

Le sulfate de zinc et la thioacétamide sont les deux principaux réactifs de cette étude. L'acide nitrique permet d'ajuster le pH de la solution. Toutes les solutions sont préparées en utilisant de l'eau pure à la température ambiante.

Caractérisation des produits utilisés

Les expériences présentées dans cette étude font intervenir différents systèmes solide-liquide dont les composantes sont présentées ci-après. Un tableau récapitulatif des produits utilisés est donnée dans la partie annexe (Annexe G).

1.1 Phases liquides

Eau L'eau (H_2O) utilisée provient d'un appareillage millipore qui lui confère une qualité ultrapure (résistivité $> 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$). Cette eau est traitée par plusieurs processus : filtration sur charbon actif, osmose inverse, ultrafiltration ($d_{pores} < 0,2 \mu\text{m}$) et résine échangeuse d'ions. Tous ces processus sont regroupés sous une seule unité appelé « appareil de distillation » de marque Milli-Q.

Acide nitrique L'acide nitrique (HNO_3) est un acide fort qui nous servira à ajuster le pH du milieu réactionnel ainsi qu'à décomposer la thioacétamide. Celui-ci provient d'une solution mère concentrée à $14,55 \text{ mol/L}$, de titre massique 65 % et de masse volumique 1410 kg/m^3 . Ce produit est commercialisé par la société Merck.

Acide sulfurique L'acide sulfurique (H_2SO_4) est un acide fort utilisé pour étudier l'effet des ions SO_4^{2-} sur le pH du milieu réactionnel. Ce dernier a une masse volumique de 1840 kg/m^3 et un titre massique de 96 %. Ce produit est commercialisé par la société Merck.

Ethanol 99° L'éthanol (C_2H_5OH) 99° est utilisé comme agent de nettoyage des échantillons prélevés : dispersion des cristaux, élimination de l'odeur (H_2S) et des molécules restantes en thioacétamide. Il est commercialisé par la société Normapur.

Acide chlorhydrique A la fin de la précipitation, l'acide chlorhydrique (HCl) est utilisé comme produit de nettoyage de l'ensemble du matériel. L'enlèvement et la dissolution du précipité ZnS collé sur le matériel (capteurs, parois, agitateurs ...) se font à concentration relativement importante (entre 2 et 13 mol/L). Il est distribué par la société Merck.

1.2 Phases solides

Sulfate de zinc Le sulfate de zinc ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) est utilisé comme un réactif, celui-ci a pour objectif d'apporter des ions zinc en solution. Il provient de la société Sigma, et présente une masse molaire de $287,54 \text{ g/mol}$ avec une pureté de 99 %.

Thioacétamide La thioacétamide (CH_3CSNH_2) est une molécule qui se décompose sous l'effet de la température, et dégage de H_2S , source d'ion sulfure. La thioacétamide est une substance cancérigène, qui rend délicate sa manipulation lors de la précipitation de ZnS . Elle provient de la société Aldrich, et présente une masse molaire égale à $75,13 \text{ g/mol}$ avec une pureté de 99 %.

Hydroxyde de sodium L'hydroxyde de sodium, ou plus usuellement la soude caustique, a pour formule : $NaOH$. La soude est une base forte utilisée pour piéger le sulfure de dihydrogène gazeux ($pH \approx 13,5$). L'ion hydroxyde hydraté $OH_{(aq)}^-$ se combinera au $H_2S_{(g)}$ ($pK_a = 7$) pour former l'ion $HS_{(aq)}^-$ ($pK_a = 13 - 19$). Elle provient de la société Merck.

Sulfure de sodium Le sulfure de sodium ($Na_2S \cdot 9H_2O$) est utilisé pour l'étalonnage de l'électrode spécifique des ions sulfures. Sa concentration prend des valeurs comprises entre $0,01$ et $0,2 \text{ mol/L}$. Ce produit est fourni par la société ACROS Organics. Il présente une masse molaire de $240,18 \text{ g/mol}$ avec un titre massique de 35 %.

Industriellement, le réacteur parfaitement agité n'est utilisable que pour des transformations lentes de quantités limitées de solide se prêtant au traitement par lots. En étude cinétique de laboratoire, ce peut être un réacteur simple à réaliser.

Pour mener à bien l'étude de précipitation homogène de ZnS , nous avons donc choisi ce type de réacteur au sens où son contenu est à composition, température, pression et éventuellement d'autres conditions physiques homogènes. Son état initial est supposé parfaitement maîtrisé et connu.

