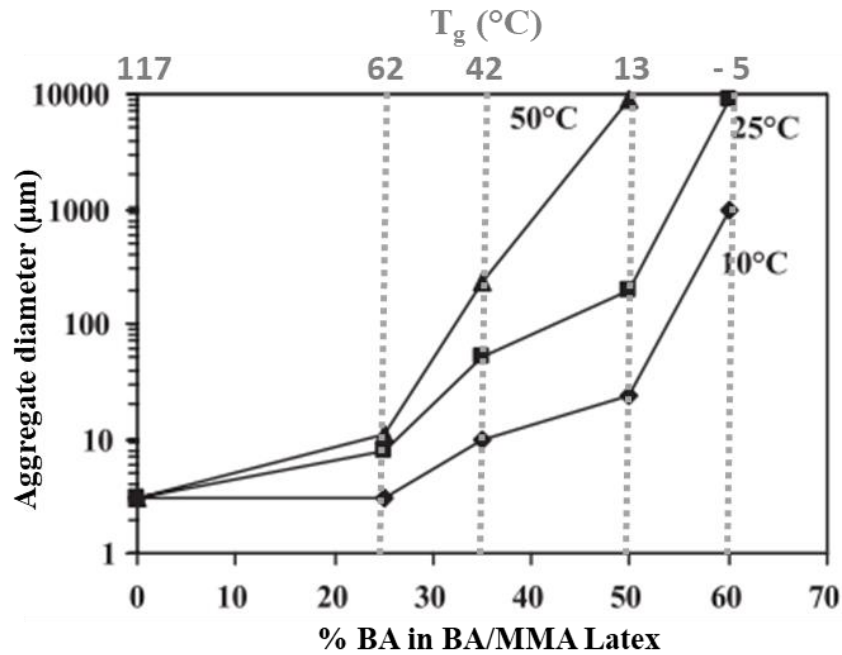


Figure I-17 : Diamètre moyen des agrégats en fonction de la teneur en BA (transition vitreuse du copolymère) et de la température d'après Kostansek, 2004.

3.3.2. Influence des conditions hydrodynamiques

De nombreuses études ont examiné l'influence de l'hydrodynamique sur les propriétés morphologiques des agrégats, principalement sur leur taille et leur structure. Certaines expériences ont été réalisées dans des cuves agitées et d'autres dans des réacteurs de Taylor-couette. Des outils de caractérisation par diffraction laser et traitement d'images ont été mis en œuvre.

a. Cuve agitée

Les études d'agrégation des systèmes colloïdaux de latex sont généralement réalisées en conditions turbulentes en cuve agitée et de nombreuses études montrent que la morphologie des agrégats peut être fortement influencée par l'hydrodynamique. Les principaux résultats sont récapitulés dans le Tableau I-3 et discutés ci-dessous.

Tableau I-3 : Données bibliographiques sur l'influence des conditions hydrodynamiques sur les propriétés des agrégats de latex dans des cuves agitées

Référence	Outil de mesure	G (s ⁻¹)	Résultats
Spicer et al., 1996	Analyse d'images	15 – 50	$L_n \approx 250 - 80 \mu\text{m}$ $D_{pf} \approx 1,25 - 1,28$
Spicer et al., 1998	Diffraction Laser	50 – 300	$d_{43} \approx 110 - 60 \mu\text{m}$ $D_3 \approx 2,42 - 2,65$
Selomulya et al., 2001	Diffraction Laser	16 – 100	$d_{43} \approx 300 - 120 \mu\text{m}$ $D_3 \approx 1,7 - 2,2$
Soos et al., 2008	Analyse d'images Diffraction Laser	108 – 1453	$D_3 \approx 2,2-2$ et $D_f=2,6$
Ehrl et al., 2008	Analyse d'images Diffraction Laser	100 - 1000	$D_3 \approx 2,5-2,6$
Vlieghe et al., 2016	Diffraction Laser (Jar-Test)	35 – 133	$D_3 = 1,75 - 1,95$

Une augmentation du taux de cisaillement G dans le réacteur conduit généralement à une diminution du diamètre des agrégats, une distribution en taille plus étroite et une augmentation de la dimension fractale (Spicer et al., 1996; Vlieghe et al., 2016). En effet, l'augmentation du taux de cisaillement favorise les phénomènes de restructuration et de rupture, conduisant ainsi à la formation d'agrégats plus petits et plus compacts avec une dimension fractale plus grande.

L'hydrodynamique dans les cuves agitées est très hétérogène (Figure I-10), les agrégats sont donc soumis au cours du temps à des taux de cisaillement variables ou fluctuants. Ainsi, certains auteurs ont analysé l'impact d'étapes successives de rupture et de réaggrégation sur la taille et la morphologie des agrégats. Ces travaux montrent souvent que le diamètre des agrégats issus d'une étape de réaggrégation est généralement plus faible que celui atteint lors d'une étape d'agrégation. De plus, la valeur de la dimension fractale est plus élevée après l'étape de réaggrégation qu'après la première étape d'agrégation, ce qui est représentatif d'agrégats plus compacts (Spicer et al., 1998; Selomulya et al., 2001).

En revanche, selon la nature des particules primaires et du coagulant, certaines études (Soos et al., 2008; Ehrl et al., 2008) montrent que l'historique du taux de cisaillement n'a pas d'effet sur

la taille à l'état stationnaire. Ces études ont montré que dans des conditions de faible concentration, le rayon de giration moyen évolue selon une loi de puissance avec le taux de cisaillement moyen ($\langle R_g \rangle \propto \langle G \rangle^{-0.5}$). En outre, ils ont suggéré que la structure des agrégats, caractérisée par la dimension fractale par analyse d'image, est indépendante du cisaillement appliqué.

Pour mettre en évidence l'effet de l'hydrodynamique sur la taille des agrégats, Vlieghe et al., 2016, ont rapporté le mode de distribution de la taille (PSD) au taux de cisaillement moyen (Figure I-18). Ce graphique montre que les agrégats se forment presque instantanément et que leur taille est contrôlée par l'hydrodynamique, dès le début du processus.

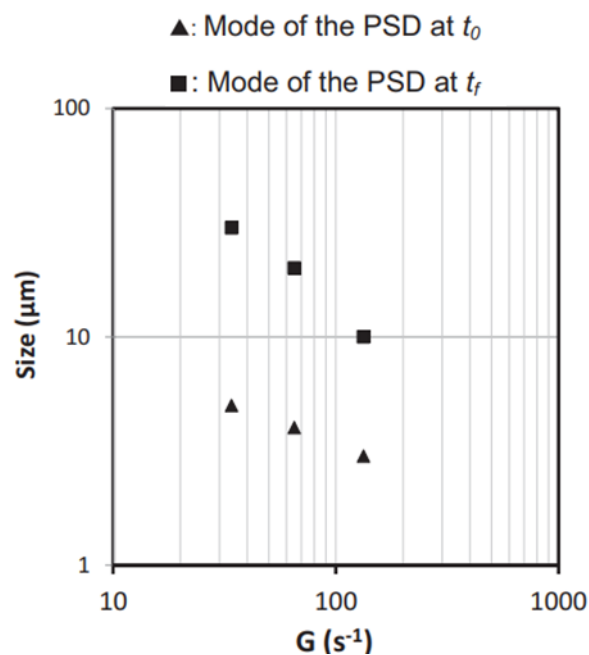


Figure I-18 : Tailles caractéristiques des agrégats à t_0 (quelques secondes après l'injection des particules) et t_f (état stationnaire) en fonction du $G(s^{-1})$ (Vlieghe et al., 2016).

b. Réacteur de Taylor-Couette

L'effet des conditions hydrodynamiques sur l'agrégation des particules a également été étudié dans des dispositifs où l'hydrodynamique est mieux contrôlée. Par exemple, le réacteur de Taylor-Couette, qui génère un flux de cisaillement turbulent, a souvent été utilisé pour étudier les interactions entre l'hydrodynamique et les phénomènes d'agrégation. Les principaux résultats sont récapitulés dans le Tableau I-4 et discutés ci-dessous.

Tableau I-4 : Données bibliographiques sur l'influence des conditions hydrodynamiques sur les propriétés des agrégats de latex dans des réacteurs de Taylor-Couette

HS : Hydrodynamique séquentielle / A : étape d'agrégation / R : étape de rupture

Référence	Outil de mesure	G (s ⁻¹)	Résultats
Oles, 1992	Diffraction Laser	25 – 150	$d_f/d_0 = 22 - 6$ petits agrégats : $D_3 = 2,1$ gros agrégats : $D_3 = 2,5$
Serra et Casamitjana, 1998	Analyse d'images	25 - 50	$d_f/d_0 = 20 - 18$ $D_3 = 2,6 \pm 0,3$ $D_2 = 1,98 \pm 0,05$
Selomulya et al., 2003	Diffraction Laser	32 – 246	$d_f/d_0 \approx 300 - 150$ $D_3 \approx 2,25 - 3$
Frappier et al., 2010	Analyse d'images	3,4 – 136	Augmentation de la solidité des agrégats avec leur taille
Guérin et al., 2017	Analyse d'images Diffraction Laser	HS A : 34-64-112 / R : 350	CED diminue si G augmente Forme indépendante de G en régime stationnaire
Guérin et al., 2019	Analyse d'images Diffraction Laser	HS A : 34-64-112 / R : 350	$d_{43} \approx 150 - 95 - 45 / 40 \mu\text{m}$ $D_3 = 2,08 - 2,12 - 2,18 / 2,2$

Comme en cuve agitée, les auteurs montrent que plus le taux de cisaillement est élevé, plus la croissance des agrégats est rapide et plus leur taille moyenne à l'état stationnaire est faible (Oles, 1992; Serra et al., 1997). En outre, la distribution de tailles des agrégats est plus étroite pour un taux de cisaillement plus élevé (Frappier et al., 2010). De même, la structure et la résistance d'agrégat sont influencées par les conditions hydrodynamiques imposées. Une augmentation du cisaillement permet d'obtenir des agrégats plus résistants avec des valeurs de dimension fractale plus élevée (Selomulya et al., 2001).

Des expériences d'agrégation en hydrodynamique séquentielle, alternant des taux de cisaillement faibles et élevés, ont été mises en œuvre pour analyser l'effet des conditions hydrodynamiques sur les propriétés des agrégats (Guérin et al., 2017, 2019). L'évolution des propriétés des agrégats pendant les séquences est illustrée dans la Figure I-19.

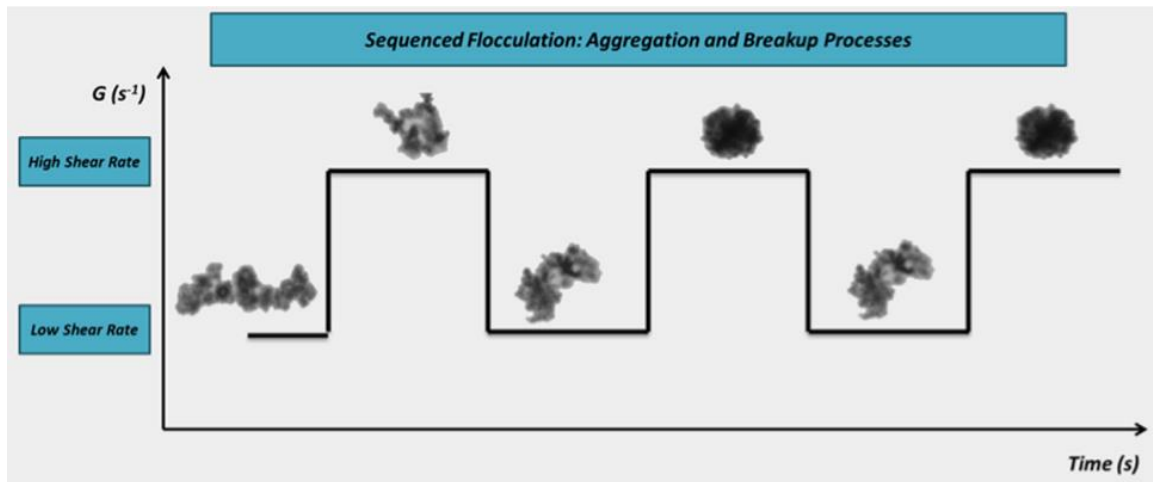


Figure I-19 : Evolution des agrégats au cours de l'agrégation en hydrodynamique séquentielle dans un réacteur de Taylor-Couette (Guérin et al., 2017).

Les étapes de fort cisaillement, qui favorisent la rupture des agrégats, conduisent à une calibration de la distribution de taille des agrégats. En fait, la taille des agrégats est contrôlée par les échelles de Kolmogorov. En outre, la taille des agrégats après une étape de réaggrégation, à faible taux de cisaillement, est presque systématiquement plus petite qu'après la première étape d'agrégation. En fait, le mode de distribution en volume est inférieur à la valeur de l'échelle moyenne de Kolmogorov. D'autre part, les agrégats soumis à des contraintes hydrodynamiques élevées présentent des valeurs de dimension fractale plus élevées, reflétant le fait que ces agrégats sont plus denses et plus compacts. Cependant, la forme des agrégats semble être moins sensible à l'hydrodynamique que leur taille et leur structure.

4. Conclusion

Ce premier chapitre expose les fondements théoriques sur lesquels repose cette thèse et résume les travaux antérieurs de la littérature, en se focalisant en particulier sur l'agrégation du latex. Les phénomènes d'agrégation faisant principalement intervenir la physico-chimie du milieu et l'hydrodynamique dans le réacteur. La première partie de ce chapitre se concentre sur les forces d'interaction entre les particules dispersées. En particulier, elle considère les forces électrostatiques répulsives et les interactions attractives de Van der Waals, qui constituent ensemble la théorie DLVO. Cette théorie permet d'expliquer la stabilité d'une suspension, ainsi que le phénomène de déstabilisation.

Synthèse bibliographique

La deuxième partie du chapitre se focalise sur des notions générales portant sur l'hydrodynamique des réacteurs avec un focus sur les deux réacteurs mis en œuvre dans ce travail. Ainsi, des notions générales sur la turbulence sont d'abord présentées. L'écoulement est caractérisé par une cascade de tourbillons d'échelles progressivement plus petites, allant de la macro-échelle de Taylor à la micro-échelle de Kolmogorov. Ensuite, l'écoulement dans une configuration spéciale de cuve agitée, couramment utilisée dans l'industrie pharmaceutique, est examiné. Il s'agit d'une cuve cylindrique à fond torisphérique agitée par une turbine courbe "RBI" à trois pales et équipée d'un déflecteur en forme de doigts ("finger-type"). Sur la base de travaux antérieurs, le nombre de puissance est donné en fonction du nombre de Reynolds et une caractérisation du champ d'écoulement moyen est présentée. L'hydrodynamique du réacteur de Taylor-Couette est ensuite présentée. Ce type de géométrie est utilisée car elle permet un meilleur contrôle de l'hydrodynamique avec une distribution plus homogène de l'intensité du mélange à l'intérieur du fluide.

Dans la troisième partie, une synthèse des résultats de la littérature sur l'agrégation du latex est présentée. Pour ARKEMA, l'agrégation de nanoparticules de latex permet de générer des agrégats qui, après séchage, sont utilisés sous forme de poudre sèche comme modificateur d'impact dans la production de produit en PVC. Les propriétés morphologiques des agrégats (taille, forme et structure) ont un effet significatif sur les propriétés fonctionnelles du produit final. Elles peuvent être contrôlées au travers des mécanismes physiques impliqués pendant le processus d'agrégation, au cours duquel les agrégats peuvent croître, se briser, se restructurer, etc. Ainsi, les propriétés qui décrivent la morphologie des agrégats sont présentées. La détermination de la morphologie des agrégats peut être effectuée par plusieurs méthodes de mesure conduisant à divers paramètres, les plus répandues étant la diffraction laser et le traitement d'images. Enfin, les résultats de la littérature concernant l'effet des conditions physico-chimiques (caractéristiques des particules primaires, coagulant et température) et hydrodynamiques (dans des cuves agitées similaires aux réacteurs industriels et des réacteurs de Taylor Couette) sont présentés.

La littérature scientifique est très riche en ce qui concerne l'étude du procédé d'agrégation du latex en conditions diluées par addition de sels. Le nombre de travaux portant sur l'agrégation de latex en conditions concentrées, proches des conditions industrielles, est plus limité. De même la déstabilisation de latex par ajout d'acide, qui entraîne une modification du pH, est beaucoup moins étudiée. Enfin, l'effet de la température sur l'agrégation du latex n'est que rarement abordé. Les travaux sur l'agrégation des latex présentent aussi des manques en ce qui

Synthèse bibliographique

concerne la détermination de l'effet couplé de la physico-chimie du milieu et de l'hydrodynamique du réacteur sur la distribution des propriétés morphologiques des agrégats dans des conditions industrielles. L'objectif de ce travail est donc de mieux comprendre les phénomènes en jeu au cours du processus d'agrégation des latex copolymères de type cœur-coquille, produits par ARKEMA, qui régissent l'évolution de la taille et de la forme des agrégats.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Ce chapitre présente les matériels et méthodes expérimentales mis en œuvre dans ce travail. La première partie décrit les propriétés des suspensions de latex utilisées dans les expériences d'agrégation (latex MBS et latex PBA-PMMA), ainsi que les coagulants mis en œuvre (acide sulfurique et chlorure de sodium) pour déstabiliser les suspensions de latex. La deuxième partie de ce chapitre décrit les géométries des réacteurs utilisées : une cuve agitée de 1L, un réacteur de Taylor-Couette et une cuve agitée de 20 L. Ensuite, les techniques d'analyse granulométrique et morphologique des agrégats de latex sont développées. Dans cette étude, un granulomètre à diffraction laser et un microscope optique couplé à un logiciel d'acquisition et de traitement des images sont utilisés pour réaliser des mesures hors ligne. En outre, des techniques d'acquisition d'images in situ et de traitement des images sont utilisées pour suivre l'agrégation dans le réacteur de Taylor-Couette et dans la cuve agitée. Enfin, la vélocimétrie par image de particules (PIV) est abordée. Elle est utilisée pour caractériser l'hydrodynamique locale dans la cuve agitée de 20 L.

1. Matériaux

L'étude expérimentale de l'agrégation a été réalisée à partir de deux suspensions différentes de nanoparticules sphériques de latex fournies par le groupe industriel ARKEMA France (latex MBS et latex PBA-PMMA). Elles sont représentatives de suspensions colloïdales utilisées dans de nombreuses applications industrielles. La déstabilisation du latex MBS a été réalisée par l'ajout d'une solution d'acide sulfurique et les expériences d'agrégation, comme nous le verrons par la suite (chapitre III), ont nécessité des températures de fonctionnement élevées. Ces conditions de température, couplées à l'utilisation de solutions d'acides, ne sont pas compatibles pour des raisons pratiques et de travail en sécurité avec les techniques d'analyse in situ qui ont été utilisées dans le cadre de ce travail. Pour cette raison, les travaux qui ont fait l'objet des chapitres IV et V ont été réalisés avec un deuxième latex de type cœur-coquille, le latex PBA-PMMA avec lequel les suspensions ont été déstabilisées à température ambiante et par l'ajout d'une solution de chlorure de sodium.

1.1. Caractéristiques des suspensions ARKEMA

1.1.1. Latex MBS

Matériels et méthodes

Le latex MBS (Méthacrylate Butadiène Styrène) a été utilisé dans les expériences d'agrégation réalisées dans une cuve agitée de 1L. Il s'agit d'un modificateur d'impact conçu pour conférer une excellente résistance aux polymères à température ambiante et à basse température. Ce produit est destiné à la formulation de polycarbonate, de polyesters et d'une variété de mélanges de polycarbonate, en particulier PC/PBT.

La suspension initiale, dont la phase continue est l'eau, a une fraction massique en solide de 43 %w et un pH neutre (6 - 7,5). Les nanoparticules sont constituées d'un copolymère de type cœur-coquille (Figure II-1) à base d'un noyau en caoutchouc (polybutadiène BR) et d'une enveloppe thermoplastique (polyméthacrylate de méthyle PMMA). Elles sont synthétisées par deux étapes séquentielles de polymérisation en émulsion et stabilisées par l'ajout du tensioactif carboxylique anionique. La technique de synthèse est développée dans un brevet déposé par ARKEMA (Navarro et al., 2012).

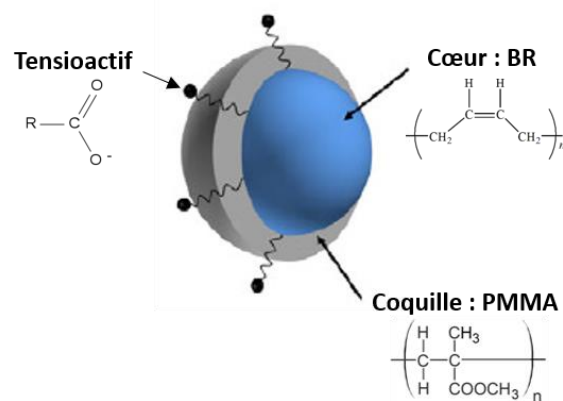


Figure II-1 : Schématisation du latex MBS synthétisé par ARKEMA (d'après Lachin, 2016).

La granulométrie de la suspension initiale mesurée par diffraction laser (dont le principe de mesure sera détaillée au "Chapitre II :3.1.1") montre que les particules ont une distribution de taille comprise entre 200 et 800 nm. Les distributions en volume, en surface et en nombre de la suspension initiale de latex MBS sont présentées sur le même graphique de la Figure II-2. Les diamètres médians sont, respectivement, de 410, 380 et 340 nm en volume, surface et nombre. L'analyse de ces trois distributions montre que la population est relativement monodisperse.

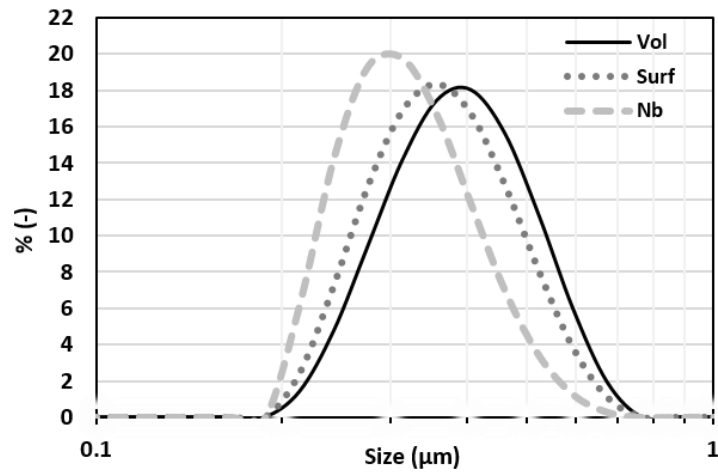


Figure II-2 : Distributions en volume, en surface et en nombre de la suspension initiale de particules du latex MBS.

Comme montre l'image réalisée au MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de la suspension initiale de latex de MBS (Figure II-3), les particules de latex ont une forme relativement sphérique et une taille assez similaire en cohérence avec la distribution des tailles de particules mesurée par diffraction laser.

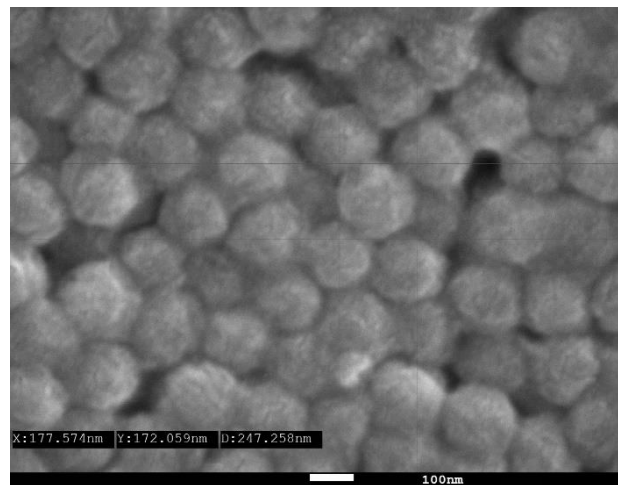


Figure II-3 : Image MEB des particules du latex MBS.

La stabilité de la suspension de latex MBS est due aux forces de répulsion électrostatiques entre les particules chargées négativement grâce au groupe carboxylate du sel de potassium présent à leur surface. Le potentiel zêta des particules du latex a été mesuré par mobilité électrophorétique (Equation I-1) à l'aide du Zetasizer Nano ZS de Malvern Panalytical®. La suspension a été diluée avec de l'eau à une concentration de 0,0215 %w. La variation du potentiel zêta en fonction du pH de la suspension à 25°C a été mesurée en se basant sur

l'équation de Smoluchowski (Sze et al., 2003). Le pH a été ajusté en ajoutant soigneusement des gouttes d'acide sulfurique (15 mmol/l) ou d'hydroxyde de sodium (0,0025 mmol/l) à la suspension diluée. Pour chaque valeur de pH, les barres d'erreur présentées dans le graphique correspondent à trois échantillons différents, mesurés chacun trois fois ; la moyenne des trois mesures par échantillon étant portée sur le graphe. Conformément à la théorie DLVO, la stabilité est d'autant plus grande que la valeur absolue du potentiel est élevée. A un pH neutre, la mesure indique une valeur de -36 mV (± 3 mV) ce qui montre que la dispersion initiale est stable : la valeur absolue du potentiel étant supérieure à 30 mV, considérée comme valeur de référence (Hunter et al., 2013). En milieu basique, le potentiel zêta augmente pour atteindre des valeurs constantes de -48 mV au-delà de pH = 8,5. En milieu acide, la valeur absolue du potentiel zêta diminue jusqu'à zéro autour de pH = 2. Cette observation reflète le fait que les particules peuvent donc s'agréger dans des conditions acides.

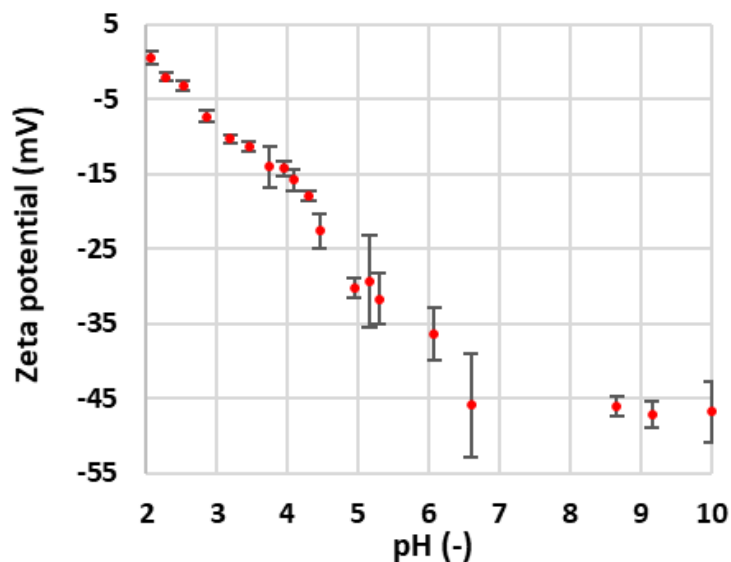


Figure II-4 : Potentiel zêta de la suspension du latex MBS à 0.0215 %w en fonction du pH.

La mesure de l'évolution de la densité de la suspension de latex MBS en fonction de la température a été réalisée à l'aide d'un densimètre à tube oscillant (Anton PAAR DMA 4100M). Les valeurs mesurées pour une suspension de 21,5 %w sont présentées sur la Figure II-5. L'évolution de la densité en fonction de la température est similaire à celle de l'eau. La densité de la suspension en fonction de la température (T) peut être décrite par l'équation suivante :

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 0.7205 + 0.59 \frac{T}{T_0} - 0.3105 \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \quad \text{II-1}$$

Où ρ (g/cm^3) est la densité de la suspension et T (K) la température : $\rho_0 = 0,9974 \text{ g/cm}^3$ est la densité à $T_0 = 273,15 \text{ K}$.

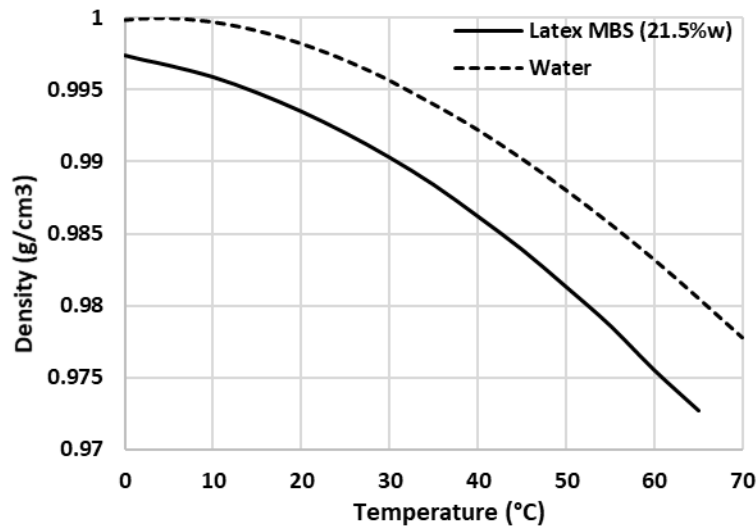


Figure II-5 : Densité d'une suspension du latex MBS à 21,5 %w en fonction de la température

Le comportement rhéologique d'une suspension de latex MBS a été mesuré à température ambiante à l'aide d'un rhéomètre rotatif (Kinexus pro+ Malvern Panalytical®) avec une géométrie à double fente qui consiste à remplir l'échantillon dans un double cylindre lorsqu'un second cylindre est abaissé dans celui-ci pour créer différents cisaillements sur le fluide. La suspension se comporte comme un fluide rhéofluidifiant, comme le montre la Figure II-6. Les données rhéologiques de 1 à 500 s^{-1} ont été ajustées au modèle de Cross reliant la viscosité apparente (μ) au taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) selon l'équation suivante :

$$\mu = \mu_{\infty} + \frac{\mu_0 - \mu_{\infty}}{1 + (c\dot{\gamma})^m} \quad \text{II-2}$$

En supposant que la viscosité à cisaillement nul est $\mu_0 = 0,012 \text{ Pa.s}$ et la viscosité à des taux de cisaillement très élevés est $\mu_{\infty} = 0,0011 \text{ Pa.s}$, les valeurs obtenues pour le coefficient de consistance et la constante m sont respectivement $c = 1,41 \text{ s}$ et $m = 0,84$, ce qui reflète le degré de dépendance de la viscosité par rapport au taux de cisaillement.

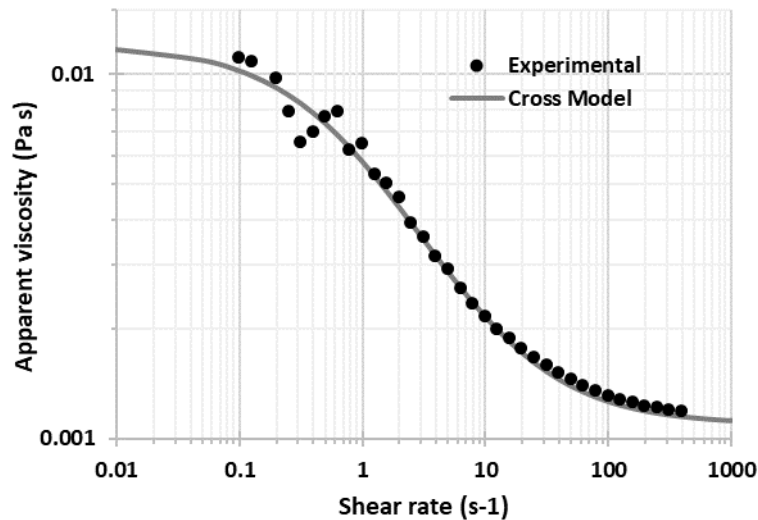


Figure II-6 : Comportement rhéologique d'une suspension du latex MBS à 2,15 %w.

1.1.2. Latex PBA-PMMA

La deuxième suspension utilisée est le latex PBA-PMMA. Il s'agit d'un latex acrylique spécialement utilisé comme modificateur d'impact pour les marchés de l'automobile et des biens de consommation courante (outillage et accessoires de jardin et de loisir).

Les nanoparticules du latex PBA-PMMA sont dispersées dans l'eau à une fraction massique de 49 %w. Le pH de la suspension est neutre (6 - 7,5). Les nanoparticules sont constituées d'un copolymère de type cœur-coquille (Figure II-7) à base d'un noyau en polyacrylate de butyle (PBA) et d'une enveloppe en polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Le copolymère est stabilisé par l'ajout de dodécylbenzènesulfonate de sodium, sel doté de propriétés tensioactives (anionique).

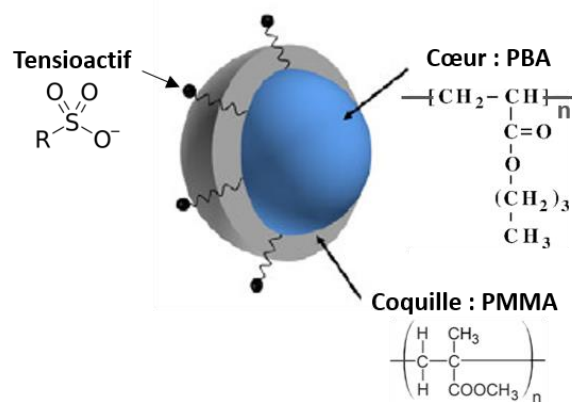


Figure II-7 : Schématisation du latex PBA-PMMA synthétisé par ARKEMA (d'après Lachin, 2016).

Matériels et méthodes

La granulométrie de la suspension initiale a été mesurée par diffraction laser (Figure II-8). Les distributions en volume, surface et nombre sont comprises entre 150 et 600 nm (on note ainsi que la gamme de taille est légèrement inférieure à celle du latex MBS). Les diamètres médians sont, respectivement, de 338, 314 et 270 nm en volume, surface et nombre. Les trois distributions caractérisent une population relativement monodisperse.

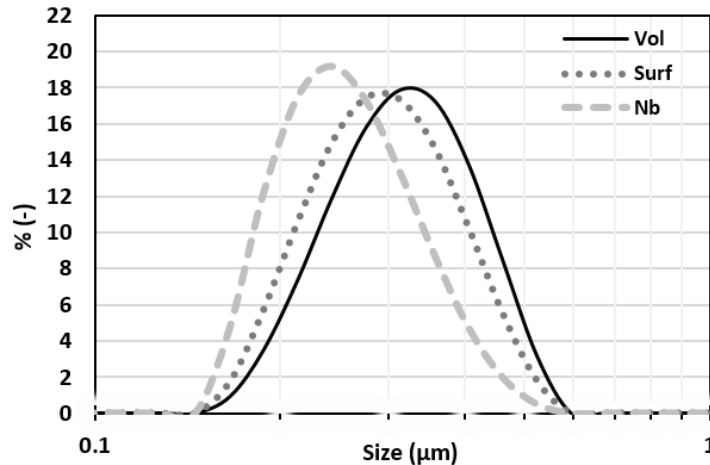


Figure II-8 : Distributions en volume, en surface et en nombre de la suspension initiale de particules du latex PBA-PMMA.

Le potentiel zêta de la suspension a été mesuré par mobilité électrophorétique à l'aide du Zetasizer Nano ZS de Malvern Panalytical® en se basant sur l'équation de Smoluchowski (Equation I-1). La suspension a été diluée avec de l'eau à une concentration de 0,215 %w. La variation du potentiel zêta en fonction de la concentration du NaCl (coagulant) à 25°C est présentée sur la Figure I-9. Les barres d'erreur présentées dans le graphique correspondent à trois échantillons différents, mesurés chacun trois. La suspension initiale présente une valeur de -43 mV (± 4 mV), ce qui suggère la stabilité des particules primaires. L'ajout de NaCl entraîne un abaissement du potentiel zêta et ainsi déstabilise les particules. Cependant, une forte concentration de NaCl provoque la formation instantanée d'agrégats dans la cellule de mesure, ce qui conduit à une mesure erronée (à 0,5 mol/l).

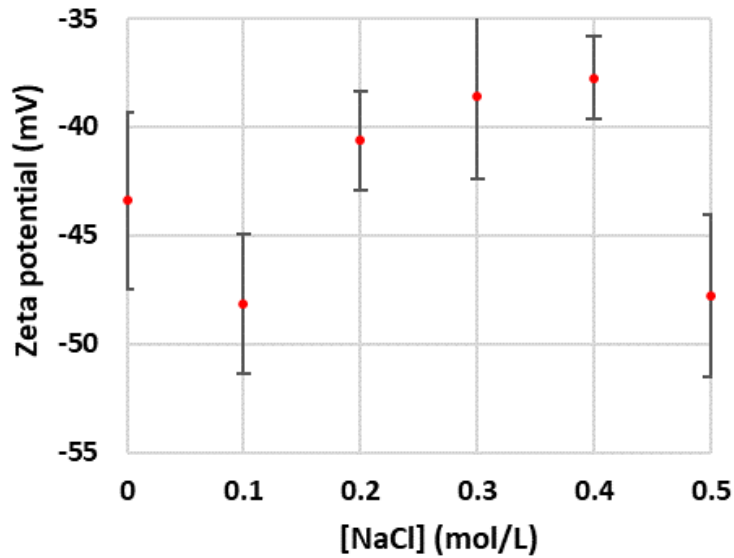


Figure II-9 : Potentiel zêta de la suspension du latex PBA-PMMA à 0.215 %w en fonction de la concentration du NaCl (coagulant).

Comme pour le latex MBS, le comportement rhéologique d'une suspension de latex PBA-PMMA a été mesuré à température ambiante à l'aide du rhéomètre rotatif (Kinexus pro+ Malvern Panalytical®) à géométrie à double fente, en ajustant les données rhéologiques expérimentales de 1 à 500 s⁻¹ au modèle de Cross spécifique pour les suspensions rhéofluidifiantes (Figure II-10). Le coefficient de consistance et la constante m sont respectivement $c = 2,2$ s et $m = 1,6$ en partant de l'hypothèse que la viscosité à cisaillement nul est $\mu_0 = 0,035$ Pa.s et que la viscosité à des taux de cisaillement très élevés est $\mu_\infty = 0,001$ Pa.s. À des taux de cisaillement supérieurs à 30 s⁻¹, la suspension se comporte comme l'eau.

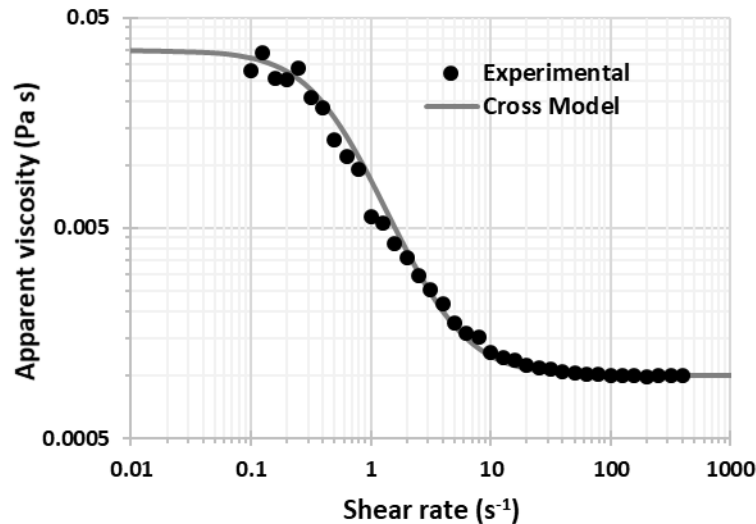
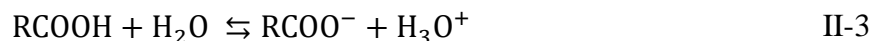


Figure II-10 : Comportement rhéologique d'une suspension de latex PBA-PMMA à 2,5 %w.

1.2. Coagulants

1.2.1. Solution d'acide sulfurique

La suspension de latex MBS est stable en raison des forces de répulsion électrostatiques entre les particules chargées négativement par le groupe carboxylate présent sur leurs surfaces. Ainsi, une solution aqueuse d'acide sulfurique ayant une concentration initiale de 1 mol/L et une densité de 1,06 g/cm³ fournie par Lch Chimie a été choisie comme coagulant. Le tensioactif est de type carboxylique et il est donc sensible aux variations de pH (cf. Figure II-4). Le pK_a d'une espèce carboxylique est généralement compris entre 4 et 5,5 selon l'équilibre acido-basique suivant :



L'agent tensioactif est sous forme acide (RCOOH) en dessous de pH = 2, ce qui garantit l'absence de charges négatives à la surface des particules. La déstabilisation du latex est donc complète à un pH inférieur ou égal à 2.

1.2.2. Solution de chlorure de sodium

Les colloïdes en suspension du latex PBA-PMMA ont des charges négatives à leur surface grâce au groupe sulfonique du tensioactif. Ces particules se repoussent fortement les unes les autres, entraînant ainsi la stabilité de la suspension. Ces forces de répulsion électrostatique peuvent être réduites par l'ajout d'un coagulant présentant des charges opposées à celles existant

à la surface des particules à agréger. Ceci entraîne la déstabilisation de la suspension par neutralisation des charges, ce qui permet aux particules de s'agréger.

Le coagulant choisi pour déstabiliser la suspension de latex PBA-PMMA est le chlorure de sodium (NaCl). Comme indiqué dans le Chapitre I, la concentration critique de coagulation (ccc en mol/L) d'un électrolyte symétrique de type (z-z) pour une suspension colloïdale aqueuse peut être exprimée comme rappelée ci-dessous (Perry, 1987):

$$ccc = 3,9 \times 10^{-39} \frac{\gamma^4}{A_H^2 z^6} \quad \text{II-4}$$

Où A_H est la constante de Hamaker ($A_H = 1,37 * 10^{-20} \text{J}$ pour le latex d'après Prieve and Russel, 1988) et z la valence de l'ion ($z = 1$ pour un sel monovalent comme NaCl). γ est donné par :

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\Psi_0}{4K_B T}\right) \quad \text{II-5}$$

Où : $e = 1,6 * 10^{-19} \text{C}$ est la charge électronique, $K_B = 1.381 * 10^{-23} \text{J/K}$ la constante de Boltzmann, et $\Psi_0 = -36 \text{mV}$ le potentiel de surface approximé par la valeur du potentiel zêta.

La valeur calculée de la concentration critique (ccc) est alors de 0,27 mol/l. Cependant, cette valeur dépend fortement de la valeur choisie pour la constante de Hamaker (A_H), pour cela la valeur calculée doit donc être considérée avec prudence. Certains auteurs (Sato et al., 2004) recommandent de considérer des valeurs jusqu'à 10 fois inférieures pour la constante de Hamaker du latex dans le cas de solutions fortement chargées en sel. Cela peut alors conduire à une valeur de ccc plus élevée. Pour lever cette incertitude, la concentration du sel appropriée pour permettre l'agrégation du latex a été déterminée expérimentalement. Des essais d'agrégation à température ambiante avec différentes concentrations de sel et de latex ont été effectués dans une cuve de 1 litre. Les résultats ont montré qu'une concentration de 0,4 mol/L permet l'agrégation des particules. Une concentration plus faible conduit à une déstabilisation partielle avec une cinétique très lente (supérieure à 25 heures), alors qu'une concentration plus élevée entraîne une coagulation quasi-instantanée qui génère la formation de très gros agrégats.

Ainsi, une solution saline a été systématiquement préparée la veille des expériences en dissolvant une masse spécifique de NaCl dans de l'eau déminéralisée de façon à obtenir une concentration d'alentour 0,4 mol/L du sel dans le mélange final (après ajout de la suspension de latex).

2. Dispositifs expérimentaux

Les expériences d'agrégation du latex MBS ont été réalisées dans une cuve agitée de 1 L, alors que celles du latex PBA-PMMA ont été réalisées dans une cuve de 20 L et dans un réacteur de Taylor-Couette de 2 L.

2.1. Cuve agitée à l'échelle du laboratoire

Les expériences d'agrégation du latex MBS ont été réalisées dans une cuve cylindrique de 1L (avec un fond torisphérique), assez similaire au dispositif utilisé dans le laboratoire d'ARKEMA pour les essais d'agrégation en discontinu. Son diamètre intérieur est de 10 cm et sa hauteur totale de 15 cm. Elle est équipée de quatre chicanes et munie d'une double enveloppe. Un schéma de la cuve est présenté sur la Figure II-11. Deux hélices superposées (BOHLC443-08), commercialisées par BOLA Rührwellen, ont été utilisées pour assurer l'agitation dans la cuve. Elles sont fixées sur un arbre de 0,8 cm au centre de la cuve et séparées par une distance de 6 cm. Leur diamètre est de 5 cm et la distance entre l'hélice inférieure et le fond de la cuve est de 1,8 cm. Chaque hélice est composée de quatre pales entièrement en PTFE et inclinées de 45° pour obtenir un bon écoulement axial avec un faible cisaillement. Un bain thermostaté contenant de l'huile de silicone permet de contrôler la température de la suspension en assurant la circulation du fluide caloporteur à travers l'enveloppe entourant la cuve. La température est mesurée par une sonde immergée à l'intérieur de la cuve. En outre, un condenseur à bulbe constitué d'un long tube de verre avec une enveloppe dans laquelle circule de l'eau froide permet la condensation des éventuelles vapeurs qui seraient produites. Une sortie au fond de la cuve est utilisée pour prélever des échantillons lors des expériences d'agrégation.

La suspension de latex, diluée avec de l'eau déminéralisée, est d'abord introduite dans la cuve. Ensuite, une solution d'acide sulfurique est ajoutée pour déstabiliser les particules de latex. En outre, une solution d'hydroxyde de sodium, préparée à partir de pastilles d'une pureté supérieure à 98 % fournies par Sigma-Aldrich, est injectée pour neutraliser le pH de la suspension après déstabilisation. Les solutions d'acide et de base ont été injectées à l'aide d'une pompe péristaltique à débit variable. Le protocole expérimental est détaillé au Chapitre III.

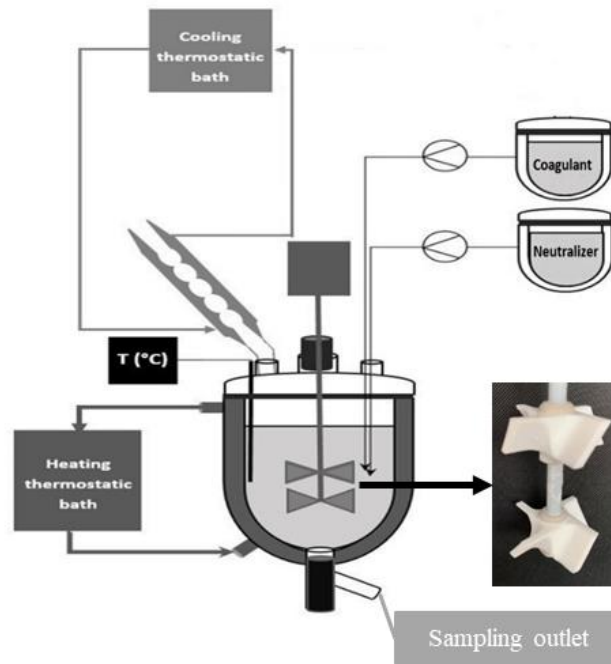


Figure II-11 : Schéma du dispositif expérimental à l'échelle du laboratoire

2.2. Réacteur de Taylor-Couette

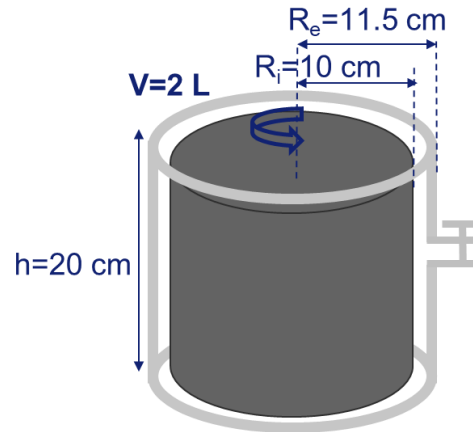
Un réacteur de Taylor-Couette (Figure II-12) a été utilisé pour les expériences d'agrégation du latex PBA-PMMA avec une procédure de prise d'images in situ (la méthode est développée dans la suite). L'objectif de l'utilisation de ce type de réacteur est de générer un écoulement cisailé turbulent plus homogène que celui habituellement observé dans les cuves agitées, permettant ainsi d'étudier les interactions entre l'hydrodynamique locale et les phénomènes d'agrégation. La caractérisation de l'écoulement dans ce réacteur a été réalisée par des simulations numériques validées par des mesures expérimentales (PIV) dans des travaux antérieurs (Coufort, 2004). Le réacteur utilisé se compose d'un cylindre intérieur en PVC noir (PolyChlorure de Vinyle) de rayon 10 cm et d'un cylindre extérieur en PMMA transparent (PolyMéthacrylate de Méthyle) de rayon 11,5 cm. Le cylindre interne peut tourner à une vitesse ajustable (jusqu'à une valeur maximale de 260 tr/min) grâce à un moteur, tandis que le cylindre externe est fixe. La hauteur du réacteur est de 20 cm et le volume total de l'entrefer est de 2 L. Un couvercle en plexiglas transparent de 2 mm d'épaisseur permet la fermeture du réacteur sans emprisonner des bulles d'air en limitant le contact entre le fluide et l'atmosphère. Des échantillons de suspension peuvent être prélevés à l'aide d'une pipette au travers d'un des deux orifices percés dans le couvercle ou au travers d'un orifice tangentiel situé au milieu du cylindre

Matériels et méthodes

externe. Un orifice est également présent en partie basse de l'entrefer permettant d'assurer la vidange du réacteur. Pour déstabiliser les particules, une solution saline est injectée dans le réacteur contenant la suspension de latex. La solution est injectée au travers d'un des deux orifices percés dans le couvercle à l'aide d'une pompe péristaltique à débit variable. Le protocole expérimental est détaillé au Chapitre IV.



(a) Dispositif expérimental



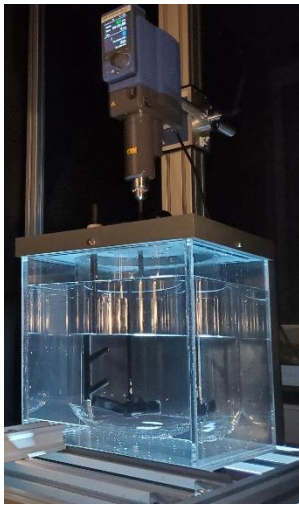
(b) Schéma

Figure II-12 : Dispositif expérimental et schéma du réacteur de Taylor-Couette

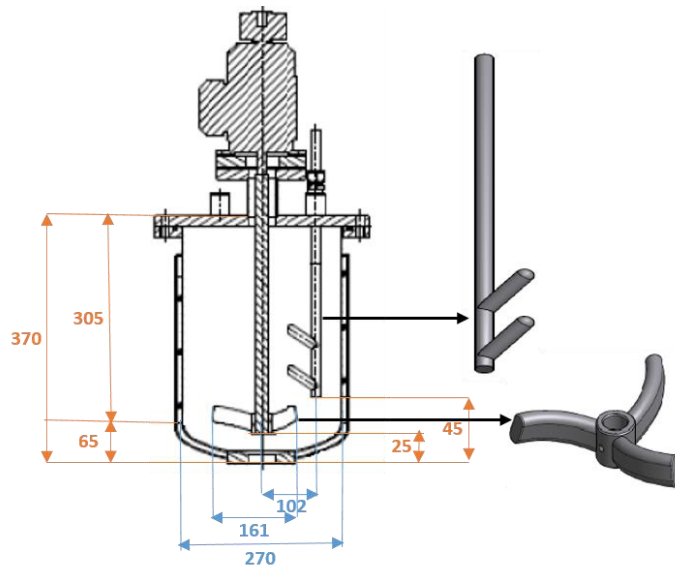
2.3. Cuve agitée pilote

Une cuve cylindrique avec un fond torisphérique (Figure II-13) est utilisée dans le cadre de la thèse pour étudier l'hydrodynamique du mélange et son effet sur l'agrégation du latex. La configuration géométrique de système (cuve cylindrique, mobile et contre-pale) est similaire aux équipements pilotes et industriels utilisés dans le procédé d'agrégation par ARKEMA. Le volume total de la cuve est de 20 L. Son diamètre intérieur est de 27 cm et sa hauteur totale de 37 cm. La hauteur comprend les parties cylindrique et torisphérique, qui mesurent respectivement 30,5 cm et 6,5 cm. La cuve est positionnée dans une autre cuve plus grande, de forme cubique. Une turbine courbe à trois pales de type "retreat blade impeller", géométriquement similaire aux mobiles d'agitation généralement utilisés dans les industries pharmaceutiques, a été utilisée pour agiter le fluide dans la cuve. Le diamètre de ce mobile, schématisé sur la Figure II-13, est de 16,1 cm. Il est fixé à l'extrémité d'un arbre de 1,5 cm de diamètre placé au centre de la cuve agitée, et positionné à 2,5 cm du fond. Un moteur digital haute performance Ika EUROSTAR 400 a été utilisé pour entraîner le mobile d'agitation. Une régulation commandée par microprocesseur maintient la vitesse de consigne constante entre 0 et 2000 tr/min. La vitesse de consigne et la vitesse réelle sont ajustées en permanence de manière à ce que la vitesse reste constante même si la viscosité du fluide change. Un déflecteur

à deux doigts, orientée vers le centre de la cuve, est positionnée à 4,5 cm du fond et à 2 cm de la paroi. Ce type de contre-pale, également représenté sur la Figure II-13, est généralement utilisé pour obtenir un mélange efficace dans des conditions turbulentes. L'étude de l'hydrodynamique dans la cuve a été réalisée par vélocimétrie par image de particules PIV (la méthode est développée au "Chapitre II :4"). La suspension de latex, diluée avec de l'eau déminéralisée, est d'abord introduite dans la cuve. Une solution saline est ensuite injectée à l'aide d'une pompe péristaltique à débit variable. Le protocole expérimental est détaillé au Chapitre V.



(a) Dispositif expérimental



(b) Schéma avec dimensions en mm

Figure II-13 : Dispositif expérimental et schéma de la cuve agitée

3. Analyse granulométrique et morphologique

La morphologie des agrégats fait référence à leur taille, leur forme et leur structure. Les propriétés morphologiques des agrégats générés par les expériences d'agrégation sont analysées à l'aide de diverses techniques in situ et ex situ afin d'obtenir des informations complémentaires. Selon le réacteur utilisé pour les expériences, différentes techniques d'analyse ont été mises en œuvre (Tableau II-1). Pour les expériences réalisées dans la cuve agitée de laboratoire (1 L), la morphologie a été déterminée par des mesures de diffraction laser et de morphogranulométrie. Alors que pour les expériences réalisées dans le réacteur de Taylor-Couette et la cuve pilote, la morphologie a été analysée à l'aide d'une procédure d'acquisition et de traitement d'images in situ en plus de la diffraction laser.

Tableau II-1 : Techniques de mesure appliquées pour analyser la morphologie des agrégats en fonction du réacteur utilisé.

Réacteur / Technique	Diffraction laser	Morphogranulomètre	Imagerie in situ
Cuve agitée (1 L)	X	X	-
Taylor-Couette (2 L)	X	-	X
Cuve pilote (20 L)	X	-	X

3.1. Techniques de mesure

3.1.1. Diffraction laser

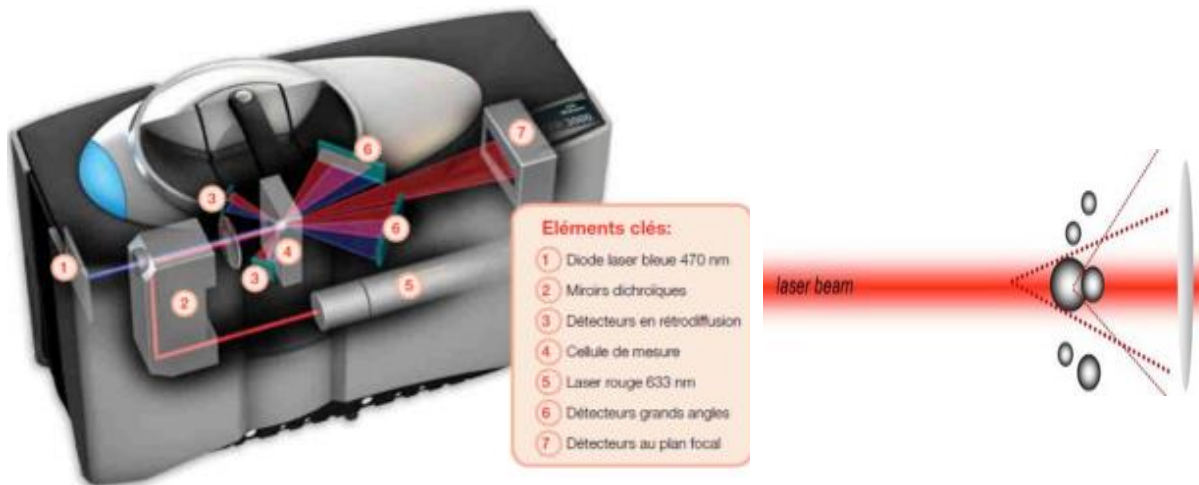
Des mesures de taille ont été effectuées par un granulomètre à diffraction laser Mastersizer 3000 (MS 3000) de Malvern Panalytical® (Figure II-14). Le granulomètre est équipé d'une unité de dispersion d'échantillons Hydro MV et d'une pompe péristaltique pour permettre des mesures en voie liquide. Il peut mesurer les tailles de particules de 0,01 à 2100 μm en suspension dans des fluides transparents. Le principe de la mesure est basé sur l'interaction entre un rayon lumineux et les particules en suspension diluée. L'intensité du rayon diffusé est mesurée par des détecteurs positionnés à différents angles. Les détecteurs aux petits angles sont utilisés pour la mesure de la taille des grosses particules, ceux aux grands angles pour la mesure des petites particules. L'interprétation des mesures repose sur la théorie de la diffusion de la lumière de Mie et permet d'accéder à la distribution volumique des diamètres de la population de particules sphériques qui produirait la même distribution angulaire d'intensité diffusée que les particules ou agrégats en suspension. Une description plus détaillée du principe de diffusion de la lumière et de diffraction laser peut être trouvée dans la thèse de Tourbin (Tourbin, 2006).

La mesure est réalisée dans une cellule d'environ 2 mm d'épaisseur (Figure II-14). L'échantillon est traversé successivement par un laser hélium-néon rouge d'une longueur d'onde de 633 nm, puis un laser bleu à semi-conducteurs d'une longueur d'onde de 470 nm, les deux lasers de longueurs d'onde différentes permettant de balayer un spectre plus large de taille de particules. La lumière rouge servira à la mesure de particules de diamètre supérieur à 60 nanomètres. Tandis que la lumière bleue sera valable pour des particules de diamètre minimal proche de 45 nanomètres.

Pour que les résultats soient fiables, il est important de connaître au mieux les différents indices optiques (réfraction et absorption) du matériau et l'indice de réfraction du milieu dispersant.

Matériels et méthodes

Dans le cas des suspensions de latex utilisées dans ce travail, l'indice de réfraction et l'indice d'absorption considérés sont respectivement de 1,528 et 0,1. L'indice de réfraction de l'eau (1,33) a été considéré pour la phase continue.



(a) Granulomètre MS3000

(b) Diffusion de particules

Figure II-14 : Mesures par diffraction laser d'après la documentation Malvern Panalytical®
(“Mastersizer | PDF | Diffraction | Optics,” n.d.)

3.1.2. Morphogranulomètre

Pour les expériences réalisées avec la cuve de 1L, une analyse hors ligne des échantillons a été effectuée à l'aide du Morphologi G3 (Malvern Panalytical®). Il s'agit d'un morphogranulomètre composé d'un microscope optique couplé à une caméra CDD et à un logiciel d'analyse d'images (Figure II-15). La technique consiste à capturer une image bidimensionnelle (2D) d'une particule 3D et à calculer divers paramètres de taille et de forme à partir de cette image 2D après binarisation. Différentes lentilles (grossissement de 2,5x ; 5x ; 10x ; 20x ; 50x) sont disponibles pour permettre la caractérisation des dimensions des particules allant de 0,5 à 1300 μm .

Pour chaque analyse, un échantillon de la suspension est déposé entre deux plaques de verre séparées par deux joints de 3mm chacun afin de réduire le risque de déformer les agrégats et donc de biaiser les résultats lors de l'analyse des images. La mise au point est réalisée de façon à faire apparaître un maximum d'agrégats de façon nette. Les images de plus de 10 000 agrégats isolés ont été acquises et analysées pour chaque échantillon.

Les principales caractéristiques de forme données par le morphogranulomètre ont été présentées au "Chapitre I :3.2" et celles utilisées dans ce travail sont présentées au "Chapitre II :3.2".

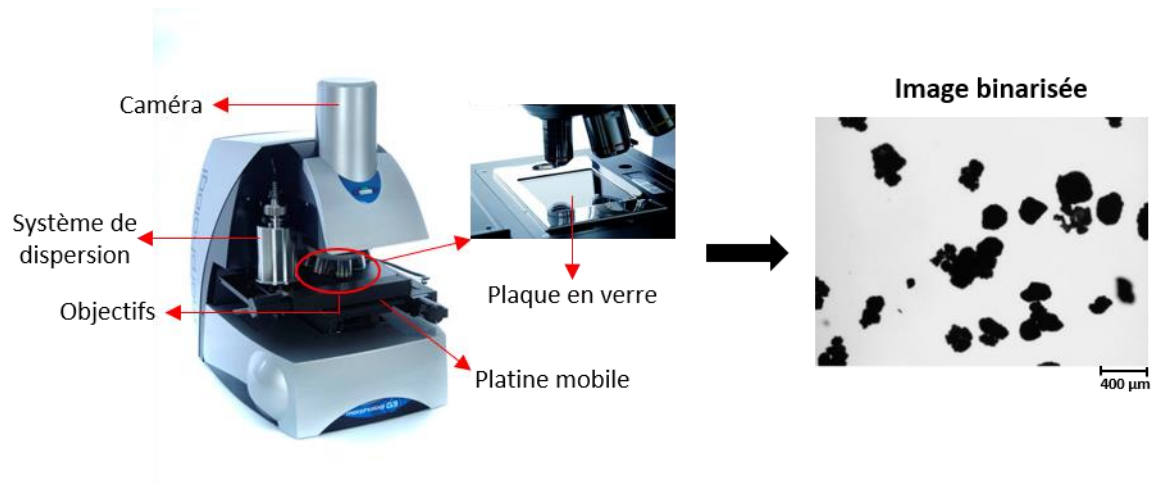


Figure II-15 : Description de l'outil Morphologi G3 de Malvern et de ses composants (“Analyseur d’images Morphologi G3 | Support produit | Malvern Panalytical,” n.d.).

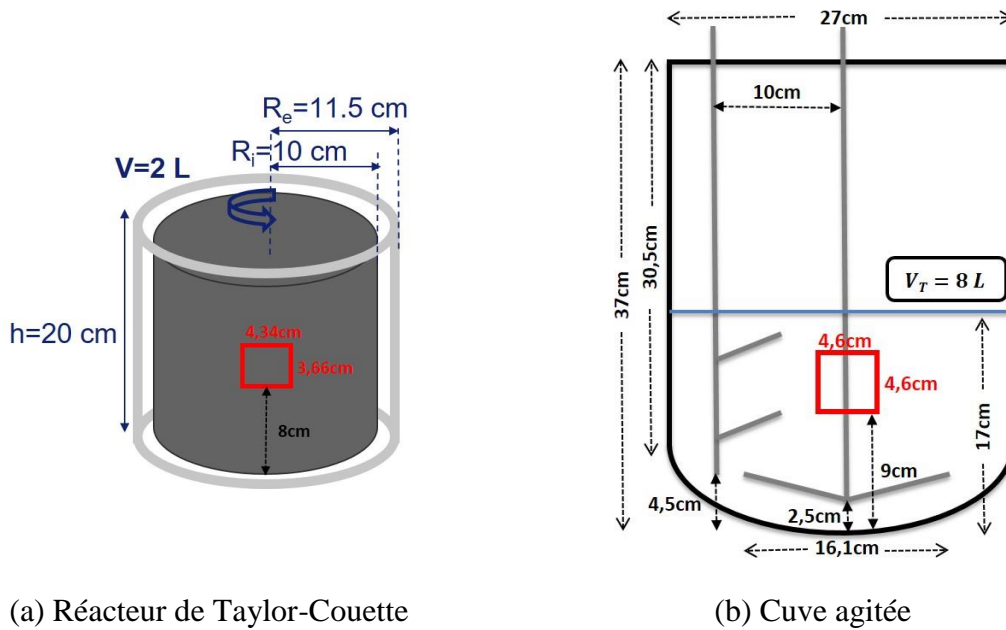
3.1.3. Imagerie in situ

a. Acquisition non intrusive d’images d’agrégats

L'acquisition d'images in situ a été utilisée pour analyser la morphologie des agrégats de latex PBA-PMMA au cours d'expériences réalisées dans le réacteur de Taylor-Couette et dans la cuve agitée. Le traitement d'images est effectué par le logiciel Matlab.

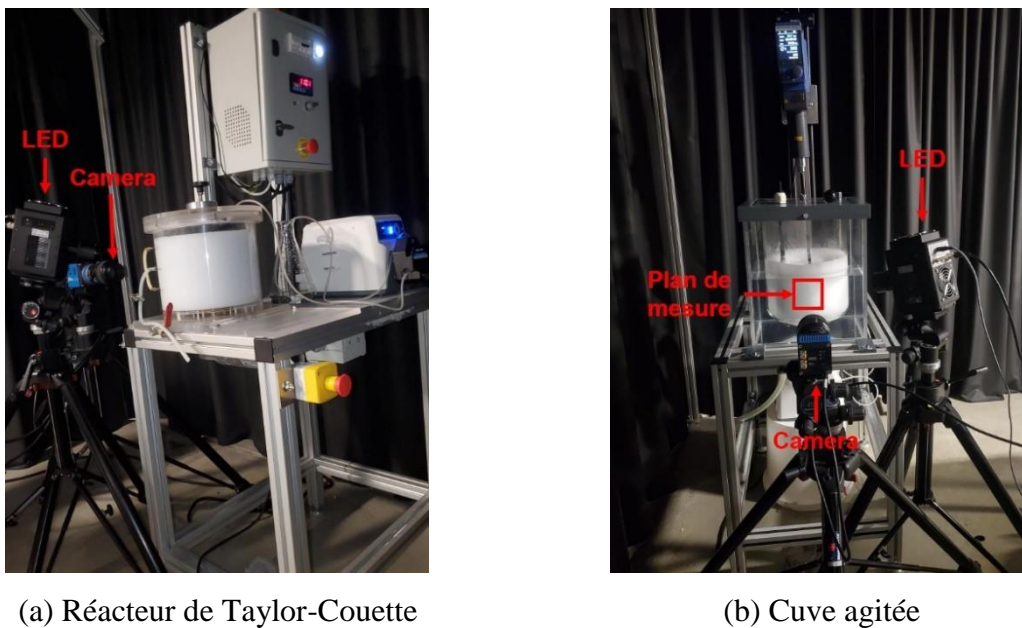
Durant les expériences, les images d'agrégats sont prises dans un plan vertical présenté sur la Figure II-16 :

- Dans le réacteur de Taylor-Couette, les images ont été acquises par une caméra Nikon AF Micro Nikkor avec un capteur CCD de 2560×2160 pixels. Elles couvrent une surface de $4,34 \times 3,66 \text{ cm}^2$ avec une résolution de $16,95 \text{ µm/pixel}$. Le plan d'acquisition est focalisé au milieu de l'entrefer (à $0,75 \text{ cm}$ de la paroi extérieur) et à environ 8 cm du fond du réacteur. La hauteur d'un rouleau de Taylor étant d'environ 2 cm , l'image verticale est suffisamment grande pour couvrir la hauteur de plus d'un rouleau de Taylor.
- Dans la cuve agitée, les images ont été acquises par une caméra pco panda 26 DS sCMOS avec un capteur CCD de 5120×5120 pixels. Elles couvrent une surface de $4,6 \times 4,6 \text{ cm}^2$ avec une résolution de $8,9 \text{ µm/pixel}$. Le plan d'acquisition est situé à $5,5 \text{ cm}$ de la paroi, centré sur l'arbre d'agitation, et à environ 9 cm du fond de la cuve.



(a) Réacteur de Taylor-Couette (b) Cuve agitée
 Figure II-16 : Schémas des dispositifs expérimentaux avec plans d'acquisition d'images

Le plan d'acquisition est éclairé par une lumière bleue (462 nm) émise par une source LED à intensité continue (fourni par HARDsoft Mikroprocessor Systems, Pologne et autorisé par DLR, Allemagne). La Figure II-17 montre les positions relatives du réacteur, de la source lumineuse LED et de la caméra. Une mire bidimensionnelle placée dans le plan focal permet de calibrer les images afin de convertir les pixels de la caméra en unités métriques. Elle est composée de 16 carrés mesurant chacun 0,25 cm. Le calibrage consiste à prendre une image de la mire et à spécifier la distance entre deux points éloignés diagonalement.



(a) Réacteur de Taylor-Couette (b) Cuve agitée

Figure II-17 : Dispositifs d'acquisition d'images

b. Traitement d'images d'agrégats

Tout d'abord, il convient de noter que dans le réacteur de Taylor-Couette, l'agrégation du latex peut provoquer l'adhésion des particules à la paroi, ce qui affecte la qualité des images. Les rayures dans le plan d'acquisition interfèrent également avec la détection des agrégats au cours de la procédure de traitement. Pour réduire ces problèmes, une image d'arrière-plan est acquise sans agitation afin de détecter tout élément générant du bruit dans l'image. Cette image est ensuite supprimée des images traitées afin d'éviter que ce bruit ne soit identifié comme un agrégat. Comme une image est représentée par une matrice dans Matlab, la suppression consiste à diviser chaque pixel de la matrice de l'image brute initiale par le pixel correspondant de l'image d'arrière-plan. L'image brute résultante de cette opération, ainsi que l'image brute initiale et l'image d'arrière-plan, sont présentées sur la Figure II-18.

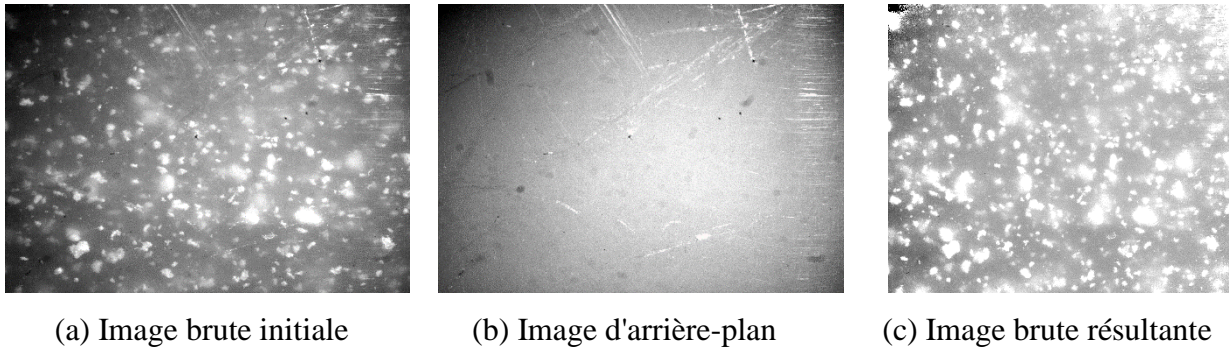


Figure II-18 : Suppression de l'image du plan d'acquisition des images brutes dans le réacteur de Taylor-Couette

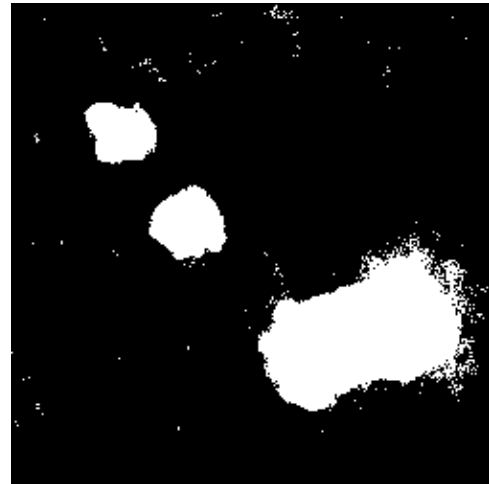
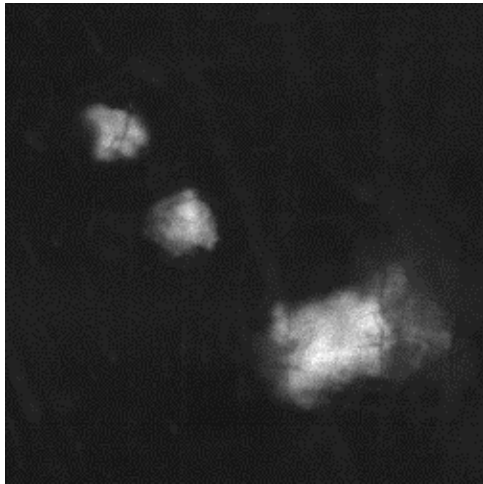
La suppression de l'image du plan d'acquisition est effectuée uniquement pour les images du réacteur de Taylor-Couette. La paroi de la cuve agitée permet d'obtenir des images de meilleure qualité qui sont directement traitées.

Le traitement des images réalisé ensuite sur les images peut être divisé en trois étapes différentes principales :

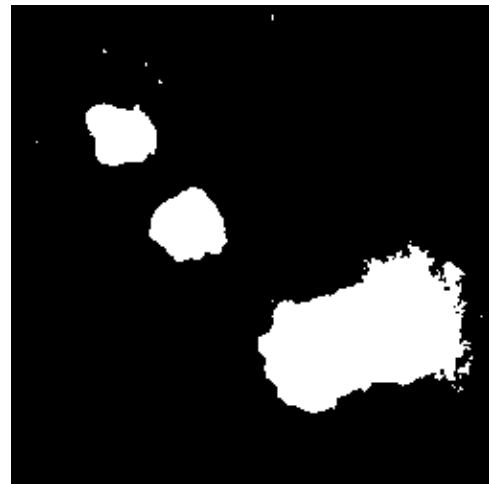
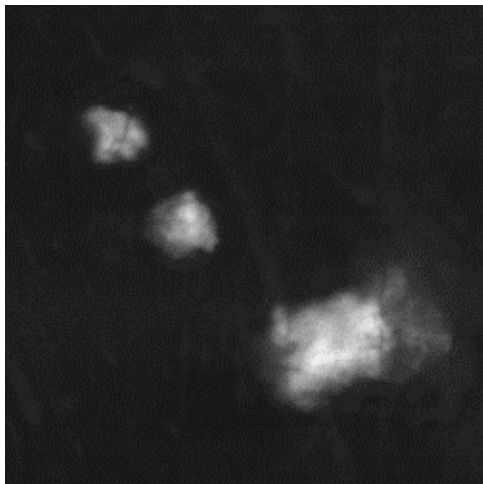
- Lissage des images brutes
- Binarisation des images lissées
- Post-traitement des images binarisées

Un filtre circulaire (de rayon 1 pixel) sans direction privilégiée est d'abord appliqué aux images brutes. En effet, l'image d'un agrégat peut être composée de pixels d'intensité très variable, ce qui conduit à interpréter de nombreux pixels comme des frontières d'agrégats. L'application du filtre rétablit l'intensité d'un pixel à celle de ses voisins directs, ce qui homogénéise les nuances

de gris locales et réduit les frontières et les irrégularités artificielles sur les frontières réelles dues à la pixellisation. La Figure II-19 illustre l'influence de l'application d'un filtre circulaire de rayon 1 pixel sur la binarisation des images. Elle représente la binarisation d'une portion d'une image (250×250 pixels) sans et avec l'application du filtre.



(a) Binarisation de l'image brute sans lissage



(b) Binarisation de l'image après lissage

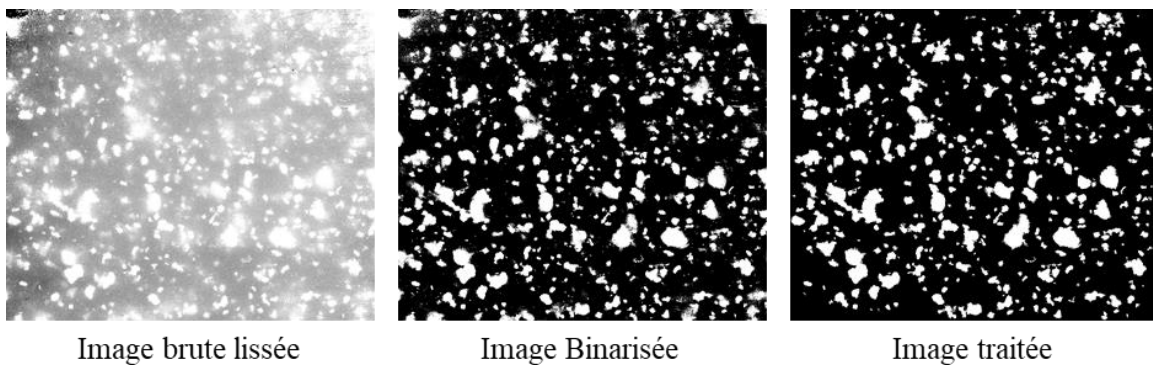
Figure II-19 : Influence de l'application d'un filtre circulaire de rayon 1 pixel sur la binarisation des images (250×250 pixels)

Les images lissées sont ensuite binarisées pour représenter les agrégats comme des taches blanches sur un fond noir. L'objectif est de créer une représentation binaire de l'image en classant chaque pixel comme noir ou blanc. La binarisation est généralement effectuée en appliquant un seuil de niveau de gris, de part et d'autre duquel les régions d'intérêt et d'arrière-plan sont définies. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour sélectionner ce seuil. La méthode de Bradley, directement disponible sur Matlab (fonction "adaptthresh"), a été utilisée

ici (Bradley and Roth, 2007). Elle permet de segmenter des images en régions binaires en se basant sur les variations d'intensité locales. Pour chaque pixel, un seuil local est calculé en considérant un voisinage spécifique autour de celui-ci. Il est déterminé en ajustant le seuil global en fonction de l'intensité moyenne du voisinage local. Cette approche permet d'adapter le seuil aux conditions d'éclairage variables et est particulièrement utile pour les images présentant une illumination inégale. Si la valeur du pixel actuel est inférieure de 50 % (valeur à préciser sur Matlab) à cette moyenne, le pixel est mis en noir, sinon il est mis en blanc. La méthode de Bradley a été appliquée à chaque image. La variabilité de la luminosité d'une image à l'autre (due notamment à de légères instabilités de la lumière LED), et d'une expérience à l'autre (due à la luminosité ambiante) est donc prise en compte. Pour chaque pixel de l'image, un seuil est défini, permettant de binariser l'image afin d'identifier les agrégats.

Ensuite, les régions en contact avec les bords de l'image sont éliminées en utilisant la fonction "imclearborder" et les trous qui peuvent apparaître dans les régions suite à la binarisation sont remplis en utilisant la fonction "imfill". Par ailleurs, puisque la caractérisation de la forme des images n'a de sens que lorsque le nombre de pixels est suffisant pour représenter une forme, un filtre est appliqué sur la taille de sorte que les agrégats de surface inférieure à 100 pixels sont éliminés de l'image.

La Figure II-20 montre un exemple de la binarisation et du post-traitement des images dans le réacteur de Taylor-Couette et dans la cuve agitée.



(a) Réacteur de Taylor-Couette

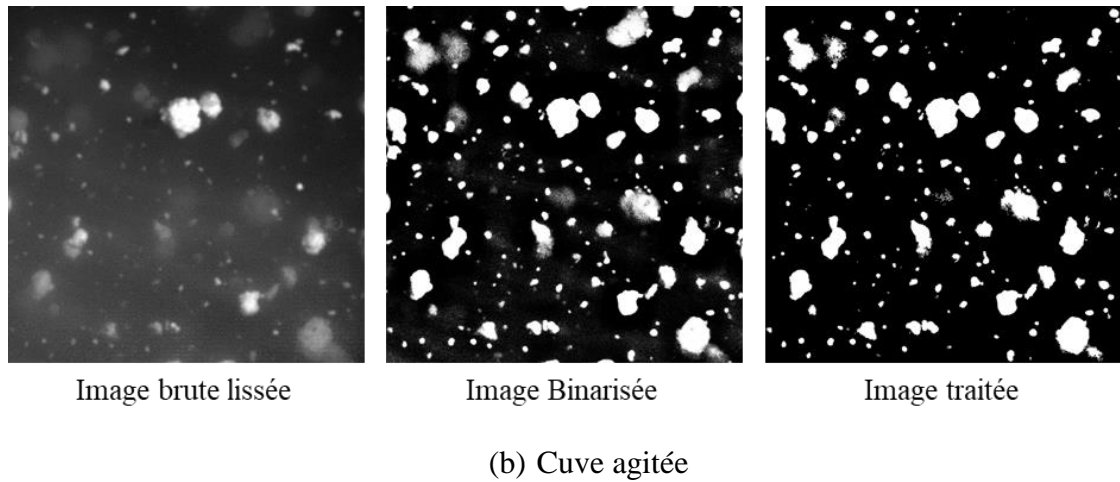


Figure II-20 : Binarisation d'images lissées et post-traitement des images binarisées

Les agrégats présents sur l'image binarisée sont détectés par la fonction "bwlabel" de Matlab : sont considérés comme disjoints deux agrégats qui ne se touchent que par l'angle d'un seul pixel. Ensuite, la fonction "regionprops" analyse ces agrégats et permet de déterminer les propriétés morphologiques. Les agrégats identifiés sont ainsi listés et les distributions en nombre ou en surface d'une caractéristique morphologique sont calculées directement en comptant le nombre ou la surface totale des agrégats (proportion de la population) dans chaque classe.

3.2. Propriétés morphologiques

Les propriétés morphologiques font référence à la taille, la forme et la structure des agrégats.

3.2.1. Propriétés liés à la taille des agrégats

Comme cela a été rappelé précédemment, la diffraction laser permet d'obtenir un diamètre optique équivalent. En fait, la taille des particules obtenue est assimilée au diamètre de la sphère ayant même volume que la particule ou l'agrégat.

Par ailleurs, le traitement d'images (par le morphogranulomètre ou in situ via la caméra) permet de mesurer les caractéristiques de chaque image binaire d'un agrégat et fournit des statistiques basées sur le nombre ou la surface des agrégats. Comme cela a été présenté dans le chapitre I, ce traitement permet de déterminer le périmètre et l'aire de chaque agrégat, ainsi que la longueur, la largeur, la distance maximale, le rayon de giration, etc. Dans ce travail, nous avons en particulier choisi de représenter la taille des agrégats par le diamètre du cercle équivalent CED (Circle Equivalent Diameter) défini comme le diamètre d'un cercle ayant la même surface que l'image 2D de l'agrégat :

$$CED = 2 \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad \text{II-6}$$

Où A est l'aire de l'agrégat obtenue directement par le décompte des pixels appartenant à l'image de l'agrégat et converti en μm^2 .

3.2.2. Propriétés liés à la forme des agrégats

À partir des données fournies par le traitement d'images (par le morphogranulomètre ou in situ), il est également possible de déterminer des paramètres caractéristiques de la forme des agrégats, tels que la circularité, la convexité, la solidité, le rapport d'aspect, etc. Dans cette étude, la circularité (C) a été choisie comme paramètre représentatif de la forme globale et de la rugosité de la surface des agrégats. La circularité est définie comme le rapport du périmètre d'un cercle ayant la même aire que l'image projetée de l'agrégat sur le périmètre réel de l'agrégat :

$$C = \frac{2\sqrt{\pi A}}{P} \quad \text{II-7}$$

Où A est l'aire de l'agrégat (μm^2) et P son périmètre (μm).

La circularité compare la forme d'un agrégat à celui d'un cercle parfait et présente des valeurs comprises entre 0 et 1. Un cercle parfait a une circularité de 1 tandis qu'un objet pointu ou présentant une surface très irrégulière (rugosité de surface importante) a une valeur de circularité qui tend vers 0. La Figure II-21 présente des valeurs du CED et de la circularité pour des objets simples et des agrégats types.

