

*Eshuis et Koning (1994, 1999) ont montré que le mécanisme de précipitation homogène de ZnS se décompose en quatre étapes (germination-croissance et agglomérations successives). Les effets du pH, des contre-ions, de la viscosité et de la vitesse d'agitation sur la formation des particules ont été étudiés par ces auteurs.*

*Cependant, leur travail reste très qualitatif et n'est pas suffisamment clair pour expliquer en détail l'enchaînement de ces étapes. Nous présentons donc une première étude plus quantitative des effets de certains paramètres opératoires sur la taille et la morphologie des particules précipitées.*

## Etude paramétrique sur le produit final précipité

La synthèse d'agglomérats multi-échelle du sulfure de zinc est réalisée par précipitation homogène dans un réacteur agité. La taille des cristallites, les distributions granulométriques et la morphologie des particules du produit final sont étudiées en fonction de paramètres de contrôle :

- le pH,
- les concentrations en réactifs (thioacétamide et sulfate de zinc),
- la température, et,
- la vitesse d'agitation.

Dans ce chapitre, nous avons commencé par un essai préliminaire suivi d'un plan d'expériences. Nous avons ensuite étudié l'influence de ces paramètres de contrôle sur la formation des agglomérats multi-échelle du sulfure de zinc. On désigne par  $d_1$  le diamètre des cristallites « échelle 1 »,  $d_3$  celui des sphères de l'échelle intermédiaire « échelle 3 », et  $d_4$  au diamètre volumique (la médiane :  $D[v, 50]$  ou  $d_{50}$ ) de l'échelle la plus grande « échelle 4 ». Il est beaucoup plus difficile d'accéder à l'échelle 2. Celle-ci ne fera pas l'objet d'une étude quantitative.

## 1.1 Essai préliminaire

Il s'agit de répéter les travaux de Eshuis et al. en utilisant comme réactifs la thioacétamide et le sulfate de zinc [Eshuis-99], dans le but de vérifier la présence des quatre échelles et de comparer les résultats obtenus à ceux d'Eshuis. Un essai préliminaire a été réalisé dans un bécher de 250 mL sans agitation et à température constante égale à 80 °C. La concentration en thioacétamide et en sulfate de zinc prennent respectivement les valeurs 0,25 et 0,025 mol/L tandis que le pH est égal à 1,5. La figure 1.1 montre le schéma descriptif de cet essai.

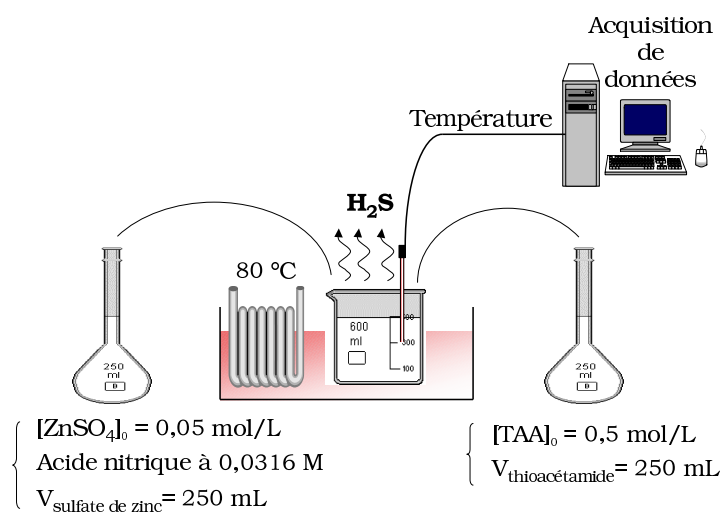
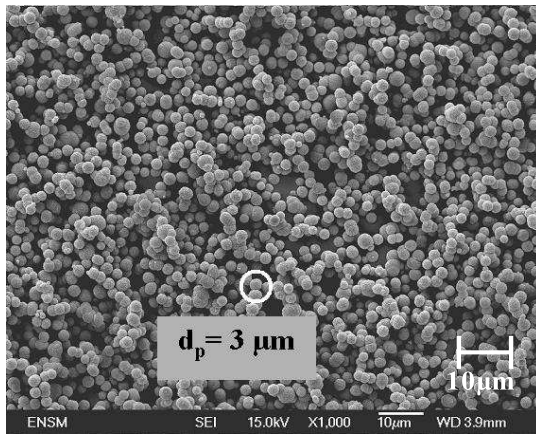


FIG. 1.1 – Dispositif expérimental de synthèse du sulfure de zinc.

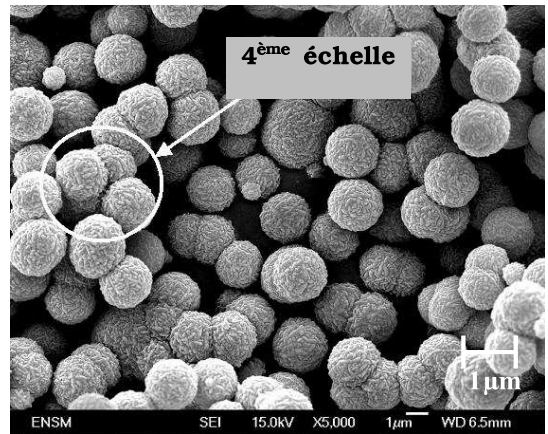
Durant la réaction, nous avons constaté un fort dégagement de  $H_2S$ , ce qui nous a amené à réaliser une nouvelle installation efficace - tant en terme de sécurité, qu'en terme d'acquisition numérique de résultats.

Après une durée de 40 minutes d'environ, nous avons observé la formation des particules sans l'apparition d'une teinte bleue (comme indiquée dans l'étude bibliographique). Un échantillon de la suspension est collecté à la fin de la synthèse, puis, filtré et séché. La poudre obtenue est analysée au microscope électronique à balayage.

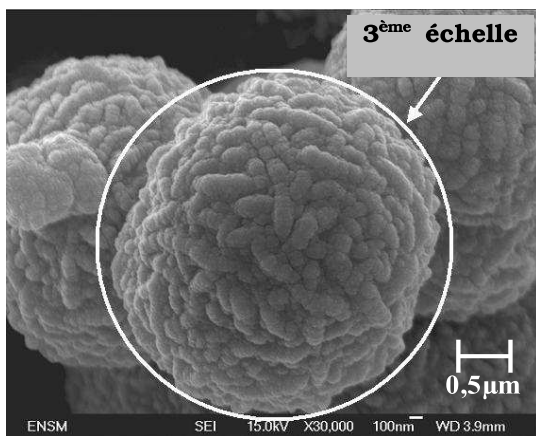
La figure 1.2 présente quelques micrographies de particules de  $ZnS$  prélevées en fin de précipitation. Une bonne reproductibilité de formes et dimensions est observée pour plusieurs prélèvements effectués dans des conditions identiques. On observe bien quatre échelles de taille dont la quantification est indiquée respectivement sur les différentes micrographies.



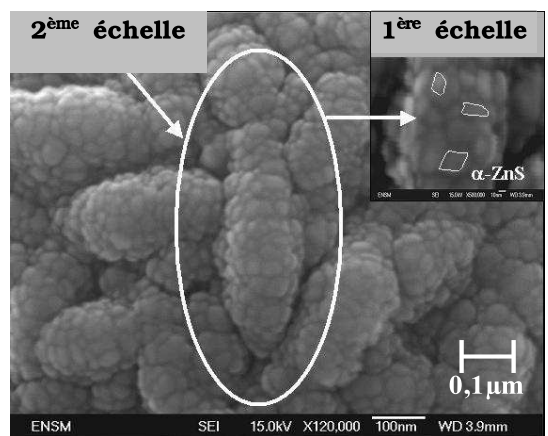
a – Vue d'ensemble



b – Quatrième échelle



c – Troisième échelle



d – Deuxième et première échelle

FIG. 1.2 – Morphologie d'agglomérats de  $ZnS$  [Berrada-2006].

## 1.2 Plan d'expériences

Selon Taguchi , un plan d'expériences consiste à comprendre comment réagit un système en fonction des différents facteurs qui sont susceptibles de le modifier. Pour vérifier l'évolution du processus, l'opérateur mesure une réponse, et, à partir de différents essais, va tenter d'établir des relations de cause à effet entre la réponse et les différents facteurs [Pillet-1997].

