

*Après deux parties l'une décrivant l'étude paramétrique et l'autre les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel, ce chapitre s'attache à montrer les mécanismes de formation du sulfure de zinc sous les aspects morphologique, granulométrique et turbidimétrique.*

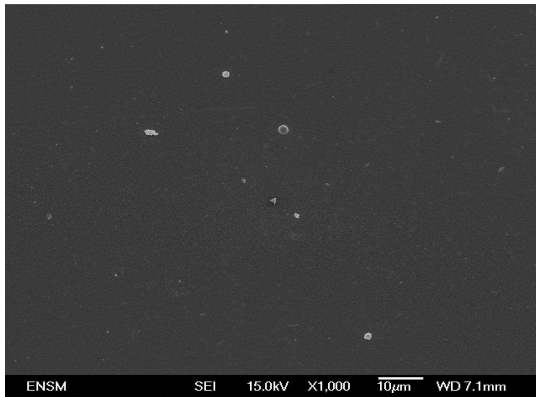
*Le but est de tirer des informations sur la construction des agglomérats à structure multi-échelle. L'étude expérimentale consiste donc à étudier des images obtenues au MEB, les distributions granulométriques ainsi que les spectres turbidimétriques.*

## Evolution morphologique lors de la précipitation homogène de ZnS

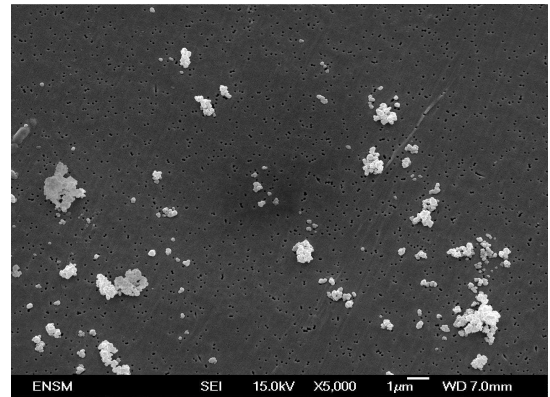
### 3.1 Données microscopiques sur l'évolution morphologique

Les appareils permettant d'accéder à l'information morphologique sont principalement la microscopie électronique et la microscopie optique. Puisque les particules sphériques de  $ZnS$  ont une taille inférieure à  $3 \mu m$ , l'utilisation de la microscopie optique est impossible si on veut observer des cristallites de taille moyenne entre 10 et 40 nm. Actuellement, dans le domaine de la précipitation, l'information morphologique se réduit souvent à une photo d'ensemble ou d'une seule particule. L'étude morphologique se borne donc à une étude qualitative [Michel-1999]. La quantification de cette morphologie dans notre étude est encore peu répandue et reste très manuelle. Cela ne peut en aucun cas constituer une étude précise de la morphologie, puisque la photographie d'une seule particule ne peut être statistiquement représentative de l'échantillon. Notre raisonnement sera basé sur l'observation et s'appuie sur les deux premiers chapitres expérimentaux ainsi que sur l'étude bibliographique. Le prélèvement des échantillons au cours de la synthèse donne les résultats suivants (pH=1,5, [TAA]=0,1 M, [ZnSO<sub>4</sub>]=0,025 M, N=700 rpm et T=80 °C).

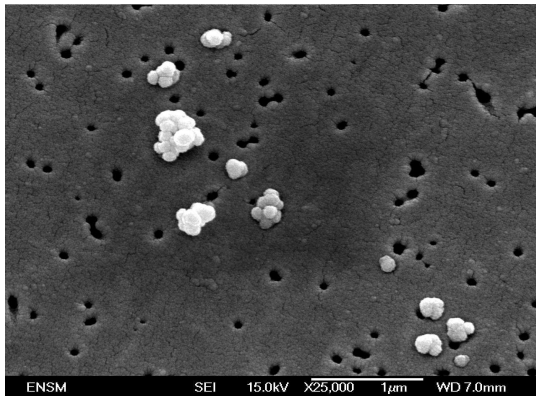
## Prélèvement à $t = 65$ min



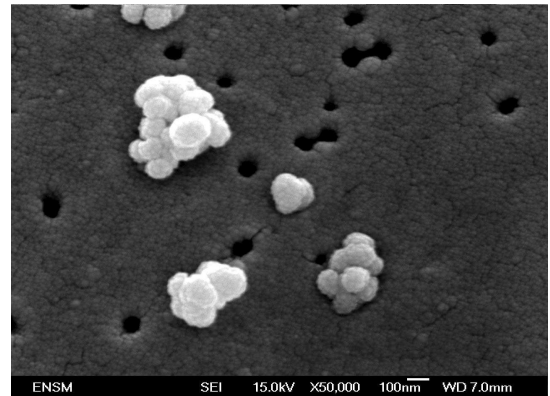
a – Agrandissement x1000



b – Agrandissement x5000



c – Agrandissement x25000

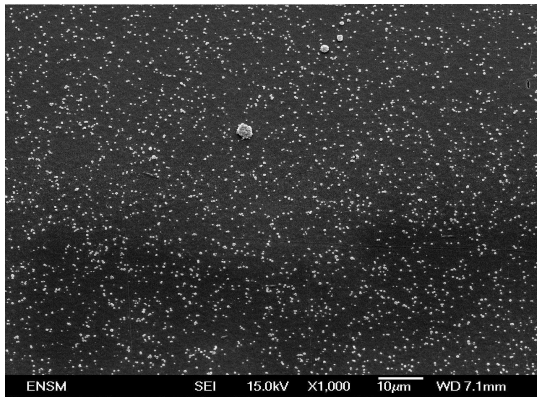


d – Agrandissement x50000

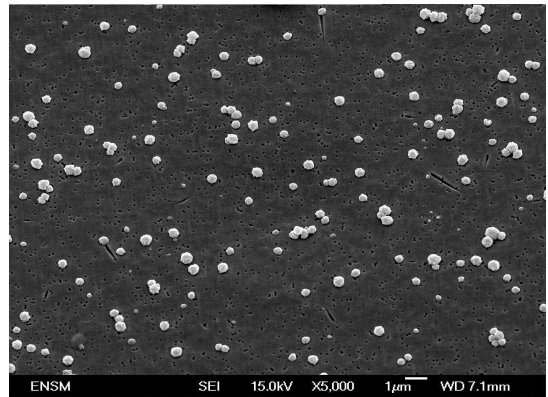
FIG. 3.1 – Formation de  $ZnS$  à  $t=65$  min pour différents agrandissements.

La figure 3.1 montre le début de formation des particules sphériques de  $ZnS$ . La sursaturation étant faible, la quantité d'échantillon obtenue est aussi faible. Eshuis et Koning supposent que la formation de ces sphères est précédée par la formation des cristallites assemblées en fibres ou chenilles [Eshuis-99], alors que Williams et al. montre des images où les particules sphériques possèdent des noyaux constitués d'une seule cristallite hexagonale appelée « Single-crystal core ». Nous avons réalisé un prélèvement à  $t=55$  min et nous n'avons observé ni des cristallites isolées ou fibrées (chenilles) ni des noyaux en cristallite. On observe la naissance des particules sphériques ( $d_{moy}=150$  nm) qui sont formées à partir d'une agglomération des cristallites ( $d_{moy}=13$  nm). La surface externe de ces particules est parfaitement homogène (pas de texture fibreuse). Une autre échelle de taille est aussi observée, elle est constituée par l'agglomération de plusieurs particules sphériques.