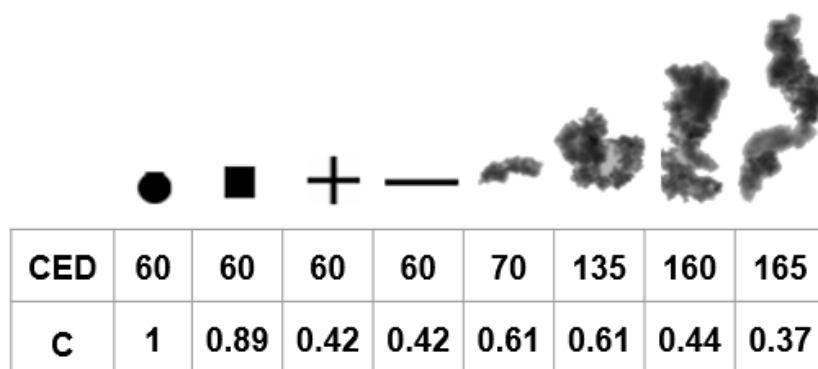


Figure II-21 : Valeurs du CED en μm et de la circularité pour des objets simples et des agrégats types.

Lors du traitement d'images, des valeurs de circularité supérieures à 1 peuvent parfois être obtenues, ce qui contredit la définition de la circularité, dont la valeur maximale correspondant

à un disque parfait est 1. En fait, cela est dû à une sous-estimation du périmètre des agrégats, surtout lorsque ce dernier n'est constitué que de quelques dizaines de pixels, où l'erreur n'est pas négligeable. En effet, la fonction "regionprops" de Matlab calcule le périmètre comme la somme des distances entre les centres des pixels au bord de la région, alors que le véritable périmètre d'une région serait la longueur du contour formé par les côtés des pixels en contact avec l'extérieur de la région (Figure II-22).

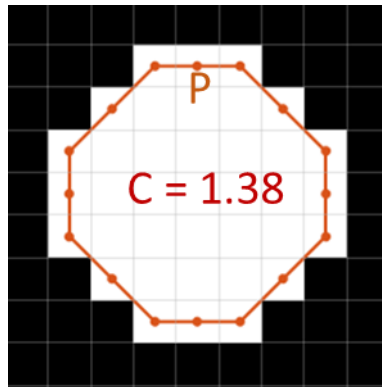


Figure II-22 : Révision de la mesure de la circularité par "regionprops" ; sous-estimation du périmètre

Afin de réduire l'erreur d'estimation du périmètre, c'est le périmètre de Crofton qui a été utilisé pour le calcul de la circularité à partir des images obtenues in situ. La méthode de Crofton est une méthode alternative pour estimer le périmètre d'objets 2D. Elle consiste à compter le nombre d'interceptions de la frontière de l'objet avec un ensemble de lignes orientées dans différentes directions (Lehmann and Legland, 2012; Rivollier, 2010). En général, les orientations d'angles 0 , $\pi/4$, $\pi/2$ et $3\pi/4$ sont considérées et les nombres d'intersections pour chacune de ces lignes sont comptés (notés respectivement i_0 , i_1 , i_2 , i_3) et normalisés selon l'orientation. La moyenne est ensuite calculée en multipliant par π , une valeur représentant l'intégrale des orientations, et en divisant par le nombre d'orientations utilisées (Figure II-23). Le périmètre de Crofton P est alors calculé par l'équation suivante :

$$P = \frac{\pi}{4} \left(i_0 + \frac{i_1}{\sqrt{2}} + i_2 + \frac{i_3}{\sqrt{2}} \right) \quad \text{II-8}$$

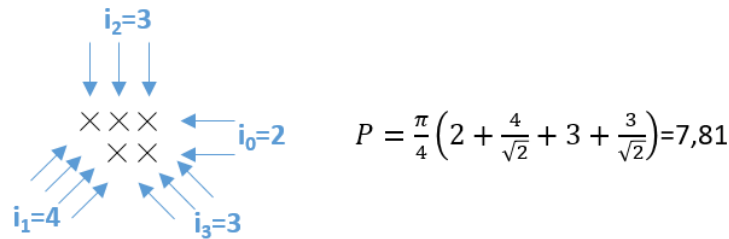


Figure II-23 : Calcul de périmètre de Crofton.

Cette approche permet de corriger des erreurs relativement importantes sur le périmètre des agrégats de taille moyenne, et donc de mieux caractériser leur forme notamment la circularité. La distribution (en surface et en nombre) du périmètre déterminée par la méthode de Crofton a été comparée à celle du périmètre obtenu directement par regionprops de Matlab (Figure II-24). Les résultats sont assez similaires. Dans la suite, le périmètre de Crofton sera retenu car il apporte une correction aux valeurs de circularité.

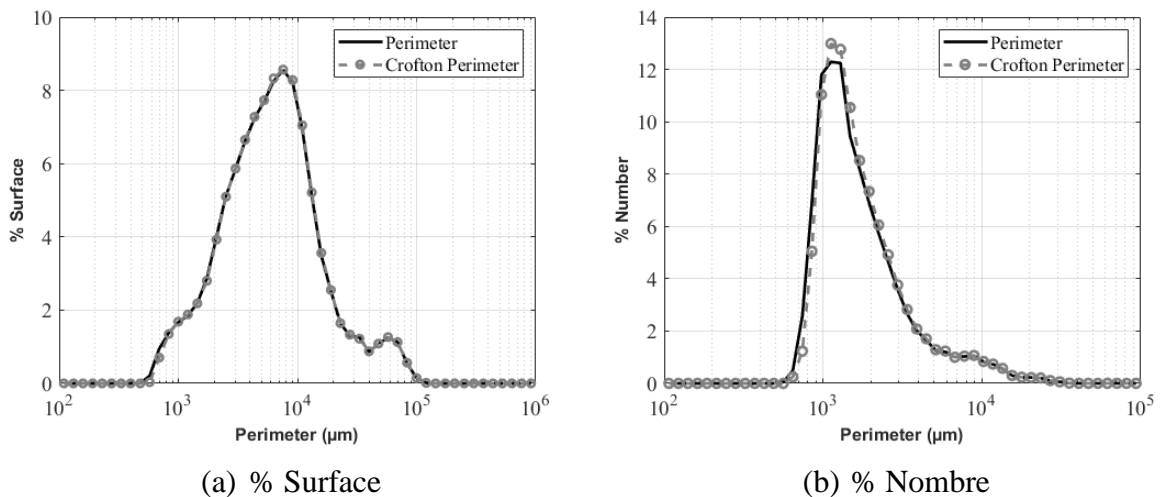


Figure II-24 : Distributions du périmètre de Crofton en μm et du périmètre obtenu par "regionprops".

3.2.3. Propriétés liés à la structure des agrégats

a. Dimension fractale volumique

La structure de l'ensemble des agrégats peut être caractérisée par la valeur de la dimension fractale volumique D_3 , qui décrit la manière dont un objet occupe l'espace. Elle peut être utilisée pour caractériser la compacité d'un agrégat ; les agrégats lâches ayant une dimension fractale faible et les agrégats plus compacts une dimension fractale plus élevée. Sa valeur varie entre 1

et 3. La Figure II-25 montre des exemples d'agrégats avec différentes valeurs de dimension fractale volumique.

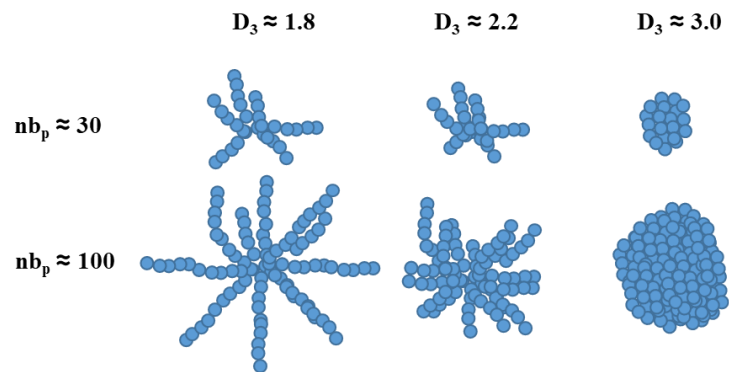


Figure II-25 : Valeurs typiques de la dimension fractale volumique pour des agrégats produits avec 30 et 100 particules primaires

La dimension fractale volumique pour un agrégat fractal peut être déterminée par diffraction laser à partir de la connaissance de l'intensité diffusée $I(k)$ qui peut être exprimée par :

$$I(k) \propto S(k)P(k) \quad \text{II-9}$$

Où $P(k)$ et $S(k)$ sont respectivement les facteurs de forme et de structure ; k (m^{-1}) est le vecteur d'onde de la lumière diffusée donné en fonction de l'angle de diffusion θ par l'équation :

$$k = \frac{4\pi n}{\chi} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{II-10}$$

Où n (-) est l'indice de réfraction du milieu dispersant et χ (m) la longueur d'onde du rayonnement incident.

Le facteur de forme $P(k)$ représente l'intensité diffusée par des particules primaires sphériques. Quant au facteur de structure $S(k)$, il peut être exprimé de différentes manières selon les valeurs prises par k en rapport avec le Rayon de giration des agrégats (R_g). Comme l'illustre la Figure II-26, Sorensen, 2001, a défini trois domaines :

- Le régime de Guinier lorsque $k < R_g^{-1}$ où :

$$I(k) \propto S(k) \propto \left[1 - \frac{1}{3}(kR_g)^2\right] \quad \text{II-11}$$

- Le régime fractal lorsque $R_g^{-1} \ll k \ll r_0^{-1}$ où r_0 est le rayon des particules primaires. Le facteur de structure varie selon une fonction en loi puissance de la dimension fractale:

$$I(k) \propto S(k) \propto k^{-D_3} \quad \text{II-12}$$

- Le régime de Porod $k \gg r_0^{-1}$ où le facteur de structure est en puissance -4 du vecteur d'onde.

La dimension fractale est donc déterminée en exploitant la partie linéaire de la courbe de $\log(I)$ en fonction de $\log(k)$ dans le régime fractal.

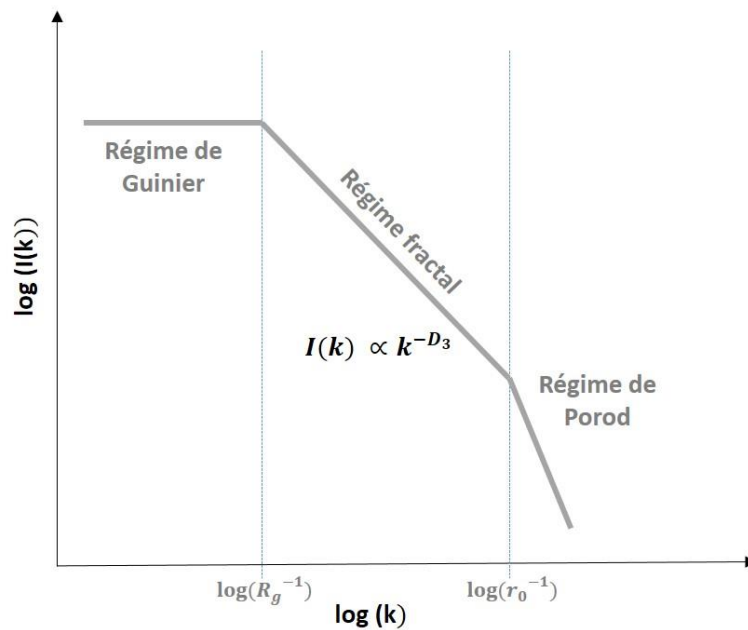


Figure II-26 : Différents régimes de diffusion de la lumière par des agrégats fractals (d'après Sorensen, 2001)

Cette méthode de détermination comporte toutefois quelques subtilités. Le régime fractal doit être défini en utilisant l'approximation de Rayleigh-Debye-Gans, qui n'est rigoureusement valable que si chaque particule primaire de l'agrégat diffuse la lumière indépendamment des autres et si :

$$|m - 1| \leq 1 \text{ et } \left(\frac{4\pi r_0}{\lambda}\right) |m - 1| \leq 1 \quad \text{II-13}$$

Où m est l'indice de réfraction relatif. En dehors du domaine de validité de la loi, notamment si la taille des particules primaires est équivalente ou supérieure à la longueur d'onde du laser ou si les agrégats formés ont une structure très compacte, Soos et al., 2010, estiment néanmoins que la pente du graphique $\log S(k)$ en fonction de $\log k$ conduit à l'obtention d'un facteur d'échelle, qui n'est pas nécessairement égal à la dimension fractale des agrégats mais qui peut être exploité pour caractériser la structure des agrégats.

Dans notre cas, l'indice de réfraction relatif du latex dans l'eau est égal à $m = 1,528$ et le diamètre des particules primaires de latex est d'environ 300 nm, donc inférieur à la longueur d'onde des lasers (lumière bleue 470 nm et lumière rouge 633 nm). Par conséquent, on se trouve en limite de la validité de la loi, mais comme décrit dans la littérature par Ehrl et al., 2008, et Sorensen, 2001, un facteur d'échelle (ou une dimension fractale) peut être estimé à partir de la pente de la partie linéaire décroissante de la courbe $\log(I)$ en fonction de $\log(k)$.

b. Dimension fractale 2D

Pour caractériser la structure de l'ensemble des agrégats, il est par ailleurs possible d'exprimer différentes dimensions fractales à partir des données morphologiques fournies par le morphogranulomètre ou l'imagerie in situ. En général, les dimensions fractales sont calculées par la relation entre une propriété intrinsèque (masse, surface ou périmètre) et une propriété caractéristique (longueur effective ou échelle de résolution), comme le suggèrent Florio et al., 2019, qui montrent l'importance de distinguer ces propriétés pour la validité du calcul des dimensions fractales d'un objet en forme de "cluster". La Figure II-27 illustre la différence entre les propriétés intrinsèques et caractéristiques et la relation entre elles. La Figure de gauche montre comment mesurer la surface intrinsèque A_s (région rayée) et le périmètre P_s (noir plein) d'un agrégat. Un cercle caractéristique est tracé sur l'agrégat de droite, montrant la surface caractéristique (région rayée) et le périmètre (noir plein) de l'agrégat. La longueur caractéristique est le rayon ou le diamètre du cercle.

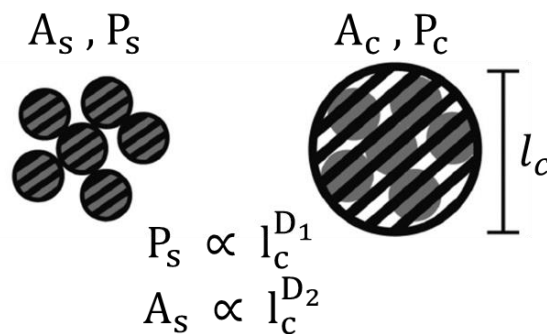


Figure II-27 : Distinction entre valeurs caractéristiques et valeurs intrinsèques et exemples de dimensions fractales associant les deux (Florio et al., 2019).

La dimension fractale bidimensionnelle (D_2) est utilisée dans ce travail. Elle correspond à l'exposant de la relation en loi puissance entre la surface intrinsèque (surface réelle de l'agrégat) (A_s) et une longueur caractéristique (l_c) de l'agrégat :

$$A_s \propto l_c^{D_2}$$

II-14

La distance maximale, qui correspond à la distance la plus éloignée entre deux points du périmètre, également définie comme le diamètre maximal de Feret, a été choisie dans ce travail comme longueur caractéristique des agrégats. D_2 peut prendre des valeurs entre 1 et 2. Une valeur proche de 1 correspond à un objet linéaire, tandis qu'une valeur de 2 correspond à un disque étant donné que la surface est proportionnelle au carré de la longueur. La Figure II-28 montre des exemples d'agrégats avec leurs valeurs de dimension fractale D_2 .

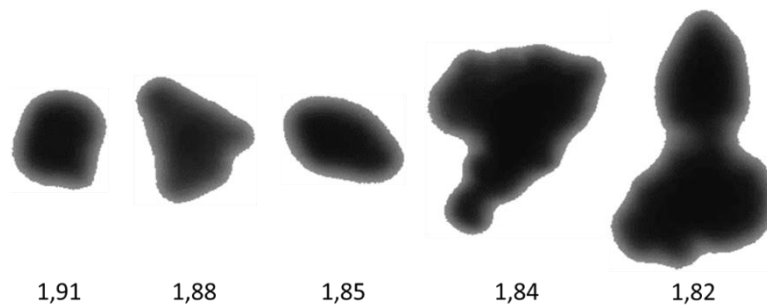


Figure II-28 : Valeurs de de la dimension fractale D_2 pour des exemples d'agrégats

Comme illustre la Figure II-29, la dimension fractale D_2 est déterminée pour l'ensemble des agrégats à partir de la pente de la courbe $\log(A_s)$ en fonction de $\log(l_c)$.

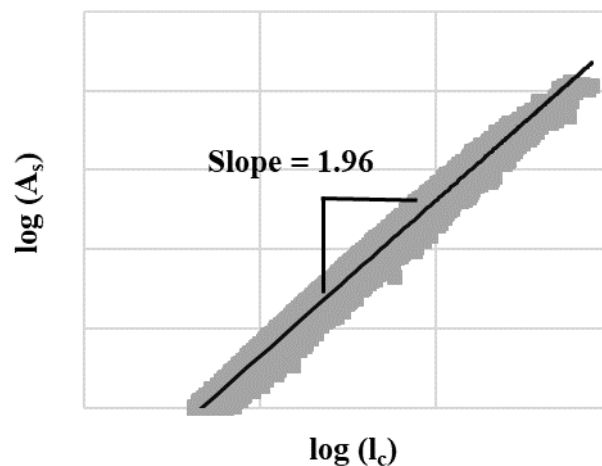


Figure II-29 : Détermination de la dimension fractale D_2 pour l'ensemble des agrégats

3.3. Détermination des distributions

Les résultats seront présentés sous la forme de distributions en nombre, en surface ou en volume. Les fractions attribuées à la classe $[X_i, X_{i+1}]$ sont données par les équations suivantes :

$$N_i = \frac{N_{ci}}{N_t} \times 100 \quad \text{II-15}$$

$$S_i = \frac{S_{ci}}{S_t} \times 100 \quad \text{II-16}$$

$$V_i = \frac{V_{ci}}{V_t} \times 100 \quad \text{II-17}$$

Où :

- N_i , S_i et V_i sont respectivement la fraction (%) en nombre, surface et volume attribuée à la classe $[X_i, X_{i+1}]$
- N_{ci} , S_{ci} et V_{ci} sont respectivement le nombre, la somme des surfaces et la somme des volumes des particules de la classe $[X_i, X_{i+1}]$
- N_t , S_t et V_t sont respectivement le nombre total, la surface totale et le volume total des particules de l'échantillon

De par leur définition, les distributions en volume ou en surface donnent une représentativité plus importante aux grands/gros agrégats (ceux dont le volume et la surface sont élevés) alors que la distribution en nombre focalise sur les agrégats les plus nombreux. La Figure II-30 présente un exemple d'une distribution granulométrique en nombre, en surface et en volume. La contribution de chaque particule à une distribution en nombre est la même ; les particules ont exactement la même pondération, quelle que soit leur taille. En volume, la sensibilité aux petites particules est réduite et les grosses particules dominent la distribution. Il en va de même pour la distribution de surface, qui contient le plus d'informations sur les grosses particules. Toutefois, cette distribution se déplace encore plus vers la droite pour les particules poreuses dont la surface est plus grande (Romphophak, 2021).

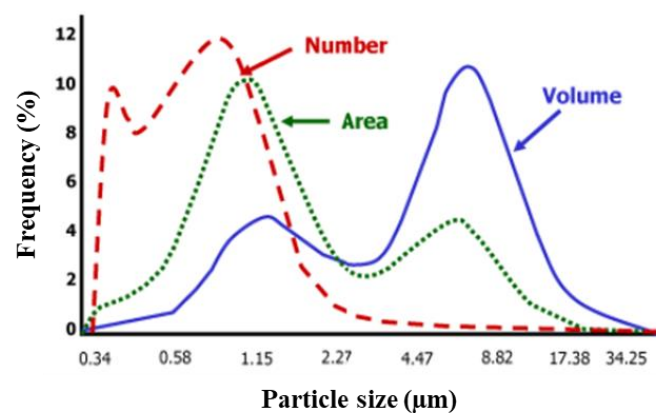


Figure II-30 : Représentation d'une distribution granulométrique en nombre, en surface et en volume, selon HORIBA® ("Particle Size Result Interpretation," n.d.)

Matériels et méthodes

Les distributions de tailles, représentées en échelle logarithmique, sont données sur n_c classes réparties géométriquement entre $[X_1, X_{n_c+1}]$:

$$X_i = X_1 \times \left(\exp \left(\frac{\ln \left(\frac{X_{n_c+1}}{X_1} \right)}{n_c} \right) \right)^{(i-1)} \quad \text{II-18}$$

Pour une classe $[X_i, X_{i+1}]$, la fraction est associée à la moyenne géométrique des limites de la classe :

$$\bar{d}_i = \sqrt{X_i X_{i+1}} \quad \text{II-19}$$

Le nombre de classes et l'étendue de la taille dépendent des techniques de mesure. Ils sont indiqués dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Répartition des classes de distribution de taille selon la technique de mesure

	Diffraction laser	Morphogranulomètre	Imagerie in situ
X_1	0,01	0,01	10
X_{n_c+1}	2100	3100	10000
n_c	96	92	50

Les distributions de taille permettent d'obtenir des valeurs des diamètres caractéristiques, dont le mode, qui correspond à la taille la plus probable (pic de la distribution), et le diamètre médian D_{50} , largement utilisé pour caractériser la granulométrie des particules, et qui correspond à la valeur pour laquelle la moitié de la population a une taille au-dessus de cette dimension, et l'autre moitié en-dessous. Il est également possible d'extraire les valeurs D_{10} et D_{90} , qui sont respectivement les diamètres des particules pour lesquels 10% et 90% des particules de l'échantillon ont une taille inférieure à cette dimension.

Les distributions de circularité (et d'autres propriétés de forme) sont données sur n_c classes réparties linéairement entre $[X_1, X_{n_c+1}]$:

$$X_i = X_1 + (i - 1) \left(\frac{X_{n_c+1} - X_1}{n_c} \right) \quad \text{II-20}$$

Pour une classe $[X_i, X_{i+1}]$, la fraction est associée à la moyenne arithmétique des limites.

$$\bar{C}_i = \frac{X_i + X_{i+1}}{2} \quad \text{II-21}$$

Elles sont réparties entre 0 et 1 sur 40 classes pour les résultats de morphogranulomètre et sur 20 classes pour celle de l'imagerie in situ (la progression arithmétique est respectivement de 0,025 et de 0,05).

4. Caractérisation de l'écoulement dans la cuve agitée pilote

L'hydrodynamique dans la cuve de 20 L (présentée au "Chapitre II :2.3") a été analysée. Des mesures PIV bidimensionnelles 2D2C (deux composantes (2C) de la vitesse instantanée dans un plan (2D)) ont été réalisées pour caractériser l'écoulement turbulent dans la cuve en présence d'un fluide newtonien de faible viscosité (8 L d'eau).

4.1. Composantes du système PIV

Le système PIV comporte quatre composantes principales (voir Figure II-31) :

- Source de lumière (laser)
- Dispositif d'acquisition des images (caméra numérique)
- Particules d'ensemencement
- Mire d'étalonnage

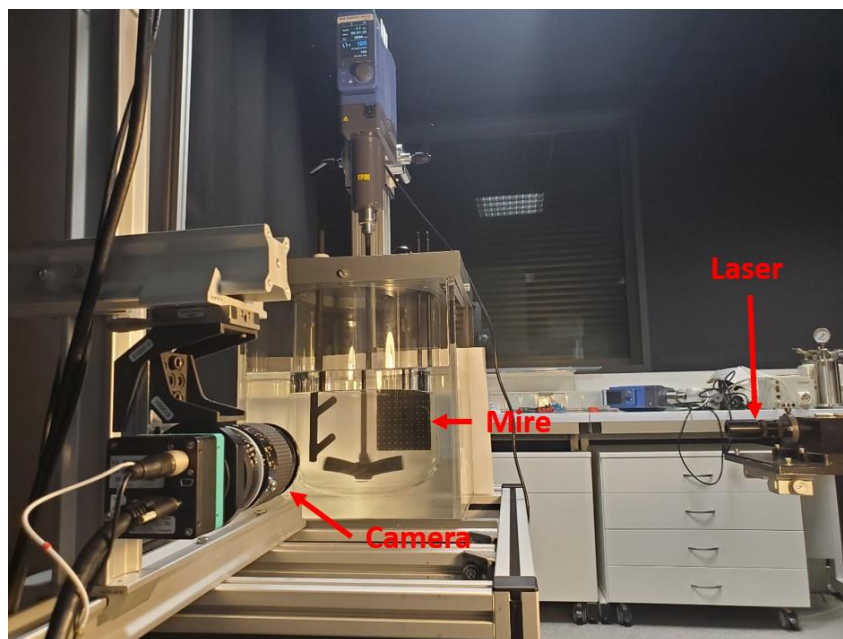


Figure II-31 : Dispositif expérimental de mesures PIV

4.1.1. Principe

La vélocimétrie par image de particules, ou Particle Image Velocimetry (PIV) en anglais, est une technique d'imagerie tomographique non intrusive qui permet de mesurer la vitesse instantanée d'écoulement d'un fluide dans un plan illuminé par une nappe laser synchronisée avec une caméra numérique. Pour réaliser la mesure, le fluide estensemencé de très petites particules-traceurs qui suivent son mouvement et qui entraînent la diffusion de la lumière laser qui les illumine. Les positions des particules sont enregistrées par la caméra à deux instants successifs (Δt). Une procédure de traitement d'images est ensuite utilisée pour déterminer les déplacements relatifs de groupes de particules qui sont supposés se déplacer à la même vitesse que le fluide (voir Figure II-32). Cette procédure consiste à diviser l'image du plan de mesure en petites fenêtres d'interrogation et à associer à chaque fenêtre le vecteur de déplacement local le plus probable, en utilisant un algorithme de corrélation croisée (relatif aux deux images successives prises avec un décalage temporel défini) (Keane and Adrian, 1992). Des précisions sur cette technique sont disponibles dans des travaux antérieurs (Gabelle et al., 2016; Xie et al., 2018; Fernandes del Pozo et al., 2020). A partir du temps entre les deux images (Δt) et du déplacement le plus probable mesuré dans chaque direction (Δd), il est possible de déduire les deux composantes du vecteur vitesse associé à chaque fenêtre; on obtient ainsi un champ 2D des deux composantes de la vitesse du fluide en balayant toutes les fenêtres d'interrogation.

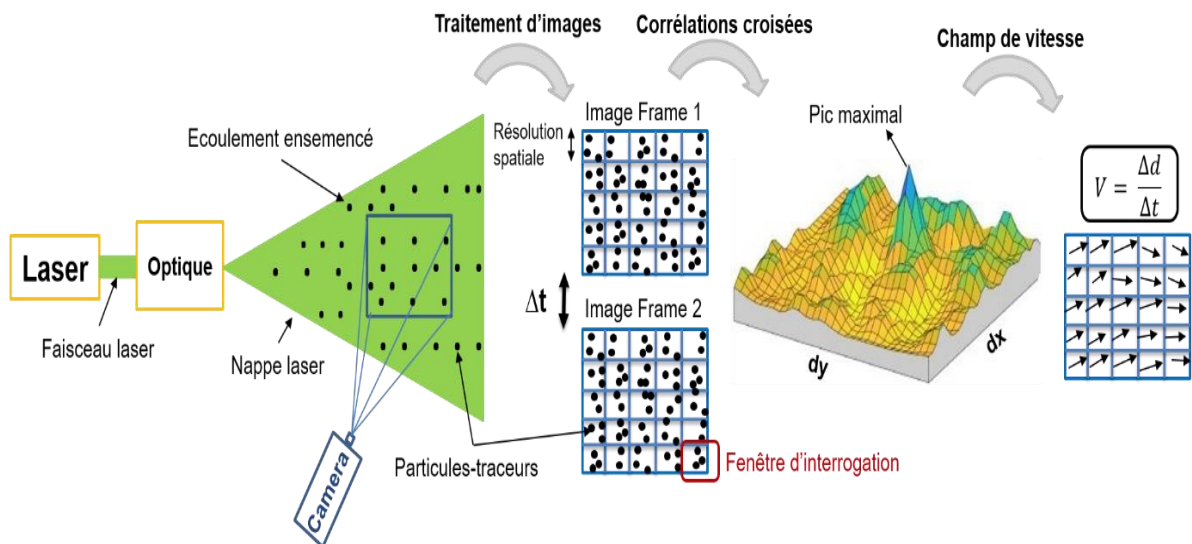


Figure II-32 : Schéma de principe de mesure par PIV (“Measurement Principles of PIV - Dantec Dynamics,” n.d.).

4.1.2. Laser

Le laser utilisé est de type Nd : YAG à double cavité qui permet de générer des impulsions lumineuses de 45 mJ ayant une longueur d'onde de 532 nm. Une optique est montée sur la tête du laser pour réaliser une nappe qui illumine le plan d'étude. Un synchroniseur, fourni par Dantec Dynamics, permet la synchronisation avec la caméra et un PC pour contrôler le système et traiter les images enregistrées à l'aide d'un logiciel dédié (DynamicStudio 7.6).

4.1.3. Caméra

Pour la prise d'images, deux caméras avec un capteur CCD de 2032x2032 pixels mais des distances focales différentes ont été utilisées suivant la taille du plan d'étude :

- Une caméra Nikon Micro-Nikkor 105 mm f/2.8G pour un plan de mesure de 108x108 mm²)
- Une caméra Nikon Ai Nikkor 200 mm f/4D pour des plans de mesure plus petits (40x40 mm² et 21x21 mm²)

L'optique du dispositif de réception doit être équipée d'un filtre approprié centré sur la longueur d'onde d'émission des particules d'ensemencement (532 nm) pour obtenir la meilleure qualité de signal et pour éviter les réflexions parasites de l'éclairage ambiant.

4.1.4. Particules d'ensemencement

Des traceurs appropriés sont nécessaires pour différents types d'écoulement. Des particules polymères fluorescentes sphériques (PMMA-RhB, 1 – 20 µm) fournies par Dantec Dynamics (Skovlunde, Danemark) sont utilisées comme traceurs en raison de leur capacité à générer une bonne traçabilité de l'écoulement, une diffusion suffisante de la lumière et des signaux de haute visibilité. Elles sont caractérisées par leur nombre de Stokes faible généralement utilisé comme un indicateur de la traçabilité des particules :

$$St = \frac{\rho_p d_p U}{18\mu} \quad \text{II-22}$$

Où $\rho_p = 0,25 \text{ g/cm}^3$ la densité des particules, $d_p = 1 - 20 \text{ µm}$ leur diamètre, $\mu = 10^{-3} \text{ Kg/(m.s)}$ la viscosité dynamique de fluide et $U \text{ (m/s)}$ sa vitesse. En considérant la vitesse maximale du fluide (vitesse au bout de l'agitateur U_{tip}), le Tableau II-3 montre les valeurs du nombre de Stokes en fonction des vitesses de rotation appliquées. Les valeurs obtenues permettent de considérer que la majorité des particules d'ensemencement suivent fidèlement le fluide d'étude.

Tableau II-3 : Estimation du nombre de Stokes suivant la vitesse de rotation

N (tr/min)	U_{tip} (m/s)	d_p (μm)	St (-)
50	0,42	1 - 20	0,006 - 0,12
100	0,84	1 - 20	0,012 - 0,24
150	1,26	1 - 20	0,018 - 0,36

La concentration des particules dans la zone de mesure doit être la plus homogène possible; elle doit être suffisante pour obtenir des vecteurs dans chaque zone d'interrogation de l'image, mais pas trop forte pour ne pas pénaliser le contraste de l'image. Les particules sont diluées avec de l'eau avant d'être ajoutées à l'écoulement. Dans notre cas, environ 2 mL de particules ont été utilisés pour 8 L d'eau avec une concentration massique de particules de 0,0625 g/L.

4.1.5. Mire

Une mire 2D composée d'une plaque sur laquelle sont percés 100 points, ayant chacun un diamètre de 1 mm et espacés les uns des autres de 10 mm, est utilisée pour calibrer le système avant la mesure (voir Figure II-31).



Figure II-33 : Mire d'étalonnage

4.2. Mise en œuvre

4.2.1. Paramètres hydrodynamiques

Pour caractériser l'écoulement turbulent généré par le mobile, des mesures sans contre-pale à 50 et 100 tr/min ont été effectuées. De même, des mesures avec le déflecteur à deux doigts ont été effectuées à 100 et 150 tr/min afin de tester l'influence de sa présence sur l'écoulement. Les grandeurs hydrodynamiques (voir Tableau II-4) ont été estimées en déterminant le nombre de puissance en fonction du nombre de Reynolds en se basant sur la corrélation donnée par

Sirasitthichoke and Armenante, 2017, pour un mobile ayant une configuration similaire (Equation I-28 et Tableau I-1). Les différentes équations permettant de déterminer les paramètres hydrodynamiques sont définies au chapitre I (Equations I-20, I-19, I-23, I-24, I-25).

Tableau II-4 : Estimation des grandeurs hydrodynamiques suivant les conditions opératoires

N (tr/min)	Défecteur	Re (-)	N_p (-)	P_w (W)	ε (m ² /s ³)	η (μm)	G (s ⁻¹)
50	Non	21600	0,365	0,023	0,003	135	55
100	Non	43200	0,320	0,160	0,020	85	140
	Oui	43200	0,529	0,265	0,033	75	180
150	Oui	64800	0,514	0,870	0,109	55	330

4.2.2. Résolution spatiale

Une calibration du système est indispensable pour transformer les coordonnées des pixels de l'image en unités métriques. Le principe de base consiste à prendre une image de la mire et à spécifier la distance entre deux points éloignés diagonalement. En outre, un centre de l'image est ensuite spécifié pour déterminer la position exacte du plan de mesure dans la cuve.

Pour une description plus complète et précise de l'écoulement, les images de la caméra (2032x2032 pixels) sont divisées en fenêtres d'interrogation de taille minimale (16x16 pixels). Leur taille est déterminée en fonction de la densité des particules. En effet, un nombre de particules compris entre 5 et 20 dans chaque fenêtre d'interrogation est recommandé lors de l'acquisition des données (Keane and Adrian, 1992; Thielicke and Stamhuis, 2014). Les valeurs de la résolution spatiale Δx (filtre PIV) sont reportées en fonction de la taille du plan d'étude dans le Tableau II-5. Elles correspondent aux tailles d'une fenêtre d'interrogation en μm qui varient selon la taille du plan de mesure.

Tableau II-5 : Résolution spatiale Δx (filtre PIV) suivant la taille du plan d'étude

Taille du plan (mm ²)	Image (pixels)	Focale caméra (mm)	Filtre PIV (μm)
108x108	2032x2032	105	852
40x40	2032x2032	200	315
21x21	2032x2032	200	170

4.2.3. Temps d'acquisition

A partir de la résolution spatiale Δx (filtre PIV), il est possible de déterminer un temps entre une paire d'images lié au déplacement maximal des particules dans une fenêtre d'interrogation (Rampoux et al., 2022). Les valeurs du temps d'acquisition Δt sont reportées en fonction de la taille du plan d'étude et de la vitesse de rotation dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Temps d'acquisition suivant la taille du plan d'étude et la vitesse de rotation

Taille plan (mm ²)	N (tr/min)	Filtre PIV (μm)	Temps d'acquisition Δt (μs)
108x108	50	852	2000
	100	852	1500
	150	852	1000
40x40	100	315	500
21x21	100	170	200

4.3. Post-traitement et analyse statistique

Plusieurs techniques de traitement des images peuvent être utilisées par le logiciel DynamicStudio 7.6 pour éliminer les vecteurs erronés ou douteux et pour remplacer ces vecteurs lorsque leur nombre est faible à partir d'une interpolation des valeurs les entourant (Gabelle, 2012). Un filtre est utilisé pour supprimer les vecteurs vitesse hors de la gamme d'étude. Pour valider les vecteurs mesurés, le rapport signal/bruit peut être analysé en comparant la valeur du pic de corrélation principal avec le deuxième pic le plus élevé. Une mesure est considérée comme valide si ce rapport est supérieur à un certain seuil préconisé (généralement 1,2 d'après Xue et al., 2013). Lors du traitement des données, un masque est créé pour cacher la zone balayée par les pales du mobile et un autre pour masquer la surface libre du fluide. La Figure II-34 présente le plan d'acquisition avec la configuration de référence de la cuve. La contre-pale est placée à 135° du plan de mesure qui est situé au-dessus du mobile et traversant son axe (de taille de $108 \times 108 \text{ mm}^2$). L'analyse statistique est effectuée en un point de coordonnées ($x=20$, $y=30$). Après le calcul des vitesses instantanées par le logiciel Dantec, les images sont exportées au format xlsx pour être traitées par le logiciel Matlab 7.2®.

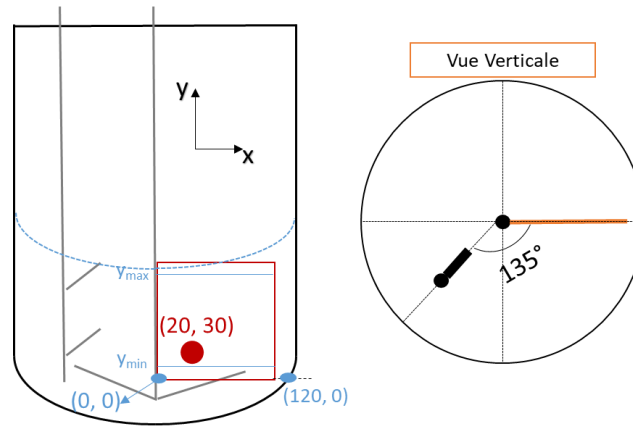


Figure II-34 : Configuration de référence avec le plan de mesure de 108x108 mm²

4.3.1. Détermination et analyse statistique du champ moyen

Les vitesses instantanées mesurées dans le plan vertical (O, x, y) sont notées u_i et v_i dans les directions x et y respectivement, où i est l'indice correspondant à chaque acquisition. De manière théorique, on peut calculer dans chaque direction une valeur moyenne de chaque composante de la vitesse en fonction du nombre d'acquisitions N (moment d'ordre 1) :

$$\bar{u} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N u_i \quad \text{II-23}$$

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i \quad \text{II-24}$$

La qualité des résultats obtenus par traitement statistique dépend du nombre d'acquisitions. Pour vérifier la validité de la mesure, la convergence statistique des vitesses moyennes a été vérifiée en différents points des champs mesurés. La Figure II-35 montre un cas particulier correspondant à la convergence de la vitesse en un point de coordonnées (x=20, y=30) dans le plan de mesure (Figure II-34) pour un essai à 100 tr/min. Les deux composantes de la vitesse convergent rapidement, après 1500 paires d'images.

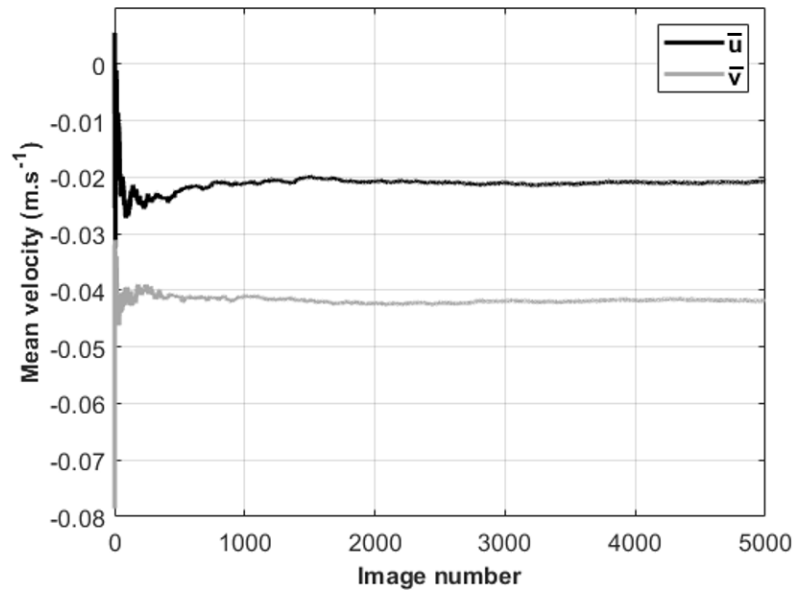


Figure II-35 : Convergence statistique des vitesses moyennes en un point de coordonnées
($x=20, y=30$)

4.3.2. Détermination et analyse statistique du tenseur de Reynolds

Le caractère irrégulier des variations de la vitesse turbulente conduit à la décomposition de la vitesse instantanée en la somme d'une valeur moyenne et d'une valeur fluctuante (décomposition de Reynolds) :

$$u_i = \bar{u} + u_{f_i} \quad \text{II-25}$$

$$v_i = \bar{v} + v_{f_i} \quad \text{II-26}$$

Par définition, la moyenne des vitesses fluctuantes est nulle. Les moyennes de leurs carrés et de leur produit sont calculées pour identifier les différentes composantes du tenseur de Reynolds (moment d'ordre 2) :

$$\overline{u_f^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N u_{f_i}^2 \quad \text{II-27}$$

$$\overline{v_f^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{f_i}^2 \quad \text{II-28}$$

$$\overline{u_f v_f} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N u_{f_i} \cdot v_{f_i} \quad \text{II-29}$$

La convergence statistique de ces composantes est aussi vérifiée en différents points des champs mesurés. La Figure II-36 montre la convergence statistique des composantes du tenseur de

Reynolds après 2000 à 3000 paires d'images en un point de coordonnées (x=20, y=30) dans le plan de mesure (Figure II-34) pour un essai à 100 tr/min.

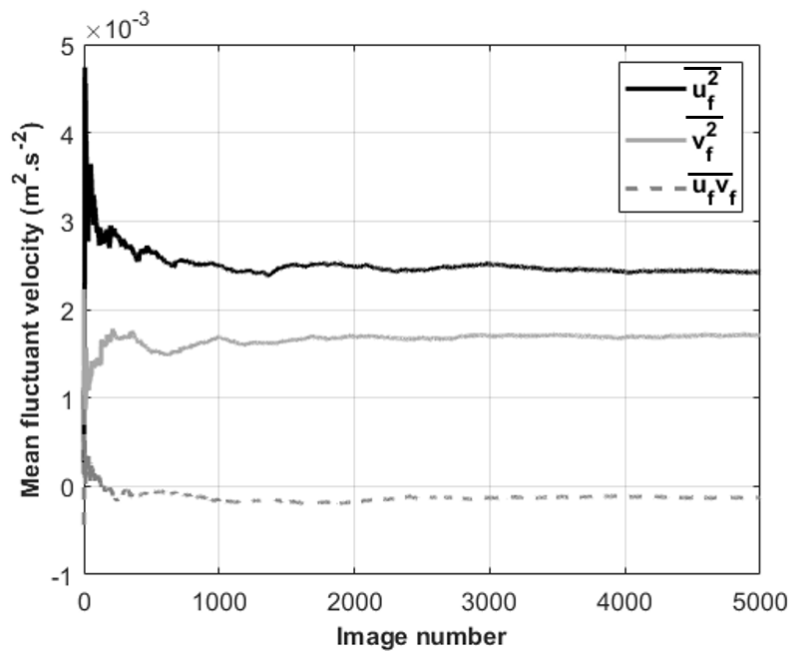


Figure II-36 : Convergence statistique des composantes du tenseur de Reynolds en un point de coordonnées (x=20, y=30)

Pour quantifier l'intensité de la turbulence dans l'écoulement, la partie mesurable en 2D de l'énergie cinétique turbulente TKE (m²/s²) est déterminée comme la somme des moyennes quadratiques des vitesses fluctuantes mesurées :

$$\text{TKE} = \overline{u_f^2} + \overline{v_f^2} \quad \text{II-30}$$

Un point important à considérer lors de la mesure de ces composantes est la résolution spatiale Δx de la taille d'une fenêtre d'interrogation. Sa valeur doit être suffisamment petite pour capter la micro-échelle de Taylor λ , déterminée à partir de l'énergie cinétique et du taux de dissipation d'après l'équation I-22, afin de considérer que la mesure de l'énergie cinétique turbulente est valide.

4.3.3. Détermination et analyse statistique de la dissipation de l'énergie cinétique

La dissipation visqueuse de l'énergie cinétique turbulente est définie à partir des gradients de vitesse fluctuante. Elle est déterminée dans les trois directions de l'écoulement comme la somme de 12 termes : neuf gradients de vitesse au carré et trois gradients de vitesse croisés. Elle peut être représentée comme suit :

$$\varepsilon = \nu \left\{ \begin{array}{l} 2 \left[\overline{\left(\frac{\partial u_f}{\partial x}\right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial v_f}{\partial y}\right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial w_f}{\partial z}\right)^2} \right] \\ + \overline{\left(\frac{\partial u_f}{\partial y}\right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial v_f}{\partial x}\right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial u_f}{\partial z}\right)^2} \\ + \overline{\left(\frac{\partial w_f}{\partial x}\right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial v_f}{\partial z}\right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial w_f}{\partial y}\right)^2} \\ + 2 \left[\overline{\frac{\partial u_f}{\partial y} \frac{\partial v_f}{\partial x}} + \overline{\frac{\partial u_f}{\partial z} \frac{\partial w_f}{\partial x}} + \overline{\frac{\partial v_f}{\partial z} \frac{\partial w_f}{\partial y}} \right] \end{array} \right\} \quad \text{II-31}$$

Avec w la troisième composante de la vitesse suivant la direction z du repère (0, x, y, z).

La PIV 2D permet la mesure de quatre des neuf gradients de vitesse, ce qui permet le calcul de cinq des douze termes de l'équation. Les distributions des gradients de vitesse mesurés pour le cas de référence sont représentées sur la Figure II-37. Ces distributions montrent la possibilité de considérer la turbulence comme statistiquement isotrope afin d'estimer des gradients non mesurés. En fait, on peut estimer que :

$$\overline{\left(\frac{\partial u_f}{\partial y}\right)^2} = \overline{\left(\frac{\partial v_f}{\partial x}\right)^2} = 2 \overline{\left(\frac{\partial u_f}{\partial x}\right)^2} = 2 \overline{\left(\frac{\partial v_f}{\partial y}\right)^2} \quad (\text{Figure a et b}) \quad \text{II-32}$$

$$\overline{\frac{\partial u_f}{\partial y} \frac{\partial v_f}{\partial x}} = -\frac{1}{2} \overline{\left(\frac{\partial u_f}{\partial x}\right)^2} = -\frac{1}{2} \overline{\left(\frac{\partial v_f}{\partial y}\right)^2} \quad (\text{Figure a et c}) \quad \text{II-33}$$

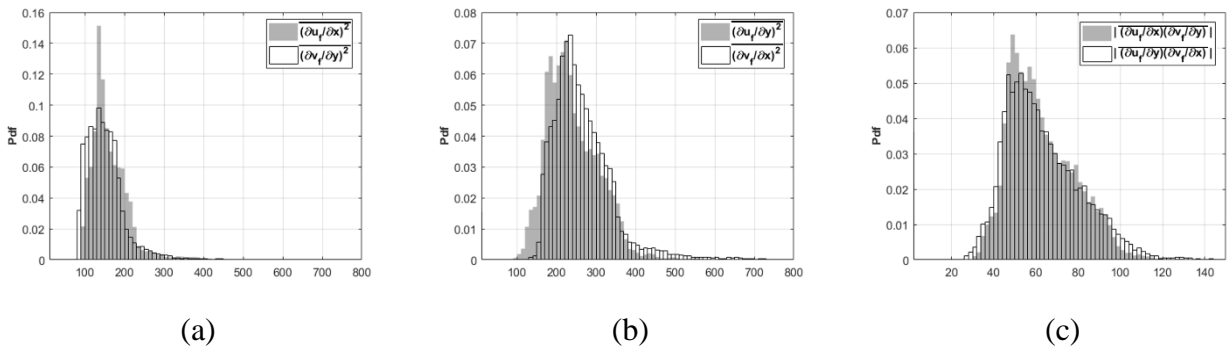


Figure II-37 : Distributions des gradients de vitesse mesurés (avec la contre-pale en position 1 à 100 tr/min dans le plan de mesure de taille 108x108 mm²).

Ainsi, pour déterminer le taux de dissipation, les termes inconnus seront estimés à partir des gradients mesurés, en considérant la turbulence comme statistiquement isotrope (Sharp et al., 2000) :

$$\overline{\left(\frac{\partial u_f}{\partial z}\right)^2} = \overline{\left(\frac{\partial v_f}{\partial z}\right)^2} = \overline{\left(\frac{\partial w_f}{\partial x}\right)^2} = \overline{\left(\frac{\partial w_f}{\partial y}\right)^2} = \frac{1}{2} \left\{ \overline{\left(\frac{\partial u_f}{\partial y}\right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial v_f}{\partial x}\right)^2} \right\} \quad \text{II-34}$$

$$\overline{\left(\frac{\partial w_f}{\partial z}\right)^2} = \frac{1}{2} \left\{ \overline{\left(\frac{\partial u_f}{\partial x}\right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial v_f}{\partial y}\right)^2} \right\} \quad \text{II-35}$$

$$\overline{\left(\frac{\partial u_f}{\partial z}\right)^2} = \overline{\left(\frac{\partial v_f}{\partial z}\right)^2} = \overline{\left(\frac{\partial w_f}{\partial x}\right)^2} = \overline{\left(\frac{\partial w_f}{\partial y}\right)^2} = -\frac{1}{4} \left\{ \overline{\left(\frac{\partial u_f}{\partial x}\right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial v_f}{\partial y}\right)^2} \right\} \quad \text{II-36}$$

Par conséquent, le taux de dissipation sera déterminé à partir des gradients des vitesses mesurées u et v par l'équation suivante :

$$\varepsilon = \nu \left\{ 2 \overline{\left(\frac{\partial u_f}{\partial x}\right)^2} + 2 \overline{\left(\frac{\partial v_f}{\partial y}\right)^2} + 3 \overline{\left(\frac{\partial u_f}{\partial y}\right)^2} + 3 \overline{\left(\frac{\partial v_f}{\partial x}\right)^2} + 2 \overline{\left(\frac{\partial u_f}{\partial y} \frac{\partial v_f}{\partial x}\right)} \right\} \quad \text{II-37}$$

La convergence statistique des moyennes des carrés de gradient de vitesse fluctuante a été vérifiée en différents points des champs mesurés. La Figure II-38 montre que 3000 paires d'images sont nécessaires pour assurer la validité de la mesure du taux de dissipation en un point de coordonnées (x=20, y=30) dans le plan de mesure (Figure II-34) pour un essai à 100 tr/min.

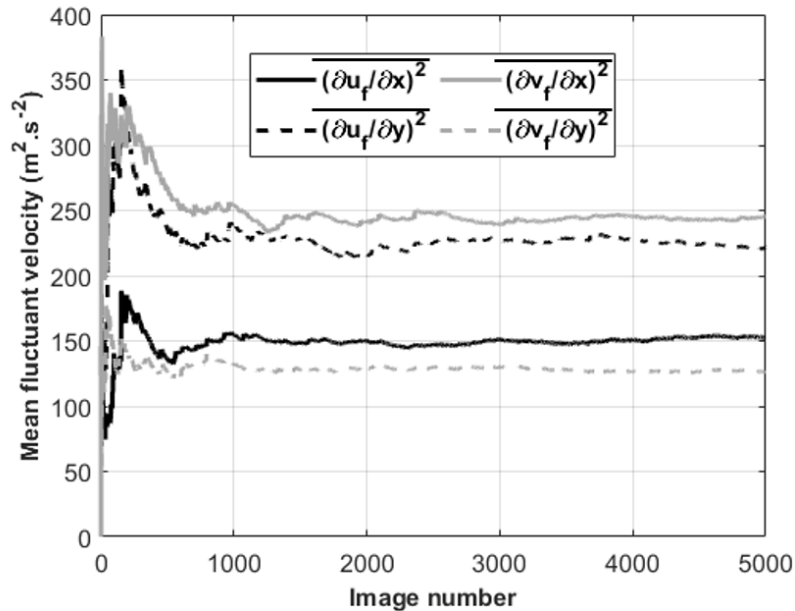


Figure II-38 : Convergence statistique des gradients de vitesse fluctuants en un point de coordonnées (x=20, y=30)

De plus, la résolution spatiale des mesures de PIV doit être prise en compte lors de la mesure du taux de dissipation de la turbulence. Les gradients de vitesse doivent être déterminés avec

une résolution spatiale Δx égale ou inférieure à l'échelle de Kolmogorov η (Equation I-23) pour considérer que l'estimation du taux de dissipation est valide.

4.3.4. Détermination du mouvement organisé

La partie fluctuante de la vitesse peut être décomposée en une composante organisée due au passage périodique des pales (notée \tilde{u}_i et \tilde{v}_i) et une composante turbulente aléatoire (notée u'_i et v'_i) :

$$u_{f_i} = \tilde{u}_i + u'_i \quad \text{II-38}$$

$$v_{f_i} = \tilde{v}_i + v'_i \quad \text{II-39}$$

La méthode POD (Proper Orthogonal Decomposition) est ainsi mise en œuvre pour évaluer l'existence du mouvement organisé (Moreau and Liné, 2006). Il s'agit d'une procédure linéaire qui décompose le champ de vitesse instantané obtenu à partir des mesures PIV en une séquence des structures spatiales variant dans le temps (Lumley, 1967). Il en résulte un ensemble de vecteurs propres (spatiaux orthonormés) $\overline{\phi^{(k)}}$ modulés par des coefficients temporels $a_i^{(k)}(t)$ tels que :

$$\overline{U}_i(\vec{x}, t) = \sum_{k=1}^n a_i^{(k)}(t) \overline{\phi^{(k)}}(\vec{x}) \quad \text{II-40}$$

Où $\overline{U}_i = (u_i, v_i)$ est le vecteur de vitesse instantané dans le plan d'étude, i est un indice qui désigne le numéro du champ instantané, $\vec{x} = (x, y)$ le vecteur position, t le temps et n le nombre de vecteurs $\overline{\phi^{(k)}}$. En effet, les coefficients temporels $a_i^{(k)}(t)$ n'étant pas résolus dans le temps dans notre étude.

Chaque champ de vitesse instantané est représenté par une matrice de L lignes et C colonnes qui se combine en un seul vecteur de m éléments ($2 \times L \times C$). L'ensemble des champs est ensuite stocké dans une seule matrice M de m lignes et N colonnes (nombre de champs instantanés):

$$M = \begin{pmatrix} u_1(x_1, y_1) & u_2(x_1, y_1) & & & & & u_N(x_1, y_1) \\ u_1(x_2, y_1) & u_2(x_2, y_1) & & & & & u_N(x_2, y_1) \\ \vdots & \vdots & & & & & \vdots \\ u_1(x_L, y_C) & u_2(x_L, y_C) & \dots & \dots & \dots & \dots & u_N(x_L, y_C) \\ v_1(x_1, y_1) & v_2(x_1, y_1) & \dots & \dots & \dots & \dots & v_N(x_1, y_1) \\ v_1(x_2, y_1) & v_2(x_2, y_1) & & & & & v_N(x_2, y_1) \\ \vdots & \vdots & & & & & \vdots \\ v_1(x_L, y_C) & v_2(x_L, y_C) & & & & & v_N(x_L, y_C) \end{pmatrix} \quad \text{II-41}$$

Matériels et méthodes

Pour déterminer les vecteurs propres $\overline{\phi^{(k)}}$ et les coefficients $a_i^{(k)}$, il faut diagonaliser la matrice de corrélation C_M (M, M^T) de taille $(2 \times L \times C)^2$ définie comme suit :

$$C_M = \frac{1}{N} M \cdot M^T = \begin{pmatrix} \overline{u^2(x_1, y_1)} & & \\ & \ddots & \\ & & \overline{v^2(x_L, y_C)} \end{pmatrix} \quad \text{II-42}$$

Où M^T est la matrice transposée de M . La trace de la matrice C correspond à l'énergie cinétique totale mesurée dans le plan d'étude. Les valeurs propres $\lambda^{(k)}$ sont exprimées en m^2/s^2 ; elles sont classées par ordre décroissant de sorte que la première valeur propre correspond au mode le plus énergétique et la dernière au moins énergétique.

Chaque vecteur propre a la forme d'un champ de vitesse mais n'a pas de dimension. Il peut être écrit ainsi ($2 \times L \times C$ éléments):

$$\phi = \begin{pmatrix} \phi_x(x_1, y_1) \\ \phi_x(x_2, y_1) \\ \vdots \\ \phi_x(x_L, y_C) \\ \phi_y(x_1, y_1) \\ \phi_y(x_2, y_1) \\ \vdots \\ \phi_y(x_L, y_C) \end{pmatrix} \quad \text{II-43}$$

De plus, les vecteurs spatiaux constituent une base orthonormée, donc le produit contracté entre 2 vecteurs est la matrice identité:

$$(\phi_I \cdot \phi_J) = \delta_{IJ} \quad \text{II-44}$$

Ces vecteurs peuvent être réorganisés pour former une matrice (L, C) de vecteurs locaux qui peut être représentée comme un champ de vecteurs dans le plan (x, y) avec une composante horizontale ϕ_x et une composante verticale ϕ_y .

Les coefficients temporels $a_i^{(k)}$ sont obtenus en projetant chaque champ de vitesse instantanée sur le $K^{\text{ème}}$ vecteur propre par produit scalaire des deux vecteurs $\overline{\phi^{(k)}}$ et \overline{U}_1 :

$$a_i^{(k)} = \left(\overline{\phi^{(k)}} \cdot \overline{U}_1 \right) \quad \text{II-45}$$

Chaque coefficient ne dépend que du vecteur spatial associé. Leur moyenne est nulle et leur variance est donnée par la valeur propre:

$$\lambda_k = \overline{\left(a_i^{(k)} \right)^2} \quad \text{II-46}$$

5. Conclusion

Les particules de latex et les coagulants, ainsi que les dispositifs expérimentaux et les méthodes analytiques utilisés dans ce travail, sont présentés au cours de ce chapitre.

Des particules sphériques de latex MBS ont été utilisées dans les expériences d'agrégation réalisées dans une cuve agitée de 1L. Leur distribution de taille était comprise entre 200 et 800 nm. Les charges négatives à leur surface provenant du groupe carboxylate ont assuré la stabilité de la suspension initiale. La déstabilisation par l'ajout d'une solution d'acide sulfurique conduit à l'agrégation des particules. Les propriétés morphologiques des agrégats ont été déterminées par des mesures de diffraction laser par un granulomètre (MS3000 de Malvern Panalytical[®]) et par analyse d'images par un morphogranulomètre (Morphologi G3 de Malvern Panalytical[®]). D'une part, le granulomètre permet de déterminer le diamètre optique équivalent caractérisant la taille et la dimension fractale volumique D_3 caractérisant la structure. D'autre part, le morphogranulomètre permet de déterminer le diamètre équivalent (CED) caractérisant la taille, la circularité caractérisant la forme et la dimension fractale bidimensionnelle D_2 caractérisant la structure. Les résultats seront présentés au "Chapitre III :3".

Pour des raisons de sécurité, des nanoparticules de latex PBA-PMMA dont les suspensions ont été déstabilisées à température ambiante et par l'ajout d'une solution de chlorure de sodium ont été utilisées pour les expériences d'agrégation réalisées dans un réacteur de Taylor-Couette de 2 L et dans une cuve agitée de 20 L. Les particules initiales étaient sphériques et avaient une taille comprise entre 150 et 600 nm. L'analyse morphologique a été réalisée à l'aide d'une procédure d'acquisition d'images in situ couplant une lumière LED et une caméra pour obtenir des images de haute résolution. Un traitement d'image spécifique a été effectué pour obtenir des images des agrégats aussi précises que possible. La taille des agrégats est caractérisée par le diamètre équivalent CED et la forme par la circularité. Les résultats seront présentés au "Chapitre IV :2" (réacteur de Taylor-Couette) et au "Chapitre V :2" (cuve agitée).

En outre, le principe de la technique de vélocimétrie par image de particules (PIV) est discuté ; des mesures ont été effectuées pour caractériser l'écoulement turbulent dans la cuve agitée. Elle permet de mesurer la vitesse instantanée d'un fluideensemencé de très petites particules dans un plan éclairé par une nappe laser synchronisée avec une caméra numérique. La mise en œuvre de la technique et la convergence statistique des principaux paramètres sont abordées. Les résultats seront présentés au "Chapitre V :1".

Chapitre III : Agrégation de latex en cuve agitée à l'échelle du laboratoire

Ce chapitre vise à mieux comprendre l'impact des conditions du procédé sur les propriétés morphologiques des agrégats de latex MBS (méthacrylate butadiène styrène) au cours d'un processus d'agrégation. Des expériences à l'échelle du laboratoire ont été réalisées dans une cuve agitée suivant une procédure industrielle standard comprenant une première étape de déstabilisation par l'ajout d'acide à une température modérée, suivie d'une seconde étape de chauffage. La distribution de la taille et de la forme des agrégats ainsi que leur dimension fractale ont été mesurées par diffraction laser et analyse d'image. Les données expérimentales ont été analysées en termes de distribution de nombre et de volume afin d'obtenir des informations sur l'ensemble de la population, depuis les nanoparticules primaires jusqu'aux agrégats pouvant atteindre des tailles millimétriques. Le résultat le plus marquant de ce travail concerne l'influence de la température d'agrégation sur la taille, la forme et la structure des agrégats de latex. En effet, plus la température est proche de la transition vitreuse du polymère de l'enveloppe MBS, plus l'agrégation est favorisée et les agrégats formés ont tendance à être plus grands et plus circulaires.

Ce chapitre est rédigé en anglais. Il correspond dans son intégralité à l'article paru avec la référence :

Hamieh, A., Coufort-Saudejaud, C., Couffin, A., Liné, A., Frances, C., 2023. Temperature influence on MBS latex aggregate morphology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 676, 132139. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132139>

1. Introduction

The synthesis of grafted copolymers in the form of particle suspensions is often achieved by emulsion polymerization. To be used as an impact modifier for improving material properties, the latex suspension is for specific applications subjected to an aggregation process to recover the product as a dry powder with specific properties: regular shape, narrow particle diameter distribution, high bulk density for storage and transportation, and low fines content for safety

and environmental reasons [1]. In particular, MBS (Methacrylate Butadiene Styrene) aggregates are used as modifiers in the PVC manufacturing process to improve impact resistance and processability. Their morphological properties have an important effect on the functional properties of the final product [2-4]. They can be controlled by monitoring the physical mechanisms during the aggregation process.

In practice, the destabilization of a stable suspension of primary particles is most often achieved adding a coagulant or changing the pH of the suspension which will act on the charged surface of the particles and lead to their collision [5]. Aggregation studies of latex colloidal systems are usually performed under turbulent conditions in a stirred tank. Spicer and al. [6] were among the firsts to investigate the influence of the shear rate and coagulant concentration on latex aggregation in a stirred tank by studying the evolution of the size and structure of polystyrene aggregates by image analysis. The study of Kuster et al. [7] also focused on the effects of the impeller speed and the concentration on latex aggregation kinetics, final size distribution, and structure of aggregates. Selomulya et al. [8] highlighted the shear rate dependence on the restructuring and breakup of latex aggregates. In their study, the evolution of the size and structure of latex particle aggregation induced by shear was observed using small angle light scattering. This influence of the shear rate has led some authors to analyze the impact of breakage and regrowth steps on the size and morphology of latex aggregates in stirred tanks under industrially relevant conditions [9-10]. Other studies have examined the performance of sequenced hydrodynamic flocculation experiments inside a Taylor-Couette reactor, as the hydrodynamics and flow regimes inside this type of reactor are well characterized and controlled [11-13]. Moreover, Ehrl et al. [14] investigated the effect of primary particle size on the latex aggregate size and structure for different values of shear rate and solid volume fraction. Furthermore, besides the effect of mixing, Kostansek [15] was interested in the effect of coagulation temperature on the morphology of latex aggregates. He found that the size of the aggregates increases significantly as the coagulation temperature increases above the glass transition temperature of the copolymer.

To cover most of the relevant parameters affecting more specifically the aggregation of MBS latex by charge neutralization in a stirred tank, Li et al. [1] investigated the effects of pH, temperature, feeding mode, agitation, polymer concentration, and residence time on the properties of the aggregates by image analysis. According to this study, to produce spherical aggregates with uniform size and high bulk density, the amount of coagulant must be strictly controlled to achieve a well-specified pH range. Moreover, larger aggregates appeared with

increasing temperature: a linear correlation is found between temperature and average particle diameter. Whereas the increase in the agitation speed induces a decrease in the mean particle diameter and a narrower size distribution.

The objectives of the present work are to better understand the aggregation mechanisms of MBS latex and more specifically to analyze the effect of temperature on the morphological properties of aggregates, defined in terms of size, shape and fractal dimensions. The coupled influence of the physicochemistry of the medium and the hydrodynamics of the reactor on the morphological properties of MBS latex aggregates is investigated. For this purpose, aggregation experiments of a latex nanoparticle suspension in presence of a sulfuric acid solution were performed in a laboratory-scale stirred reactor under standard industrial conditions. During the different phases of the process, samples were collected and analyzed using a particle size analyzer and a microscope coupled to an image analysis software to analyze the change of size and shape distributions as well as fractal dimension over time. The experimental data were analyzed in terms of number, surface, and volume distributions to obtain information on the entire population, from primary particles to agglomerates several orders of magnitude larger. The mechanical properties of the material were also characterized via DMA (Dynamic Mechanical Analysis) analysis in order to highlight the relationship between the process conditions and the morphological properties of the agglomerates produced.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The experimental study was carried out using a suspension of MBS latex nanoparticles supplied by the industrial group ARKEMA France. The mass fraction of solids in the initial suspension is 43%. The nanoparticles are made of a spherical core-shell copolymer based on polybutadiene and polymethyl methacrylate synthesized by emulsion polymerization and stabilized by the potassium salt of fatty acid (anionic surfactant) [16]. An aqueous sulfuric acid solution having an initial concentration of 1 mol/l and a density of 1.06 Kg/l from Lch Chimie was chosen as coagulant and pellets of sodium hydroxide with a purity >98% from Sigma-Aldrich were used to neutralize the pH of the suspension after destabilization.

2.2. Characterization of the MBS latex and slurries

2.2.1. Morphological properties of the particles

The morphological properties of particles refer to their properties of size, shape and fractal dimension.

a. Laser diffraction

The particle size distributions of the initial and agglomerated suspensions were determined by laser diffraction using a Mastersizer 3000 equipped with the liquid sample dispersion unit Hydro MV (Malvern Panalytical®). The refractive index and the absorption index of the latex are 1.528 and 0.1, respectively. The results will be presented as volume, surface or number distributions according to particle size classes. Laser diffraction allows obtaining an equivalent optical spherical diameter. The number and surface distributions were then deduced from the volumetric distribution by calculating the number and surface corresponding to the volumetric fraction for each size class. From these distributions, the values of characteristic diameters can be obtained, among which the mode, which refers to the most probable size, and the median diameter, which is widely used in particulate processes and refers to the value where half of the population resides above this point, and half resides below this point.

The volume, surface, and number distributions of the initial MBS latex suspension are shown on the same graph in Figure III-1. The median diameters are 410, 380, and 340 nm in volume, surface, and number respectively.

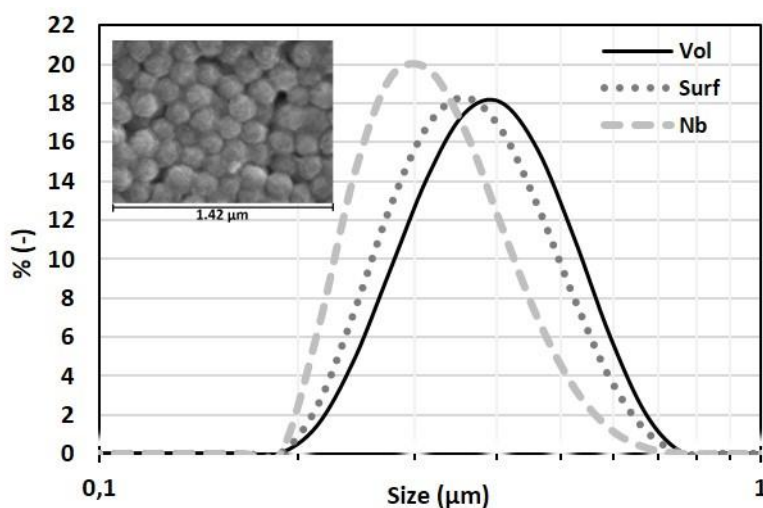


Figure III-1 : Volume, surface and number size distributions of the initial MBS nanoparticle suspension and SEM image

All three types of distributions are unimodal with sizes ranging from 0.2 to 0.8 μm . The mode of the volume distribution is 426 nm while the mode of the number distribution is shifted towards the smallest sizes (340 nm) but all three distributions are consistent and characteristic of relatively monodisperse populations. As shown in the SEM photo of the initial MBS latex suspension, inserted in Figure 1, the latex particles have a relatively spherical shape and are fairly similar in size in agreement with the particle size distributions.

Moreover, according to the data provided by laser diffraction, the global fractal dimension [17-18] D_3 can be deduced directly from the negative slope of a log-log plot of the relative scattering intensity (I) versus the modulus of the scattering wave vector (k) given by the following equation where χ is the wavelength and θ the scattering angle:

$$k = \frac{4 \pi}{\chi} \sin \frac{\theta}{2} \quad (1)$$

Indeed, in the fractal regime when $R_g^{-1} \ll k \ll r_0^{-1}$ where r_0 is the radius of the primary particles and R_g the radius of gyration of the aggregates, the intensity decays according to a power law which can be defined as the opposite of a scaling factor or fractal dimension D_3 for mass fractal objects [19,20]:

$$I(k) \propto k^{-D_3} \quad (2)$$

b. Image Analysis

An off-line analysis of samples was also performed using Morphologi G3 (Malvern Panalytical[®]), which is a characterization tool consisting of an optical microscope (coupled to a CDD camera) associated with an image analysis software [12]. For each analysis, a sample is injected between two glass plates separated by a joint in order to reduce the risk of deforming the aggregates and thus biasing the results during image analysis. More than 10000 isolated and digitized aggregates were collected for each sample. From the data provided by the image analysis, the software is able to calculate characteristic shape parameters, such as circle equivalent diameter (CED), circularity and other parameters. In this study, circularity (C) was chosen as a characteristic parameter of the overall shape and surface roughness of the aggregates [12, 21]. It corresponds to the ratio between the perimeter of a circle having the same surface (A) as the projected image of the aggregate and the perimeter (P) of the aggregate:

$$C = 2 \frac{\sqrt{\pi A}}{P} \quad (3)$$

Its value varies between 0 for an elongated object to 1 for a disk.

Furthermore, the 2D-fractal dimension (D_2) determined from the results obtained by the image analysis treatment is used to characterize the aggregates [22]. It is determined by the exponent of a relation between the intrinsic area (A_S) and a characteristic length (l_c) of the aggregate:

$$A_S \propto l_c^{D_2} \quad (4)$$

The maximum distance, which is the farthest distance between two points of the perimeter, also defined as the maximum Feret diameter, was chosen in this work as the characteristic length of the aggregates. D_2 can take values from 1 to 2 that corresponds to a disk since the area is proportional to the square of the length.

2.2.2. MBS suspension stability analysis

The MBS latex suspension is stable due to electrostatic repulsive forces between the negatively charged particles by the carboxylate group of the potassium salt present on their surfaces. To confirm this, the variation of the zeta potential of the latex suspension was measured as a function of pH by applying the Smoluchowski equation [23] using a Nanosizer ZS (Malvern Panalytical®) (Figure III-2). The measurement was performed with a diluted suspension of nanoparticles (0.0215% w) and the pH was adjusted by carefully adding drops of sulfuric acid (15 mmol/l) or sodium hydroxide ($2.5 \cdot 10^{-3}$ mmol/l) to the diluted suspension. For each pH value, the error bars presented in the graph correspond to three different samples, each measured three times to check the stability of the initial product.

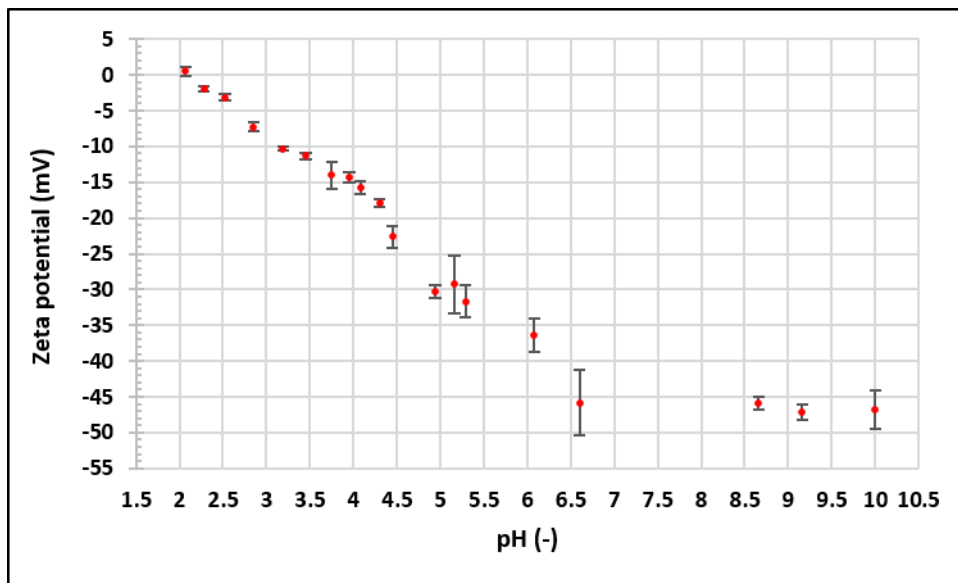


Figure III-2: Zeta potential of MBS latex suspension versus pH

According to the DLVO theory, the higher the potential, the better the stability. The zeta potential of the diluted suspension (pH \approx 6) is -35mV which confirms its good stability ($|\text{zeta}|$ being higher than 30mV) [24]. In basic medium, the zeta potential increases to reach constant values of -48mV beyond pH=8.5. In acidic medium, the absolute value of the zeta potential decreases to zero around pH=2. This observation reflects the fact that particles can aggregate under acidic conditions.

2.2.3. MBS suspension density

Measurement of the change in density of the MBS latex suspension with temperature was performed using an oscillating tube density meter (Anton PAAR DMA 4100M). The values measured for a 21.5%w suspension are presented in the supplementary material (see Figure S1). The evolution of density with temperature is similar to that of water although lower values than water were measured over the entire temperature range considered. The density of the suspension as a function of temperature (T) can be described by the following equation:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 0.7205 + 0.59 \frac{T}{T_0} - 0.3105 \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \quad (5)$$

where ρ is the density and $\rho_0=0.9974\text{g/cm}^3$ the density at $T=0^\circ\text{C}$ and $T_0=273.15\text{K}$.

2.2.4. MBS suspension rheological behaviour

The rheological behavior of an MBS latex suspension was measured at room temperature using a rotational rheometer (Kinexus pro+ Malvern Panalytical[®]) with a double-gap geometry that consists of filling the sample into a double cylinder when a second cylinder is lowered into it to create different shears on the fluid. The suspension behaves as a shear thinning fluid as shown in Figure S2. The rheological data from 1 to 500s^{-1} were fitted to the Cross model (see Figure S2) relating apparent viscosity (μ) to shear rate G according to the following equation:

$$\mu = \mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{1 + (cG)^m} \quad (6)$$

Where assuming the zero-shear viscosity $\mu_0=0.012\text{Pa.s}$ and the infinite viscosity at very high shear rates $\mu_\infty=0.0011\text{Pa.s}$, we obtain $c=1.41$ the consistency coefficient and $m=0.84$ the rate constant reflecting the degree of dependence of the viscosity on the shear rate.

2.2.5. Thermomechanical properties

The thermomechanical properties of the core-shell MBS copolymer aggregates were evaluated by Dynamic Mechanical Analysis (DMA). This technique was chosen because it is widely used to characterize thermomaterial properties as a function of temperature, time, frequency, stress, atmosphere or a combination of these parameters [25]. DMA applies an oscillatory force at a

specified frequency to the sample and reports changes in stiffness and damping that can be expressed in terms of $(\tan \delta)$ defined as the ratio of loss and storage modulus. This type of analysis cannot be performed directly on a solid-liquid suspension. For this purpose, the suspensions were filtered and then dried in a fluidized bed at a temperature of 50°C. The powder obtained was pressed to form a disk of 1.71 mm thickness and 5 mm diameter. Two disks were mounted in the shear clamp and analyzed with a Metler Toledo DMA 1. The heating was from -100°C to 180°C at 3K/min based on results in literature [2, 26]. Measurements were performed in a frequency series at 10 and 1 Hz to determine the glass transition of MBS aggregates which corresponds to the temperature range where a polymer changes to a softer and more compliant state. It can be determined when the maximum of $(\tan \delta)$ occurs.

2.3. Experimental Setup and protocol

Aggregation experiments were performed in a 1-liter jacketed and cylindrical batch reactor equipped with four long and flat baffles. A scheme is presented in Figure III-3.

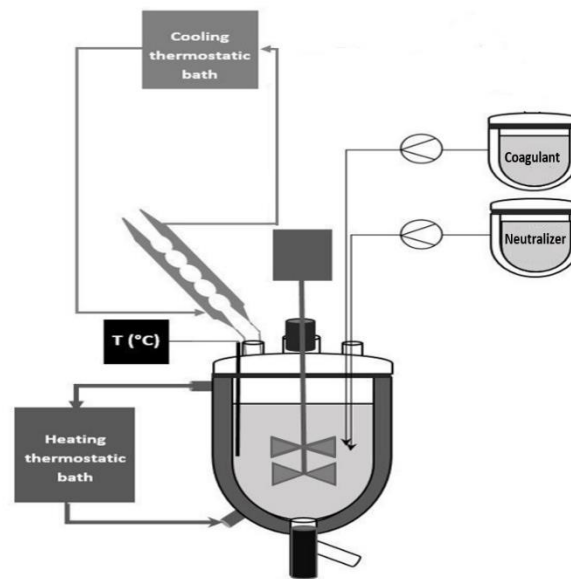


Figure III-3: Scheme of the experimental set-up for MBS aggregation experiments

Two superposed propellers (BOHLC443-08), commercialized by BOLA Rührwellen, were used in all experiments presented in this article. They are fixed on a 10 mm shaft in the center of the tank and separated by a distance of 60 mm. Their diameter is 60 mm and the distance between the lower propeller and the bottom of the tank is 18 mm. Each propeller consists of four blades made entirely of PTFE and inclined at 45° to achieve good axial flow with low shear force. A thermostatically controlled silicone oil bath controls the temperature of the

suspension by circulating the cooling or heating fluid through the jacket around the vessel. Moreover, a bulb condenser consisting of a long glass tube with a water jacket allows the condensation of the vapors produced during the process. The evolution of the process at different steps can be followed by taking samples through an outlet located at the bottom of the reactor.

Latex aggregation runs were performed according to a specific protocol (Figure III-4) derived from the coagulation process of the core shell polymer cited in a patent specification deposited by ARKEMA [16].

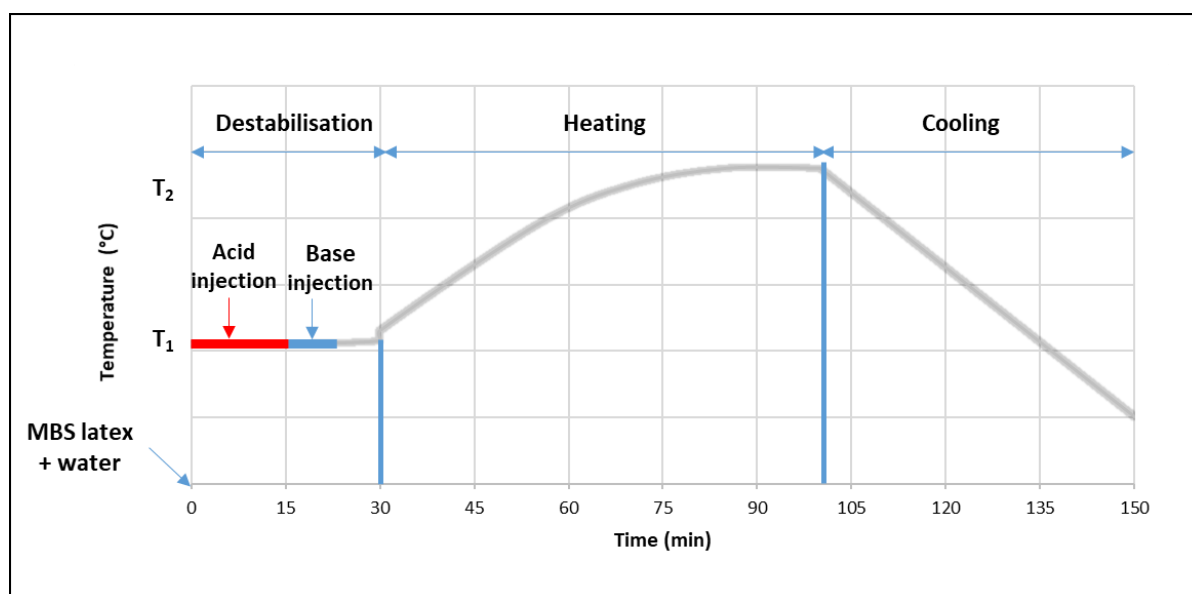


Figure III-4 : Experimental protocol

First, a 500 ml latex suspension, diluted to 2.15%w with demineralized water, is introduced into the reactor. Stirring is set at $N=200$ rpm or 450 rpm and the temperature of the suspension is raised up to T_1 (20, 30 or 42°C). A 215 ml solution of a sulfuric acid prepared at a specific concentration (7.5, 15 or 30 mmol/l) is injected into the reactor by a peristaltic pump at a flow rate of 0.23 ml/s (duration : 16 minutes). Then 60 ml of a sodium hydroxide solution is added at the same flow rate to obtain a neutral pH (around 6 or 7). Hence, the total volume in the reactor is equal to 775ml and the concentration of the acid corresponds to 2.08, 4.16 (denoted C_a) or 8.32 mmol/l. The reactor temperature is then raised to T_2 (42, 60, 80 or 95°C) and maintained for 30 min. At the end of the run, the mixture is cooled to ambient temperature.

In this paper, the influence of the coagulant concentration, the stirring rate and the temperatures of the two steps of the protocol (T_1) and (T_2) on the size and shape distributions of the agglomerates was studied. Table III-1 summarizes the operating conditions of each experiment.

Table III-1: Experimental conditions for aggregation runs

N°	Acid Concentration	T_1 (°C)	T_2 (°C)	N (rpm)
1	C_a	42	95	200
2	$2 C_a$	42	95	200
3	$C_a/2$	42	95	200
4	C_a	20	95	200
5	C_a	30	95	200
6	C_a	42	42	450
7	C_a	42	60	450
8	C_a	42	80	450
9	C_a	42	95	450

3. Results and discussion

3.1. Morphological changes during the aggregation process

Before analyzing the effect of the different parameters on the evolution of the size and shape distributions, the results of Exp #1 are first presented and discussed. Table III-2 reports the modes (most probable sizes) and median diameters of the initial suspension and at the end of the acidic destabilization and heating steps during which aggregation occurs, Figure III-5 shows the corresponding volume, surface and number size distributions.