Dans le cas de la précipitation de  $ZnS$ , nous allons appliquer la méthodologie des plans d'expériences à l'aide de trois facteurs contrôlables (dépendant de notre choix) à deux niveaux - on veut établir le plan  $2^3$  qui consiste à faire toutes les combinaisons possibles entre les trois facteurs, soit un plan à huit essais.

Nous allons définir une notation appelée notation de Yates du nom de son auteur. On symbolise par :

- 1 : le niveau bas de chaque facteur,
- +1 : le niveau haut de chaque facteur.

Selon Eshuis et Koning, les étapes de formation d'agglomérats dépendent d'un certain nombre de paramètres opératoires. Nous conservons les mêmes valeurs, soient un pH égal à 1,5 et une concentration en sulfate de zinc égale à 0,025 mol/L [Eshuis-99]. Nous ajoutons donc d'autres facteurs opératoires présentés avec leurs niveaux :

- A - concentration en thioacétamide, -1=0,1 ; +1=0,2 mol/L
- B - température, -1=60 ; +1=80 °C
- C - la vitesse d'agitation, -1=400 ; +1=700 tours/min

La réponse choisie (Y) du système est le diamètre  $d_4$  des agglomérats de grande échelle du produit final ( $d_{50}$  en  $\mu m$ ) obtenu via le granulomètre Malvern 2000. Dans le tableau 1.1, les essais ont conduit aux résultats suivants (arrondis à l'unité) :

Référence	A	B	C	Y ( $\mu m$ )
E1 <sup>1</sup>	- 1	- 1	- 1	pas de cristaux
E2	- 1	- 1	+ 1	pas de cristaux
E3	- 1	+ 1	- 1	52
E4	- 1	+ 1	+ 1	25
E5	+ 1	- 1	- 1	46
E6	+ 1	- 1	+ 1	28
E7	+ 1	+ 1	- 1	50
E8	+ 1	+ 1	+ 1	22

<sup>1</sup>Essai n°1

TAB. 1.1 – Résultats du plan d'expériences.

On constate qu'à concentration et température bas niveaux les particules ne sont pas formées, alors que plusieurs auteurs ont observé la formation de ces dernières aux mêmes concentration et température. Cette différence est éventuellement due au volume utilisé (250 mL) par rapport à notre expérience (2500 mL).

Nous observons aussi qu'à vitesse d'agitation haut niveau, quelle que soit la valeur des autres facteurs, la taille des particules (échelle 4) a diminué d'environ 50 %. Si la taille des agglomérats est voisine de l'échelle de Kolmogorov laquelle est proportionnelle à  $N^{-3/4}$ , la diminution sera égale à 35 %. On note également que seule l'interaction AC ( $[TAA]$  - vitesse d'agitation) est significative (non exposée dans cette section).

La figure 1.3 montre l'effet de ces facteurs sur la morphologie des agglomérats. On distingue deux cas de figure ; la vitesse d'agitation agit sur la taille  $d_4$  des particules, alors que la concentration et la température agissent essentiellement sur la porosité <sup>1</sup> des particules de troisième échelle. Les valeurs minimales (de référence) retenues pour ces paramètres sont au nombre de quatre : la concentration en thioacétamide et en sulfate de zinc seront respectivement égales à 0,1 et 0,025 mol/L, le pH à 1,5 et la température à 80 °C. La vitesse d'agitation prendra une valeur de 700 tours/min [Sessiecq-2000].

Dans la suite de l'étude paramétrique, nous n'adopterons plus ce plan d'expériences. Nous ferons varier plutôt chacun de ces paramètres dans un intervalle de valeur et nous recherchons d'éventuelles corrélations.

### 1.3 Etude paramétrique

Nous avons réalisé une étude paramétrique, dont le but est de relier les paramètres morphologiques (particulièrement la taille des différentes échelles) du produit final aux paramètres opératoires. Le tableau 1.2 archive les intervalles de valeurs des paramètres dont les effets sont étudiés (pH,  $[TAA]/[ZnSO_4]$ , T, N).

Paramètre opératoire	Intervalle de valeurs
pH	0,5 - 2,5
$[TAA]^1/[ZnSO_4]^2$	1 - 16
Température (°C)	65 - 90
Vitesse d'agitation (trs/min)	400 - 1800

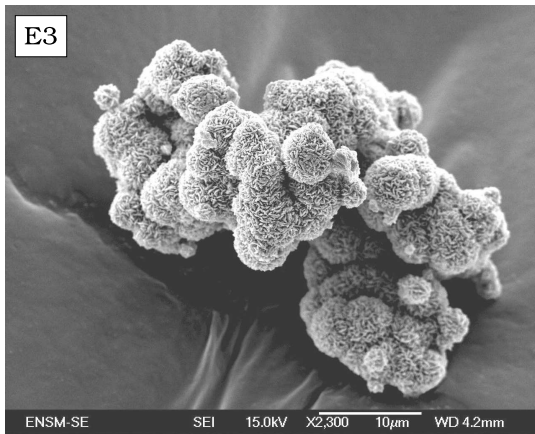
<sup>1</sup>Concentration variable en  $TAA$  (0,025 - 0,4 mole/l)

<sup>2</sup>Concentration constante en  $ZnSO_4$  (0,025 mol/L)

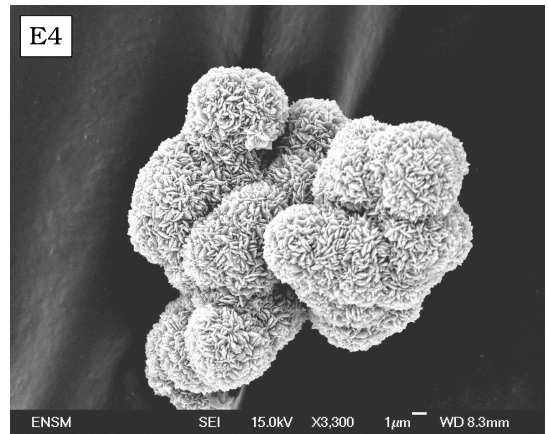
TAB. 1.2 – Intervalles de valeurs de pH,  $[TAA]/[ZnSO_4]$ , T, N.

---

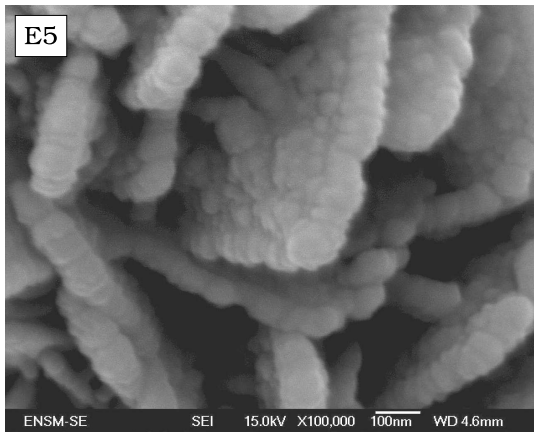
<sup>1</sup>Volume total des espaces laissés libres entre les agrégats primaires (échelle 2). Ce paramètre est évalué visuellement en comparant qualitativement les images obtenues.



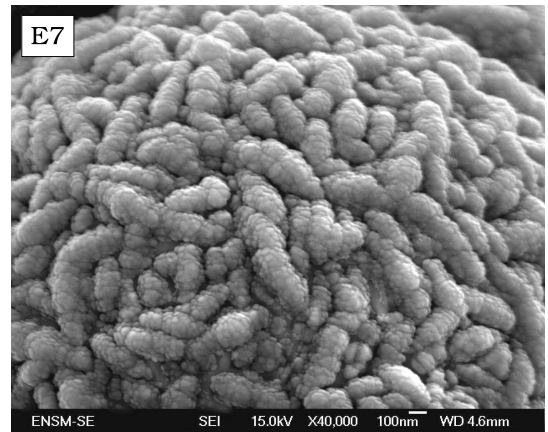
a -  $V=400$  tours/min



b -  $V=700$  tours/min



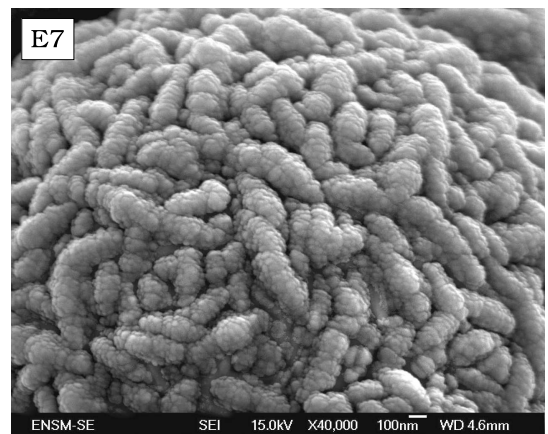
c -  $T=60$  °C



d -  $T=80$  °C



e -  $[TAA]=0,1$  mol/L



f -  $[TAA]=0,2$  mol/L

FIG. 1.3 – Morphologie d'agglomérats de  $ZnS$  obtenue via le plan d'expériences.