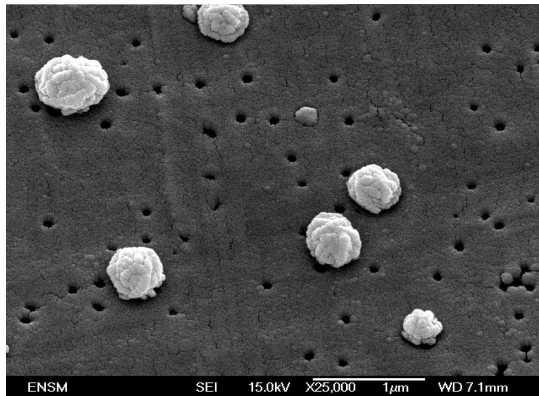
## Prélèvement à $t = 75$ min



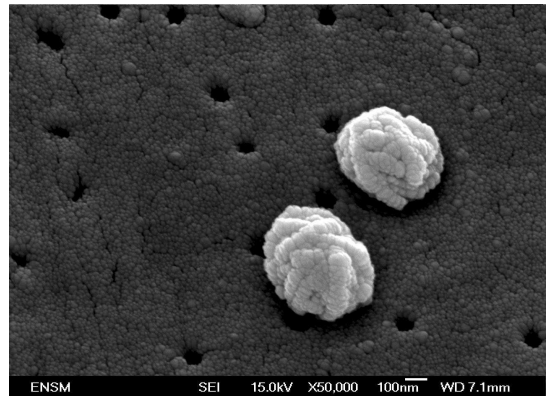
a – Agrandissement x1000



b – Agrandissement x5000



c – Agrandissement x25000

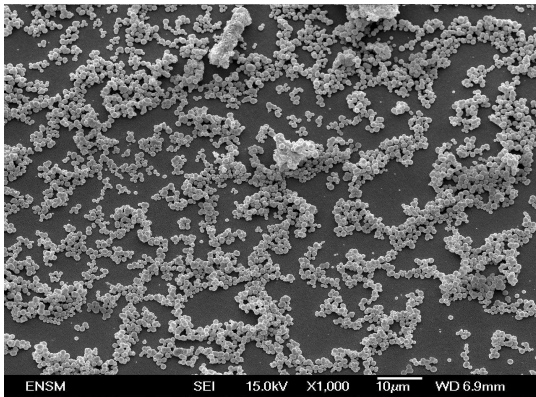


d – Agrandissement x50000

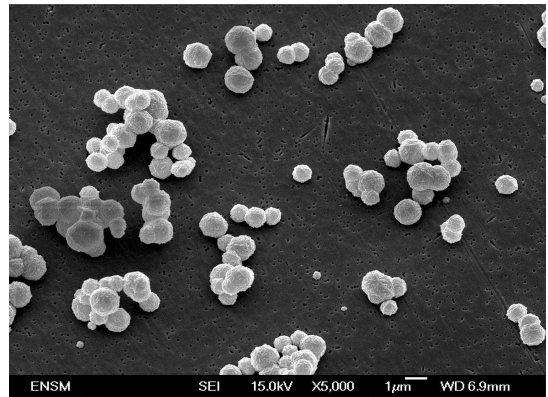
FIG. 3.2 – Formation de  $ZnS$  à  $t=75$  min pour différents agrandissements.

La figure 3.2 montre la formation des particules sphériques ( $\cong 0,45 \mu\text{m}$ ) en grande quantité 10 min après le premier prélèvement. Les images nous informent que ces particules ne sont pas encore agglomérées et qu'une bonne dispersion est obtenue. Les agglomérats constitués des particules sphériques à  $t=65$  min ont disparu et de nouvelles particules sphériques plus grandes sont obtenues. Il est possible que ces particules sphériques de taille moyenne de 100 nm continuent à être reproduites et s'agglomèrent en fibre pour donner toujours des formes sphériques ( $> 100$  nm). Il est possible aussi que les germes monocristallins créés par germination restent des monocristaux en conservant un diamètre constant tout au long de la phase de croissance, dans ce cas, les particules sphériques ne seraient formées que par des cristallites (pas d'échelle de taille intermédiaire).

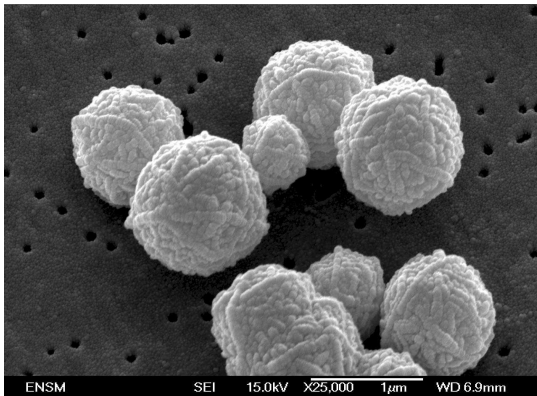
## Prélèvement à $t = 90$ min



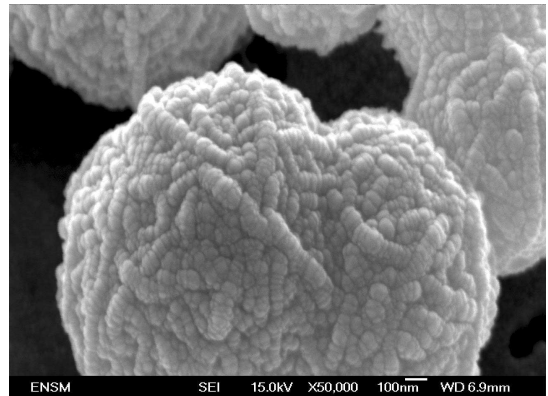
a – Agrandissement x1000



b – Agrandissement x5000



c – Agrandissement x25000



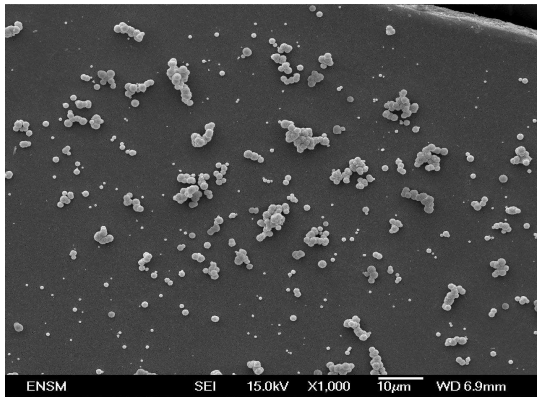
d – Agrandissement x50000

FIG. 3.3 – Formation de  $ZnS$  à  $t=90$  min pour différents agrandissements.

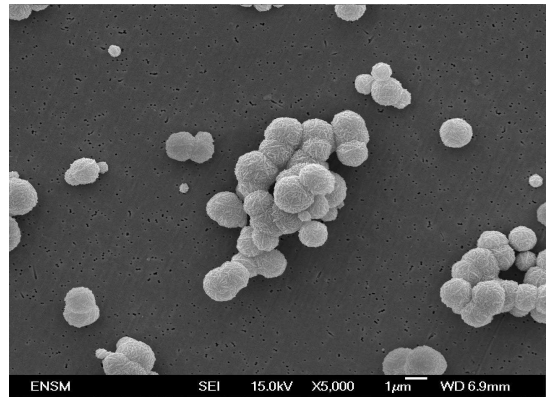
A  $t=90$  min la solution présente une sursaturation importante, la figure 3.3a montre le début d'agglomération des particules sphériques. Ces dernières sont collées entre elles sur une faible surface de contact (fig. 3.3c), ceci explique la porosité qui existe entre ces particules.

Sur la figure 3.3d on voit une sorte de fusion de boules (la surface de contact est supérieure). En effet, quand deux particules s'agglomèrent, des cristallites en solution viennent s'agréger sur ces dernières et leurs taille augmente ; croissance par diffusion [Will-1985]. Nous observons aussi une texture fibreuse plus nette et les cristallites semblent plus fines.

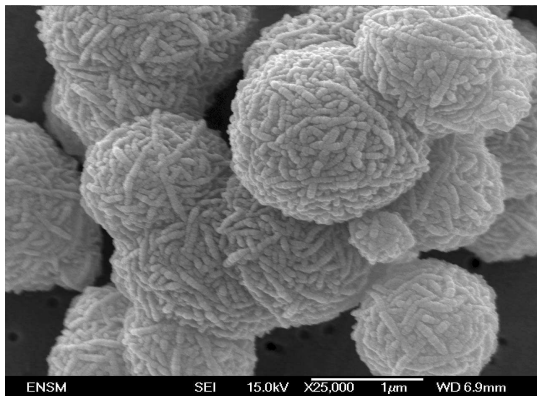
## Prélèvement à $t = 120$ min



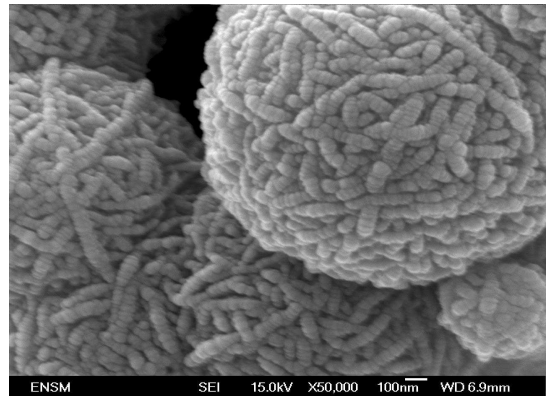
a – Agrandissement x1000



b – Agrandissement x5000



c – Agrandissement x25000



d – Agrandissement x50000

FIG. 3.4 – Formation de  $ZnS$  à  $t=120$  min pour différents agrandissements.