Table III-2 : Mode and median diameters of the initial suspension and at the end of the destabilization and heating steps

Phase	Volume		Surface		Number	
	Mode (μm)	Median (μm)	Mode (μm)	Median (μm)	Mode (μm)	Median (μm)
Initial	0.43	0.41	0.38	0.38	0.34	0.34
Destabilization	81.2	56.3	10.53	14.8	2.28	3.73
Heating	376	387	331	336	256	262

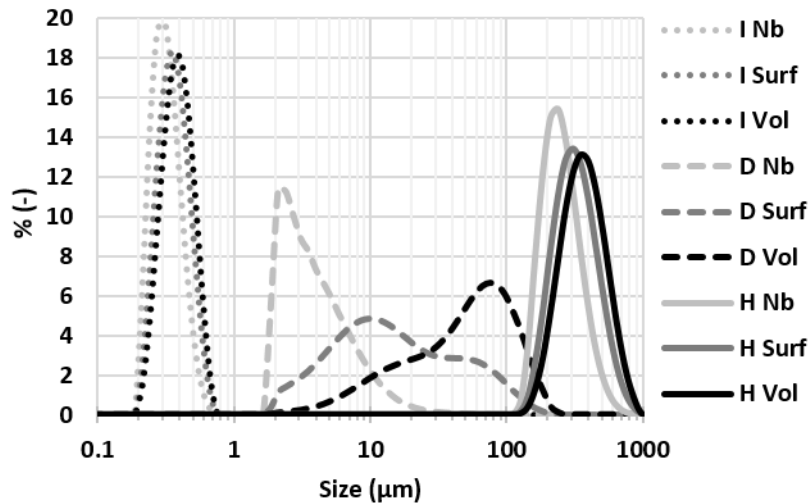


Figure III-5 : Number, surface and volume size distributions of the initial suspension I (dotted lines), at the end of the destabilization step D (dashed lines), and at the end of the heating step H (continuous lines) – Exp #1

3.1.1. Destabilization Step

Under these reference conditions (Exp #1), the distribution starts to evolve from the first drops of acid addition until it reaches a constant distribution after the addition of 100 ml (get at 7 min) of sulfuric acid which leads to a pH close to 2. Indeed, it is the pH obtained during that step that controls the aggregation phenomenon. When an acidic medium (pH=2) is obtained by adding sulfuric acid, the zeta potential becomes almost zero (see Figure 2). As a result, the repulsive electrostatic forces are reduced compared to the attractive Van der Waals forces, which leads to the aggregation of the latex nanoparticles according to the DLVO theory.

During the rest of the destabilization step, the size distributions do not evolve anymore. Hence, in relation to Figure 2, it can be stated that the amount of coagulant is more than sufficient to completely destabilize the suspension. The main aggregation phenomenon is the charge neutralization, which is quite rapid. These “intermediate aggregates” have a wider and larger size range than the primary particles. It can be stated that the size distributions are broad. The volume distribution of aggregates ranges from 2 to 200 µm represented by a distribution with a streak on the left emphasizing the presence of some small flocs. While for the number representation, the range is more shifted to the left between 1.8 and 30 µm indicating the presence of most small flocs. Furthermore, the surface distribution can be considered as an intermediate between these two representations. As a consequence, the aggregation population is quite large and heterogeneous as it is mainly composed of numerous small aggregates of

about $2\mu\text{m}$ and larger aggregates with sizes up to $200\mu\text{m}$; the span of the sizes being spread over 2 decades.

3.1.2. Neutralization step

During the neutralization step, the distributions (not shown here) remain stable. Thus, after neutralization, the pH of the suspension has no more effect on the aggregation phenomenon.

3.1.3. Heating step

The second phase of aggregation takes place during the temperature rise. The size distribution gradually evolves with temperature until a steady-state distribution is reached when the temperature is equal to $T_2=95^\circ\text{C}$. After that, the aggregate size distributions do not evolve, even if the suspension remains at T_2 for a long time. The size distributions are not affected by the cooling phase. The volume size distribution determined by laser diffraction is unimodal with sizes ranging from 130 to $1000\mu\text{m}$. The heating step therefore leads to the formation of very large aggregates. Similarly, the surface distribution shows the same range with a small left shift of the peak. While the number representation shows a size range between 110 and $900\mu\text{m}$ with a more left-shifted peak. It can be noticed in Figure 5 that the overall population at the end of the heating step is much more homogeneous in terms of sizes than that at the end of the destabilization step. In Table 2, the mode and median diameter are close to each other.

The evolution of the fractal dimension D_3 of latex aggregates is plotted in Figure III-6 as a function of temperature.

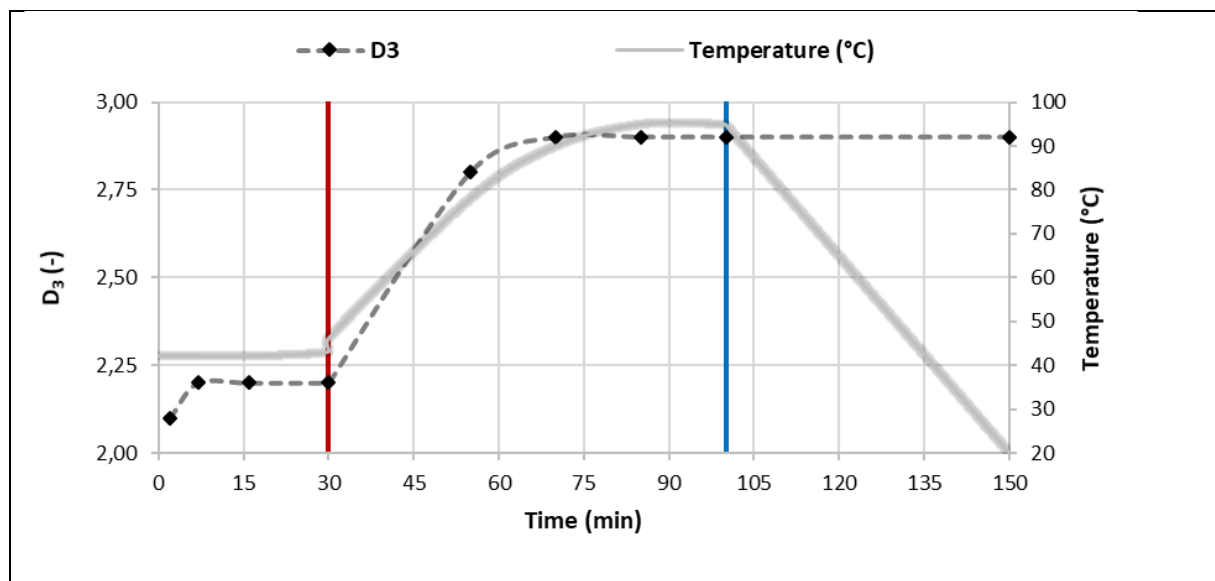
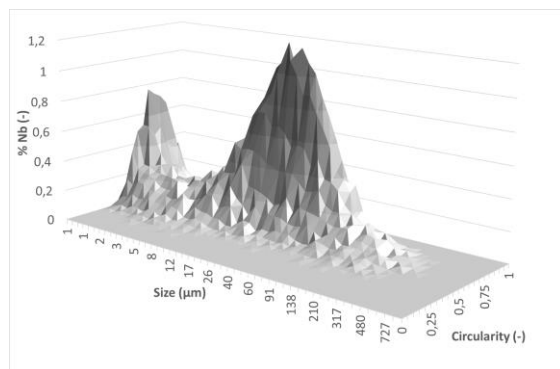


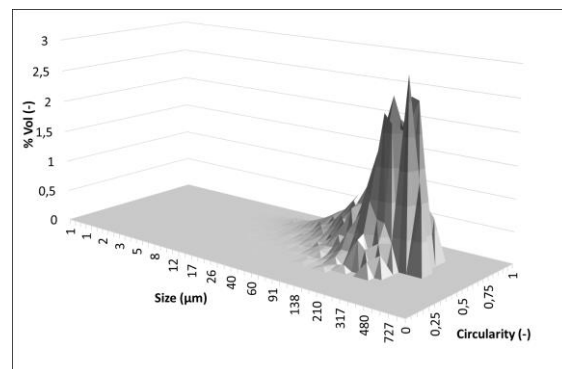
Figure III-6 : Fractal dimension D_3 and Temperature versus time – Exp #1

For the initial suspension, the fractal dimension has no physical significance because the first aggregates formed cannot be considered as fractal objects [10, 15, 27]. Thus D_3 was measured only a few minutes after the start of the acid injection. During the sulfuric acid injection (which lasts 16 minutes), the D_3 increases slightly with the size of the aggregates. The further increase of the fractal dimension until the end of the destabilization step may be related to a kind of compaction of the aggregates that has already been underlined in the literature. At the end of the destabilization step, we obtain aggregates with a fractal dimension of about 2.2; value consistent with those found in the literature [8, 13, 28-30]. This value continued to evolve during the heating step to reach a final value of 2.9 at 95°C, reflecting that the aggregates become denser.

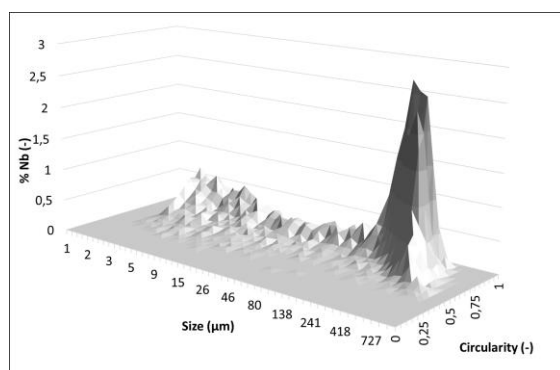
From the analysis of the images provided by the Morphologi G3, it is possible to determine the distribution of basic morphological characteristics of more than 10000 aggregates collected for each sample. To represent the morphology of the whole population, a 3D graph is proposed [12]; on the same graph is presented the distribution according to the aggregate size and the circularity. This representation allows highlighting the relationship between the size and the shape of the aggregates. An example is shown in Figure 7 for the number and volume distributions of size and circularity at the end of the destabilization and heating steps for Exp 1.



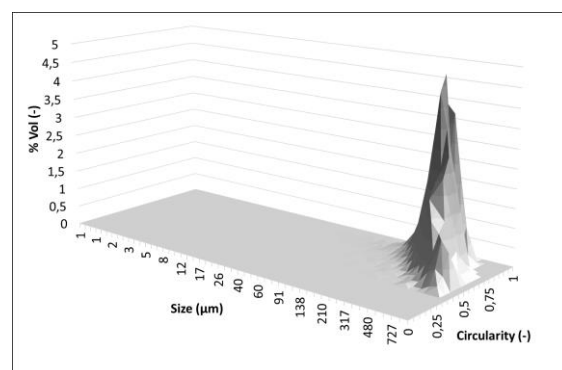
(a)



(b)



(c)



(d)

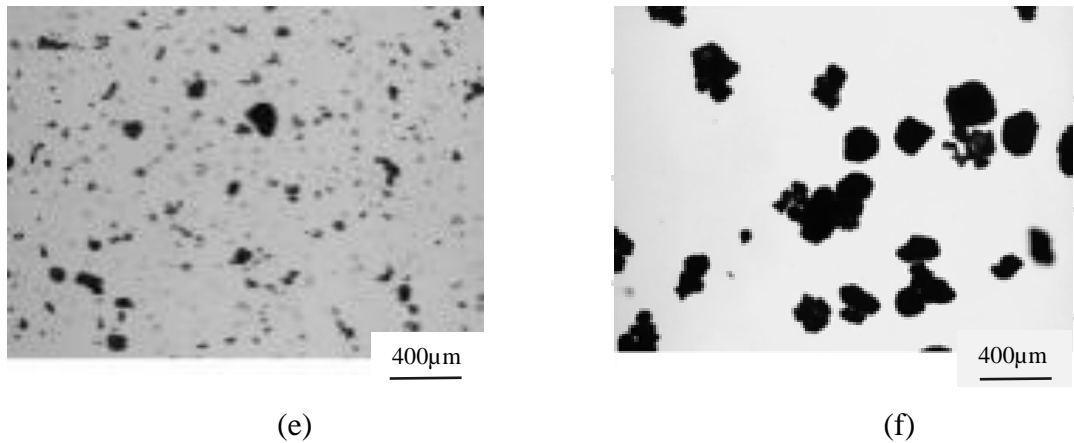


Figure III-7 : 3D distribution of size and circularity – Exp # 1.

- a) Number and b) Volume distributions at the end of the destabilization step.
- c) Number and d) Volume distributions at the end of the heating step
- (e) Image of the aggregated suspension recovered at the end of the destabilization step
- (f) Image of the aggregated suspension recovered at the end of the heating step

After the addition of acid, the number distribution (Figure III-7a) shows that two different populations appear: (i) a population of primary aggregates with a size between 1 and 10 μm with a mean circularity of 0.68 and (ii) a population of larger aggregates with a size between 10 and 300 μm with a mean circularity of 0.76 while the volume distribution (Figure III-7b) shows aggregates between 40 and 500 μm with a mean circularity of 0.73. It should be remembered that, in contrast to laser diffraction measurements, the data from image analysis are natively in numbers and then transformed to obtain the volume distributions. We observe here that the population, highlighted by the volume distribution corresponds in fact to very few large aggregates. Overall, these graphs indicate that during the destabilization step, the particles form primary aggregates with low circularity values before these coalesce to form intermediate and more circular aggregates. After the heating step, the number distribution (Figure III-7c) shows a first sub-population between 1 and 200 μm with an average circularity around 0.8. This sub-population is a part of the aggregates formed during the destabilization step that did not aggregate during the second heating step. But the main population is constituted by much larger aggregates between approximately 200 and 900 μm with a mean circularity of 0.83. This second population of quite large and circular aggregates is well put in evidence in the volume distribution (Figure III-7d). Moreover, this observation is also in agreement with the volume

size distribution determined by laser diffraction and reported previously in Figure 5, suggesting that a monodisperse population is finally recovered at the end of the heating step. As for the number size distribution, also shown in Figure III-5, as already mentioned in the introduction, it is calculated from the volume distribution and may therefore not highlight the presence of a few small aggregates detected by image analysis. Both analysis methods (laser diffraction and image analysis) provide complementary data, and analysis of the results interpreted on the basis of number and volume distribution sheds new light.

The 2D fractal dimension, deduced from the image analysis, evolves little, from 1.86 after the destabilization step to 1.99 after the heating step, but it confirms the formation of very circular aggregates.

Thus, it can be stated that the final aggregates formed after heating are larger and more circular than those obtained after the destabilization step. Indeed, the small aggregates obtained spontaneously by the addition of coagulant tend to aggregate over time, under the effect of heating, to form more circular aggregates. These observations are also supported by images of the aggregated suspensions recovered at the end of the destabilization step and at the end of the heating step and reported in Figure III-7 e and f respectively. In addition, a selection of images of aggregates is shown as supplementary material in Figure S3.

This evolution of the latex according to the different steps of the protocol was observed in all the experiments performed. Indeed, whatever the physicochemical and hydrodynamic conditions applied during the experiment, we can distinguish two main aggregation phases : the coagulation phase which corresponds to the destabilization by the addition of sulfuric acid and a subsequent aggregation phase during the heating step. Moreover, once the aggregation is achieved, the aggregates do not change with time, which implies that the two aggregation phenomena mentioned above are fast, permanent and irreversible.

3.2. Factors influencing aggregation

3.2.1. Stirring speed

The effect of the stirring speed on the aggregate size can be analyzed by considering Exp #1 and Exp #9. These experiments were performed with the same concentration of acid, T_1 and T_2 , only the rotation speed (N) of the stirrer was different: 200 rpm for Exp #1 and 450 rpm for Exp #9. By comparing the distributions of Exp #1 and Exp #9, it can be noted that the mode of the distribution depends on N (it is equal to 352 μm for $N=200$ rpm and 211 μm for $N=450$

rpm). A number of studies [31-36] show that there is a relationship between the aggregate size and the turbulence scales. The ratio of the Kolmogorov microscales for Exp #1 and Exp #9 can be estimated by the following equations :

$$P_w = N_p \cdot \rho \cdot N^3 \cdot D^5 = \frac{\varepsilon}{\rho \cdot V} \quad (7)$$

and

$$\eta = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (8)$$

giving

$$\frac{\eta_{\text{Exp\#1}}}{\eta_{\text{Exp\#9}}} = \left(\frac{N_{\text{Exp\#9}}}{N_{\text{Exp\#1}}} \right)^{3/4} \cong 1.8 \quad (9)$$

Where P_w is the supplied and dissipated power, N_p the power number of the impeller, ρ the suspension density, N the stirring speed, D the impeller diameter, ε the volume average of the viscous dissipation of the kinetic energy, V the volume of liquid in the reactor, η the average Kolmogorov microscale, and ν the kinematic viscosity of the suspension.

This ratio can be compared to the ratio of the modes of the volume distributions ≈ 1.7 . Both ratios are quite similar, indicating that even in the case of a heating step, the agglomeration phenomena seem to be closely related to hydrodynamics.

3.2.2. Coagulant concentration

The effect of coagulant concentration was examined while keeping the other experimental conditions constant and can be analyzed by referring to Exp #1 Exp #2 and Exp#3. To avoid variation in the total reactor volume, 215ml sulfuric acid solutions at different concentrations were used to destabilize the latex suspension. Figure 8 shows the size distribution for three experiments with an acid concentration of 2.08, 4.16 and 8.32 mmol/l (denoted $C_a/2$, C_a , $2.C_a$) at 2 minutes, 7 minutes and 16 minutes after the start of sulfuric acid injection (during the destabilization step), respectively.

The kinetics of the destabilization step is affected for low coagulant concentration. Indeed, the size distribution of the aggregates shows a similarity between the three experiments after 7 min (Figure III-8b) and at the end of the destabilization step (Figure III-8c). While after 2 min of addition (Figure III-8a) the suspension is not yet coagulated for $C_a/2$ which is particularly shown by the peak of number distribution between 0.2 and 0.9 μm . In volume representation,

this can be noticed by the presence of a minor peak at this size range. This implies that the amount of coagulant added is not yet sufficient. In agreement with this observation, the number median diameter for $C_a/2$ evolves from $0.34 \mu\text{m}$ for the initial suspension to $0.45 \mu\text{m}$ after 2 min, then to $3.5 \mu\text{m}$ after 7 min which remains almost fixed until the end of the destabilization step. While for C_a or $2.C_a$, the number median diameter is already $3.5 \mu\text{m}$ after 2 min, but remains around $3.9 \mu\text{m}$ at the end of the step. The variation of the acid concentration has no persistent influence on the aggregates formed after heating (not shown here). Similarly, it was observed that it does not affect the global fractal dimension determined by laser diffraction. Its value changes from 2.1 after the destabilization step to 2.7 after the heating step, as shown in Figure III-6.

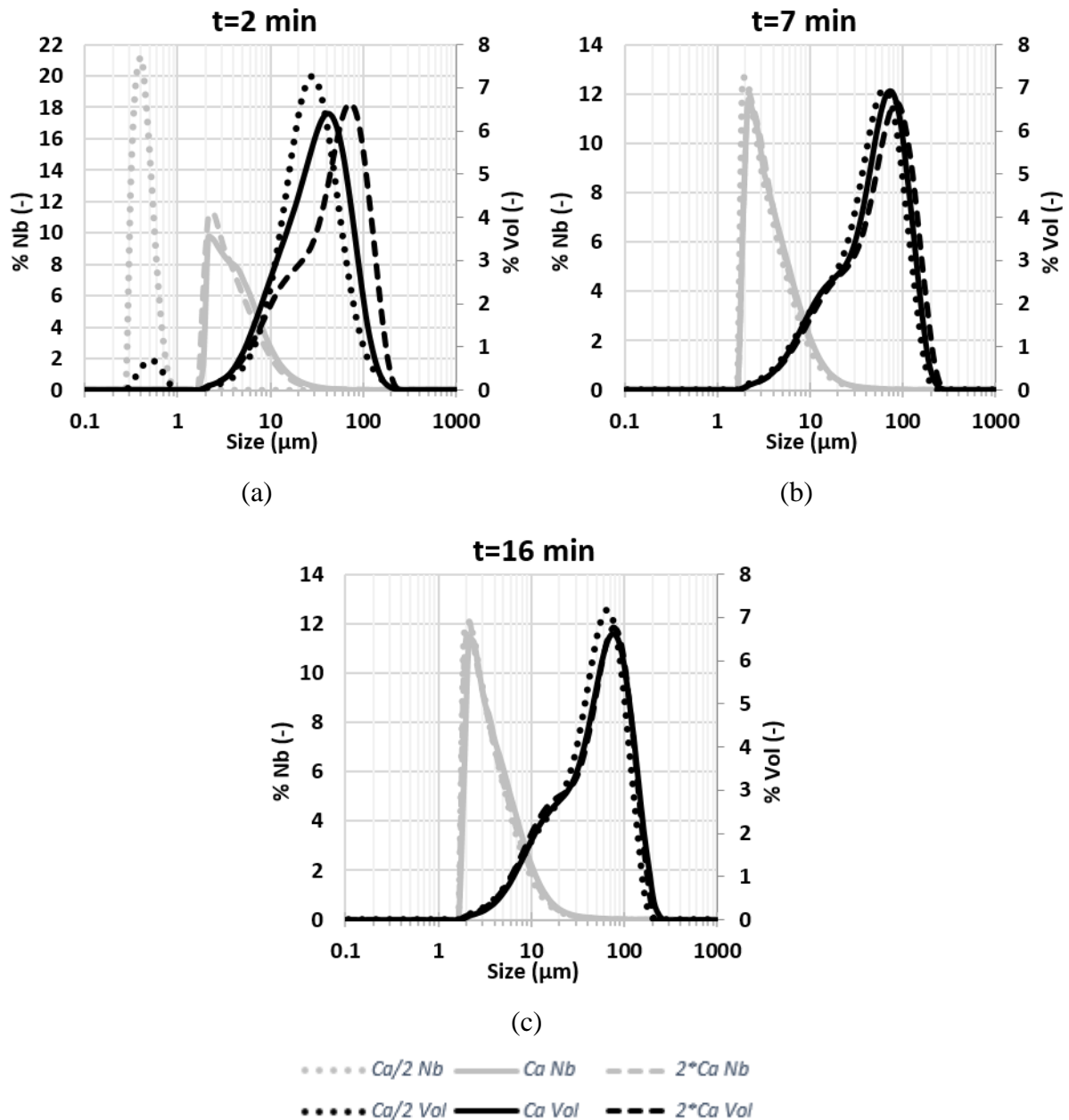


Figure III-8 : Number and volume size distributions during the destabilization step for different acid concentrations (Exp #1, Exp #2, Exp #3). (a) $t=2\text{min}$, (b) $t=7\text{min}$, (c) $t=16\text{min}$.

These experiments prove that the acid concentration does not affect the size or morphology of the intermediate and final aggregates as long as the rate of acid injection is moderate and the amount of acid is sufficient to achieve a low pH corresponding to negligible zeta potential values.

3.2.3. Destabilization temperature T_1

The influence of temperature during the destabilization step can be discussed by referring to Exp #1, Exp #4 and Exp #5.

In the graphs in Figure III-9, the volume and number size distributions at different times of the destabilization step are given for the aggregates of three different experiments performed with destabilization temperatures T_1 of 20°C , 30°C , and 42°C , respectively. Note that regardless of the temperature, approximately the same size distributions are obtained at each time point during the destabilization step. The number distributions at the end of the destabilization step vary between 1.8 and $30\ \mu\text{m}$ represented by a monomodal distribution with a peak at $2\ \mu\text{m}$ and a streak on the right emphasizing the presence of fewer aggregates between 10 and $30\ \mu\text{m}$. The volume representations show the presence of aggregates between 2 and $200\ \mu\text{m}$ from the beginning of the injection and regardless of the temperature of the destabilization step. Nevertheless, it can be noticed that the kinetics of the onset of aggregation seems to be somewhat affected by temperature. Indeed, in the Figure III-9a, the higher the temperature, the greater the distribution mode. At the end of the destabilization step (Figure III-9c), the mode of the volume distribution is slightly shifted to the right for a temperature of 42°C .

Similarly to the sulfuric acid concentration, no effect of the destabilization step temperature on the fractal dimension was observed. The temperature of the first aggregation phase has no significant effect on the size and morphology of the aggregates.

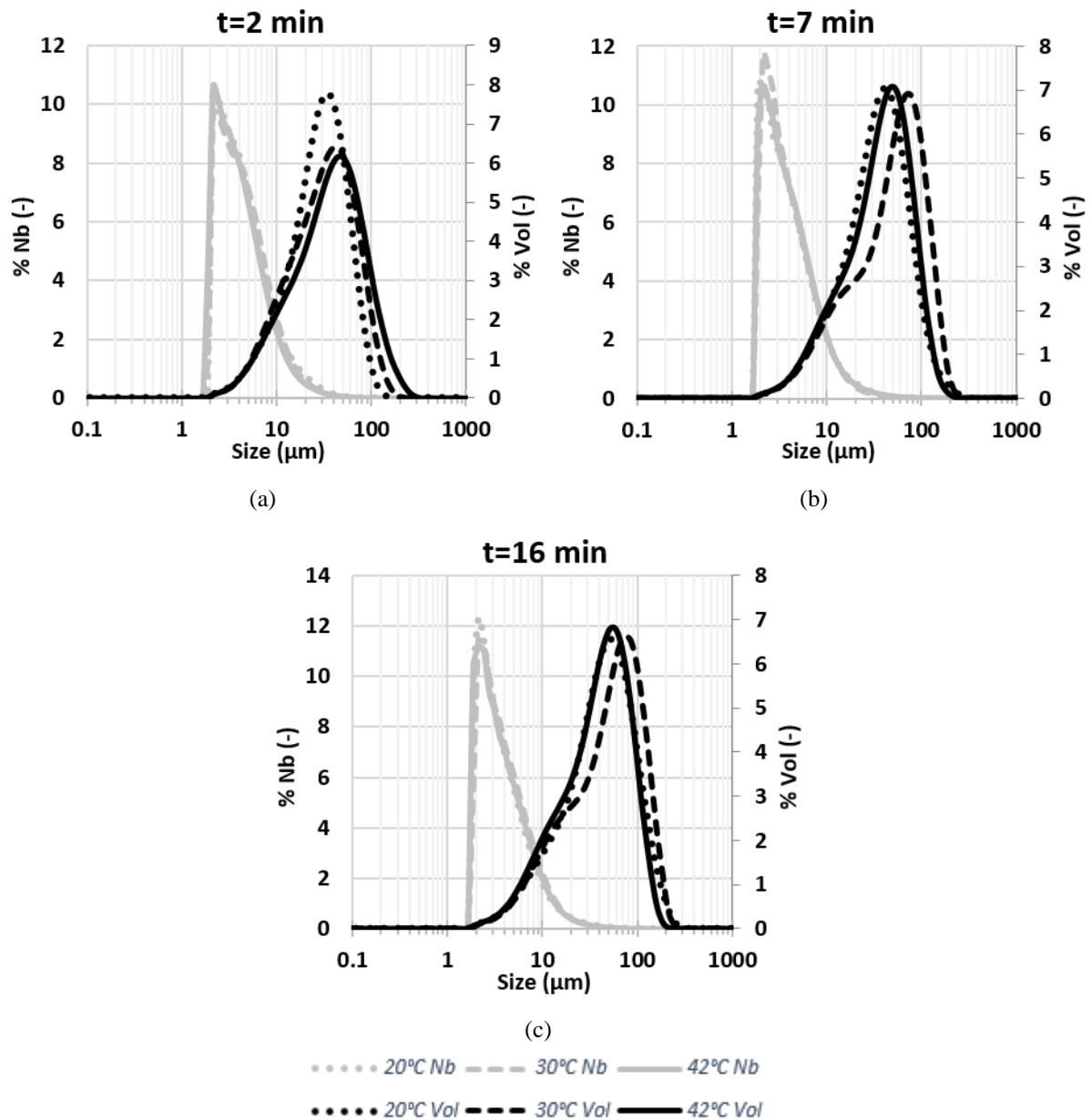


Figure III-9 : Number and volume distributions during the destabilization step for different T_1 (Exp #1, Exp #4 and Exp #5). (a) t= 2min, (b) t=7min, (c) t=16min.

3.2.4. Heating temperature T_2

The effect of the temperature of the heating step can be analyzed by referring to Exp #6 to Exp #9. Note that for these 4 experiments, the destabilization step was performed at a temperature of 42°C ; with a concentration of C_a sulfuric acid and a rotation speed of 450 rpm. The volume

and number size distributions are presented in Figure III-10 for the four experiments performed at T_2 of 42°C, 60°C, 80°C and 95°C respectively.

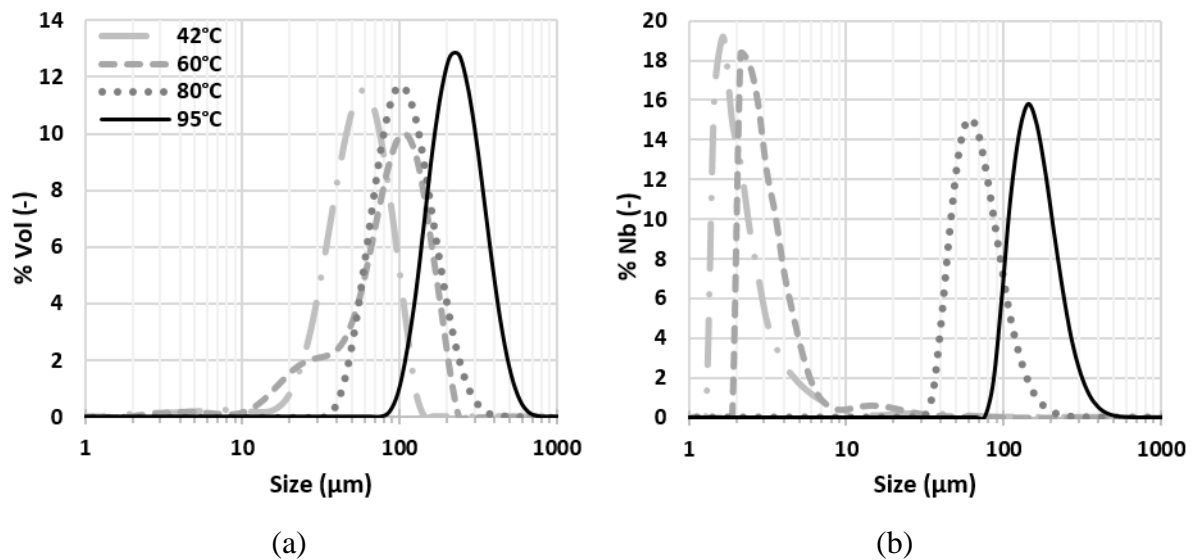


Figure III-10 : Volume (a) and number (b) size distributions at the end of the heating step for different T_2

Table III-3 : Mode and median diameters at the end of the heating step for different T_2

Heating Temperature	Volume		Surface		Number	
	Mode (μm)	Median (μm)	Mode (μm)	Median (μm)	Mode (μm)	Median (μm)
42°C	62.9	58.9	48.7	41.1	1.77	2.1
60°C	119	95.3	92.25	35.9	2.28	3.1
80°C	104.55	112	92.25	93.7	62.9	70.7
95°C	225.5	244	198.5	211	153.5	165

When the temperature is maintained at 42°C during the heating step, the volume representation (Figure III-10a) shows a monomodal distribution between 20 and 120 μm with a small fraction of smaller aggregates below 10 μm. While for the number representation (Figure III-10b), the peak is even more shifted to the left revealing that the majority of the aggregates are smaller than 10 μm in size. These distributions are similar to those obtained at the end of the destabilization step but they are narrower, i.e. fewer large aggregates (>10μm) are observed in the number representation and fewer small aggregates (<10μm) in the volume representation. When heated to 60°C, the volume distribution starts to shift to the right as the mode is close to 100μm, but a significant portion of small aggregates between 10 and 50μm is noticeable. Looking at the number distribution, it is obvious that there is still a large portion of the

population with sizes between 2 and 10 μm . It can also be noticed that increasing the heating temperature from 42 to 60°C leads to a slight change in the size of the smallest aggregates.

Looking at the results for $T_2= 80^\circ\text{C}$, the volume distribution shows a range close to that of heating at 60°C but with the disappearance of the smallest flocs between 10 and 50 μm , while the number distribution shows that the aggregates are significantly larger ($>30\mu\text{m}$), the mode of the distribution being close to 60 μm . For $T_2=95^\circ\text{C}$, the aggregates are even larger either in number or in volume. Indeed, the size range is between 90 and 700 μm in volume representation and between 80 and 600 μm in number representation. In summary, it is clear that the higher the temperature, the larger the aggregates. Moreover, the size distribution becomes narrower with increasing temperature and the number and volume distributions become closer together.

Let us now consider the fractal dimensions of the latex aggregates. The 2D fractal dimension was determined from image analysis according to (Eq. 4) and the 3D global fractal dimension was deduced from laser diffraction measurements (Eq. 2). The determination of the 3D global fractal dimension in the fractal regime from laser diffraction measurements for the different runs varying the temperature of the heating step is reported in supplementary material (see Figure S4). Although correlations have been developed in the literature [37,38] to link 2D and 3D fractal dimensions, and thus predict for example the 3D fractal dimension from 2D images, it seems difficult here to directly compare volume fractal dimensions, obtained by laser diffraction of one part and calculated from 2D analyzes of another part, knowing that the values come from experimental data based on very different physical principles. However the evolution of 2D and 3D fractal dimensions follow similar trends. The correspondence between temperature changes and 2D or 3D fractal dimensions of the flocs can be seen in Figure III-11.

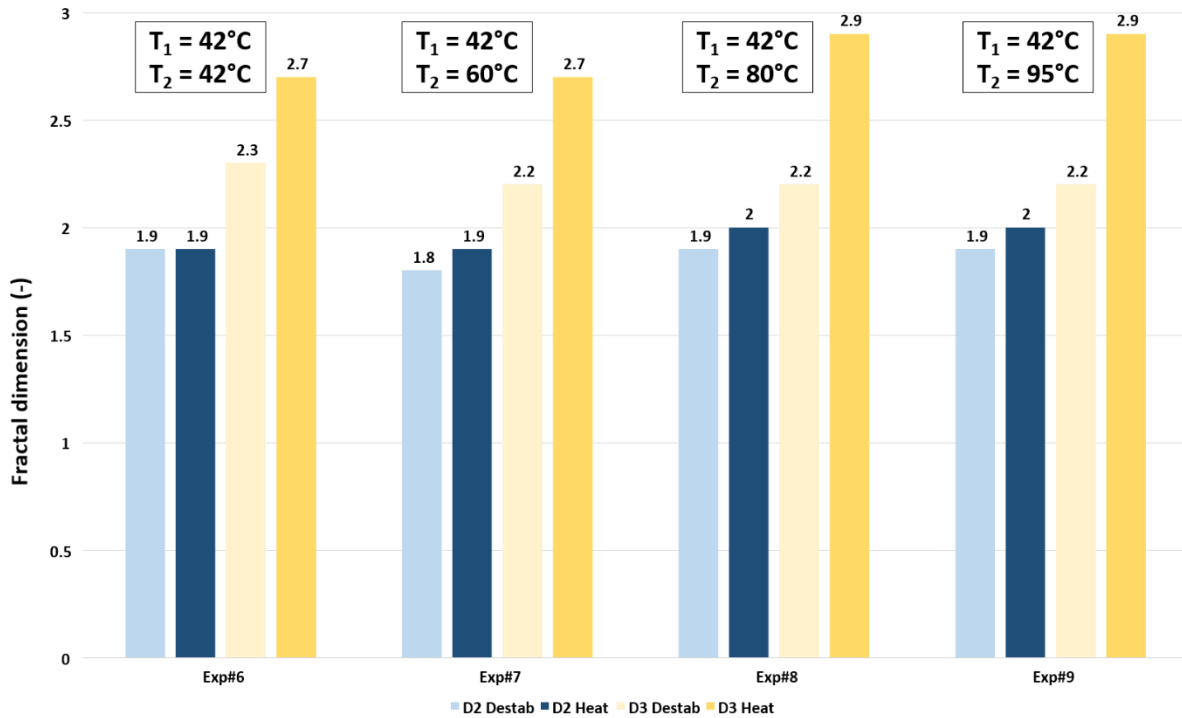


Figure III-11 : D₂ and D₃ fractal dimensions versus Temperature (Exp. # 6 to Exp #9)

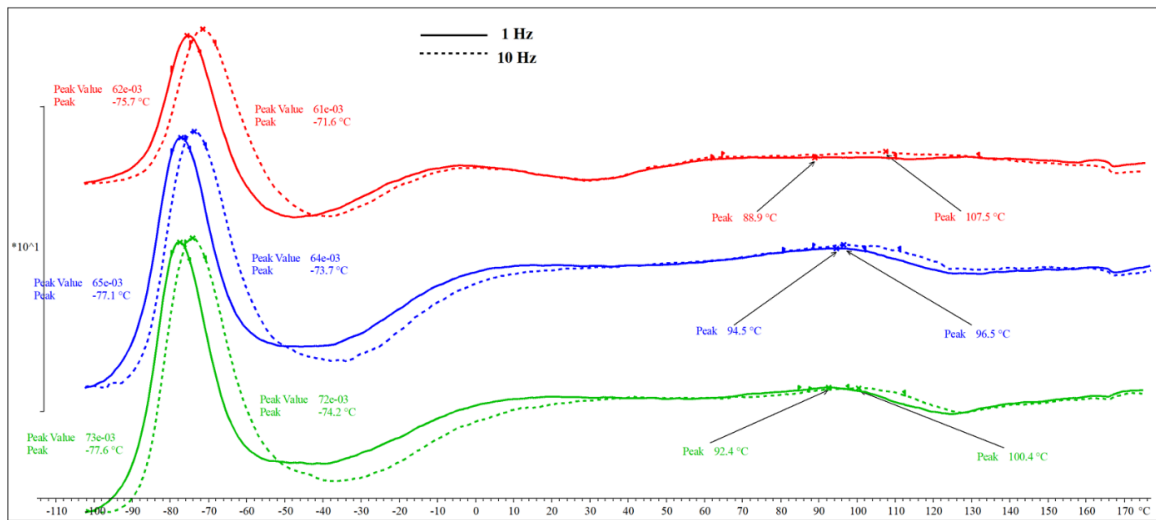
Remember that the range of variation of 2D and 3D fractal dimensions is not the same, depending on their respective definitions. The 2D fractal dimension varies between 1 (for a line) and 2 (for a disk), while the 3D fractal dimension varies between 1 (for a needle) and 3 (for a sphere). Despite this, the same evolutionary trends as a function of temperature were observed. After the destabilization step, performed at 42°C for Exp #6 to Exp #9, the 2D fractal dimension is on average equal to 1.9 and the D₃ fractal dimension to 2.2. After the heating step, the 2D fractal dimension becomes almost equal to 2 (maximum value) and D₃ reaches 2.9 for the highest heating temperatures (80°C and 95°C). It is slightly lower (2.7) if the heating step is performed at 42°C or 60°C. Thus, the fractal dimension increases slightly if the temperature of the second step is the same as that of the destabilization step (case of Exp #6). This increase, as indicated above, is accompanied by a slight narrowing of the distribution. We can think that the largest aggregates maintained under agitation at constant temperature undergo a slight erosion. Finally, from these results, it can be assumed that the larger aggregates have higher fractal dimension values, or that increasing the temperature leads to the formation of larger, but denser aggregates.

In summary, the heating step, when performed at high temperature, leads to an efficient agglomeration phase since it allows the formation of a population of large, dense and relatively circular aggregates. To our better knowledge, there are only a few articles in the literature [1, 14] mentioning the influence of temperature on the agglomeration efficiency. In order to better understand the underlying mechanisms, DMA analyses were performed on the agglomerates after the destabilization and heating steps.

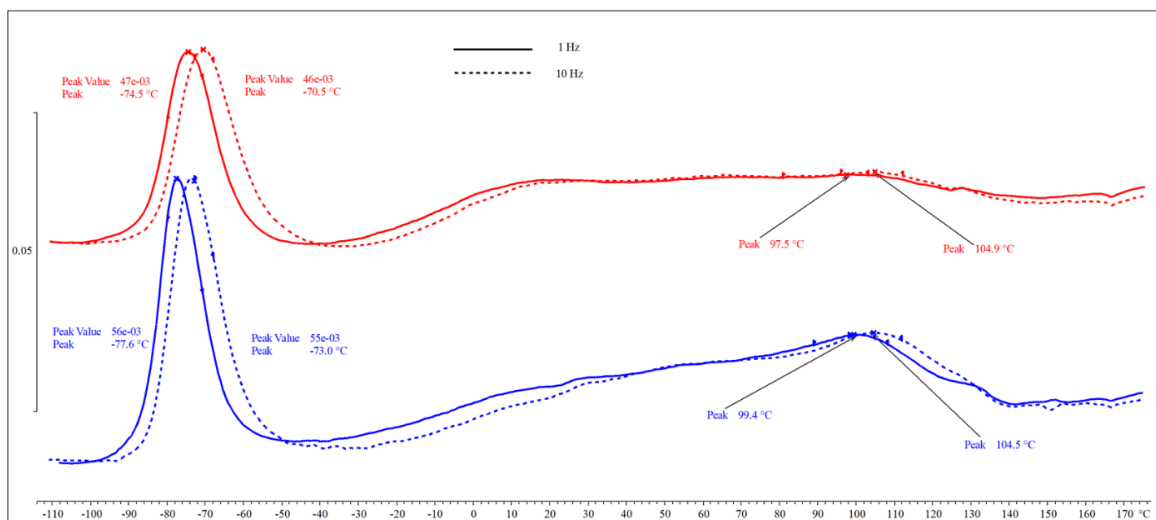
The DMA results for the aggregates obtained in experiments with different heating temperatures (42°C and 95°C) are presented in Figure 12. The heating cycles were repeated several times: the first and second heating are represented by the red and blue line for both samples (42°C and 95°C), respectively, and the third heating is represented by the green line performed only for the sample obtained at 42°C. In dotted lines, are reported the curves realized at 10 Hz and in solid lines, the curves realized at 1Hz. The determination of the different transitions of MBS copolymer is based on the results of the literature [2, 26].

From Figure III-12, a first phenomenon, weakly dependent on the frequency of sollicitation, is detectable around -75°C for both samples at different heating cycles and may correspond to the alpha transition of the polybutadiene. At about 20-40°C, the frequency curves overlap, probably indicating crystallization of the polybutadiene. Around 95°C, a second phenomenon, corresponding to the alpha transition of methyl methacrylate, is evident for both samples. It is frequency dependent and is particularly noticeable during the second heating cycle (blue line) due to a separation of the butadiene/metacrylate zones that occurred during the first cycle. If we compare the two samples, we notice that the height of the peak is greater for the aggregates obtained at 42°C than for those at 95°C in the first pass, whereas in the second pass, the values are approximately the same. This implies that after the heating step of the aggregation process, the aggregates are more constrained and therefore less damped. In summary, the DMA results indicate that the core-shell MBS particle consists of a nuclear layer, i.e., a core with a glass transition temperature of -75 °C, and a shell with a T_g of approximately 95 °C - 100 °C. This is consistent with previous reports [2, 26]. These transitions indicate subtle changes in the material. The glass transition T_g being the temperature range where the material softens, we can assume that agglomeration phenomena are promoted as soon as the temperature approaches T_g allowing the formation of large and dense aggregates. Therefore, the higher the temperature of the heating step, the larger the aggregates formed. This coincides with what is found in the literature [14]; when T_g is exceeded, the polymer is more "sticky", which facilitates penetration between the chains of colliding particles. Glass transition agglomeration is a common process

in fluidized bed spray agglomeration processes [39-41] where particles, being wetted by a liquid, collide at wet spots; the material becoming sticky if the process temperature is close to the glass transition temperature. Solid bridges can finally be created, leading to the formation of agglomerates during drying contrary to the agglomeration process in liquid suspensions. A few papers [42-43] address the effect of particle agglomeration and interphase on the glass transition temperature of polymer nanocomposites but they are mostly devoted to thin polymer films and not, as in our case, for suspended MBS nanocomposites, i.e. closer to industrial aggregation conditions.



(a)



(b)

Figure III-12 : DMA results - Tangent Delta versus Temperature (°C) for 2 experiments with different heating temperatures: (a) $T_2=42^\circ\text{C}$ and (b) $T_2=95^\circ\text{C}$

4. Conclusions

Aggregation experiments of MBS latex particles were performed in a laboratory-scale stirred reactor according to a specific two-step protocol (destabilization and heating steps) derived from the industrial core-shell polymer coagulation process. The results have shown that two aggregation mechanisms occurred successively: particle destabilization by charge neutralization due to sulfuric acid addition and aggregate consolidation during the heating process. During destabilization step, sulfuric acid acts on the negatively charged surface of the latex particles and leads to the reduction of the potential barrier, which leads to a preliminary aggregation phase. During the heating step, the evolution of the aggregate size distribution and the fractal dimension D_3 derived from the laser diffraction analysis shows that the aggregates formed are larger and larger and their circularity increases. This suggests that small aggregates are built by a particle-cluster mechanism, whereas large agglomerates are formed by the aggregation of small aggregates with each other, leading to large agglomerates structured hierarchically. Furthermore, image analysis shows that the morphology of the aggregates, is also sensitive to temperature. The 3D distribution (size and circularity) and the fractal dimension D_2 also highlight that the aggregates formed after heating are larger and more circular. The ability to form consolidated aggregate during the heating step seems to be related to the intrinsic characteristics of the material. Indeed, the DMA (Dynamic Mechanical Analysis) analysis showed that the glass transition temperature of the MBS shell (polymethyl methacrylate) is around 90-100°C. In this interval, the mechanical properties of the latex evolve towards a greater deformability. This is reflected by the influence of the variation in heating temperature on the size and shape distributions and on the fractal dimensions D_2 and D_3 . Consequently, the higher the temperature, the larger and more circular the aggregates. In other words, the closer the heating temperature is to the glass transition temperature, the more aggregation is favored. A clear dependence was shown between the temperature (during the heating step) and the fact that the agglomeration was favored. The closer the heating temperature is to the glass transition, the larger and circular agglomerates are formed. The glass transition temperature of PMMA (shell material of the MBS latex) is around 95-100°C. All experiments were carried out at lower temperatures (42, 60, 80 and 95 °C), so sintering, strictly speaking, does not occur, except possibly for the test carried out at 95°C. So, the major mechanism and observed effect of temperature are probably due to the fact that as the temperature approaches the glass transition temperature, the aggregates become stickier and

more deformable, which favors agglomeration efficiency and the formation of more circular-shaped aggregates.

The impact of hydrodynamics on the morphological properties of the aggregate population obtained in a stirred pilot reactor is now under further investigation. This experimental database will then be used in a perspective of development generic tools allowing an advance understanding of the suspension aggregation processes in order to control the morphological properties of the solid product formed and to propose innovations on the design of the reactors.

Acknowledgments

The authors thank the Agence Nationale de la Recherche (ANR) in France which founded this research, project ANR-20-CE07-0025-01.

Glossary

A: surface (m^2)

A_s : intrinsic surface (m^2)

c: consistency coefficient (-)

C: circularity (-)

C_a : acid concentration (mol/L)

CED: circle equivalent diameter (m)

D: impeller diameter (m)

DMA: Dynamic Mechanical Analysis

D_3 : global fractal dimension (-)

D_2 : 2D-fractal dimension (-)

G : shear rate (s^{-1})

I: scattering intensity (s^{-1})

k: modulus of the scattering wave vector (m^{-1})

l_c : characteristic length (m)

MBS: Methacrylate Butadiene Styrene

m: rate constant (-)

N: stirring speed ($rev.s^{-1}$)

N_p : power number (-)

P_w : power (W)

P: perimeter (m)

$\tan \delta$: dissipation factor (-)

T: temperature (K)

T_1 : temperature of destabilization step ($^{\circ}\text{C}$)

T_2 : temperature of heating step ($^{\circ}\text{C}$)

V: volume (m^3)

ε : viscous dissipation of the kinetic energy ($\text{m}^2.\text{s}^{-3}$)

μ : apparent viscosity (Pa.s)

ν : kinematic viscosity ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

η : Kolmogorov microscale (m)

θ : scattering angle (rad)

ρ : density ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)

χ : wavelength (m)

References

- [1] Li, Y.; Xu, G.; Chen, M.; Wang, K. Slow Pelleting Coagulation of MBS Latex. *Chemical Engineering Research and Design* **1997**, 75 (1), 81–86. <https://doi.org/10.1205/026387697523246>.
- [2] Zhou, C.; Liu, H.; Chen, M.; Wu, G.; Zhang, H. Toughening of Polyvinylchloride by Methyl Methacrylate–Butadiene–Styrene Core–Shell Rubber Particles: Influence of Rubber Particle Size. *Polymer Engineering & Science* **2012**, 52 (12), 2523–2529. <https://doi.org/10.1002/pen.23210>.
- [3] Chen, X. D.; Wang, J. S.; Shen, J. R. Effect of the Shell Thickness of Methacrylate–Butadiene–Styrene Core–Shell Impact Modifier on Toughening Polyvinyl Chloride. *J Polym Res* **2006**, 13 (4), 335–341. <https://doi.org/10.1007/s10965-006-9048-8>.
- [4] Zhou, C.; Wu, S.; Liu, H.; Wu, G. Effects of Core-Shell Particle Growth Manners on Morphologies and Properties of Poly(Vinyl Chloride)/(Methyl Methacrylate–Butadiene–Styrene) Blends. *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2016**, 22 (1), 37–42. <https://doi.org/10.1002/vnl.21438>.
- [5] Duan, J.; Gregory, J. Coagulation by Hydrolysing Metal Salts. *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, 100–102, 475–502. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00067-2).

- [6] Spicer, P. T.; Pratsinis, S. E. Shear-Induced Flocculation: The Evolution of Floc Structure and the Shape of the Size Distribution at Steady State. *Water Research* **1996**, 30 (5), 1049–1056. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00253-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00253-7).
- [7] Kusters, K. A.; Wijers, J. G.; Thoenes, D. Aggregation Kinetics of Small Particles in Agitated Vessels. *Chemical Engineering Science* **1997**, 52 (1), 107–121. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(96\)00375-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00375-2).
- [8] Selomulya, C.; Amal, R.; Bushell, G.; Waite, T. D. Evidence of Shear Rate Dependence on Restructuring and Breakup of Latex Aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 236 (1), 67–77. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7372>.
- [9] Vaccaro, A.; Šefčík, J.; Wu, H.; Morbidelli, M.; Bobet, J.; Fringant, C. Aggregation of Concentrated Polymer Latex in Stirred Vessels. *AIChE Journal* **2006**, 52 (8), 2742–2756. <https://doi.org/10.1002/aic.10843>.
- [10] Soos, M.; Moussa, A. S.; Ehrl, L.; Sefcik, J.; Wu, H.; Morbidelli, M. Effect of Shear Rate on Aggregate Size and Morphology Investigated under Turbulent Conditions in Stirred Tank. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, 319 (2), 577–589. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.12.005>.
- [11] Frappier, G.; Lartiges, B. S.; Skali-Lami, S. Floc Cohesive Force in Reversible Aggregation: A Couette Laminar Flow Investigation. *Langmuir* **2010**, 26 (13), 10475–10488. <https://doi.org/10.1021/la9046947>.
- [12] Guérin, L.; Coufort-Saudejaud, C.; Liné, A.; Frances, C. Dynamics of Aggregate Size and Shape Properties under Sequenced Flocculation in a Turbulent Taylor-Couette Reactor. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, 491, 167–178. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.12.042>.
- [13] Guérin, L.; Frances, C.; Liné, A.; Coufort-Saudejaud, C. Fractal Dimensions and Morphological Characteristics of Aggregates Formed in Different Physico-Chemical and Mechanical Flocculation Environments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2019**, 560, 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.017>.
- [14] Ehrl, L.; Soos, M.; Morbidelli, M. Dependence of Aggregate Strength, Structure, and Light Scattering Properties on Primary Particle Size under Turbulent Conditions in Stirred Tank. *Langmuir* **2008**, 24 (7), 3070–3081. <https://doi.org/10.1021/la7032302>.
- [15] Kostansek, E. Controlled Coagulation of Emulsion Polymers. *Journal of Coatings Technology and Research* **2004**, 1, 41–44. <https://doi.org/10.1007/s11998-004-0023-1>.

- [16] Navarro C., Girois S., Bay E., Saint-Martin J.-C. Process for Core-Shell Impact Modifiers and Impact Modified Thermoplastic Composition with Enhanced Hydrolytic Resistance. SG182095A1, July 30, 2012.
- [17] Gregory, J. Monitoring Particle Aggregation Processes. *Advances in Colloid and Interface Science* **2009**, 147–148, 109–123. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.003>.
- [18] Lachin, K.; Le Sauze, N.; Di Miceli Raimondi, N.; Aubin, J.; Gourdon, C.; Cabassud, M. Aggregation and Breakup of Acrylic Latex Particles inside Millimetric Scale Reactors. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2017**, 113, 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.09.021>.
- [19] Soos, M., Ehrl, L., Bäbler, M.U., Morbidelli, M. Aggregate Breakup in a Contracting Nozzle. *Langmuir* **2010**, 26, 10-18. <https://doi.org/10.1021/la903982n>.
- [20] Sorensen, C.M., Light Scattering by Fractal Aggregates: A Review. *Aerosol Sci. Technol.* **2001**, 35, 648–687. <https://doi.org/10.1080/02786820117868>.
- [21] Vlieghe, M.; Frances, C.; Coufort-Saudejaud, C.; Liné, A. Morphological Properties of Floccs under Turbulent Break-up and Restructuring Processes. *AIChE J.* **2017**, 63 (9), 3706–3716. <https://doi.org/10.1002/aic.15745>.
- [22] Florio, B. J.; Fawell, P. D.; Small, M. The Use of the Perimeter-Area Method to Calculate the Fractal Dimension of Aggregates. *Powder Technology* **2019**, 343, 551–559. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.11.030>.
- [23] Sze, A.; Erickson, D.; Ren, L.; Li, D. Zeta-Potential Measurement Using the Smoluchowski Equation and the Slope of the Current–Time Relationship in Electroosmotic Flow. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 261 (2), 402–410. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00142-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00142-5).
- [24] Hunter R.J., (1981), *Zeta potential in colloid science*, Academic Press. ISBN: 9781483214085
- [25] Saba, N.; Jawaid, M.; Alothman, O. Y.; Paridah, M. T. A Review on Dynamic Mechanical Properties of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites. *Construction and Building Materials* **2016**, 106, 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.075>.
- [26] Sun, J.; Jiang, Y.; Zhou, X.; Ning, B.; Qin, H.; Kan, C. Agglomeration of the Poly(Butadiene-Styrene) Latex Triggered by CO₂ Bubbling and the Preparation of Poly(Methyl Methacrylate-Butadiene-Styrene) Core/Shell Particles with a Wide Size Distribution. *Micro & Nano Letters* **2018**, 13 (10), 1486–1490. <https://doi.org/10.1049/mnl.2018.5305>.

- [27] Takayasu, M. M.; Galembeck, F. Determination of the Equivalent Radii and Fractal Dimension of Polystyrene Latex Aggregates from Sedimentation Coefficients. *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, 202 (1), 84–88. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5428>.
- [28] Vlieghe, M.; Coufort-Saudejaud, C.; Liné, A.; Frances, C. QMOM-Based Population Balance Model Involving a Fractal Dimension for the Flocculation of Latex Particles. *Chemical Engineering Science* **2016**, 155, 65–82. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.07.044>.
- [29] Spicer, P. T.; Pratsinis, S. E.; Raper, J.; Amal, R.; Bushell, G.; Meesters, G. Effect of Shear Schedule on Particle Size, Density, and Structure during Flocculation in Stirred Tanks. *Powder Technology* **1998**, 97 (1), 26–34. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(97\)03389-5](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(97)03389-5).
- [30] Oles, V. Shear-Induced Aggregation and Breakup of Polystyrene Latex Particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, 154 (2), 351–358. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90149-G](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90149-G).
- [31] Bouyer, D.; Coufort, C.; Liné, A.; Do-Quang, Z. Experimental Analysis of Floc Size Distributions in a 1-L Jar under Different Hydrodynamics and Physicochemical Conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 292 (2), 413–428. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.011>.
- [32] Li, T.; Zhu, Z.; Wang, D.; Yao, C.; Tang, H. The Strength and Fractal Dimension Characteristics of Alum–Kaolin Floccs. *International Journal of Mineral Processing* **2007**, 82 (1), 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.09.012>.
- [33] Xiao, F.; Lam, K. M.; Li, X. Y.; Zhong, R. S.; Zhang, X. H. PIV Characterisation of Flocculation Dynamics and Floc Structure in Water Treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, 379 (1), 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.053>.
- [34] Wang, D.; Wu, R.; Jiang, Y.; Chow, C. W. K. Characterization of Floc Structure and Strength: Role of Changing Shear Rates under Various Coagulation Mechanisms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, 379 (1), 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.048>.
- [35] Coufort, C.; Bouyer, D.; Liné, A. Flocculation Related to Local Hydrodynamics in a Taylor–Couette Reactor and in a Jar. *Chemical Engineering Science* **2005**, 60 (8), 2179–2192. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.10.038>.

- [36] Coufort, C.; Dumas, C.; Bouyer, D.; Liné, A. Analysis of Floc Size Distributions in a Mixing Tank. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2008**, 47 (3), 287–294. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.01.009>.
- [37] Lee C., Kramer T. A. Prediction of three-dimensional fractal dimensions using the two-dimensional properties of fractal aggregates. *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, 112, 49-57. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.07.001>.
- [38] Wang R., Singh A.K., Kolan S. R., Tsotsas E. Investigation of the relationship between the 2D and 3D box-counting fractal properties and power law fractal properties of aggregates, *Fractal Fract.* **2022**, 6, 728. <https://doi.org/10.3390/fractalfract6120728>.
- [39] Palzer S. The effect of glass transition on the desired and undesired agglomeration of amorphous food powders. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, 60 (14), 39-59-3968. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.02.015>.
- [40] Avilés-Avilés C., Dumoulin E.D., Turchiuli C. Fluidised bed agglomeration of particles with different glass transition temperatures. *Powder Technol.* **2015**, 270, 445-452. <https://doi.org/10.1016/j.powted.2014.03.026>
- [41] Rieck C., Schmidt M., Bück A., Tsotsas E. Monte Carlo modeling of binder-less spray agglomeration in fluidized beds, *AIChE J.* **2018**, 64 (10) 3582-3594. <https://doi.org/10.1002/aic.16349>
- [42] Qiao, R.; Deng, H.; Putz, K. W.; Brinson, L. C. Effect of Particle Agglomeration and Interphase on the Glass Transition Temperature of Polymer Nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2011**, 49 (10), 740–748. <https://doi.org/10.1002/polb.22236>.
- [43] Zhang, X.; Loo, L. S. Study of Glass Transition and Reinforcement Mechanism in Polymer/Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules* **2009**, 42 (14), 5196–5207. <https://doi.org/10.1021/ma9004154>.

Supplementary materials

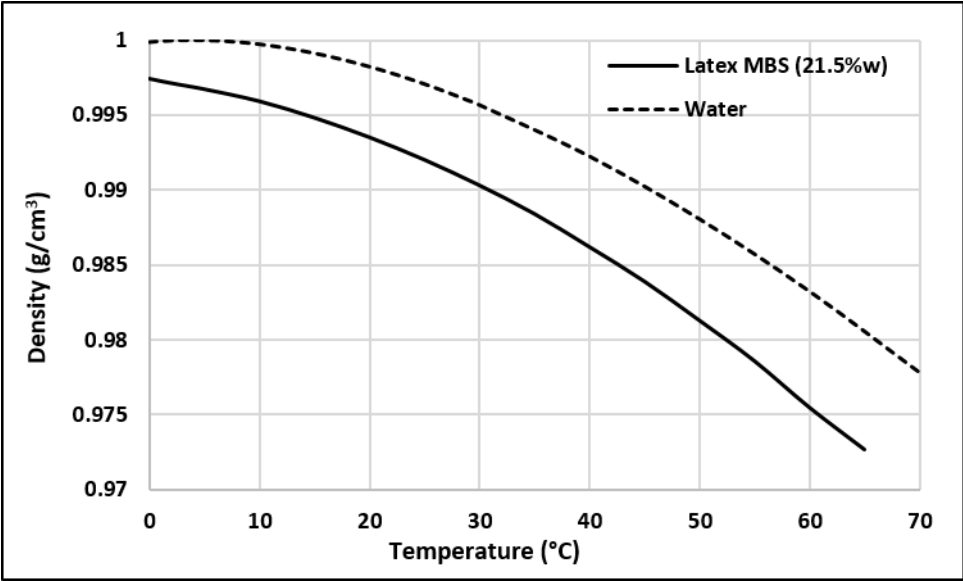


Figure S1: Density of a 21.5% w suspension versus Temperature

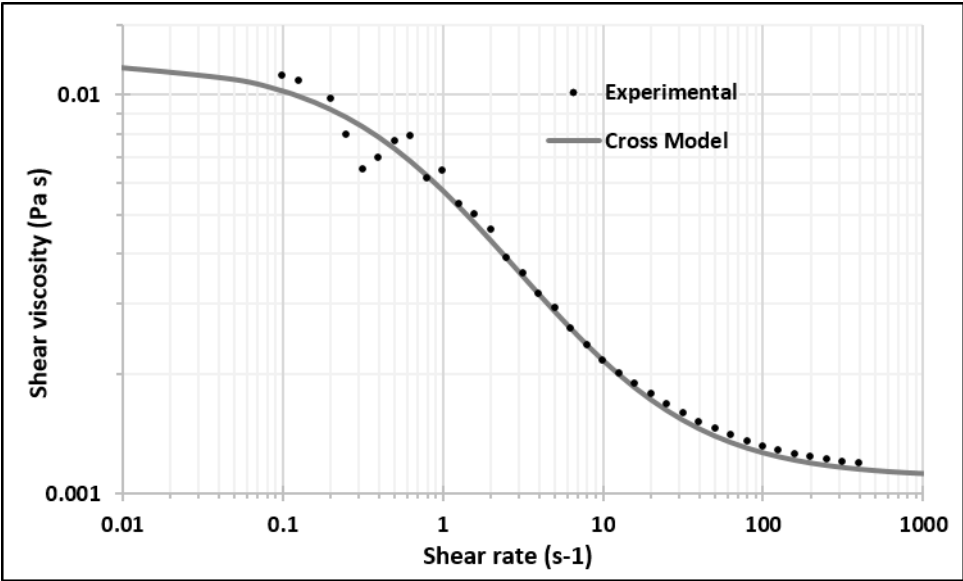
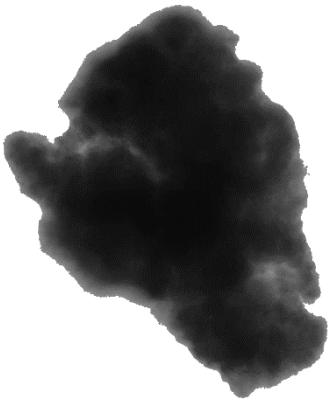

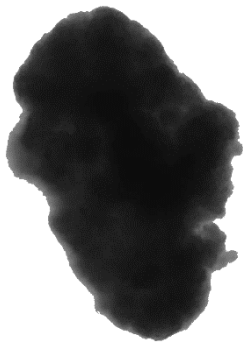
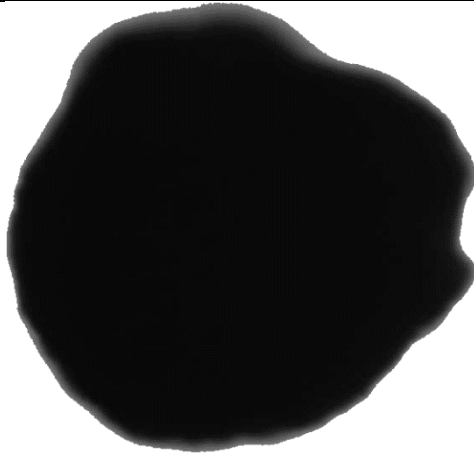
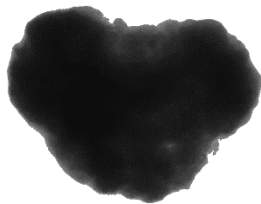



Figure S2: Rheological behavior of a 2.15% w suspension of nanoparticles

Agrégation de latex en cuve agitée à l'échelle du laboratoire

Destabilization step			Heating step		
Aggregate image	CED	C	Aggregate image	CED	C
	206.14	0.712		352.44	0.956
	170.82	0.797		297.78	0.954
	140.41	0.861		242.21	0.95

Agrégation de latex en cuve agitée à l'échelle du laboratoire

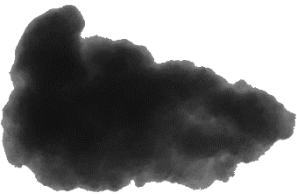

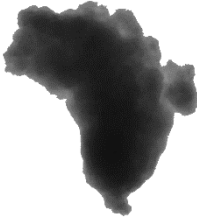

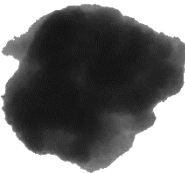
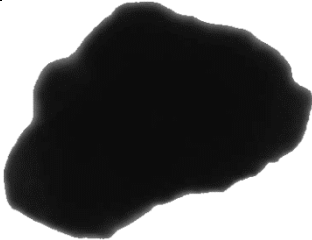
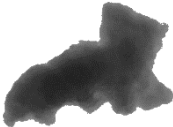


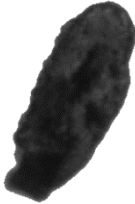

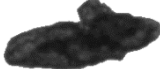

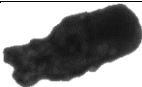


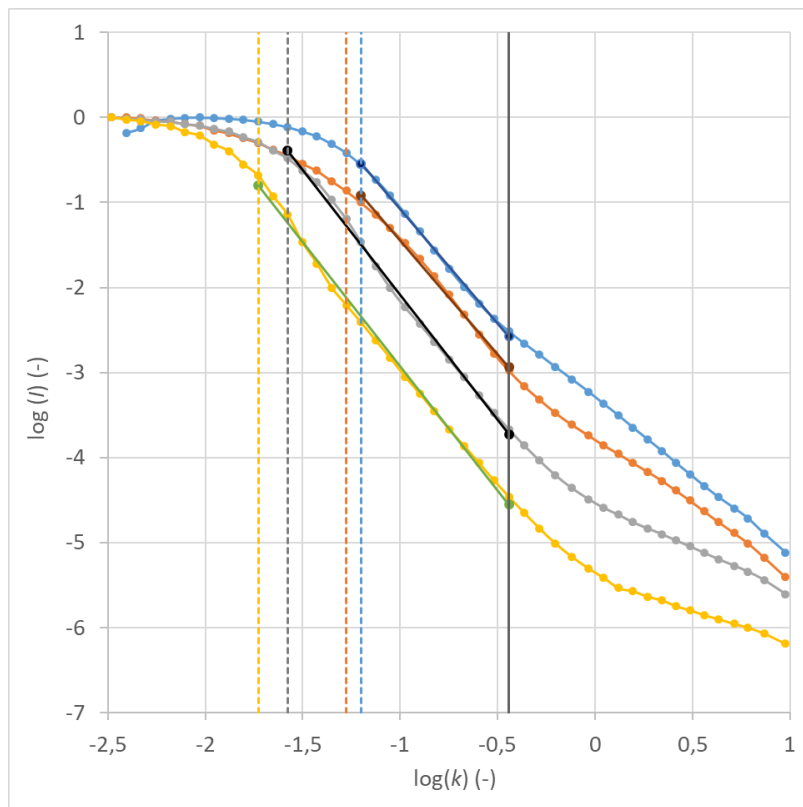
	140.15	0.743		191.43	0.857
	110.19	0.673		168	0.957
	109.8	0.827		163.74	0.906
	80.24	0.644		92.94	0.969
	79.77	0.778		91.53	0.83
	40.2	0.884		60.92	0.75
	40.2	0.745		60.59	0.802
	13.8	0.839		32	0.813

Figure S3: Examples of some aggregates obtained at the end of the destabilization step and at the end of the heating step



Heating Step Temperature	Symbol	Legend
42° C – Exp#6		Relative scattering intensity (I) versus the modulus of the scattering wave vector (k)
		T ₂ =42°C : Lower limit estimate for the fractal regime
		T ₂ =42°C : Fitting curve
60° C – Exp#7		Relative scattering intensity (I) versus the modulus of the scattering wave vector (k)
		T ₂ =60°C : Lower limit estimate for the fractal regime
		T ₂ =60°C Fitting curve
80° C – Exp#8		Relative scattering intensity (I) versus the modulus of the scattering wave vector (k)
		T ₂ =80°C : Lower limit estimate for the fractal regime
		T ₂ =80°C : Fitting curve
95° C – Exp#9		Relative scattering intensity (I) versus the modulus of the scattering wave vector (k)
		T ₂ =95°C : Lower limit estimate for the fractal regime
		T ₂ =95°C : Fitting curve
		Upper limit estimate for the fractal regime

Figure S4: Determination of the global fractal dimension in the fractal regime from laser diffraction – Effect of the heating step temperature on the fractal dimension D₃ of aggregates

Chapitre IV : Agrégation de latex en réacteur de Taylor-Couette

Ce chapitre s'intéresse à l'influence des conditions hydrodynamiques sur l'agrégation de latex dans un réacteur de Taylor-Couette. En effet, l'hydrodynamique est souvent un facteur déterminant sur les processus d'agrégation. La première partie de ce chapitre porte sur la caractérisation de l'hydrodynamique locale dans le réacteur sur la base de travaux antérieurs (Coufort, 2004). Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous analyserons l'influence des conditions hydrodynamiques sur la morphologie des agrégats de latex PBA-PMMA au cours d'un procédé d'agrégation par addition de sel. Des expériences ont été réalisées en imposant des conditions hydrodynamiques constantes (110 ou 260 tr/min) ou en effectuant un séquençage des conditions hydrodynamiques, alternant des phases à faible taux de cisaillement (valeur moyenne de 350 s^{-1} à une vitesse de 110 tr/min) et des phases à fort taux de cisaillement (valeur moyenne de 1110 s^{-1} à une vitesse de 260 tr/min). Les expériences ont été réalisées avec deux concentrations de latex différentes (0,25 et 1,25 %w). La procédure d'acquisition d'images in situ, décrite au "Chapitre II :3.1.3", a été mise en place pour suivre l'évolution des propriétés morphologiques des agrégats au cours du temps.

1. Caractérisation de l'écoulement dans le réacteur utilisé

Le réacteur de Taylor-Couette utilisé pour les expériences d'agrégation est similaire à celui qui avait été utilisé lors de la thèse de Coufort, 2004, au cours de laquelle la caractérisation de l'écoulement turbulent dans le réacteur a été réalisée par des simulations numériques validées par des mesures expérimentales (PIV). La Figure IV-1 montre la configuration du réacteur utilisé. Rappelons que pour la gamme de vitesses de rotation, la suspension de latex a une viscosité proche de celle de l'eau (Figure II-10). On peut donc considérer que l'écoulement des expériences d'agrégation est analogue à celui étudié avec l'eau. Pour mettre en évidence les structures de l'écoulement dans le réacteur Taylor-Couette, les principaux résultats de l'analyse hydrodynamique sont rappelés dans cette partie.

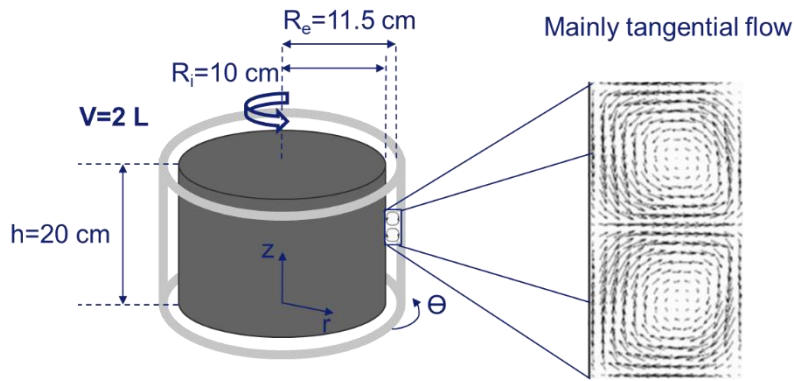


Figure IV-1 : Schéma représentatif d'un réacteur de Taylor-Couette et de l'écoulement produit.

L'hydrodynamique a été analysée à l'aide d'un code numérique de mécanique des fluides (Fluent) et les résultats ont été validés par des données expérimentales obtenues par PIV pour différentes vitesses de rotation du cylindre intérieur ($N = 30, 50, 70, 90$ tr/min). La vitesse tangentielle a été déterminée expérimentalement par PIV dans un plan horizontal. La vitesse radiale et celle axiale ont été mesurées par PIV dans un plan vertical. L'hydrodynamique est identique quelle que soit la vitesse de rotation. L'énergie cinétique turbulente TKE, la dissipation de l'énergie cinétique turbulente ε et l'échelle de Kolmogorov η ont été déterminées par simulation numérique ce qui permet d'accéder à leur valeur en tout point du réacteur. Les dimensions et les échelles caractéristiques de ces différentes grandeurs sont récapitulées dans le Tableau IV-1. Les différents profils qui représentent l'écoulement sont donnés en fonction de la position radiale adimensionnelle dans l'entrefer :

$$r^+ = \frac{r - R_i}{R_e - R_i} \quad \text{IV-1}$$

Où $R_i = 10$ cm et $R_e = 11,5$ cm sont respectivement les rayons interne et externe du réacteur de Taylor-Couette (illustré à la Figure IV-1) et r est la position radiale dans l'entrefer ($R_i < r < R_e$).

Tableau IV-1 : Facteurs adimensionnels des différentes grandeurs hydrodynamiques (Coufort, 2004).

Grandeur hydrodynamique	Dimension	Echelle caractéristique
Vitesse	m/s	$R_i \Omega$
TKE	m^2/s^2	$R_i^2 \Omega^2$
ε	m^2/s^3	$R_i^2 \Omega^3$
η	m	$1/R_i^{0,5} (\Omega/\nu)^{0,75}$

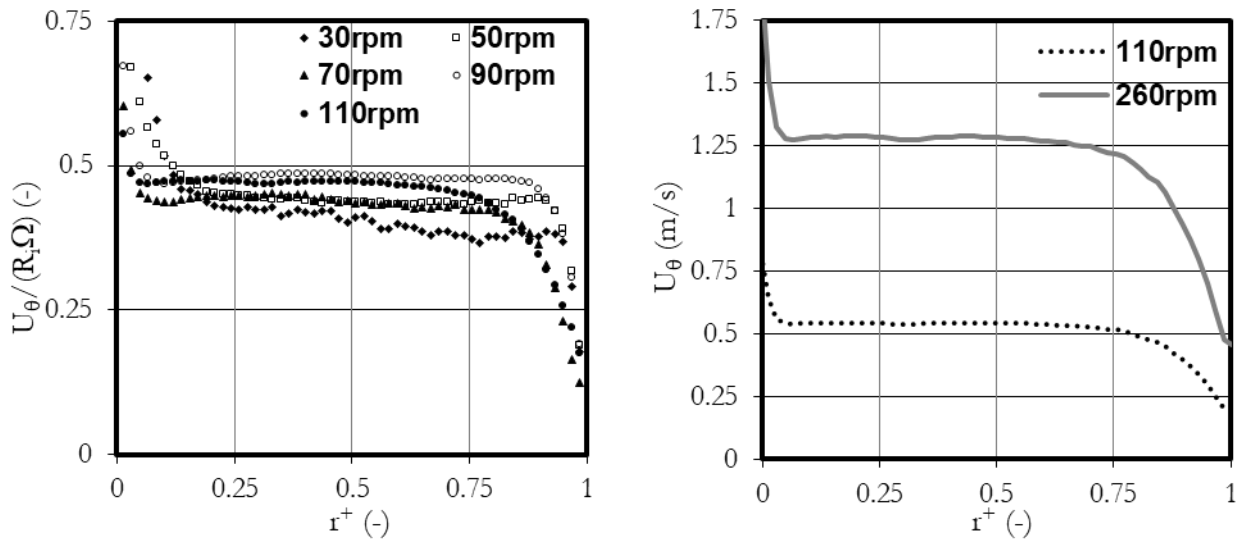
Le Tableau IV-2 présente les valeurs moyennes des paramètres hydrodynamiques estimés pour différentes vitesses de rotation à l'aide des équations présentées au "Chapitre I :2". Sur la base du nombre critique de Taylor ($Ta_c = 6,1 \cdot 10^6$ d'après l'équation I-31), l'écoulement est tourbillonnaire ondulant pour les vitesses de 30, 50 et 70 tr/min ($1,27 Ta_c < Ta < 40 Ta_c$). Il devient tourbillonnaire turbulent à partir d'une vitesse de 90 tr/min ($40 Ta_c < Ta < 700 Ta_c$).

Tableau IV-2 :Grandeurs hydrodynamiques moyennes à différentes vitesses de rotation

N (tr/min)	30	50	70	90	110	260
Ta (-)	$3 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^8$
Re (-)	$4,7 \cdot 10^3$	$7,9 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^4$
ε (m ² /s ³)	0,004	0,015	0,036	0,070	0,121	1,238
G (s ⁻¹)	65	125	190	265	350	1110
η (μm)	125	90	75	60	55	30

1.1. Vitesse tangentielle moyenne

La caractérisation expérimentale du champ moyen montre que l'écoulement est axisymétrique et principalement tangential (vitesse radiale et axiale de l'ordre de 10% de la vitesse tangentielle). Les profils radiaux de la vitesse tangentielle moyenne déterminée dans un plan horizontal (à une hauteur de 14,5 cm) sont présentés sur la Figure IV-2a. Les valeurs sont adimensionnalisées par $R_i \Omega$. La vitesse tangentielle présente des valeurs maximales près du cylindre interne en rotation ($r^+ \approx 0$), puis le profil de vitesse devient plat entre $r^+ = 0,1$ et $r^+ = 0,9$ à environ 50% de la vitesse du cylindre interne, et enfin la vitesse diminue fortement en s'approchant du cylindre externe fixe ($r^+ \approx 1$). Ces résultats mettent en évidence la superposition des profils adimensionnalisés obtenus pour différentes vitesses de rotation. Ainsi, l'hydrodynamique moyenne dans la direction tangentielle est identique quelle que soit la vitesse de rotation considérée. Certaines expériences d'agrégation ayant été réalisées à 260 tr/min, le profil de vitesse tangentielle a été déterminé (Figure IV-2b) à partir du profil à 110 tr/min et de l'échelle caractéristique. Les valeurs près du cylindre interne et externe sont respectivement de 0,75 et 0,2 à 110 tr/min et de 1,75 et 0,45 m/s à 260 tr/min. Au centre du réacteur, la vitesse tangentielle est de 0,55 et 1,3 m/s à 110 et 260 tr/min respectivement.



(a) Vitesse tangentielle adimensionnalisée
(d'après Coufort, 2004)

(b) Vitesse tangentielle (m/s)

Figure IV-2 : Profils radiaux de la vitesse tangentielle moyenne à une hauteur de 14,5 cm pour différentes vitesses de rotation.

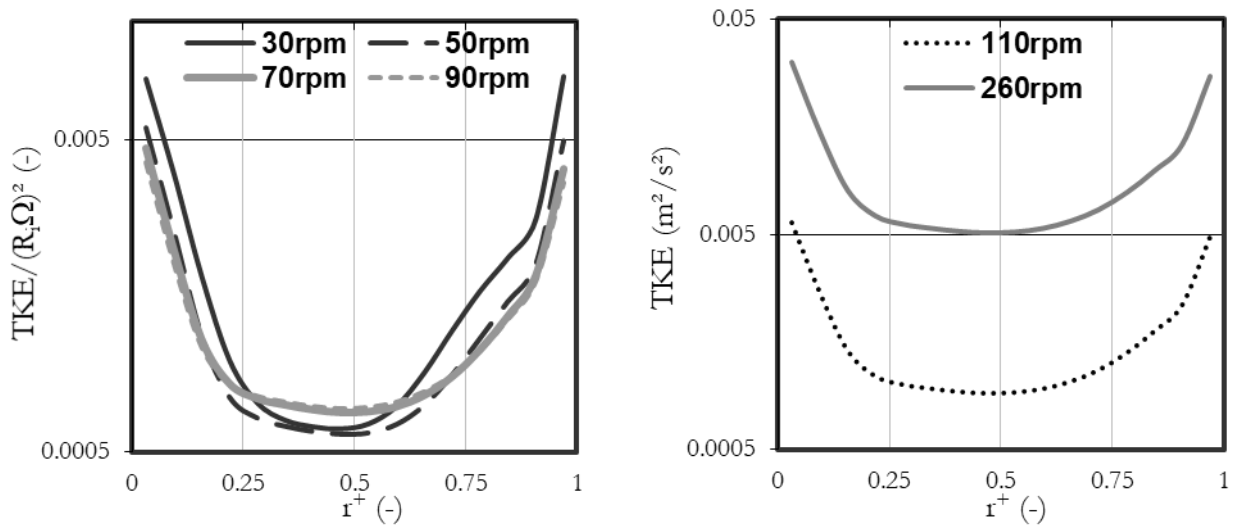
1.2. Energie cinétique turbulente

L'énergie cinétique turbulente est définie en fonction des gradients de vitesse turbulente comme suit :

$$\text{TKE} = \frac{1}{2} (\overline{u_{f\theta}^2} + \overline{u_{fr}^2} + \overline{u_{fz}^2}) \quad \text{IV-2}$$

Les gradients de vitesse turbulente les plus forts sont situés dans les zones pariétales. En fait, l'énergie cinétique turbulente est produite dans les zones d'équilibre local de la turbulence où la production d'énergie cinétique turbulente équilibre la dissipation, comme le montre la Figure IV-3a qui présente les profils radiaux de l'énergie cinétique turbulente obtenus numériquement à une hauteur de 9 cm. Les valeurs sont adimensionnalisées par $R_i^2 \Omega^2$. Elles montrent que l'énergie est importante en proche des parois des deux cylindres ($r^+ < 0.1$ et $r^+ > 0.9$). Dans le reste du réacteur, sa valeur est faible (où le profil de vitesse tangentielle est plat). De manière analogue aux champs de vitesse, les profils adimensionnalisés se superposent pour différentes vitesses de rotation. Ainsi, les profils pour les vitesses de rotation appliquées dans les expériences d'agrégation (110 et 260 tr/min) ont été déterminés à partir des valeurs adimensionnalisées (Figure IV-3b). L'énergie cinétique présente le même profil avec des valeurs plus importantes à une vitesse plus grande (facteur de 5,6). Près des parois, elle atteint

des valeurs maximales de $0,0056 \text{ m}^2/\text{s}^2$ à 110 tr/min et de $0,03 \text{ m}^2/\text{s}^2$ à 260 tr/min. Au centre du réacteur, elle est de $0,0009 \text{ m}^2/\text{s}^2$ à 110 tr/min et de $0,005 \text{ m}^2/\text{s}^2$ à 260 tr/min.



(a) Energie cinétique adimensionnalisée
(d'après Coufort, 2004)

(b) Energie cinétique (m^2/s^2)

Figure IV-3 : Profils radiaux de l'énergie cinétique turbulente (échelle logarithmique) à une hauteur de 9 cm et pour différentes vitesses de rotation.

1.3. Dissipation de l'énergie cinétique turbulente

Le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ε indique où et à quel niveau l'énergie est dissipée dans le réacteur. La Figure IV-4a présente les profils radiaux du taux de dissipation obtenus numériquement à une hauteur de 9 cm. Les valeurs sont adimensionnalisées par $R_i^2\Omega^3$. L'énergie cinétique turbulente est dissipée principalement dans les zones pariétales ($r^+ < 0.1$ et $r^+ > 0.9$). Ainsi, ces zones sont caractérisées par un équilibre local de la turbulence où la production d'énergie cinétique (Figure IV-3) équilibre la dissipation (Figure IV-4). La valeur de dissipation devient faible dans le reste du réacteur. Les profils adimensionnalisés se superposent ce qui reflète que la dissipation est identique quelle que soit la vitesse de rotation considérée. Ainsi, les profils pour les vitesses de rotation appliquées dans les expériences d'agrégation (110 et 260 tr/min) ont été déterminés à partir des valeurs adimensionnalisées (Figure IV-4b). Elles présentent le même comportement mais avec des valeurs plus élevées à une vitesse plus grande (un facteur de 13,2). La dissipation est de $0,35 \text{ m}^2/\text{s}^3$ à 110 tr/min et de $4,66 \text{ m}^2/\text{s}^3$ à 260 tr/min près du cylindre. Au centre du réacteur, elle prend des valeurs de $0,004 \text{ m}^2/\text{s}^3$ à 110 tr/min et de $0,056 \text{ m}^2/\text{s}^3$ à 260 tr/min.