Plusieurs auteurs ont été amenés à choisir des paramètres de contrôle ; les plus utilisés sont la concentration, le pH et la température. Dans leur souci d'obtenir des particules sphériques monodisperses de  $ZnS$ , l'étude détaillée de l'influence de l'agitation sur la taille de ces dernières est rarement évoquée.

### 1.3.1 Influence de la vitesse d'agitation

L'un des premières paramètres étudiés concerne l'influence de la vitesse d'agitation qui joue un rôle très important pour le contrôle de l'agglomération. Pour pouvoir expliquer les phénomènes observés lors de la précipitation de  $ZnS$ , il faut étudier l'hydrodynamique du réacteur en l'absence et en présence des particules.

#### 1.3.1.1 En l'absence des particules

Nous voulons connaître dans quel régime d'écoulement se situe le milieu réactionnel. Le nombre adimensionnel de Reynolds décrit cet écoulement au travers de la formule suivante :

$$Re = \frac{N \cdot D_a^2 \cdot \rho_f}{\eta} \quad (1.1)$$

- $N$  : la vitesse d'agitation ( $\text{trs} \cdot \text{s}^{-1}$ ),
- $D_a$  : le diamètre de l'agitateur (m),
- $\rho_f$  : la masse volumique du fluide ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),
- $\eta$  : la viscosité dynamique du fluide ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Dans notre précipiteur agité, pour une vitesse minimale de 315 tours par minute, on a :  $N=5,25 \text{ s}^{-1}$ ,  $d=0,05 \text{ m}$ ,  $\rho=971,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  et  $\eta=0,35 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m} \cdot \text{s}$  à  $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le nombre de Reynolds de notre agitateur est  $3,6 \cdot 10^4$ . Nous sommes donc dans un régime turbulent ( $Re > 10^4$ ) [Midoux-1993].

Une même vitesse d'agitation développée dans des réacteurs de volumes différents n'induit pas les mêmes effets. Dans ce contexte, nous nous ramenons à une variable commune : la puissance dissipée  $P$  par l'agitateur. En effet, la puissance est fonction à la fois de la vitesse d'agitation et du volume de la suspension utilisé. Dans une cuve agitée, elle s'exprime en W/Kg :

$$P = \frac{N_p N^3 D_a^5}{V_{susp}} \quad (1.2)$$

$N_p$  : le nombre de puissance de l'agitateur.

En 1941, Kolmogorov décrit la turbulence comme la superposition de tourbillons de tailles différentes (macro-échelle et micro-échelle) [Kolmogorov-1941]. Nous sommes particulièrement intéressés par l'échelle de micro-turbulence, ou échelle de Kolmogorov ; en dessous de cette échelle, les tourbillons n'existent plus, et l'écoulement y est considéré laminaire et non parfait. Cette échelle interne de turbulence  $\lambda_k$  a été défini par Kolmogorov lui même, et donne un ordre de grandeur de la taille des plus petits tourbillons correspondant à un nombre de Reynolds local égal à un.

$$Re(\lambda_k) = \frac{\lambda_k \cdot v_k}{\nu} \approx 1 \quad (1.3)$$

$$\text{avec } v_k = (\bar{\epsilon} \cdot \lambda_k)^{1/3} \quad (1.4)$$

$\nu$  : la viscosité cinématique ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),

$v_k$  : la vitesse turbulente, dépend de la taille du tourbillon considéré  $\lambda_k$  (m), et de la puissance moyenne dissipée par unité de masse  $\bar{\epsilon}$  (W/kg). Elle s'exprime en m/s.

Puisque on travaille à volume constant, le fait de changer la vitesse d'agitation va modifier l'hydrodynamique de la suspension notamment au travers de l'énergie turbulente dissipée  $\bar{\epsilon}$ . De l'équation 1.3, on tire :

$$\lambda_k = \left( \frac{\nu^3}{\bar{\epsilon}} \right)^{1/4} \quad (1.5)$$

- Remarque**
- $\lambda_k$  est de l'ordre de 10 à 50  $\mu\text{m}$  dans les cuves agitées classiques de laboratoire.
  - $\bar{\epsilon} = P$  (voir équation 1.2)

### 1.3.1.2 En présence des particules

Pour que deux particules s'agrègent, elles doivent d'abord se rapprocher par un mécanisme de transport. C'est l'hydrodynamique de la suspension qui confère aux particules voisines des vitesses différentes qui peuvent provoquer la collision. Juste avant cette collision, les forces s'exerçant entre les particules (attractives ou répulsives) peuvent modifier les trajectoires et favoriser, réduire ou même empêcher le contact et l'agglomération [Cugnet-2003].

Les observations au MEB montrent que les particules sont constituées d'agglomérats . Nous proposons d'étudier l'influence de la vitesse d'agitation de deux façons : l'une sur les grandes échelles de taille d'agglomérat, et l'autre sur les petites échelles de taille. Les valeurs de paramètres choisies sont :  $[TAA]=0,1$  M,  $[ZnSO_4]=0,025$  M,  $\text{pH}=1,5$  et  $T=80$  °C.



### a. Effet de l'agitation sur la grande échelle de taille

En présence de particules, le comportement du fluide n'est plus le même, et dépend de la fraction massique ou volumique du solide contenu dans la solution. A faible fraction volumique ( $\phi < 10^{-3}$ ), on peut négliger l'effet de l'agglomération des cristaux sur le mouvement du fluide. Les précipitations décrites dans ce document conduiront toujours à une faible fraction volumique en solide ( $\phi < 10^{-3}$ ).

Nous avons étudié l'impact de la variation de la vitesse d'agitation avec une hélice marine et un agitateur à pales inclinées. Nous avons fait varier la vitesse d'agitation de 315 à 1780 tours par minute, puis nous avons mesuré le diamètre volumique  $d_{50}$  des agglomérats (grande échelle). Le tableau de valeurs 1.3 résume l'ensemble des mesures effectuées lors de la précipitation de  $ZnS$ .

Référence	N (trs/min)	P (W/kg)	$d_{50}^1$ ( $\mu m$ )	$\lambda_k$ ( $\mu m$ )
M1	400 <sup>2</sup>	0,01	29,3	43,8
M2	315 <sup>3</sup>	0,02	28,5	38,1
M3	420 <sup>3</sup>	0,05	29,9	30,7
M4	700 <sup>3</sup>	0,25	17,2	21,0
M5	1020 <sup>3</sup>	0,78	12,4	15,8
M6	1338 <sup>3</sup>	1,76	09,7	12,9
M7	1780 <sup>3</sup>	4,14	08,0	10,4

<sup>1</sup>Erreur relative comprise entre 8 et 18 %

<sup>2</sup>Agitateur type hélice marine (3 pales),  $N_p=0,35$ ,  $D_a=48$  mm

<sup>3</sup>Agitateur type pales inclinées (4 pales),  $N_p=1,27$ ,  $D_a=50$  mm

TAB. 1.3 – Diamètre des agglomérats en fonction de la puissance dissipée.

**Interprétation des expériences M1 et M2** On s'attend à ce que la présence de gros agrégats soit favorisée par la diminution de l'énergie dissipée, puisque le cisaillement et donc la brisure sont plus faibles. Le fait qu'on obtient des particules de petites tailles revient à dire que la puissance dissipée n'est pas suffisante pour mettre les particules en suspension et assurer une bonne homogénéité dans le réacteur. Le diamètre des particules reste quasiment constant tandis que la puissance dissipée varie significativement. Faible turbulence et sédimentation expliquent ce comportement complexe.

En tenant compte de l'étude réalisée par Sessiecq sur ce type de réacteur, la vitesse optimale appliquée doit être égale à 700 trs/min en utilisant l'agitateur à pales inclinées, ce qui correspond à une puissance dissipée égale à 0,25 W/Kg [Sessiecq-2000].