Dans la figure 3.4 on constate la disparition de beaucoup de particules sphériques isolées au profit d'agglomérats. Néanmoins, on observe toujours des particules sphériques de petite taille non agglomérées, cela pourrait confirmer la production de nouvelles cristallites (production de  $H_2S$ ). Par comparaison aux figures 3.3d et 3.4d, les particules donnent lieu à une porosité non négligeable, particulièrement à  $t=195$  min (images non montrées dans cette partie).

Pour le même type de particules, Scholz et al. explique que ces pores sont remplis principalement d'eau et de réactifs chimiques. L'eau dans les pores réagit partiellement avec  $ZnS$  et forme des sulfates hydratés. Les réactifs utilisés pour la précipitation jouent le rôle de ligands en entourant les surfaces des cristallites (création d'espaces) [Scholz-1998]. Expérimentalement, la porosité formée par ce processus d'agglomération peut être estimée à 35 %.

Lidell et Summers, en utilisant la théorie de Mie, estiment cette porosité à 24 % pour des particules dont la taille est comprise entre 0,63 et 1,32  $\mu\text{m}$  [Lidell-2004].

## 3.2 Scénarii sur l'évolution de la morphologie par MEB

Afin d'expliquer l'évolution de la morphologie des particules de sulfure de zinc, les figures 3.5 et 3.6 donnent des indications précieuses vis-à-vis du mécanisme de formation de ces particules en fonction du temps. Les microphotographies présentées sur ces figures sont celles d'échantillons de sulfure de zinc prélevés à des stades plus précoces que ceux de la figure 1.2 (page 66). Notre raisonnement portera cette fois sur l'observation directe des images. Dans cette partie nous présentons deux interprétations en se limitant aux deux premières échelles de tailles.

**Premier scénario** Les cristallites (échelle 1) s'agrègent pour former des petits agglomérats primaires sphériques (échelle 2) (fig. 3.5a). Ces agglomérats primaires s'agglomèrent sous forme d'une seule particule sphérique pour donner une autre taille d'échelle appelée agglomérat secondaire (échelle 3) (fig. 3.5b). Ces dernières se mettent à grossir pour atteindre une taille relativement importante en conservant la forme sphérique (fig. 3.5c).

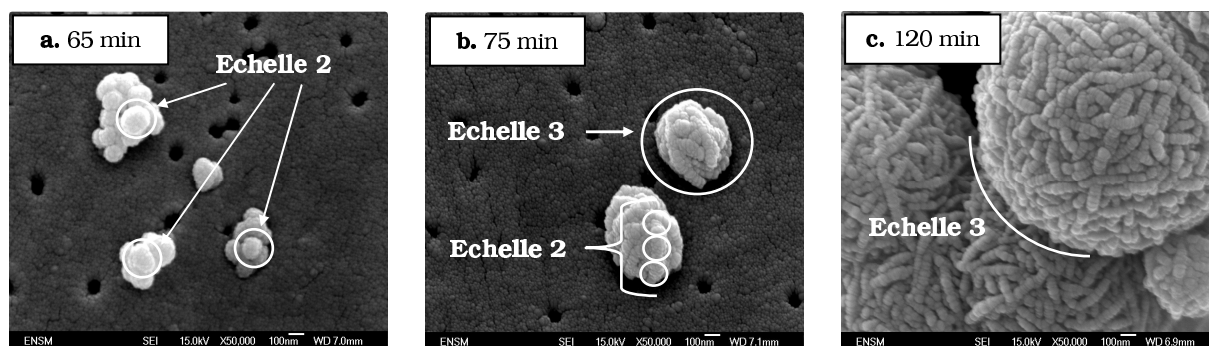


FIG. 3.5 – Evolution des échelles de tailles de  $ZnS$  au cours du temps; Premier scénario.

**Remarque :** Quand la sursaturation est suffisante ( $t \geq 55$  min), l'apparition des cristallites (échelle 1) est brutale et instantanée ( $< 50$  nm). Ces cristallites s'agrègent pour former des agglomérats primaires (échelle 2). Etant donné que la germination n'est pas limitée au début de la précipitation (génération en continu de  $H_2S$ ), de nouvelles cristallites se reforment au fur et mesure que de nouvelles molécules de thioacétamide se décomposent en solution; on parle ici d'une germination continue [Eshuis-99].

**Deuxième scénario** Les cristallites vont se coller entre elles pour former des agglomérats primaires (échelle 2) en solution (fig. 3.6d). Ces cristallites seront superposées l’une sur l’autre pour réaliser une texture fibreuse (agglomération orientée); les agglomérats multi-échelles sont déjà constitués (fig. 3.6e). On constate que ces cristallites, observables, constituant ce système d’agglomérats gardent approximativement le même diamètre. Dans ce cas là, des agglomérats primaires (échelle 2) et des agglomérats secondaires (échelle 3) croissent apparemment homothétiquement mais en laissant apparaître une structuration plus nette au cours de cette évolution (fig. 3.6f).

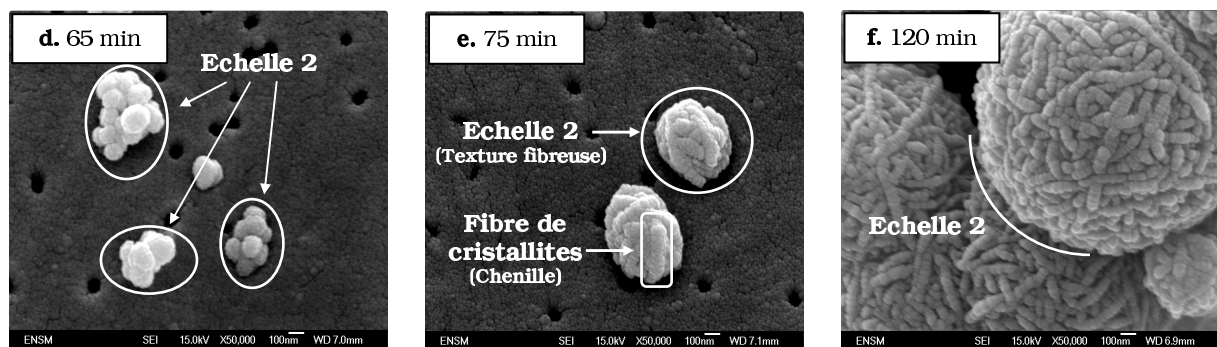


FIG. 3.6 – Evolution des échelles de tailles de  $ZnS$  au cours du temps; Deuxième scénario.

Ces deux approches du mécanisme de formation de  $ZnS$  nous amènent à contrarier l’hypothèse proposé par Eshuis et al. où la formation des fibres de cristallites se fait avant la création des agglomérats sphériques (voir l’étude bibliographique à la page 25) [Eshuis-1994]. Cependant, nous proposons une nouvelle classification pour les agglomérats de  $ZnS$  :

- La première échelle est constituée des cristallites, leurs taille est comprise entre 1 et 40 nm.
- La deuxième échelle représente des agglomérats primaires (particules sphériques), leurs taille est comprise entre 1 et 6  $\mu m$ .
- La troisième échelle est constituée des agglomérats secondaires de taille moyenne comprise entre 6 et 50  $\mu m$ .

### 3.3 Cinétique de croissance

Pour s'assurer que les particules de  $ZnS$  croissent dans une suspension homogène sans sédimentation, on calcule la vitesse de chute d'une particule sphérique unique dans le milieu réactionnel. La vitesse de sédimentation,  $u$ , pour une particule sphérique de diamètre,  $d_3$ , de densité,  $\rho_s$ , est donnée par l'équation 3.1.  $\eta$  représente la viscosité du milieu de masse volumique  $\rho_0$  et  $g$  est l'accélération de la pesanteur.

$$u = \frac{d_3^2 g (\rho_s - \rho_0)}{18\eta} \quad (3.1)$$

Dans une expérience où le pH est égal à 1,5 et l'agitation est nulle, les particules sphériques ont un diamètre moyen d'environ  $3 \mu m$ . La valeur de la masse volumique de  $ZnS$  est égale à  $4,1.10^3 \text{ kg/m}^3$  [Nomura-2000]. La viscosité et la masse volumique de l'eau à  $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$  prennent respectivement les valeurs  $0,355.10^{-3} \text{ kg/m.s}$  et  $0,972.10^3 \text{ kg/m}^3$  [Weast-1988], alors que l'accélération de la pesanteur  $g=9,8 \text{ m/s}^2$ . Nous en déduisons la vitesse de sédimentation  $u=4,32.10^{-3} \text{ cm/s}$ . Dans le réacteur R1, la demi hauteur de la suspension en moyenne est estimée à 7,5 cm. Une particule atteint donc en moyenne le fond du réacteur en 29 min. Dans le cadre de notre étude, nous avons toujours utilisé une forte agitation qui assure l'homogénéité du milieu réactionnel sans que la sédimentation intervienne.