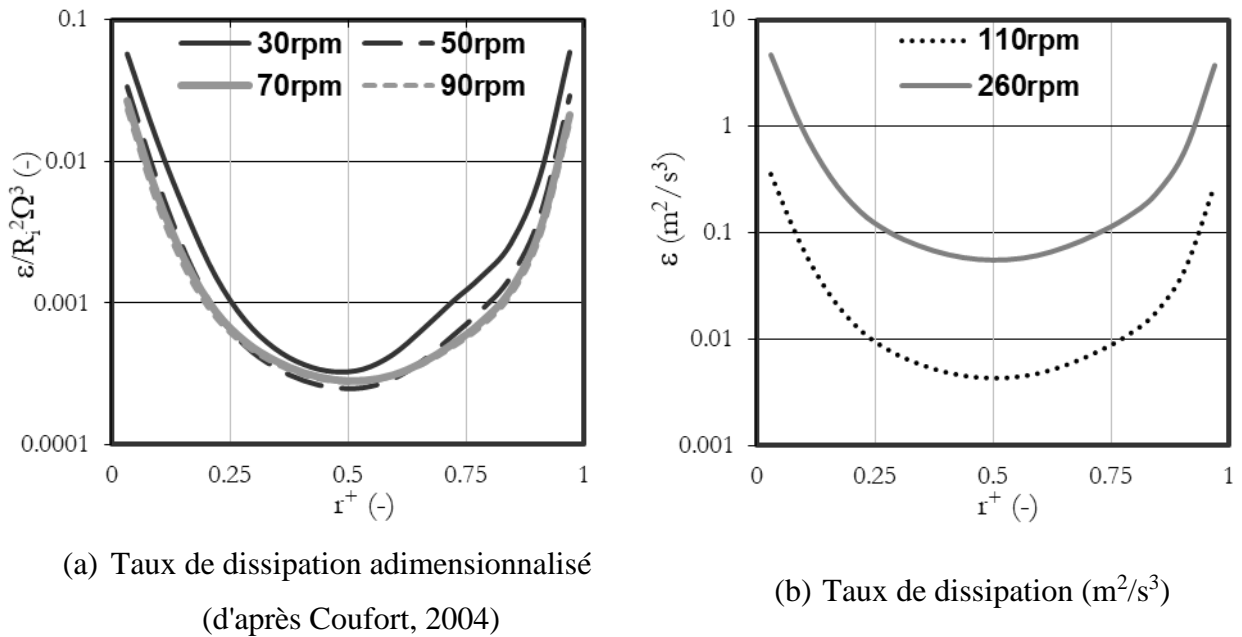
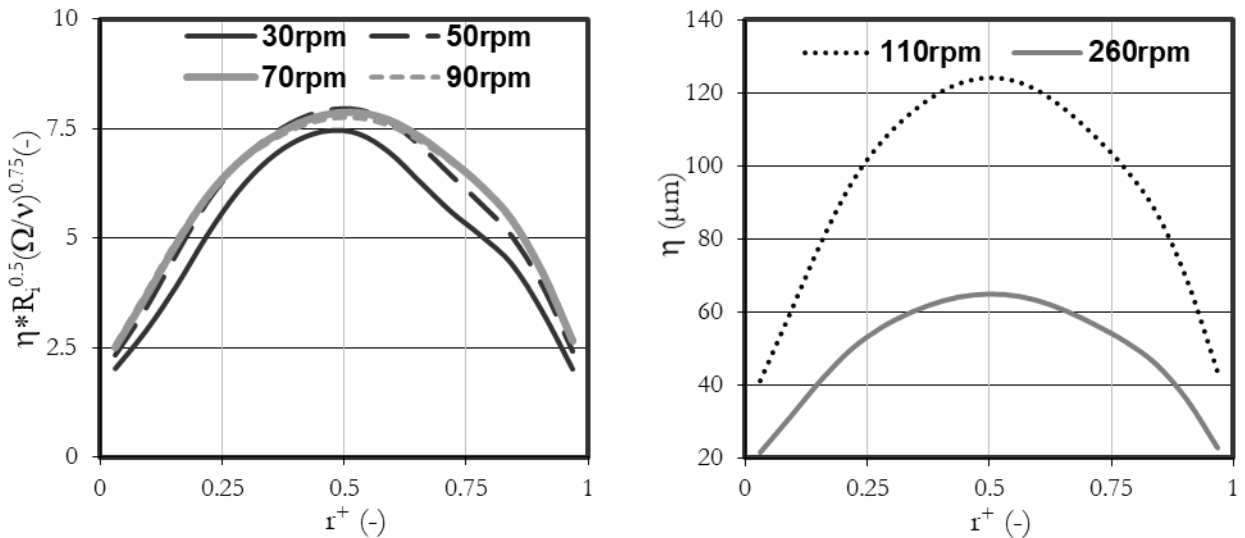


Figure IV-4 : Profils radiaux du taux de dissipation (échelle logarithmique) à une hauteur de 9 cm et pour différentes vitesses de rotation.

1.4. Echelle de Kolmogorov

L'échelle de Kolmogorov est un paramètre clé des phénomènes d'agrégation/rupture, sa détermination est donc essentielle pour une meilleure compréhension des phénomènes en jeu. Il est déterminé à partir du taux de dissipation (Equation I-23). La Figure IV-5a présente les profils radiaux de l'échelle de Kolmogorov obtenus numériquement à une hauteur de 9 cm. Les zones pariétales sont les zones dans lesquelles l'énergie cinétique turbulente est générée et dissipée. Elles représentent des zones de forts cisaillements. Ainsi, les valeurs les plus faibles de la micro-échelle de Kolmogorov se trouvent à proximité des parois ($r^+ < 0.1$ et $r^+ > 0.9$). Alors que les zones au centre du réacteur présentent les cisaillements les plus faibles et par conséquent les valeurs de Kolmogorov les plus élevées. Les profils adimensionnalisés se superposent pour différentes vitesses de rotation. Ainsi, les profils pour les vitesses de rotation appliquées dans les expériences d'agrégation (110 et 260 tr/min) ont été déterminés à partir des valeurs adimensionnalisées (Figure IV-5b). On note que la micro-échelle de Kolmogorov prend des valeurs entre 40 et 125 μm au centre de la géométrie pour une vitesse de rotation du cylindre de 110 tr/min et on peut estimer entre 20 et 65 μm pour la vitesse de 260 tr/min.

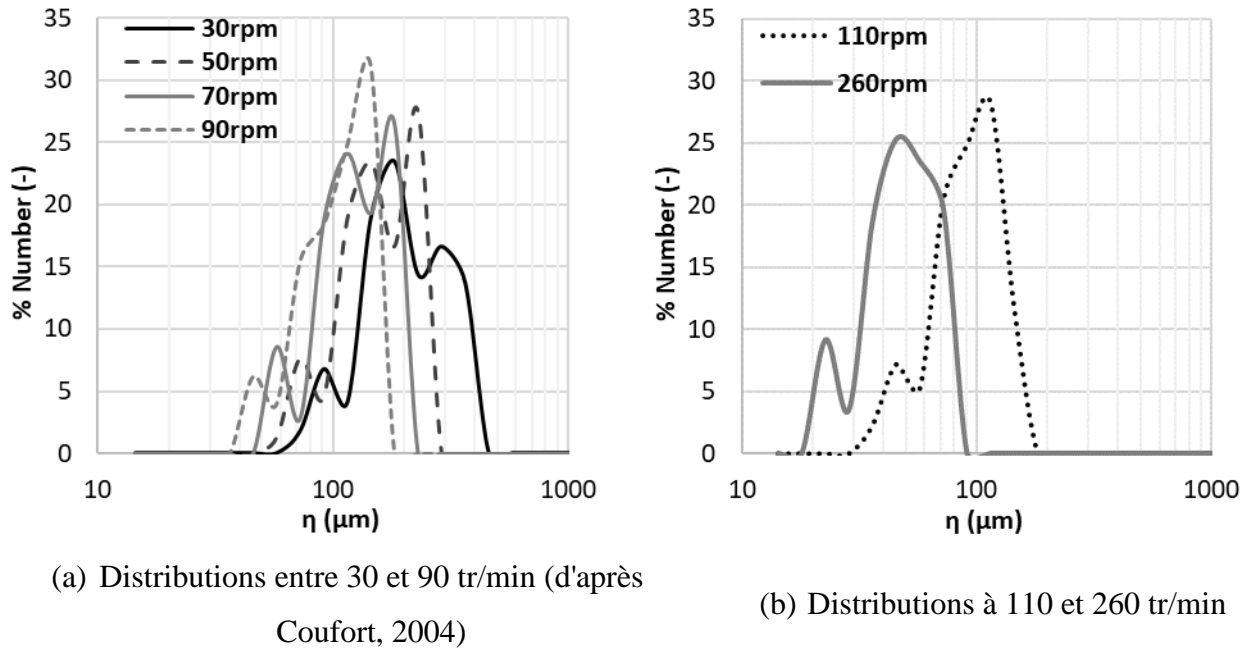


(a) Echelle de Kolmogorov adimensionnée
(d'après Coufort, 2004)

(b) Echelle de Kolmogorov (μm)

Figure IV-5 : Profils radiaux de l'échelle de Kolmogorov à une hauteur de 9 cm et pour différentes vitesses de rotation

La valeur moyenne de l'échelle de Kolmogorov est inférieure à de nombreuses valeurs locales. Par conséquent, les modes de distribution sont plus pertinents pour représenter le comportement global afin de relier l'hydrodynamique au processus d'agrégation et de rupture. Les simulations numériques permettent de déterminer les valeurs de l'échelle de Kolmogorov dans chaque point du réacteur ce qui permet de déterminer les distributions présentées sur la Figure IV-6. Les distributions se déplacent vers des valeurs de plus en plus petites à mesure que la vitesse de rotation augmente. Elles présentent trois modes entre 30 et 90 tr/min (Figure IV-6a). Les valeurs les plus faibles sont associées aux zones proches de la paroi où l'énergie cinétique est fortement dissipée, alors que les valeurs les plus élevées sont associées au centre des cellules. Les valeurs les plus probables (pic secondaire) correspondent au reste du réacteur. Pour les vitesses plus élevées (110 et 260 tr/min), les distributions sont bimodales (Figure IV-6b). Le premier pic correspond aux zones pariétales (45 μm à 110 tr/min et 25 μm à 260 tr/min) et le second (115 μm à 110 tr/min et 45 μm à 260 tr/min) correspond aux valeurs les plus probables (mode). Les valeurs moyennes estimées sont de 55 et 30 μm à 110 et 260 tr/min respectivement (Tableau IV-2). Elles sont légèrement supérieures aux valeurs de mode correspondant aux zones pariétales.



(a) Distributions entre 30 et 90 tr/min (d'après Coufort, 2004)

(b) Distributions à 110 et 260 tr/min

Figure IV-6 : Distribution en % nombre des échelles de Kolmogorov dans le réacteur de Taylor-Couette pour différentes vitesses de rotation.

2. Etude de l'agrégation de latex en réacteur de Taylor-Couette

2.1. Présentation des conditions opératoires des expériences

Des expériences d'agrégation du latex PBA-PMMA ont été réalisées dans le réacteur de Taylor-Couette à deux vitesses de rotation (110 et 260 tr/min) et avec deux concentrations du latex (0,25 et 1,25 %w). Le protocole expérimental consiste à introduire une suspension de latex de 1,75 L dans l'entrefer et à y injecter une solution de 0,25 L de NaCl à l'aide d'une pompe péristaltique pendant 15 minutes à 0,28 mL/s ce qui permet de déstabiliser les particules de latex et entraîne leur agrégation.

Les différentes expériences réalisées sont indiquées dans le Tableau IV-3. La concentration massique en particules dans la suspension est de 0,25 ou 1,25 %w alors que celle de NaCl est à 1,17 %w pour toutes les expériences. En effet, une augmentation de la concentration en NaCl entraîne des problèmes de reproductibilité car la coagulation devient quasi-instantanée et génère alors la formation de très gros agrégats. Dans les conditions choisies (1,17%w de NaCl), la cinétique d'agrégation à température ambiante du latex PBA-PMMA est lente et peut donc être

suivie par diffraction laser et analyse d'images. Le choix de la durée des phases expérimentales a été guidé par le nombre d'agrégats dans la suspension.

Les conditions expérimentales ont été choisies de façon à pouvoir étudier :

- l'influence de la concentration du latex à vitesse d'agitation constante (expériences 1 et 2 ; expériences 3 et 4)
- l'influence de la vitesse d'agitation à concentration de latex constante (expériences 1 et 3 ; expériences 2 et 4)

S'inspirant des travaux antérieurs de (Guérin et al., 2017b; Vlieghe et al., 2017), des expériences avec un séquençage hydrodynamique ont aussi été réalisées (expériences 5 et 6). Comme cela a été mentionné au "Chapitre I :3.3.2.b", l'alternance de phases d'agrégation à taux de cisaillement faible et des phases de rupture à taux de cisaillement plus élevé permet de mieux comprendre la relation entre l'hydrodynamique et la morphologie des agrégats et d'analyser la réversibilité de ces processus.

Tableau IV-3 : Conditions opératoires lors des expériences d'agrégation

N°	Concentration du latex (% w)	Concentration du sel (% w)	N (tr/min) / Temps (heures)		
1	0,25	1,17	110 (11h)		
2	1,25	1,17	110 (11h)		
3	0,25	1,17	260 (11h)		
4	1,25	1,17	260 (11h)		
5	0,25	1,17	110 (8h)	260 (3h)	
6	1,25	1,17	110 (5h)	260 (3h)	110 (3h)

2.2. Validation de la technique de mesure par traitement d'images

Comme nous l'avons souligné au "Chapitre II :3.1", l'analyse par diffraction laser à l'aide du granulomètre MS3000 (Malvern Panalytical®) permet de mesurer la taille des agrégats sur une plage allant de 0,01 à 2100 µm. Le morphogranulomètre Morphologi G3 (Malvern Panalytical®) permet de caractériser la morphologie des particules de 0,5 à 1300 µm. Cependant, les agrégats obtenus lors des expériences peuvent atteindre des tailles

millimétriques au-delà des limites de ces techniques de mesure. Par conséquent, la procédure d'analyse d'images in situ, décrite précédemment, a été privilégiée ici pour suivre la morphologie des agrégats.

2.2.1. Mise en œuvre de la technique d'acquisition d'images

Le système non intrusif d'acquisition d'images in situ a été mis en œuvre afin d'analyser la morphologie des agrégats ; le dispositif et le protocole sont détaillés au "Chapitre II :3.1.3". Les images acquises ont une taille de 2560×2160 pixels, avec une résolution de $16,95 \mu\text{m}/\text{pixel}$, couvrant ainsi une surface de $4,34 \times 3,66 \text{ cm}^2$ dans le réacteur (Figure IV-7).

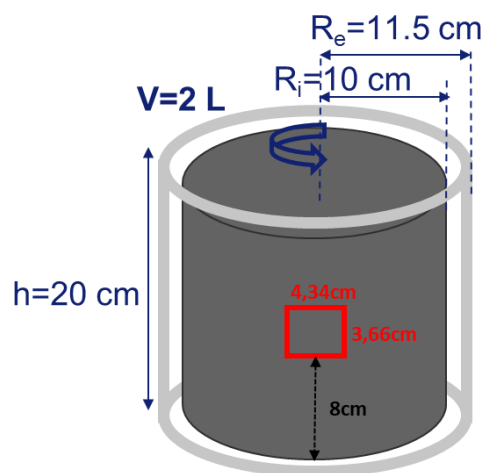


Figure IV-7 : Schéma du réacteur de Taylor-Couette et du plan d'acquisition d'images

La Figure IV-8 présente l'évolution au cours du temps des images d'agrégats lors d'expériences réalisées avec une vitesse de rotation de 110 tr/min et une concentration massique en particules de $0,25 \text{ \%w}$ et $1,25 \text{ \%w}$ respectivement (expériences N°1 et 2). La suspension initiale étant opaque, il est impossible de visualiser les agrégats au début de l'expérience. Après deux heures, la suspension est encore relativement opaque, ce qui indique la présence de très nombreuses particules individuelles ou de petits agrégats, non visibles à l'œil. Cependant, de très gros agrégats sont présents simultanément et la suspension se clarifie progressivement, suggérant que les particules primaires s'agrègent. À une concentration de $0,25 \text{ \%w}$, la suspension devient claire au bout de 5 heures environ et la présence de très gros agrégats devient évidente. En revanche, à une concentration de $1,25 \text{ \%w}$, la suspension reste trouble même après 11 heures, ce qui suggère qu'il y a encore des particules primaires ou de très petits agrégats. Cela est caractéristique d'une cinétique d'agrégation lente, éventuellement en raison d'une trop faible concentration de coagulant (sel). Cependant, comme nous l'avons indiqué, des concentrations

plus élevées en sel peuvent entraîner une agrégation instantanée produisant ainsi de très gros agrégats et limitant la reproductibilité des expériences.

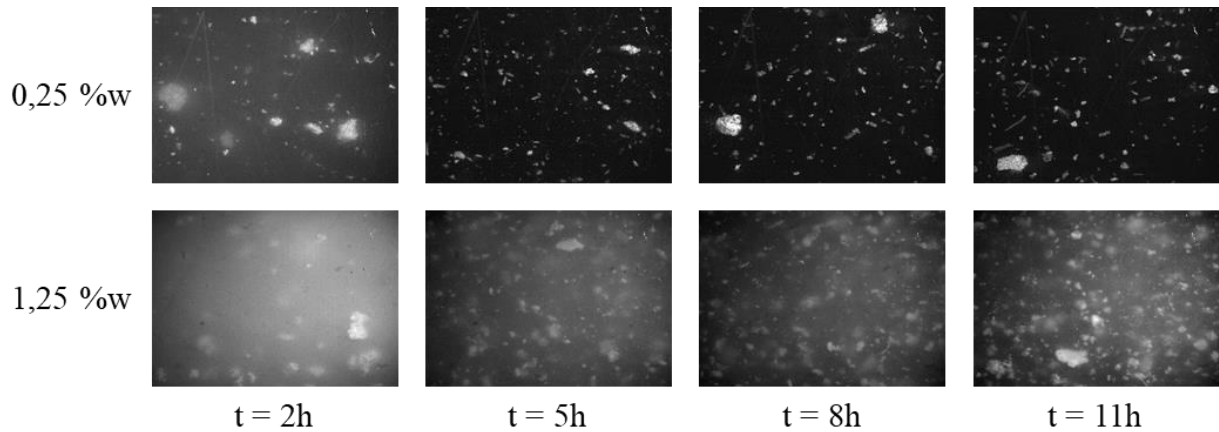


Figure IV-8 : : Évolution des images brutes à une vitesse de 110 tr/min (expériences N°1 et 2) ;
les images ont un taille de $4,34 \times 3,66 \text{ cm}^2$

2.2.2. Amélioration de la qualité du traitement d'images

Le traitement d'images consiste à binariser les images afin d'identifier les agrégats. Un filtre est appliqué aux images pour éliminer tous les objets de moins de 100 pixels ce qui correspond à une surface d'environ $3 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ et un diamètre équivalent d'environ $200 \mu\text{m}$ (Chapitre II :3.1.3.b). Cette opération est nécessaire pour éliminer tout bruit provenant de la qualité de l'image ou de la procédure de binarisation. Par conséquent, bien qu'il existe des agrégats plus petits, ils ne seront donc pas pris en compte dans l'analyse.

La Figure IV-9 montre l'évolution au cours du temps des images binarisées des expériences N°1 et 2. Elles correspondent à la binarisation des images brutes présentées sur la Figure IV-8. Il est à noter que certaines rayures sont présentes sur la partie supérieure gauche des images. Cette zone a été éliminée du traitement. Ainsi, les images binarisées ont une taille de $3,32 \times 3,32 \text{ cm}^2$ (1960×1960 pixels).

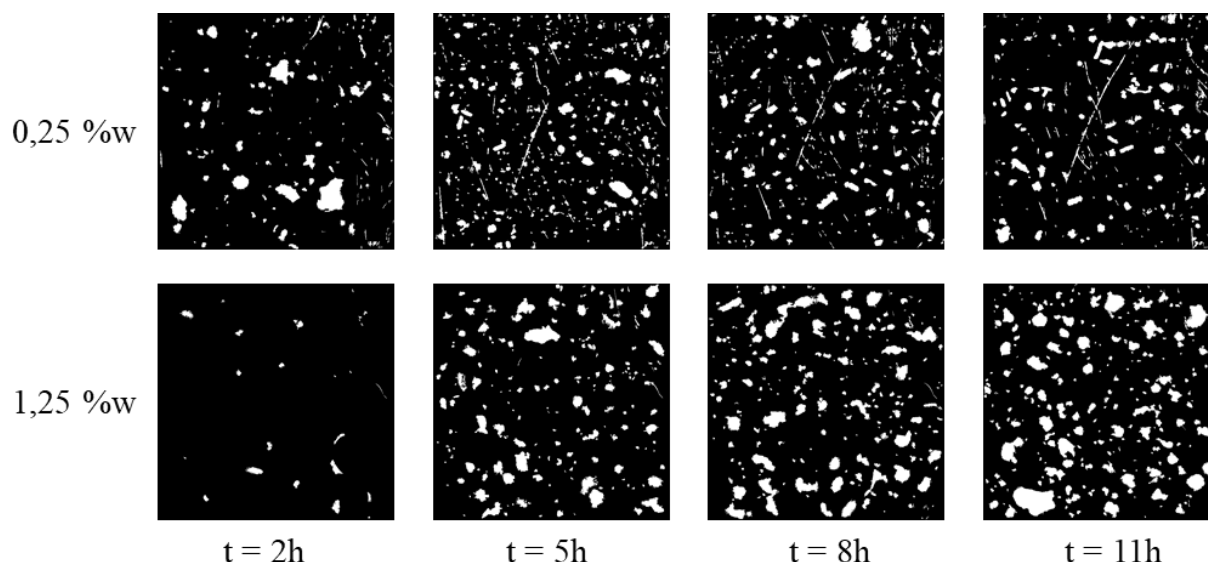


Figure IV-9 : Évolution des images binarisées à une vitesse de 110 tr/min (expériences N°1 et 2) ; les images ont un taille de $3,32 \times 3,32 \text{ cm}^2$

Comme on peut le voir sur la Figure IV-9, les images détectées font apparaitre des rayures qui sont présentes sur la paroi du cylindre externe du réacteur. Par ailleurs, nous avons aussi noté au cours des expériences l'apparition d'une couche de latex qui adhère à la paroi et empêche la visualisation des agrégats en suspension à l'intérieur du réacteur. Il est alors nécessaire d'enlever cette couche de solide pour permettre l'acquisition d'images nettes. Cette action de raclage mécanique des parois avant l'acquisition d'images entraîne toutefois l'apparition de bâtonnets de latex en suspension, qui ne se sont pas formés par agrégation mais qui sont identifiés comme tels lors du traitement des images (Figure IV-10).

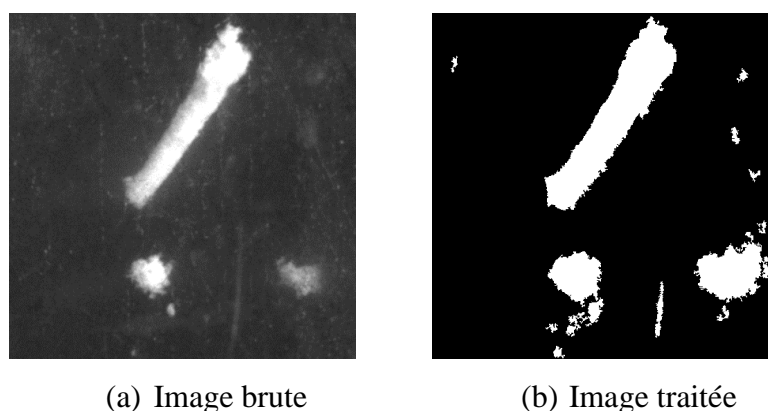


Figure IV-10 : Identification des bâtonnets de latex lors de traitement d'images; les images ont un taille de $0,85 \times 0,85 \text{ cm}^2$

Pour éliminer les bâtonnets et les rayures lors du calcul statistique, un filtre a été appliqué aux images d'agrégats obtenues après le traitement. Il repose sur la valeur du rapport d'aspect (rapport entre la largeur (l) et la longueur (L) d'une image 2D de l'objet) qui est un paramètre fondamental pour caractériser l'élongation d'un agrégat. Le rapport d'aspect vaut 1 si l'objet est un cercle, et s'approche de 0 pour une forme allongée. Ainsi, les bâtonnets ou les rayures sont souvent caractérisés par des valeurs de rapport d'aspect faibles. Pour déterminer correctement la valeur de ce seuil, les distributions en nombre du rapport d'aspect sont présentées sur la Figure IV-11 pour différents temps d'acquisition au cours d'une expérience d'agrégation réalisée à 110 tr/min. Les distributions sont bimodales, avec un mode principal autour de 0,7 qui caractérise les agrégats et un mode proche de 0,23 (dépend de l'expérience) représentant des objets allongés tels que les bâtonnets et les rayures.

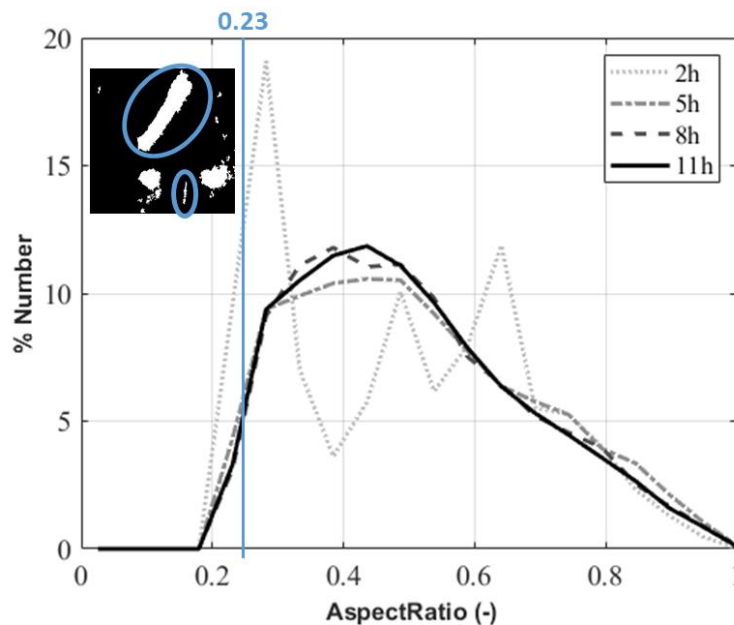


Figure IV-11 : Distribution en nombre du rapport d'aspect pour différents temps au cours d'une expérience d'agrégation.

L'influence du filtre sur l'évolution au cours du temps de la surface totale et du nombre d'agrégats détectés sur l'ensemble des images (2000 images par mesure) est illustrée sur la Figure IV-12 pour l'expérience N°1 (0,25 %w et 110 tr/min). Le filtre entraîne une diminution de la surface totale et du nombre total d'agrégats à différents temps. Il permet d'éliminer toutes les objets qui ne correspondent pas à des agrégats véritablement formés par le processus d'agrégation étudié. Le nombre d'agrégats présentant un rapport d'aspect faible est peu élevé au cours des premières heures ($t=2h$). Cependant, leur proportion par rapport au nombre d'agrégats

détectés est significative, comme le montre la distribution à t=2h dans la Figure IV-11. Les résultats présentés dans la suite correspondent à un traitement des images avec l'application de ce filtre.

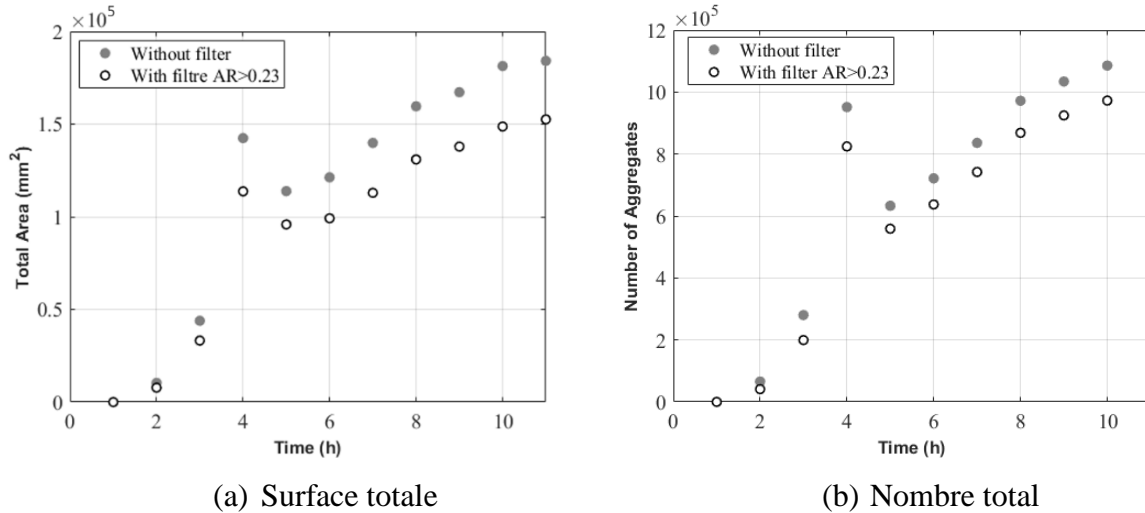


Figure IV-12 : Evolution au cours du temps de la surface totale et du nombre d'agrégats détectés sans et avec l'application du filtre pour l'expérience N°1

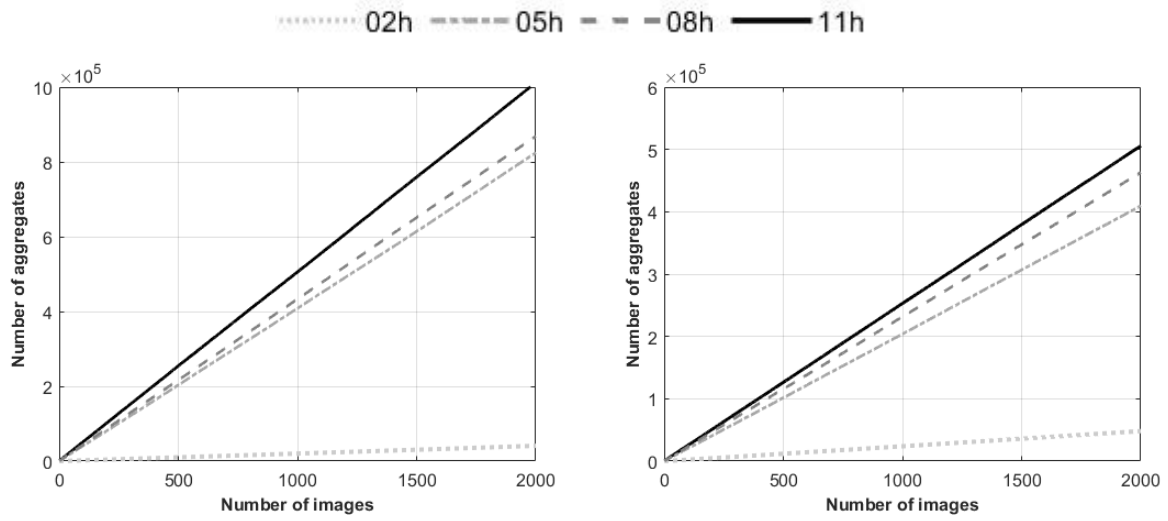
2.2.3. Convergence statistique des propriétés

Il est tout d'abord nécessaire de vérifier la convergence statistique des résultats. La qualité des résultats est considérée comme correcte lorsque le nombre d'images analysées est suffisant pour que les caractéristiques moyennes deviennent indépendantes du nombre d'images.

Le nombre d'agrégats détectés en fonction du nombre d'images est représenté sur la Figure IV-13 à différents temps (t=2h, 5h, 8h, 11h) au cours d'expériences avec deux concentrations différentes (0,25 et 1,25% w) et une vitesse de rotation de 110 tr/min (expériences 1 et 2). Quelle que soit la concentration, le nombre d'agrégats augmente linéairement. De plus, le nombre d'agrégats augmente avec le temps, reflétant les phénomènes d'agglomération. Un nombre minimum d'environ 40 000 agrégats est obtenu au cours des premières heures (t=2h) et un nombre maximum d'environ 100 000 agrégats à la fin de l'expérience (t=11h).

Concernant les propriétés morphologiques, la Figure IV-14 présente l'évolution de l'aire et du périmètre moyens en fonction du nombre d'agrégats pour les expériences N°1 et 2 à différents temps (t=2h, 5h, 8h, 11h). Rappelons que l'aire et le périmètre des agrégats sont les propriétés de base à partir desquelles les autres paramètres morphologiques sont déduits ("Chapitre II :3.2"). Les graphiques montrent que quelle que soit la concentration du latex, la convergence

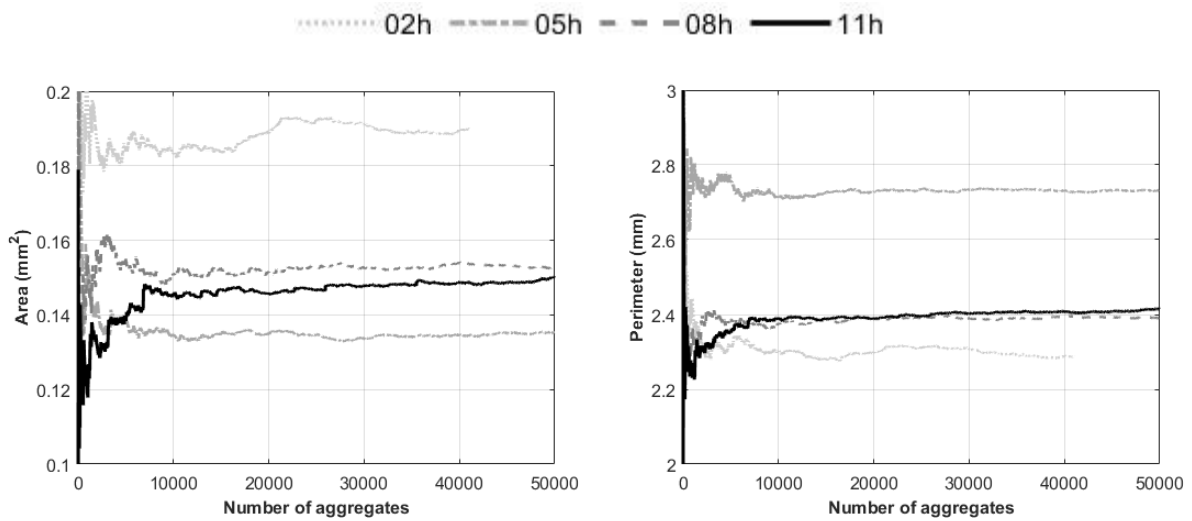
statistique est atteinte et le nombre d'images (2000) est suffisant pour calculer les distributions des propriétés morphologiques.



(a) Aire moyenne : 0,25 % w

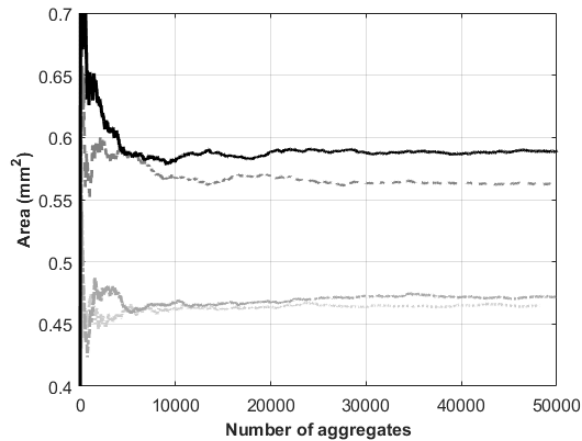
(b) Aire moyenne : 1,25 % w

Figure IV-13 : Evolution du nombre d'agrégats détectés en fonction du nombre d'images à différents moments pour les expériences N°1 et 2 (110 tr/min).

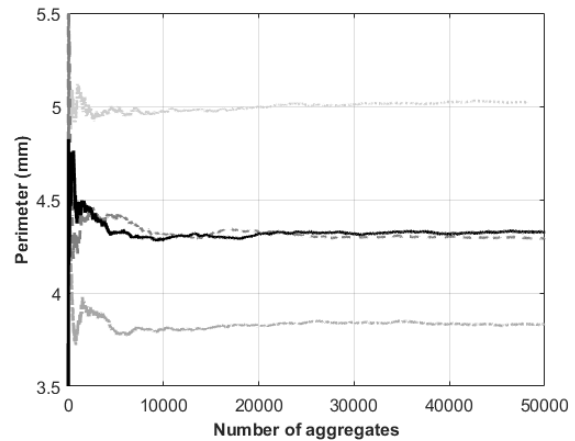


(a) Aire moyenne : 0,25 % w

(b) Périmètre moyen : 0,25 % w



(c) Aire moyenne : 1,25 %w



(d) Périmètre moyen : 1,25 %w

Figure IV-14 : Convergence de l'aire et du périmètre moyens en fonction du nombre d'agrégats identifiés à différents temps pour les expériences N°1 et 2 (110 tr/min).

2.2.4. Analyse de la reproductibilité des résultats

Afin de vérifier la répétabilité des expériences, une expérience à 110 tr/min avec une concentration de 1,25 %w (expérience N°2) a été réalisée en triplicat. Les distributions d'aire et de périmètre sont présentées sur la Figure IV-15. Les distributions en surface et en nombre ont été choisies car elles sont basées sur les données natives issues du traitement d'images en 2D au contraire de la distribution en volume qui repose sur une hypothèse de sphéricité des agrégats. Les distributions présentent de légères variations dues aux fluctuations de la taille et du nombre des agrégats les plus volumineux. Cependant, les résultats montrent que la reproductibilité est satisfaisante dans ce cas. Il convient de mentionner que dans d'autres conditions opératoires, la reproductibilité est beaucoup plus difficile à obtenir, généralement en raison de conditions extérieures ou expérimentales (lumière ambiante, injection de coagulant, déstabilisation). Cependant, ces résultats ne seront pas présentés dans cette thèse.

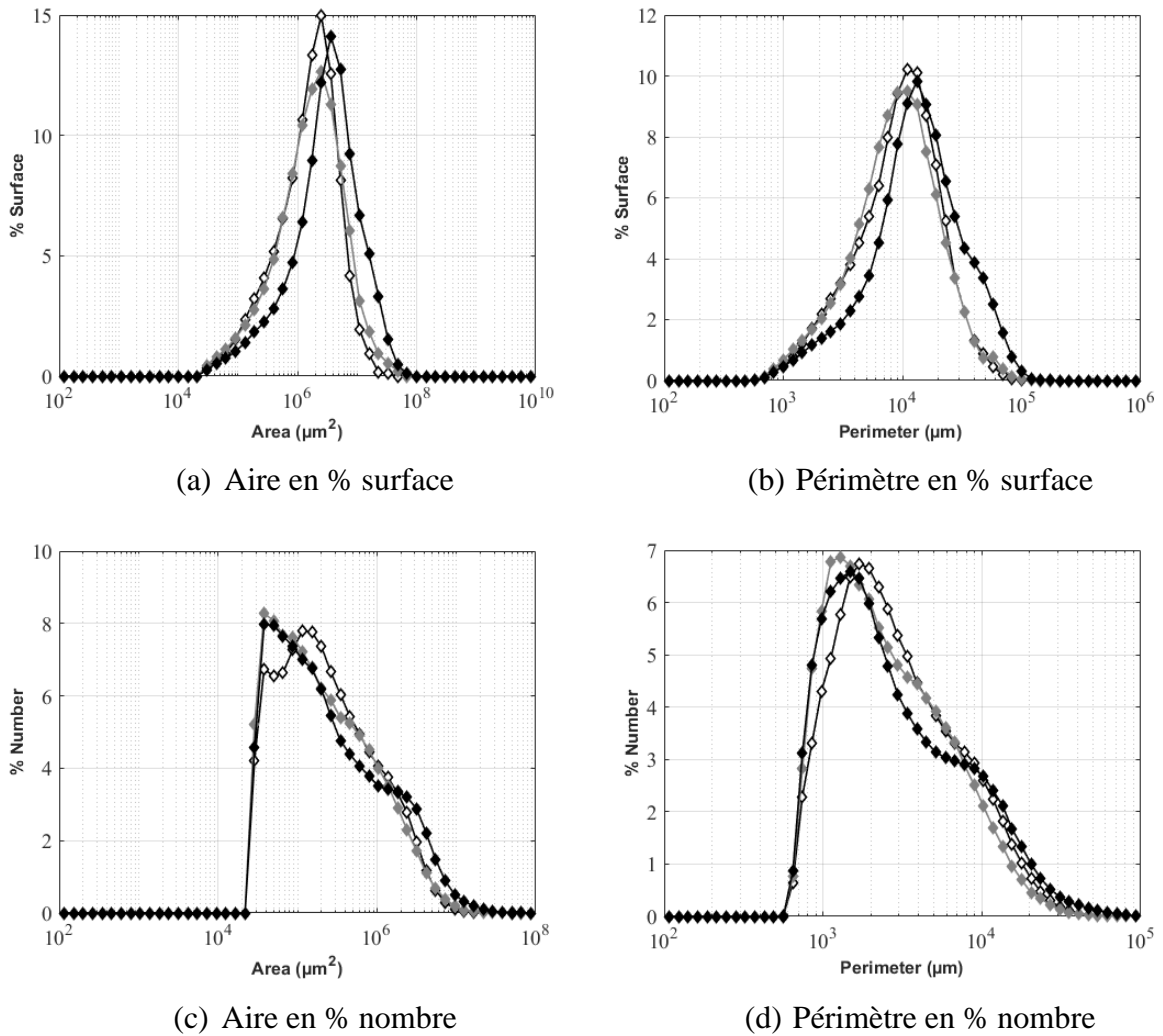


Figure IV-15 : Reproductibilité à $t=1$ h de l'expérience N°2 (1,25 %w et 110 tr/min)

2.3. Agrégation sous conditions hydrodynamiques constantes

Les résultats des expériences réalisées sous des conditions hydrodynamiques constantes (expériences N° 1, 2, 3 et 4) sont présentés et discutés ici. Pour suivre la morphologie (taille et forme) des agrégats, les résultats sont proposés sous forme de propriétés totales (surface et nombre d'agrégats détectés sur l'ensemble des images) et de distributions de paramètres caractéristiques (CED et circularité). De manière simplificatrice, on pourra considérer que les informations sur la surface reflètent le comportement des plus gros agrégats alors que les informations en nombre traduisent le comportement des plus petits agrégats.

2.3.1. Evolution des propriétés globales

La présence d'un filtre appliqué aux agrégats de taille inférieure à $200\mu\text{m}$ (100 pixels) a des conséquences sur la façon dont les résultats expérimentaux doivent être analysés. Le schéma de la Figure IV-16 permet d'illustrer comment évoluent le nombre total d'agrégats et la surface totale dans le cas où toutes les particules sont détectées quelle que soit leur taille (1^{ère} ligne) ou si seulement les particules au-delà d'une certaine taille sont détectées (2^{ème} ligne).

Théoriquement (aucun filtre n'est appliqué cf. 1^{ère} ligne de la Figure IV-16), lorsque seuls des phénomènes d'agrégation ont lieu, le nombre total d'agrégats diminue au cours du temps. Lorsque des phénomènes de rupture ont lieu, le nombre total d'agrégats augmente. Quand l'état stationnaire est atteint, le nombre d'agrégats n'évolue plus car les processus d'agrégation et de rupture se compensent. Dans les expériences réalisées ici, du fait du filtre appliqué sur les objets de taille inférieure à $200\mu\text{m}$ (cf. 2^{ème} ligne de la Figure IV-16), lorsque des phénomènes d'agrégation ont lieu et produisent des agrégats de taille supérieure à $200\mu\text{m}$, le nombre total N_t augmente. Il est plus difficile de prévoir l'évolution de N_t dans le cas des phénomènes de rupture. En effet, selon la taille des agrégats produits lors de la rupture, N_t peut augmenter si tous les agrégats produits ont une taille supérieure à celle du filtre ou diminuer si la majorité des agrégats produits a une taille inférieure à celle du filtre.

La surface totale correspond à l'équivalent bidimensionnel du volume apparent total. Théoriquement, du fait de la conservation de la masse, la surface totale devrait être constante au cours du temps (cf. 1^{ère} ligne de la Figure IV-16). Du fait de l'application du filtre, lorsque des phénomènes d'agrégation ont lieu, la surface totale va augmenter car des agrégats de taille supérieure à celle du filtre sont détectés et inversement lorsque des phénomènes de rupture ont lieu (cf. 2^{ème} ligne de la Figure IV-16). A noter que la littérature mentionne que, sous certaines conditions, des phénomènes de restructuration peuvent amener à une compaction des agrégats et une diminution de la porosité (Vlieghe et al., 2016; Guérin et al., 2017a, 2019). Dans ce cas, le nombre total d'agrégats reste constant, mais la surface totale diminue.

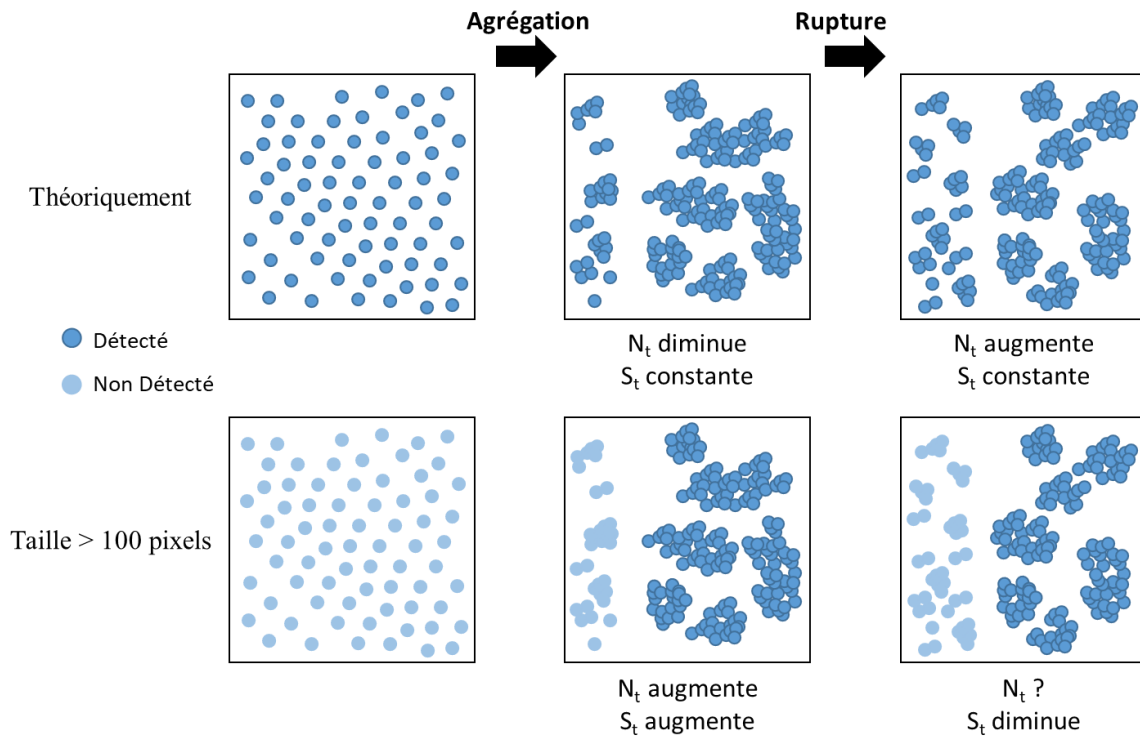


Figure IV-16 : Evolution des propriétés totales (nombre N_t et surface S_t) pendant les phénomènes d'agrégation et de rupture

L'évolution au cours du temps de la surface totale et du nombre d'agrégats est présentée sur la Figure IV-17 pour les expériences réalisées sous des conditions hydrodynamiques constantes expériences N° 1, 2, 3 et 4.

A faible concentration (0,25 % w), la surface totale tend à se stabiliser quelle que soit la vitesse de rotation. Ceci peut refléter la conservation de la masse de latex sur les images 2D. Cependant, le nombre d'agrégats continue à augmenter à 110 tr/min alors qu'il diminue à forte vitesse (260 tr/min). Ainsi, en parallèle du processus d'agrégation, des phénomènes de rupture se sont peut-être produits et d'autant plus intensément lorsque le cisaillement est élevé.

A concentration plus élevée (1,25 % w), la surface totale continue d'augmenter quelle que soit la vitesse ce qui signifie que la cinétique est très lente dans ce cas, très certainement en raison d'une trop faible quantité de NaCl et d'une déstabilisation pas tout à fait optimale. Le fait que le nombre total se stabilise à faible vitesse aux environs de 6h (alors que la surface totale continue d'augmenter) laisse penser que l'agrégation se poursuit et que les agrégats produits proviennent très majoritairement de la rencontre entre un agrégat de taille supérieure à 200 μm et un de taille inférieure à 200 μm . A fort cisaillement, le fait que le nombre total et la surface

totale augmentent indiquent que de nouveaux agrégats apparaissent et croissent du fait de l'agrégation de particules primaires ou de petits agrégats.

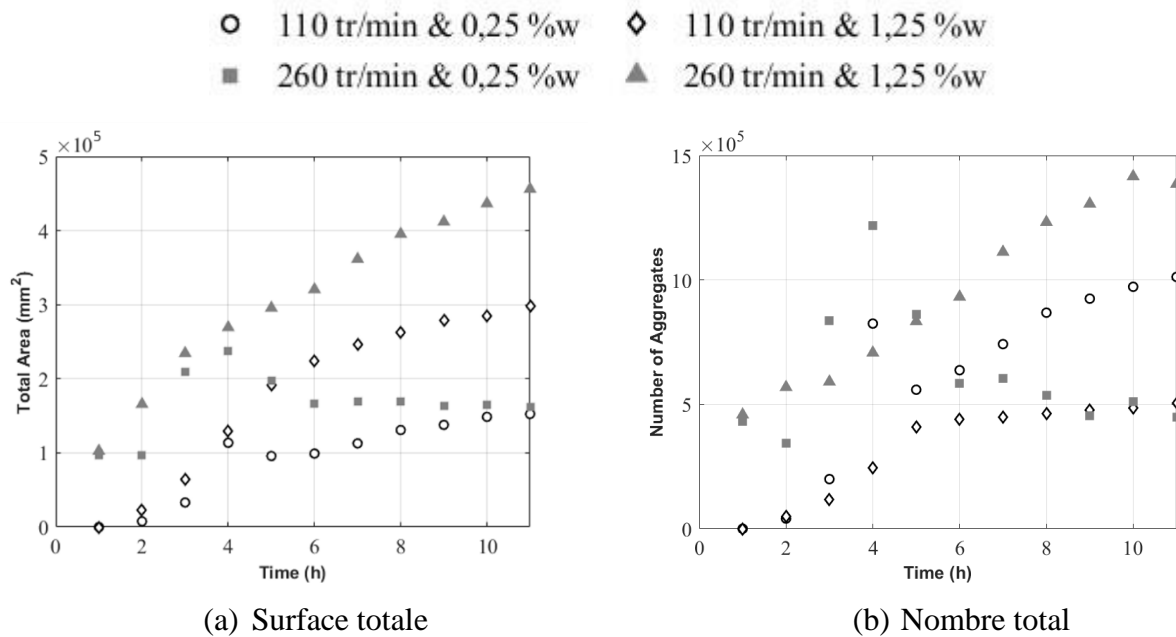


Figure IV-17 : Evolution au cours du temps de la surface totale et du nombre d'agrégats détectés

2.3.2. Evolution des distributions

Les distributions permettent de représenter graphiquement la diversité de la population. L'évolution au cours du temps des distributions du CED et de la circularité des agrégats est présentée sur les Figure IV-18, Figure IV-19, Figure IV-20 et Figure IV-21. Dans chaque Figure, les distributions en surface et en nombre sont représentées après 2, 5, 8 et 11 heures.

La Figure IV-18 présente les résultats de l'expérience réalisée à une concentration de 0,25 %w et à une vitesse de 110 tr/min (expérience N° 1). A 2 heures, le nombre d'agrégats détectés est insuffisant, ce qui donne une distribution de taille irrégulière (Figures a et c). Les autres distributions sont quasiment identiques. En surface (Figure a), les distributions sont multimodales. Une partie des agrégats sont de taille inférieure à 1 mm (présence d'une traînée à gauche), la fraction majoritaire a une taille comprise entre 1 et 3 mm, avec un mode autour de 2 mm, et une fraction très minoritaire d'agrégats a une taille supérieure à 3 mm (mode autour de 6 mm). Sur les représentations en nombre (Figure c), les distributions sont monomodales traduisant la présence de très nombreux agrégats de taille proche de la limite de détection (200 μm) et de gros agrégats, en nombre beaucoup plus faible, de taille variable jusqu'à 2,5 mm (traînée sur la droite).

Les distributions de circularité en nombre (Figure d) montrent une distribution étalée avec un mode unique proche de 0,5, tandis qu'en surface (Figure b) les distributions sont bimodales avec un mode de 0,25 et un autre de 0,55. Ces valeurs suggèrent une très grande variété de forme des agrégats, globalement peu circulaires. Les plus gros agrégats sont moins circulaires que les agrégats dont la taille avoisine les 200 μm ; les distributions en nombre présentent des valeurs de circularité légèrement plus élevées que celles en surface.

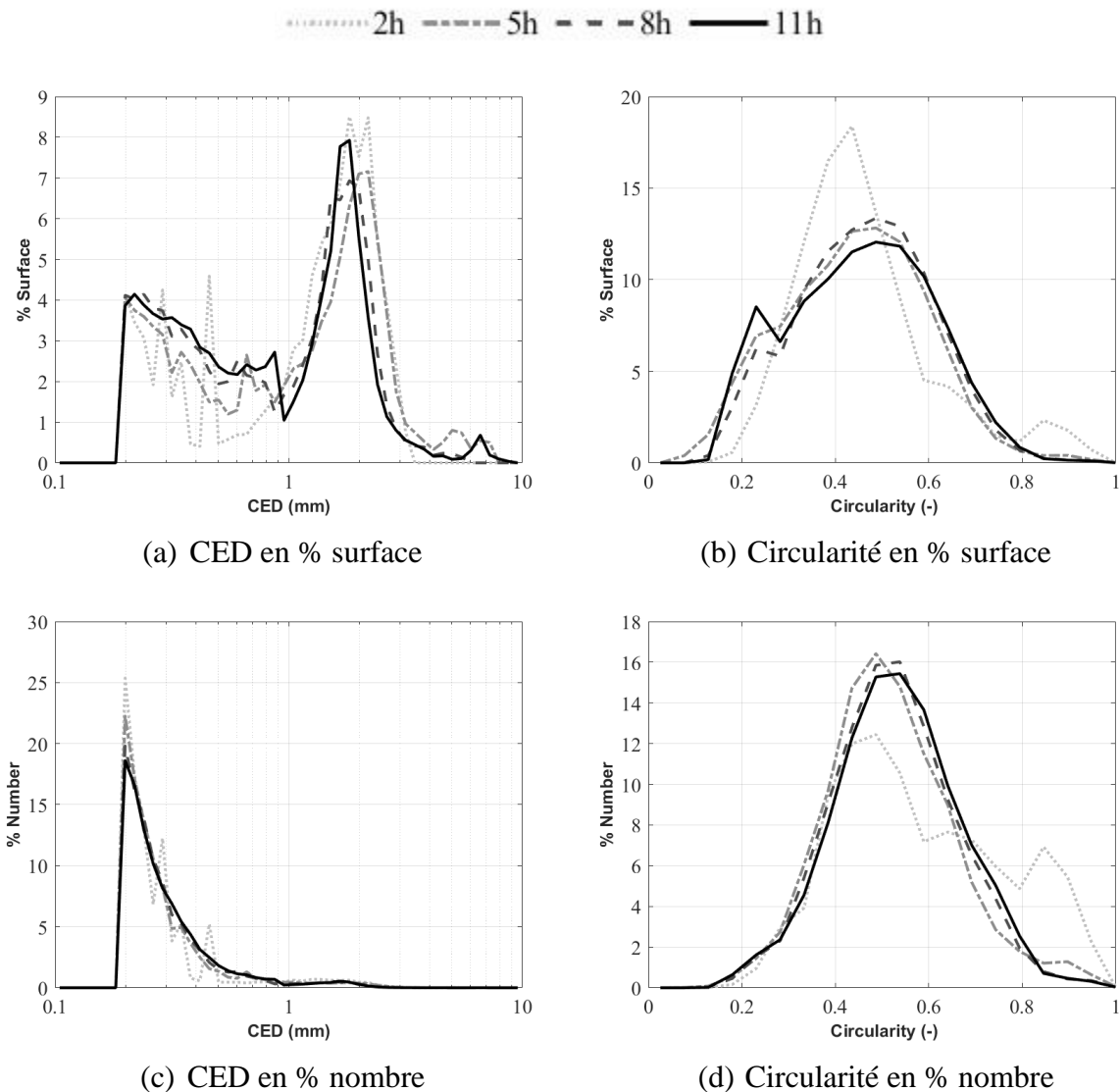


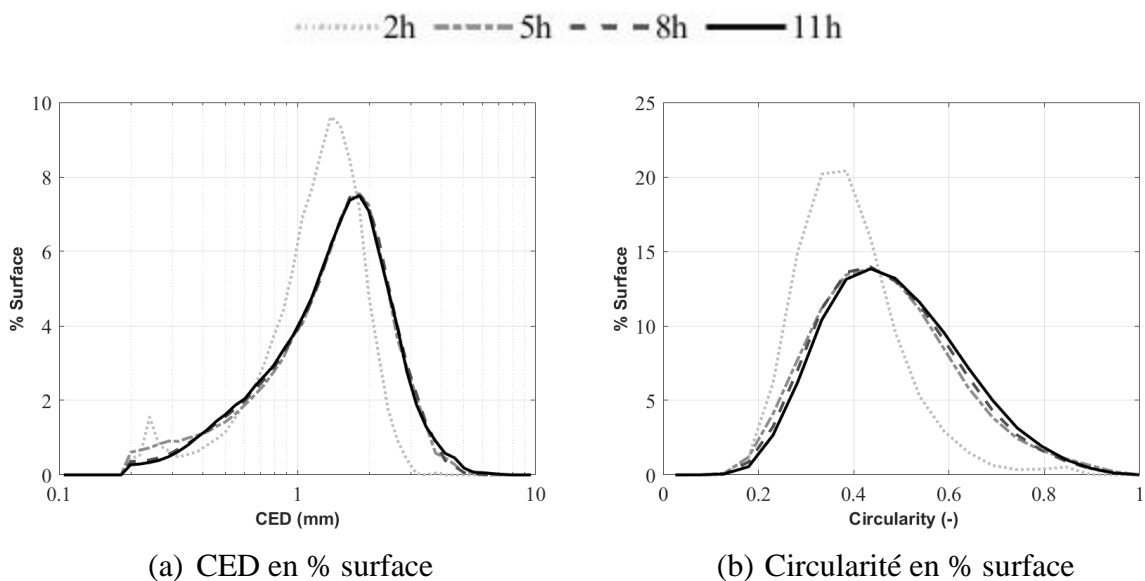
Figure IV-18 : Distributions pour une expérience avec une concentration du latex de 0,25 %w et une vitesse de rotation de 110 tr/min (expérience N° 1)

Pour l'expérience réalisée à une concentration de 1,25 %w et à une vitesse de rotation de 110 tr/min (expérience N° 2; Figure IV-19), les distributions de taille en nombre (Figure c) montrent des agrégats allant de 190 μm à 4 mm, tandis que celles en surface (Figure a) montrent des

agrégats atteignant 6 mm à partir de 8 heures. Au vu de l'évolution des distributions au cours du temps, les particules continuent à s'agréger avec une cinétique lente jusqu'à 5 heures, moment à partir duquel les distributions au temps supérieurs se superposent. Globalement, le nombre d'agrégats millimétriques augmente avec le temps par rapport aux agrégats de taille inférieure à 1 mm. Cela peut indiquer que les agrégats de taille intermédiaire inférieure à 1 mm s'agrègent pour former des agrégats plus gros.

Les distributions de circularité montrent que les agrégats deviennent progressivement circulaires. Après 2 heures (Figures b et d), les agrégats de taille minoritaire ont des valeurs de circularité élevées ($> 0,6$), tandis que les agrégats plus grands sont moins circulaires ($\approx 0,35$). Ceci est indiqué par la représentation en nombre (Figure d), qui montre une distribution hétérogène, et par la représentation en surface (Figure b), qui fait état d'une distribution unimodale plus homogène avec un mode proche de 0,35. La circularité des agrégats augmente avec le temps, mais les plus gros agrégats restent moins circulaires d'après la représentation en surface qui montre des valeurs plus faibles (mode à 0,5) que la représentation en nombre (mode à 0,7).

En résumé, les particules et les agrégats primaires s'associent pour former des agrégats circulaires de taille intermédiaire d'une centaine de microns, qui à leur tour se combinent pour former des agrégats plus volumineux de taille millimétrique et moins circulaires. Ces gros agrégats sont présents dans la suspension dès les premières heures.



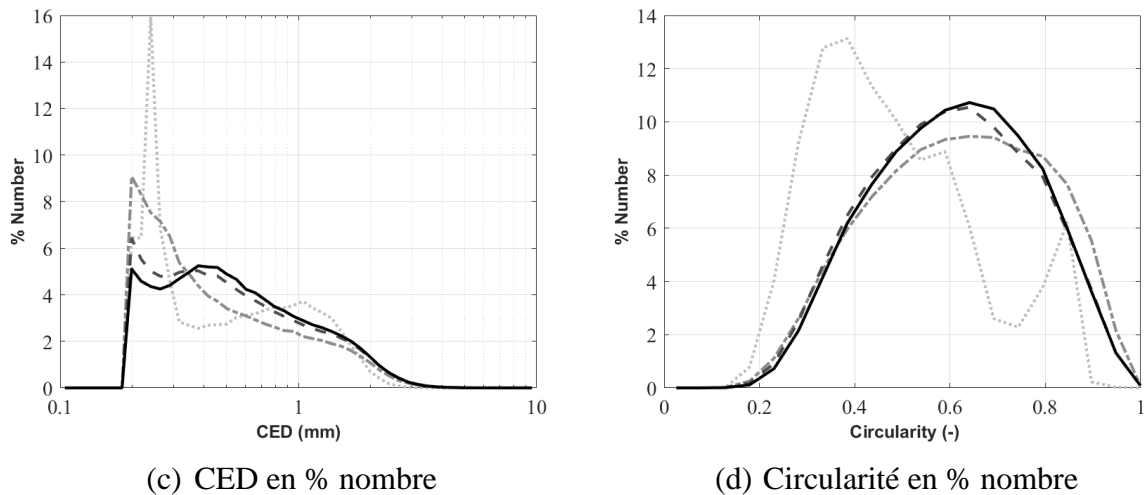


Figure IV-19 : Distributions pour une expérience avec une concentration du latex de 1,25 %w et une vitesse de rotation de 110 tr/min (expérience N° 2).

A une vitesse de rotation de 260 tr/min, les distributions obtenues à une faible concentration (0,25 %w) sont présentés sur la Figure IV-20. Les distributions de taille en surface et en nombre (Figures a et c) présentent deux pics qui reflètent la présence de deux populations d'agrégats de tailles différentes. En surface (Figure a), les distributions montrent un mode principal autour de 1 mm et un mode secondaire à 200 μm . Sur les distributions en nombre (Figure c), le mode principal est à 200 μm et le mode secondaire à 800 μm .

Les valeurs de circularité (Figures b et d) varient de 0,2 à 1, reflétant la forme hétérogène des agrégats. À partir de 5 heures, les distributions se superposent et présentent un pic presque similaire en nombre et en surface (avec un mode autour de 0,7). Ces valeurs montrent que les agrégats, quelle que soit leur taille, ont une forme quasi uniforme, plus circulaire que dans les expériences décrites précédemment. Ceux-ci peuvent résulter de phénomènes de rupture et de restructuration se superposant aux phénomènes d'agrégation et s'exerçant à une vitesse plus élevée et à faible concentration de latex.

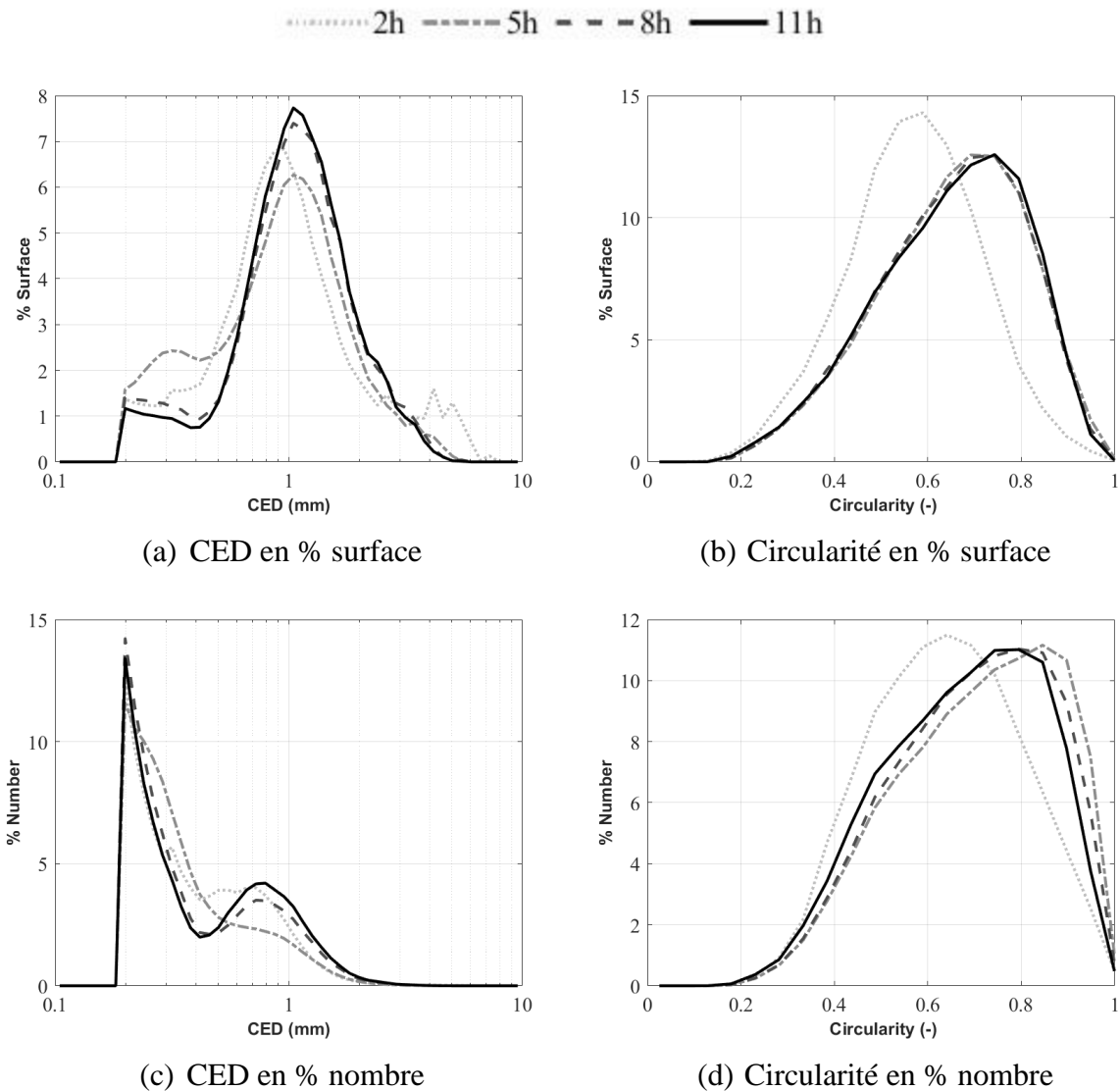


Figure IV-20 : Distributions pour une expérience avec une concentration du latex de 0,25 % w et une vitesse de rotation de 260 tr/min (expérience N° 3)

La Figure IV-21 montre les distributions obtenues à une concentration élevée (1,25 %w) et à une vitesse de rotation importante (260 tr/min). L'allure des distributions est similaire à celle obtenue dans des conditions moins concentrées (0,25 %w) à cette même vitesse (Figure IV-20). L'évolution au cours du temps des distributions de taille semble montrer que la cinétique d'agrégation est plus rapide. Après 2 heures, la distribution est déjà relativement proche des distributions mesurées entre 5 et 11 heures. Les distributions en surface (Figure a) montrent des agrégats atteignant 4 mm à 2 heures et 9 mm plus tard. Elles ont un mode principal autour de 2 mm et un mode secondaire à 200 μm . En nombre (Figure c), les distributions montrent un mode principal à 200 μm et un mode secondaire à 600 μm . Le mode principal devient plus important alors que mode secondaire diminue avec le temps. Ceci peut être le résultat des phénomènes de rupture et de restructuration qui se produisent sous cisaillement élevé.

En ce qui concerne la circularité (Figures b et d), les agrégats deviennent légèrement moins circulaires avec le temps. En nombre (Figure d), les valeurs sont supérieures à 0,2 et le mode de la distribution est de 0,65, tandis qu'en surface (Figure b) le mode diminue de 0,5 à 2 heures à 0,4 à 11 heures. Ces valeurs de circularité indiquent que les grands agrégats sont moins circulaires que les plus petits.

Ainsi, les taux de cisaillement élevés induisent une combinaison de phénomènes d'agrégation et de rupture des agrégats, ce qui donne lieu à la formation d'agrégats plus grands et moins circulaires (distributions en surface) et d'agrégats plus petits et circulaires de taille 200 μm (distributions en nombre).

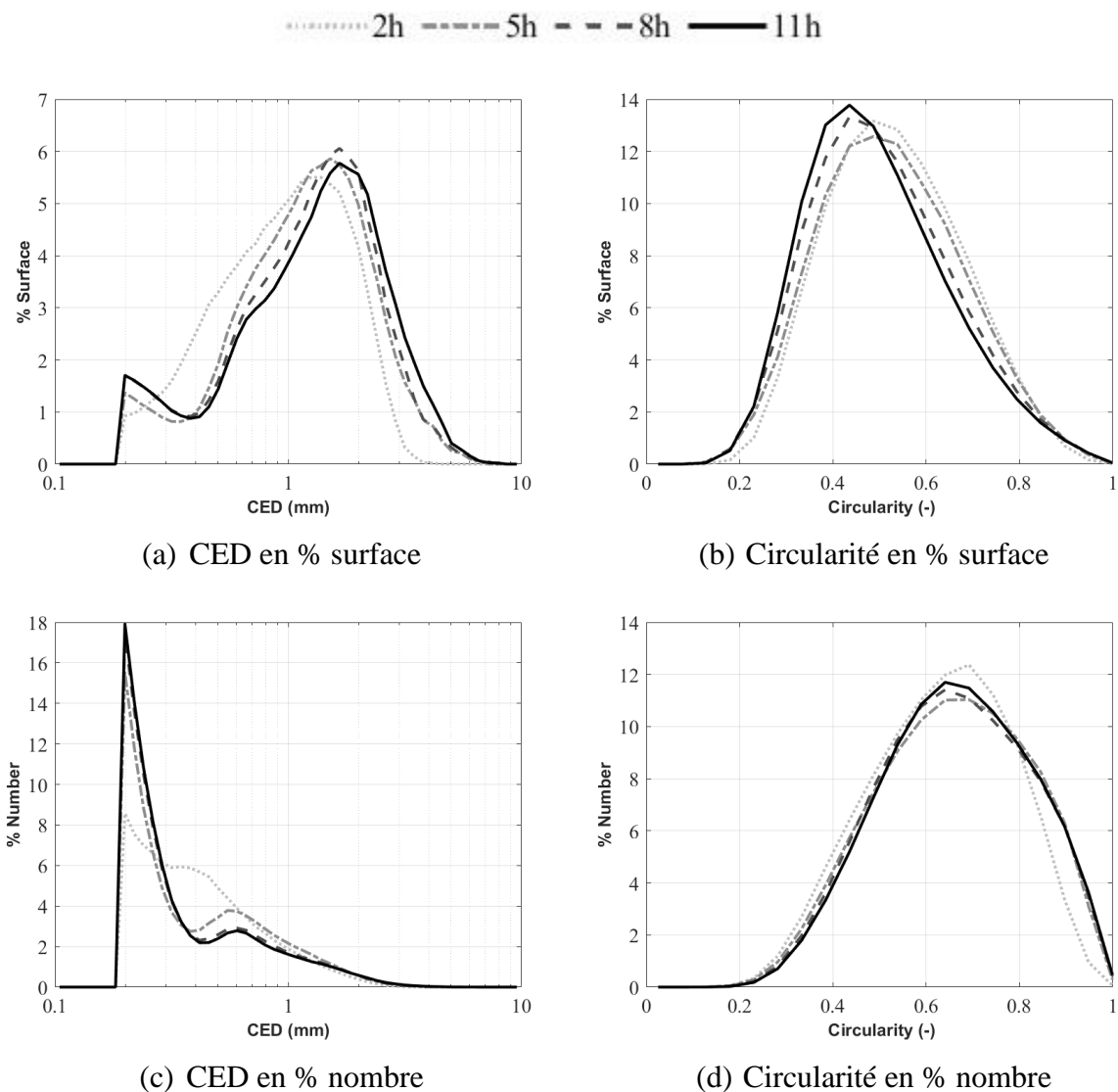


Figure IV-21 : Distributions pour une expérience avec une concentration du latex de 1,25 % w et une vitesse de rotation de 260 tr/min (expérience N° 4)

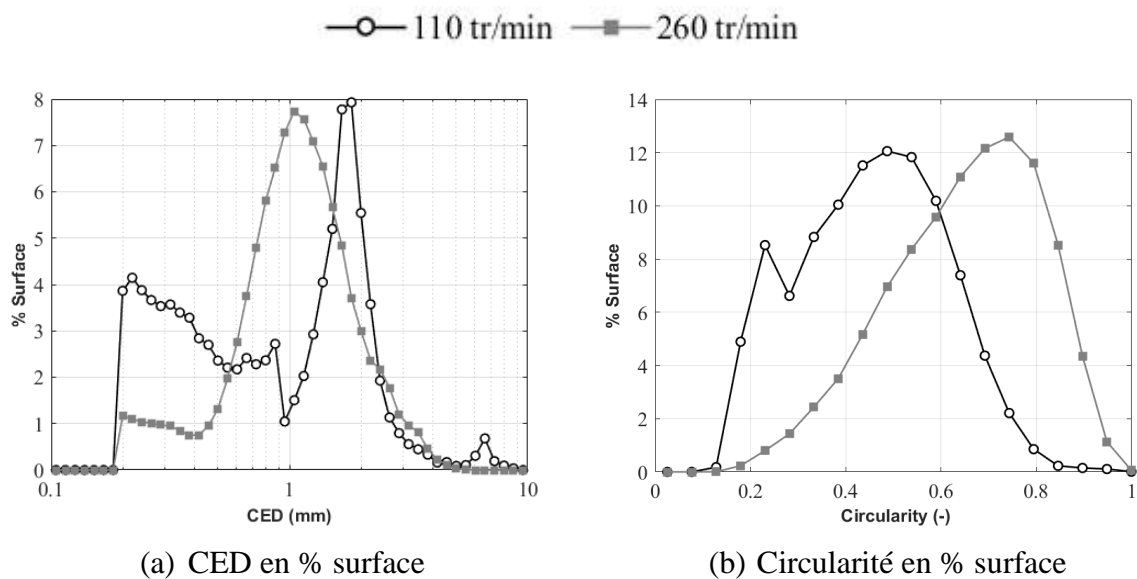
2.3.3. Influence de la vitesse de rotation sur les distributions

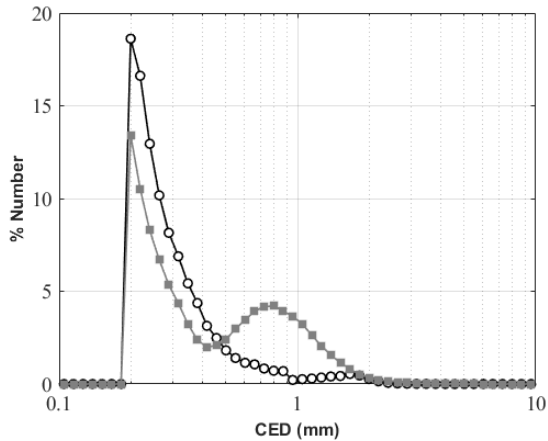
Pour examiner plus précisément l'effet du cisaillement sur la morphologie des agrégats, les distributions à 11 heures à une vitesse de rotation de 110 et 260 tr/min sont rapportées pour une concentration de 0,25 et 1,25%w respectivement sur la Figure IV-22 et la Figure IV-23.

A une concentration de 0,25 %w (Figure IV-22), une vitesse de rotation élevée (fort cisaillement) conduit à la formation d'agrégats plus petits qu'une vitesse plus faible (Figures a et c). En effet, sur les distributions en surface (Figure a), le mode de la population principale se situe à 2 mm pour 110 tr/min et à 1 mm pour 260 tr/min. Néanmoins, la sous-population d'agrégats secondaire (200 μ m), présente pour les deux distributions de taille, a une fraction plus élevée à faible cisaillement.

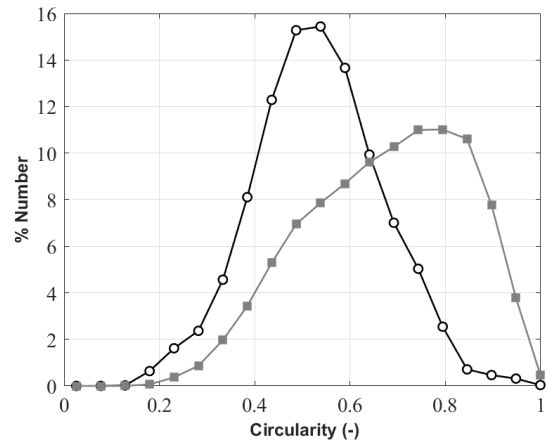
D'autre part, les valeurs de circularité (Figure b et d) sont plus grandes à une vitesse de rotation de 260 tr/min par rapport à 110 tr/min. Le mode de la distribution en surface et en nombre est aux environs de 0,5 à 110 tr/min et de 0,75 à 260 tr/min. Ainsi, une vitesse de rotation élevée (fort cisaillement) favorise l'obtention d'agrégats plus circulaires ; certainement du fait de phénomènes de rupture et de restructuration.

En conclusion, pour une concentration en solide de 0,25%, une vitesse de cisaillement plus élevée conduit à l'obtention d'agrégats moins grands et plus circulaires mais avec une proportion moindre de petits agrégats. Ainsi, de gros agrégats de taille millimétrique peuvent se briser à un cisaillement élevé pour former plusieurs agrégats de taille intermédiaire.





(c) CED en % nombre



(d) Circularité en % nombre

Figure IV-22 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions avec une concentration du latex de 0,25 % w à $t = 11$ h

A une concentration de 1,25 %w (Figure IV-23), les agrégats obtenus sont, comme à concentration plus faible, plus petits à un taux de cisaillement élevé (Figures a et c). Toutefois, contrairement au cas précédent, la proportion de petits agrégats (200 μ m) est plus importante à 260 tr/min. Ils ont des valeurs de circularité plus élevées que les plus gros agrégats.

En outre, l'effet de cisaillement n'affecte pas la forme de l'ensemble de la population. La représentation en surface de la circularité (Figure b) montre que les distributions se superposent. Les distributions en nombre (Figure d) suggèrent que les petits agrégats (très majoritaires à 260 tr/min) sont légèrement plus circulaires que les agrégats de taille intermédiaire (très présents à 110 tr/min).

Ainsi, une concentration en solide plus élevée favorise les phénomènes d'agrégation mais des phénomènes de rupture et de restructuration, d'autant plus importants à vitesse de cisaillement élevée, se superposent aux processus d'agrégation.

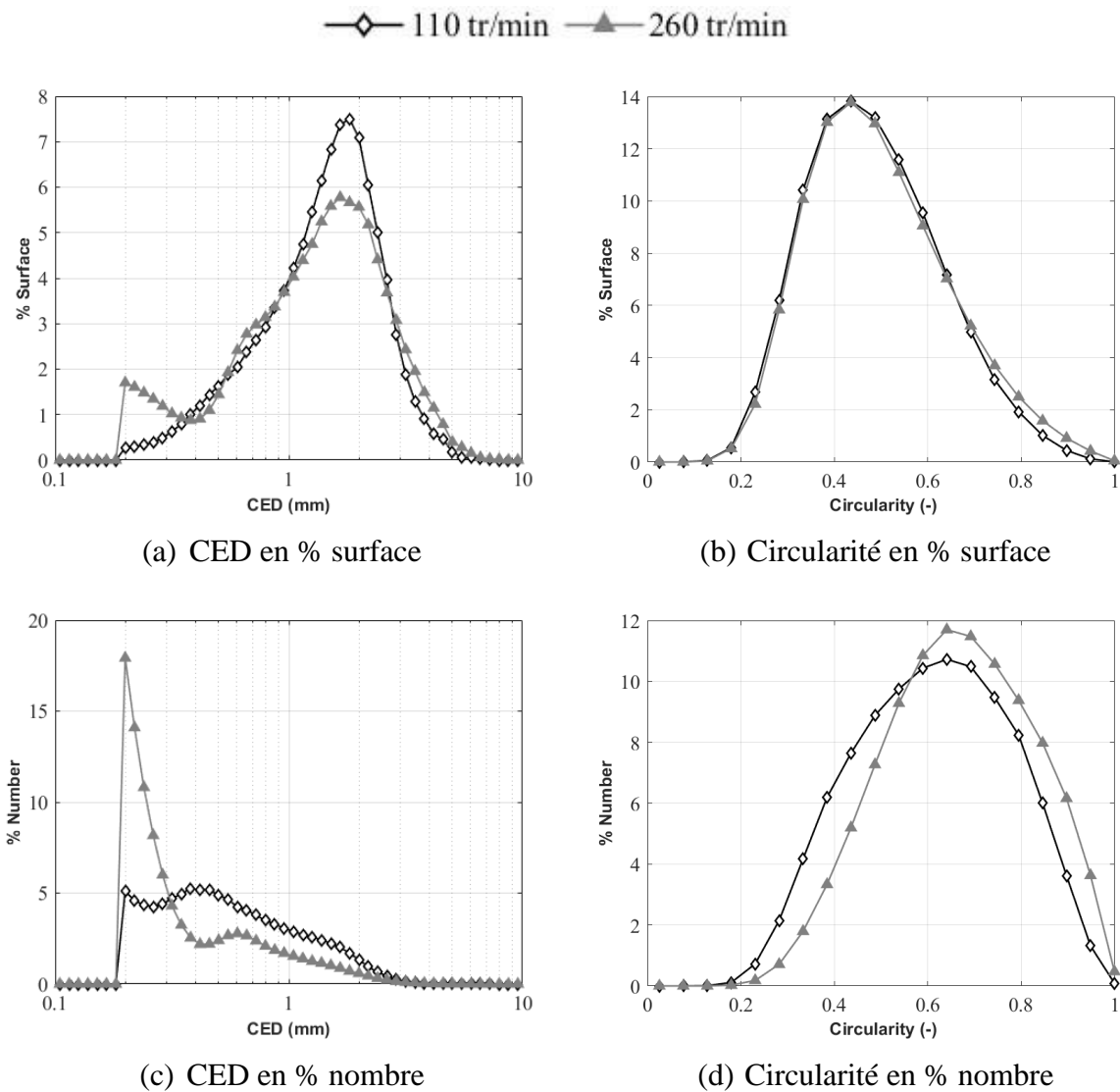


Figure IV-23 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions avec une concentration du latex de 1,25 % w à t = 11h

2.4. Agrégation sous conditions hydrodynamiques séquencées

Les expériences N° 5 et 6 ont été réalisées en faisant varier la vitesse de rotation (110 et 260 tr/min) afin d'analyser l'influence des conditions hydrodynamiques sur les propriétés morphologiques des agrégats. Pour une fraction massique de particules de 0,25 % w (expérience N° 5), la vitesse de rotation est maintenue à 110 tr/min pendant 8 heures, puis à 260 tr/min pendant 3 heures. En revanche, pour une fraction massique de particules de 1,25 % w (expérience N° 6), la vitesse de rotation est fixée à 110 tr/min pendant les 5 premières heures, puis à 260 tr/min pendant 3 heures, avant de revenir à 110 tr/min pendant 3 heures. La durée des phases expérimentales (8h à 0,25% et 5 heures à 1,25%) a été fixée sur la base des

expériences présentées précédemment à vitesse de cisaillement constante de sorte que la majorité des particules primaires de la suspension initiale aient disparu (Figure IV-24).