**Interprétation des expériences de M3 à M7** La figure 1.4 représente l'effet de l'agitation sur la formation des agglomérats tertiaires (échelle 4). La taille des agglomérats est importante à faible vitesse d'agitation. Nous constatons aussi qu'une augmentation de la puissance dissipée conduit systématiquement à des distributions granulométriques plus étroites, et décalées vers les petites tailles.

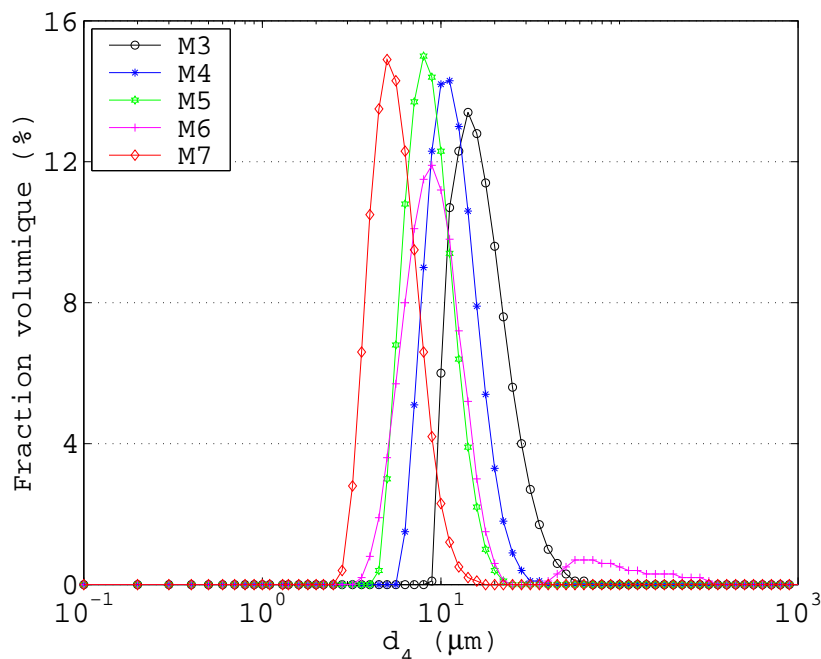


FIG. 1.4 – Evolution des distributions de taille des agglomérats de grande échelle de taille en fonction de la vitesse d'agitation.

Pour élucider cet effet de l'agitation sur l'agrégation, la figure 1.5 représente le diamètre médian en fonction de l'échelle de Kolmogorov [Berrada-2006]. La vitesse d'agitation a un effet sur l'échelle la plus grande (supérieure à  $8 \mu\text{m}$ ). Cet effet bien connu se traduit par une relation simple et linéaire entre le diamètre des agglomérats et l'échelle de Kolmogorov (éq. 1.5).

Puisque le diamètre des particules est plus petit que la micro-échelle de turbulence ( $d_{50} < \lambda_k$ ), toutes les particules formées au cours de la précipitation sont contenues dans les tourbillons les plus petits. Cela signifie que les particules sphériques subissent un mécanisme d'agrégation orthocinétique. Pour vérifier la reproductibilité, nous avons répété l'expérience M6 trois fois : l'erreur relative a été estimée à 4 %.

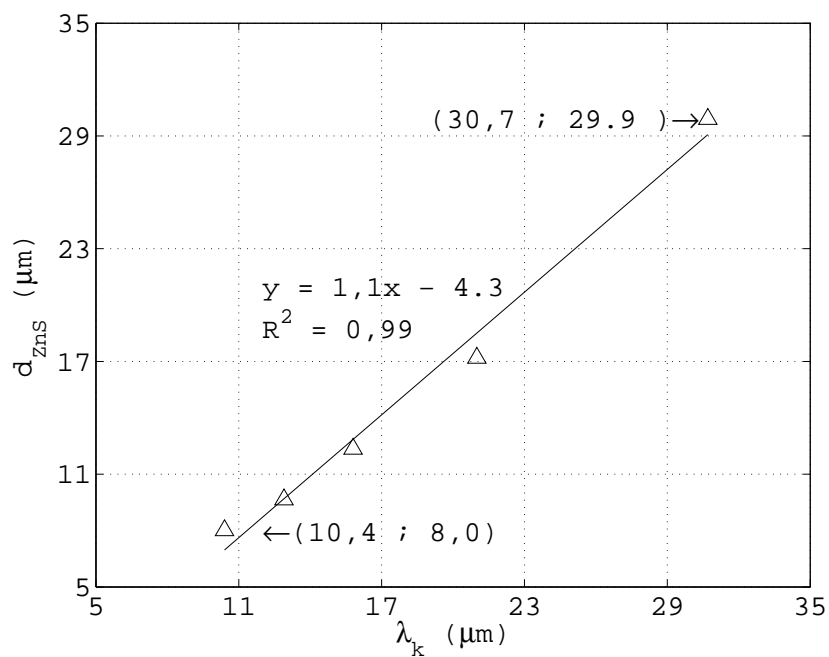
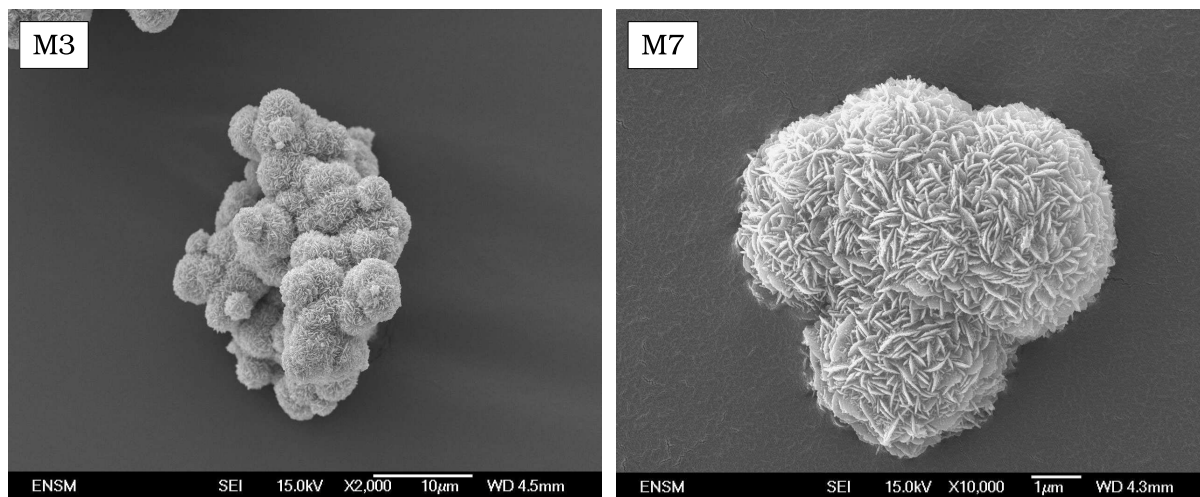


FIG. 1.5 – Diamètre des agglomérats ( $d_{50}$ ) en fonction de l'échelle de Kolmogorov.



a –  $P=0,25$  W/kg

b –  $P=4,14$  W/kg

FIG. 1.6 – L'effet de l'agitation sur la morphologie des agglomérats (échelle 4).

En ce qui concerne la morphologie des agglomérats, on remarque dans la figure 1.6 que les agglomérats obtenus à faible agitation sont plus gros et contiennent un nombre plus important de particules sphériques (fig. 1.6a) qu'à forte agitation (fig. 1.6b). Les gros agglomérats ont une structure aérée et une porosité non négligeable, alors que les petits agglomérats ont une structure plus compacte et dense avec une coalescence bien visible.

En effet, les agglomérats tertiaires sont formés de cristaux (cristallites ou agglomérats primaires) de  $ZnS$ , qui, par leur taille, sont soumis aux mouvements du fluide. Une vitesse d'agitation plus forte occasionnera plus de collisions, mais la consolidation par croissance cristalline de ces agrégats fraîchement formés sera difficile en raison de la turbulence du fluide, ce qui explique en partie qu'à forte agitation les agglomérats sont plus petits qu'à faible agitation.

### b. Effet de l'agitation sur les petites échelles de taille

On veut examiner l'effet de l'agitation sur la taille des cristallites  $d_1$ , et sur la taille des agglomérats secondaires (particules sphériques),  $d_3$ . Le tableau 1.4 résume les expériences réalisées en indiquant les tailles des différentes entités ainsi que l'erreur relative.