Nous allons montrer dans cette section par quel mécanisme les particules sphériques croissent. La figure 3.7 montre le diamètre moyen des particules sphériques ( $d_3$ ) en fonction du temps. Ce diamètre est obtenu à partir des images du MEB (fig. 3.5).

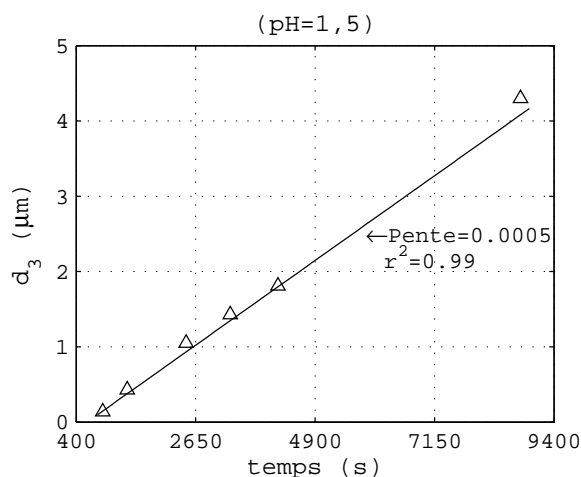


FIG. 3.7 – Diamètre moyen des particules sphériques en fonction du temps.



Après germination, le diamètre des particules croit proportionnellement au temps. Supposons d'abord que la vitesse de croissance est limitée par la diffusion de quelques espèces en solution jusqu'à la surface du cristal suivi de leur incorporation au réseau cristallin.

Nous examinons maintenant la cinétique de croissance en faisant quelques hypothèses. C'est un système complexe et nous pouvons seulement obtenir, au mieux, une description qualitative. Après germination, dans l'étape préliminaire de croissance, on suppose que la concentration en  $Zn^{2+}$  est homogène dans le réacteur R1 comparée à celles des ions  $S^{2-}$ ,  $HS^-$  et  $H_2S$ , et que la vitesse de croissance des particules est limitée par la diffusion de l'une de ces trois espèces sulfurées. Dans ce contexte, nous cherchons la concentration,  $c_0$ , de l'espèce diffusée en utilisant le bilan de transfert de matière autour d'une particule sphérique :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -div(c\vec{v} - D\overrightarrow{grad}c) \quad (3.2)$$

En supposant que la vitesse moyenne est négligeable ( $\vec{v}=0$ ) [Peczalski-2000] et qu'un état stationnaire est atteint ( $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ ), l'équation 3.2 devient,

$$\begin{aligned} div(D\overrightarrow{grad}c) &= 0 \\ r^2 \frac{\partial c}{\partial r} &= cte \\ c &= \frac{c_1}{r} + c_2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Quant aux conditions aux limites on a ; quand  $r$  tend vers l'infini,  $c = c_2 = c_0$ , et quand  $r = R$  (où  $R$  est le rayon de la particule)  $c = 0$ , d'où  $c_1 = -c_0R$ . La densité de flux devient,

$$\begin{aligned} J_r &= -D \frac{\partial c}{\partial r} \\ J_R &= -\frac{D \cdot c_0}{R} \end{aligned} \quad (3.4)$$

D'une manière générale, le flux molaire diffusif,  $J$ , est la variation de nombre de mole,  $n$ , par unité de surface,  $S$ , et par unité du temps ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), son expression mathématique est :

$$-J_R = \frac{dn}{Sdt} = \frac{1}{\Omega} \frac{dR}{dt} \quad (3.5)$$

De l'équation 3.4 et 3.5, le diamètre,  $d_p$ , des particules sphériques en fonction du temps,  $t$ , s'exprime par :

$$d_p = \sqrt{8D\Omega c_0 t} \quad (3.6)$$

Où  $\Omega$  est le volume unitaire de  $ZnS$  dans un cristal égal à  $4 \cdot 10^{-32} \text{ m}^3$  [Nomura-2000],  $c_0$ , est la concentration de l'espèce sulfurée diffusée de la solution vers la surface du cristal.

Connaissant expérimentalement  $d_p = f(t)$ , on peut en déduire  $c_0$  est donc la nature de l'espèce diffusante (si la diffusion est limitante).

Willams et al. ont trouvé expérimentalement que le diamètre des particules est proportionnel à la racine carré de  $t$  et que l'effet diffusante est  $HS^-$  [Will-1985]. Contrairement à Willams, nos résultats expérimentaux montrent que le diamètre des particules est proportionnel au temps. Dans le calcul précédent, nous avons considéré que la concentration en espèce diffusée loin de la particule  $c_0$  est constante, alors qu'en réalité  $[H_2S]$ ,  $[HS^-]$  et  $[S^{2-}]$  sont fonction du temps et de la température (expérimentalement  $[HS^-]$  varie de  $1,3 \cdot 10^{13}$  à  $2,7 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$ ). Un calcul rigoureux tiendrait compte de l'évolution de la concentration ou de la sursaturation. Ces dernières (fig. 2.20, page 125) montrent qu'elles ne peuvent expliquer  $d_p \propto t$  dans le cadre d'une diffusion limitante.

Conséquence : le diamètre ( $d_3$ ) est proportionnel au temps. Le transport de soluté, c-à-d la convection-diffusion, n'étant pas l'étape limitante de la croissance, il nous faut envisager une réaction interfaciale lente associée ou non à l'agglomération. Une interprétation plus avancée sera présentée dans le paragraphe 3.6 à la lumière des autres résultats expérimentaux.

### 3.4 Evolution des distributions granulométriques

Les expériences sont toutes réalisées en présence d'agitation du milieu réactionnel. La distribution granulométrique des échantillons au cours de la synthèse permet de vérifier en continu l'évolution de la taille des particules de  $ZnS$ . Ces distributions présentées dans la figure 3.8 représentent des distributions granulométriques moyennes calculées à partir de l'analyse de trois échantillons pour chacune d'elles.

Le sulfure de zinc a une forte tendance à s'agglomérer, tendance qui, dans les conditions expérimentales utilisées, est beaucoup plus sensible à la vitesse de production qu'à l'agitation [Aoun-1996]. Cette agglomération est suggérée suite au développement d'un second pic pour les grandes particules sur la courbe de distribution de taille des particules. Après identification par comparaison avec les mesures sur le MEB, ces particules sont bien des agglomérats correspondant à la quatrième échelle de taille (fig. 3.4d).

On constate la transformation de la matière (soluté, cristallites...) en particules distinctes de taille moyenne est d'environ  $1 \mu\text{m}$ , et qui se manifeste par la formation des agglomérats au début de la synthèse ( $65 < \text{temps} < 90 \text{ min}$ ). Cette évolution se traduit aussi par la transition d'un lot de particules de faible taille à large distribution, qui se resserre au cours du temps vers des tailles de particules importantes.

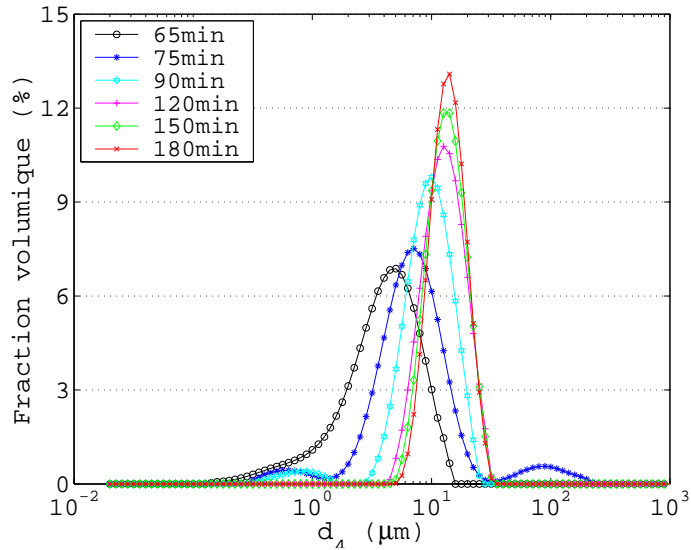


FIG. 3.8 – Evolution des Distributions granulométriques des agglomérats au cours de la synthèse

Considérons maintenant le cas où les particules sont formées dans l'étape de germination pendant un interval  $\Delta t$ , et continuent à grandir au cours du temps . Après un certain temps  $t$ , il y aura formation d'autres germes qui constitueront les futures particules sphériques et agglomérats; différentes tailles de particules seront donc obtenues aux différents temps de la synthèse. Ceci peut être observé sur la figure 3.9 à propos des sphères constituant la troisième échelle.