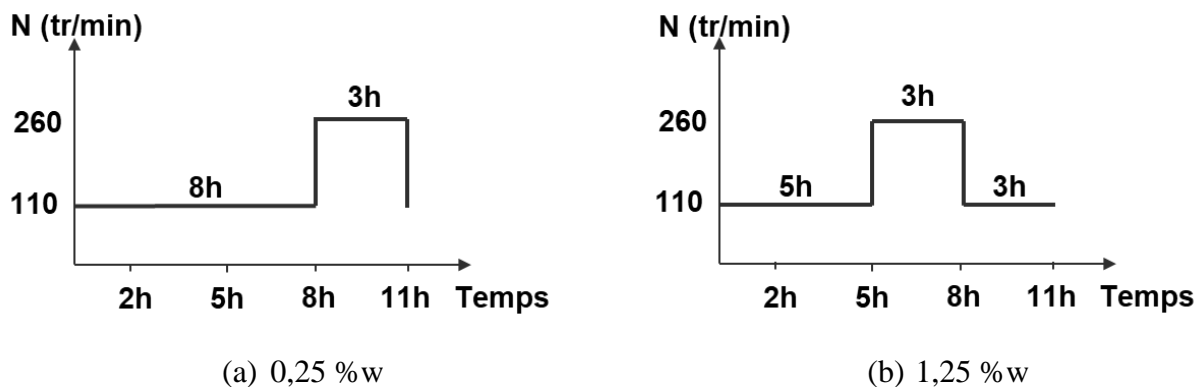


Figure IV-24 : Phases des conditions hydrodynamiques séquencées suivant la concentration du latex

2.4.1. Evolution des propriétés globales

La Figure IV-25 montre l'évolution de la surface totale et du nombre d'agrégats détectés sur l'ensemble des images. Rappelons que du fait de l'application du filtre ($200\mu\text{m}$), une augmentation du nombre d'agrégats peut être due à l'agrégation de particules primaires ou de petits agrégats (formant des agrégats de taille supérieure au seuil de détection minimale et qui n'étaient pas pris en compte lors des mesures précédentes) ou à un phénomène de rupture d'agrégats. D'autre part, une diminution de la surface totale peut résulter de la rupture (avec formation de fragments trop petits pour être détectés si le nombre des agrégats diminue) ou une restructuration des agrégats si le nombre d'agrégats est constant.

Les premières heures des expériences correspondent à une période de croissance des agrégats, au cours de laquelle le nombre et la surface totale des agrégats augmentent du fait de l'agrégation de particules ou d'agrégats primaires.

A une concentration de 0,25 %w, la croissance des agrégats a duré jusqu'à 8 heures, moment où la vitesse a été augmentée à 260 tr/min pendant 3 heures. Après le changement de cisaillement, la surface totale a diminué et le nombre d'agrégats a augmenté, puis diminué. Cela peut être la conséquence de phénomènes de rupture.

A une concentration de 1,25 %w, la période de croissance des agrégats a duré jusqu'à 5 heures. Cependant, nous constatons que pour cet essai, la cinétique d'évolution a été très lente sur les premières heures, ce qui peut être dû au fait que la quantité de coagulant n'était pas suffisante pour déstabiliser totalement les particules de latex. Après 5 heures, la vitesse de rotation a été

augmentée de 110 à 260 tr/min ce qui a pu favoriser la rencontre des particules de latex. Ceci a permis d'accélérer la cinétique d'agrégation et d'augmenter la surface totale et le nombre d'agrégats détectés. Puis, à partir de 8 heures, la vitesse de rotation a été réduite à 110 tr/min. La surface totale a continué à augmenter et le nombre total a diminué. Cela peut s'expliquer par des phénomènes d'agrégation se produisant au moins en partie entre agrégats de taille supérieure à celle du filtre.

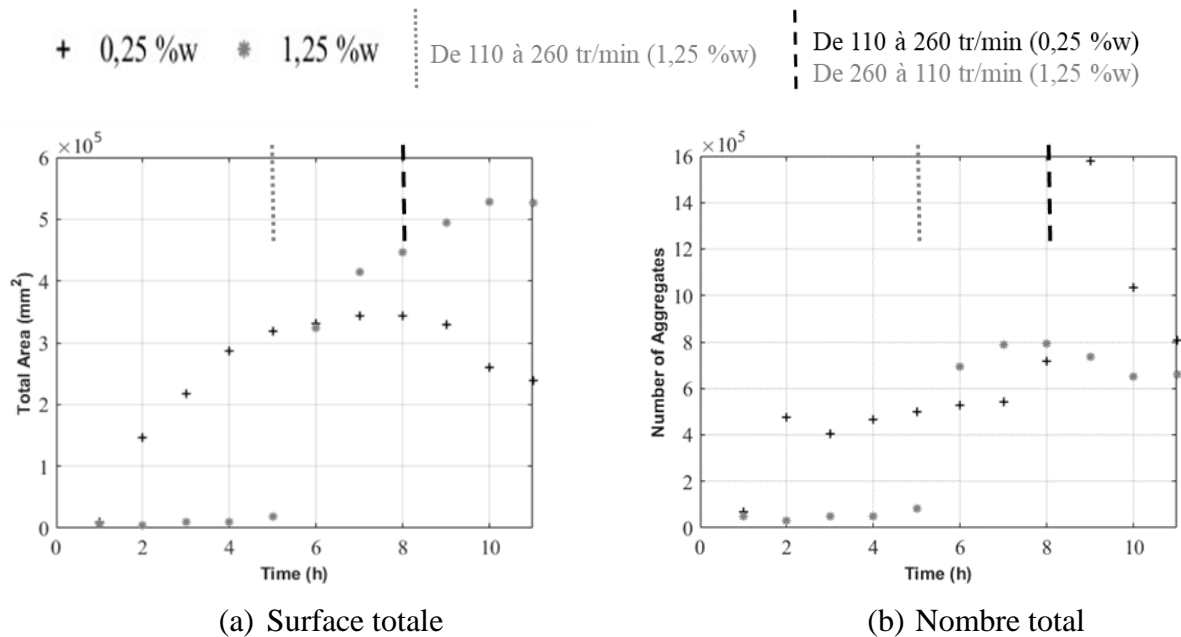


Figure IV-25 : Evolution au cours du temps de la surface totale et du nombre d'agrégats détectés

2.4.2. Evolution des distributions

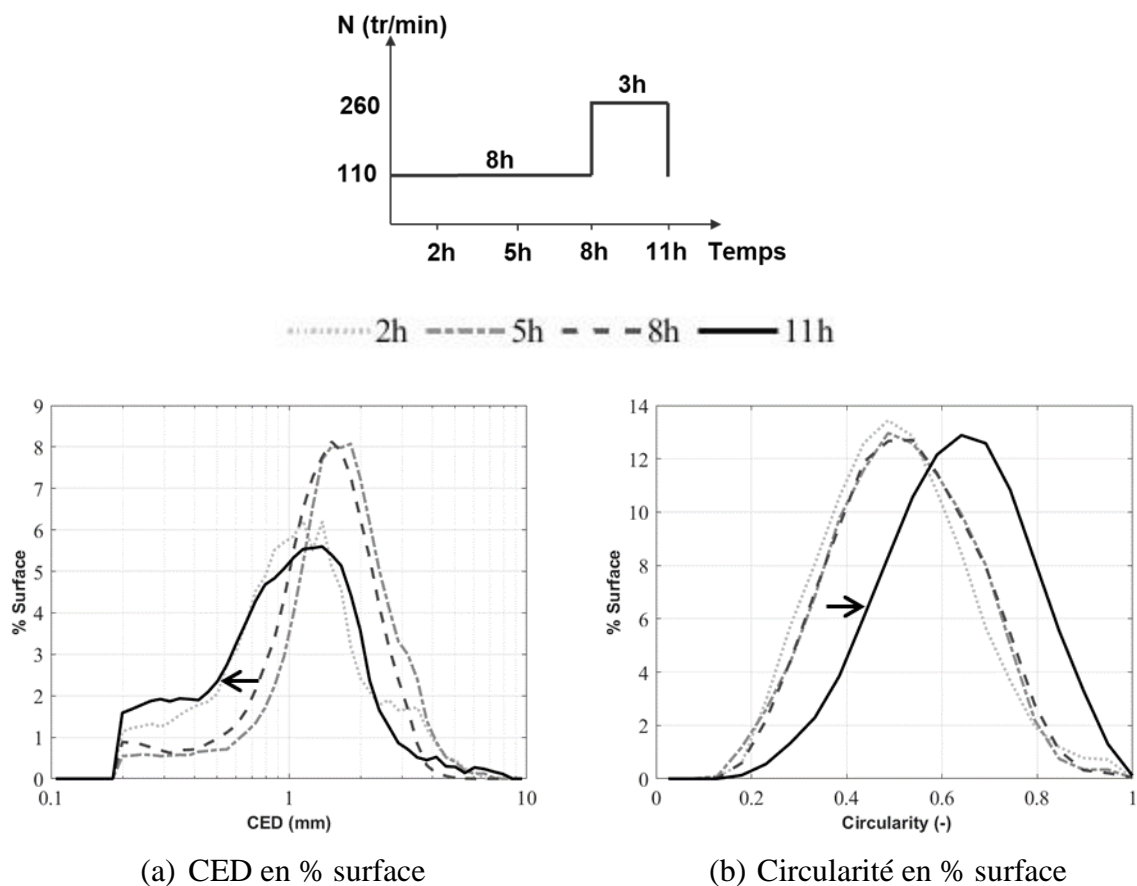
L'évolution au cours du temps (2, 5, 8 et 11 heures) des distributions en nombre et en surface du diamètre équivalent et de la circularité des agrégats est présentée sur la Figure IV-26 et la Figure IV-27 pour une concentration de latex de 0,25 et 1,25 %w respectivement (expériences N° 5 et 6).

A une concentration de 0,25%w (Figure IV-26, expérience 5), les premières heures (8 heures) correspondent à une période de croissance pendant laquelle les particules et les agrégats primaires s'agrègent. Cette période produit de petits agrégats inférieurs à 500 μm présentés par une traînée à gauche sur la distribution en surface (Figure a) et un mode principal à 200 μm sur la distribution en nombre (Figure c), et de grands agrégats présentés par un mode principal à 1,8 mm en surface (Figure a) et un mode secondaire à 1,5 mm en nombre (Figure c). Les gros agrégats, mieux mis en évidence par la distribution en surface (mode de la distribution de la circularité à 0,5) (Figure b), sont moins circulaires que les petits agrégats, mieux caractérisés

Agrégation de latex en réacteur de Taylor-Couette

par la distribution en nombre (mode de circularité à 0,6) (Figure d). Après 8 heures (vitesse augmentée de 110 à 260 tr/min), les agrégats obtenus sont plus petits et plus circulaires. Les grands agrégats ont été brisés ou restructurés. Le mode de la sous-population majoritaire dans la distribution des tailles en surface a diminué à 1,2 mm et le mode de la population minoritaire en nombre à 0,7 mm. Le mode de la circularité en surface augmente à 0,65 et en nombre à 0,8.

En bref, l'application d'un taux de cisaillement plus élevé a favorisé la rupture et la restructuration des agrégats produits auparavant à faible cisaillement conduisant à des agrégats plus petits et plus circulaires. Ces résultats sont cohérents avec les expériences réalisées sous des conditions hydrodynamiques constantes.



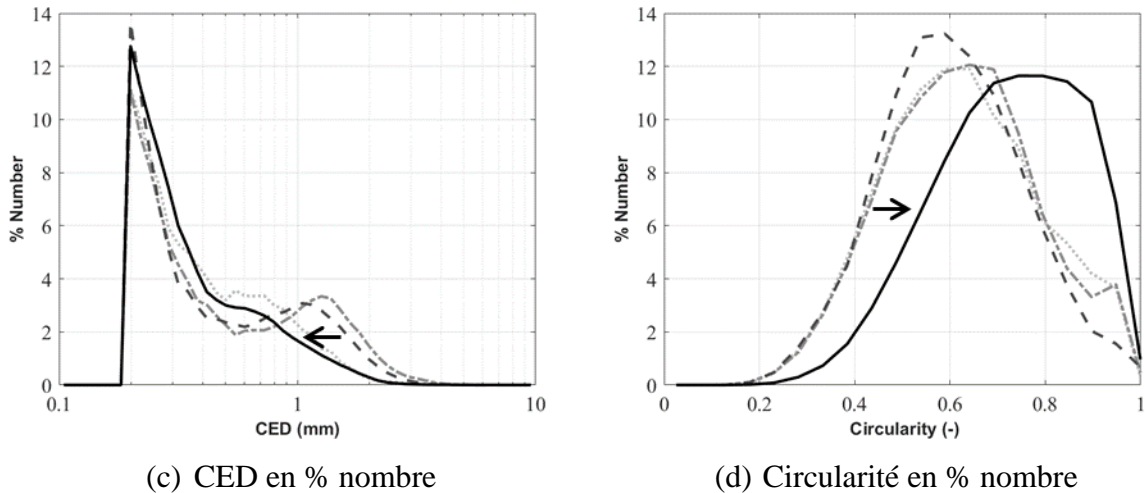


Figure IV-26 : Distributions pour une expérience avec une concentration du latex de 0,25 %w et des vitesses de rotation alternées de 110 et 260 tr/min – Expérience 5

A une concentration de 1,25 %w (Figure IV-27, expérience N° 6), la vitesse de rotation est augmentée de 110 à 260 tr/min après 5 heures, puis est ramenée à 110 tr/min après 8 heures. En considérant l'évolution des distributions dans le temps, les particules continuent à s'agréger quelle que soit la vitesse de rotation. Cela est très certainement lié au fait que le nombre de particules primaires est bien plus élevé dans le cas de cette expérience. La taille des agrégats varie de 200 μm (taille du filtre) à 5 mm en représentation en nombre (Figure c) et à 9 mm en représentation en surface (Figure a) (pour la distribution finale). Globalement, le nombre d'agrégats millimétriques augmente avec le temps, par rapport aux agrégats inférieurs à 1 mm, qui s'agrègent entre eux. En effet, les distributions de taille ressemblent à celles obtenues à conditions hydrodynamiques constantes pour $N=110$ tr/min (Figure IV-19). Ainsi, l'augmentation de la vitesse à 260 tr/min n'a pas d'effet sur la taille des agrégats. Cependant, les valeurs de circularité augmentent significativement avec l'augmentation de la vitesse (Figures b et d). En effet, les agrégats obtenus pendant les 5 premières heures à 110 tr/min subissent une restructuration conduisant à des agrégats plus circulaires. La diminution de la vitesse de rotation à 110 tr/min n'a pas d'influence considérable sur la forme des agrégats.

En résumé, l'augmentation de la vitesse de rotation après la formation des agrégats a entraîné un phénomène de structuration qui s'est traduit par la formation d'agrégats plus circulaires. En effet, la présence de particules primaires favorise la croissance des agrégats où les particules isolées adhèrent à la surface des agrégats, rendant leur forme plus régulière.

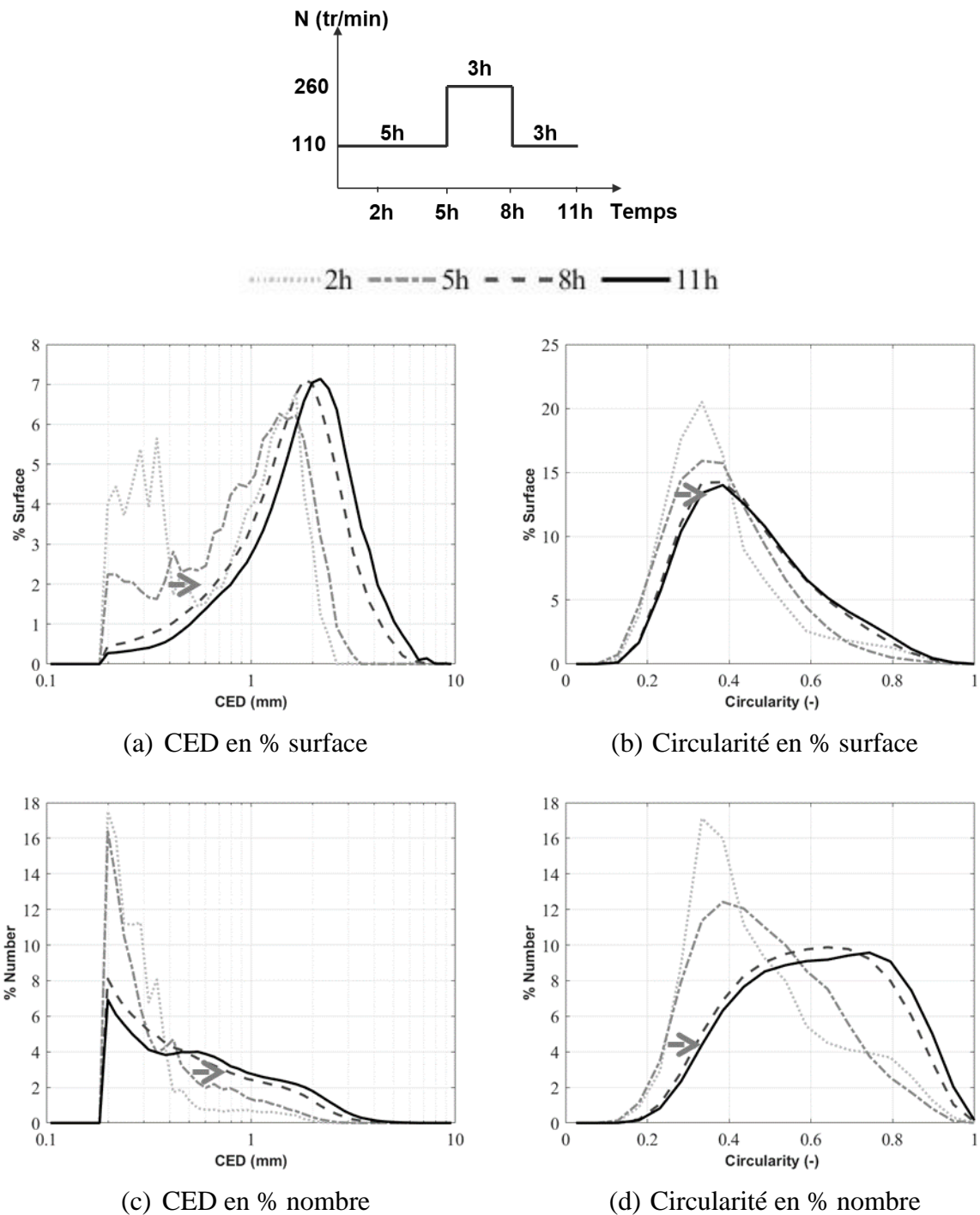


Figure IV-27 : Distributions pour une expérience avec une concentration du latex de 1,25 %w et des vitesses de rotation alternées de 110 et 260 tr/min – Expérience 6

2.4.3. Influence de l'hydrodynamique

L'échelle de Kolmogorov (η) est considérée comme un paramètre de référence pour relier l'hydrodynamique aux phénomènes d'agrégation et de rupture. Pour rappel, les distributions de l'échelle de Kolmogorov présentent chacune 2 modes (Figure IV-6) de taille inférieure à

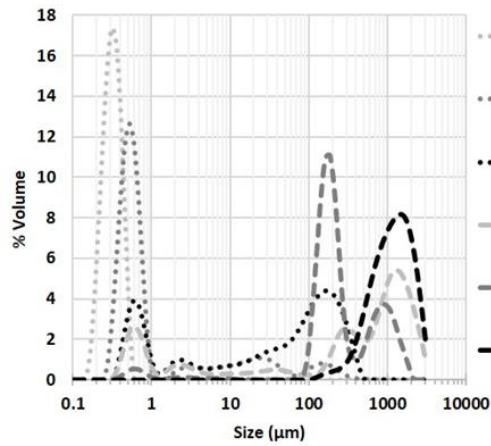
120 μm . Ainsi, les valeurs des modes de η sont plus petites que la taille minimale des agrégats détectés par analyse d'image. Il n'est donc pas possible de relier l'hydrodynamique aux distributions de taille présentées dans les paragraphes précédents. Pour ce faire, des échantillons ont été analysés par diffraction laser ("Chapitre II :3.1.1")

La Figure IV-28 montre les distributions de taille (en nombre et en volume) pour l'expérience 6. La distribution de l'échelle de Kolmogorov correspondant à la vitesse de rotation appliquée est présentée sur les graphes relatifs aux distributions en nombre (c et d).

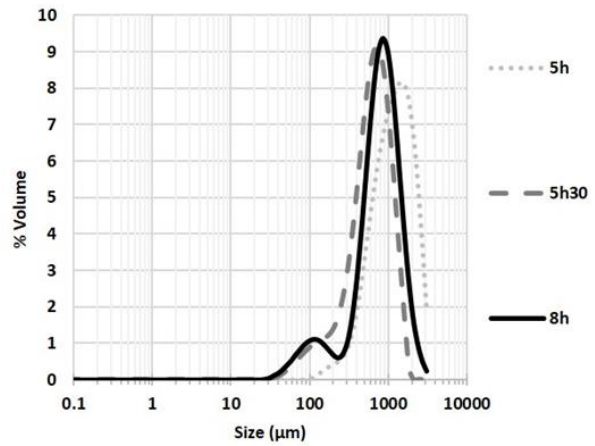
La suspension initiale a une distribution en volume étalée entre 150 et 600 nm. Après ajout du coagulant (15 min), la distribution commence à évoluer et devient multimodale. Sur les distributions en nombre, les particules primaires (inférieures à 1 μm) sont très majoritaires et la présence de gros agrégats n'est pas visible pendant les 4 premières heures. Après 5 heures, les agrégats de plus de 100 μm sont visibles sur les 2 types de distributions. La distribution en volume est monomodale, avec un mode autour de 1,6 μm . La distribution en nombre est bimodale, avec un mode primaire à 150 μm et un mode secondaire à 350 μm . Le mode de la distribution de η est relativement proche de celui de la distribution en taille des agrégats.

En augmentant la vitesse de rotation à 260 tr/min (après 5h), les agrégats subissent des phénomènes de rupture et de restructuration relativement rapides. La distribution de taille évolue rapidement après le changement de vitesse (de 5h à 5 h 30 min). En volume, la rupture est marquée par le passage d'une distribution monomodale avec un mode autour de 1,6 μm (à 5 h) à une distribution bimodale avec un pic secondaire à 110 μm et un mode principal à 900 μm (à 8 h). Dans la représentation en nombre, on constate que les phénomènes de rupture sont aussi très rapides et que la distribution se stabilise au bout de 30 minutes. L'étalement et le mode des distributions de taille et de l'échelle de Kolmogorov sont relativement comparables. Par conséquent lorsqu'un fort cisaillement est imposé sur des agrégats déjà formés, des phénomènes de rupture affectent l'ensemble de la population et les agrégats les plus nombreux ont une taille en lien avec l'échelle de Kolmogorov.

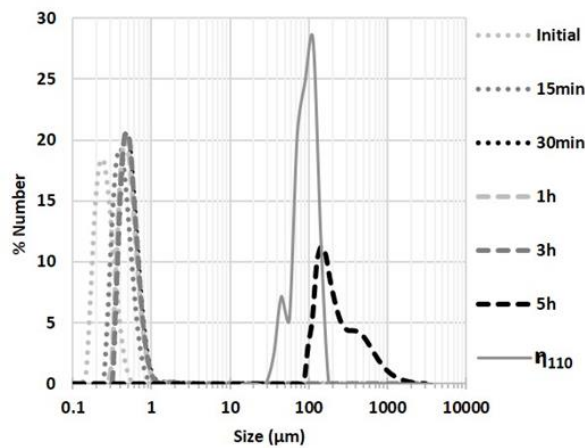
Agrégation de latex en réacteur de Taylor-Couette



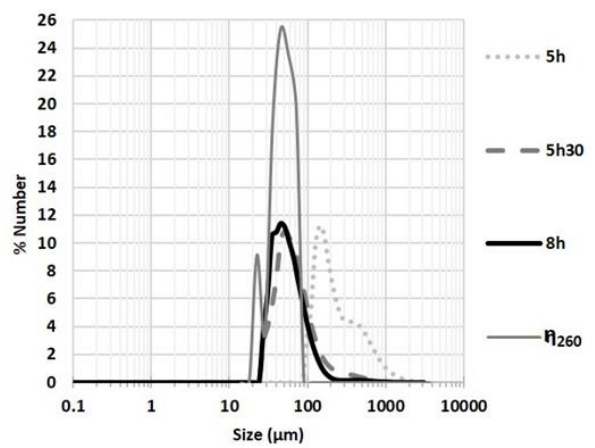
(a) CED en % volume : 110 tr/min



(b) CED en % volume : 260 tr/min



(c) CED en % nombre : 110 tr/min



(d) CED en % nombre : 260 tr/min

Figure IV-28 : Distributions pour une expérience avec une concentration du latex de 1,25 %w et des vitesses de rotation alternées de 110 et 260 tr/min

2.5. Conclusions

Des expériences d'agrégation de latex ont été réalisées dans le réacteur de Taylor-Couette sous différentes conditions hydrodynamiques constantes et séquencées. Une technique de traitement d'images in situ est utilisée pour suivre l'évolution des propriétés morphologiques des agrégats au cours des expériences. Leur taille est caractérisée par le CED et leur forme par la circularité. Pour éliminer le bruit présent sur les images binarisées, un filtre de 100 pixels (équivalent à CED d'environ 200 μm) a été appliqué lors du traitement des images. Un deuxième filtre a été appliqué pour éliminer les objets dont le rapport d'aspect est inférieur à 0,23. Il a été observé que ceux-ci ne correspondent pas à des agrégats, mais à des rayures présentes sur la paroi du réacteur externe ou à des bâtonnets de latex qui sont décrochés de la paroi.

Plusieurs phénomènes peuvent intervenir au cours du procédé : agrégation de particules primaires ou d'agrégats entre-eux, croissance-structuration par adhésion de particules sur une surface d'agrégats, rupture, restructuration, etc. (comme illustre la Figure I-14). En général, le passage à un cisaillement plus élevé accélère la cinétique d'agrégation en favorisant la rencontre entre les particules ou agrégats mais favorise aussi les phénomènes de rupture et de restructuration. Un passage à un cisaillement plus faible, ralentit la cinétique d'agrégation, mais permet la formation d'agrégats plus gros en limitant les phénomènes de rupture.

En général, des agrégats de quelques micromètres à quelques millimètres commencent à apparaître dans la suspension au cours des premières heures. Leur nombre augmente avec le temps, reflétant un phénomène d'agrégation dans lequel les particules primaires ou les petits agrégats se rassemblent pour former de plus grands agrégats. La circularité des agrégats formés augmente également avec le temps. Cela peut être dû à un phénomène de structuration (dû à l'adhésion de particules dans les rugosités présente sur les agrégats) ou des phénomènes de rupture-restructuration au cours desquels des agrégats peuvent se briser en plusieurs agrégats plus petits et circulaires ou perdre des fragments par érosion.

Les expériences réalisées sous des conditions hydrodynamiques constantes montrent qu'une faible concentration de latex peut conduire à des agrégats plus structurés sous des taux de cisaillement élevés en raison de phénomènes de rupture et de restructuration. À des concentrations plus élevées (1,25 %w), des agrégats continuent à apparaître tout au long de l'expérience, ce qui reflète un phénomène de croissance avec une cinétique lente. Cela peut être dû à un déficit de coagulant sur les particules de latex, qui ne sont pas complètement déstabilisées.

Par ailleurs, les expériences menées dans des conditions hydrodynamiques séquencées ont montré que le basculement vers un cisaillement plus élevé favorise la rupture et la restructuration des agrégats, notamment pour une concentration de latex de 0,25 %w. Les agrégats obtenus sont plus petits et circulaires. En général, la formation ou croissance des agrégats domine pendant les étapes effectuées à des taux de cisaillement faibles, tandis que la rupture et la restructuration des agrégats domine pendant les étapes effectuées à des taux de cisaillement élevés.

Pour une concentration plus importante de latex (1,25 %w), la cinétique d'agrégation observée était lente, peut-être du fait d'une concentration en coagulant trop faible et en conséquence d'une déstabilisation insuffisante de la suspension. Dans ce cas, le processus d'agrégation a été

Agrégation de latex en réacteur de Taylor-Couette

le processus dominant pendant les différentes séquences sur toute la durée de l'expérience. Toutefois, l'application d'un cisaillement élevé accélère la cinétique d'agrégation et vraisemblablement une structuration des agrégats, les rendant plus circulaires. Les particules isolées adhèrent à la surface des agrégats formés, rendant leur forme plus régulière.

La taille des agrégats obtenus a été comparée à l'échelle de Kolmogorov pour les expériences réalisées avec un séquençage des conditions hydrodynamiques et des prélèvements d'échantillons analysés par diffraction laser. En effet, la technique d'analyse d'image utilisée ne permet pas de caractériser les agrégats dont la taille correspond aux échelles de Kolmogorov pour les vitesses de rotation appliquées. Les distributions de taille en nombre des agrégats après l'application d'un taux de cisaillement élevé favorisant la rupture des agrégats formés au préalable, sont comparables aux distributions de l'échelle de Kolmogorov, non seulement en ce qui concerne les valeurs des modes mais aussi l'étalement de la distribution.

Chapitre V : Agrégation de latex en cuve agitée pilote

L'hydrodynamique joue souvent un rôle primordial dans les phénomènes d'agrégation et de rupture. Ainsi, l'étude d'agrégation et de la rupture en cuve agitée fait souvent appel à des grandeurs hydrodynamiques telles que l'échelle de Kolmogorov et le taux de cisaillement. Ce chapitre est consacré d'une part à caractériser l'écoulement dans la cuve agitée et d'autre part à présenter et analyser les résultats des expériences d'agrégation de latex PBA-PMMA réalisées dans cette cuve.

La première partie de ce chapitre porte sur la caractérisation de l'hydrodynamique locale dans la cuve agitée sous différentes conditions opératoires (position de la contre-pale, vitesse de rotation) en utilisant la PIV (Particle Image Velocimetry). L'effet de la contre-pale et la sensibilité à la vitesse de rotation sur l'écoulement sont traités.

La deuxième partie consiste à caractériser la morphologie des agrégats de latex générés dans la cuve pilote et à analyser l'influence des conditions opératoires (vitesse de rotation et concentration du latex) sur le phénomène d'agrégation. Une association de mesures prises par le granulomètre à diffraction laser (MS3000) et de celles obtenues par traitement d'images in situ a été appliquée pour suivre l'évolution des propriétés morphologiques des agrégats au cours du temps.

Les données expérimentales obtenues serviront à valider les résultats de simulations numériques (Computational Fluid Dynamics) de l'hydrodynamique et du bilan de population d'agrégats dans le cadre du projet ANR MORPHING dans lequel s'inscrit la thèse.

1. Caractérisation de l'écoulement dans la cuve

Compte tenu du fait que la suspension de latex se comporte rhéologiquement comme de l'eau (à des taux de cisaillement supérieurs à 30 s^{-1} comme montre la Figure II-10), la caractérisation de l'hydrodynamique locale dans la cuve agitée a été réalisée avec 8 L d'eau par PIV 2D2C (volume utilisé dans les expériences d'agrégation). Cette technique permet de déterminer expérimentalement deux composantes de la vitesse instantanée dans un plan éclairé par un laser afin de déterminer les différentes grandeurs hydrodynamiques. Le principe est décrit au

"Chapitre II :4". Le but de cette analyse est de déterminer l'écoulement généré par le mobile tripale (de type " retreat blade impeller ") dans la cuve agitée en présence d'une seule contre-pale à 2 doigts ("Chapitre II :2.3"). Les géométries particulières de ces équipements sont illustrées sur la Figure V-1. Elles correspondent aux équipements utilisés dans le procédé industriel d'agrégation de latex d'ARKEMA.

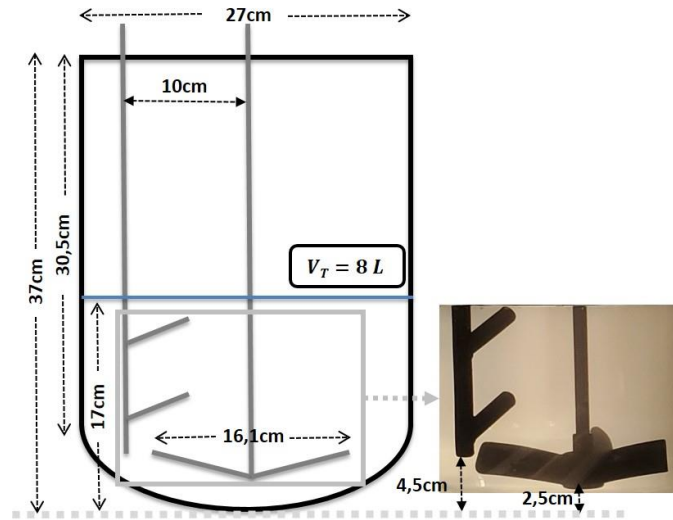


Figure V-1 : Schéma de la cuve agitée.

1.1. Conditions expérimentales

Des mesures avec et sans la contre-pale ont été effectuées pour caractériser l'écoulement généré dans la cuve agitée. Le Tableau V-1 synthétise les différentes conditions expérimentales appliquées pour effectuer les mesures PIV et la Figure V-2 illustre les différents plans de mesures et les positions de la contre-pale. Un plan vertical de $108 \times 108 \text{ mm}^2$ a été choisi pour faire les mesures au-dessus des pales du mobile d'agitation et traversant son axe. Le cas avec la contre-pale en position 1 à une vitesse de rotation de 100 tr/min est considéré comme cas de référence pour analyser l'écoulement. Pour capturer les plus petites échelles de turbulence, des mesures ont été réalisées dans des plans verticaux plus petits ($40 \times 40 \text{ mm}^2$ et $21 \times 21 \text{ mm}^2$) au-dessus des pales. En outre, des mesures sans contre-pale ont été effectuées à des vitesses de 50 et 100 tr/min, ainsi que des mesures avec les trois positions possibles de la contre-pale à 100 tr/min et 150 tr/min. L'écoulement a également été analysé dans un plan vertical de $40 \times 40 \text{ mm}^2$ proche de la paroi (à 55 mm de la paroi), centrés sur l'arbre d'agitation dans la zone où sera effectuée par la suite l'acquisition d'images d'agrégats.

Agrégation de latex en cuve agitée pilote

Dans ce qui suit, la caractérisation de l'écoulement dans la configuration de référence sera présentée en discutant la détection des échelles de turbulence en fonction de la taille du plan de mesure, et donc du filtre de la mesure PIV. Ensuite, l'influence de la contre-pale est abordée en comparant les résultats de cas sans contre-pale avec le cas de référence (contre-pale en position 1) à une vitesse de rotation de 100 tr/min. La sensibilité à la vitesse de rotation du mobile d'agitation est également considérée en comparant les résultats avec la contre-pale en position 1 à 100 et 150 tr/min. D'autres résultats sont disponibles en annexe (Annexe 1).

Tableau V-1 : Conditions expérimentales des mesures PIV

Position de la contre-pale	N (tr/min)	Plan (axe du mobile)			Plan (Paroi)
		108x108 mm ²	40x40 mm ²	21x21 mm ²	40x40 mm ²
-	50	X	-	-	-
	100	X	-	-	X
1	100	X	X	X	X
	150	X	-	-	-
2	100	X	-	-	X
	150	X	-	-	-
3	100	X	-	-	-
	150	X	-	-	-

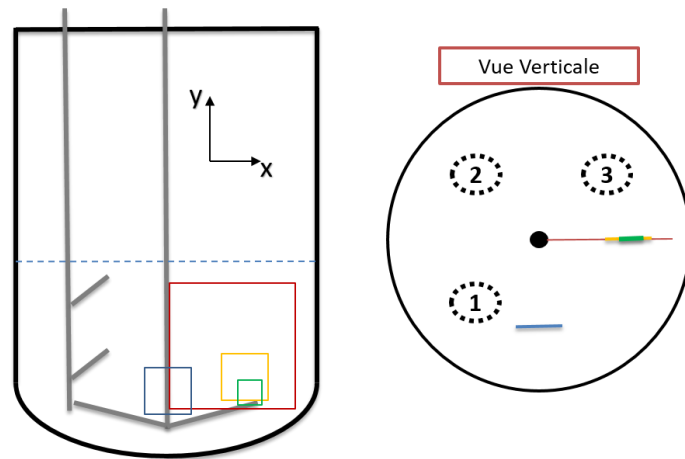


Figure V-2 : Différentes positions de la contre pale par rapport au plan vertical analysé par PIV

1.2. Caractérisation de l'écoulement dans la configuration de référence

Pour représenter l'écoulement dans la cuve (écoulement moyen, organisé et turbulent), le cas de référence avec la contre-pale en position 1 à 100 tr/min est considéré. La zone étudiée correspond au plan vertical (O, x, y) de taille $108 \times 108 \text{ mm}^2$ situé au-dessus du mobile et traversant son axe (Figure V-3). Dans ce cas, la contre-pale se trouve à 135° du plan observé. L'extrémité du moyeu du mobile correspond à la position du centre $(x = 0, y = 0)$ et la paroi de la cuve correspond à $x = 120 \text{ mm}$. Le passage des pales du mobile s'étend jusqu'aux coordonnées $(x = 75 \text{ mm}, y = 18 \text{ mm})$. Un masque est créé pour cacher la pale du mobile ($y_{\min} = 20 \text{ mm}$) et un autre pour la surface libre du fluide ($y_{\max} = 100 \text{ mm}$).

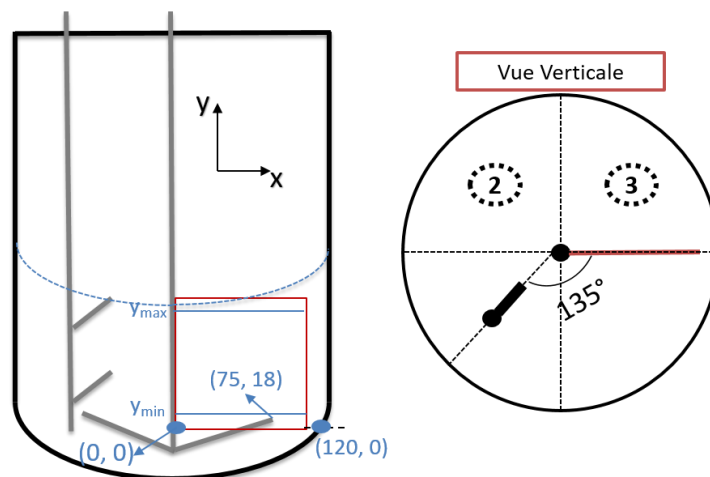


Figure V-3 : Configuration de référence

Pour caractériser l'écoulement, le champ moyen est d'abord présenté, puis le champ organisé identifié par une analyse POD et enfin le champ turbulent qui permet de caractériser l'énergie cinétique turbulente TKE, la dissipation visqueuse de l'énergie cinétique turbulente ε , la micro-échelle de Taylor λ et la micro-échelle de Kolmogorov η .

1.2.1. Champ moyen

Le mobile tourne dans le sens des aiguilles d'une montre et vu l'inclinaison des pales, il aspire le fluide de haut en bas. Pour illustrer l'écoulement généré, la Figure V-4 montre le champ de vitesse moyenne et les isovaleurs de la norme de la vitesse moyenne mesurée dans le plan (de vitesse radiale u et axiale v). La norme de la vitesse U varie entre 0,01 et 0,12 m/s. Juste au-dessus de la pale du mobile ($X \in [40 ; 75]$ et $Y \in [20 ; 50]$), la vitesse est la plus grande ($U > 0,1$ m/s) et l'écoulement est vertical orienté vers le bas, ce qui permet de classer ce mobile dans la famille des mobiles axiaux. Une boucle de recirculation est en partie visible dans cette zone. On peut en déduire que le fluide est éjecté sous le mobile pour poursuivre le trajet le long de la paroi de la cuve et repasse finalement dans les pales du mobile. Les vitesses observées pour une hauteur supérieure à 60 mm au-dessus du mobile sont beaucoup plus faibles par rapport à celles dans la zone du mobile. Une autre boucle de circulation est observable en haut du plan de mesure près de l'arbre d'agitation ($x < 20$ mm et $y > 50$ mm).

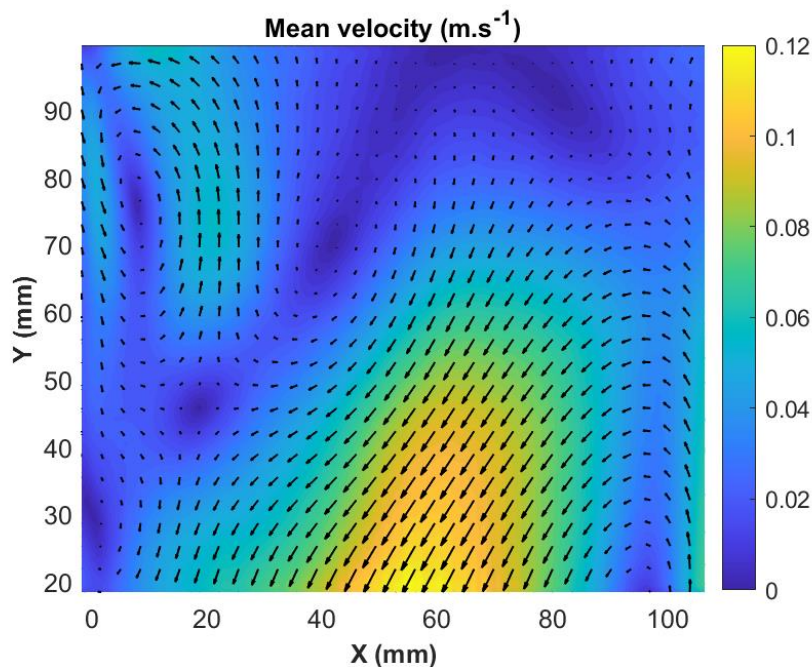


Figure V-4 : Champ moyen des vecteurs vitesse et contour de leur norme U à 100 tr/min dans la configuration de référence (Figure V-3).

1.2.2. Analyse du champ organisé par POD

La méthode POD (Proper Orthogonal Decomposition) est appliquée aux champs instantanés de vitesses pour évaluer l'existence d'un mouvement périodique induit par le passage des pales (développé au "Chapitre II :4.3.4"). Plusieurs études ont été réalisées à ce sujet dans la littérature. Par exemple, on peut citer les travaux de Gabelle et al., 2013, qui utilise l'analyse POD pour décomposer la vitesse instantanée déterminée par PIV en différents modes correspondant à l'écoulement moyen, à l'écoulement organisé et à la turbulence. Cette étude a été réalisée pour un mélange de fluides non-newtoniens en régime transitoire entre l'écoulement laminaire et turbulent dans une cuve agitée équipée d'une turbine de Rushton. En général, le premier mode de la POD (le plus énergétique) peut être associé au champ moyen. Les modes 2 et 3 correspondent souvent à des structures organisées s'ils présentent des contributions énergétiques du même ordre de grandeur. Les autres modes peuvent être attribués à la turbulence. Ainsi, pour calculer les différentes contributions du mouvement du fluide, il est important de reconstruire la vitesse instantanée comme une somme de trois composantes principales :

$$\vec{U}_i = a_i^{(1)} \overline{\phi^{(1)}} + \sum_{k=2}^3 a_i^{(k)} \overline{\phi^{(k)}} + \sum_{k=4}^n a_i^{(k)} \overline{\phi^{(k)}} \quad \text{V-1}$$

Les valeurs propres correspondent à l'énergie cinétique associée à chacun des modes. Les valeurs propres normalisées par l'énergie totale sont représentées sur la Figure V-5 (configuration de référence : Figure V-3) pour déterminer les contributions de chaque mode à l'énergie cinétique. Elles sont définies de la manière suivante :

$$\lambda^{(k)*} = \frac{\lambda^{(k)}}{\sum_{k=1}^n \lambda^{(k)}} \quad \text{V-2}$$

Le premier mode contribue à environ 40 % de l'énergie cinétique totale. Les modes 2, 3, 4 et 5 contribuent respectivement à 4,3%, 3,3%, 3% et 2,3% de l'énergie cinétique totale.

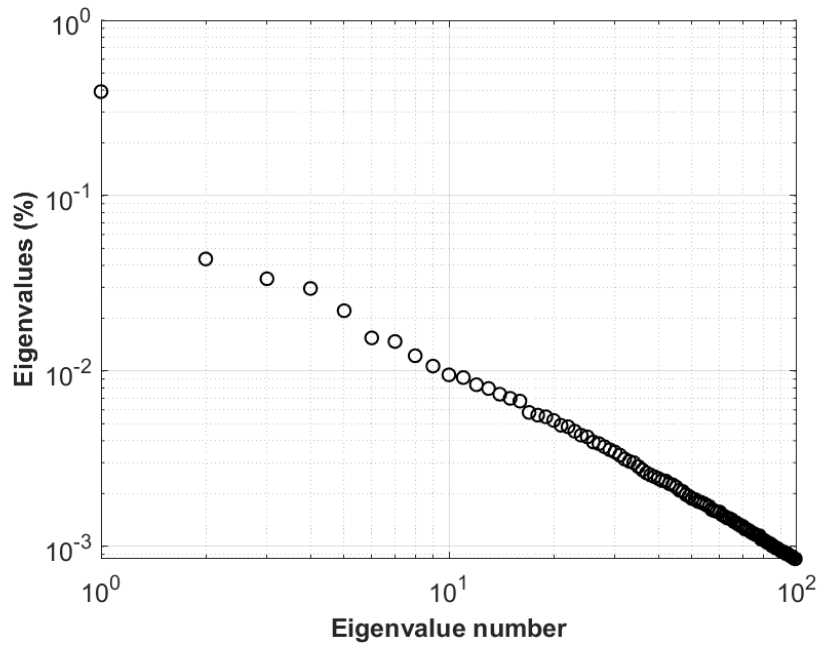
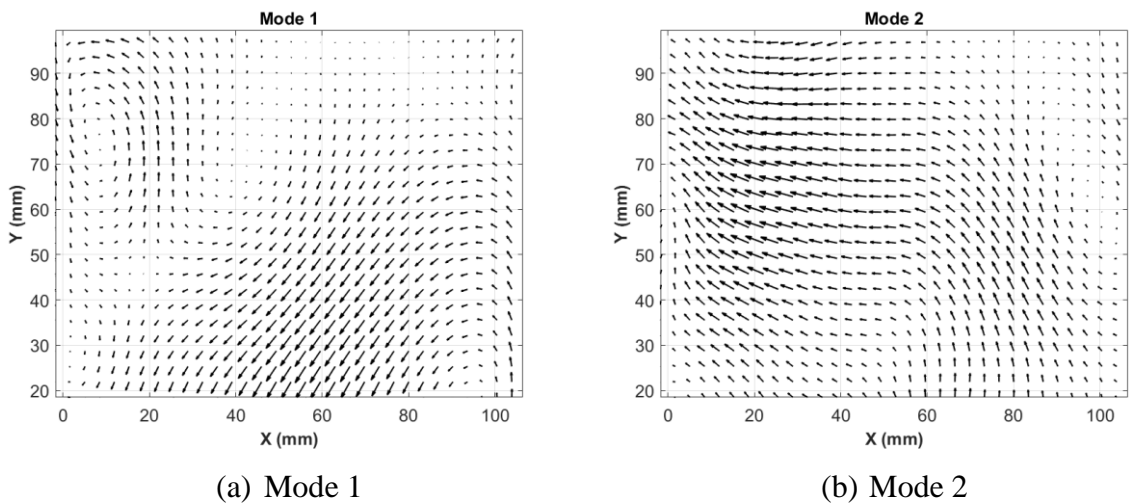


Figure V-5 : Evolution des valeurs propres normalisées en fonction du numéro du mode POD.

Les champs de vecteurs propres issus de la POD sont représentés sur la Figure V-6 pour les modes 1, 2, 3 et 4. Le premier champ propre est proche du champ moyen. Le mode 2 ne présente pas de structure spécifique pouvant être associée au passage périodique des pales et est beaucoup moins énergétique que le premier mode. Les autres modes (3 et 4) présentent des structures rotatives aléatoires.



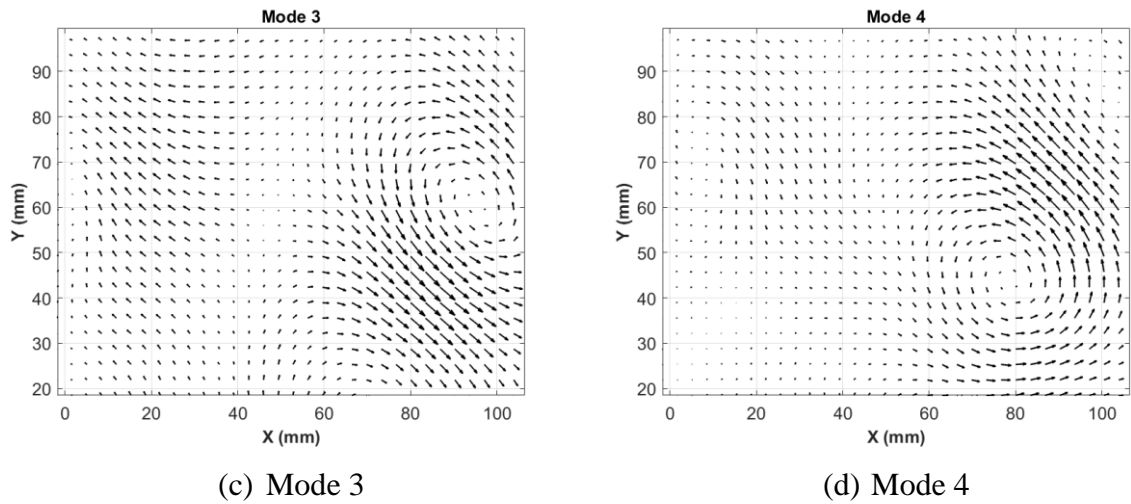
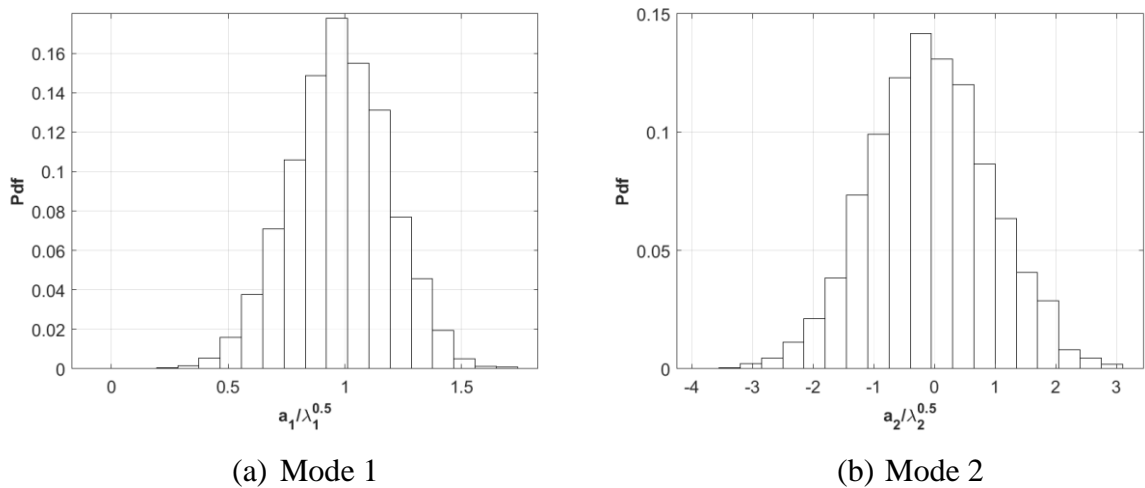


Figure V-6 : Champs de vecteurs pour les quatre premiers modes POD.

La Figure V-7 montre les distributions des quatre premiers coefficients temporels normalisés par les valeurs propres associées :

$$a^{(k)*} = \frac{a^{(k)}}{\sqrt{\lambda^{(k)}}} \quad \text{V-3}$$

Comme on s'y attend, la distribution du premier coefficient est centrée autour de 1. Elle correspond au mode 1 lié au champ moyen. Les distributions des autres modes ont des profils gaussiens et ne peuvent donc pas correspondre à des structures organisées.



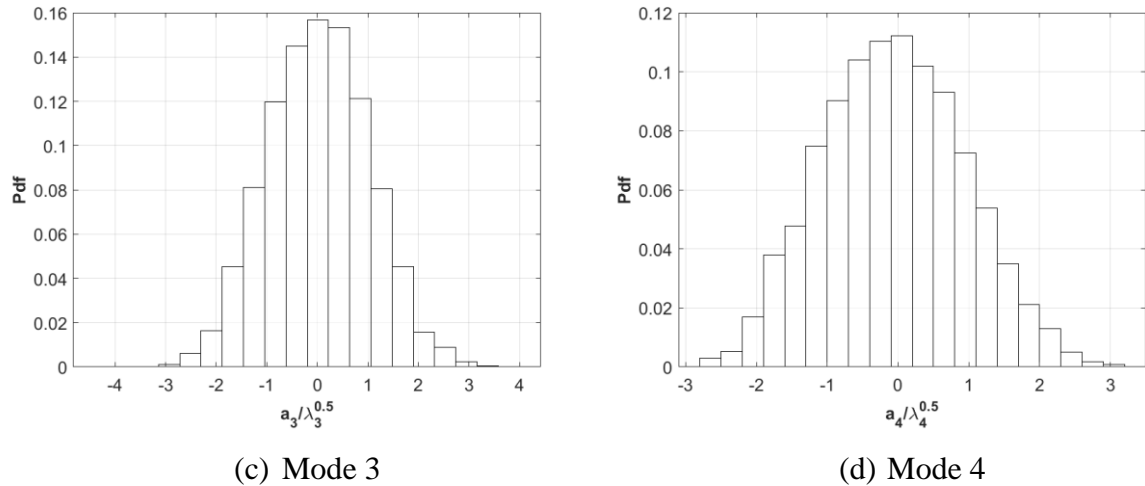


Figure V-7 : Distributions des coefficients temporels normalisés par les valeurs propres associées pour les quatre premiers modes POD.

Les structures obtenues par l'analyse POD ne permettent pas d'extraire d'écoulement organisé lié au passage périodique des pales. Dans la suite du traitement, toutes les fluctuations de vitesse seront considérées comme de la turbulence.

1.2.3. Tenseur de Reynolds

L'énergie cinétique turbulente (ECT en français, TKE turbulent kinetic energy en anglais) est l'énergie correspondante à des fluctuations locales des vitesses. Elle représente une mesure quantitative de l'intensité de la turbulence dans l'écoulement. Il convient de noter que seules deux des trois composantes du TKE sont mesurées et considérées par la PIV 2D2C (Equation II-30). Son contour est illustré sur la Figure V-8 pour le cas de référence. Sa valeur varie entre 0,002 et 0,008 m^2/s^2 dans le plan d'étude. La turbulence est plus intense au niveau des pales ($x \in [40 ; 75]$ et $y = 20$ mm) et près de la paroi de la cuve ($x > 100$ mm et $y < 30$ mm).

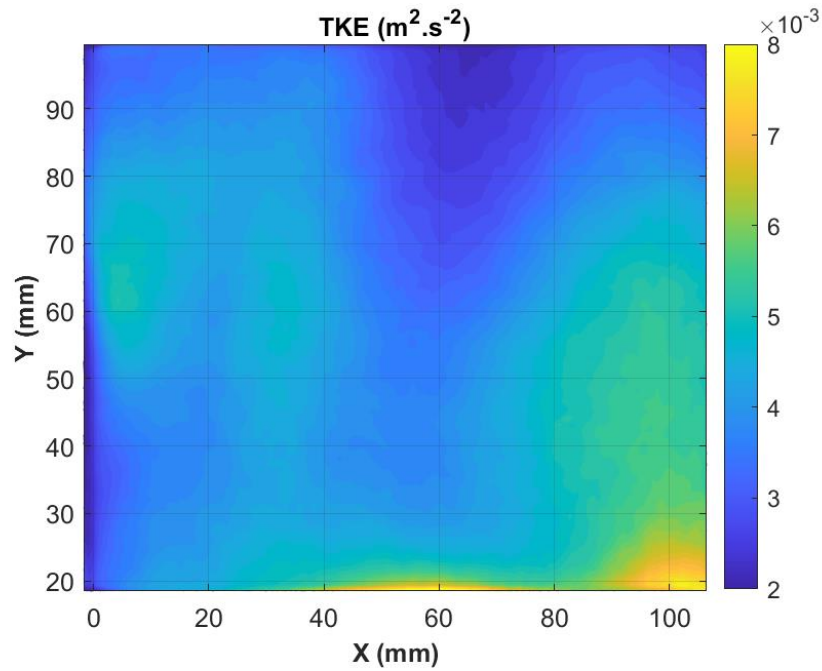


Figure V-8 : Contour de l'énergie cinétique turbulente à 100 tr/min dans la configuration de référence (Figure V-3).

Pour analyser la validité de la mesure de l'énergie cinétique turbulente, il est nécessaire de calculer la micro-échelle de Taylor (déterminée à partir de l'énergie cinétique et du taux de dissipation d'après l'équation I-22) et de la comparer au filtre PIV. Pour rappel, elle correspond à la taille minimale des tourbillons qui contribuent à l'énergie cinétique turbulente. Le contour de la micro-échelle de Taylor est représenté sur la Figure V-9. Sa valeur varie entre 2,5 et 4,5 mm dans le plan d'étude. En comparant au filtre PIV associé ($\Delta x = 0,85$ mm), on constate que la taille du filtre PIV est suffisamment petite pour capter la taille minimale de ces échelles. On peut donc considérer que la mesure de l'énergie cinétique turbulente dans le plan de taille 108×108 mm² est fiable.

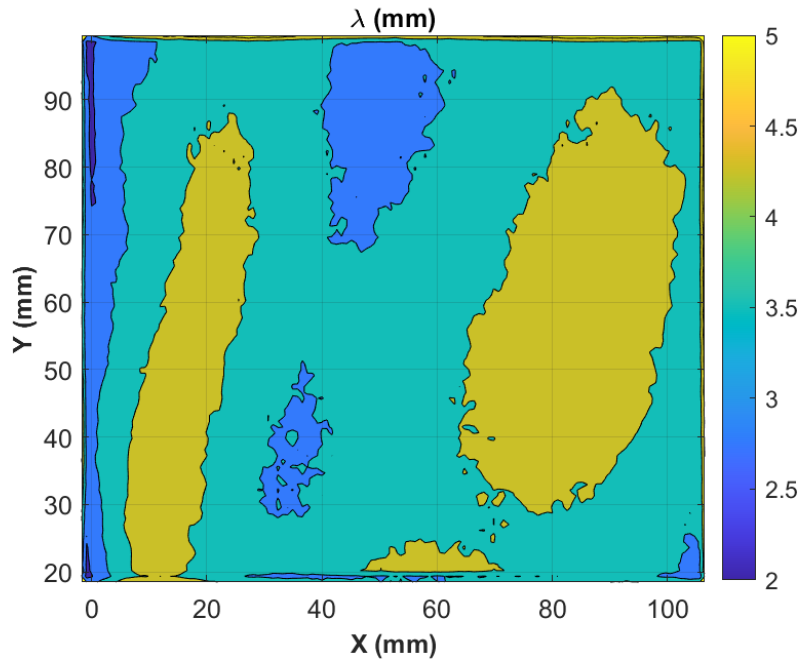


Figure V-9 : Contour de la micro-échelle de Taylor à 100 tr/min dans la configuration de référence (Figure V-3).

1.2.4. Dissipation de l'énergie cinétique turbulente

La dissipation visqueuse de l'énergie cinétique turbulente (ϵ) est estimée à partir des gradients de vitesses fluctuantes mesurées dans un plan vertical en supposant que la turbulence est statistiquement isotrope ("Chapitre II :4.3.3"). Le contour est illustré sur la Figure V-10 (cas de référence). La dissipation est plus importante au-dessus des pales ($x \in [40 ;75]$ et $y \sim 20$ mm), près de la paroi de la cuve ($x > 100$ mm et $y < 30$ mm) et près de l'arbre du mobile ($x < 5$ mm et $y \in [60 ;90]$) où le fluide est arrêté. Des valeurs supérieures à $0,004 \text{ m}^2/\text{s}^3$ sont obtenues dans ces zones, alors qu'elles ne dépassent pas $0,003 \text{ m}^2/\text{s}^3$ dans le reste de la cuve. La valeur globale dans la cuve, estimée à partir des valeurs données par Sirasitthichoke and Armenante, 2017, serait de $0,03 \text{ m}^2/\text{s}^3$ (Tableau II-4). On constate donc que le taux de dissipation mesuré dans la zone étudiée est loin de la valeur globale estimée dans la cuve. Cet écart peut s'expliquer soit par un filtre PIV trop grand et donc une sous-estimation expérimentale du taux de dissipation, soit par le fait que la PIV 2D 2C b=ne permet d'accéder qu'à un faible nombre de gradients de vitesse ce qui contribue aussi à la sous-estimation expérimentale du taux de dissipation.

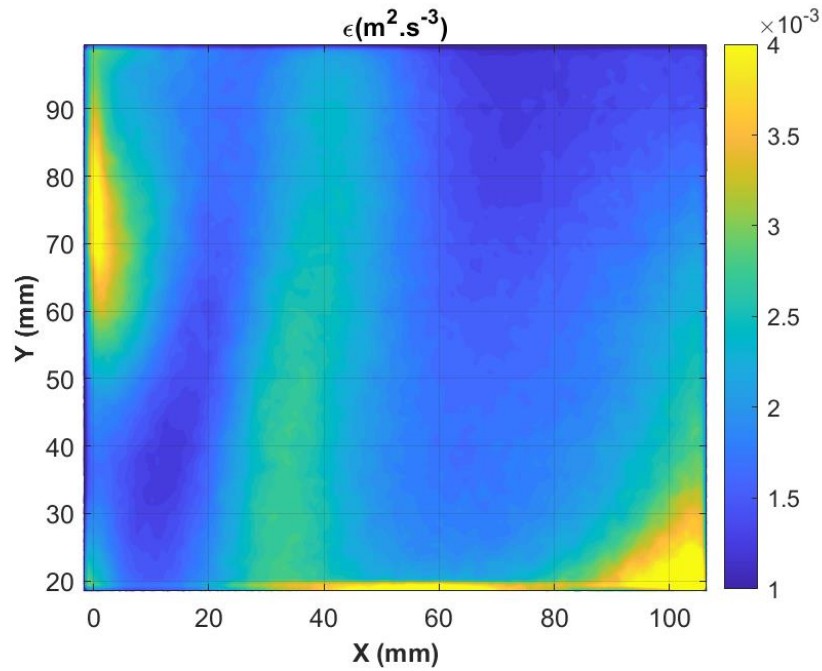


Figure V-10 : Contour du taux de dissipation estimé à 100 tr/min dans la configuration de référence (Figure V-3).

En ce qui concerne la résolution spatiale des mesures PIV, rappelons que la dissipation se produit principalement aux plus petites échelles de la turbulence, c'est-à-dire à l'échelle de Kolmogorov. Par conséquent, pour mesurer avec précision le taux de dissipation, les gradients de vitesse doivent être déterminés avec une résolution spatiale égale ou inférieure à l'échelle de Kolmogorov déterminée à partir du taux de dissipation (Equation I-23). Pour analyser la validité de cette mesure, le contour de l'échelle de Kolmogorov est représenté sur la Figure V-11. Sa valeur varie entre 115 et 165 μm . Les plus petites échelles de Kolmogorov seront observées dans les zones où la dissipation est maximale. Dans ces zones, la résolution spatiale ($\Delta x = 850 \mu\text{m}$) est égale à 7 fois l'échelle de Kolmogorov, ce qui implique que le taux de dissipation mesuré sous-estime le taux de dissipation réel.

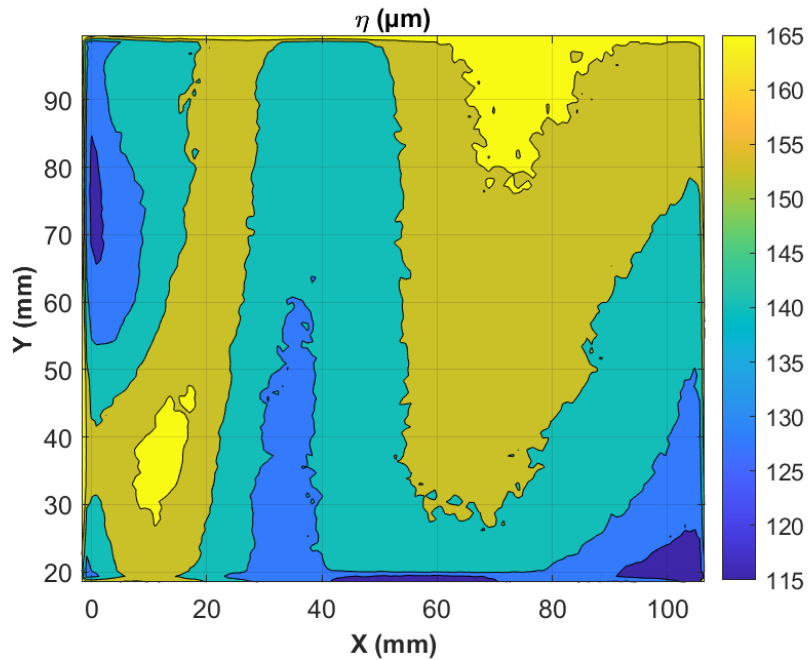


Figure V-11 : Contour de l'échelle spatiale de Kolmogorov à 100 tr/min dans la configuration de référence (Figure V-3).

1.2.5. Résolution spatiale des mesures

Comme la résolution spatiale aura une forte influence sur les résultats, des plans plus petits au-dessus des pales ont été analysés pour essayer de mieux capter les échelles de Kolmogorov dans cette zone afin d'améliorer l'estimation du taux de dissipation.

La Figure V-12 montre les contours de l'échelle de Kolmogorov dans des plans verticaux de différentes tailles ($108 \times 108 \text{ mm}^2$, $40 \times 40 \text{ mm}^2$ et $21 \times 21 \text{ mm}^2$ respectivement) pour les conditions opératoires de référence. Les mesures PIV dans des plans plus petits donnent des valeurs d'échelle de Kolmogorov plus petites. En fait, les zones où la dissipation est la plus élevée présentent les valeurs les plus faibles. Elles correspondent à la partie supérieure du passage des pales du mobile. C'est là que sont focalisés les plans les plus petits. Dans le plan vertical $40 \times 40 \text{ mm}^2$ (présenté sur la Figure V-12b, sa position exacte par rapport au plan $108 \times 108 \text{ mm}^2$ est illustrée sur la Figure V-12a), l'échelle de Kolmogorov varie dans le plan de mesure entre 80 et 110 μm . En fait, le filtre PIV ($\Delta x = 315 \mu\text{m}$) appliqué dans ce plan capture des échelles plus petites. Néanmoins, elle reste 4 fois supérieure à l'échelle de Kolmogorov minimale mesurée. Ainsi, même avec cette résolution, le taux de dissipation reste sous-estimé. Le plan $21 \times 21 \text{ mm}^2$ (Figure V-12c) plus focalisé sur la zone de passage des pales est également analysé pour permettre de capturer des échelles plus petites. Sa position par rapport aux autres plans est illustrée dans les Figures a et b (Figure V-12). Des valeurs de 30 μm sont obtenues

directement au-dessus des pales ($y < 15$ mm) pour l'échelle de Kolmogorov. Cette zone n'est pas mesurée avec les autres plans, où la hauteur minimale atteinte correspond à $y = 20$ mm. Dans le reste du plan ($15 \text{ mm} < y < 33$ mm), les échelles de Kolmogorov sont comprises entre 40 et 60 μm . Pour ce plan de mesure, le filtre PIV ($\Delta x = 170 \mu\text{m}$) correspond à 5 fois l'échelle de Kolmogorov minimale ($y < 15$ mm) et à 3 fois l'échelle de Kolmogorov dans les zones mesurées avec les autres plans ($y > 20$ mm). En fait, en réduisant la taille du filtre PIV, la qualité de la mesure du taux de dissipation est améliorée et des échelles de Kolmogorov plus petites sont capturées.

Par conséquent, il est nécessaire de réduire la taille de la zone observée par la caméra pour augmenter la résolution des mesures PIV et s'approcher de l'échelle de Kolmogorov réelle. En réalisant des mesures dans une série de petites zones, il est possible d'obtenir la distribution de la dissipation d'énergie dans l'ensemble de la cuve. Cependant, cette méthodologie prendrait beaucoup de temps. Elle pourrait faire l'objet de travaux futurs. Pour la suite de ce travail, la mesure a été réalisée dans le plan de taille $108 \times 108 \text{ mm}^2$.

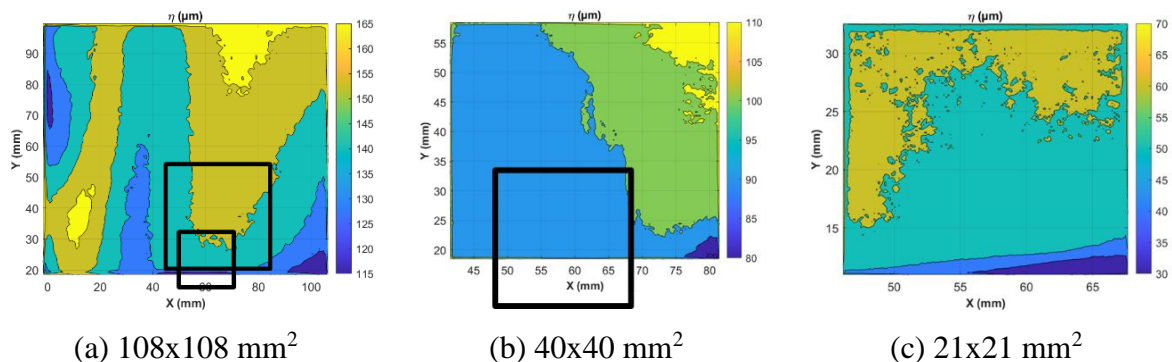


Figure V-12 : Contours de l'échelle spatiale de Kolmogorov pour différents plan de mesures à 100 tr/min dans la configuration de référence (Figure V-3).

1.3. Influence de la contre-pale sur l'écoulement

Pour examiner l'influence de la contre-pale sur l'écoulement, le cas de référence (avec contre-pale en position 1 à 100 tr/min) est comparé au cas sans contre-pale à 100 tr/min dans le plan de mesure vertical traversant l'axe du mobile de taille $108 \times 108 \text{ mm}^2$ (Figure V-3).

1.3.1. Champ moyen

Les champs moyens des vecteurs vitesse et les contours de leur norme U dans le plan d'étude de taille $108 \times 108 \text{ mm}^2$ sont représentés sur la Figure V-13, respectivement pour le cas avec et sans contre-pale à 100 tr/min. Dans les deux cas, le mobile génère un écoulement relativement

axial. La présence de la contre-pale entraîne des normes de vitesse plus élevées dans le plan de mesure, en particulier dans la zone située au-dessus du passage des pales du mobile ($x \in [40 ; 75]$ et $y \in [20 ; 50]$) où la norme atteint des valeurs supérieures à 0,1 m/s avec la contre-pale et à 0,07 m/s sans la contre-pale. Dans cette zone, une partie d'une recirculation est observée avec la contre-pale tandis qu'un écoulement plus axial est observé sans contre-pale. Près de l'arbre d'agitation ($x \in [0 ; 40]$), la contre-pale empêche l'écoulement radial de se créer. Ainsi, la présence de la contre-pale affecte considérablement la structure de l'écoulement généré par le mobile.

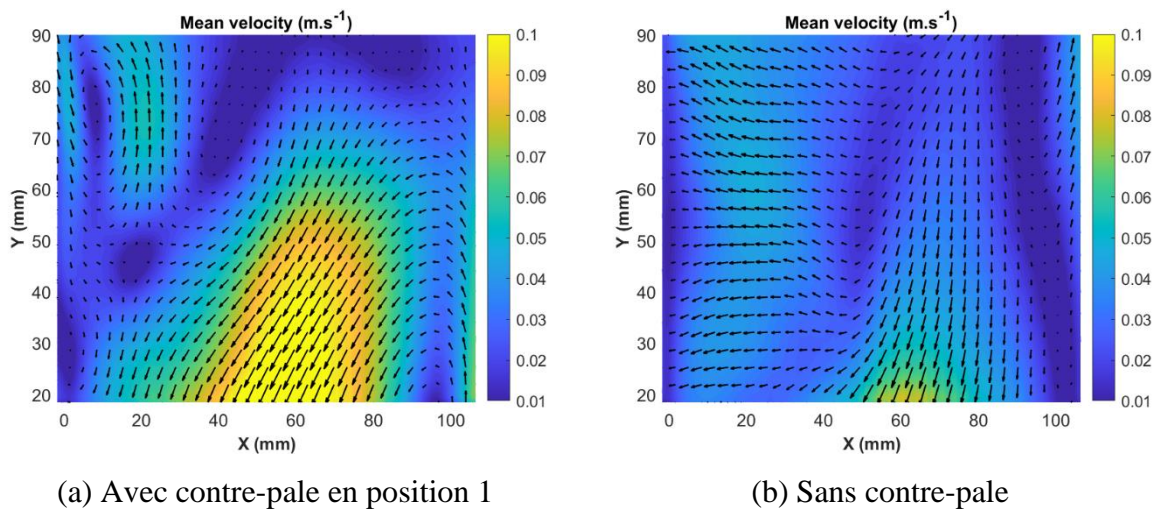


Figure V-13 : Champs moyens des vecteurs vitesse et contours de leur norme U avec et sans contre-pale (N = 100 tr/min).

1.3.2. Tenseur de Reynolds

L'énergie cinétique turbulente (TKE) est représentée sous forme de contours dans la Figure V-14, respectivement avec et sans la contre-pale. L'énergie cinétique présente des valeurs plus élevées avec la contre-pale. Elle est comprise entre 0,003 et 0,008 m^2/s^2 avec la contre-pale et entre 0,001 et 0,004 m^2/s^2 sans la contre-pale. La présence de la contre-pale augmente l'intensité de la turbulence dans la cuve.

Agrégation de latex en cuve agitée pilote

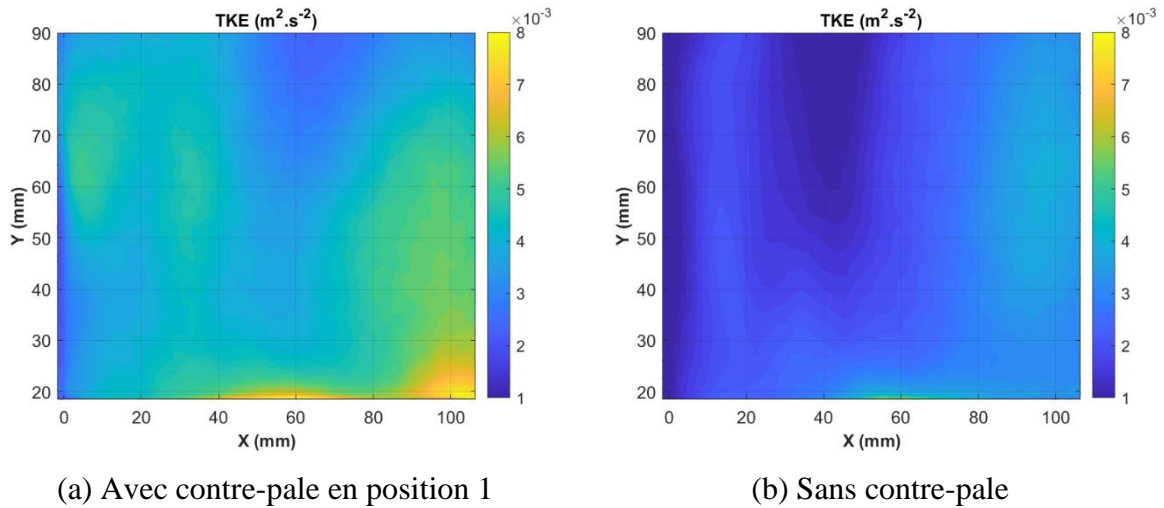


Figure V-14 : Contours de l'énergie cinétique turbulente avec et sans contre-pale ($N = 100$ tr/min).

Le contour de la micro-échelle de Taylor dans le plan de mesure est illustré à la Figure V-15, respectivement avec et sans contre-pale. La présence d'une contre-pale entraîne une diminution de l'échelle de Taylor, en particulier dans les zones proches de l'arbre d'agitation où sa valeur dépasse 5 mm sans contre-pale. Ainsi, l'énergie cinétique turbulente est générée à des échelles plus grandes sans contre-pale dans ces zones. En effet, les valeurs élevées de cette échelle sont dues à la diminution de taux de dissipation mesuré en absence de contre-pale. Le filtre PIV associé au plan d'étude ($\Delta x = 0,85$ mm) permet de capturer les valeurs minimales de l'échelle de Taylor avec et sans contre-pale ce qui confirme la validité de mesure de l'énergie cinétique.

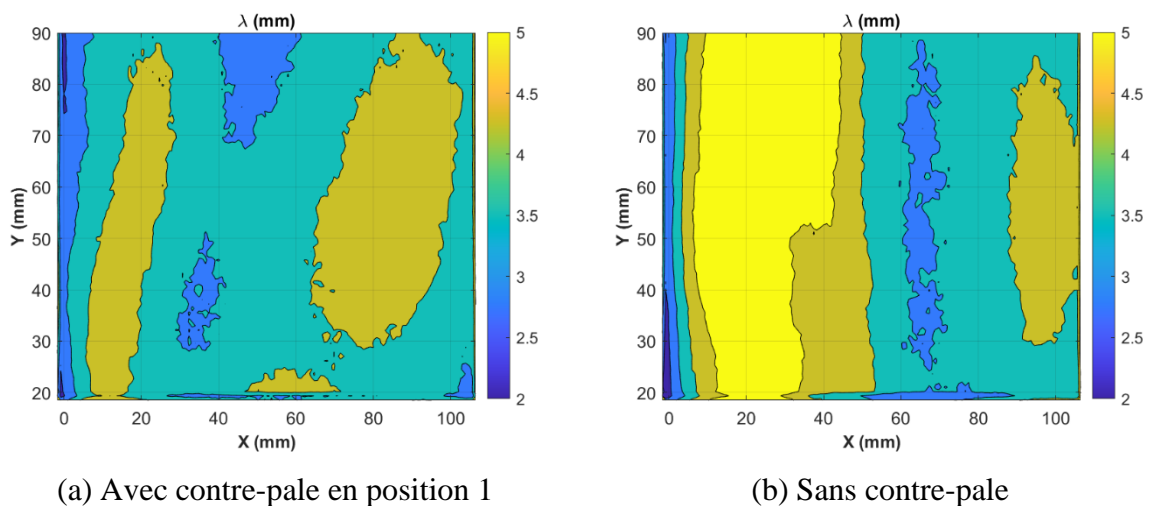


Figure V-15 : Contours de la micro-échelle de Taylor avec et sans contre-pale ($N = 100$ tr/min).

1.3.3. Dissipation de l'énergie cinétique turbulente

Le contour du taux de dissipation estimé est représenté pour les cas avec et sans contre-pale respectivement sur la Figure V-16. Le taux de dissipation présente des valeurs plus élevées avec la contre-pale. Sa valeur varie entre 0,001 et 0,005 m^2/s^3 . Cela revient à l'augmentation de la puissance dissipée dans la cuve en présence de la contre-pale. Sans contre-pale, la dissipation devient très faible en s'éloignant de la paroi de la cuve et des pales du mobile ($x < 50$ mm). Sa valeur est inférieure à 0,001 m^2/s^3 dans cette zone et ne dépasse pas 0,0025 m^2/s^3 dans le reste du plan ($x > 50$ mm).

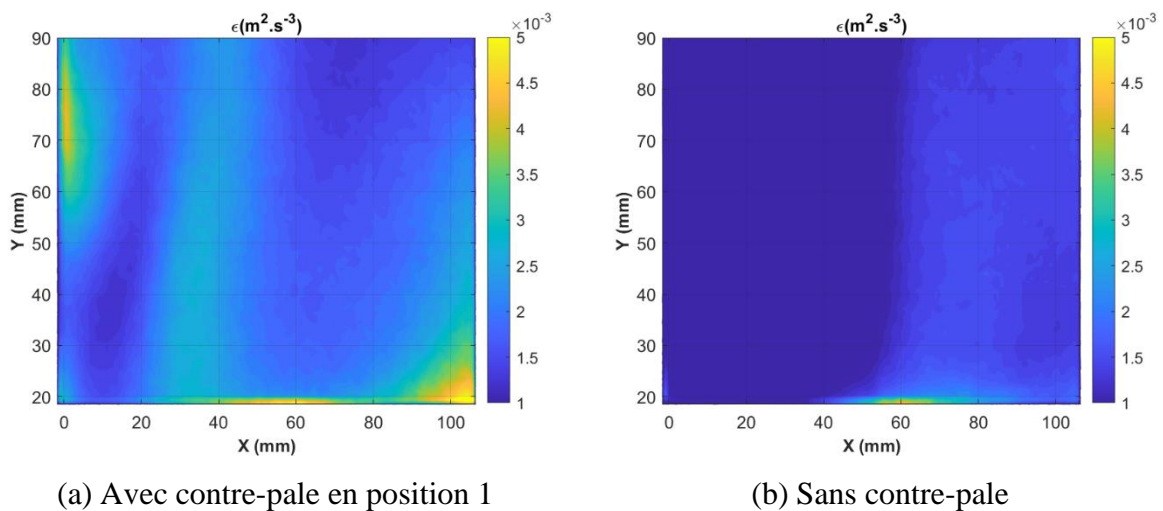
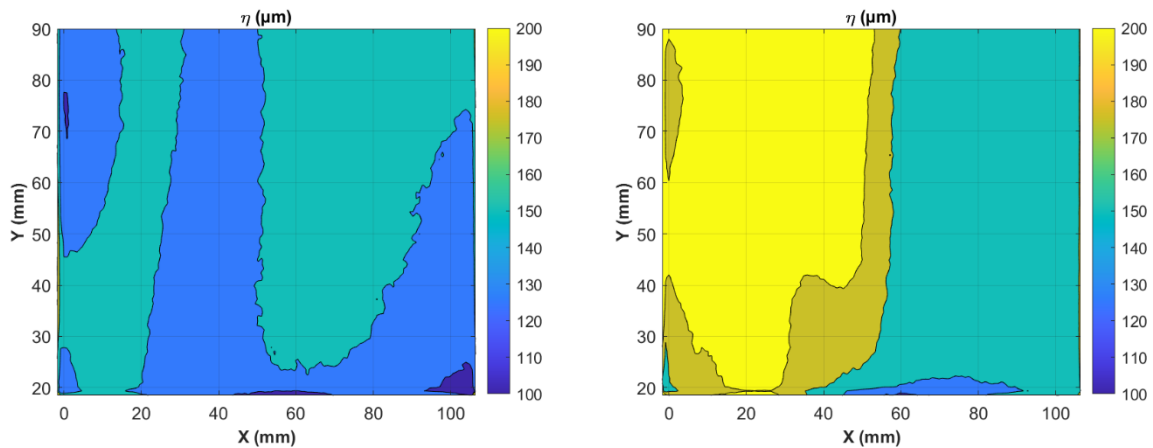


Figure V-16 : Contours du taux de dissipation estimé avec et sans contre-pale ($N = 100$ tr/min).