Réf.	P (W/kg)	$d_1$ (nm)	$e_1$ (%)	$d_3$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_3$ (%)
M3	0,05	17,7	5,4	3,9	5,8
M4	0,25	13,1	7,0	4,7	5,9
M5	0,78	12,9	2,8	5,4	5,7
M6	1,76	12,5	3,4	4,9	3,9
M7	4,14	12,0	5,6	4,4	3,9

TAB. 1.4 – Diamètre des cristallites et des agglomérats secondaires en fonction de  $P$ .

On constate une faible erreur relative  $e_1$  concernant la taille des cristallites obtenues, avec une valeur comprise entre 3,4 et 5,6 %. L'erreur moyenne retenue sur la taille des cristallites est de 4,5 %. On constate également que la taille des agglomérats secondaires est entachée d'une erreur équivalente à celle relative à la taille des cristallites, sa valeur est comprise entre 3,9 et 5,9 %. L'erreur retenue sur la taille des agglomérats secondaires est environ 5 %.

Les tailles des cristallites ne subissent globalement pas l'influence de la vitesse d'agitation. Ce résultat n'est pas surprenant si l'on considère que leur petite taille les soustrait aux mouvements du fluide engendré par l'agitation.

De même, les agglomérats secondaires ne sont pas influencés par l'agitation. Ces derniers présentent une taille inférieure comparée à celle de la micro-échelle de Kolmogorov. L'examen des micrographies obtenues montre que la dimension des échelles de 1 à 3 ne dépend pas de la vitesse d'agitation.

Pour pouvoir montrer de façon synthétique l'effet de la vitesse d'agitation sur toutes les échelles de taille, nous présentons sur la figure 1.7 le diamètre adimensionné en fonction de la puissance dissipée.

La moyenne  $\langle d_i \rangle$  caractéristique de chaque échelle est obtenue en prenant la moyenne des diamètres correspondant à différentes puissances dissipées. La taille des agglomérats tertiaires présente une variation importante comparée à celle obtenue aux autres échelles. Ceci confirme l'explication donnée dans les paragraphes précédents.

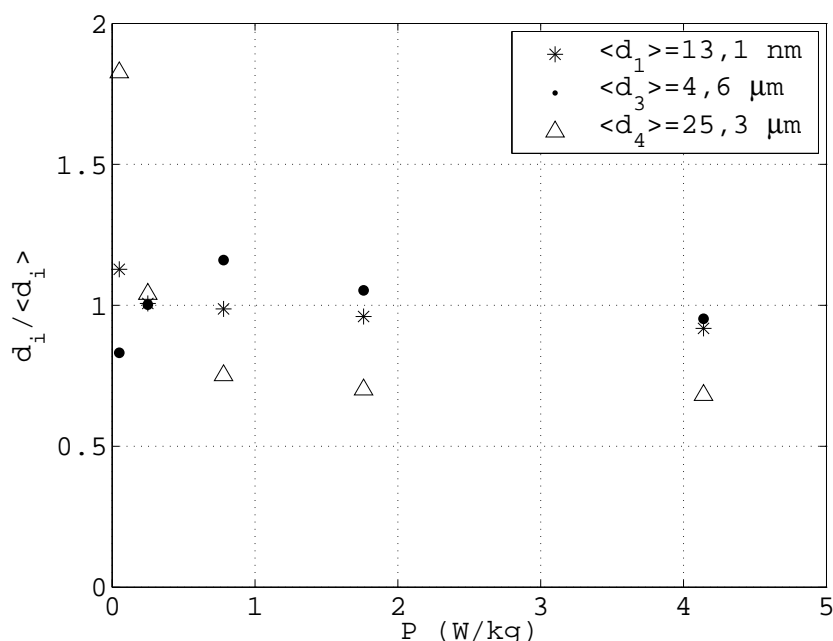


FIG. 1.7 – Diamètre adimensionné des différentes échelles ( $d_1/\langle d_1 \rangle$ ,  $d_3/\langle d_3 \rangle$ ,  $d_4/\langle d_4 \rangle$ ) en fonction de la vitesse d'agitation.

Dans la suite de l'étude paramétrique, nous voulons obtenir la même morphologie d'agglomérats que ceux illustrés dans la figure 1.6a, ainsi qu'une suspension homogène dans le milieu réactionnel. Nous retenons donc une vitesse moyenne d'agitation de 700 tours par minute ( $P=0,25$  W/kg) [Sessiecq-2000].

### 1.3.2 Influence du pH

Le rôle du pH est de faciliter la décomposition thermique de la thioacétamide sous l'effet de la température. Pour étudier l'effet du pH sur le produit final, nous avons réalisé des expériences en variant sa valeur entre 0,5 et 2,5, les autres paramètres sont maintenus constants :  $[TAA]=0,1$  M ,  $[ZnSO_4]=0,025$  M,  $P=0,25$  W/kg (N=700 rpm) et  $T=80$  °C. Le tableau 1.5 englobe les résultats exploités partant de la première échelle à la quatrième échelle.

Référence	pH	$d_1$ (nm)	$e_1$ (%)	$d_3$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_3$ (%)	$d_4$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_4$ (%)
M8	0,5	38,6	7,0	1,5	7,7	21,8	14,6
M9	1,0	18,5	5,6	4,9	4,1	24,6	1,5
M10	1,5	13,1	7,0	4,7	6,0	26,7	24,9
M11	2,0	12,4	6,4	3,8	4,1	26,8	7,6
M12	2,5	11,8	8,8	2,7	5,6	27,8	16,8

TAB. 1.5 – Diamètre des différentes échelles de taille en fonction du pH.

La figure 1.8 traduit le tableau 1.5 sous une forme adimensionnée. On y constate que le pH a un effet sensible sur les plus petites échelles particulièrement à  $\text{pH} < 1,5$ . Le diamètre des cristallites est une fonction décroissante du pH. Le diamètre des sphères correspondant à la troisième l'échelle est une fonction croissante, puis décroissante du pH, alors que le diamètre des agglomérats de la quatrième échelle est une fonction légèrement croissante. Les erreurs relatives sont faibles, les résultats sont donc significatifs (tab. 1.5).

Le comportement au pH égal 0,5 semble original ; il est associé à une morphologie des agglomérats secondaires du type rose des sables (fig. 1.9a), les agglomérats primaires étant des feuillets composés des cristallites. Alors qu'à pH supérieur à celui-ci, l'agglomération des particules est nettement importante, plus particulièrement à un pH égal à 2,5, où ce dernier est proche du point isoélectrique de  $ZnS$  (3-5,5).

Dans ce cas, les agglomérats secondaires ont une structure plus compacte avec une porosité très faible (fig. 1.9b). La porosité de la deuxième et troisième échelles est une fonction décroissante du pH.

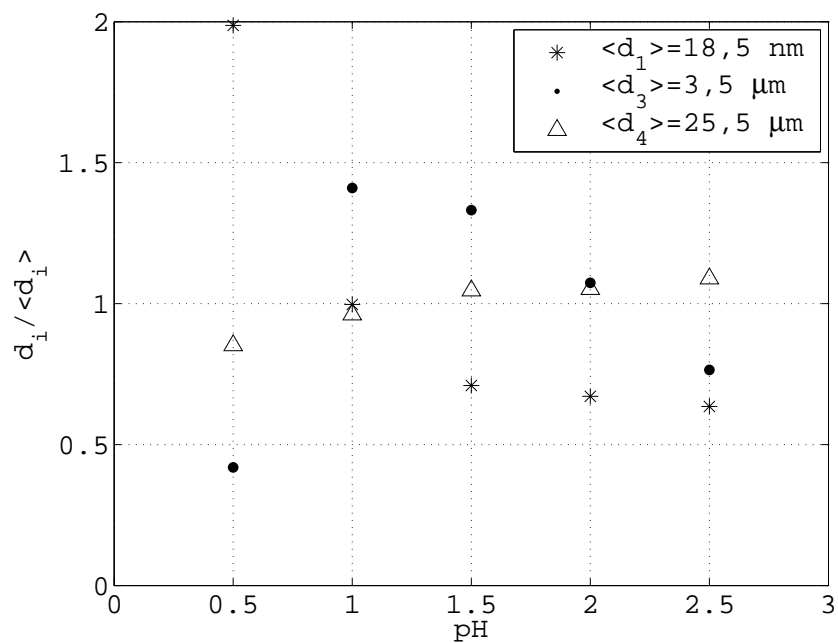


FIG. 1.8 – Diamètre adimensionné des différentes échelles ( $d_1/\langle d_1 \rangle$ ,  $d_3/\langle d_3 \rangle$ ,  $d_4/\langle d_4 \rangle$ ) en fonction du pH.