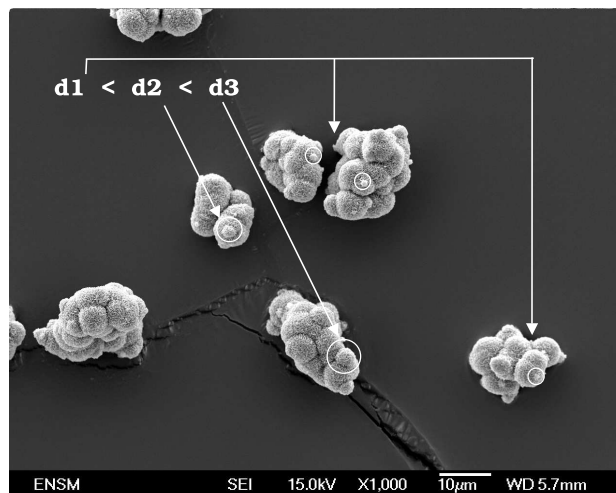


FIG. 3.9 – Différentes tailles de particules sphériques présentes dans des agglomérats de quatrième échelle à  $t=195$  min.

Plusieurs auteurs ont observé expérimentalement [Will-1985] [Wang-2006] et théoriquement [Park-2001] [Lib-2003b] la présence des distributions étroites au niveau de la troisième échelle (sphères) sans effet agitation. Notre étude montre également qu'on peut obtenir des distributions granulométriques étroites au niveau de la quatrième échelle.

## 3.5 Evolution de la turbidité

Nous utilisons la méthode turbidimétrique afin de caractériser la dynamique de la précipitation. Rappelons que la turbidité est un moyen pour détecter la présence d'une suspension. La valeur de la turbidité est nulle au moment du mélange des réactifs (pas encore de cristaux formés). Une évolution ultérieure de la turbidité signifie que la précipitation se produit.

Pour étudier la turbidité en fonction du temps, nous restons en harmonie avec l'étude morphologique et granulométrique dans le choix des paramètres opératoires de précipitation. Ces derniers sont les suivants :  $T=80$  °C,  $N=700$  tr/min,  $[TAA]=0,1$  M et  $[ZnSO_4]=0,025$  M avec un pH=1,5 en acide nitrique. Ces résultats seront complétés pour les pH=0,5 ; 1 et 2,5. Un examen des spectres turbidimétriques en fin de précipitation sera aussi effectué.

### 3.5.1 Turbidité en fonction du temps

La figure 3.10 présente la variation de la turbidité (présence de particules en suspension) en fonction du temps pour diverses longueurs d'ondes. L'examen des courbes montre que la valeur de la turbidité est pratiquement la même pour les différentes longueurs d'ondes entre le début et la fin de l'expérience. Elle augmente à partir d'un temps de 75 min alors que les particules sont déjà formées à  $t=65$  min dans le réacteur (voir même avant), puis elle diminue brusquement et tend vers une valeur constante.

Il a été observé que le collage des particules sur les lentilles de l'appareil turbidimétrique est important. Les particules, présentant des caractéristiques d'hydrophobie, se collent sur les parois du réacteur et les sondes. La figure 3.11 montre cet effet de collage de particules qui conduit à la formation de grandes plaquettes. Elle induit une perte au niveau de la masse totale du produit final.

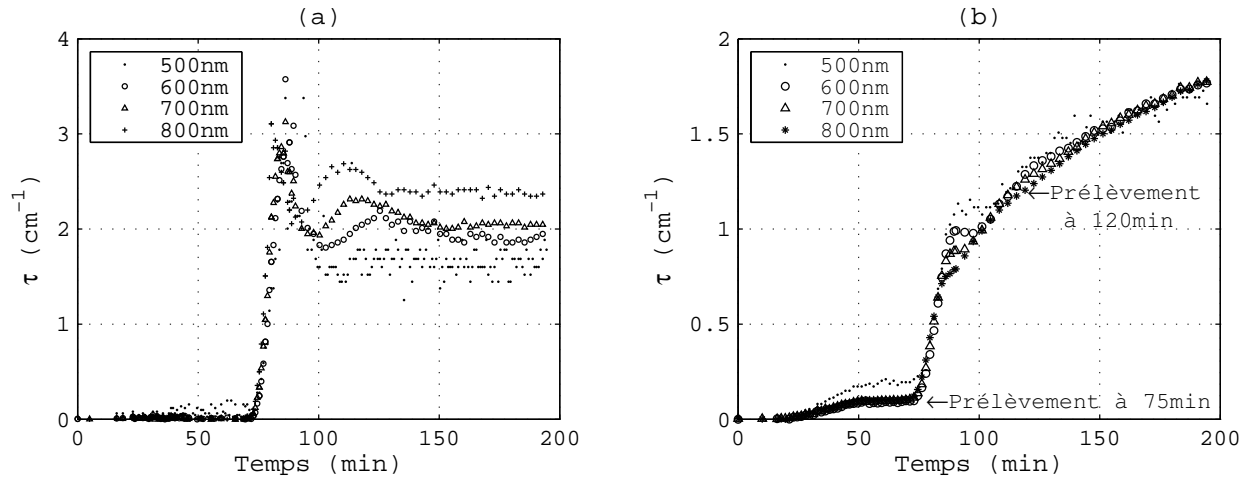


FIG. 3.10 – Mesure de la turbidité à différentes longueurs d’ondes en fonction du temps à pH=1,5; (a) et (b) correspondent respectivement aux expériences observées avec collage et sans collage des particules sur les lentilles de la sonde turbidimétrique.

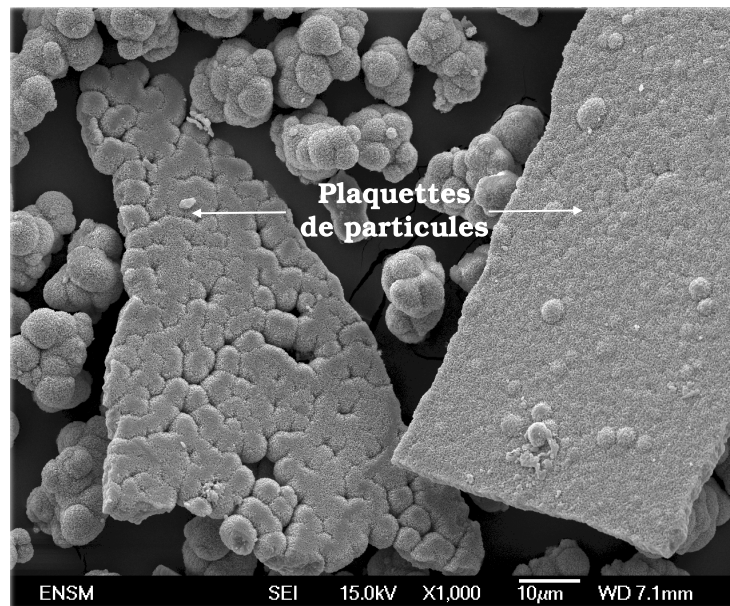


FIG. 3.11 – Collage des particules sur les parois en verre.

Afin d'éviter le collage des particules sur les lentilles de la sonde turbidimétrique, nous sommes amenés à chercher une autre technique expérimentale : Les pales de l'agitateur sont mises devant l'espace optique de la sonde turbidimétrique afin de forcer le passage du fluide à travers ce dernier. En fin d'expérience, nous n'avons plus observé de particules collées sur les lentilles. Les résultats sont illustrés sur la figure 3.10b où la valeur de la turbidité augmente en fonction du temps.

Les courbes obtenues sont toutes superposées quelle que soit la valeur de la longueur d'onde enregistrée. La variation de la turbidité au cours du temps signifie qu'il y a une formation des particules en solution. En effet, ces deux images obtenues au MEB (figures 3.2b et 3.4b) correspondent respectivement aux prélèvements effectués à 75 min et 120 min (fig.3.10b), la comparaison de ces deux points de prélèvement reflète la formation des agrégats. Nos travaux ont montré que la précipitation peut être détectée par la turbidimétrie alors qu'elle n'est observée ni par le MEB ni par l'oeil humain.