2

Description générale du montage expérimental

2.1 Schéma général du montage

Le montage est composé d'un réacteur principal « R1 » à double enveloppe en verre et d'un réacteur auxiliaire « R2 » (fig. 2.9 et 2.1). Le réacteur principal où se déroule la précipitation a un volume de 2,5 L ; il est agité mécaniquement à l'aide d'un mobile constitué de 4 pales inclinées à 45° (diamètre 5 cm) et est muni de 4 contre-pales en téflon.

Des capteurs de température, de pH, de conductivité et de turbidité sont placés dans le réacteur R1. Des capteurs de pH et de conductivité sont placés dans le réacteur auxiliaire R2. Les paramètres physico-chimiques (température, conductivité, pH et turbidité) relatifs à la suspension sont ensuite mesurés et enregistrés in-situ et en continu. Ces capteurs sont repartis sur le couvercle du réacteur et reliés à une carte d'acquisition dans un PC.

Un faible courant d'azote gazeux (débit : 1 NL/h) permet d'évacuer le sulfure d'hydrogène en excès vers le réacteur auxiliaire (volume : 2,5 L) où il est absorbé par une solution de soude (concentration : 0,2 M). La figure 2.1 schématise l'ensemble de ce montage expérimental.

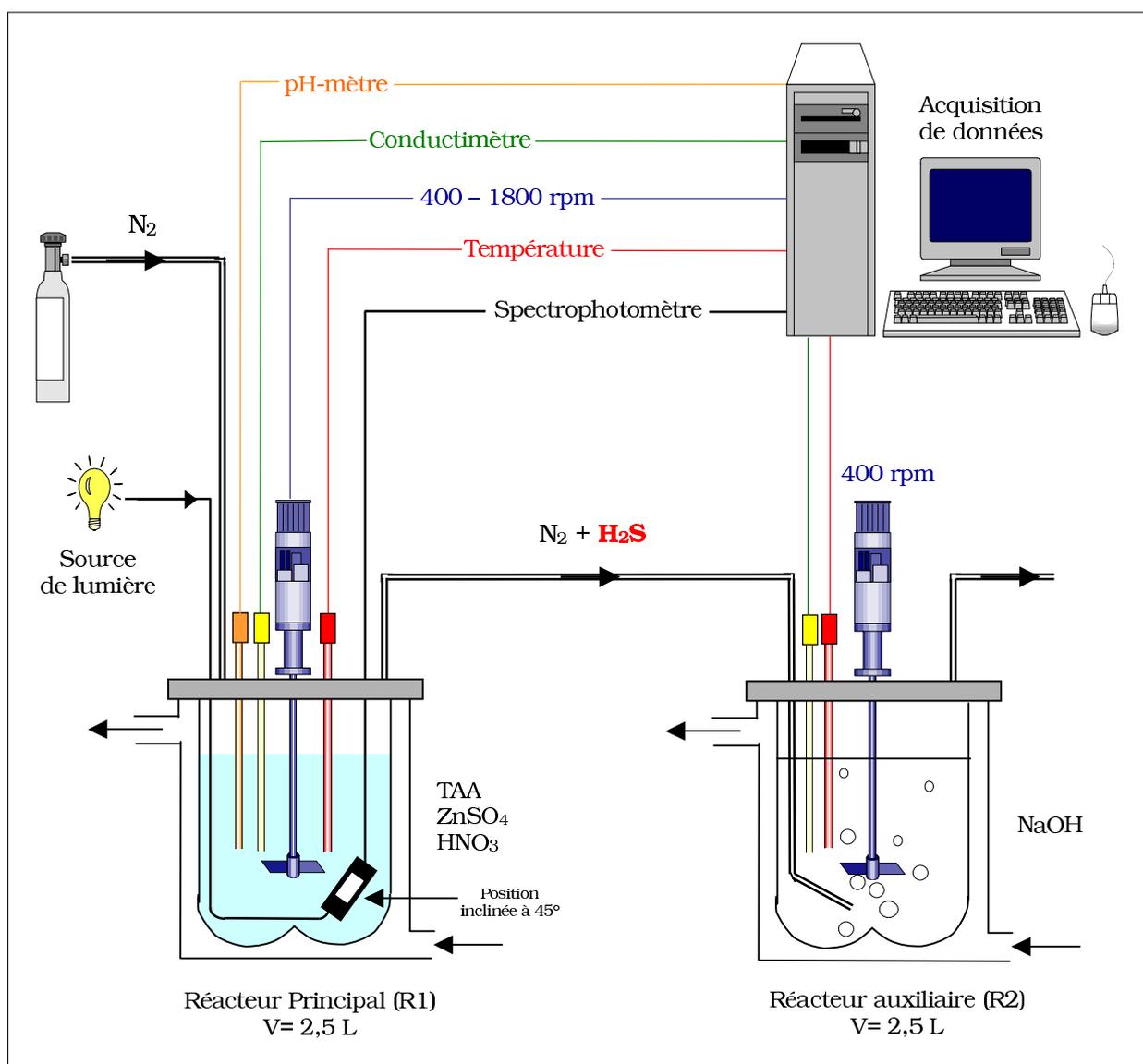


FIG. 2.1 – Représentation schématique simplifiée du montage expérimental.