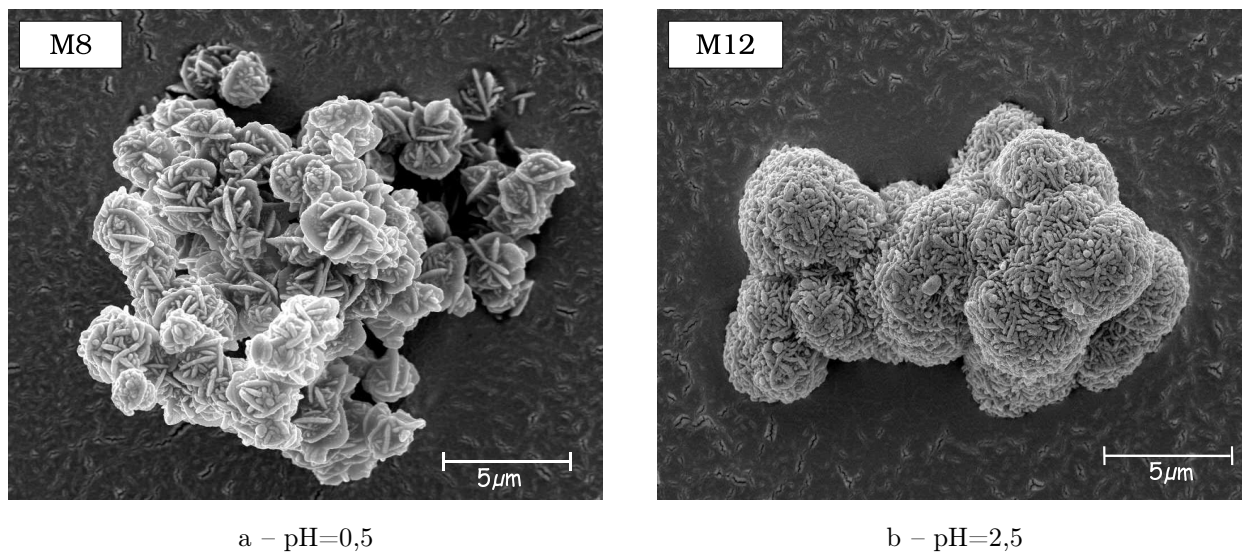


FIG. 1.9 – Morphologie des agglomérats en fonction du pH.

### 1.3.3 Influence de la concentration

Dans cette section, la concentration en sulfate de zinc est maintenue constante à 0,025 mol/L ainsi que les autres paramètres opératoires ; pH=1,5, T=80 °C et V=700 trs/min. La concentration en thioacétamide a été variée dans une gamme de valeur comprise entre 0,025 et 0,4 mol/L.

Plusieurs auteurs ont étudié ce système en conservant une concentration constante en sulfate de zinc ; il semble que la concentration initiale en sulfate de zinc ne présente pas un grand effet sur la morphologie de *ZnS*. Nous gardons donc le rapport  $[TAA]/[ZnSO_4]$  comme paramètre d'étude (tab. 1.6).

Référence	$\frac{[TAA]}{[ZnSO_4]}$	$d_1$ (nm)	$e_1$ (%)	$d_3$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_3$ (%)	$d_4$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_4$ (%)
M13	1	11,6	7,4	1,9	3,7	11,8	5,6
M14	2	11,5	6,0	3,4	4,5	14,1	3,7
M15	4	13,4	7,0	4,7	6,0	26,7	24,9
M16	8	14,5	5,5	5,2	4,7	28,5	9,7
M17	16	13,3	7,4	3,9	6,4	22,9	3,3

TAB. 1.6 – Diamètre des différentes échelles de taille en fonction du rapport de concentration.

Une bonne précision est obtenue au niveau de la première et de la troisième échelle. Les distributions granulométriques (quatrième échelle) ont une forme monomodale, et sont de plus en plus étroites quand la concentration augmente (résultats non montrés dans cette section).

Sur la figure 1.10, le diamètre adimensionné des différentes échelles est présenté en fonction du rapport  $\frac{[TAA]}{[ZnSO_4]}$ . On constate que la concentration en *TAA* a un effet significatif sur les échelles 3 et 4, particulièrement pour un faible excès en *TAA* par rapport au sulfate de zinc. Les diamètres correspondants sont des fonctions croissantes de  $[TAA]$ . Il est intéressant de noter que le comportement des échelles 3 et 4 sont identiques. Ceci montrerait, qu'en première approximation, le nombre d'agglomérats secondaires dans un agglomérat tertiaire et la morphologie globale de ce dernier ne dépendent pas du rapport  $\frac{[TAA]}{[ZnSO_4]}$ .

En ce qui concerne la morphologie des agglomérats obtenue, nous présentons deux images pour deux rapports de concentration respectivement égaux à 1 et 16. La texture fibreuse semble toujours la même avec une différence au niveau de la taille de l'échelle 2. La porosité des échelles 2 et 3 est une fonction décroissante de  $[TAA]/[ZnSO_4]$  (fig. 1.11).



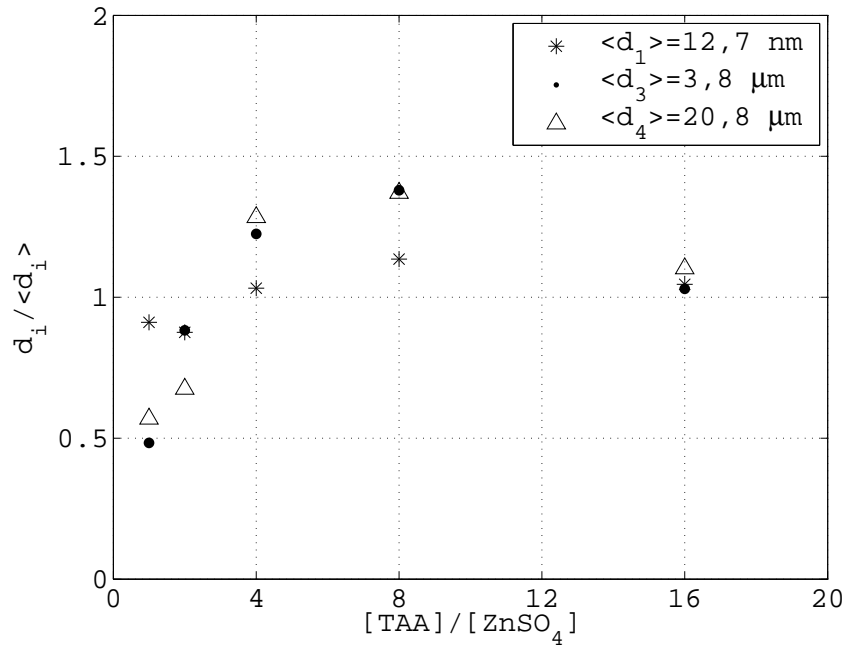
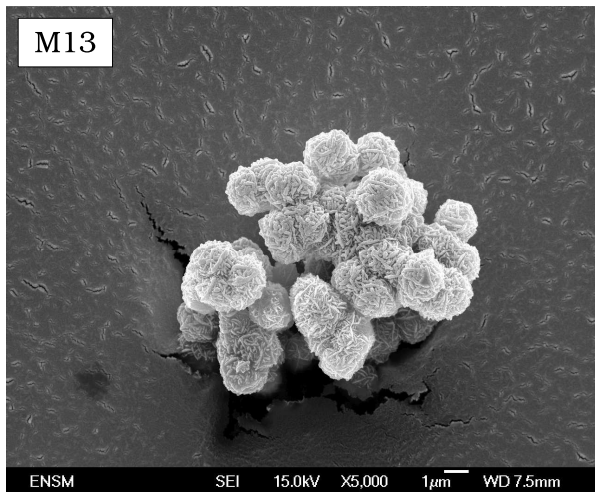
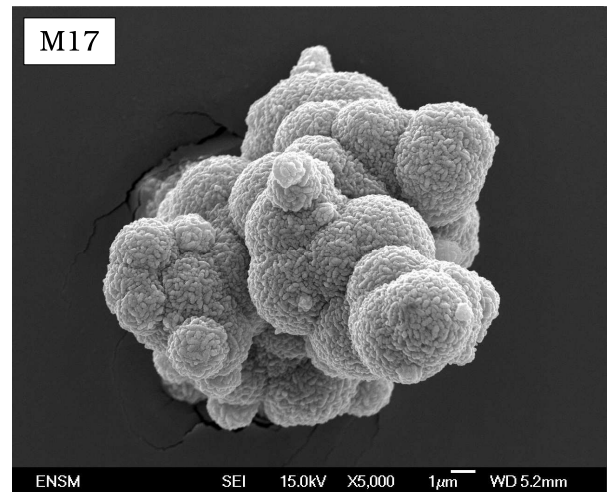


FIG. 1.10 – Diamètre adimensionné des différentes échelles ( $d_1/\langle d_1 \rangle$ ,  $d_3/\langle d_3 \rangle$ ,  $d_4/\langle d_4 \rangle$ ) en fonction du rapport de concentration.



a -  $[TAA]/[ZnSO_4]=1$



b -  $[TAA]/[ZnSO_4]=16$

FIG. 1.11 – Morphologie des agglomérats en fonction du rapport de concentration.