Une analyse plus fine des spectres turbidimétriques peut être réalisée. Nous ferons l'hypothèse que la suspension est monodisperse à un instant donné. Le sulfure de zinc, n'absorbant pas la lumière dans la gamme de longueur d'onde étudiée, l'extinction du faisceau lumineux n'est due qu'à la diffusion. Rappelons (éq. 2.9 à la page 49) que la turbidité d'une suspension monodisperse obéit à la relation :

$$\begin{aligned}
 \tau &= N_p C_{sca} \\
 &= N_p Q_{sca} \frac{\pi}{4} d_p^2 \\
 &= 1,5 Q_{sca} \frac{\phi}{d_p}
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

$N_p$ ,  $C_{sca}$ ,  $Q_{sca}$  et  $\phi$  sont respectivement la concentration en particule, la section efficace de diffusion, l'efficacité de diffusion et la fraction volumique en  $ZnS$ .

L'indice de réfraction du sulfure de zinc dépend peu de la longueur d'onde ; nous le prendrons égal à 2,35. L'indice relatif dans une suspension aqueuse est donc égal à 1,77. L'efficacité de diffusion dépend de l'indice de réfraction relatif et du paramètre de taille sans dimension  $\alpha = \frac{\pi d_p}{\lambda}$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde mesurée dans l'eau  $\lambda = \frac{\lambda_0}{n_{eau}}$  et  $\lambda_0$  est la longueur d'onde dans le vide. Le tableau suivant présente les valeurs de l'efficacité de diffusion en fonction du paramètre de taille (sont indiquées aussi la taille et la longueur d'onde correspondante).

$\lambda$ (nm)	$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha$	$Q_{sca}$
800	0,15	0,78	0,19
700	0,15	0,89	0,32
600	0,15	1,04	0,57
500	0,15	1,25	1,06
500	0,24	2	3,27
500	0,3	2,5	4,73
500	0,36	3	4,9
500	0,48	4	2,83
500	0,6	5	2
500	1,2	10	2,4
500	2,4	20	2,4
500	6	50	2,2
500	15	125	2,33
500	30	250	2,43

TAB. 3.1 – Valeurs de l’efficacité de diffusion en fonction du paramètre de taille.

Nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

- comme il est le plus souvent rencontré, l’efficacité de diffusion est pratiquement constante et égale à 2,4 quand le paramètre de taille est supérieur à 4, c-à-d pour des particules de *ZnS* plus grandes que 0,5  $\mu\text{m}$ . Cette taille de transition est obtenue à  $t=75$  min.
- en dessous de cette valeur, l’efficacité de diffusion et donc la turbidité sont fonction du paramètre de taille, c-à-d, de la taille et de la longueur d’onde. Pour une taille donnée, la turbidité est une fonction décroissante de la longueur d’onde. Pour une longueur d’onde donnée, la turbidité est une fonction croissante de la taille.

Utilisons ces données pour l’interprétation des courbes turbidimétriques (fig. 3.10).

- L’état final ( $t=195\text{min}$ ) de la suspension fait apparaître des agglomérats de taille moyenne 26,7  $\mu\text{m}$  constitués de sphères de 4,7  $\mu\text{m}$ . Il a été vu précédemment que la masse de *ZnS* en fin de précipitation est égale à 3,37 g à  $\text{pH}=1,5$ . Connaissant la valeur de la turbidité, l’équation 3.7 conduit à une valeur de la taille finale égale à 5,6  $\mu\text{m}$ . Cette valeur, comprise entre les échelles 3 et 4, correspond plus aux sphères de l’échelle 3. Il peut être noté que les agglomérats de l’échelle 4 sont petits, poreux et laissent apparaître très distinctement les sphères de l’échelle 3 constituées d’un matériau très diffusant. On s’attend donc que la contribution de la troisième échelle à la diffusion de la lumière soit très importante.

On peut distinguer différentes périodes dans les courbes turbidimétriques (pH=1,5) :

- Entre 50 et 75 min, la turbidité est une fonction décroissante de la longueur d'onde ; on forme de petites particules de quelques centièmes ou dixièmes de microns. Cependant, les valeurs de turbidité restent faibles. Le nombre de particules formées et leur taille sont faibles.
- Entre 75 et 90 min, la turbidité augmente brutalement et semble peu dépendante de la longueur d'onde. Ceci est le signe de particules assez grosses ( $>0,5 \mu\text{m}$ ).
- Entre 90 et 100 min, la turbidité est de nouveau une fonction décroissante de la longueur d'onde, indiquant la formation de petites particules.
- Au delà de 100 min, la turbidité ne dépend pas de la longueur d'onde. Il n'y a que de grosses particules ( $>0,5 \mu\text{m}$ ).

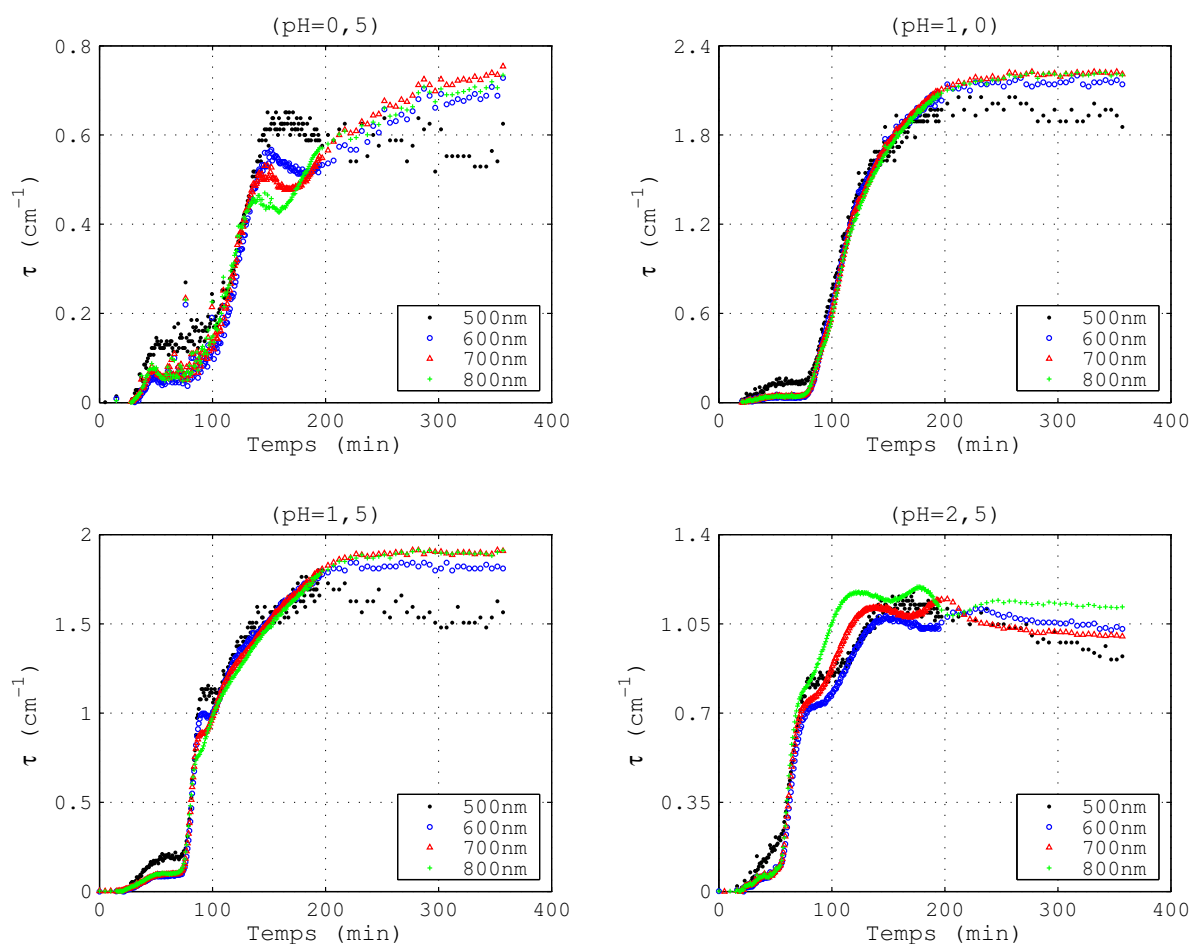


FIG. 3.12 – Mesure de turbidité en fonction du temps à différents pH.