L'échelle de Kolmogorov est déterminée à partir des taux de dissipation. Son contour est illustré à la Figure V-17 respectivement avec et sans contre-pale. Sa valeur varie entre 115 et 165 μm avec la contre-pale, alors qu'elle dépasse 200 μm sans contre-pale surtout dans les zones de faible dissipation ($x < 50$ mm). La mesure du taux de cisaillement est néanmoins sous-estimée dans le plan étudié car l'échelle de Kolmogorov est beaucoup plus petite que la taille du filtre de PIV ($\Delta x = 0,85$ mm).



(a) Avec contre-pale en position 1

(b) Sans contre-pale

Figure V-17 : Contours de l'échelle spatiale de Kolmogorov avec et sans la contre-pale ($N = 100$ tr/min).

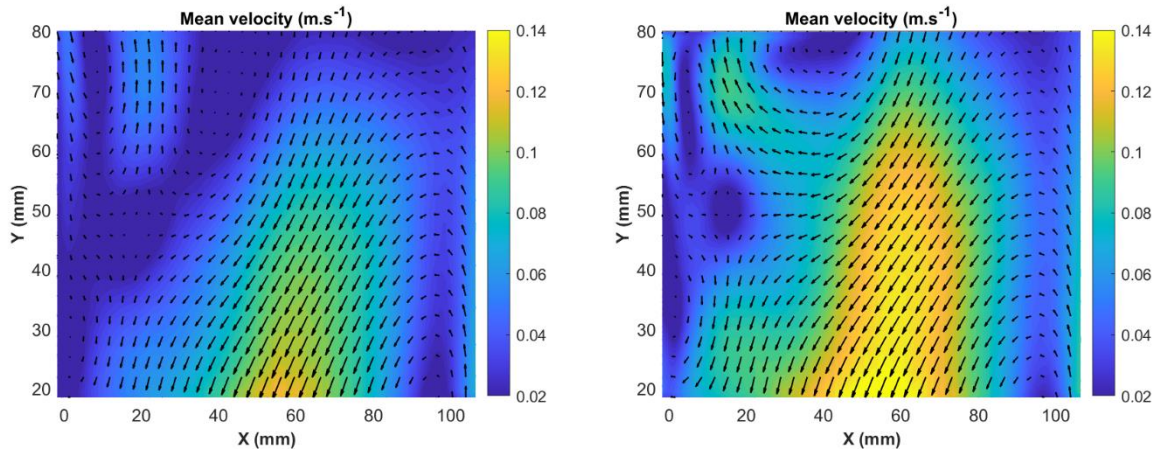
1.4. Influence de la vitesse de rotation du mobile d'agitation sur l'écoulement

La sensibilité de l'hydrodynamique à la vitesse de rotation du mobile d'agitation a été étudiée pour différentes positions de la contre-pale et sans contre-pale dans le plan vertical traversant l'axe du mobile de taille $108 \times 108 \text{ mm}^2$. Dans ce qui suit, le cas avec contre-pale en position 1 à 100 et 150 tr/min est abordé (configuration de référence : Figure V-3). Les grandeurs hydrodynamiques sont normées par la fréquence de rotation N (exprimé en tr/s) et le diamètre du mobile D (exprimé en m) afin de montrer la sensibilité de vitesse de rotation sur l'écoulement.

1.4.1. Champ moyen

Pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur l'écoulement, la Figure V-18 montre les champs moyens des vecteurs vitesse et les contours de leur norme U dans le plan d'étude en utilisant la contre-pale en position 1 à une rotation de 100 et 150 tr/min respectivement. Le champ de vitesse montre une recirculation au-dessus des pales pour les deux vitesses, avec des normes plus élevées à 150 tr/min. Comme évoqué précédemment, le fluide semble être éjecté sous les pales avec une vitesse maximale pour poursuivre son trajet le long de la paroi de la cuve et finalement retomber sur les pales du mobile. Une autre recirculation provient de la surface libre du fluide est observé pour les deux vitesses mais avec des normes plus grandes à 150 tr/min. En résumé, l'écoulement est similaire pour les deux vitesses, mais avec des normes plus élevées à 150 tr/min.

Agrégation de latex en cuve agitée pilote



(a) $N = 100$ tr/min

(b) $N = 150$ tr/min

Figure V-18 : Champs moyens des vecteurs vitesse et contours de leur norme U à 100 et 150 tr/min (configuration de référence).

Pour illustrer l'effet de la vitesse d'agitation sur les normes de vitesses moyennes, les vitesses moyennes axiale et radiale sont normées par la vitesse en bout de pale ($U_{tip} = \pi ND$). Les profils horizontaux pour $y = 30, 50$ et 70 mm et les profils verticaux pour $x = 20, 50$ et 80 mm sont présentés sur la Figure V-19 pour une vitesse de rotation de 100 tr/min (1ère ligne) et 150 tr/min (2ème ligne). L'allure des courbes est relativement similaire pour les deux vitesses, ce qui signifie que la vitesse d'agitation n'affecte pas la structure de l'écoulement comme indiqué par les champs moyens.

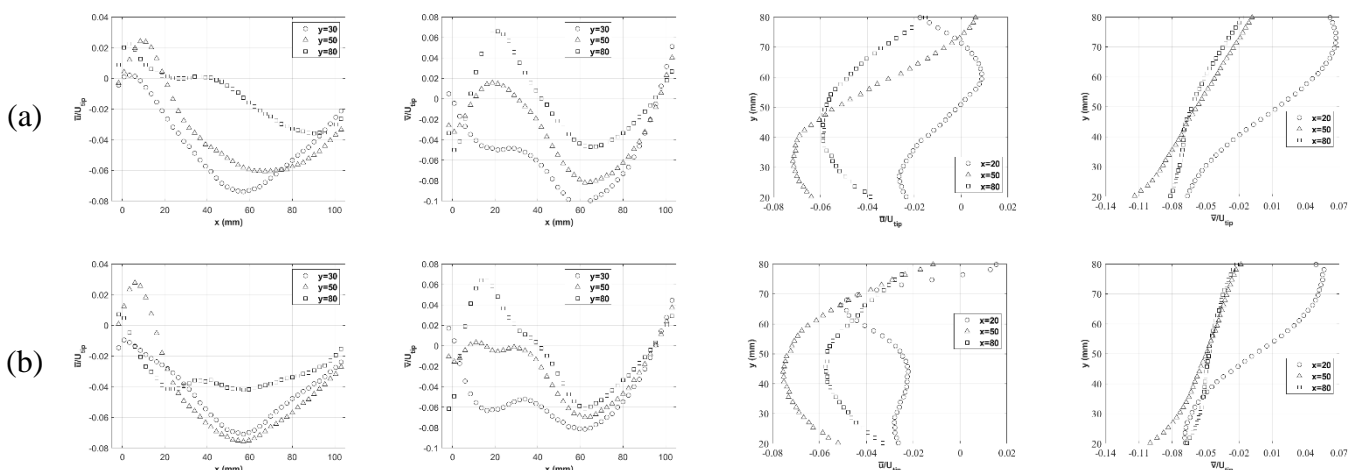


Figure V-19 : Profils de vitesse radiale u et axiale v normalisées (configuration de référence) : (a) $N = 100$ tr/min et (b) $N = 150$ tr/min.

1.4.2. Tenseur de Reynolds

Pour évaluer l'effet de la vitesse de rotation sur la turbulence, l'énergie cinétique turbulente TKE est normée par N^2D^2 . La Figure V-20 présente les contours de TKE/N^2D^2 dans le plan d'étude avec contre-pale en position 1 respectivement à 100 et 150 tr/min. Les zones de forte turbulence sont reproduites au niveau des pales ($x \in [40 ; 75]$ et $y \sim 20$ mm) et près de la courbure de la cuve ($x > 100$ mm et $y < 30$ mm) pour les deux vitesses. Cependant, elles semblent moins étendues à 150 tr/min du fait que l'énergie cinétique est normalisée par une valeur plus grande (N plus grande). Une troisième zone de turbulence intense apparaît à 150 tr/min liée à la surface libre du fluide ($x \in [20 ; 30]$ et $y > 70$ mm).

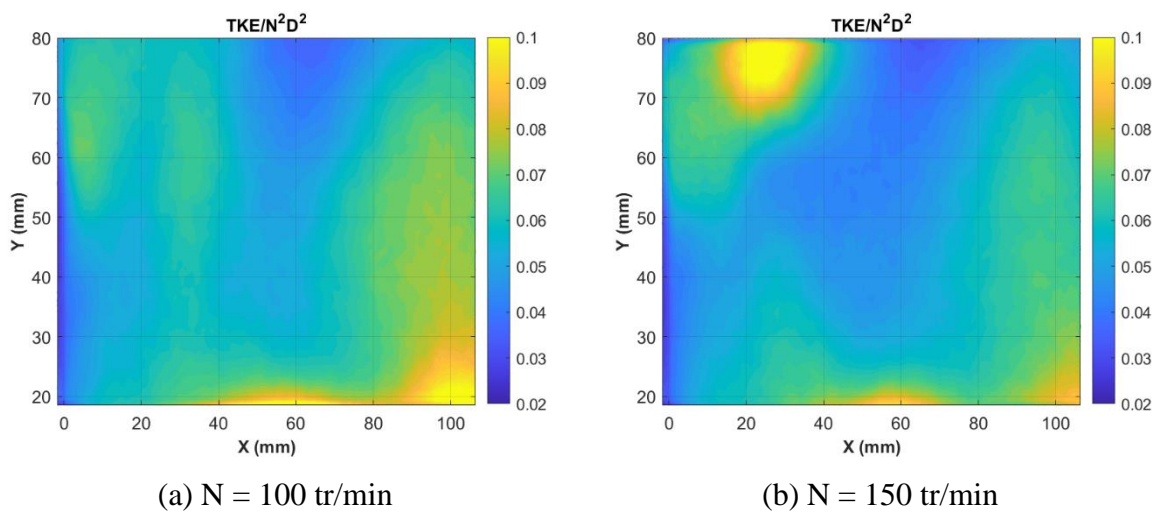


Figure V-20 : Contours de l'énergie cinétique turbulente normalisée à 100 et 150 tr/min (configuration de référence).

1.4.3. Dissipation de l'énergie cinétique turbulente

Le taux de dissipation d'énergie est normalisé par N^3D^2 afin d'étudier sa variation à différentes vitesses de rotation. La Figure V-21 présente les contours de taux de dissipation normalisée dans le plan d'étude avec contre-pale en position 1 respectivement à 100 et 150 tr/min. Des différences sont obtenues entre les deux représentations, d'autant plus qu'à 150 tr/min la dissipation est davantage sous-estimée qu'à 100 tr/min. Le taux de dissipation est lié aux gradients des fluctuations de vitesse qui augmentent lorsque la vitesse de rotation est plus élevée. La zone de forte turbulence liée à la surface libre entraîne une dissipation élevée à 150 tr/min ($x \in [0 ; 40]$ et $y > 70$ mm).

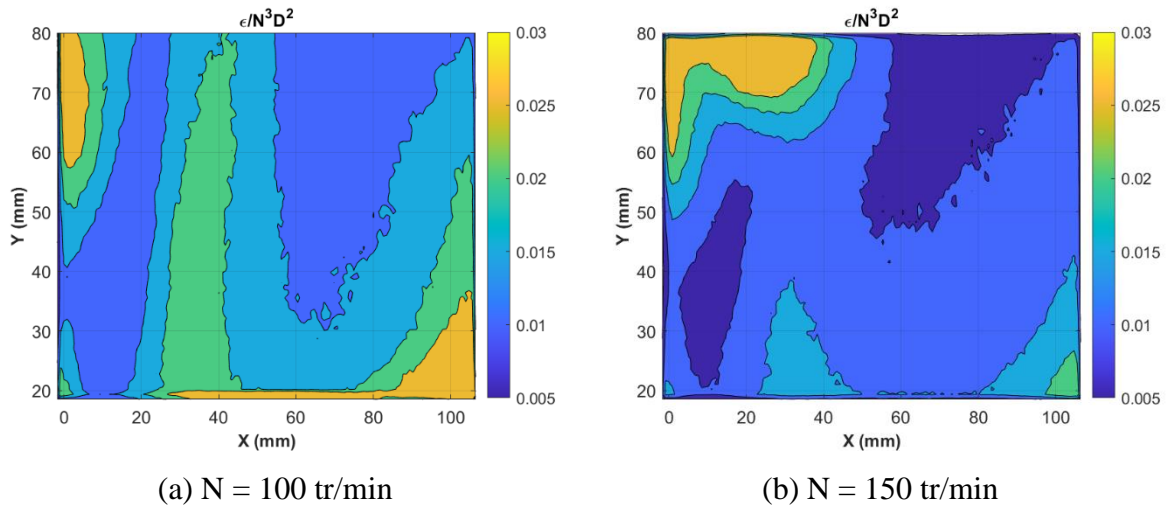


Figure V-21 : Contours du taux de dissipation normalisé à 100 et 150 tr/min (configuration de référence).

1.5. Estimation du taux de cisaillement

Le taux de cisaillement est une grandeur caractéristique des phénomènes d'agrégation. Il est lié aux gradients des carrés de vitesses fluctuantes.

1.5.1. Cas de référence

La réduction de la taille du plan de mesure permet de capturer des échelles de turbulence plus petites. Cela permet de mesurer un pourcentage plus élevé du taux de cisaillement. La Figure V-22 présente les contours du taux de cisaillement à 100 tr/min avec contre-pale en position 1 dans les plans de mesure de taille 108×108 , 40×40 et 21×21 mm² respectivement. Les zones de fort cisaillement représentées se trouvent au-dessus des pales ($x \in [40 ; 75]$ et $y \sim 20$ mm), près de la courbure de la cuve ($x > 100$ mm et $y < 30$ mm) et près de l'arbre du mobile ($x < 5$ mm et $y \in [60 ; 90]$). Le fluide est soumis à une forte variation de vitesse dans ces zones. Les plans les plus petits donnent une meilleure estimation des valeurs, mais ils restent très loin des valeurs réelles. Le plan le plus petit montre le fort cisaillement dans la zone située au-dessus des pales. Des valeurs supérieures à 400 s⁻¹ sont détectées dans cette zone. La valeur globale estimée dans la cuve est de 180 s⁻¹ (Tableau II-4). Comme nous l'avons vu dans ce chapitre ("Chapitre V :1.2.5"), l'estimation du taux de dissipation est liée à la résolution spatiale des mesures. Des plans de mesure plus petits fournissent des valeurs plus proches des valeurs réelles.

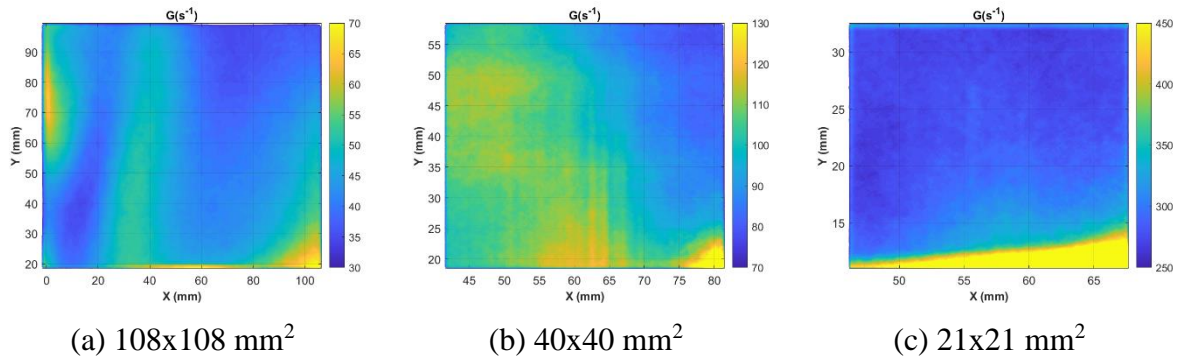


Figure V-22 : Contours du taux de cisaillement pour différents plan de mesures (configuration de référence et N = 100 tr/min).

1.5.2. Influence de la contre-pale

L'influence de la contre-pale sur le taux de cisaillement est présentée dans la Figure V-23 qui montre le contour du taux de cisaillement déterminé avec et sans contre-pale à 100 tr/min. Le taux de cisaillement présente des valeurs plus élevées avec la contre-pale. Cela revient à l'augmentation de la puissance dissipée dans la cuve en présence de la contre-pale. Sans contre-pale, le cisaillement devient faible en s'éloignant de la paroi de la cuve et des pales du mobile ($x < 50$ mm). Sa valeur est inférieure à 20 s^{-1} dans cette zone et ne dépasse pas 70 s^{-1} dans le reste du plan.

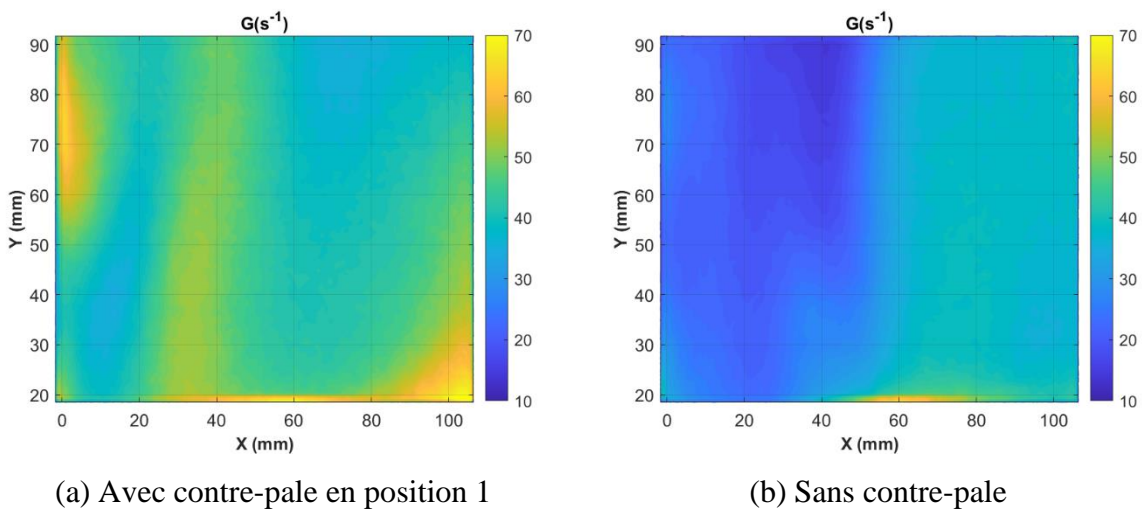


Figure V-23 : Contours du taux de cisaillement avec et sans la contre-pale (N = 100 tr/min).

1.5.3. Influence de la vitesse de rotation

L'influence de la vitesse de rotation sur le taux de cisaillement est présentée dans la Figure V-24 pour les cas avec contre-pale en position 1 à 100 et 150 tr/min respectivement. Il est évident que le taux de cisaillement est plus élevé à vitesse élevée. Il prend des valeurs maximales

(supérieures à 100 s^{-1}) à 150 tr/min dans la zone située au-dessus de l'arbre d'agitation, près de la surface libre du fluide et près de la paroi de la cuve. En effet, la surface libre est plus déformée à des vitesses plus élevées.

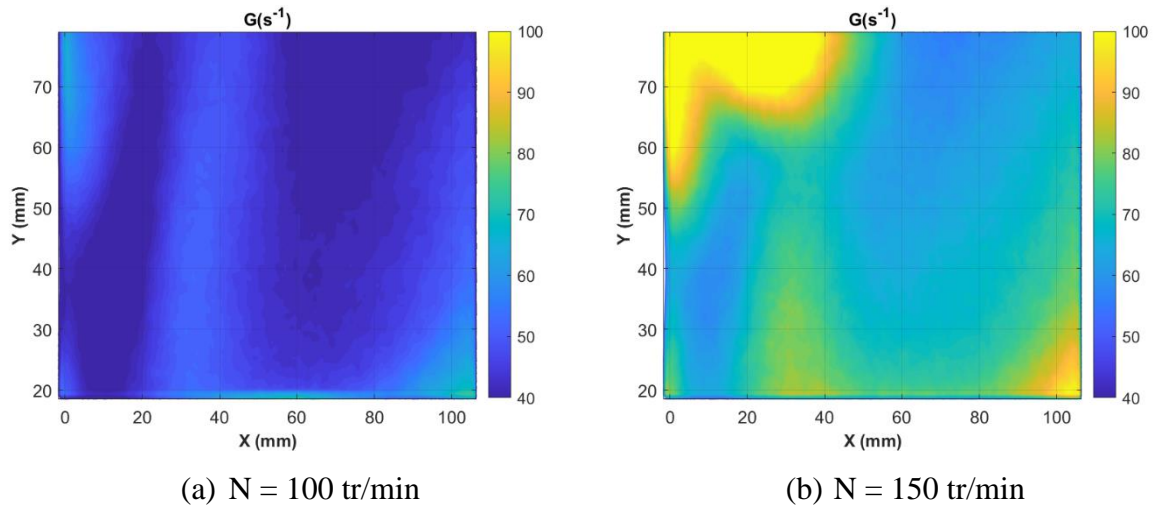


Figure V-24 : Contours du taux de cisaillement à 100 et 150 tr/min (configuration de référence).

1.6. Conclusions

L'hydrodynamique générée dans la cuve agitée par un mobile d'agitation tripale de type "retreat blade impeller" a été étudiée expérimentalement à l'aide de la PIV 2D2C. Le but de cette analyse est de coupler l'hydrodynamique et l'agrégation de latex.

L'écoulement est analysé pour différentes conditions opératoires. Les résultats sont détaillés pour une configuration de référence. L'écoulement moyen, organisé et turbulent est analysé. Le champ moyen montre un écoulement plutôt axial. D'autre part, les structures obtenues à partir de l'analyse POD ne permettent pas d'identifier d'écoulement organisé associé au passage périodique des pales. L'analyse du champ turbulent montre que la détection des échelles de Kolmogorov (les plus petites échelles de turbulence) n'est pas triviale expérimentalement. Des plans plus petits seraient nécessaires pour les capturer.

L'effet de la contre-pale à deux doigts est analysé. Sa présence favorise l'écoulement vertical vers le bas. En général, un écoulement tourbillonnaire peut être généré dans une grande cuve sans contre-pale, ce qui peut entraîner l'accumulation de particules au fond de la cuve lors des expériences d'agrégation. En générant un écoulement plus axial, la contre-pale permet d'éviter ce phénomène.

La sensibilité de la vitesse de rotation du mobile d'agitation sur l'écoulement est analysée. Les valeurs normalisées montrent que l'écoulement est reproduit à une vitesse plus élevée, ce qui permet d'utiliser l'écoulement présenté pour caractériser l'écoulement généré lors d'expériences d'agrégation réalisées à des vitesses plus élevées.

Dans le cadre du projet ANR MORPHING, les résultats de PIV seront utilisés pour valider les résultats des simulations numériques (CFD). Elles seront ensuite utilisées pour coupler l'hydrodynamique aux phénomènes d'agrégation, de rupture, de restructuration, etc.

2. Etude de l'agrégation de latex en cuve agitée

Dans cette partie, on présente l'évolution de la morphologie des agrégats de latex générés dans la cuve pilote et on analyse l'influence des conditions opératoires (vitesse de rotation et concentration du latex) sur le phénomène d'agrégation.

2.1. Présentation des expériences

Des expériences d'agrégation du latex PBA-PMMA ont été réalisées sous différentes conditions opératoires dans la cuve agitée. La géométrie de la cuve ainsi que les types de mobile d'agitation et de contre-pale utilisés sont détaillés au "Chapitre II :2.3". L'hydrodynamique générée dans la cuve est analysée dans la partie précédente ("Chapitre V :1").

Le protocole expérimental consiste à introduire 7 L d'une suspension de latex diluée à une concentration définie (après dilution avec de l'eau déminéralisée) dans la cuve et à mettre en rotation l'agitateur. Pour déstabiliser la suspension de latex, une solution de 1 L de NaCl préparée à une concentration spécifique est injectée dans la cuve par une pompe péristaltique à un débit de 1,11 mL/s pendant 15 minutes (même durée d'injection que pour les essais d'agrégation du latex MBS dans la cuve de 1 L). Ainsi, le volume total obtenu après déstabilisation est de 8 L.

Différentes conditions opératoires ont été appliquées au cours des expériences afin d'étudier l'agrégation du latex (voir Tableau V-2). L'expérience réalisée avec une concentration massique de particules de 0,25 %w et une vitesse de rotation de 200 tr/min sera considérée comme une expérience de référence afin de présenter l'évolution globale des propriétés morphologiques au cours du temps (expérience N° 2). En outre, les expériences à différentes vitesses de rotation (100, 200 et 300 tr/min) ont été réalisées pour déterminer l'effet de l'hydrodynamique sur

Agrégation de latex en cuve agitée pilote

l'agrégation (expériences N° 1, 2 et 3). D'autre part, l'effet de la concentration en particules a été analysé sur la base d'expériences avec différentes fractions massiques de latex (0,125, 0,25 et 0,5%w) (expériences 4, 2 et 5 respectivement).

Tableau V-2 : Conditions opératoires des expériences d'agrégation

N°	Concentration du latex (%w)	Concentration du sel (%w)	N (tr/min)
1	0,25	1,17	100
2	0,25	1,17	200
3	0,25	1,17	300
4	0,125	1,17	200
5	0,5	1,29	200

Les grandeurs hydrodynamiques (voir Tableau V-3) ont été estimées en déterminant le nombre de puissance en fonction du nombre de Reynolds suivant la corrélation donnée par Sirasitthichoke and Armenante, 2017 pour un mobile ayant une configuration similaire (Chapitre I :2.2.2).

Tableau V-3 : Estimation des grandeurs hydrodynamiques suivant la vitesse de rotation

N (tr/min)	Re (-)	N_p (-)	P (W)	ε (m^2/s^3)	η (μm)	G (s^{-1})
100	43200	0,53	0,26	0,03	75	180
200	86400	0,51	2,02	0,25	45	500
300	129600	0,49	6,68	0,84	35	915

Le système d'acquisition non intrusive d'images in situ a été mis en œuvre afin d'analyser la morphologie des agrégats formés (détaillé au "Chapitre II :3.1.3"). Les images sont acquises dans un plan de 4,6x4,6 cm^2 proche de la paroi (à 5,5 cm de la paroi), centré sur l'arbre d'agitation, et à environ 9 cm du fond de la cuve (Figure V-25).

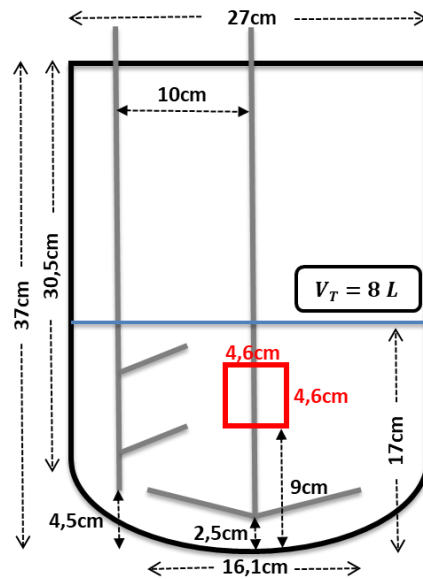


Figure V-25 : Schéma de la cuve agitée et du plan d'acquisition d'images

La Figure V-26 présente l'évolution au cours du temps des images d'agrégats prises lors d'une expérience d'agrégation réalisée dans les conditions de référence avec une vitesse de rotation de 200 tr/min, une fraction massique en particules de 0,25%w et une concentration en sel de 1,17%w. La quantité de sel a été choisie de manière à assurer la déstabilisation de la suspension de latex sans être trop excessive. En effet, on a pu observer qu'une grande quantité de sel peut conduire à une coagulation quasi-instantanée des particules de latex, entraînant ainsi la production de très gros agrégats et d'un phénomène de décantation.

Lors de l'expérience décrite sur la Figure V-26, on observe qu'après une heure (Figure a), la suspension est encore relativement opaque, ce qui indique la présence de très nombreuses particules individuelles ou de petits agrégats, non visibles à l'œil nu. Cependant, de très gros agglomérats sont présents simultanément. Après 3 heures (Figure b), la présence de très grands agrégats est évidente, mais un trouble est toujours présent, suggérant la présence prédominante de petites entités. Ce trouble ne disparaît qu'après environ 20 heures (Figure g). Au fil du temps, le nombre de grands agrégats semble augmenter et la suspension devient plus claire. A 25 heures (Figure h), le nombre d'agrégats visibles sur l'image est beaucoup plus important et la phase continue de la suspension est nettement moins turbide.

Agrégation de latex en cuve agitée pilote

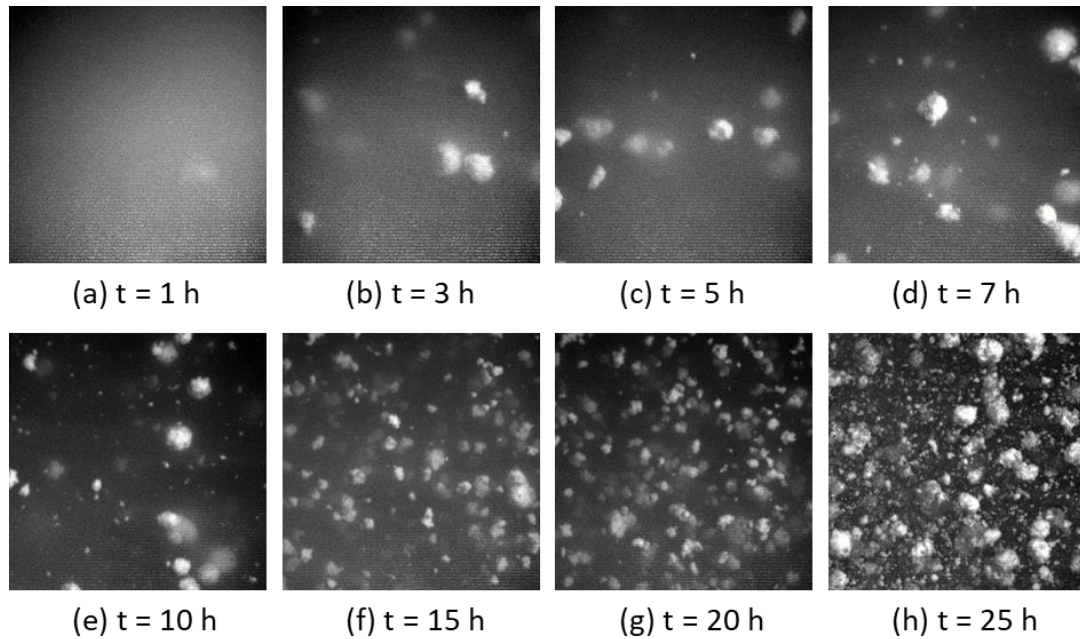


Figure V-26 : Évolution des images brutes d'agrégats au cours d'une expérience d'agrégation (expérience N°2).

Compte tenu de la lenteur de la cinétique d'agrégation, les expériences ont été menées sur une durée de 25 heures avec des prises d'images déclenchées manuellement toutes les heures. De façon à pouvoir acquérir des données sur des temps aussi longs, chaque expérience a dû être réalisée deux fois comme le montre la Figure V-27. Sur la première (Manipulation A), les données sont acquises entre 0 et 11h puis à 24h et 25h, tandis que sur la seconde (Manipulation B) les données sont acquises entre 12h et 23h. Ainsi, les données de l'expérience N° n, proviennent en réalité de 2 expériences réalisées dans les mêmes conditions opératoires.

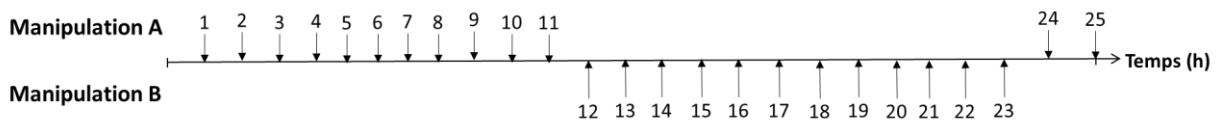


Figure V-27 : Temps d'acquisition d'images pour une expérience d'agrégation réalisée deux fois (Manipulations A et B)

2.2. Validation des techniques et analyse de la reproductibilité

Les propriétés morphologiques des agrégats générés lors des expériences d'agrégation sont analysées par granulométrie à diffraction laser (ex situ) ou par traitement d'images (in situ) de manière à couvrir toute l'étendue de la gamme de tailles des agrégats.

2.2.1. Validation des mesures par diffraction laser

Une analyse hors ligne des échantillons prélevés lors des expériences a été réalisée par diffraction laser à l'aide du granulomètre MS3000 (Malvern Panalytical®). Cette technique permet de déterminer la taille des agrégats allant de 0,01 à 2100 μm . Elle peut être utilisée pour déterminer l'évolution des distributions de taille des agrégats au cours d'une expérience d'agrégation. Pour chaque échantillon, 5 mesures sont effectuées par le granulomètre afin de vérifier la reproductibilité des mesures. La Figure V-28 montre les distributions en volume et en nombre des différentes mesures pour des échantillons prélevés à différents moments (suspension initiale, $t=2\text{h}$, $t=10\text{h}$) au cours de l'expérience de référence (expérience N°2). Elle permet de démontrer la validité des mesures granulométriques au cours du temps. En volume, les résultats montrent que les distributions de taille correspondant aux 5 mesures sont similaires pour l'échantillon de la suspension initiale (Figure a) et celle à $t = 2\text{h}$ (Figure b). Cependant, après 2 heures (par exemple $t=10\text{h}$: Figure c), les mesures ne sont plus reproductibles. En effet, les distributions en volume deviennent très étendues avec la présence simultanée de particules de taille nanométrique et de grands agrégats de taille millimétrique, couvrant une très large gamme de tailles. Par conséquent, la présence d'agrégats plus grands que la limite maximale de détection du granulomètre (2100 μm) ne permet pas d'utiliser cette technique d'analyse au-delà de 2h. Sur les représentations en nombre, les particules primaires ou les petits agrégats constituent la population majoritaire jusqu'à ce qu'ils disparaissent (après environ 20 heures) et la présence des agrégats de grande taille, très minoritaires en nombre, n'est pas détectée. Ainsi, les distributions en nombre ne donnent pas d'indication pertinente sur la taille des agrégats. Dans la suite, seules les distributions en volume seront donc présentées pour les deux premières heures des expériences.

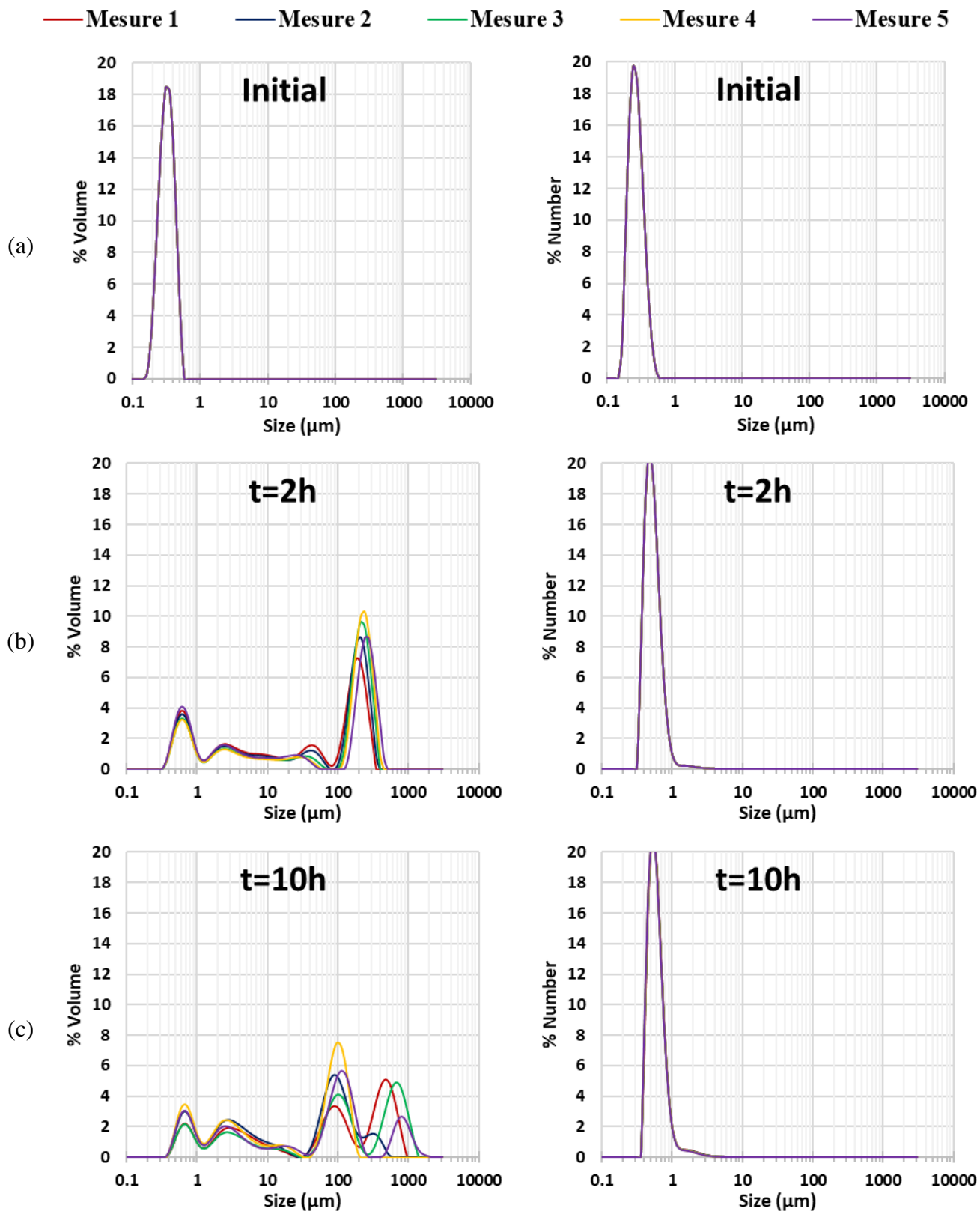


Figure V-28 : Reproductibilité des mesures par diffraction laser pour différents échantillons (t=0, t=2h, t=10h) durant l'expérience N°2 - Distributions en volume et en nombre.

2.2.2. Validation des mesures par traitement d'images

a. Amélioration de la qualité du traitement d'images

L'acquisition d'images in situ a été utilisée pour analyser la morphologie des agrégats obtenus au cours des expériences d'agrégation. Les images acquises ont une taille de 5120x5120 pixels, avec une résolution de 8,9 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ (couvrant ainsi une surface de 4,6x4,6 cm^2 dans la cuve comme montre la Figure V-25). Le traitement d'images d'agrégats consiste à binariser les images pour obtenir des taches blanches représentant les agrégats sur un fond noir (la procédure est présentée au "Chapitre II :3.1.3.b"). La Figure V-29 montre l'évolution au cours du temps des images binarisées de l'expérience de référence (expérience N°2). Elles correspondent à la binarisation des images brutes présentées dans la Figure V-26. Après une heure (Figure a), de gros agrégats millimétriques commencent à apparaître dans la suspension, mais les particules primaires dominent, ce qui ne permet pas de détecter tous les agrégats. En fait, la suspension commence à se clarifier progressivement au fur et à mesure que les particules primaires s'agrègent et que les gros agrégats apparaissent. Le nombre de gros agrégats augmente avec le temps, ce qui indique que les particules primaires s'agrègent progressivement avec une cinétique variable. En effet, certains gros agrégats apparaissent au cours de la première heure, tandis que d'autres se forment beaucoup plus lentement. La disparition apparente des particules primaire prend environ 20 heures (en fonction des conditions expérimentales).

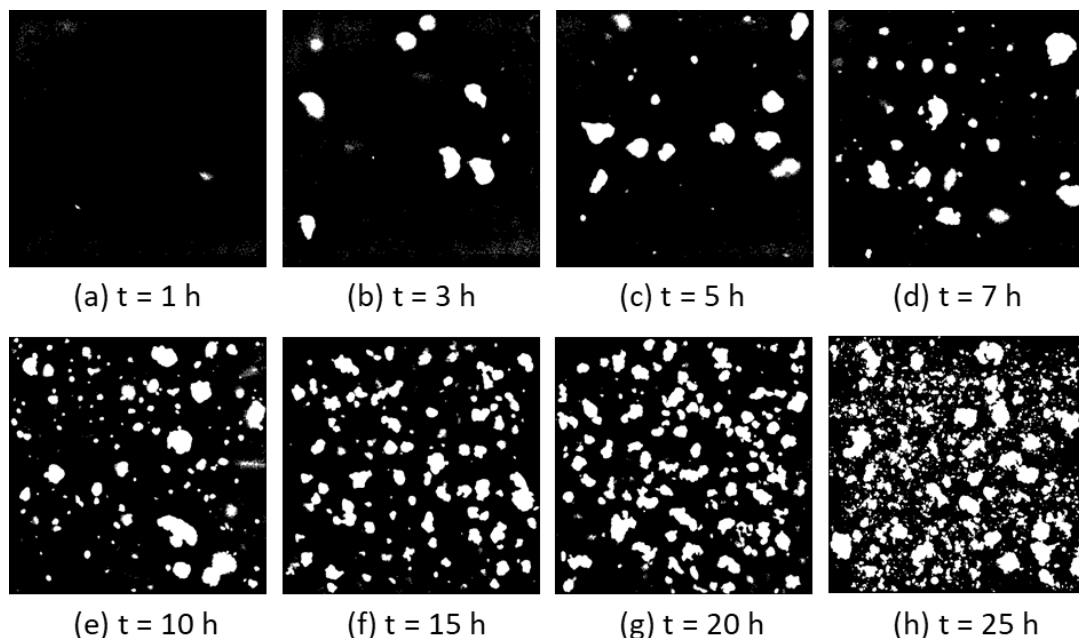


Figure V-29 : Évolution des images binarisées d'agrégats au cours d'une expérience d'agrégation (expérience N°2).

La caméra est focalisée sur un plan situé à 5,5 cm de la paroi de la cuve, ce qui permet de se concentrer sur les agrégats qui traversent ce plan. Cependant, d'autres agrégats peuvent apparaître sur les images brutes. Du fait de la turbidité de la suspension pendant les premières heures de l'expérience, ils seront transformés par la procédure de binarisation en un assemblage de petites entités proches les unes des autres et seront identifiés comme de petits agrégats, ce qui conduit à des mesures erronées. Pour éviter ce risque, un filtre est appliqué sur le nombre de pixels des agrégats pour éliminer ces petits agrégats. La Figure V-30 montre une image brute acquise après 3 heures de l'expérience de référence avec son image binarisée en appliquant différentes tailles de filtre. On constate que l'application d'un filtre de 1200 pixels est nécessaire pour éliminer toutes les entités identifiées comme des agrégats et qui ne correspondent pas aux agrégats réellement présents sur l'image brute.

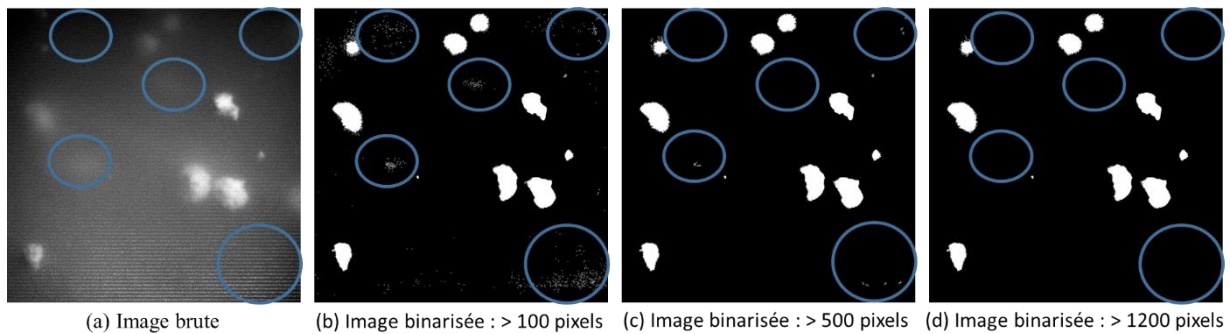


Figure V-30 : Effet de la taille du filtre appliqué sur une portion d'image de 450x450 pixels, soit 4x4 mm² (t = 3h au cours de l'expérience N°2)

L'effet du filtre sur la surface totale et le nombre d'agrégats détectés sur l'ensemble des images (2000 images par mesure) est présentée sur la Figure V-31 pour l'expérience de référence. L'évolution de ces paramètres au cours du temps sera discutée ultérieurement ("Chapitre V :2.3.2.a"). Les tracés correspondent aux résultats de l'application d'un filtre de 100 pixels et de 1200 pixels. La surface totale (Figure a) présente un profil similaire et des points proches pour les 2 filtres. Cela peut s'expliquer par le fait que le filtre de 1200 pixels élimine seulement les agrégats de petite dimension, ce qui impacte peu la surface totale à laquelle contribuent essentiellement les agrégats les plus gros. En revanche, sur le profil du nombre d'agrégats total (Figure b), l'application du filtre 1200 pixels permet de rectifier les points qui s'écartaient du tracé présentant des discontinuités importantes avec l'application d'un filtre à 100 pixels. Il permet d'éliminer toutes les entités qui sont des artefacts induits par la présence d'agrégats qui ne sont pas dans le plan focal. Les résultats présentés par la suite correspondent à l'application de ce filtre (1200 pixels; une surface de 95000 μm^2 et un CED d'environ 350 μm).

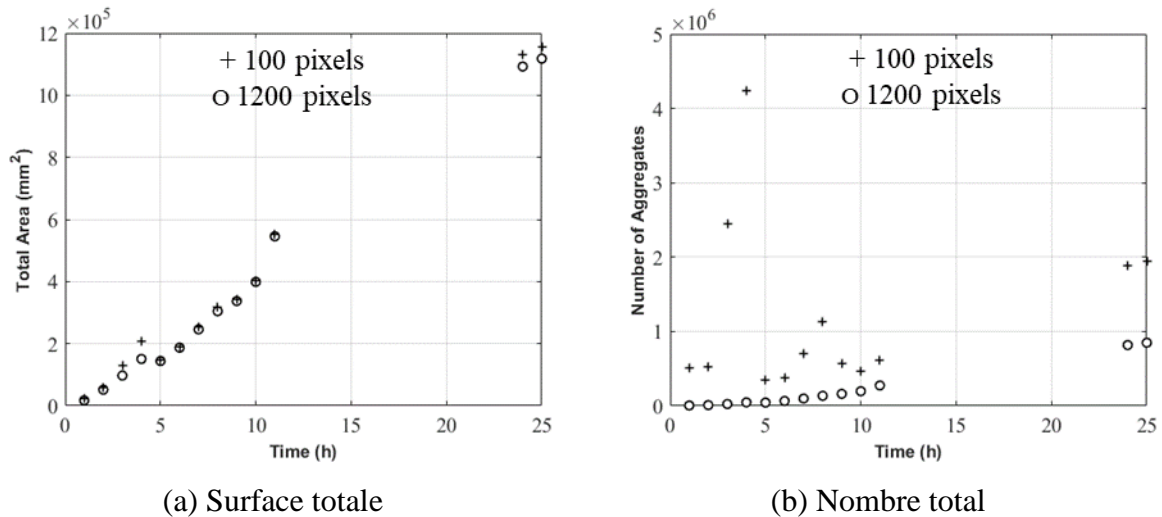


Figure V-31 : L'effet du filtre sur l'évolution de la surface totale et du nombre d'agrégats détectés sur l'ensemble des images pour l'expérience de référence (expérience N°2)

b. Convergence statistique des propriétés

Il est nécessaire de vérifier que le nombre d'images acquises pour calculer les distributions des propriétés morphologiques est représentatif en terme de convergence statistique. On estime que la qualité des résultats sera correcte lorsque la convergence est atteinte, c'est-à-dire lorsque le nombre d'images analysées sera suffisant pour que les caractéristiques d'une distribution deviennent indépendantes du nombre d'images.

La Figure V-32 présente le nombre d'agrégats détectés en fonction du nombre d'images (2000 images) à différents temps de l'expérience de référence (expérience N°2). Le nombre d'agrégats augmente linéairement, ce qui montre qu'à un temps donné, le nombre d'agrégats identifiés sur les images est équivalent. En outre, il devient plus important au cours du temps, ce qui reflète la formation d'agrégats avec une cinétique variable. Un nombre minimum d'environ 10 000 agrégats est obtenu au cours des premières heures ($t = 2$ h) et un nombre maximum d'environ 800 000 agrégats à la fin de l'expérience.

La validation du calcul des distributions a été effectuée sur les deux propriétés principales que sont l'aire et le périmètre, à partir desquelles d'autres paramètres sont calculés. La Figure V-33 montre la convergence de l'aire et du périmètre moyens en fonction du nombre minimal d'agrégats identifiés à différents moments ($t = 2, 5, 10, 15, 20, 25$ heures) pour l'expérience de référence (expérience N°2). D'après ces tracés, on peut estimer que la convergence sur l'aire et le périmètre moyens est atteinte à différents moments de l'expérience. Le nombre d'agrégats nécessaires pour atteindre la convergence à 2 heures est d'environ 5000, alors que 2000 agrégats

Agrégation de latex en cuve agitée pilote

suffisent pour les autres temps. Le nombre d'images acquises (2000 images) est donc suffisant pour atteindre la convergence statistique.

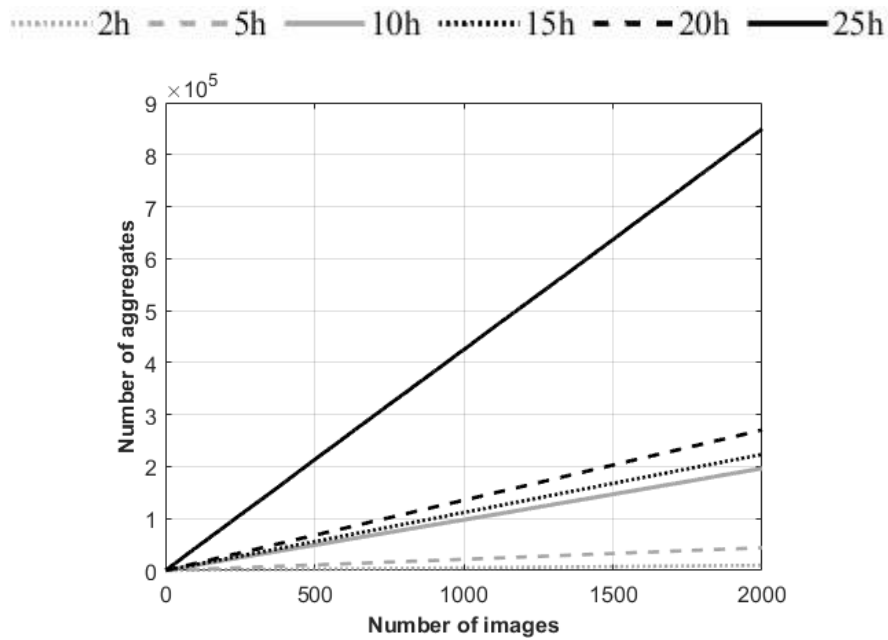


Figure V-32 : Evolution du nombre d'agrégats détectés en fonction du nombre d'images à différents moments pour l'expérience de référence (expérience N°2)

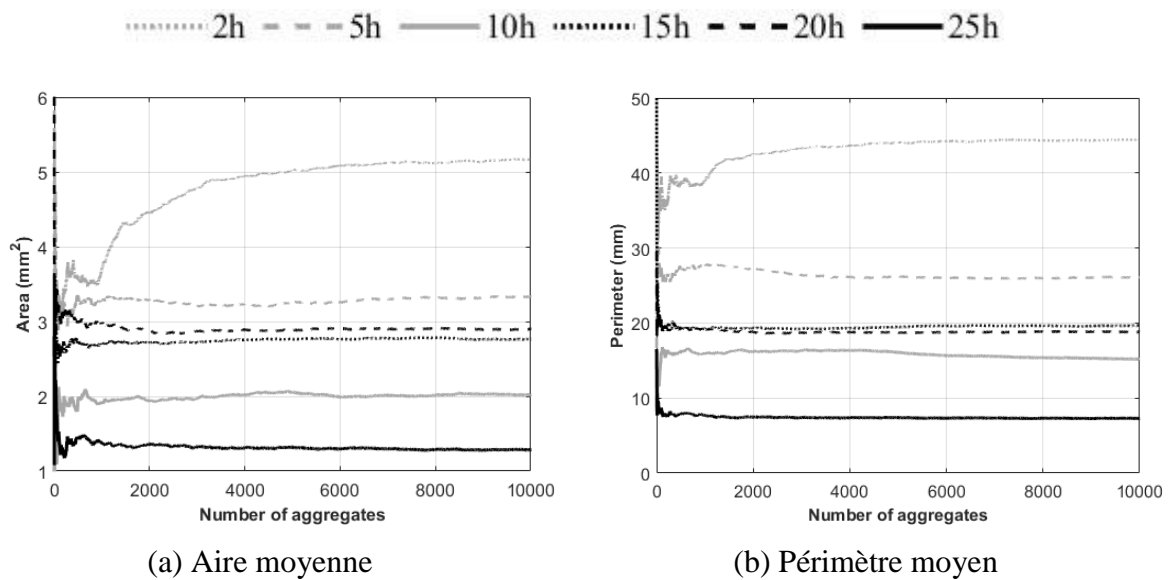
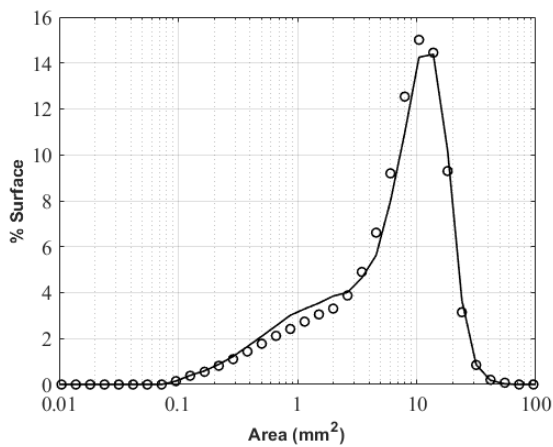


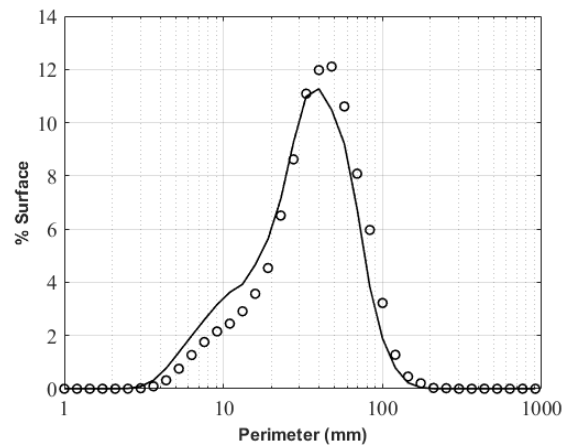
Figure V-33 : Convergence de l'aire et du périmètre moyens en fonction du nombre d'agrégats à différents temps pour l'expérience de référence (expérience N°2)

c. Analyse de la reproductibilité des résultats

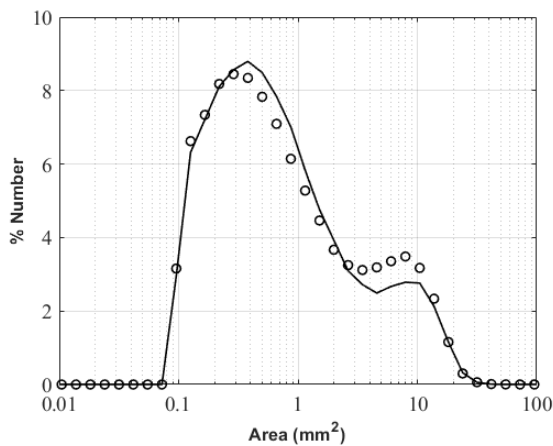
L'analyse de la reproductibilité a été effectuée sur l'expérience de référence (expérience N°2). Les distributions d'aire et de périmètre en surface et en nombre obtenues après 10 heures sont représentées sur la Figure V-34. Les résultats montrent que la reproductibilité est satisfaisante du fait que les distributions sont assez proches à $t = 10h$, tout comme l'évolution temporelle de ces distributions, qui n'est pas présentée dans ce manuscrit pour des raisons de concision. Cependant, certaines expériences ne sont pas toujours reproductibles. Elles seront présentées et discutées ultérieurement en suivant la cinétique lors de l'expérience de référence répétée 2 fois pour obtenir l'évolution de la morphologie des agrégats sur 25 heures.



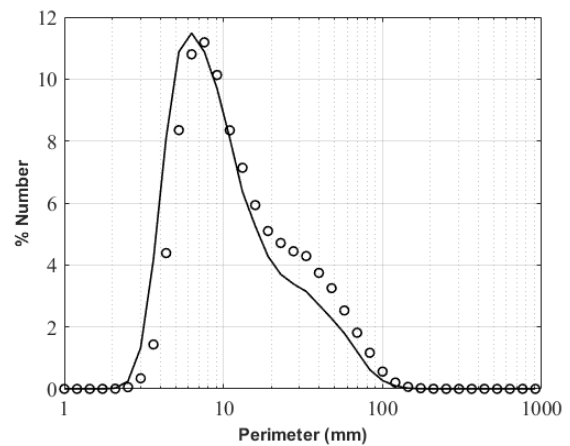
(a) Aire en % surface



(b) Périmètre en % surface



(c) Aire en % nombre



(d) Périmètre en % nombre

Figure V-34 : Répétabilité de l'expérience de référence (expérience N°2) à $t=10h$

2.3. Analyse de la cinétique d'agrégation

Les résultats de l'expérience de référence (expérience N°2) sont présentés d'abord pour montrer l'évolution des propriétés morphologiques des agrégats. Pour rappel, la vitesse de rotation est de 200 tr/min et la fraction massique en particules est de 0,125% w et en sel de 1,17% w. Pour suivre l'agrégation sur 25 heures, l'expérience a été réalisée deux fois (Figure V-27).

L'évolution de la taille des agrégats au cours des deux premières heures de l'expérience est analysée au travers des distributions en volume obtenues par diffraction laser (tailles comprises entre 0,01 et 2100 μm). Ensuite, les résultats issus du traitement d'images sont présentés pour suivre la morphologie (taille et forme) des agrégats à partir d'une heure (la suspension étant auparavant trop turbide). Ils sont proposés sous forme de propriétés totales (surface et nombre d'agrégats détectés sur l'ensemble des images) et de distributions en surface et en nombre de paramètres caractéristiques (CED et circularité). Il convient de rappeler que le filtre appliqué à la taille ne prend en compte que les agrégats de plus de 1200 pixels, soit une surface de 95 000 μm^2 et un CED de 350 μm .

2.3.1. Granulométrie par diffraction laser

L'évolution des distributions en volume du diamètre équivalent déterminées par diffraction laser est présentée sur la Figure V-35 pour les deux premières heures de l'expérience. La gamme de taille de la distribution de la suspension initiale est comprise entre 0,15 et 0,6 μm . Après 15 minutes (Figure a), correspondant à la fin de l'injection du coagulant, la distribution se déplace légèrement vers des tailles plus grandes (entre 0,2 et 0,7 μm), révélant le début de la déstabilisation de la suspension initiale. Des premiers agrégats entre 10 et 200 μm sont mesurés après 45 minutes. Les distributions au cours de la deuxième heure de l'expérience (Figure b) montrent que le mode représentant les particules primaires diminue progressivement avec l'apparition d'agrégats dont la taille peut atteindre 2 mm. Cette valeur dépend toutefois de l'échantillonnage réalisé ; certains échantillons pouvant aléatoirement contenir ou non quelques gros agrégats. La mesure par diffraction laser étant limitée 2100 μm , les résultats obtenus ne sont donc pas représentatifs de la population totale dans la cuve. En outre, l'existence simultanée de particules primaires nanométriques et d'agrégats de tailles très étalées allant du micromètre au millimètre peut conduire à des mesures erronées. Il est alors préférable, après environ la première heure d'expérience de plutôt considérer les résultats issus du traitement d'images pour analyser la taille des agrégats obtenus.

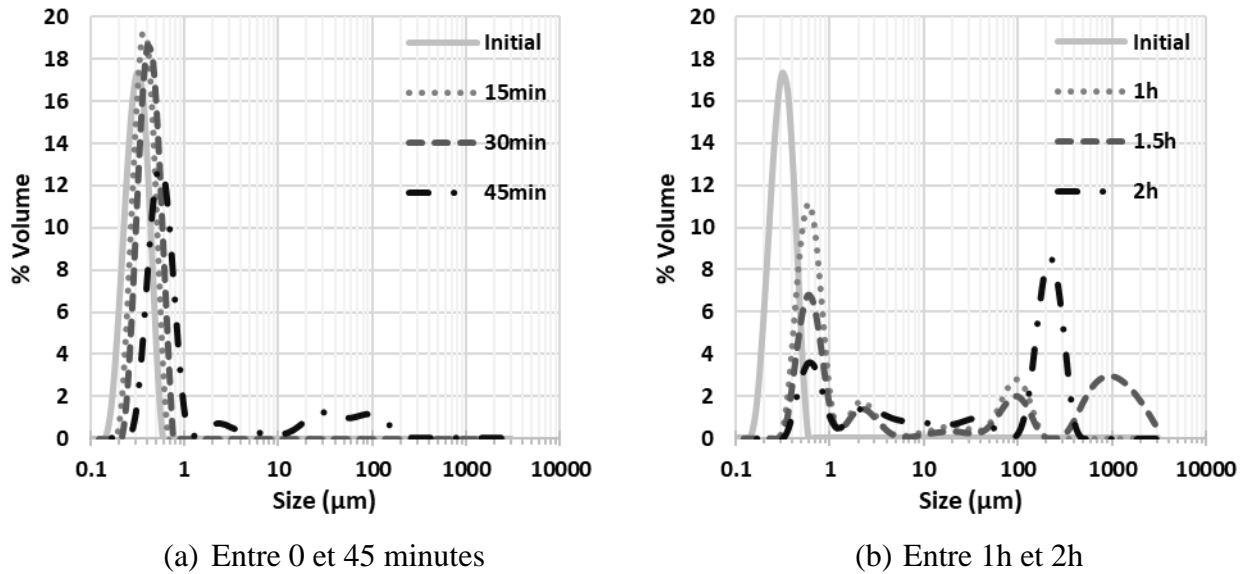


Figure V-35 : Evolution des distributions en volume de diamètre équivalent obtenues par diffraction laser pendant les 2 premières heures de l'expérience de référence (expérience N°2)

2.3.2. Caractérisation morphologique par traitement d'images

a. Evolution des propriétés globales

L'évolution au cours du temps de la surface totale et du nombre d'agrégats détectés sur l'ensemble des images (2000 images par mesure) est présentée sur la Figure V-36 pour l'expérience de référence (expérience N°2) réalisée en double comme illustré sur la Figure V-27. Des discontinuités entre les expériences dupliquées sont généralement dues à des conditions externes (lumière ambiante) ou des conditions expérimentales initiales (injection du coagulant), mais les résultats au cours d'une même expérience ne semblent pas affectés ; l'évolution au cours du temps ne présentant pas de discontinuité. .

Une variation des propriétés totales (surface ou nombre) au cours d'une expérience est généralement liée à des phénomènes d'agrégation, de croissance, de rupture ou de restructuration. En particulier, le nombre total varie lorsque l'équilibre entre l'agrégation et la rupture n'est pas atteint. Par ailleurs, la surface est l'équivalent bidimensionnel du volume apparent total et sa variation peut résulter d'une restructuration des agrégats.

Sur les graphiques, l'augmentation progressive de la surface totale et du nombre d'agrégats est principalement liée à l'agrégation de particules ou d'agrégats intermédiaires exclus de l'analyse d'images (moins de 350 µm). Ceci reflète la cinétique lente de l'agrégation qui se poursuit tout au long de l'expérience bien que des agrégats se forment dès les premiers instants. Des

phénomènes de rupture et de restructuration peuvent également se produire, mais l'agrégation ne permet pas de les identifier sur l'évolution des propriétés totales.

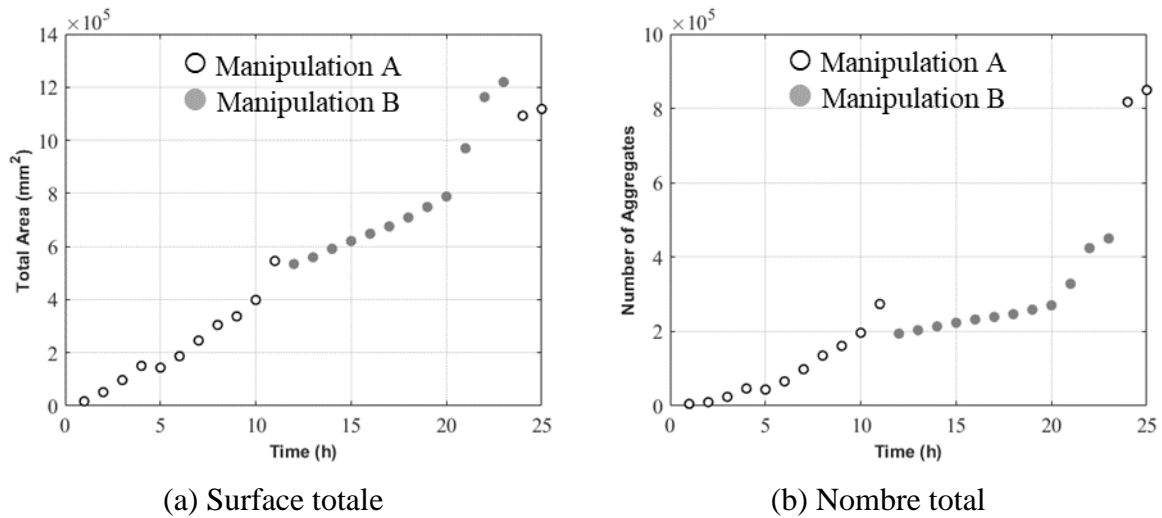


Figure V-36 : Evolution de la surface totale et du nombre d'agrégats détectés sur l'ensemble des images (expérience N°2)

b. Evolution des distributions

L'évolution des distributions en surface et en nombre pour l'expérience de référence (expérience N°2) sont montrées sur la Figure V-37 (CED) et la Figure V-38 (circularité). L'évolution sur 25 heures a été suivie en dupliquant l'expérience (Figure V-27) : la première expérience (Manipulation A) est représentée sur les Figures a et c, et la seconde (Manipulation B) est représentée sur les Figures b et d.

La Figure V-37 (a) focalise sur les plus grands agrégats de la population (distribution en surface). A $t=2\text{h}$, la distribution s'étale entre 1 et 7 mm avec un mode proche de 3,8 ou 4 mm. Au cours du temps (entre 2 et 10h), le mode de la distribution évolue légèrement. Ceci indique que les gros agrégats détectés dès 2h sont a priori toujours présents au bout de 10h. Seule leur proportion diminue au profit d'agrégats plus petits (entre 0,4 et 2 mm), comme le suggère le renflement de la partie gauche de la distribution. Ces petits agrégats deviennent plus nombreux dans la distribution finale ($t=25\text{h}$).

La Figure V-37 (c) présente les résultats en nombre et montre que 2 heures après l'injection du coagulant, la distribution est bimodale, c'est-à-dire qu'elle est constituée d'une population d'agrégats d'une taille d'environ $400\ \mu\text{m}$ (proche de celle du filtre) et d'une autre ayant un mode d'environ 3,4 mm. La population détectée est donc particulièrement hétérogène. Au fur et à

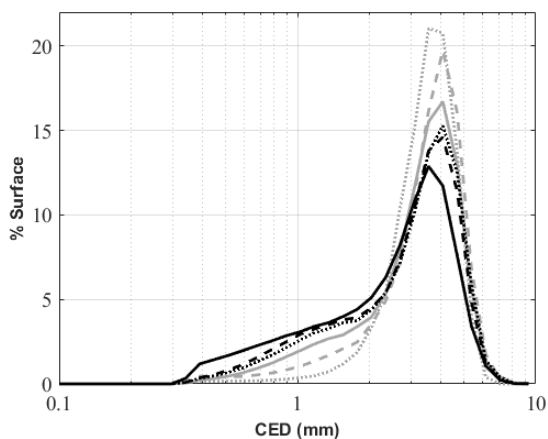
Agrégation de latex en cuve agitée pilote

mesure (entre 2h et 10h), la proportion des plus grands agrégats tend à diminuer, au profit d'une seconde population dont le mode est approximativement centré autour de 700 μm à 10h. Sachant que pendant cette période, le nombre total d'agrégats détectés (de taille supérieure à 350 μm) augmente (Figure V-36 (b)), cela indique que l'agrégation continue. La formation d'agrégats de plus de 350 μm , détectés dès qu'ils dépassent cette taille, conduit à une diminution de la fraction en nombre des plus grands agrégats. Ainsi, une analyse brute des seules distributions pourrait suggérer une diminution de la taille des agrégats au cours du temps, ce qui n'est absolument pas le cas. Ceci s'explique par la taille du filtre imposé par le traitement d'images (Figure V-40).

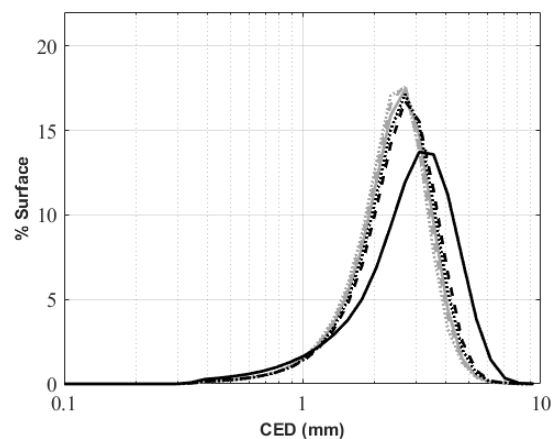
Sur la Figure V-37 (b), la distribution en surface change peu entre 12 et 23 h, ce qui signifie que la population de gros agrégats est plus ou moins stable en taille, mais le mode de la distribution semble légèrement inférieur à celui de la Figure (a), ce qui pourrait éventuellement s'expliquer par des phénomènes d'érosion ou de restructuration.

Sur la Figure V-37 (d), la distribution en nombre évolue de manière similaire à celle analysée dans la Figure (b), mais avec une dynamique qui semble beaucoup plus lente. En d'autres termes, au fil du temps, la proportion de grands agrégats diminue au fur et à mesure que l'agrégation se produit et que des agrégats détectables de plus de 350 μm apparaissent dans la distribution.

..... 2h - - - 4h — 6h 8h - - - 10h — 25h 12h - - - 14h — 16h 18h - - - 20h — 23h



(a) CED en % surface (Manipulation A)



(b) CED en % surface (Manipulation B)

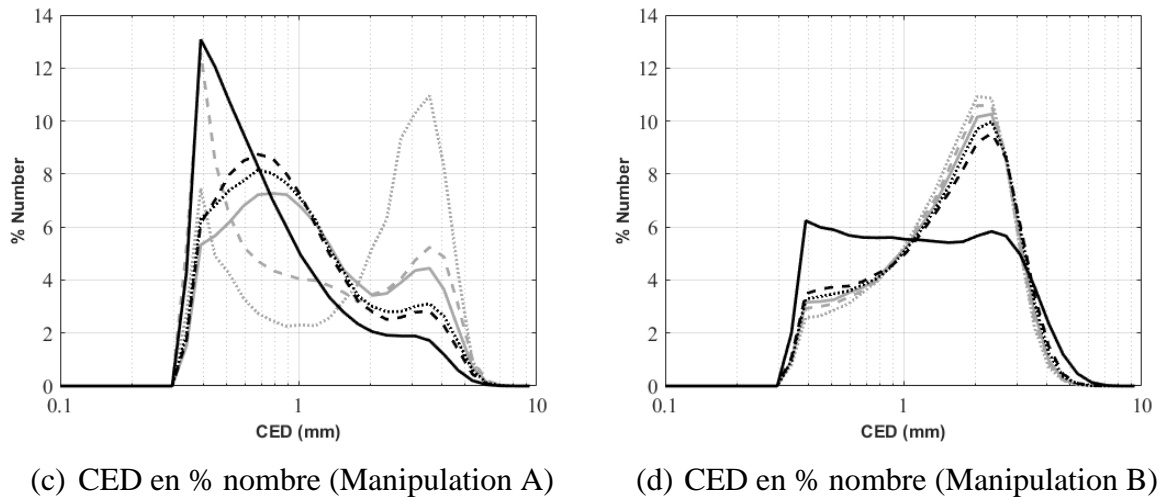
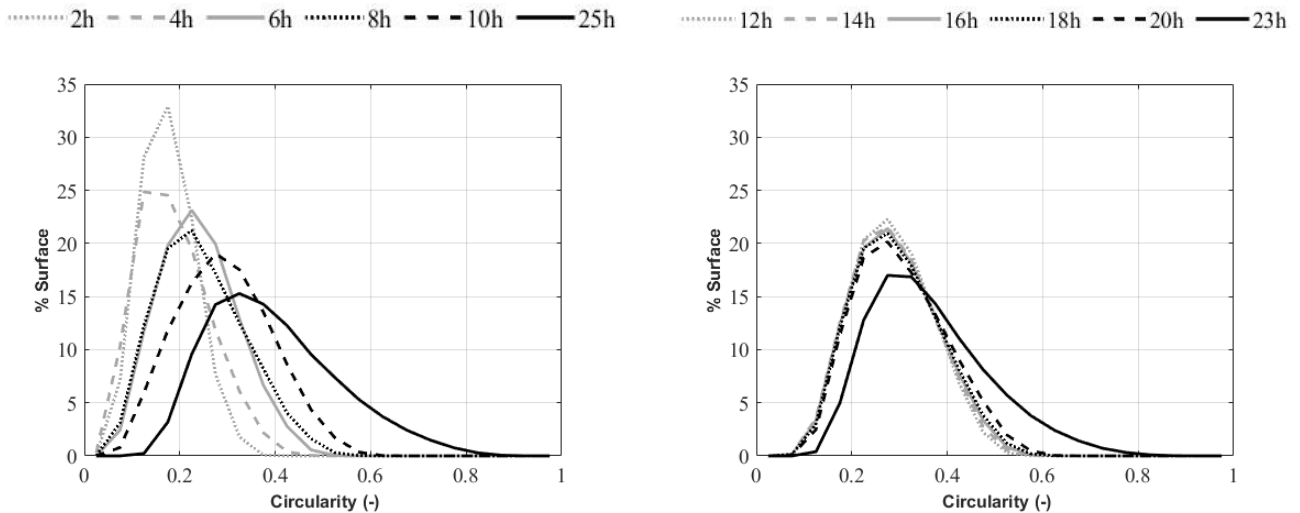


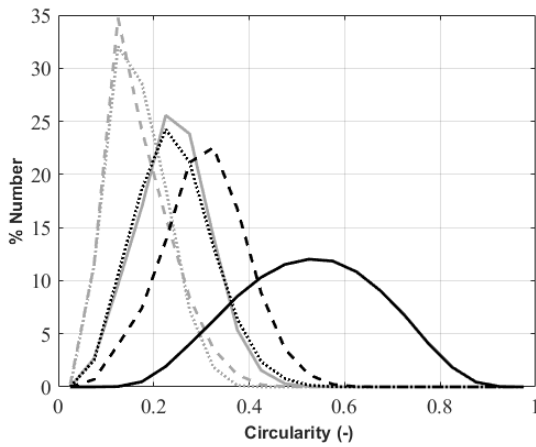
Figure V-37 : Evolution des distributions du CED au cours du temps (expérience N°2)

La Figure V-38 présente les distributions en surface et en nombre de la circularité. Après 2 heures (Figure a), les distributions présentent des valeurs comprises entre 0 et 0,35, reflétant l'existence de formes relativement irrégulières, très éloignées des disques comme le suggèrent les photos présentées sur la Figure V-29. Les distributions évoluent vers des valeurs de circularité plus élevées et deviennent plus étalées au cours du temps que ce soit en surface ou en nombre. Après 10 heures (Figure a), la circularité varie entre 0 et 0,6, avec un mode autour de 0,35. La distribution reste similaire jusqu'à 20 heures (Figure b). Les distributions après 20 heures ($t = 23\text{h}$ de la Manipulation B (Figures b et d) et $t=25\text{h}$ de la Manipulation A (Figures a et c)) deviennent plus étendues, avec des valeurs atteignant 0,8 en surface et 0,9 en nombre, reflétant le fait que certains agrégats deviennent plus circulaires. A $t=23\text{h}$, les modes des distributions en surface et en nombre sont respectivement à 0,3 et 0,4, tandis qu'à $t=25\text{h}$, ils sont à 0,3 et 0,55. Ceci semble être lié à des phénomènes de restructuration ou de rupture qui génèrent des agrégats plus circulaires. Cependant, il est surtout lié à la formation d'agrégats de taille comprise entre 350 μm et 1mm à partir de petits agrégats (moins de 350 μm) initialement éliminés par le filtre, comme l'illustrent les distributions de taille sur la Figure V-37. La circularité de ces agrégats est déterminée avec moins de précision, ce qui peut conduire relativement à des valeurs plus élevées. Pour analyser l'évolution de la forme des agrégats, il faut passer aux distributions en 3D qui permettent de relier la circularité au CED.

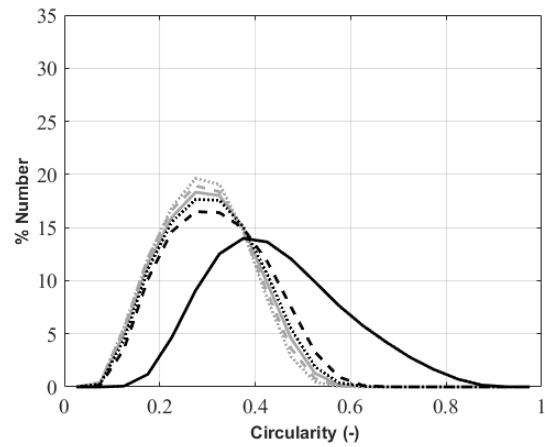


(a) Circularité en % surface (Manipulation A)

(b) Circularité en % surface (Manipulation B)



(c) Circularité en %nombre (Manipulation A)



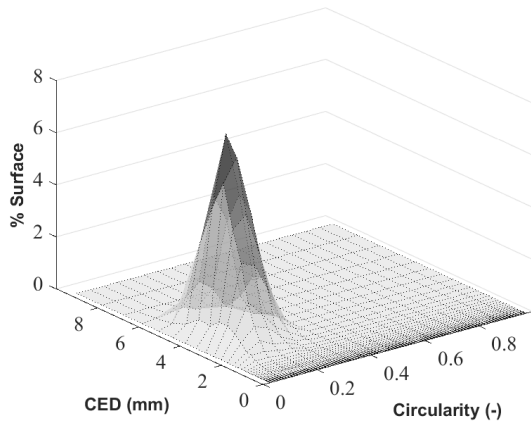
(d) Circularité en %nombre (Manipulation B)

Figure V-38 : Evolution des distributions de la circularité au cours du temps (expérience N°2)

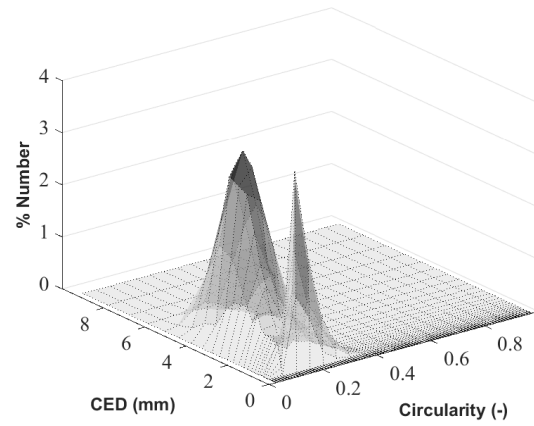
Pour mieux illustrer la relation entre la taille et la forme des agrégats, les distributions 3D en surface et en nombre du CED et de la circularité sont présentées sur la Figure V-39. Elles sont présentées à 2, 10 et 25 heures, permettant ainsi de montrer les évolutions les plus évidentes. A $t=2h$, la distribution en surface (Figure a) s'étale entre 2 et 6 mm avec des valeurs de circularité comprises entre 0 et 0,35. En nombre (Figure b), la distribution est bimodale en mettant en évidence la présence des petits agrégats ayant une taille entre 350 μm et 2 mm. Au cours du temps (entre 2 et 10h), la proportion de gros agrégats ayant une forme irrégulière diminue au profit d'agrégats plus petits ayant des valeurs de circularité plus importantes (entre 0,3 et 0,6) comme l'illustrent les distributions en surface et en nombre à $t=10h$ (Figures c et d). Ces petits agrégats deviennent plus nombreux dans la distribution finale (Figures e et f) qui présente des valeurs de circularité plus importante (atteignant 0,9 en nombre). Cela peut révéler des

Agrégation de latex en cuve agitée pilote

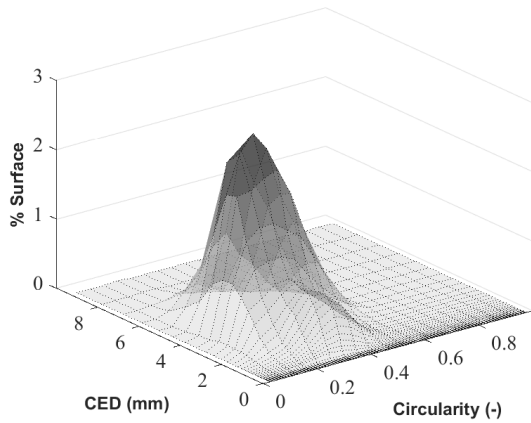
phénomènes de restructuration, notamment des agrégats entre 350 μm et 2 mm, conduisant à l'apparition d'agrégats plus circulaires.