### 1.3.4 Influence de la température

L'influence de la température est évoquée dans la littérature où la thioacétamide se décompose entre 60° et 90 °C. On fixe les paramètres opératoires à des valeurs constantes;  $V=700$  trs/min,  $\text{pH}=1,5$ ,  $[TAA]=0,01$  M et  $[ZnSO_4]=0,025$  M. On fait varier la température dans une gamme comprise entre 65 et 90 °C avec un pas de 5 °C.

Les mesures enregistrées lors de ces expériences sont réunies dans le tableau 1.7.

Référence	T (°C)	$d_1$ (nm)	$e_1$ (%)	$d_3$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_3$ (%)	$d_4$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_4$ (%)
M18	65	9,0	9,5	1,3	4,2	15,4	2,5
M19	70	10,2	7,8	2,0	11,4	21,4	2,1
M20	75	11,5	4,7	3,1	3,6	23,8	24,9
M21	80	13,1	7,0	4,7	6,0	26,7	5,7
M22	90	19,2	5,1	5,6	4,9	34,8	7,8

TAB. 1.7 – Diamètre des différentes échelles de taille en fonction de la température.

La température a un effet sur toutes les échelles de taille (fig. 1.12). Le diamètre adimensionné par la moyenne des diamètres obtenus est montré en fonction de la température pour chaque échelle. Ces diamètres sont des fonctions croissantes de la température ; les différentes échelles de taille changent de la même façon avec la température de précipitation. Une relation homothétique est conservée quand on change la température. Nous constatons toujours que les erreurs relatives sont faibles.

La figure 1.13 montre deux types d'agglomérats obtenus à différentes températures. A une température  $T=65$  °C, les agglomérats présentent une compacité importante des échelles 2 et 3 par rapport à ceux obtenus à  $T=90$  °C. Cependant, la température reste un paramètre dont l'effet sur l'agglomération des différentes entités est difficile à interpréter.

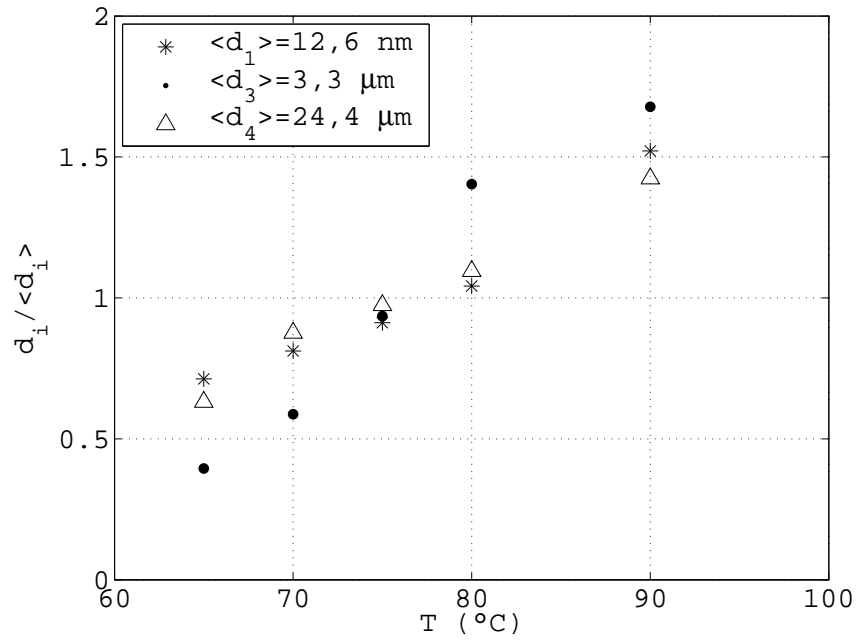


FIG. 1.12 – Diamètre adimensionné des différentes échelles ( $d_1/\langle d_1 \rangle$ ,  $d_3/\langle d_3 \rangle$ ,  $d_4/\langle d_4 \rangle$ ) en fonction de la température.

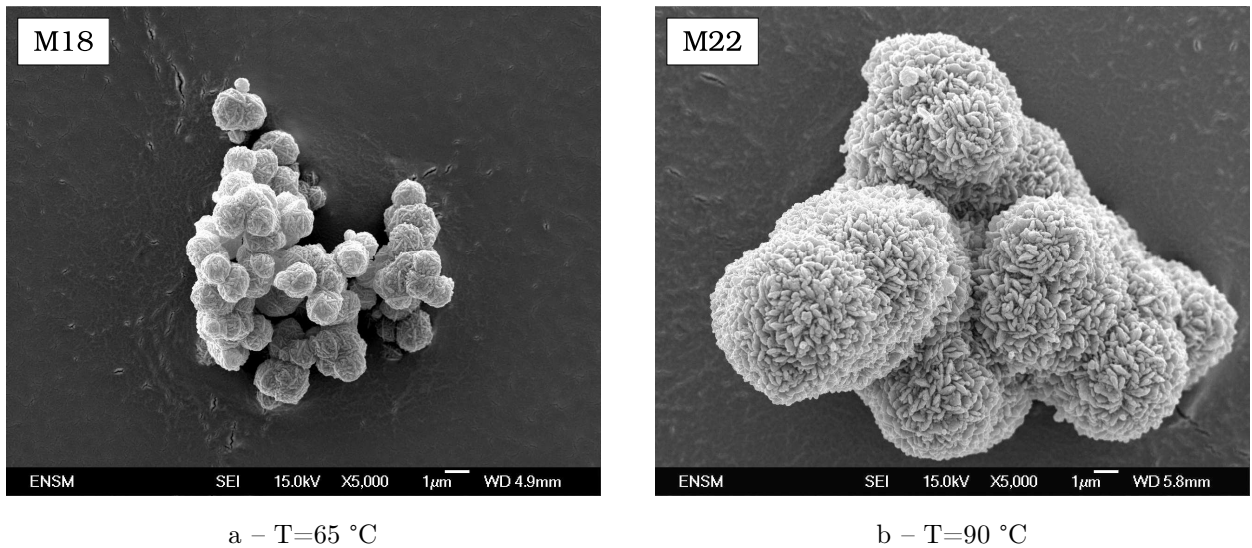


FIG. 1.13 – Morphologie des agglomérats en fonction de la température.

### 1.3.5 Comparaison des effets des paramètres de contrôle sur le diamètre de cristallites et agglomérats

La comparaison est relative au diamètre des cristallites (échelle 1), à celui des sphères de l'échelle intermédiaire (échelle 3) et au diamètre volumique moyen  $D[v, 50]$  de la grande échelle (échelle 4). La taille de l'échelle 2 n'est pas accessible, vu sa difficulté de mesure.

Le tableau 1.8 présente l'effet des paramètres opératoires sur ces diamètres moyens. Un effet important sur le diamètre, c'est à dire couvrant tout l'intervalle observé est indiqué par (+++). Un faible effet (+) est relatif à une variation visible du diamètre, mais excédant de peu les barres d'incertitudes. Un effet moyen est indiqué par (++).

Échelle	pH	[TAA]	T	N
I	+++	+	++	+
III	+++	++	+++	+
IV	+	++	+++	+++

TAB. 1.8 – Effet des paramètres (pH, [TAA], T et N) sur le diamètre de cristallites et agglomérats.

Rappelons qu'il est observé quatre échelles de taille. La vitesse d'agitation et le pH ont un effet respectivement sur la plus grande et les plus petites des échelles de taille. La concentration en thioacétamide a un effet sur les échelles les plus grandes. La température a, quant à elle, un effet sur toutes les échelles de taille.