Une interprétation plus avancée sera présentée dans le paragraphe 3.6 à la lumière des autres résultats expérimentaux. Cet enchaînement se retrouve aux trois autres pH (fig. 3.12) à l'exception de la troisième étape pour pH=1.

### 3.5.2 Spectres turbidimétriques en fin de précipitation

Pour les quatre valeurs de pH (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2,5), nous avons mesuré le spectre de turbidité en fin de précipitation, et nous l'avons comparé au degré d'avancement de la précipitation, qui est le nombre de mole de zinc à l'état final (voir tab. 2.9 , page 124) par rapport au nombre de mole de zinc à l'état initial (0,025 M). Il s'exprime par le rapport  $n_{ZnS}^{finale} / n_{ZnS}^{initiale}$ .

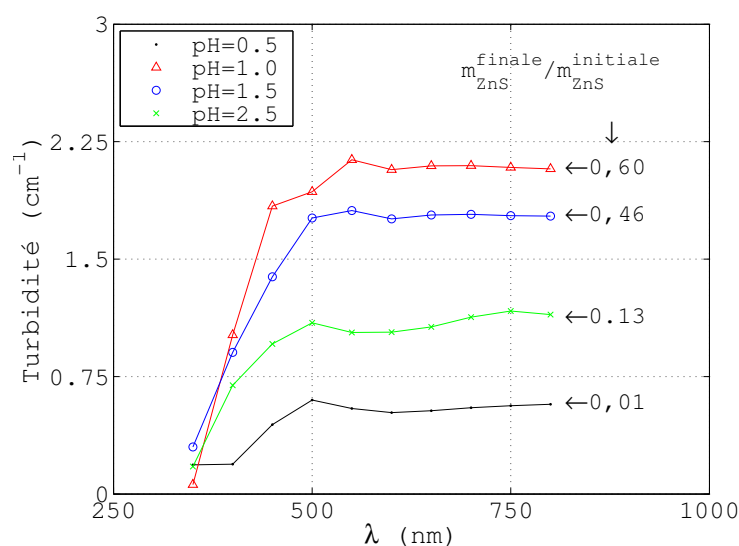


FIG. 3.13 – Spectres de turbidité en fonction de la longueur d'onde en fin de précipitation : t=195 min.

On constate qu'à pH=0,5, la valeur de la turbidité est le quart de celle à pH=1 ou 1,5 alors que la quantité de  $ZnS$  obtenue (après filtration) est 15 à 75 fois plus petite à pH=0,5 qu'à pH=2,5, 1,5 et 1. En effet, à pH=0,5 ( $[H^+]=0,3162$  M), on constate un degré d'avancement de 0,01 qui ne correspond pas aux valeurs de turbidité.

On peut expliquer ce comportement de la façon suivante : la suspension à pH=0,5 est colloïdale et peu agrégée; ainsi lors de la filtration, les particules passent à travers les pores du filtre de diamètre  $0,1 \mu m$ . Ces petites particules sont très chargées (le pH pour lequel le potentiel zéta est nul est 4) : à ce pH, on a des cristallites ou des agglomérats primaires ou des polycations peu mobiles sous forme  $Zn_n S_n H_p^{p+}$  dans la solution filtrée.

Cela explique bien la baisse simultanée à pH=0,5 de la conductivité (fig. 2.15, p. 118) et de la concentration en ions  $H^+$  (fig. 2.16, p. 119) en fonction du temps, ces derniers sont consommés par les particules chargées.

A pH=2,5, les agglomérats présentent une structure compacte (fig. 1.9(M12) à la page 78). En effet, l'agglomération doit se produire de la manière la plus intense sur une gamme de pH comprise entre 3 et 5,5 où le potentiel zéta est proche de zéro [Vacassy-1998]. Malheureusement, cette mesure n'est pas accessible en laboratoire, car on synthétise des particules dont la taille est supérieure à 10  $\mu m$ .

Le tableau suivant compare les diamètres des échelles 3 et 4 au diamètre évalué à partir de la turbidimétrie (éq. 3.7).

pH	$\phi^1$	$d_3(\mu m)$	$d_4(\mu m)$	$\tau$ exp. ( $cm^{-1}$ )	$d$ calc. ( $\mu m$ )
0,5	$5,90.10^{-6}$	1,5	21,8	0,58	0,45
1,0	$3,57.10^{-4}$	4,9	24,6	2,13	6,00
1,5	$2,75.10^{-4}$	4,7	26,7	1,79	5,50
2,5	$7,90.10^{-5}$	2,7	27,8	1,10	2,60

<sup>1</sup>La fraction volumique  $\phi$  est évaluée à partir du tableau 2.9

TAB. 3.2 – Comparaison entre les diamètres des échelles 3 et 4 au diamètre obtenu à partir de la turbidimétrie.

On confirme que la turbidimétrie « voit » l'échelle 3 et non l'échelle 4. On constate que, pour les pH 1, 1,5 et 2,5, les valeurs du diamètre obtenues à partir de la turbidimétrie sont en très bon accord avec les valeurs de  $d_3$  obtenues à partir des images MEB.

## 3.6 Interprétation générale des résultats expérimentaux

L'interprétation de la dynamique de la précipitation reposera sur :

- l'examen des micrographies,
- l'évolution de la sursaturation (fig. 2.20),
- l'évolution de la masse de  $ZnS$  formé ou de la fraction volumique en solide (fig.2.19,tab.2.9),
- l'évolution du diamètre  $d_3$  (fig. 3.7),
- l'évolution de la distribution granulométrique (fig. 3.8),
- l'évolution du signal turbidimétrique (fig 3.10 et 3.12).

### 3.6.1 Sursaturation et fraction volumique en solide

La sursaturation étant la force motrice de la précipitation nous commencerons par commenter son évolution (fig. 2.20). Elles présentent des allures similaires pour les différents pH : une forte augmentation entre  $t=50$ min (la température atteint  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et  $t=110$  min suivie d'une lente diminution. La forte augmentation est due à la formation d'espèces soufrées suite à la décomposition de la thioacétamide. La décroissance est issue de la compétition entre production d'espèces soufrées et forte germination et croissance des particules. Ce résultat doit être mis en regard avec l'évolution de la fraction volumique en solide (fig. 2.19). L'évolution est linéaire après un saut brutal, mais le début de la droite n'est pas à  $t=50$  min. Plus le pH augmente, plus le début est tardif. Ceci peut être associé au temps de latence du à la germination de  $ZnS$ . L'évolution comparée des courbes de sursaturation pour différents pH peut sembler étonnante : ainsi, quand le pH augmente, la sursaturation augmente ! Ce résultat est en accord avec ceux de Celikkaya et Akinc (figure 1 de leur article). Germination et croissance devraient donc être plus rapides. Ceci peut être attribué à la définition de la sursaturation. Il est évident que le rôle des complexes (Zn, S, H) est très important à pH acide. Le solide en formation n'a pas les compositions volumique et surfacique attendues, c-à-d simplement celle du sulfure de zinc à pH basique. Les définitions des équilibres de solubilité et donc de sursaturation sont à modifier. Ainsi, la comparaison des courbes de sursaturation à différents pH doit être manipulée avec précaution. La linéarité de l'évolution de la fraction volumique en solide peut paraître étrange au vu de l'évolution de la sursaturation. On peut penser que la sursaturation n'est pas le paramètre essentiel expliquant la formation et la croissance des particules : un mécanisme simple de germination-croissance ne peut l'expliquer. Car, si tel était le cas, la fraction volumique présenterait en fonction du temps un fléchissement.

### 3.6.2 Fraction volumique en solide et diamètre de la troisième échelle

Nous avons montré (fig 2.19 et 3.7) que la fraction volumique et le diamètre de la troisième échelle évoluaient linéairement avec le temps. Rappelons que la troisième échelle est représentative de la matière produite, la formation de la quatrième échelle correspondant à une agglomération simple.

En résumé :  $\phi = at + b$  et  $d_3 \propto t$ ,  $a$  et  $b$  sont des constantes positives ( $at \gg b$ ).

Or  $\phi = N\pi d_3^3/6$

On en déduit que la concentration en particule est telle que :  $N \propto t^{-2}$

Le nombre de particules est donc une fonction décroissante du temps. Ceci nécessite évidemment un stock initial de particules formées par une germination rapide. On peut donc imaginer le mécanisme (partiel) suivant : une germination rapide, suivie d'une croissance des germes et d'une agglomération des objets (cette dernière conduit bien à une diminution du nombre de particules). Rappelons que certaines micrographies montrent deux particules sphériques (troisième échelle) fortement liées et en cours de coalescence.