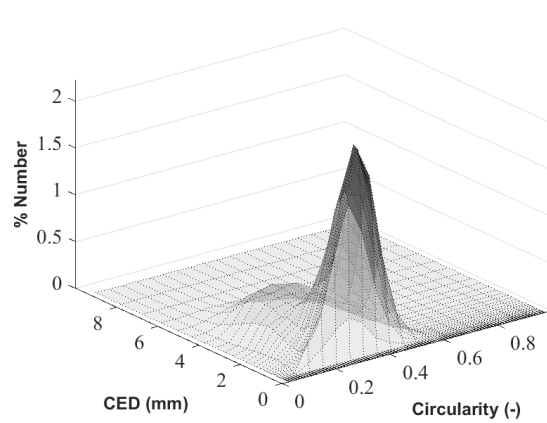
(a) t = 2h % surface



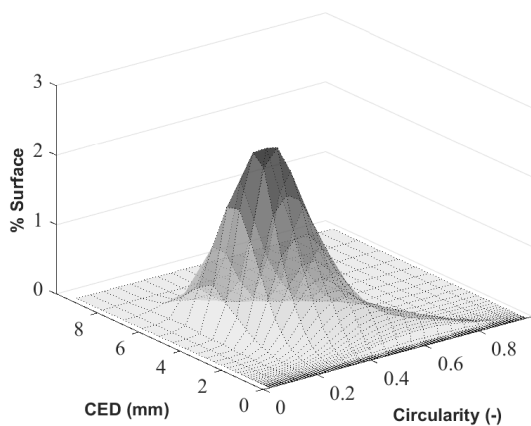
(b) t = 2h % nombre



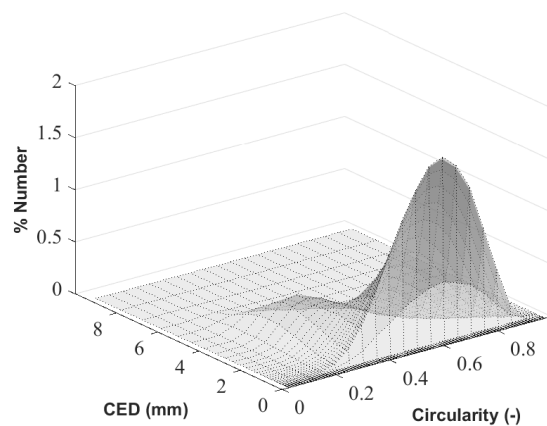
(c) t = 10h % surface



(d) t = 10h % nombre



(e) t = 25h % surface



(f) t = 25h % nombre

Figure V-39 : Distributions en 3D du CED et de la circularité (expérience N°2)

Le schéma de la Figure V-40 décrit l'évolution des agrégats au cours d'une expérience d'agrégation en se basant sur les résultats précédents. Le nombre et la surface totaux des agrégats détectés (représentée par une couleur bleu foncé <●>) augmentent au cours du temps. Au cours des premières heures, la suspension est turbide en raison de la présence de particules primaires ou de très petits agrégats formés par l'assemblage de quelques particules et qui sont éliminés du traitement par le filtre appliqué (représentée par une couleur bleu claire <●>). La turbidité de la suspension ne permet de capter que les gros agrégats qui se forment probablement en raison d'une dispersion hétérogène du coagulant dans la suspension. Les agrégats intermédiaires, qui apparaissent avec le temps, se forment dès les premières heures mais sont masqués par la turbidité durant les premiers heures (représentée par une couleur bleu moyen <●>). Leur nombre augmente avec le temps en raison de l'agrégation de petites entités responsables de la turbidité, ce qui les rend plus faciles à visualiser. Ils ont des valeurs de circularité plus élevées et sont susceptibles de subir des phénomènes de restructuration qui se traduit par une augmentation notable de la circularité, comme le montrent les distributions en 3D (Figure V-39).

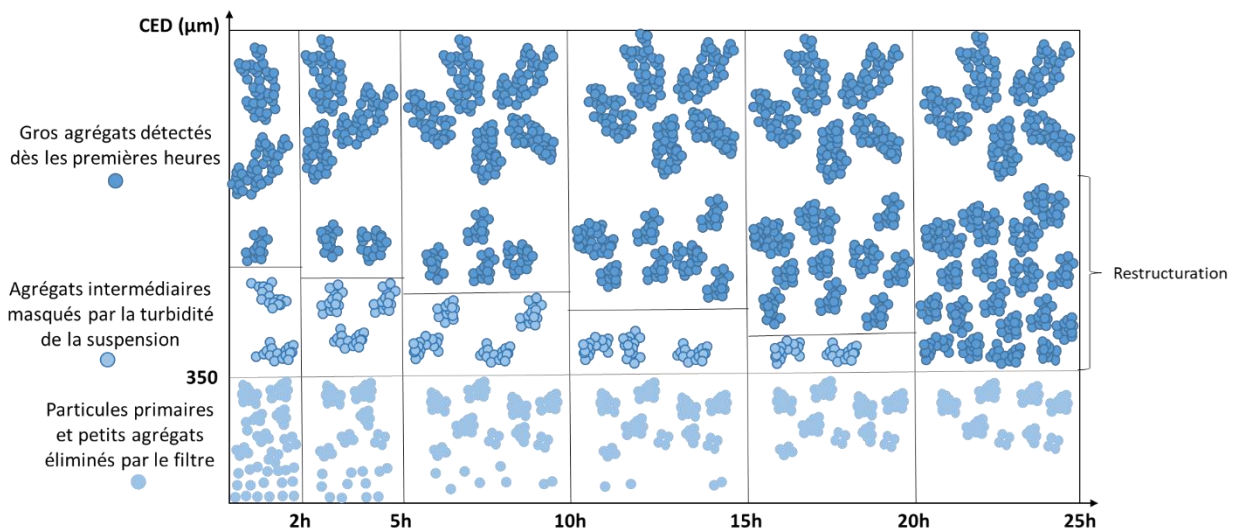


Figure V-40 : Schéma représentatif de l'évolution des agrégats détectés par traitement d'images au cours d'une expérience d'agrégation

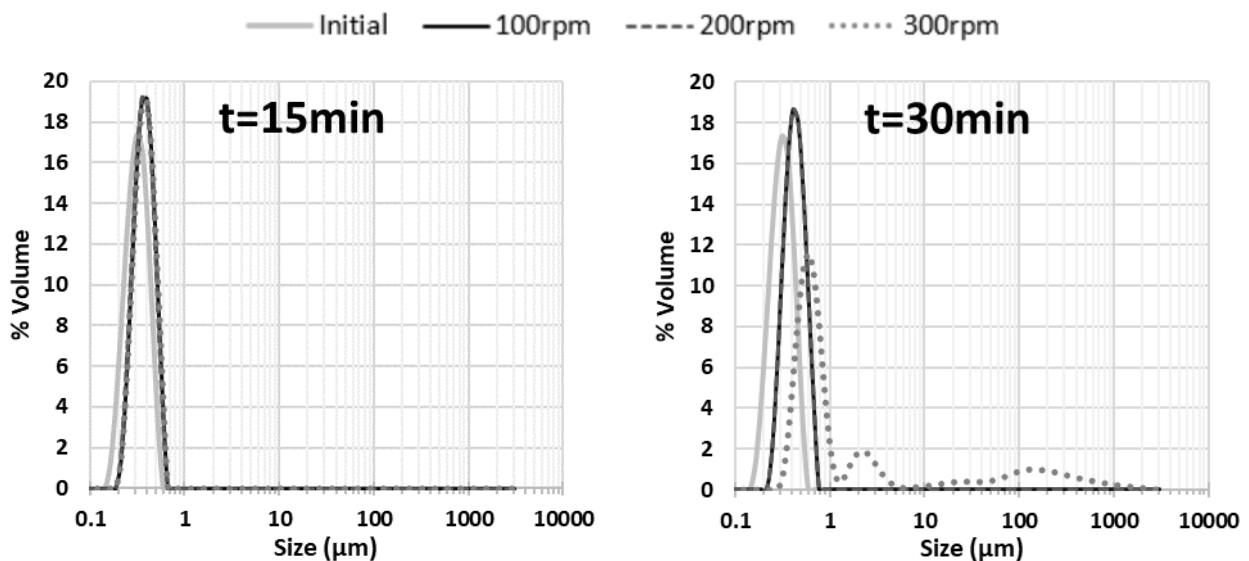
2.4. Influence de la vitesse de rotation

Pour étudier l'effet de l'hydrodynamique sur l'agrégation, les résultats des expériences N°1, 2 et 3 réalisées à des vitesses de rotation de 100, 200 et 300 tr/min respectivement seront présentés ci-après. Les expériences sont réalisées en double à chaque vitesse (Figure V-27). Les résultats

de granulométrie par diffraction laser sont présentés en premier. Ensuite, la morphologie des agrégats est caractérisée par traitement d'images.

2.4.1. Granulométrie par diffraction laser

Les distributions volumiques du diamètre équivalent déterminées par diffraction laser sont présentées sur la Figure V-41 pour les deux premières heures des 3 expériences effectuées à des vitesses de rotation différentes. La taille des particules primaires varie de 0,15 à 0,6 μm . A la fin de l'ajout de sel (Figure a), la distribution est identique pour les 3 vitesses de rotation. Les particules sont déstabilisées et leur taille varie de 0,2 à 0,7 μm . A $t=30\text{min}$ (Figure b), seule la distribution à 300 tr/min montre les premiers agrégats de taille comprise entre 1 μm et 1mm. Après 45 minutes (Figure c), des agrégats commencent à se former aux deux autres vitesses. A 200 tr/min, des agrégats d'une taille allant jusqu'à 1 mm sont formés, tandis qu'à 100 tr/min, les agrégats ont une taille de quelques micromètres. À partir d'une heure (Figure d), les trois distributions montrent la présence de gros agrégats de taille supérieure à la limite de mesure du granulomètre laser ce qui peut potentiellement conduire à des résultats erronés. Il semble néanmoins que la cinétique d'apparition des plus grands agrégats est corrélée à la vitesse d'agitation. Après 2 heures (Figure f), la population correspondant aux particules primaires ou aux très petits agrégats est toujours présente en quantité non négligeable, ce qui signifie qu'en nombre elle reste majoritaire. Il est possible de remarquer que la quantité de « petites particules » restantes est d'autant plus élevée que la vitesse d'agitation est faible. D'après ces graphiques, on peut conclure que la cinétique d'agrégation est d'autant plus rapide que la vitesse d'agitation est élevée.



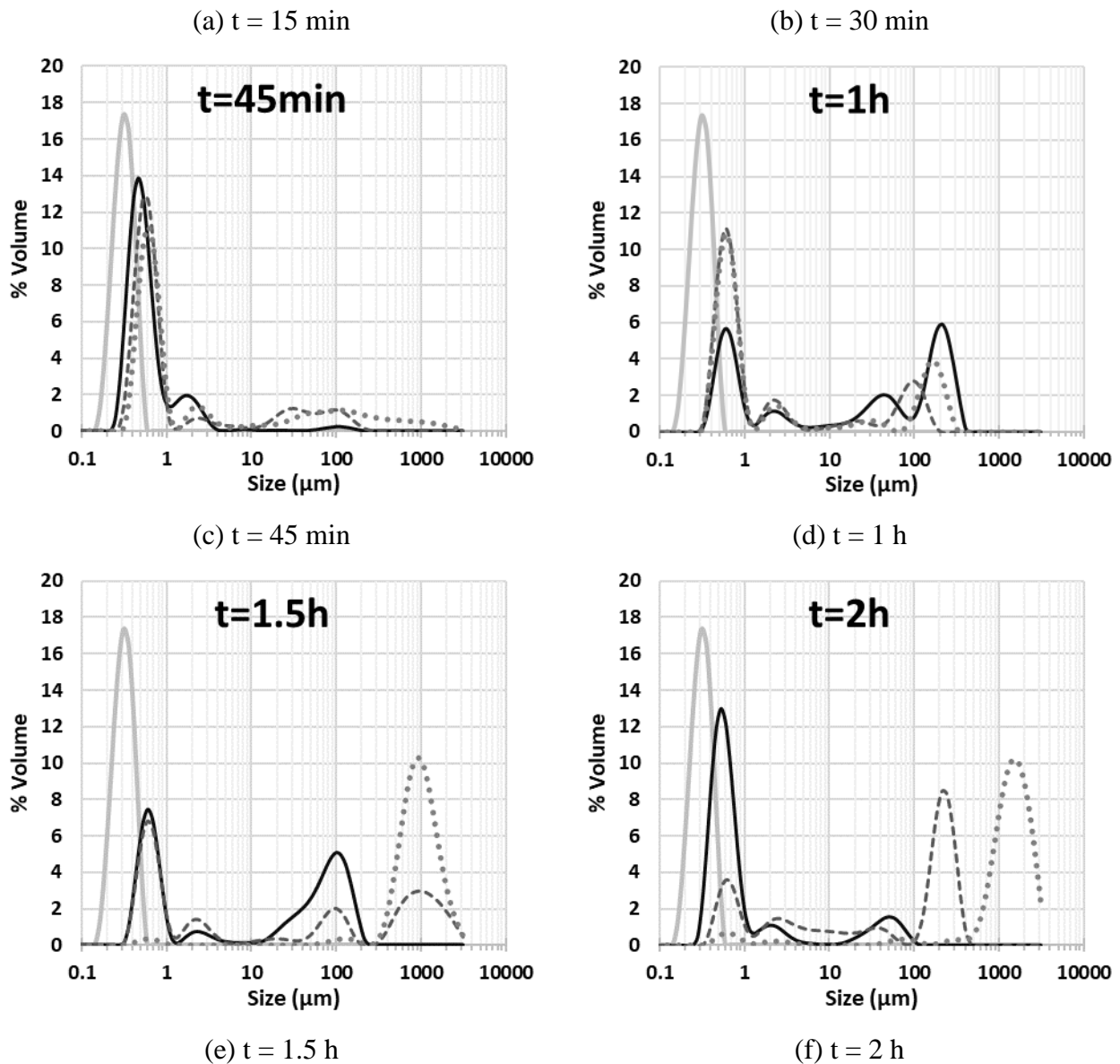


Figure V-41 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions volumiques de diamètre équivalent obtenues par diffraction laser pendant les 2 premières heures

2.4.2. Caractérisation morphologique par traitement d'images

a. Evolutions des images d'agrégats

La Figure V-42 montre l'évolution au cours du temps des images d'agrégats en fonction de la vitesse d'agitation. Les images binarisées correspondantes sont présentées sur la Figure V-43. Après 2 heures (Figure a), la suspension est opaque à 100 tr/min, ce qui empêche de voir tous les agrégats formés, alors qu'à 200 et 300 tr/min, des agrégats apparaissent plus clairement sur les images. A 300 tr/min, les agrégats sont plus nombreux et plus petits. Après 5 heures (Figure b), le nombre d'agrégats détectés augmente. Les agrégats formés à 100 tr/min paraissent plus

Agrégation de latex en cuve agitée pilote

grands que ceux obtenus à des vitesses plus élevées. Le nombre d'agrégats continue d'augmenter avec le temps, des agrégats plus petits étant alors visibles même à faible vitesse. La suspension devient plus claire à mesure que les « petites particules » disparaissent. En résumé, les images montrent qu'un cisaillement élevé peut accélérer la cinétique d'agrégation et conduire à la formation d'agrégats plus petits.

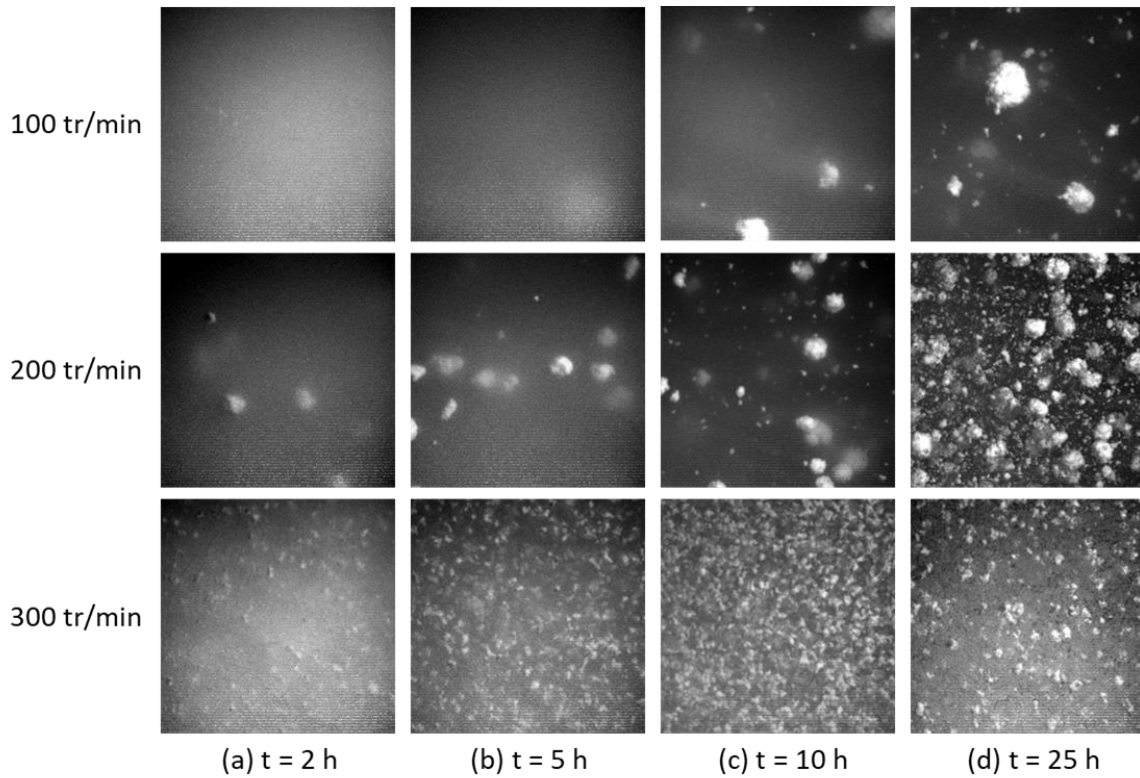


Figure V-42 : Effet de la vitesse de rotation sur les images brutes

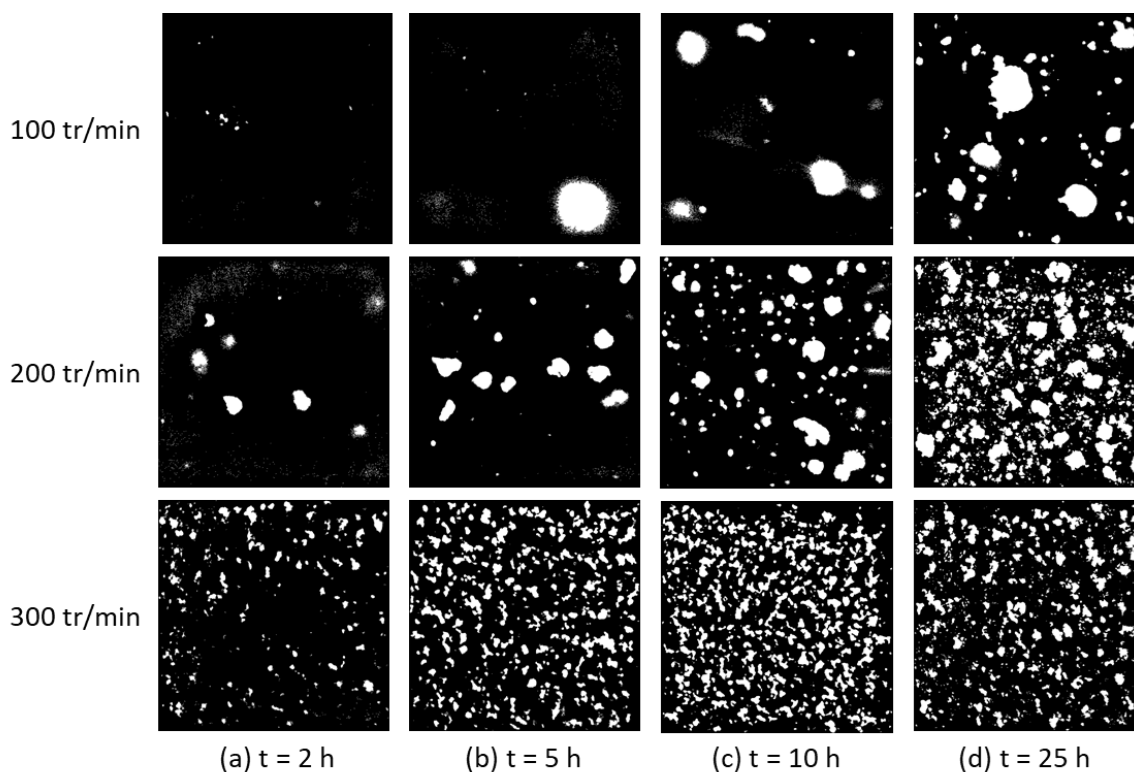


Figure V-43 : Effet de la vitesse de rotation sur les images binarisées

b. Evolution des propriétés globales

L'effet de la vitesse de rotation est examiné sur l'évolution au cours du temps de la surface totale et du nombre d'agrégats détectés sur l'ensemble des images (2000 images).

L'évolution du nombre total d'agrégats (Figure V-44 (b)) montre que plus la vitesse d'agitation est grande plus le nombre d'agrégats de taille supérieure à $350 \mu\text{m}$ est important et plus ce dernier se stabilise rapidement. En effet, à 300 tr/min, l'état stationnaire semble atteint au bout de 10h alors qu'à 100 tr/min il est nécessaire d'attendre 25h. L'augmentation de la vitesse d'agitation permet donc de créer plus rapidement des agrégats et en plus grand nombre.

Concernant l'évolution de la surface totale (Figure V-44 (a)), il est à noter que cette dernière devrait, à l'état stationnaire être la même quelle que soit l'expérience considérée. En effet, la quantité de latex injectée en début d'expérience était identique. Le fait que la surface totale soit d'autant plus grande que la vitesse d'agitation est élevée permet de penser, qu'à forte vitesse d'agitation, l'agrégation est plus efficace et qu'il reste donc, en masse, moins d'agrégats de taille inférieure à $350\mu\text{m}$ au terme des 25h.

Si l'on s'intéresse à l'évolution temporelle de la surface totale à 300 tr/min, il est possible de constater que cette dernière diminue à partir de 10h pour se stabiliser aux environs de 14 ou 15h

alors que le nombre total d'agrégat est stable sur la même période. Cela peut s'expliquer par une restructuration des agrégats qui se densifient au cours du temps, car exposés à un taux de cisaillement important. Ceci a déjà été constaté dans la littérature (Vlieghe et al., 2016; Guérin et al., 2019). Concernant les expériences menées à 100 tr/min, la surface totale croît de façon à peu près régulière, tout comme le nombre total, il ne nous est donc pas possible, à ce stade de l'analyse, d'identifier d'éventuels phénomènes de restructuration

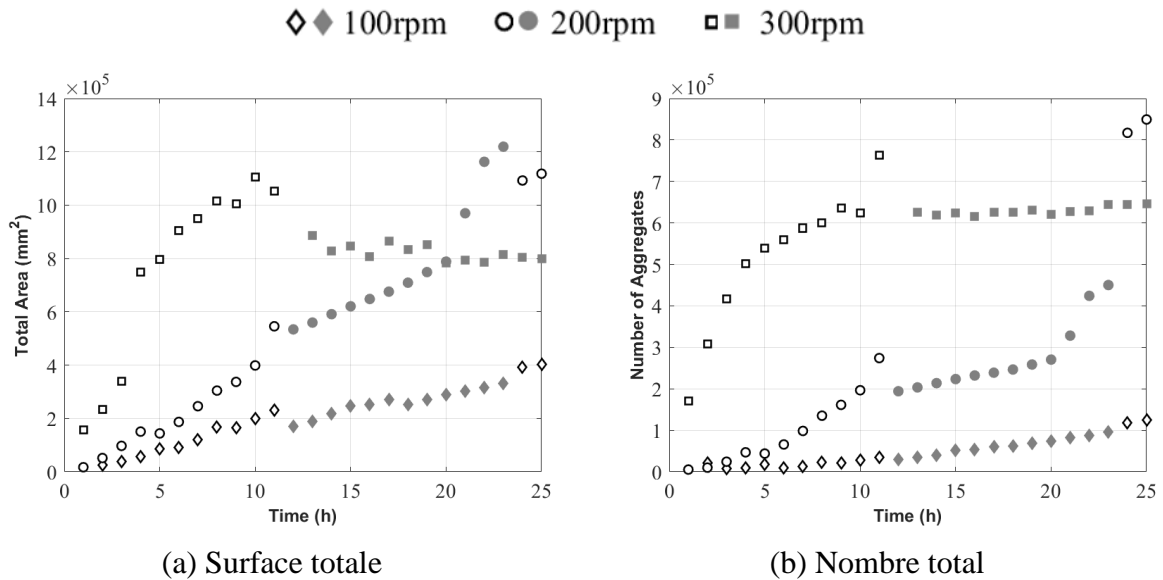


Figure V-44 : Effet de la vitesse de rotation sur la surface totale et le nombre d'agrégats

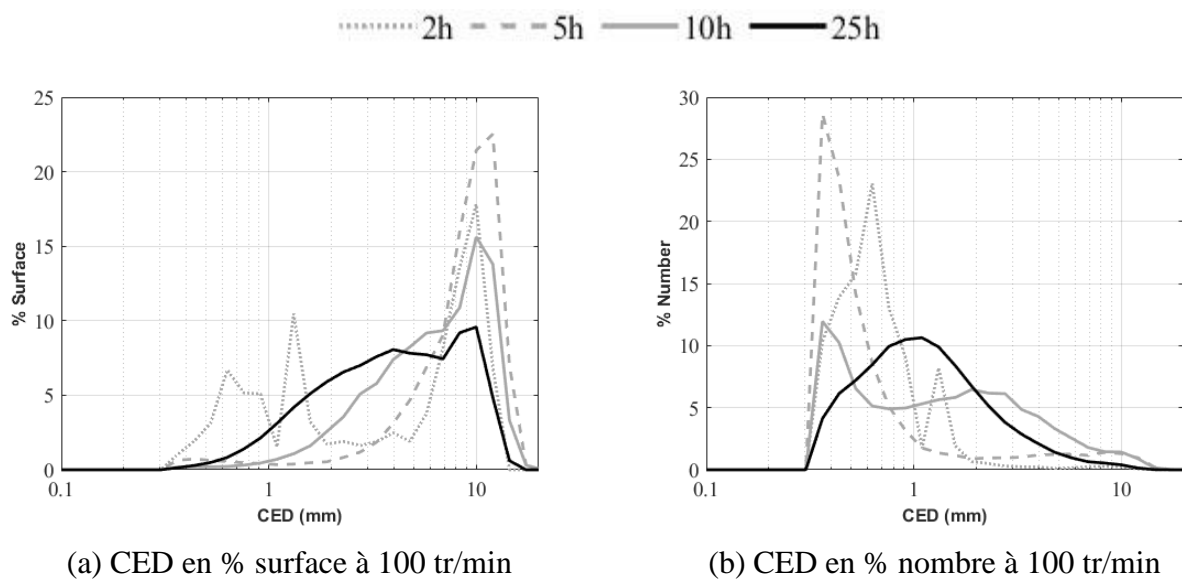
c. Evolution des distributions

L'effet de la vitesse de rotation est examiné sur les évolutions des distributions en surface et en nombre du diamètre équivalent et de la circularité sur la Figure V-45 et la Figure V-46 respectivement. Par souci de concision, des graphiques comparant les 3 vitesses à différents moments sont présentées en annexe (Annexe 2).

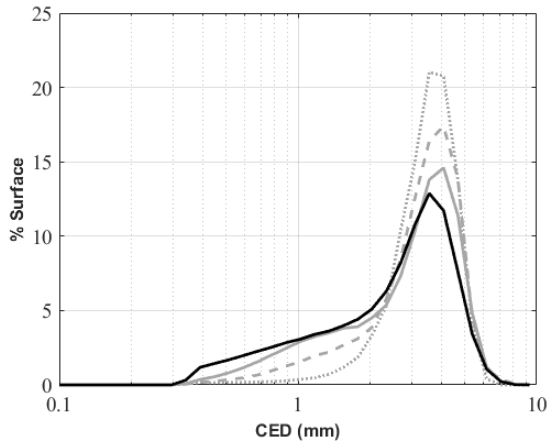
Selon les distributions du CED (Figure V-45), une vitesse de 100 tr/min (Figures a et b) peut entraîner la formation d'agrégats allant jusqu'à 10 mm dès les premières heures d'expériences, principalement en raison de la dispersion hétérogène du coagulant. Ces très gros agrégats sont majoritairement représentés sur la distribution en surface mais ne sont que très peu nombreux comme le montre la Figure (b). Comme cela a été discuté auparavant (Figure V-40), il est possible de constater qu'au cours du temps la distribution en surface (Figure a) semble s'étaler vers les plus faibles tailles, cela est dû au fait qu'au fur et à mesure du temps, des agrégats d'une taille légèrement supérieure à 350µm sont détectés par l'analyse d'images et viennent donc

enrichir la population. Ces derniers sont notamment visibles sur les distributions en nombre (Figure b). Ils semblent grossir au cours du temps puisqu'à 25 heures, le mode de la distribution s'est déplacé vers 900 μm – 1mm.

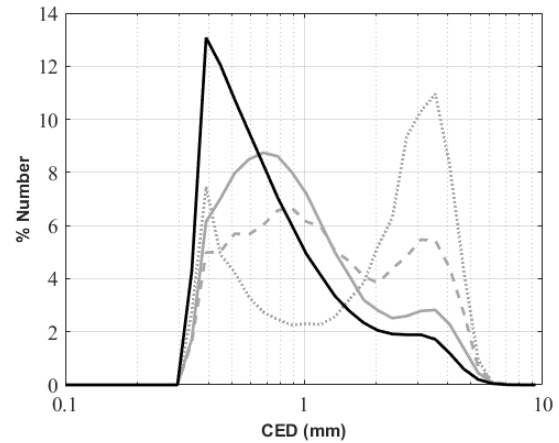
A 300 tr/min, la vitesse empêche la formation de très gros agrégats (d'une taille supérieure à 6 mm) obtenus au cours des premières heures de l'expérience à faible vitesse ; cela peut être dû au fait que la vitesse élevée favorise la dispersion du coagulant. La distribution en surface (Figure e) montre la présence de gros agrégats (entre 1 et 4 mm) dès 2h, leur taille semble augmenter jusqu'à 10h pour ensuite diminuer afin de se stabiliser autour d'un mode de 2,2mm. La dynamique de la distribution en nombre est différente puisque cette dernière est très étalée. Les gros agrégats restent présents sur toute la durée de l'expérience, leur proportion diminue durant les 10 premières heures, très certainement car des agrégats de taille supérieure à 350 μm sont peu à peu détectés par le traitement d'images. Ceci explique la présence, sur la distribution en nombre (Figure f), d'un mode proche de 400 μm qui n'évolue plus après 10h car l'état stationnaire semble atteint.



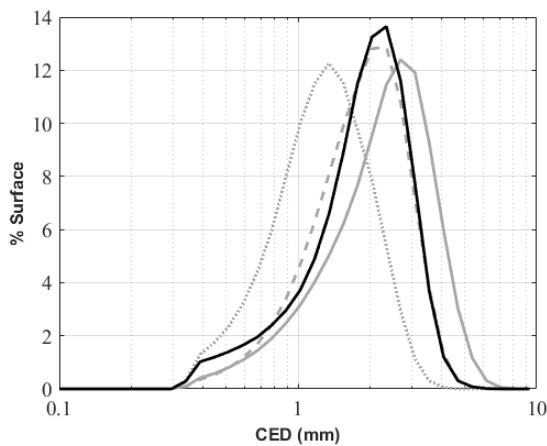
Agrégation de latex en cuve agitée pilote



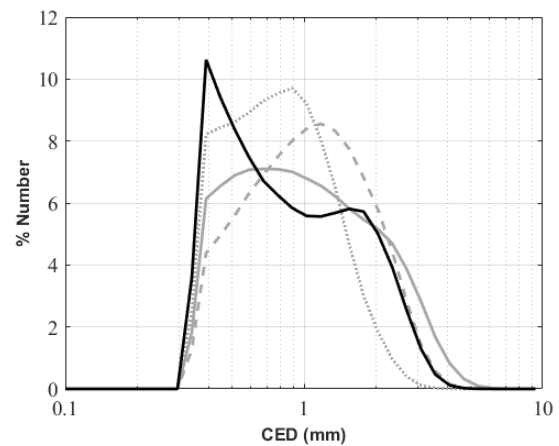
(c) CED en % surface à 200 tr/min



(d) CED en % nombre à 200 tr/min



(e) CED en % surface à 300 tr/min



(f) CED en % nombre à 300 tr/min

Figure V-45 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions du diamètre équivalent

Concernant la circularité (Figure V-46), les distributions deviennent plus étalées et présentent des valeurs plus élevées au cours du temps, principalement en raison de la détection de petits agrégats (entre 350 μm et 1 mm), comme expliqué précédemment ("Chapitre V :2.3.2.b"). Les agrégats obtenus à 100 tr/min (Figures a et b) sont moins circulaires que les autres : les plus gros ont les valeurs de circularité les plus faibles. A 200 (Figures c et d) et 300 tr/min (Figures e et f), les distributions étaient similaires jusqu'à une dizaine d'heures. Les agrégats intermédiaires (initialement éliminés par le filtre) ont subi une restructuration à 200 tr/min, conduisant à des valeurs de circularité plus élevés après 20 heures. A 300 tr/min, un fort cisaillement peut conduire à des phénomènes de rupture, susceptibles d'éliminer ces agrégats. Il n'est donc pas facile de relier la forme des agrégats aux contraintes hydrodynamiques. Cependant, des taux de cisaillement élevés peuvent favoriser la rupture et la restructuration, ce qui se traduit par des agrégats plus circulaires.

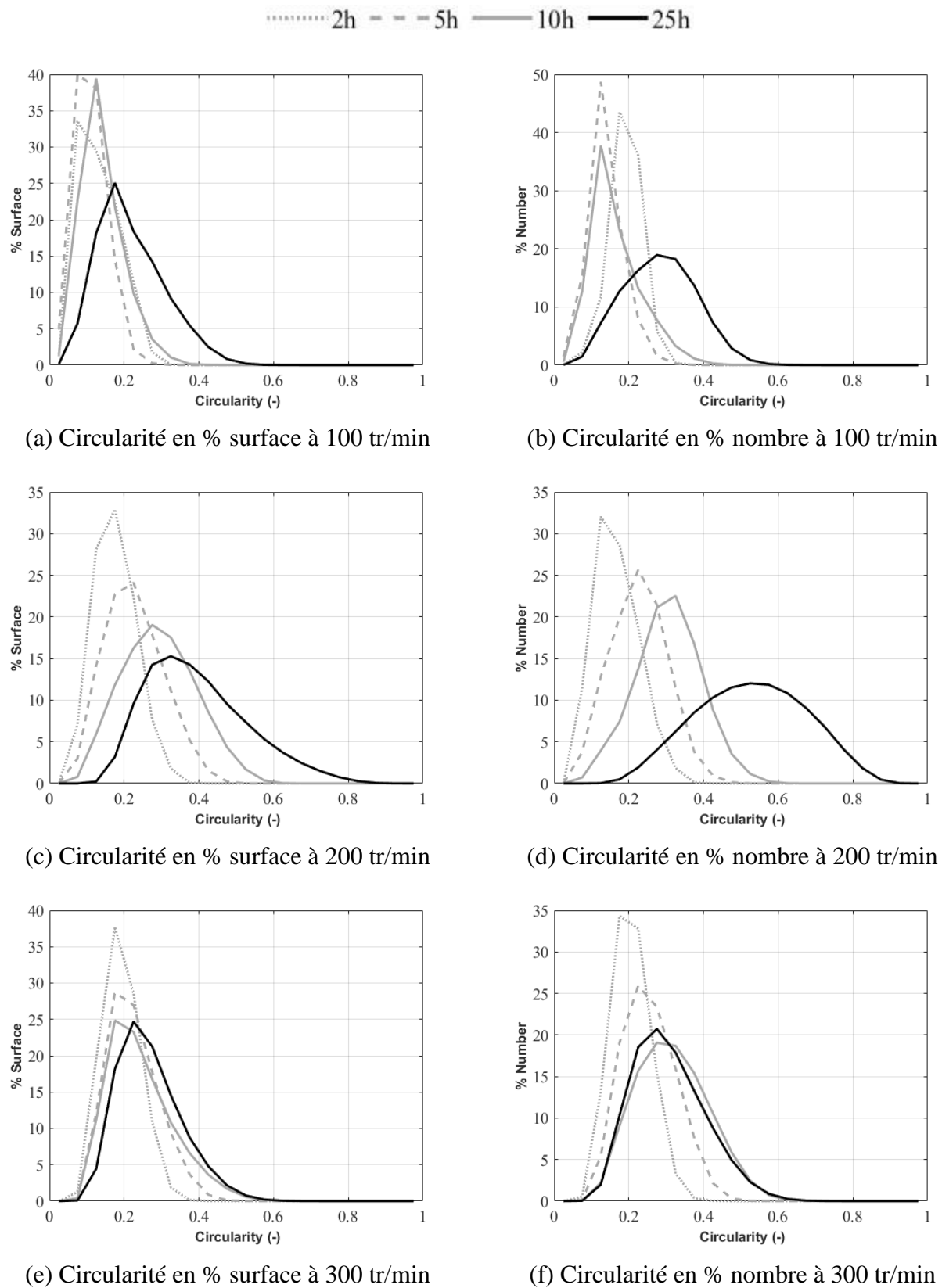


Figure V-46 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions de la circularité

d. Influence de l'hydrodynamique

Pour une meilleure compréhension des phénomènes en jeu, le taux de cisaillement moyen est considéré comme un paramètre de référence pour relier l'hydrodynamique à l'agrégation. Les valeurs moyennes des distributions en surface, qui concernent les agrégats les plus gros, obtenues à la fin des expériences (25 heures), ont été tracées en fonction du taux de cisaillement moyen sur la Figure V-47. L'hydrodynamique a un effet direct sur la taille des agrégats. En effet, un taux de cisaillement élevé conduit à la formation d'agrégats plus petits et peut favoriser les phénomènes de restructuration et de rupture. Selon la littérature (Ehrl et al., 2008; Soos et al., 2008), la taille des agrégats est liée au cisaillement par une puissance de -0,5, ce qui semble valable pour les résultats présentés.

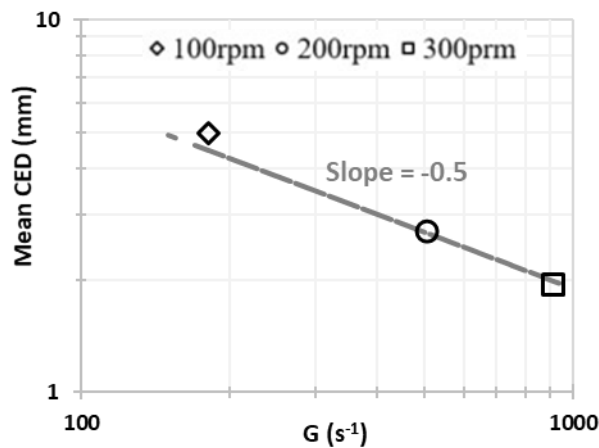


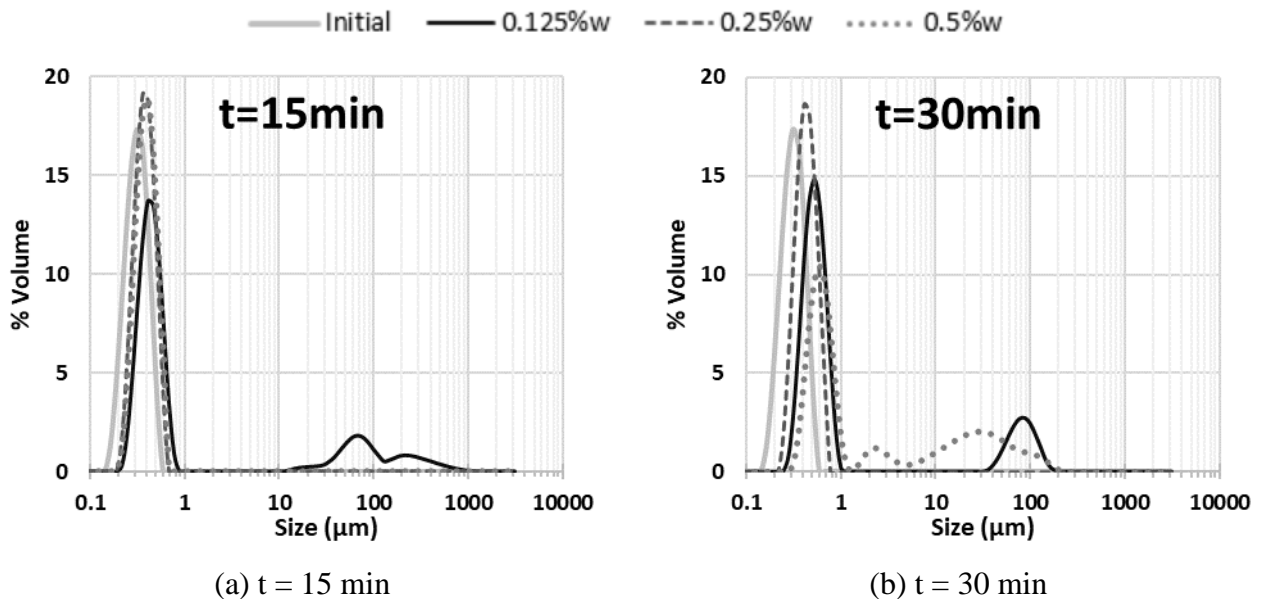
Figure V-47 : Valeurs moyennes finales (t = 25h) en fonction du taux de cisaillement moyen

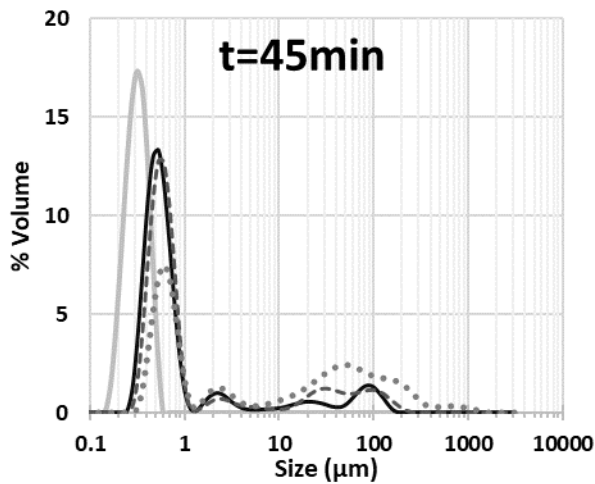
2.5. Influence de la concentration du latex

L'effet de la concentration en particules sur l'agrégation est analysé en rassemblant les résultats des expériences N°2, 4 et 5 réalisées avec une concentration en latex de 0,25, 0,125 et 0,5% w respectivement à une vitesse de rotation de 200 tr/min (Tableau V-2). La concentration en sel est de 1,17%w pour la concentration en particules de 0,25 et 0,125%w et de 1,29%w pour la concentration de 0,5%w. Elle a été fixée de manière à assurer une déstabilisation totale des particules de latex tout en maintenant un cinétique d'agrégation compatible avec les moyens expérimentaux mis en œuvre. Chaque expérience est réalisée en double afin de suivre l'agrégation sur 25 heures (Figure V-27). Les résultats de granulométrie par diffraction laser sont présentés en premier. En complément, la morphologie des agrégats est caractérisée par traitement d'images.

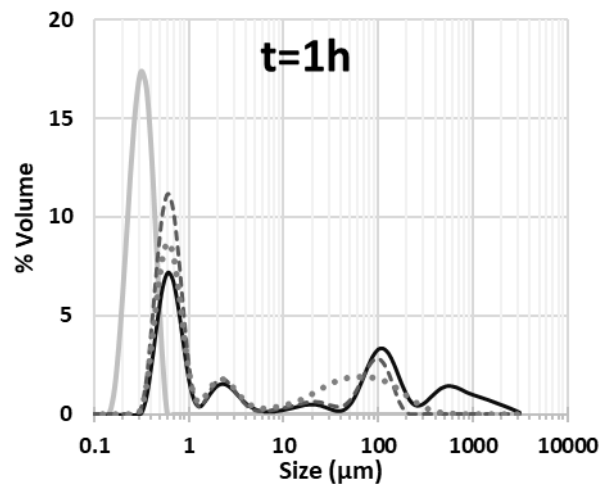
2.5.1. Granulométrie par diffraction laser

La Figure V-48 montre les distributions volumiques du diamètre équivalent déterminées par diffraction laser au cours des deux premières heures des 3 expériences réalisées avec différentes concentrations en latex. La distribution initiale des particules varie de 0,15 à 0,6 μm . La cinétique d'agrégation est principalement liée à la quantité de sel ajoutée par rapport à la quantité de particules. A la fin de l'ajout de sel ($t=15\text{min}$) (Figure a), quelques agrégats de 10 à 1000 μm commencent à apparaître à la concentration la plus faible. Les agrégats commencent réellement à se former et à être détectés après 30 minutes (Figure b) à 0,5%w et après 45 minutes (Figure c) à 0,25%w. Quelle que soit la concentration, on remarque que la population de particules primaires n'est plus détectée ; en effet le mode de la distribution est aux environs de 500-600 nm ce qui signifie que des agrégats de quelques particules se sont créés. La présence de gros agrégats est détectée et ceux-ci sont d'autant plus importants que la concentration est élevée. Après une heure (Figure d), les trois distributions montrent la présence de ces gros agrégats. Quelle que soit la concentration, la proportion en volume des petits agrégats diminue avec le temps (Figures e et f), en revanche leur taille évolue peu.

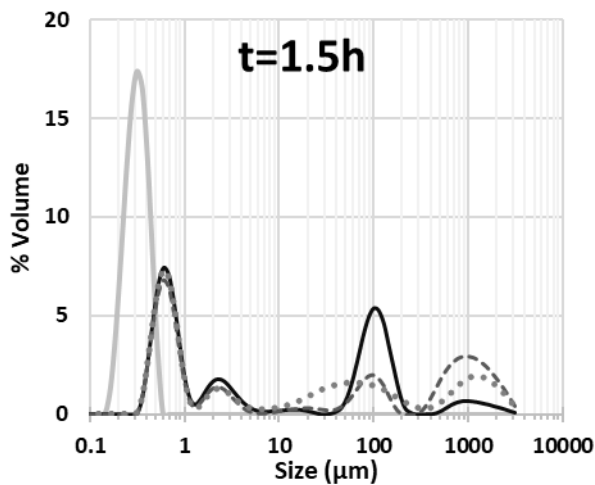




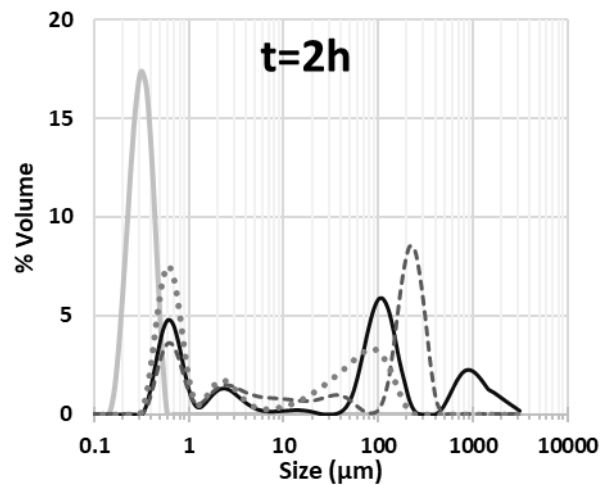
(c) t = 45 min



(d) t = 1.5 h



(e) t = 1 h



(f) t = 2 h

Figure V-48 : Effet de la concentration du latex sur les distributions volumiques de diamètre équivalent obtenues par diffraction laser pendant les 2 premières heures

2.5.2. Caractérisation morphologique par traitement d'images

a. Evolutions des images d'agrégats

L'évolution au cours du temps des images brutes et binarisées des agrégats à différentes concentrations de particules est montrée sur la Figure V-49 et la Figure V-50. Après 2 heures (Figure a), les agrégats apparaissent clairement sur les images, quelle que soit la concentration de latex. En effet, ils sont plus nombreux à des concentrations plus élevées. Le nombre d'agrégats augmente avec le temps et la suspension devient plus claire avec la disparition des particules primaires. Après 25 heures (Figure d), les agrégats sont nombreux. Cependant, à forte concentration, leur identification sur l'image devient plus délicate.

Agrégation de latex en cuve agitée pilote

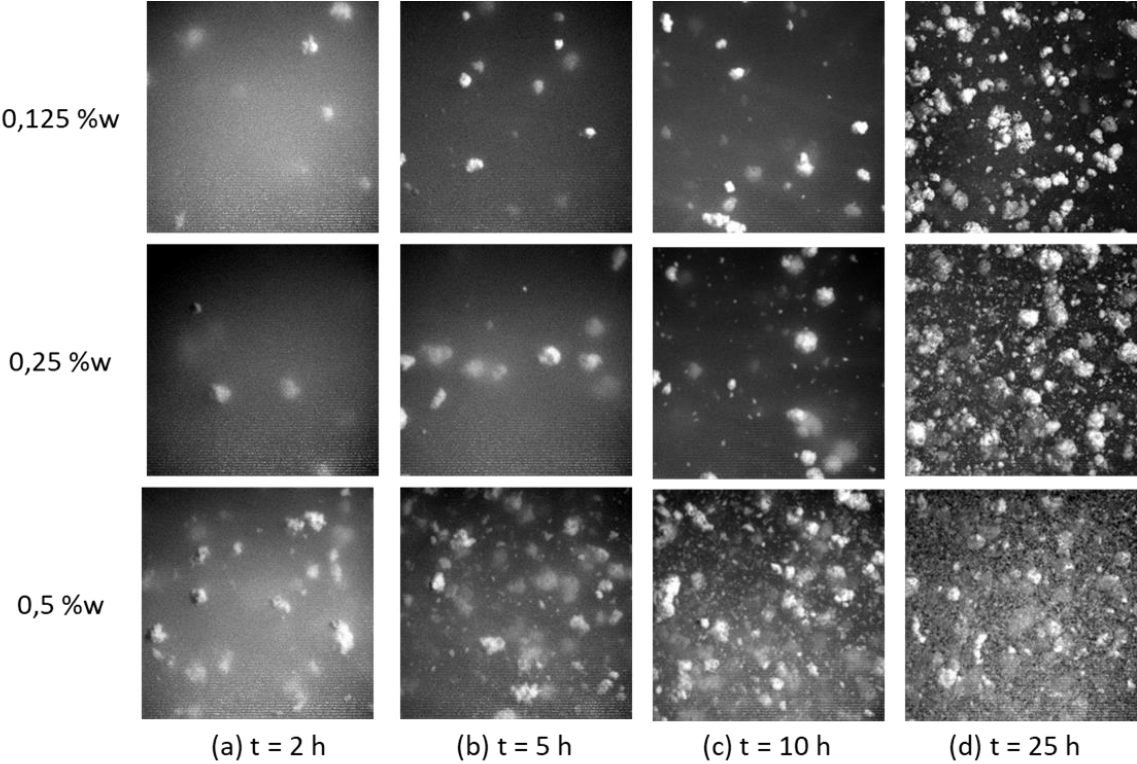


Figure V-49 : Effet de la concentration du latex sur les images brutes

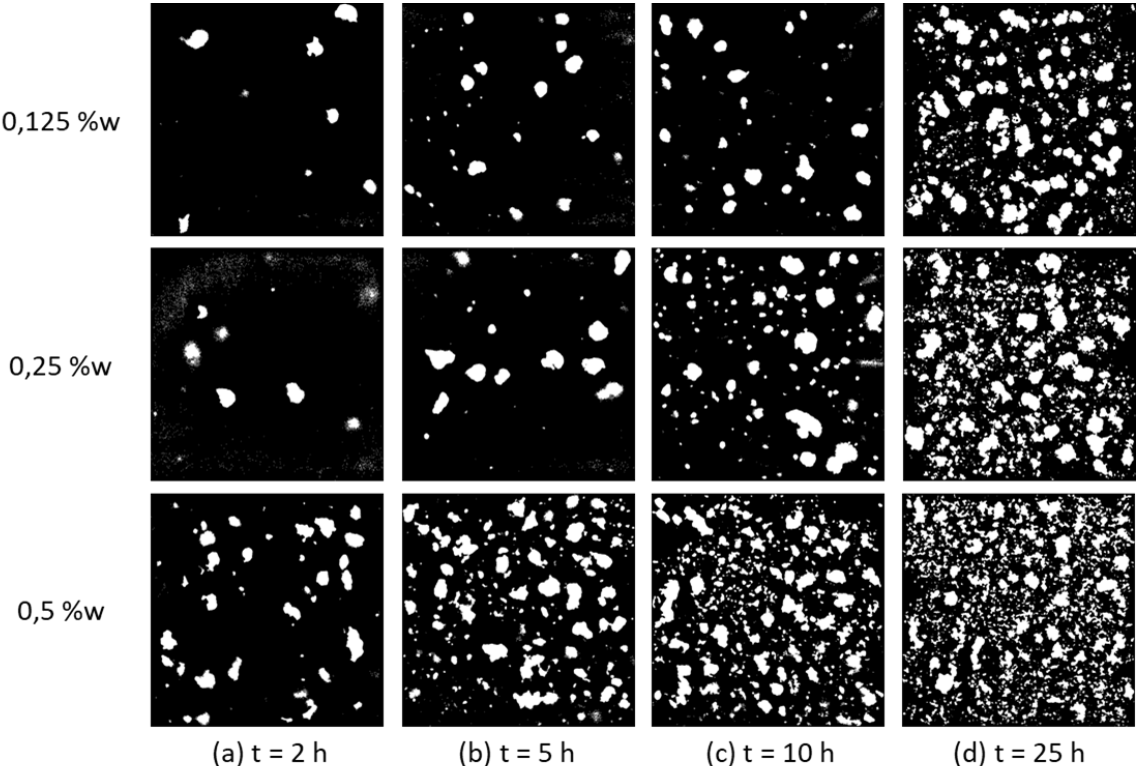


Figure V-50 : Effet de la concentration du latex sur les images binarisées

b. Evolution des propriétés globales

L'effet de la concentration en latex est examiné sur l'évolution au cours du temps de la surface totale et du nombre d'agrégats pour les expériences N°2, 4 et 5 (Figure V-51). La surface totale et le nombre d'agrégats détectés augmentent progressivement. A plus forte concentration (0,5%w), ils sont plus importants, en raison du plus grand nombre de particules primaires. La surface totale à de faibles concentrations (0,125%w) tend à être constante après 18 heures, alors que le nombre augmente, ce qui peut être dû à un phénomène de rupture. Aux plus fortes concentrations de latex (0,25 et 0,5 %w), le nombre et la surface augmentent au cours des dernières heures, suggérant un phénomène de croissance des agrégats détectés initialement éliminés par le filtre (350 μm).

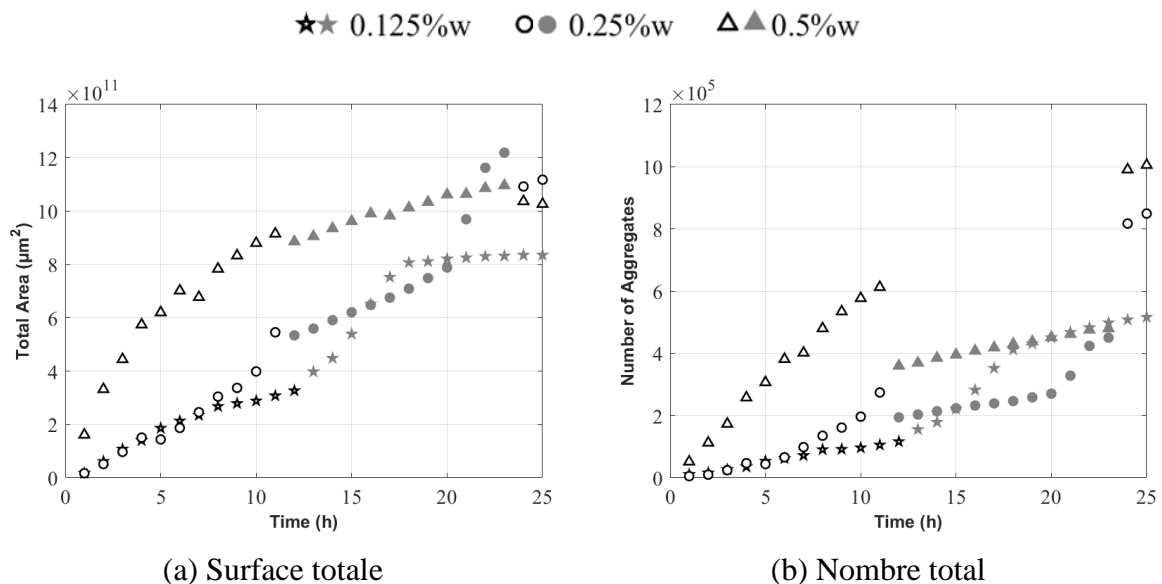


Figure V-51 : Effet de la concentration du latex sur la surface totale et le nombre d'agrégats

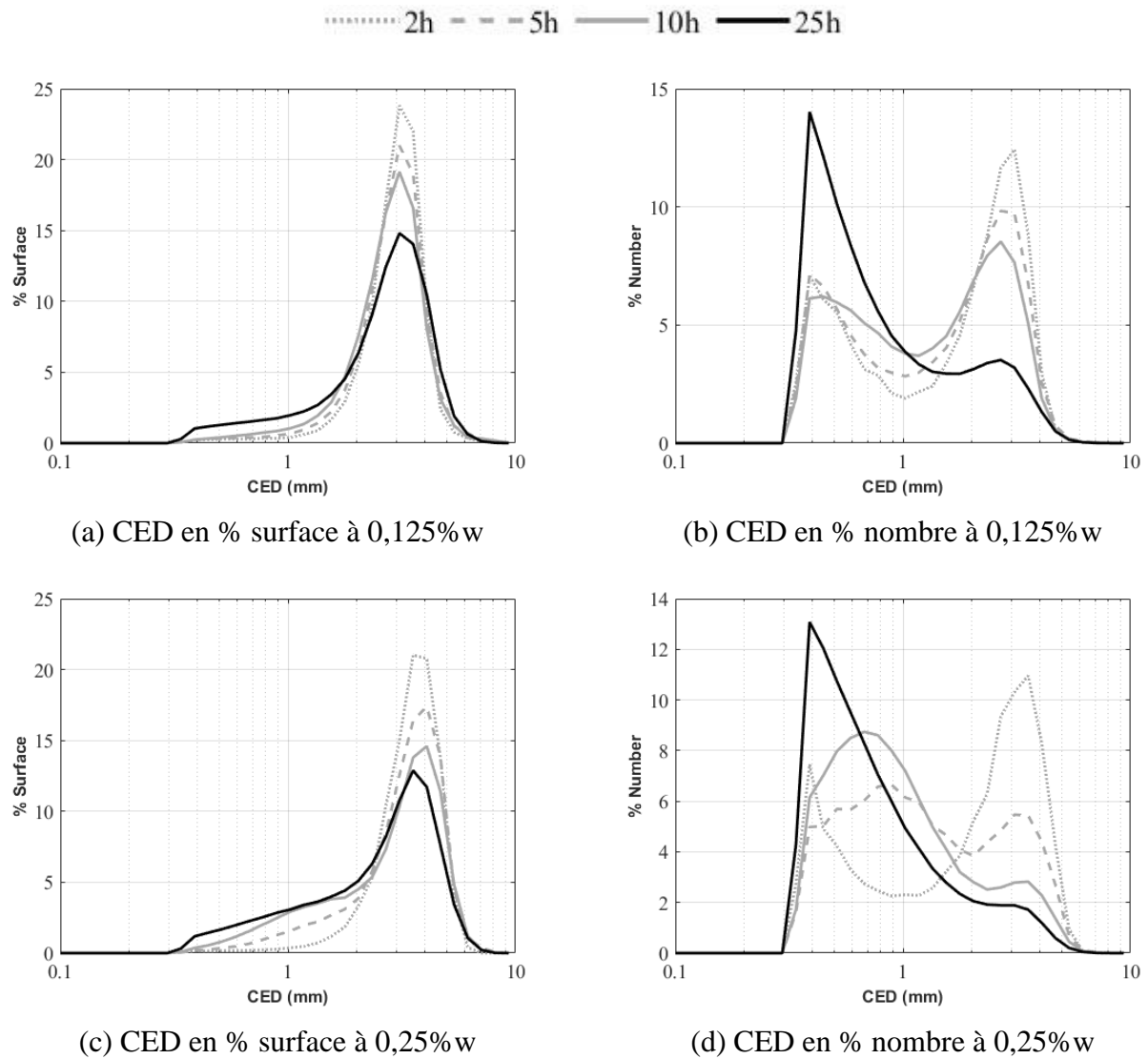
c. Evolution des distributions

L'effet de la concentration en latex est examiné sur les évolutions des distributions en surface et en nombre du diamètre équivalent et de la circularité sur la Figure V-52 et la Figure V-53 respectivement. Par souci de concision, des graphiques comparant les 3 concentrations à différents moments sont reportés en annexe (Annexe 2).

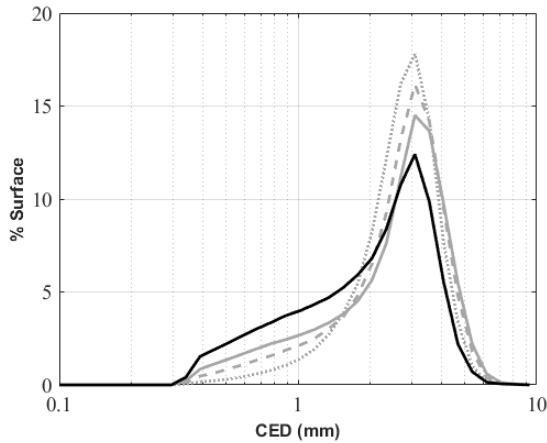
Les distributions de CED (Figure V-52) montrent que la granulométrie finale des agrégats est indépendante de la concentration initiale en particules. Deux gammes de taille peuvent être identifiées ; des agrégats entre 350 μm (taille du filtre) et 1 mm plus visibles sur les distributions en nombre, et des agrégats entre 1 et 8 mm davantage visibles en surface. Au cours du temps,

Agrégation de latex en cuve agitée pilote

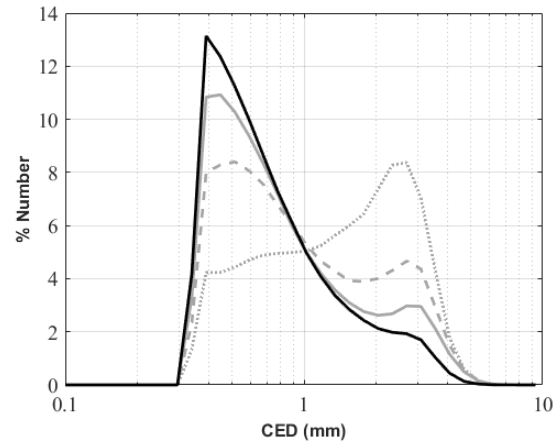
le nombre de gros agrégats diminue par rapport aux plus petits agrégats détectés, ce qui est principalement dû à la croissance des agrégats éliminés par le filtre produisant des agrégats d'une taille comprise entre 350 μm et 1 mm. La concentration peut influencer la cinétique entre des phénomènes d'agrégation, mais n'affecte pas la taille finale des agrégats qui est principalement liée à l'hydrodynamique.



Agrégation de latex en cuve agitée pilote



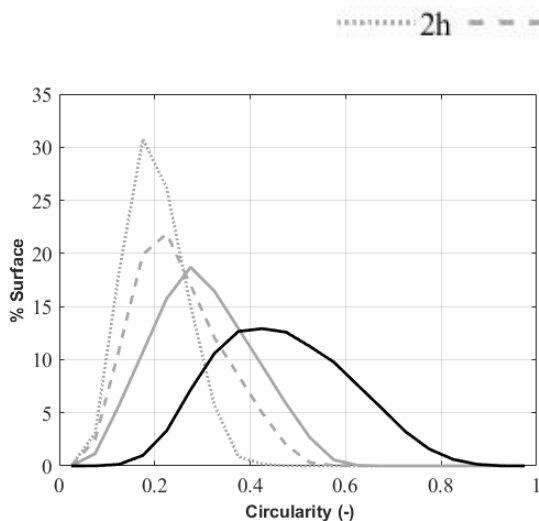
(e) CED en % surface à 0,5% w



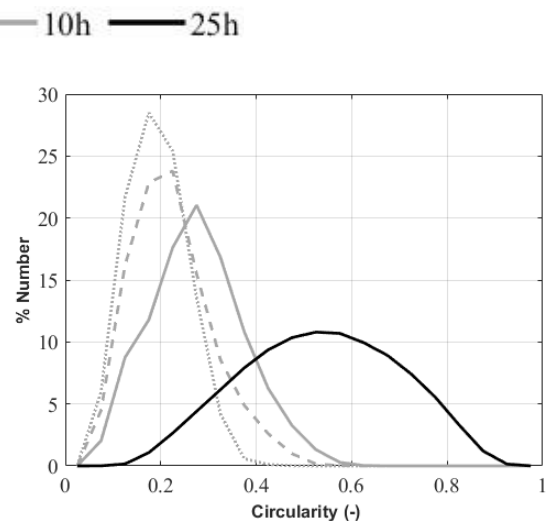
(f) CED en % nombre à 0,5% w

Figure V-52 : Effet de la concentration du latex sur les distributions du diamètre équivalent

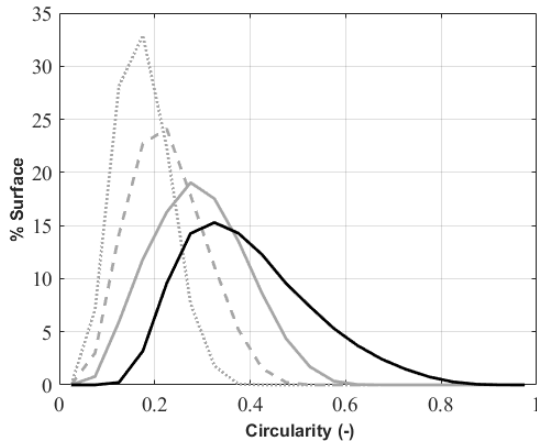
Les distributions de circularité (Figure V-53) présentent des valeurs qui augmentent au cours du temps. La distribution finale ($t=25h$) montre que les agrégats obtenus aux concentrations de 0,125%w (Figures a et b) ou 0,25%w (Figures c et d) sont plus circulaires que ceux obtenus à 0,5%w (Figures e et f). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une concentration élevée provoque un phénomène de croissance lié à la présence de particules primaires et des petits agrégats tout au long de l'expérience, produisant des agrégats de forme irrégulière.



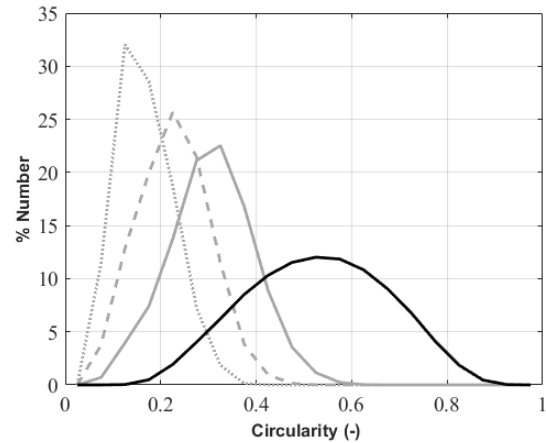
(a) Circularité en % surface à 0,125% w



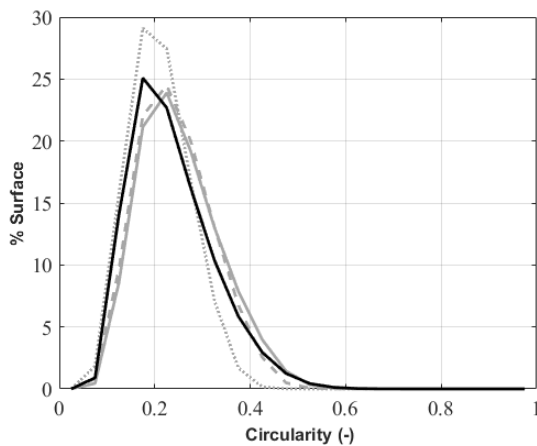
(b) Circularité en % nombre à 0,125% w



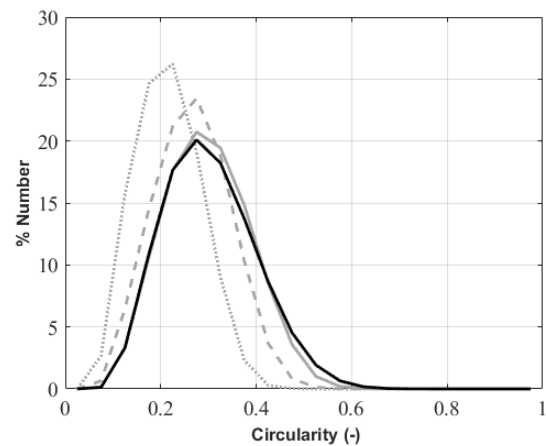
(c) Circularité en % surface à 0,25% w



(d) Circularité en % nombre à 0,25% w



(e) Circularité en % surface à 0,5% w



(f) Circularité en % nombre à 0,5% w

Figure V-53 : Effet de la concentration du latex sur les distributions de la circularité

2.6. Conclusions

Des expériences d'agrégation de latex ont été réalisées dans différentes conditions opératoires pour étudier l'évolution de la taille et de la forme des agrégats. La suspension initiale a été déstabilisée par neutralisation des charges à l'aide d'une solution de NaCl. Compte tenu de la cinétique lente de l'agrégation, les expériences ont été réalisées sur une période de 25 heures. Des agrégats allant du micromètre au millimètre ont été formés. L'influence de la vitesse de rotation et de la concentration en latex a été examinée.

Des mesures de diffraction laser hors ligne ont été effectuées sur des échantillons prélevés à différents moments afin de déterminer les distributions de taille des petits agrégats. Les résultats sont présentés sous forme de distributions en volume. Cette technique n'a été valide que pour

les deux premières heures des expériences. En effet, les agrégats de taille supérieure au mm ne peuvent être analysés par cette technique.

Des images in situ à haute résolution ont donc été acquises dans un plan éclairé par une lumière LED, afin de caractériser l'évolution de la taille, (CED), et de la forme (circularité). L'évolution globale montre que le nombre d'agrégats obtenus augmente avec le temps et que les agrégats se forment avec une cinétique dépendant de la vitesse d'agitation. L'agrégation se produit tant que des particules primaires ou des petits agrégats sont présentes dans la suspension. Dès les premières heures, de gros agrégats de l'ordre du millimètre apparaissent dans la suspension, d'autres agrégats plus petits se forment progressivement. Les agrégats formés deviennent plus circulaires avec le temps, ce qui peut suggérer des phénomènes de restructuration voire de rupture.

L'hydrodynamique semble avoir un effet prédominant sur l'agrégation. Les taux de cisaillement élevés accélèrent la cinétique d'agrégation et conduisent à la formation d'agrégats plus petits et circulaires. Ils empêchent la formation de gros agrégats de plus de 5 mm obtenus au cours des premières heures à faible taux de cisaillement et conduisent à une distribution relativement plus homogène de la taille des agrégats. Ils favorisent également la rupture et la restructuration, ce qui permet d'obtenir des agrégats plus denses. La taille finale des agrégats est liée au taux de cisaillement par une loi puissance, ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature (Ehrl et al., 2008; Soos et al., 2008).

La concentration des particules n'affecte pas significativement les propriétés morphologiques des agrégats. L'agrégation se poursuit jusqu'à ce que les particules primaires soient complètement agrégées, la cinétique étant principalement liée à la quantité de coagulant ajoutée par rapport à la quantité de particules.

Conclusions et perspectives

Ce travail avait pour objectif de mieux comprendre les phénomènes impliqués dans le processus d'agrégation des copolymères latex cœur-coquille produits par ARKEMA. Il a porté sur l'analyse de l'impact couplé de la physico-chimie du milieu et de l'hydrodynamique du réacteur sur les propriétés morphologiques des agrégats au cours du processus d'agrégation réalisé par ajout d'un coagulant. Dans ce but, des expériences ont été réalisées dans différents réacteurs :

- une cuve agitée de 1L, similaire au dispositif de laboratoire utilisé par ARKEMA pour la réalisation d'essais batch,
- un réacteur de Taylor-Couette, permettant de travailler sous hydrodynamique contrôlée,
- une cuve agitée de 20L de forme cylindrique à fond torisphérique agitée par une turbine courbe ("RBI") et équipée d'un déflecteur en forme de doigts. Cette cuve est similaire aux réacteurs utilisés par ARKEMA pour réaliser l'agrégation de latex de copolymères de type cœur-coquille, tel que le latex MBS.

Conclusions

Tout d'abord, l'agrégation de particules de latex MBS (latex MBS) a été réalisée dans un réacteur agité à l'échelle du laboratoire en utilisant un protocole spécifique en deux étapes (déstabilisation et chauffage) dérivé du protocole industriel de coagulation des polymères de type cœur-coquille. Les particules de latex sont initialement stables grâce aux charges négatives présentes à leur surface. La déstabilisation est assurée par l'ajout d'une solution d'acide sulfurique à une température modérée (inférieure à 42°C) et est suivie d'une étape de chauffage (T de 42°C à 95°C).

La distribution de la taille et de la forme des agrégats ainsi que leur dimension fractale ont été mesurées par diffraction laser et analyse d'images sur des échantillons prélevés à différents temps de l'expérience. L'effet des conditions physico-chimiques (pH et température) et hydrodynamiques (vitesse de l'agitateur) sur l'agrégation a été analysé en suivant l'évolution des propriétés morphologiques des agrégats.

Il a été observé que l'agrégation de latex MBS se produit selon deux mécanismes successifs :

Conclusions et perspectives

- une première phase d'agrégation des nanoparticules primaires qui produit de petits agrégats, résultant de la déstabilisation de la suspension initiale par la modification du pH
- une deuxième étape d'agrégation et de consolidation des agrégats pendant la phase de chauffage, en rassemblant les agrégats les plus petits pour former des agrégats plus grands, plus circulaires et plus compacts.

Le paramètre le plus impactant sur le processus d'agrégation est la température de la deuxième phase. En effet, lorsque la température se rapproche de la température de transition vitreuse du PMMA (coquille du copolymère), les agrégats deviennent plus collants et plus déformables, ce qui favorise l'efficacité de l'agrégation.

Ensuite, l'agrégation d'un deuxième latex de type cœur-coquille, le latex PBA-PMMA pour lequel la suspension peut être déstabilisée à température ambiante, a été réalisée dans le réacteur de Taylor-Couette dans différentes conditions hydrodynamiques constantes puis séquencées. L'analyse de l'hydrodynamique dans ce type de réacteur avait fait l'objet de travaux antérieurs. L'objectif était ici de mettre en évidence l'effet des conditions hydrodynamiques sur l'agrégation. Le chlorure de sodium a été utilisé pour déstabiliser les particules de latex initialement stables du fait de la présence de charges négatives à leur surface. L'évolution des propriétés morphologiques des agrégats au cours des expériences a été suivie par une technique de traitement d'images in situ.

L'agrégation du latex PBA-PMMA avec du sel à température ambiante s'est révélée complexe, avec d'une part la formation rapide de très gros agrégats et d'autre part, une déstabilisation très lente des particules primaires ou des petits agrégats, dont la présence est parfois encore perceptible après 25 heures.

L'agrégation reste le processus dominant tout au long de l'expérience, quelles que soient la concentration en latex et la vitesse appliquée, mais plusieurs phénomènes peuvent se produire simultanément au cours du processus : agrégation de particules primaires ou d'agrégats entre eux, croissance-structuration par adhésion de particules à la surface d'un agrégat, rupture, restructuration, etc.

Un taux de cisaillement élevé accélère la cinétique d'agrégation en favorisant la rencontre des particules ou des agrégats mais favorise également les phénomènes de rupture et de

Conclusions et perspectives

restructuration, au cours desquels les agrégats peuvent se briser en plusieurs agrégats circulaires plus petits ou perdre des particules périphériques. Une concentration en solide plus élevée favorise les phénomènes d'agrégation mais des phénomènes de rupture et de restructuration, d'autant plus importants à vitesse de cisaillement élevée, se superposent aux processus d'agrégation.

Les expériences menées dans des conditions hydrodynamiques séquencées ont montré que la formation ou croissance des agrégats domine pendant les étapes effectuées à des taux de cisaillement faibles, tandis que la rupture et la restructuration des agrégats dominent pendant les étapes effectuées à des taux de cisaillement élevés. Les résultats obtenus par diffraction laser montrent qu'un taux de cisaillement élevé peut conduire à une rupture partielle des agrégats, entraînant une distribution finale de la taille des agrégats similaire à celle de l'échelle de Kolmogorov dans le réacteur.

L'hydrodynamique dans une cuve agitée similaire au cas industriel a été analysée à l'aide de la vélocimétrie par image de particules (PIV) en acquérant des champs de vitesses instantanées et en traitant statistiquement ces données. L'analyse hydrodynamique a montré que l'écoulement généré par le mobile d'agitation tripale de type "retreat blade impeller" est de type axial. La contre-pale favorise l'écoulement axial vers le bas et permet d'éviter la formation d'un vortex. Ainsi, les résultats obtenus permettent de mieux comprendre la structure de l'écoulement dans la cuve et par ailleurs, serviront à valider des simulations numériques réalisées dans le cadre du projet ANR MORPHING.

Enfin, l'agrégation du latex PBA-PMMA a été réalisée dans différentes conditions opératoires (concentration de latex et vitesse d'agitation) dans la cuve agitée. Compte tenu de la cinétique lente de l'agrégation, les expériences d'agrégation ont été réalisées sur de longues périodes de 25 heures après déstabilisation par le chlorure de sodium.

La cinétique d'agrégation est accélérée à grande vitesse, ce qui entraîne la formation d'agrégats plus petits et plus circulaires grâce à des taux de cisaillement élevés. Le coagulant est mieux dispersé au cours des premières heures, ce qui empêche la formation de gros agrégats (plus de 5 mm) obtenus à faible cisaillement. Ils favorisent également la rupture et la restructuration, ce qui permet d'obtenir des agrégats plus denses. La taille finale des agrégats est liée au taux de cisaillement. La circularité est principalement liée à la taille des agrégats : les agrégats les plus gros ont les valeurs de circularité les plus faibles, tandis que les plus petits sont plus circulaires.

Perspectives

Plusieurs stratégies expérimentales pourraient être mises en œuvre pour améliorer et compléter les résultats obtenus.

Tout d'abord, la compréhension de l'origine de la stabilité du latex PBA-PMMA semble pertinente afin de déterminer le mécanisme d'agrégation le plus approprié. En effet, la déstabilisation par le chlorure de sodium à température ambiante s'est révélée assez délicate. Une quantité excessive de NaCl induit des problèmes de reproductibilité, car la coagulation est quasi-instantanée, provoquant la formation de très gros agrégats et une quantité légèrement plus faible entraîne une cinétique très lente et une déstabilisation de la suspension incomplète. Pour cela, d'autres types de coagulants pourraient être utilisés (sels de différentes valences, polymères, acides). De plus, il est possible de modifier le mode d'injection du coagulant ou les conditions physico-chimiques appliquées (température, pH, concentration en particules) afin de trouver les conditions les plus appropriées.

Il serait également intéressant de réaliser d'autres expériences d'agrégation en hydrodynamique séquencée, en alternant des taux de cisaillement faibles et élevés, avec des phases plus longues pour permettre d'atteindre un état stationnaire, et avec des séquences supplémentaires pour vérifier la réversibilité des phases d'agrégation et de rupture après plusieurs cycles. Le changement des valeurs de taux de cisaillement appliquées au cours des séquences conforterait les résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

L'hydrodynamique dans la cuve agitée est déterminée par des mesures 2D2C, qui ne peuvent déterminer que deux composantes de vitesse dans le plan de mesure. Pour déterminer la troisième composante de la vitesse, un système de mesure PIV 2D3C pourrait être mis en place. Le principe consiste à reconstruire le déplacement réel des particules 2D3C dans le plan de mesure en combinant les projections de deux caméras qui photographient les particules éclairées dans l'écoulement sous des angles différents (imagerie stéréoscopique).

Dans le cadre du projet ANR MORPHING, les résultats expérimentaux obtenus constituent une base de données qui sera ensuite utilisée pour développer des outils génériques permettant une compréhension avancée des processus d'agrégation des suspensions, afin de contrôler les propriétés morphologiques du produit solide formé et de proposer des innovations dans la conception des réacteurs.

Conclusions et perspectives

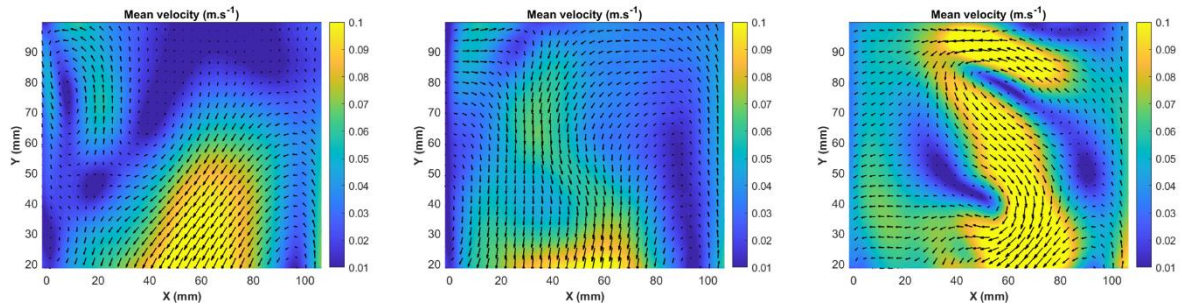
Sur la base d'images in situ acquises dans le réacteur de Taylor-Couette ou dans la cuve agitée pilote, des méthodes avancées d'analyse et de traitement d'images sont actuellement mises en œuvre au Laboratoire Georges Friedel (LGF) à Saint-Etienne pour éliminer les artefacts tels que le bruit, la différence de luminosité ou l'aspect flouté. En parallèle, différents modèles basés sur des outils de géométrie stochastique sont développés pour générer des images virtuelles d'agrégats et les ajuster d'un point de vue statistique aux images réelles, définissant ainsi des « jumeaux numériques ». Ces outils permettent d'extraire des informations quantitatives sur la morphologie 3D des agrégats (volume, volume convexe, surface, solidité et sphéricité) à partir d'images 2D (Doctorat de Léo Théodon, en cours).

Par ailleurs, les résultats de la PIV, acquis dans le cadre de ce travail de doctorat, sont actuellement utilisés à TBI (Toulouse Biotechnology Institute) pour valider les simulations numériques (CFD) caractérisant l'hydrodynamique locale dans la cuve agitée pilote (Travail post-doctoral de Seyedsalar Hoseini en cours). D'autre part, les résultats des expériences d'agrégation pourront être utilisés pour identifier les paramètres des noyaux d'agrégation et de rupture et développer un outil numérique permettant de coupler les modèles hydrodynamiques et de bilan de population afin d'optimiser la conception des réacteurs industriels.

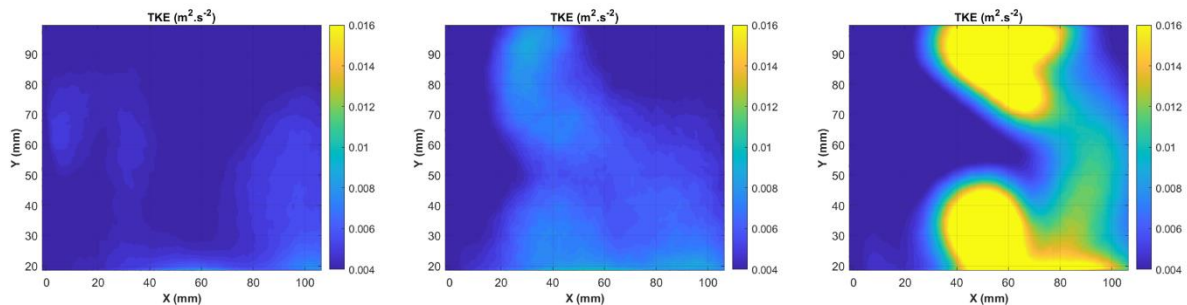
Annexes

1. Caractérisation de l'écoulement dans la cuve pilote

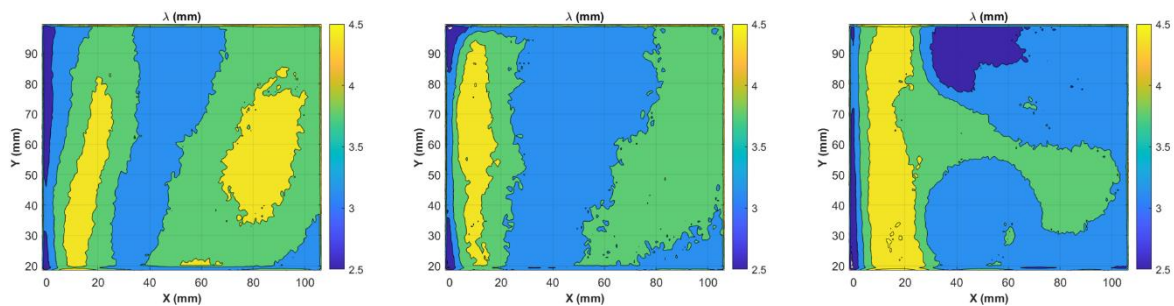
Des résultats supplémentaires de PIV (Particle Image Velocimetry) sont présentés sur la caractérisation de l'hydrodynamique locale dans la cuve agitée de 20 L (pilote).