## 1.4 Discussion et conclusion

La précipitation homogène du sulfure de zinc conduit à la formation d'agglomérats, dans lesquels on peut distinguer quatre échelles. L'interprétation quantitative des résultats de ce chapitre nécessite des données expérimentales supplémentaires, concernant en particulier la cinétique de décomposition de la thioacétamide.

En absence de ces données, quelques éléments semi-quantitatifs d'interprétation peuvent être proposés. Il convient préalablement de rappeler les conditions de précipitation et les effets bien connus des paramètres opératoires.

- La concentration initiale en ion zinc est la même, quelle que soit l'expérience.
- La thioacétamide ( $TAA$ ), libérant les ions sulfures, est la source de la sursaturation. Plus grandes sont la température, la concentration en ion  $H_3O^+$ , la concentration initiale en  $TAA$ , plus rapide est l'apparition des ions sulfures.
- une concentration initiale en  $TAA$  plus grande conduit à une augmentation de la sursaturation pour un même temps, et donc de la vitesse de germination et de croissance.
- la température favorise la solubilité du  $ZnS$ , donc conduit à une diminution de la sursaturation. Cependant, la température et la sursaturation intervenant sous la forme  $T^3 \ln^2(S)$  dans l'expression de la vitesse de germination, cette dernière augmente avec la température. Il en est de même pour la vitesse de croissance.
- La concentration en ion  $H_3O^+$  influe sur les équilibres acido-basiques  $S^{2-} / HS^- / H_2S$ . Plus faible est le pH, plus faible est la concentration en  $S^{2-}$ , plus grande est la quantité de  $H_2S$  transférée au ciel gazeux. Elle favorise la solubilité du sulfure de zinc.
- la vitesse d'agitation est le paramètre choisi pour modifier la turbulence de la suspension. Les échelles de taille de cette dernière (cascade tourbillonnaire), ainsi que l'échelle de Batchelor (qui correspond à l'égalité des vitesses d'agglomération précinétique et orthocinétique), indiquent que seules les particules dont la taille est supérieure à environ  $0,2 \mu\text{m}$  seront sensibles à la vitesse d'agitation.

L'interprétation ci-dessous repose sur des échantillons prélevés après un temps de synthèse fixé. La précipitation n'est donc pas forcément parvenue à son terme. Les expériences décrites dans ce chapitre nous conduisent aux conclusions suivantes :

- La vitesse d'agitation n'a un effet notable que sur l'échelle la plus grande. La taille de la quatrième échelle est donc imposée par l'hydrodynamique du milieu. Elle est légèrement inférieure à l'échelle de Kolmogorov. Cette dernière est associée soit à une efficacité d'agglomération nulle, soit à une fragmentation intense due à un changement de régime hydrodynamique.

Il semble donc que l'agglomérat final a la taille de l'échelle de Kolmogorov et que la cohésion de particules plus grandes est insuffisante pour les maintenir intactes dans un environnement plus contraint.

- La température ayant le même effet sur les quatre échelles, c-à-d un grandissement homothétique de toutes les échelles, il est probable que les quatre échelles soient présentes dès le début de la précipitation. Quand la température augmente, la libération des ions sulfures, et donc l'augmentation de sursaturation, sont plus rapides ; en conséquence, germination et surtout croissance sont plus rapides. Les cristallites, qui correspondent à l'échelle 1, sont probablement des germes qui ont subi un début de croissance.

Il semble que la germination du  $ZnS$  dans ces conditions opératoires soit moins sensible aux paramètres physicochimiques que la croissance. Nous supposons désormais pour simplifier que la vitesse de germination dépend peu des paramètres physico-chimiques (T, pH ...).

- Le pH a un effet important et complexe. Quand le pH est élevé (pH = 2,5), la vitesse d'apparition des ions sulfures est faible, la croissance est donc faible. Les échelles 1, 2 et 3 sont petites. Quand le pH est faible (pH = 0,5), la vitesse d'apparition des sulfures est élevée, la croissance de l'échelle 1 est donc rapide. La solubilité étant élevée, la croissance s'arrête rapidement conduisant à une échelle 3 petite. Pour des pH intermédiaires, l'apparition assez rapide de la sursaturation et une faible solubilité conduisent à des échelles 1, 2 et 3 assez grandes.
- Un excès de thioacétamide (par rapport à la stoechiométrie) conduit à une sursaturation et donc à une vitesse de croissance plus grandes. Ceci est observé pour les échelles 3 et 4. Il est, cependant étonnant, de constater une relative invariance de taille pour l'échelle 1.

Le comportement des quatre échelles n'est pas indépendant. On pourrait penser que la morphologie multiéchelle est créée dès le début de la précipitation et ne serait donc pas la conséquence d'agglomérations successives. La complexité des effets des paramètres opératoires sur la précipitation ne permet pas d'être catégorique à l'issue de ce chapitre. On peut envisager un autre point de vue, basé sur des agglomérations successives, dont les éléments de compréhension sont les suivants :

- tant que les particules solides sont plus petites que l'échelle de Batchelor, leur vitesse d'agglomération est peu dépendante de la taille (agglomération Brownienne),
- au-dessus de l'échelle de Batchelor ( $\lambda_B=200$  nm environ), le régime d'agglomération change et la vitesse du processus devient proportionnelle au cube de la taille des particules et agglomérats, c'est-à-dire beaucoup plus grande (agglomération laminaire).

En considérant la succession dans le temps des étapes de germination-croissance, agglomération Brownienne, puis laminaire, David et al. ont rendu compte de la morphologie triple d'agglomérats de zéolithe [David-2003]. Par analogie avec cette approche, la morphologie quadruple observée pour les agglomérats de sulfure de zinc pourrait impliquer les trois étapes d'agglomération suivantes précédées de l'étape de germination-croissance (fig. 1.14).

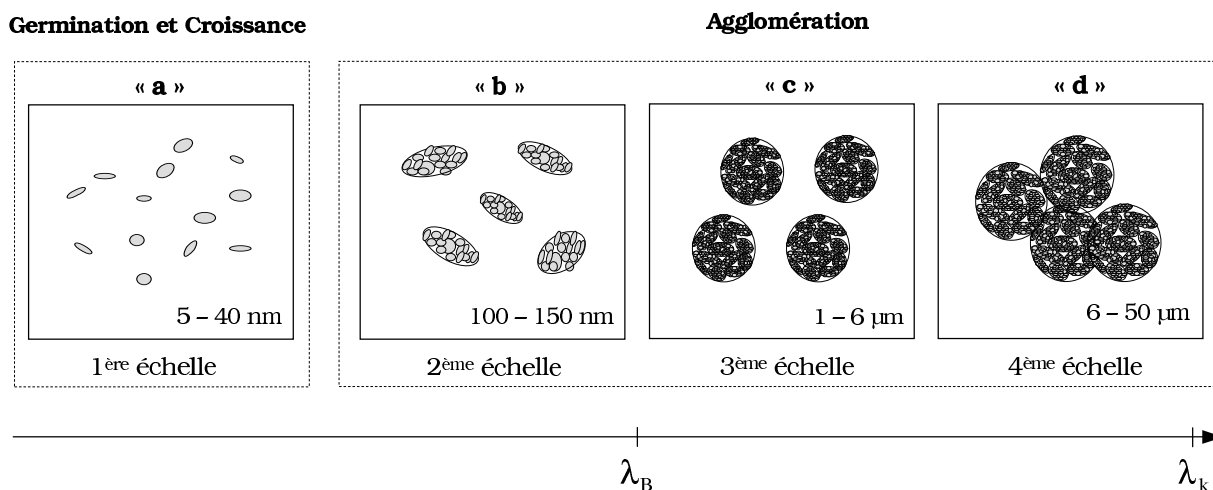


FIG. 1.14 – Agglomérats multi-échelles ; (a) cristallites, (b) agglomérats primaires, (c) agglomérats secondaires, (d) agglomérats tertiaires.

La simple hydrodynamique ne permet pas d'envisager deux transitions pouvant conduire à trois étapes d'agglomération différentes. Il est probable qu'une des structures d'agglomérats observées soit également due à un phénomène lié à la chimie du système. L'hydrodynamique ne permet pas non plus d'expliquer la géométrie des différentes échelles.

Le chapitre suivant sera consacré à l'étude quantitative de l'effet du paramètre le plus intrigant : **le pH**.