Dans le cas de l'agglomération Brownienne, le nombre de particules suit la loi :

$$N/N_0 = 1/(1 + t/\tau_B)$$

Où  $\tau_B = (\pi\mu d^3)(8kT\phi)$  est le temps caractéristique de l'agglomération Brownienne.

Dans le cas de l'agglomération sous cisaillement, le nombre de particules suit la loi :

$$N/N_0 = \exp^{-t/\tau_C}$$

Où  $\tau_C = \pi/(8\dot{\gamma}\phi)$  est le temps caractéristique de l'agglomération sous cisaillement.

La décroissance expérimentale  $N \propto t^{-2}$  se situe entre celles correspondant à l'agglomération Brownienne et à l'agglomération sous cisaillement.

### 3.6.3 Turbidité et diffraction laser

**pH=1,5** Examinons d'abord les résultats à pH=1,5 (fig. 3.10(b)) en regard de l'évolution de la fraction volumique en *ZnS* (fig. 2.19) et de la sursaturation (fig. 2.20). On constate que turbidité et fraction volumique commencent à avoir, toutes deux, des valeurs non négligeables à t=75 min. Ce résultat est attendu, car la turbidité est proportionnelle à la fraction volumique. La turbidité n'est toutefois pas nulle en dessous de t=75 min, car les particules sont alors petites et la turbidité inversement proportionnelle à la taille (à fraction volumique constante). Il est très intéressant de noter que, à t > 75 min, la turbidité est indépendante de la longueur d'onde (présence uniquement de grosses particules), alors que la sursaturation est élevée et donc favorable à la germination. On en déduit que la germination (et croissance) se fait sur les particules existantes. Parallèlement, l'agglomération se produit. Un épisode secondaire se passe à t=90–100 min : la sursaturation est alors maximale, une bouffée de petites particules (indépendantes des grosses particules) apparaît par germination.

Plus quantitativement, comment interpréter la très forte augmentation de turbidité après t=75 min. Partons de l'expression :  $\tau = 1,5Q_{sca}\phi/d_p$

La fraction volumique présente un saut brutal à  $t=75$  min, alors que le diamètre  $d_3$  croît linéairement avec le temps. Comme l'efficacité de diffusion croît très fortement avec la taille en dessous de  $d_3=0,35 \mu\text{m}$ , il est logique d'observer un saut de turbidité amplifié comparé à celui de fraction volumique. Après le saut de turbidité, il est attendu que la turbidité soit constante puisque (à  $t$  grand) :  $Q_{sca}=\text{Cte}$ ,  $\phi \propto t$  et  $d_3 \propto t$ .

Or, la turbidité augmente avec le temps suivant une loi  $t^{1/2}$ . On peut imaginer que la fraction volumique de  $ZnS$  augmente plus vite que  $t$  ou que  $ZnS$  se colle aux lentilles de la sonde, augmentant ainsi l'atténuation. On peut aussi revenir sur le raisonnement précédent.

Les courbes de distributions granulométriques (pH 1,5 ; fig. 3.8) obtenues par diffraction de Fraunhofer (Laser) vont peut-être nous venir en aide. Là encore, les changements sont les plus grands avant  $t=90$  min. Au delà de cette valeur, la distribution granulométrique reste la même.

A  $t < 90\text{min}$ , on observe un mode à  $0,5 \mu\text{m}$  environ, qui est majoritaire quand on s'intéresse à la distribution en nombre. Ce mode correspond à la troisième échelle, c-à-d à la structure fine de l'agglomérat. Le mode proche de  $10 \mu\text{m}$  correspond à la quatrième échelle.

A  $t > 90$  min, seul ce dernier mode est observé. Sa position ne change plus. La diffraction laser est sensible à la surface projetée ou aux contours de la particule, mais moins à son contenu. Ainsi un agglomérat poreux peut continuer à absorber de la matière sans que son périmètre ne change. Il semble donc que, pour  $t > 90$  min, la turbidité soit plus sensible à  $d_4$  et que l'on ait approximativement :  $Q_{sca}=\text{Cte}$ ,  $\phi \propto t$  et  $d_4=\text{Cte}$ .

Une façon de traduire quantitativement le même phénomène consiste à revenir à la définition de la turbidité :  $\tau = N_p C_{sca}$ .

Si on suppose le nombre  $N$  d'agglomérats constant, comme le suggère les courbes granulométriques, l'apport de matière dans l'agglomérat va renforcer ses propriétés diffusantes et donc augmenter  $C_{sca}$  et donc  $\tau$ .

**les autres pH** Il faut remarquer que la turbidité reste constante pour  $t > 200$  min (c-à-d lors du refroidissement du réacteur) à pH 1, 1,5, 2,5. L'agitation étant maintenue, les particules devraient s'agglomérer et la turbidité diminuer. Ce n'est pas le cas, car l'agglomération sans croissance ne se fait pas dans ce système. L'augmentation de turbidité lors de la deuxième étape est d'autant plus brutale que le pH est élevé. Elle est fortement corrélée à la sursaturation : plus la valeur du pH est élevée, plus rapide est l'augmentation de sursaturation et plus élevé est le niveau de sursaturation, plus rapides seront alors la germination, la croissance des particules et donc l'augmentation de la turbidité.

### 3.6.4 Mécanisme de la précipitation homogène du sulfure de zinc

Une fois l'isotherme atteint, la précipitation du sulfure de zinc se fait en plusieurs étapes, lesquelles se produisent quel que soit le pH (acide). Les instants de début de chaque étape ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  et  $t_4$ ) sont légèrement fonction du pH. L'instant  $t_1$  correspond au début de l'isotherme (il est évident que la précipitation a démarré avant, mais nous négligerons cette courte période).

- entre  $t_1$  et  $t_2$ , une première bouffée de particules est produite par germination suivie de croissance. Le nombre de particules formées et leur taille sont faibles sans être négligeables ( $< 0,5 \mu\text{m}$ ).
- Entre  $t_2$  et  $t_3$  un phénomène brutal se produit, détectable à partir de l'évolution de la fraction volumique et amplifiée par la turbidité. La germination ne se fait plus indépendamment des particules déjà formées; celle-ci se fait au voisinage très proche des particules existantes; les nouvelles particules adhèrent aux anciennes ou se forment comme excroissance de ces dernières. Une agglomération de toutes les particules se produit conjointement; elle est probablement due au cisaillement, car la taille des particules à  $t = t_2$  correspond à l'échelle de Batchelor, c-à-d à la taille des particules pour laquelle les vitesses d'agglomération Brownienne et sous cisaillement sont égales.
- Entre  $t_3$  et  $t_4$ , un changement brutal se produit, probablement associé (et du) à une valeur élevée de la sursaturation: une bouffée de petites particules indépendantes des anciennes apparaît à  $t_3$ . Elles grossissent et sont probablement intégrées aux autres pendant cette période.
- Au delà de  $t_4$ , il n'y a plus de germination. Agglomération intra-agglomérat couplée à de la croissance se produisent.

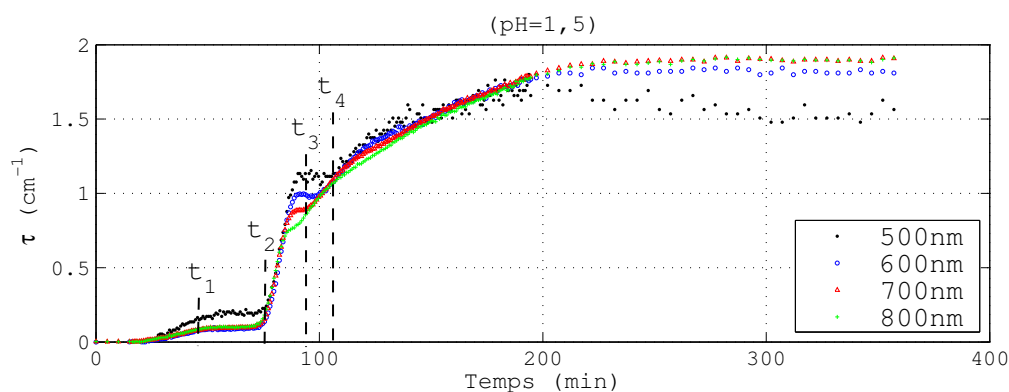


FIG. 3.14 – Mesure de turbidité en fonction du temps à pH=1,5.