Annexe 1- 1 : Champs moyens des vecteurs vitesse pour différentes positions de la contre-pale, respectivement position 1,2 et 3 (à 100 tr/min dans le plan de 108x108 mm²).

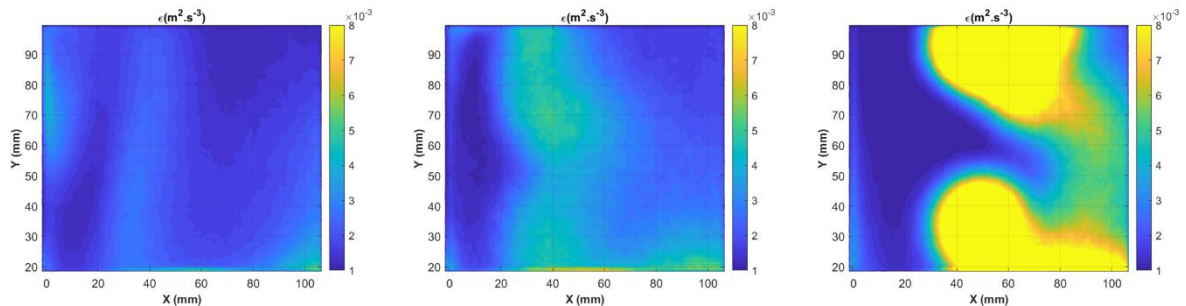


Annexe 1- 2 :Contours de l'énergie cinétique turbulente pour différentes positions de la contre-pale, respectivement position 1,2 et 3 (à 100 tr/min dans le plan de 108x108 mm²).

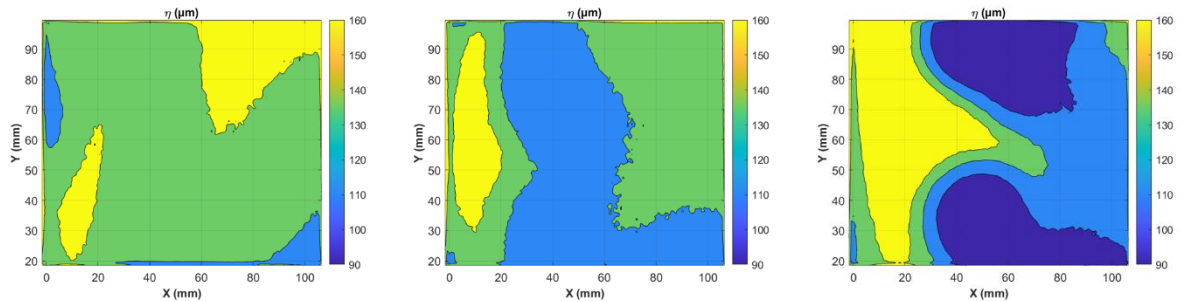


Annexes

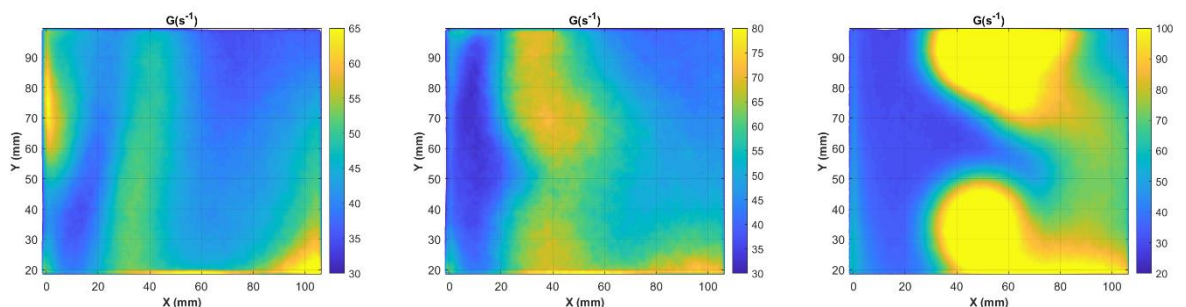
Annexe 1- 3 : Contours de la micro-échelle de Taylor pour différentes positions de la contre-pale, respectivement position 1,2 et 3 (à 100 tr/min dans le plan de 108x108 mm²).



Annexe 1- 4 : Contours du taux de dissipation estimé pour différentes positions de la contre-pale, respectivement position 1,2 et 3 (à 100 tr/min dans le plan de 108x108 mm²).

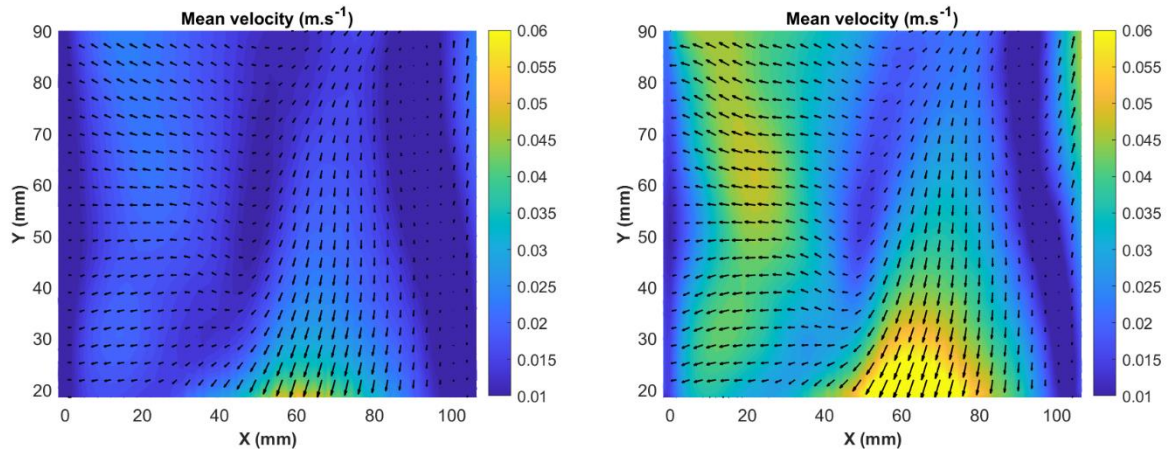


Annexe 1- 5 : Contours de l'échelle spatiale de Kolmogorov pour différentes positions de la contre-pale, respectivement position 1,2 et 3 (à 100 tr/min dans le plan de 108x108 mm²).

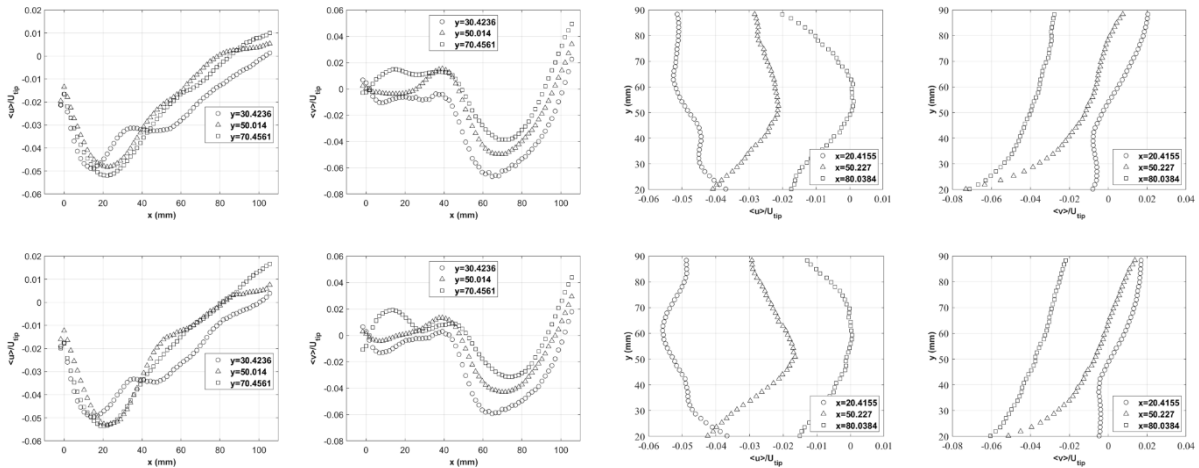


Annexe 1- 6 : Contours du taux de cisaillement pour différentes positions de la contre-pale, respectivement position 1,2 et 3 (à 100 tr/min dans le plan de 108x108 mm²).

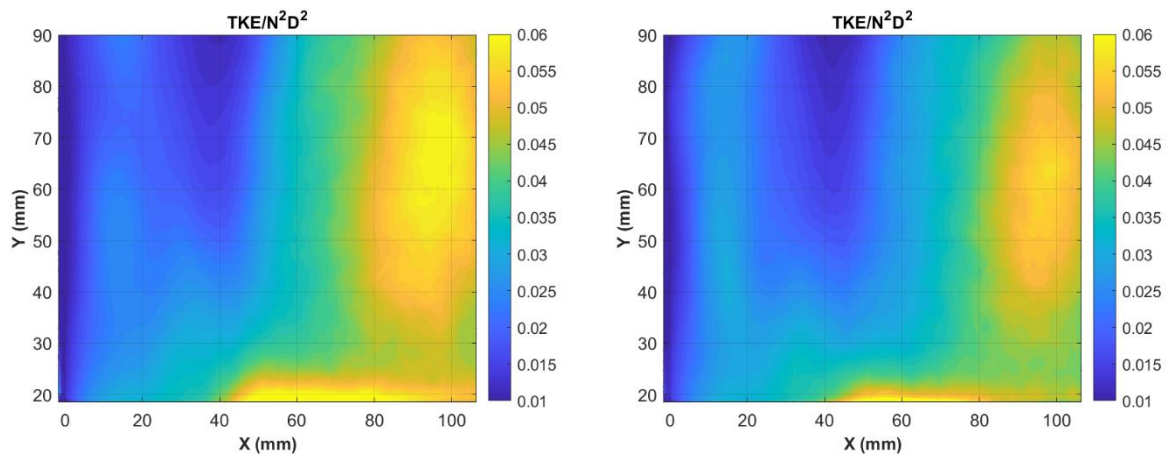
Annexes



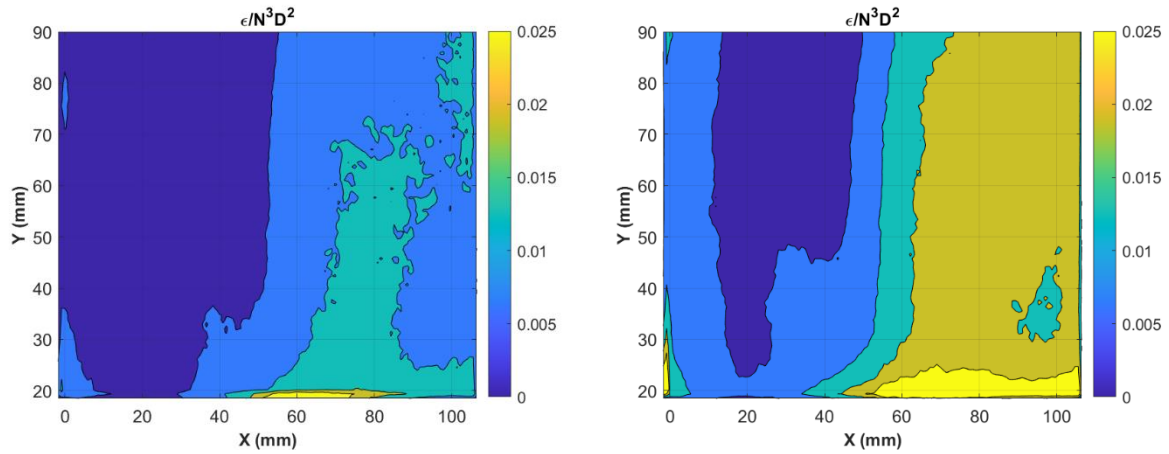
Annexe 1- 7 : Champs moyens des vecteurs vitesse et contours de leur résultante U à 50 et 100 tr/min (sans contre-pale dans le plan de 108x108 mm²).



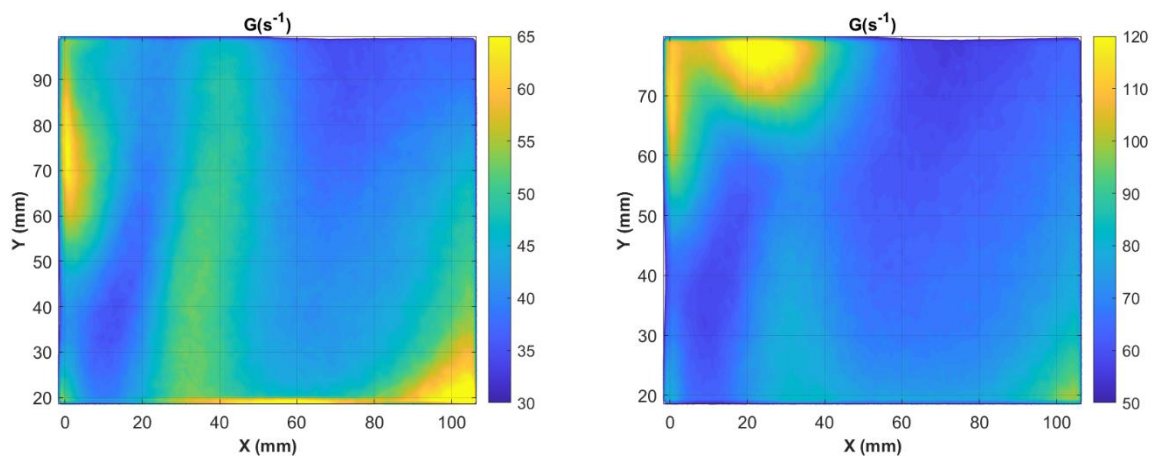
Annexe 1- 8 : Profils de vitesse radiale et axiale normalisées à 50 et 100 tr/min (sans contre-pale dans le plan de 108x108 mm²).



Annexe 1- 9 : Contours de l'énergie cinétique turbulente normalisée à 50 et 100 tr/min (sans contre-pale dans le plan de taille 108x108 mm²).

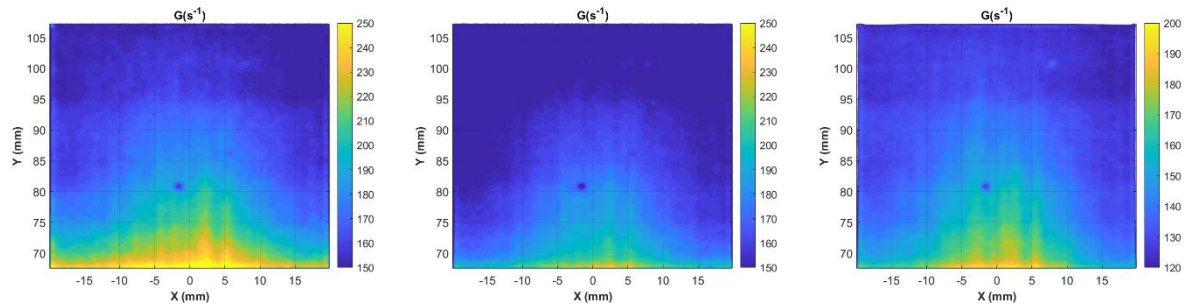


Annexe 1- 10 : Contours du taux de dissipation normalisé à 50 et 100 tr/min (sans contre-pale dans le plan de taille 108x108 mm²).



Annexe 1- 11 : Contours du taux de cisaillement à 50 et 100 tr/min (sans contre-pale dans le plan de taille 108x108 mm²).

Annexes



Annexe 1- 12 : Contours du taux de cisaillement dans un plan vertical proche de la paroi de la cuve (de taille de 40x40 mm²), respectivement avec contre-pale en position 1 et 2, et sans contre-pale (à 100 tr/min).

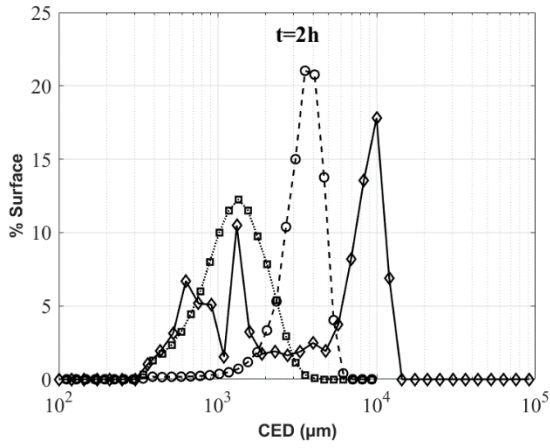
2. Etude de l'agrégation de latex en cuve agitée pilote

L'effet des conditions opératoires sur l'agrégation est examiné en comparant les distributions en surface et en nombre du diamètre équivalent et de la circularité des agrégats à différents temps des expériences.

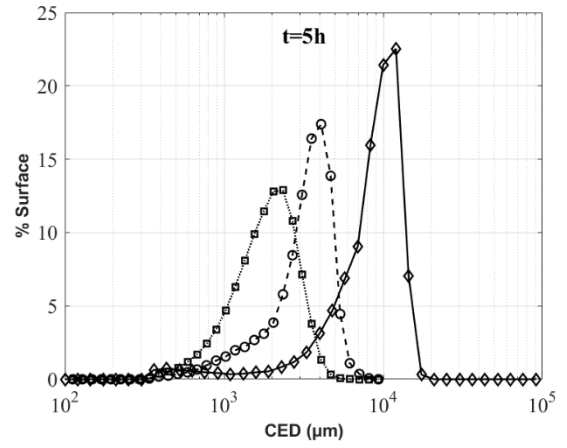
L'effet de la vitesse de rotation est présenté sur les Figures suivantes : Annexe 2- 1 (CED en % surface), Annexe 2- 2 (CED en % nombre), Annexe 2- 3 (circularité en % surface), Annexe 2- 4 (circularité en % nombre).

L'effet de la concentration du latex est présenté sur les Figures suivantes : Annexe 2- 5 (CED en % surface), Annexe 2- 6 (CED en % nombre), Annexe 2- 7 (circularité en % surface), Annexe 2- 8 (circularité en % nombre).

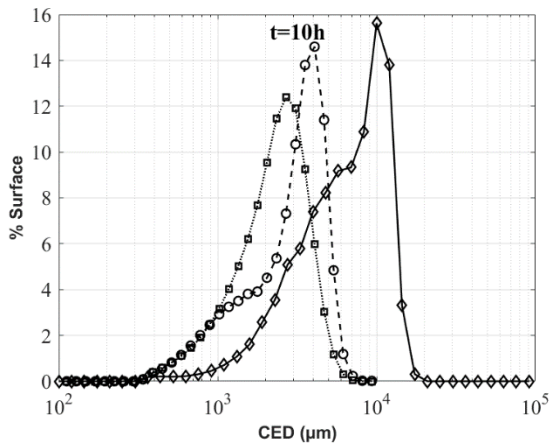
◆ 100rpm -○- 200rpm -■- 300rpm



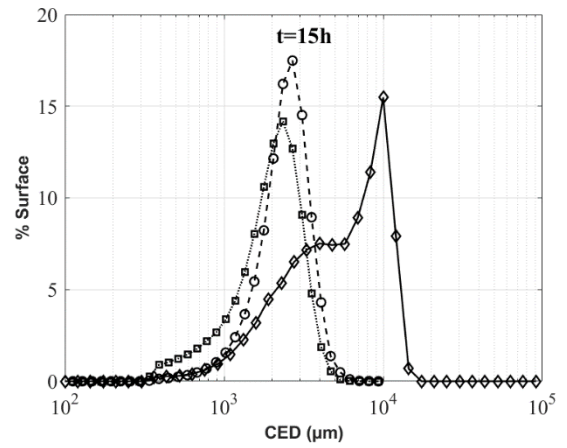
(a) t = 2 h



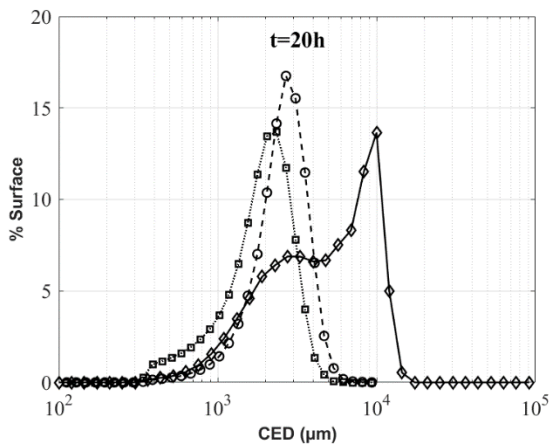
(b) t = 5 h



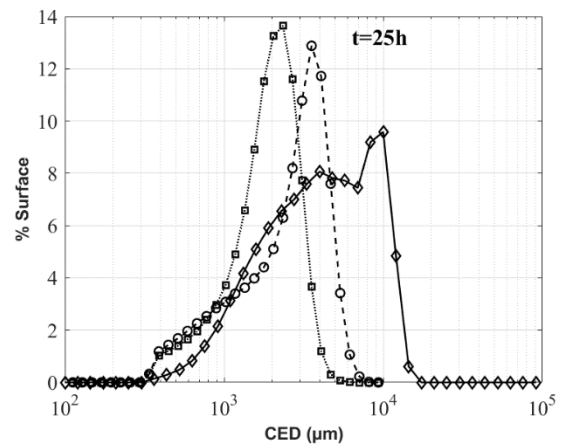
(c) t = 10 h



(d) t = 15 h



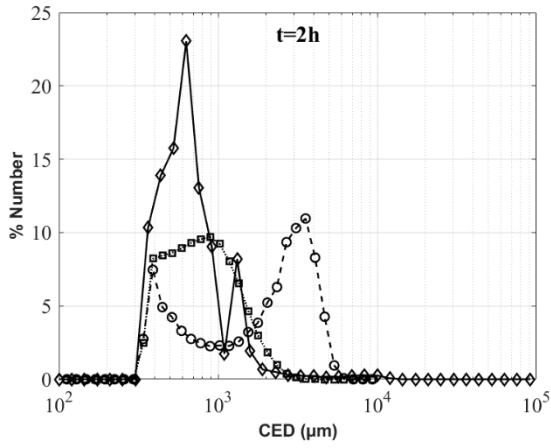
(e) t = 20 h



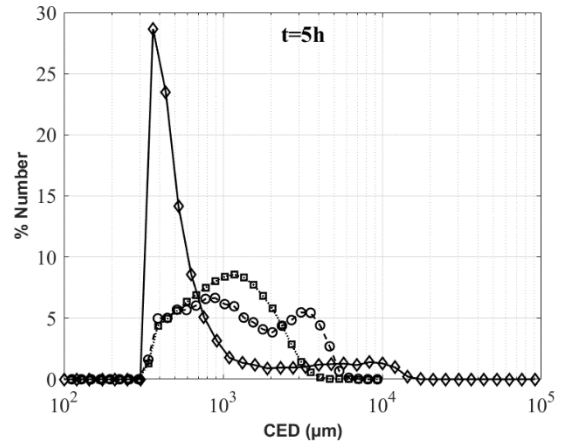
(f) t = 25 h

Annexe 2- 1 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions en surface du CED

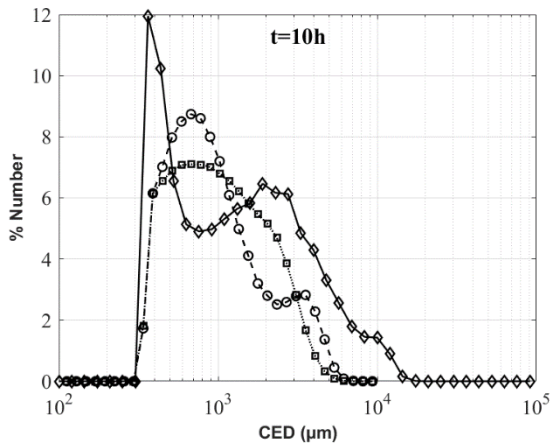
◆ 100rpm - ○ - 200rpm - □ - 300rpm



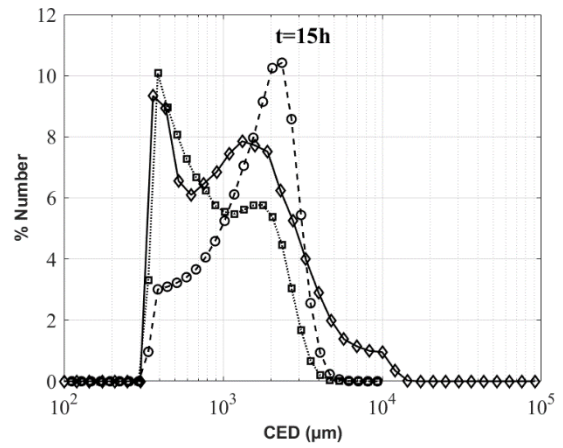
(a) t = 2 h



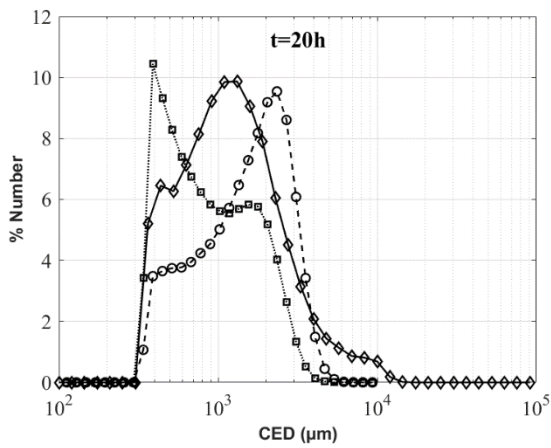
(b) t = 5 h



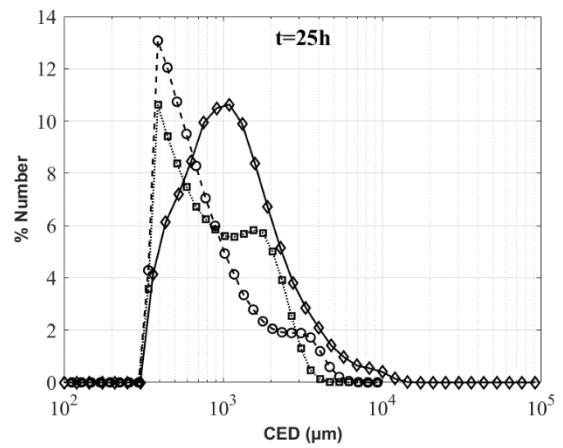
(c) t = 10 h



(d) t = 15 h



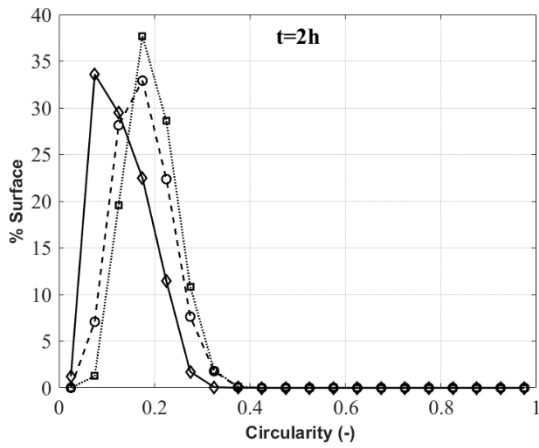
(e) t = 20 h



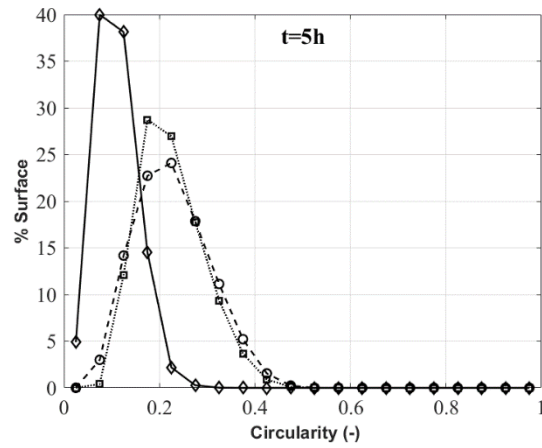
(f) t = 25 h

Annexe 2- 2 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions en nombre du CED

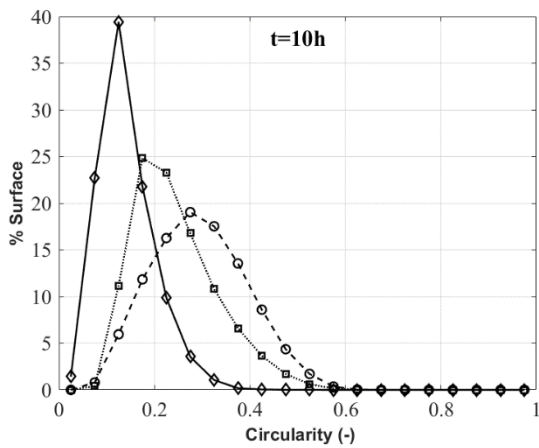
—◆— 100rpm - -○- 200rpm■..... 300rpm



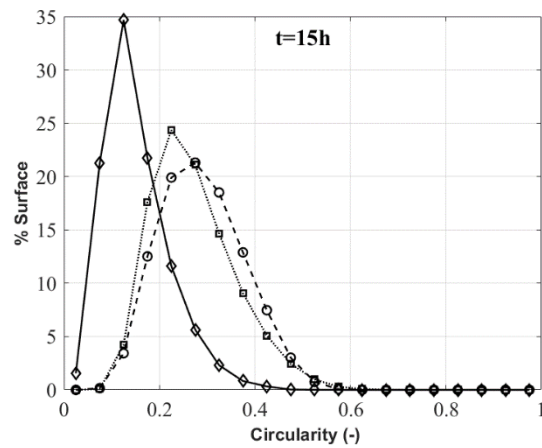
(a) t = 2 h



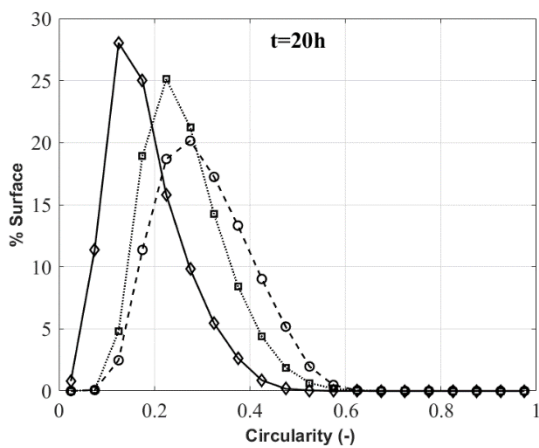
(b) t = 5 h



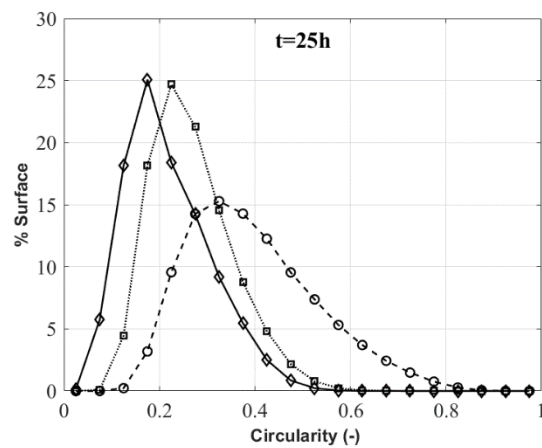
(c) t = 10 h



(d) t = 15 h



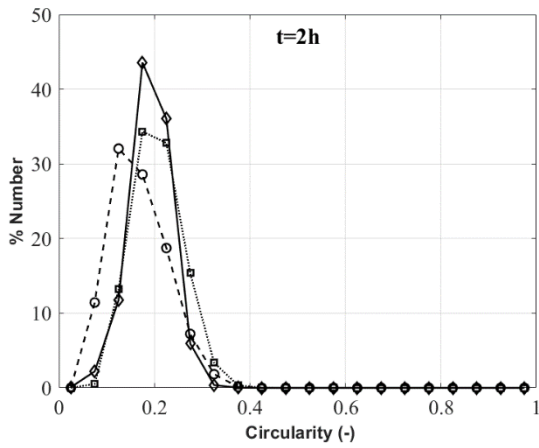
(e) t = 20 h



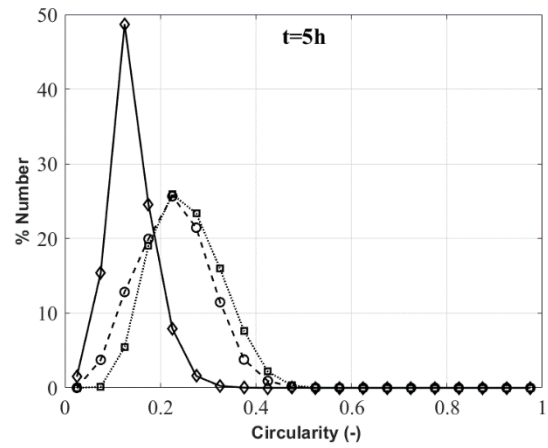
(f) t = 25 h

Annexe 2- 3 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions en surface de la circularité

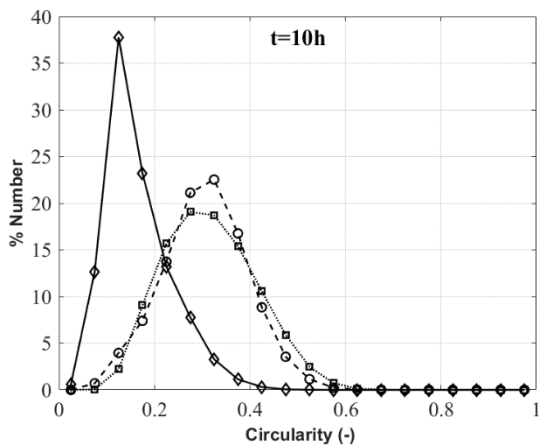
—◆— 100rpm - -○- 200rpm■..... 300rpm



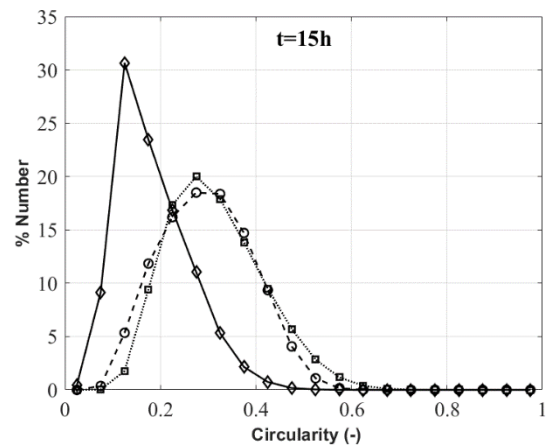
(a) t = 2 h



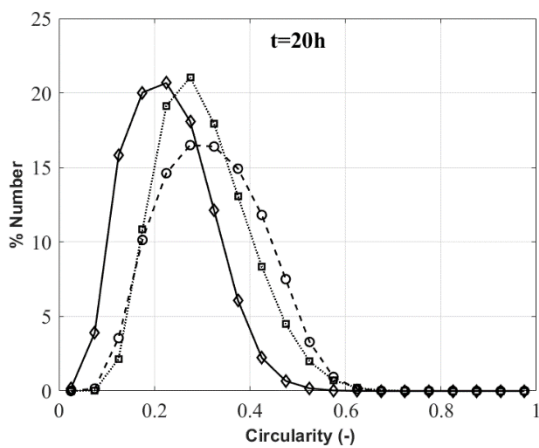
(b) t = 5 h



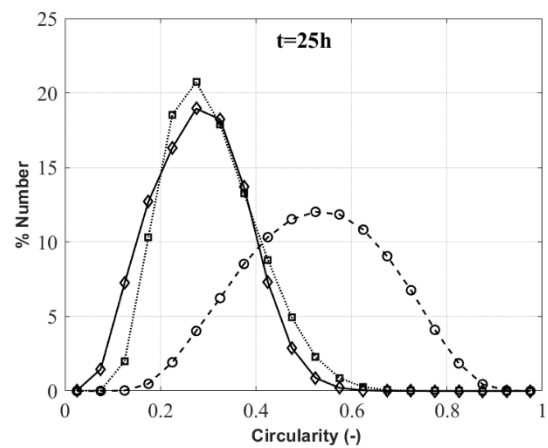
(c) t = 10 h



(d) t = 15 h



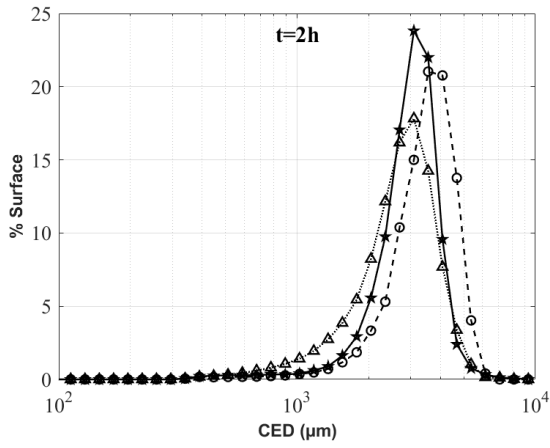
(e) t = 20 h



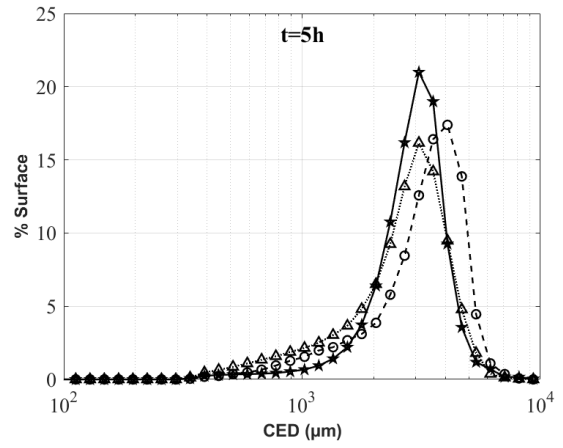
(f) t = 25 h

Annexe 2- 4 : Effet de la vitesse de rotation sur les distributions en surface de la circularité

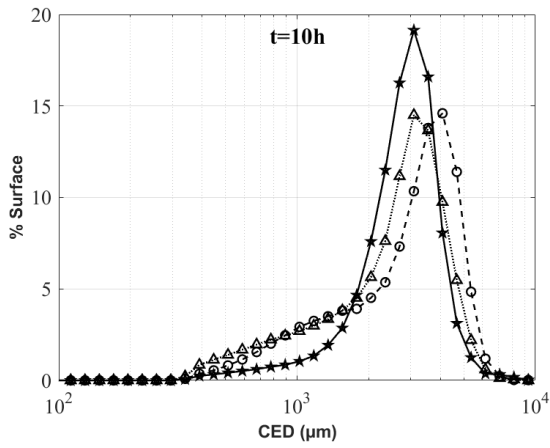
—★— 0.125%w - ○ - 0.25%w△..... 0.5%w



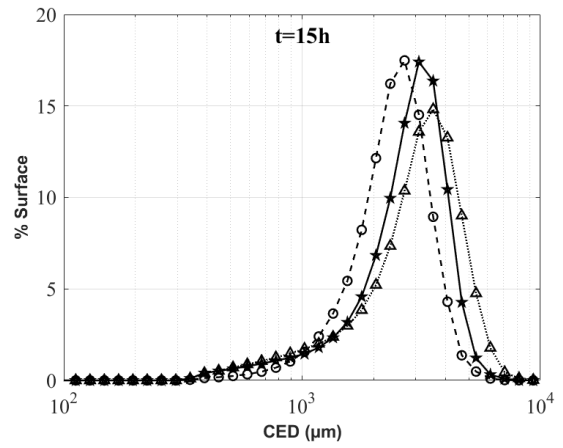
(a) t = 2 h



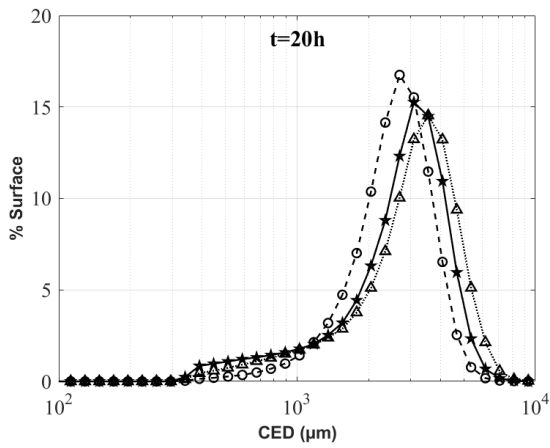
(b) t = 5 h



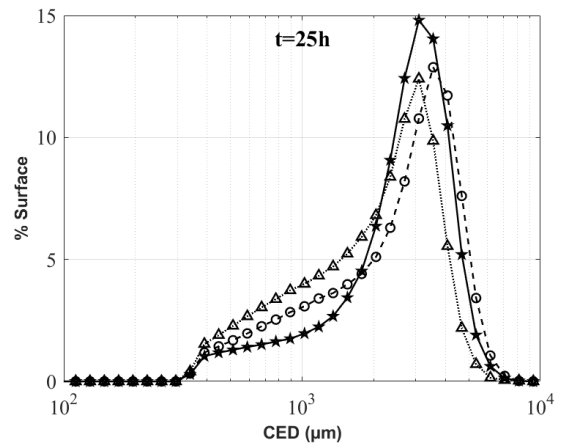
(c) t = 10 h



(d) t = 15 h



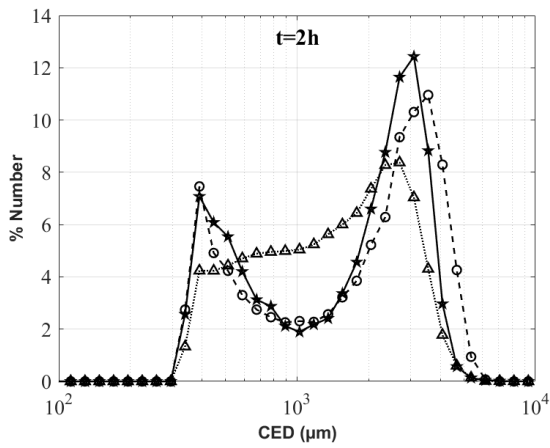
(e) t = 20 h



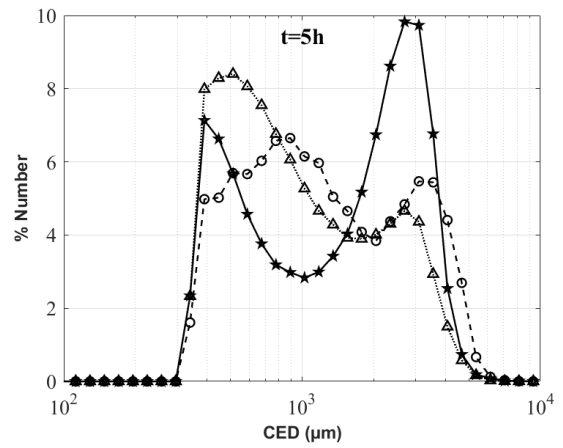
(f) t = 25 h

Annexe 2- 5 : Effet de la concentration du latex sur les distributions en surface du CED

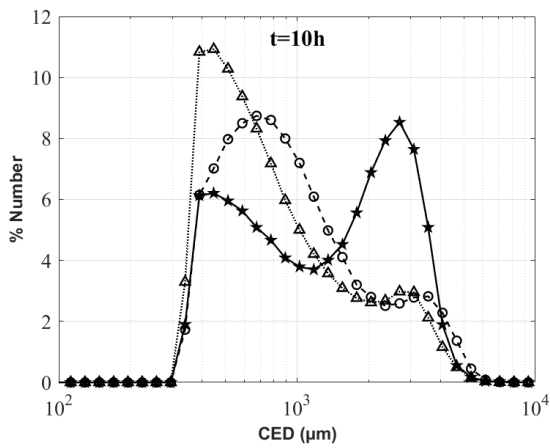
—★— 0.125%w - ○ - 0.25%w△..... 0.5%w



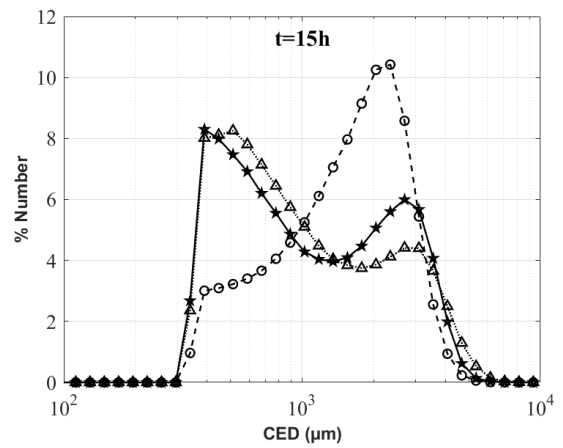
(a) t = 2 h



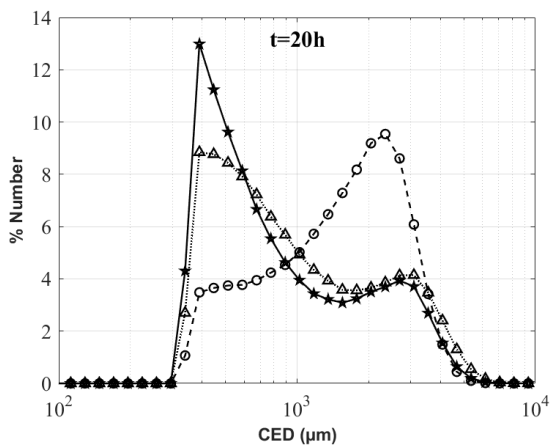
(b) t = 5 h



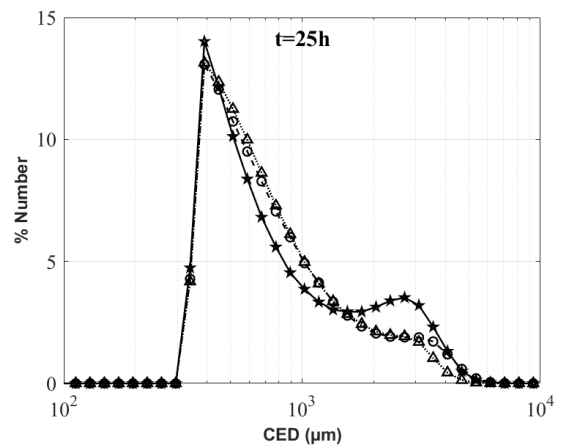
(c) t = 10 h



(d) t = 15 h



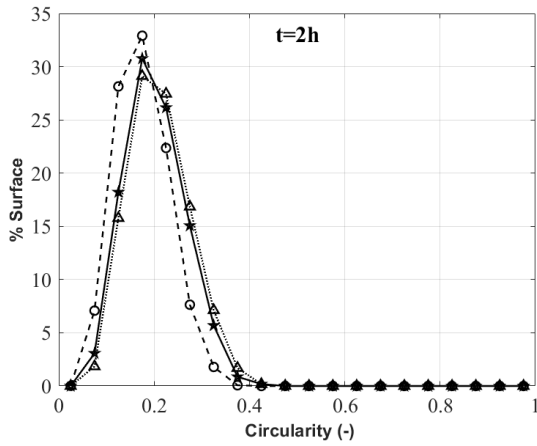
(e) t = 20 h



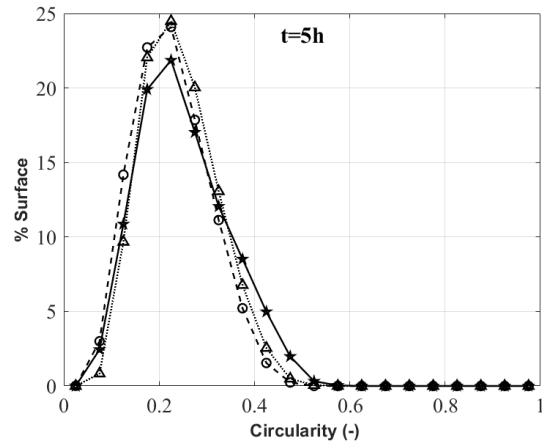
(f) t = 25 h

Annexe 2- 6 : Effet de la concentration du latex sur les distributions en nombre du CED

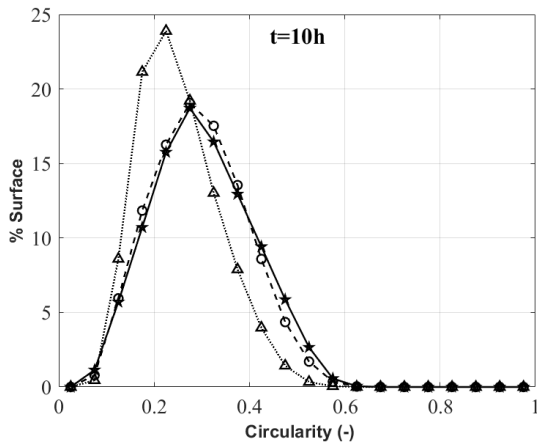
—★— 0.125%w - ○ - 0.25%w△..... 0.5%w



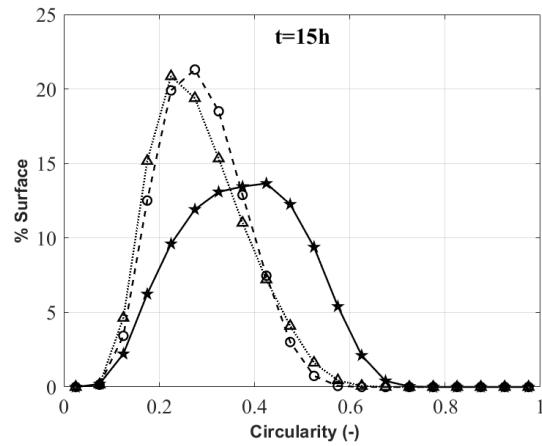
(a) t = 2 h



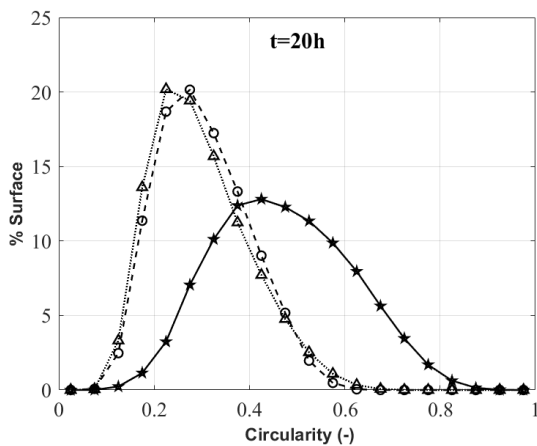
(b) t = 5 h



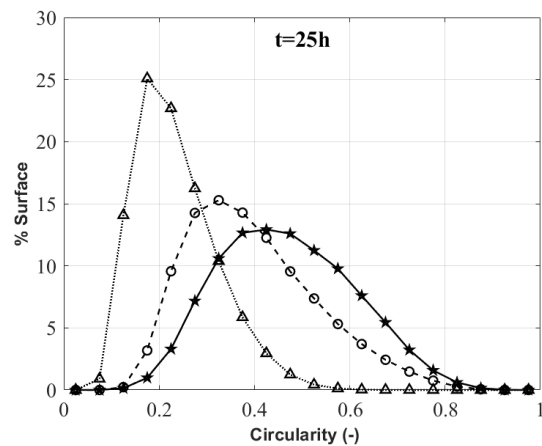
(c) t = 10 h



(d) t = 15 h



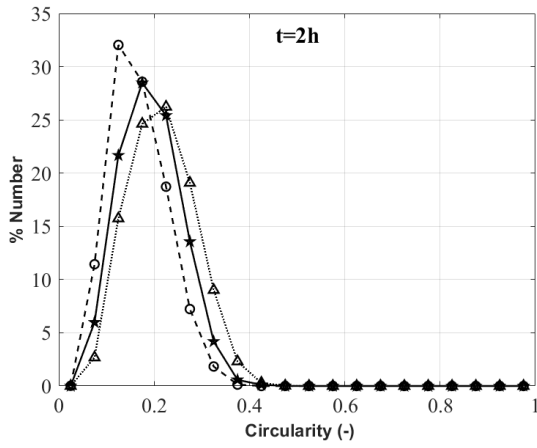
(e) t = 20 h



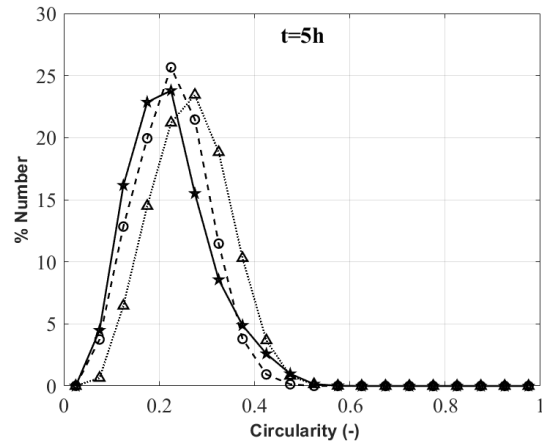
(f) t = 25 h

Annexe 2- 7 : Effet de la concentration du latex sur les distributions en surface de la circularité

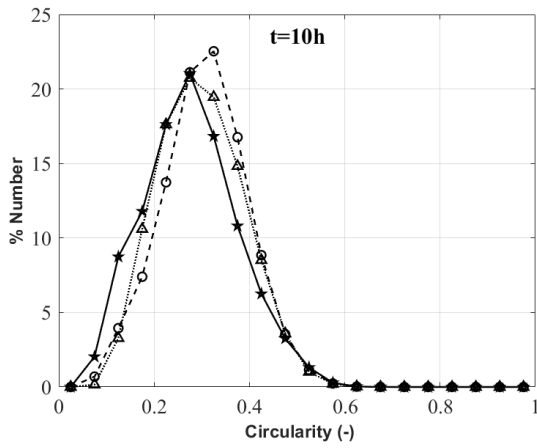
—★— 0.125%w - ○ - 0.25%w△..... 0.5%w



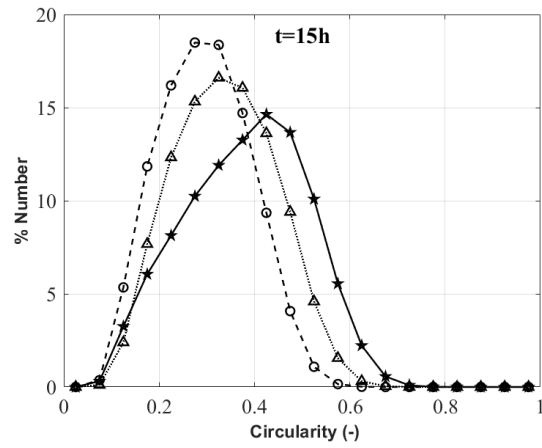
(a) t = 2 h



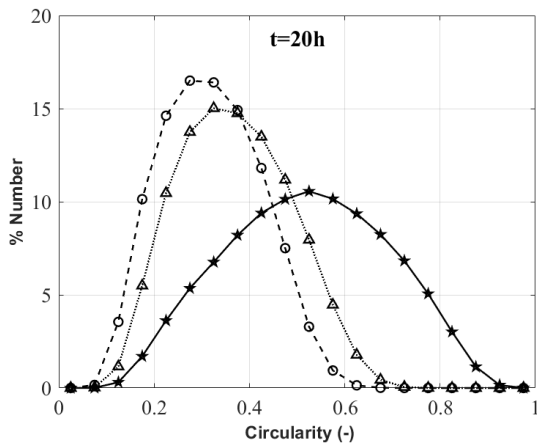
(b) t = 5 h



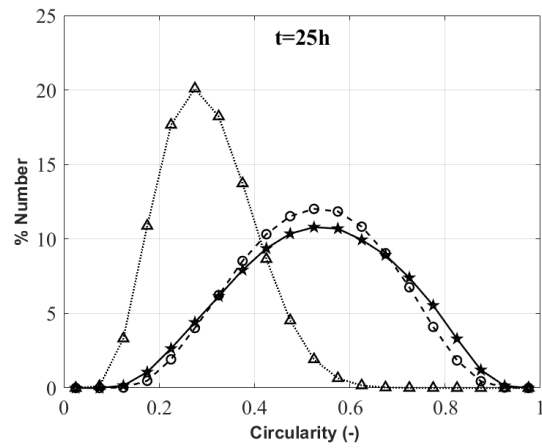
(c) t = 10 h



(d) t = 15 h



(e) t = 20 h



(f) t = 25 h

Annexe 2- 8 : Effet de la concentration du latex sur les distributions en nombre de la circularité

Bibliographie

- Aerstin, F., Street, G., 2012. Applied Chemical Process Design. Springer Science & Business Media.
- Analyseur d'images (taille et forme des particules) Morphologi G3 | Support produit | Malvern Panalytical [WWW Document], n.d. URL <https://www.malvernpanalytical.com/fr/support/product-support/morphologi-range/morphologi-g3> (accessed 2.2.24).
- Andereck, C.D., Liu, S.S., Swinney, H.L., 1986. Flow regimes in a circular Couette system with independently rotating cylinders. *Journal of Fluid Mechanics* 164, 155–183. <https://doi.org/10.1017/S0022112086002513>
- Berka, M., Rice, J.A., 2005. Relation between Aggregation Kinetics and the Structure of Kaolinite Aggregates. *Langmuir* 21, 1223–1229. <https://doi.org/10.1021/la0478853>
- Boller, M., Blaser, S., 1998. Particles under stress. *Water Science and Technology* 37, 9–29. <https://doi.org/10.2166/wst.1998.0367>
- Bordes, C., 2001. Caractérisation optique de milieux dispersés concentrés sous écoulement (These de doctorat). Toulouse, INPT.
- Bradley, D., Roth, G., 2007. Adaptive Thresholding using the Integral Image. *J. Graphics Tools* 12, 13–21. <https://doi.org/10.1080/2151237X.2007.10129236>
- Bratby, J., 1980. Coagulation and Flocculation: With an Emphasis on Water and Wastewater Treatment. Uplands Press.
- Campolo, M., Paglianti, A., Soldati, A., 2002. Fluid Dynamic Efficiency and Scale-up of a Retreated Blade Impeller CSTR. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 164–172. <https://doi.org/10.1021/ie010225y>
- Campolo, M., Soldati, A., 2002. Appraisal of Fluid Dynamic Efficiency of Retreated-Blade and Turbofoil Impellers in Industrial-Size CSTRs. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 1370–1377. <https://doi.org/10.1021/ie010561e>
- Chakraborti, R.K., Atkinson, J.F., Van Benschoten, J.E., 2000. Characterization of Alum Flocc by Image Analysis. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3969–3976. <https://doi.org/10.1021/es990818o>
- Chapman, D.L., 1913. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 25, 475–481. <https://doi.org/10.1080/14786440408634187>

Bibliographie

- Chassaing, P., 2000. Turbulence En Mécanique Des Fluides—Analyse Du Phénomène En Vue De Sa Modélisation Par l'ingénieur.
- Coufort - Saudejaud, C., Bouyer, D., Line, A., 2005. Flocculation related to local hydrodynamics in a Taylor–Couette reactor and in a jar. *Chemical Engineering Science* - CHEM ENG SCI 60, 2179–2192. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.10.038>
- Coufort, C., 2004a. Etude expérimentale de la floculation en réacteur de Taylor-Couette : influence de l'hydrodynamique sur les phénomènes d'agrégation et de rupture (thesis). <http://www.theses.fr>. Toulouse, INSA.
- Coufort, C., 2004b. Etude expérimentale de la floculation en réacteur de Taylor-Couette : influence de l'hydrodynamique sur les phénomènes d'agrégation et de rupture (These de doctorat). Toulouse, INSA.
- Duan, J., Gregory, J., 2003. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science* 100–102, 475–502. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00067-2)
- Ehrl, L., Soos, M., Morbidelli, M., 2008a. Dependence of Aggregate Strength, Structure, and Light Scattering Properties on Primary Particle Size under Turbulent Conditions in Stirred Tank. *Langmuir* 24, 3070–3081. <https://doi.org/10.1021/la7032302>
- Ehrl, L., Soos, M., Morbidelli, M., 2008b. Dependence of Aggregate Strength, Structure, and Light Scattering Properties on Primary Particle Size under Turbulent Conditions in Stirred Tank. *Langmuir* 24, 3070–3081. <https://doi.org/10.1021/la7032302>
- Fernandes del Pozo, D., Line, A., Van Geem, K., Nopens, I., 2020. Experimental analysis of hydrodynamics induced by an axial impeller in a non-Newtonian fluid at different flow regimes. *AIChE Journal* 66.
- Florio, B.J., Fawell, P.D., Small, M., 2019. The use of the perimeter-area method to calculate the fractal dimension of aggregates. *Powder Technology* 343, 551–559. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.11.030>
- Fournier, É., 2002. Modélisation et simulation des écoulements réactifs turbulents : validation et évaluation de la résolution de l'équation de transport de la fonction de densité de probabilité jointe de la composition (PDF) dans un réacteur de précipitation de type Taylor-Couette (Theses). Institut National Polytechnique de Lorraine.
- François, R.J., 1987. Strength of aluminium hydroxide flocs. *Water Research* 21, 1023–1030. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(87\)90023-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(87)90023-6)
- Frappier, G., Lartiges, B.S., Skali-Lami, S., 2010. Floc cohesive force in reversible aggregation: a Couette laminar flow investigation. *Langmuir* 26, 10475–10488. <https://doi.org/10.1021/la9046947>

Bibliographie

- Furukawa, H., Kato, Y., Inoue, Y., Kato, T., Tada, Y., Hashimoto, S., 2012. Correlation of Power Consumption for Several Kinds of Mixing Impellers. *International Journal of Chemical Engineering* 2012, e106496. <https://doi.org/10.1155/2012/106496>
- Gabelle, J., 2012. Analyse locale et globale de l'hydrodynamique et du transfert de matière dans des fluides à rhéologie complexe caractéristiques des milieux de fermentation (These de doctorat). Toulouse, INSA.
- Gabelle, J.-C., Morchain, J., Anne-Archard, D., Augier, F., Liné, A., 2013. Experimental determination of the shear rate in a stirred tank with a non-newtonian fluid: Carbopol. *AIChE Journal* 59, 2251–2266. <https://doi.org/10.1002/aic.13973>
- Gabelle, J.-C., Morchain, J., Line, A., 2016. Kinetic Energy Transfer between First Proper Orthogonal Decomposition Modes in a Mixing Tank. *Chemical Engineering & Technology* 40. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600674>
- Gouy, M., 1910. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.* 9, 457–468. <https://doi.org/10.1051/jphystap:019100090045700>
- Gregory, J., 2009. Monitoring particle aggregation processes. *Advances in Colloid and Interface Science, Colloids, polymers and surfactants. Special Issue in honour of Brian Vincent* 147–148, 109–123. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.003>
- Guerin, L., 2017. Evolution des propriétés morphologiques de floes de latex en réacteur de Taylor-Couette (These de doctorat). Toulouse, INPT.
- Guérin, L., Coufort-Saudejaud, C., Liné, A., Frances, C., 2017a. Dynamics of aggregate size and shape properties under sequenced flocculation in a turbulent Taylor-Couette reactor. *Journal of Colloid and Interface Science* 491, 167–178. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.12.042>
- Guérin, L., Coufort-Saudejaud, C., Liné, A., Frances, C., 2017b. Dynamics of aggregate size and shape properties under sequenced flocculation in a turbulent Taylor-Couette reactor. *Journal of Colloid and Interface Science* 491, 167–178. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.12.042>
- Guérin, L., Frances, C., Liné, A., Coufort-Saudejaud, C., 2019. Fractal dimensions and morphological characteristics of aggregates formed in different physico-chemical and mechanical flocculation environments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 560, 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.017>
- Hamaker, H.C., 1937. The London—van der Waals attraction between spherical particles. *Physica* 4, 1058–1072. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(37\)80203-7](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(37)80203-7)

Bibliographie

- Hamieh, A., Coufort-Saudejaud, C., Couffin, A., Liné, A., Frances, C., 2023. Temperature influence on MBS latex aggregate morphology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 676, 132139. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132139>
- Harribey, T., 2011. Simulation numérique directe de la turbulence en présence d'une paroi ablable (These de doctorat). Toulouse, ISAE.
- Henry, D.C., 1931. The cataphoresis of suspended particles. Part I.—The equation of cataphoresis. *Proc. R. Soc. Lond. A* 133, 106–129. <https://doi.org/10.1098/rspa.1931.0133>
- Hunter, R.J., Ottewill, R.H., Rowell, R.L., Ottewill, R.H., Rowell, R.L., 2013. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Academic Press.
- Israelachvili, J. (Ed.), 1992. *Intermolecular and surface forces*, 2nd ed. ed. Academic Press London.
- Jarvis, P., Jefferson, B., Gregory, J., Parsons, S.A., 2005. A review of floc strength and breakage. *Water Research* 39, 3121–3137. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.022>
- Kato, Y., Tada, Y., Takeda, Y., Hirai, Y., Nagatsu, Y., 2009. Correlation of Power Consumption for Propeller and Pfaudler Type Impellers. *Journal of Chemical Engineering of Japan - J CHEM ENG JPN* 42, 6–9. <https://doi.org/10.1252/jcej.08we222>
- Keane, R.D., Adrian, R.J., 1992. Theory of cross-correlation analysis of PIV images. *Applied Scientific Research* 49, 191–215. <https://doi.org/10.1007/BF00384623>
- Kostansek, E., 2004. Controlled coagulation of emulsion polymers. *Journal of Coatings Technology and Research* 1, 41–44. <https://doi.org/10.1007/s11998-004-0023-1>
- Kusters, K.A., Wijers, J.G., Thoenes, D., 1997. Aggregation kinetics of small particles in agitated vessels. *Chemical Engineering Science* 52, 107–121. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(96\)00375-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00375-2)
- Lachin, K., 2016. De la stabilité à la coagulation de latex acrylique : étude des mécanismes et mise en oeuvre en milliréacteur (These de doctorat). Toulouse, INPT.
- Lachin, K., Le Sauze, N., Di Miceli Raimondi, N., Aubin, J., Gourdon, C., Cabassud, M., 2017. Aggregation and breakup of acrylic latex particles inside millimetric scale reactors. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, EPIC2015* 113, 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.09.021>
- Lee, C., Kramer, T.A., 2004. Prediction of three-dimensional fractal dimensions using the two-dimensional properties of fractal aggregates. *Adv Colloid Interface Sci* 112, 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.07.001>

Bibliographie

- Lehmann, G., Legland, D., 2012. Efficient N-Dimensional surface estimation using Crofton formula and run-length encoding. *The Insight Journal*. <https://doi.org/10.54294/wdu86d>
- Li, M., White, G., Wilkinson, D., Roberts, K.J., 2005. Scale up study of retreat curve impeller stirred tanks using LDA measurements and CFD simulation. *Chemical Engineering Journal* 108, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.01.005>
- Li, M., White, G., Wilkinson, D., Roberts, K.J., 2004. LDA Measurements and CFD Modeling of a Stirred Vessel with a Retreat Curve Impeller. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 6534–6547. <https://doi.org/10.1021/ie034222s>
- Li, Y., Xu, G., Chen, M., Wang, K., 1997. Slow Pelleting Coagulation of MBS Latex. *Chemical Engineering Research and Design, Process and Product Development* 75, 81–86. <https://doi.org/10.1205/026387697523246>
- Lumley, J., 1967. *Atmospheric Turbulence and Wave Propagation. The Structure of Inhomogeneous Turbulence.*
- Maggi, F., Winterwerp, J.C., 2004. Method for computing the three-dimensional capacity dimension from two-dimensional projections of fractal aggregates. *Phys. Rev. E* 69, 011405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.69.011405>
- Marchisio, D.L., Soos, M., Sefcik, J., Morbidelli, M., 2006. Role of turbulent shear rate distribution in aggregation and breakage processes. *AIChE Journal* 52, 158–173. <https://doi.org/10.1002/aic.10614>
- Mastersizer | PDF | Diffraction | Optics [WWW Document], n.d. . Scribd. URL <https://www.scribd.com/document/265874090/mastersizer> (accessed 2.2.24).
- Measurement Principles of PIV - Dantec Dynamics, n.d. . Dantec Dynamics | Precision Measurement Systems & Sensors. URL <https://www.dantecdynamics.com/solutions/fluid-mechanics/particle-image-velocimetry-piv/measurement-principles-of-piv/> (accessed 2.6.24).
- Moreau, J., Liné, A., 2006. Proper orthogonal decomposition for the study of hydrodynamics in a mixing tank. *AIChE Journal* 52, 2651–2655. <https://doi.org/10.1002/aic.10854>
- Nagata, S., 1975. *Mixing: Principles and Applications.* Kodansha.
- Navarro, C., GIROIS, S., Bay, E., Saint-Martin, J.-C., 2012. Process for core shell impact modifiers and impact modified thermoplastic composition with enhanced hydrolytic resistance. EP2465884A1.
- Oles, V., 1992a. Shear-induced aggregation and breakup of polystyrene latex particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 154, 351–358. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90149-G](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90149-G)

Bibliographie

- Oles, V., 1992b. Shear-induced aggregation and breakup of polystyrene latex particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 154, 351–358. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90149-G](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90149-G)
- Park, S., Seo, M.-K., 2011. *Interface science and composites*. Academic Press, Amsterdam.
- Parker, D.S., Kaufman, W.J., Jenkins, D., 1972. Floc Breakup in Turbulent Flocculation Processes. *Journal of the Sanitary Engineering Division* 98, 79–99. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0001389>
- Particle Size Result Interpretation: Number vs. Volume Distributions [WWW Document], n.d. URL <https://www.horiba.com/int/scientific/products/particle-characterization/particle-education/particle-size-result-interpretation-number-vs-volume-distributions/> (accessed 2.3.24).
- Perry, R.B., 1987. Principles of Colloid and Surface Chemistry, Second Edition (Hiemenz, P. C.). *J. Chem. Educ.* 64, A328. <https://doi.org/10.1021/ed064pA328.3>
- Prieve, D.C., Russel, W.B., 1988. Simplified predictions of Hamaker constants from Lifshitz theory. *Journal of Colloid and Interface Science* 125, 1–13. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90048-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90048-3)
- Racina, A., Liu, Z., Kind, M., 2010. Mixing in Taylor-Couette Flow, in: Bockhorn, H., Mewes, D., Peukert, W., Warnecke, H.-J. (Eds.), *Micro and Macro Mixing: Analysis, Simulation and Numerical Calculation, Heat and Mass Transfer*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 125–139. https://doi.org/10.1007/978-3-642-04549-3_8
- Rahmani, N.H.G., Dabros, T., Masliyah, J.H., 2004. Evolution of asphaltene floc size distribution in organic solvents under shear. *Chemical Engineering Science* 59, 685–697. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.10.017>
- Rampnoux, S., Sauderais, G., Ramadan, I., Moreau, S., 2022. Utilisation de la Vélométrie par Images de Particules pour mesurer la cartographie de la vitesse acoustique dans un conduit avec un écoulement. Presented at the 16ème Congrès Français d’Acoustique, CFA2022.
- Rivollier, S., 2010. Analyse d’image géométrique et morphométrique par diagrammes de forme et voisinages adaptatifs généraux (phdthesis). Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Romphopak, P., 2021a. Effets de configuration et de conditions opératoires sur la réduction de turbidité dans un clarificateur à jet (These de doctorat). Toulouse, INSA.
- Romphopak, P., 2021b. Effets de configuration et de conditions opératoires sur la réduction de turbidité dans un clarificateur à jet (These de doctorat). Toulouse, INSA.

Bibliographie

- Sato, D., Kobayashi, M., Adachi, Y., 2004. Effect of floc structure on the rate of shear coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science* 272, 345–351. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.11.058>
- Selomulya, C., Amal, R., Bushell, G., Waite, T.D., 2001. Evidence of Shear Rate Dependence on Restructuring and Breakup of Latex Aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science* 236, 67–77. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7372>
- Selomulya, C., Bushell, G., Amal, R., Waite, T.D., 2004. Aggregate properties in relation to aggregation conditions under various applied shear environments. *International Journal of Mineral Processing, Solid Liquid Separation Systems* 73, 295–307. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2003.09.003>
- Selomulya, C., Bushell, G., Amal, R., Waite, T.D., 2003. Understanding the role of restructuring in flocculation: The application of a population balance model. *Chemical Engineering Science* 58, 327–338. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00523-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00523-7)
- Serra, T., Casamitjana, X., 1998. Structure of the Aggregates During the Process of Aggregation and Breakup Under a Shear Flow. *Journal of Colloid and Interface Science* 206, 505–511. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5714>
- Serra, T., Colomer, J., Casamitjana, X., 1997. Aggregation and Breakup of Particles in a Shear Flow. *Journal of Colloid and Interface Science* 187, 466–473. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4710>
- Sharp, K.V., Kim, K.C., Adrian, R., 2000. Dissipation Estimation Around a Rushton Turbine Using Particle Image Velocimetry, in: Adrian, R.J., Durão, D.F.G., Durst, F., Heitor, M.V., Maeda, M., Whitelaw, J.H. (Eds.), *Laser Techniques Applied to Fluid Mechanics*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 337–354. https://doi.org/10.1007/978-3-642-56963-0_22
- Sirasitthichoke, C., Armenante, P., 2017a. Power Dissipation and Power Correlations for a Retreat-Blade Impeller under Different Baffling Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02634>
- Sirasitthichoke, C., Armenante, P.M., 2017b. Power Dissipation and Power Number Correlations for a Retreat-Blade Impeller under Different Baffling Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 10123–10133. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02634>
- Sirasitthichoke, C., Armenante, P.M., 2017c. Power Dissipation and Power Number Correlations for a Retreat-Blade Impeller under Different Baffling Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 10123–10133. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02634>

Bibliographie

- Sirasitthichoke, C., Salloum, S., Armenante, P.M., 2022. Power number and hydrodynamic characterization of a stirred vessel equipped with a Retreat-Blade Impeller and different types of pharmaceutical single baffles. *Chemical Engineering Science* 257, 117725. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117725>
- Smoczyński, L., Ratnaweera, H., Kosobucka, M., Smoczyński, M., 2014. Image analysis of sludge aggregates. *Separation and Purification Technology* 122, 412–420. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.09.030>
- Soos, M., Ehrl, L., Bäbler, M.U., Morbidelli, M., 2010a. Aggregate Breakup in a Contracting Nozzle. *Langmuir* 26, 10–18. <https://doi.org/10.1021/la903982n>
- Soos, M., Ehrl, L., Bäbler, M.U., Morbidelli, M., 2010b. Aggregate Breakup in a Contracting Nozzle. *Langmuir* 26, 10–18. <https://doi.org/10.1021/la903982n>
- Soos, M., Moussa, A.S., Ehrl, L., Sefcik, J., Wu, H., Morbidelli, M., 2008. Effect of shear rate on aggregate size and morphology investigated under turbulent conditions in stirred tank. *Journal of Colloid and Interface Science* 319, 577–589. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.12.005>
- Soos, M., Sefcik, J., Morbidelli, M., 2006. 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, 2349–2363. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.11.001>
- Sorensen, C.M., 2001a. Light Scattering by Fractal Aggregates: A Review. *Aerosol Science and Technology* 35, 648–687. <https://doi.org/10.1080/02786820117868>
- Sorensen, C.M., 2001b. Light Scattering by Fractal Aggregates: A Review. *Aerosol Science and Technology* 35, 648–687. <https://doi.org/10.1080/02786820117868>
- Spicer, P.T., Pratsinis, S.E., 1996. Shear-induced flocculation: The evolution of floc structure and the shape of the size distribution at steady state. *Water Research* 30, 1049–1056. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00253-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00253-7)
- Spicer, P.T., Pratsinis, S.E., Raper, J., Amal, R., Bushell, G., Meesters, G., 1998. Effect of shear schedule on particle size, density, and structure during flocculation in stirred tanks. *Powder Technology* 97, 26–34. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(97\)03389-5](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(97)03389-5)
- Spicer, P.T., Pratsinis, S.E., Trennepohl, M.D., Meesters, G.H.M., 1996. Coagulation and Fragmentation: The Variation of Shear Rate and the Time Lag for Attainment of Steady State. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 3074–3080. <https://doi.org/10.1021/ie950786n>

Bibliographie

- Stern, O., 1924. Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 30, 508–516. <https://doi.org/10.1002/bbpc.192400182>
- Sze, A., Erickson, D., Ren, L., Li, D., 2003. Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current–time relationship in electroosmotic flow. *Journal of Colloid and Interface Science* 261, 402–410. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00142-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00142-5)
- Tang, S., Preece, J., McFarlane, C., Zhang, Z., 2000. Fractal morphology and breakage of DLCA and RLCA aggregates. *Journal of colloid and interface science* 221, 114–123. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6565>
- Taylor, 1960. *The Scientific Papers of Sir Geoffrey Ingram Taylor: Volume 2, Meteorology, Oceanography and Turbulent Flow*. Cambridge University Press.
- Taylor, G.I., 1923. VIII. Stability of a viscous liquid contained between two rotating cylinders. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* 223, 289–343. <https://doi.org/10.1098/rsta.1923.0008>
- Théodon, L., Debayle, J., Coufort-Saudejaud, C., 2023. Morphological characterization of aggregates and agglomerates by image analysis: A systematic literature review. *Powder Technology* 430, 119033. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.119033>
- Thielicke, W., Stamhuis, E.J., 2014. PIVlab – Towards User-friendly, Affordable and Accurate Digital Particle Image Velocimetry in MATLAB 2, e30. <https://doi.org/10.5334/jors.bl>
- Thill, A., 1999. *Agrégation des particules: structure, dynamique et simulation. Application au cas d'un écoulement stratifié: l'estuaire du Rhône*. (phdthesis). Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III.
- Thomas, D.G., 1964. Turbulent disruption of flocs in small particle size suspensions. *AIChE Journal* 10, 517–523. <https://doi.org/10.1002/aic.690100420>
- Tourbin, M., 2006. *Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : application aux processus d'agrégation et de rupture* (These de doctorat). Toulouse, INPT.
- Tripathy, T., De, B., 2006. Flocculation : A New Way to Treat the Waste Water. *J. Phys. Sci.* 10, 93–127.
- Vajihinejad, V., Soares, J.B.P., 2018. Monitoring polymer flocculation in oil sands tailings: A population balance model approach. *Chemical Engineering Journal* 346, 447–457. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.039>

Bibliographie

- Vlieghe, M., 2014. Agrégation et rupture de floccs sous contraintes turbulentes : dynamique des propriétés morphologiques (These de doctorat). Toulouse, INPT.
- Vlieghe, M., Coufort-Saudejaud, C., Liné, A., Frances, C., 2016. QMOM-based population balance model involving a fractal dimension for the flocculation of latex particles. *Chemical Engineering Science* 155, 65–82. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.07.044>
- Vlieghe, M., Frances, C., Coufort-Saudejaud, C., Liné, A., 2017. Morphological properties of floccs under turbulent break-up and restructuring processes. *AIChE Journal* 63, 3706–3716. <https://doi.org/10.1002/aic.15745>
- Wendt, F., 1933. Turbulente Strömungen zwischen zwei rotierenden konaxialen Zylindern. *Ing. arch* 4, 577–595. <https://doi.org/10.1007/BF02084936>
- Xie, X., Dietrich, N., Fillaudeau, L., Le Men, C., Schmitz, P., Line, A., 2018. Local Hydrodynamics Investigation within a Dynamic Filtration Unit under Laminar Flow. *Chemical Engineering Research and Design* 132. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.02.018>
- Xue, Z., Charonko, J.J., Vlachos, P.P., 2013. Signal-to-noise ratio, error and uncertainty of PIV measurement.
- Yang, B., Huang, P., Song, S., Luo, H., Zhang, Y., 2018. Hydrophobic agglomeration of apatite fines induced by sodium oleate in aqueous solutions. *Results in Physics* 9, 970–977. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.03.049>

Titre : Analyse des propriétés morphologiques d'agrégats de latex générés en réacteurs agités ou réacteurs à hydrodynamique contrôlée

Mots clés : Agrégation, Hydrodynamique, Morphologie, Latex, Réacteurs agités, Réacteur de Taylor-Couette

Résumé : Une application industrielle particulière qui intéresse la société ARKEMA est ciblée dans ce travail de thèse. Il s'agit de l'agrégation de latex de type coeur-coquille dont la production constitue un véritable enjeu économique et sociétal. Celle-ci est réalisée dans une cascade de réacteurs agités alimentée par une suspension de nanoparticules de latex dans des conditions spécifiques. L'objectif de ce travail est de mieux comprendre les phénomènes en jeu au cours du processus d'agrégation de nanoparticules de latex de copolymères de type coeur-coquille, produits par ARKEMA, qui impactent la taille, la forme et la structure des agrégats formés. Plus spécifiquement, l'étude vise à analyser l'effet des conditions hydrodynamiques sur l'évolution des propriétés morphologiques au cours du procédé d'agrégation pour des concentrations en solide variables, allant de conditions relativement diluées à denses afin de s'approcher des conditions industrielles. Dans une première partie du travail de thèse, le procédé batch de coagulation/agrégation du latex a été reproduit à l'échelle du laboratoire et des expériences d'agrégation ont été réalisées dans des conditions similaires aux conditions industrielles d'agrégation des particules de latex. Ces expériences ont permis d'analyser l'effet des conditions physico-chimiques (pH, température, concentration solide, ...) et hydrodynamiques (vitesse de l'agitateur) sur les propriétés des agrégats (distribution de taille et de forme des agrégats). Dans une deuxième partie de la thèse, une maquette froide reproduisant la géométrie (cuve et mobile d'agitation) des réacteurs industriels a été conçue et l'analyse expérimentale de l'hydrodynamique du réacteur a été réalisée par PIV (Particle Image Velocimetry) en vue d'acquérir les champs de vitesse instantanée puis d'effectuer un traitement statistique des données. Enfin, des expériences d'agrégation de latex sous différentes conditions ont été conduites dans cette cuve agitée ainsi que dans un dispositif de Taylor-Couette en associant une acquisition des images d'agrégats en cours d'expériences. Le traitement des données a permis la détermination des distributions de taille et de forme des agrégats au cours du temps.

Title: Analysis of the morphological properties of latex aggregates generated in agitated reactors or reactors with controlled hydrodynamics

Key words: Aggregation, Hydrodynamics, Morphology, Latex, Agitated reactors, Taylor-Couette reactor

Abstract: A particular industrial application of interest to ARKEMA is targeted in this thesis. It concerns the aggregation of core-shell latex, whose production represents a real economic and societal challenge. This is achieved in a cascade of stirred reactors fed with a suspension of latex nanoparticles under specific conditions. The aim of this work is to gain a better understanding of the phenomena involved in the aggregation process of core-shell copolymer latex nanoparticles, produced by ARKEMA, which impact the size, shape and structure of the aggregates formed. More specifically, the study aims to analyze the effect of hydrodynamic conditions on the evolution of morphological properties during the aggregation process for varying solid concentrations, ranging from relatively dilute to dense conditions in order to approach industrial conditions. In the first part of the thesis, the latex coagulation/aggregation batch process was reproduced on a laboratory scale, and aggregation experiments were carried out under conditions similar to industrial conditions for latex particle aggregation. These experiments were used to analyze the effect of physicochemical (pH, temperature, solid concentration, etc.) and hydrodynamic (stirrer speed) conditions on aggregate properties (aggregate size and shape distribution). In the second part of the thesis, a model reactor reproducing the geometry (tank and mobile agitation) of industrial reactors was designed and the experimental analysis of the hydrodynamics of the reactor was carried out by PIV (Particle Image Velocimetry) to acquire the instantaneous velocity fields and then perform statistical processing of the data. Finally, latex aggregation experiments under different conditions were carried out in this stirred tank, as well as in a Taylor-Couette device, combining image acquisition of aggregates during the experiments. The aim of data processing was to determine the size and shape distributions of aggregates over time.