Remarque : Afin de contribuer à une bonne acquisition du signal du spectre lumineux et d'empêcher toute sorte d'accumulation (bulles d'air, particules de $ZnS...$), la sonde turbidimétrique a été mise face aux pales d'agitateur et en position inclinée à 45 degrés.

2.2 Les réacteurs

La précipitation a été réalisée dans le réacteur principal R1 de trois litres en verre, cylindrique à fond profilé (fig. 2.2). Ce type de réacteur a été mis au point au laboratoire par [Sessiecq-1998]. La hauteur du liquide sera toujours prise égale au diamètre intérieur du réacteur (15 cm), conduisant à un volume de 2,5 litres. Ce réacteur est équipé d'une double enveloppe permettant une thermorégulation par circulation d'eau pure à partir d'un thermostat Julabo F32-HD permettant de travailler en continu de 0 à 100 °C avec une précision de 0,1 °C [Notice-F32].

Un second réacteur R2 similaire à R1 est utilisé pour l'absorption de sulfure d'hydrogène par une solution de soude (fig. 2.2). Il possède les mêmes caractéristiques que R1 et est thermorégulé par un thermostat Lauda RM6 à température constante égale à 25 °C avec une précision de 0,1 °C [Notice-RM6].

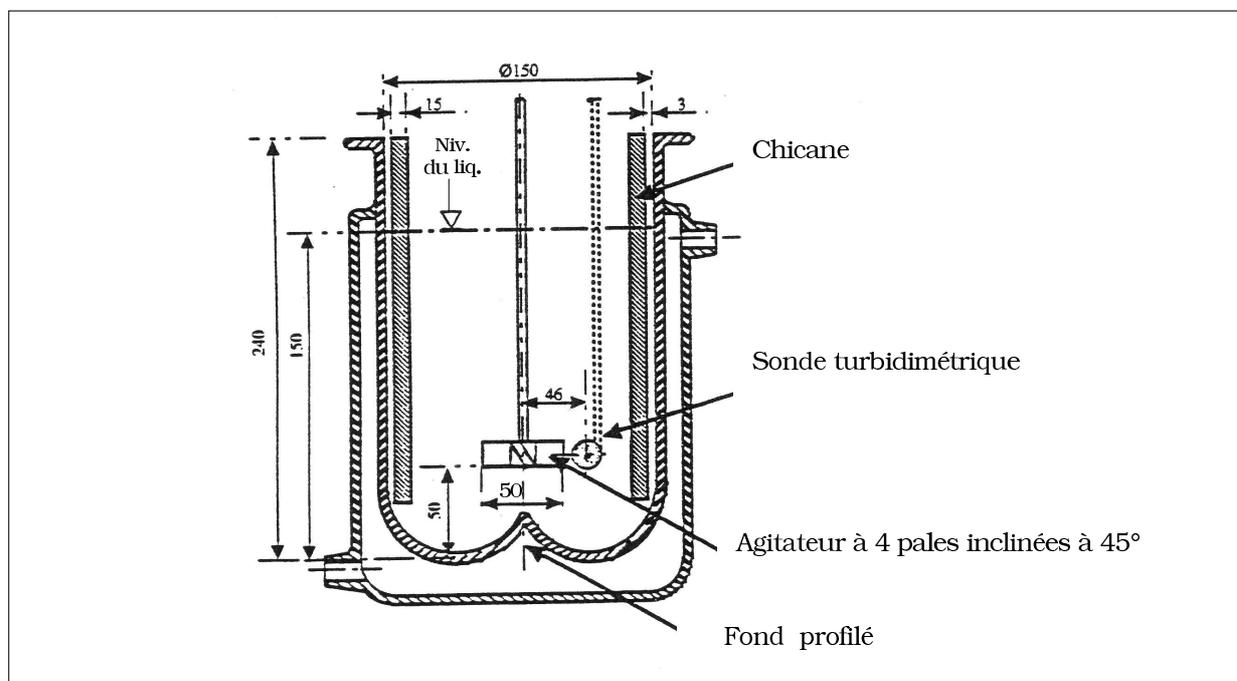


FIG. 2.2 – Représentation schématique du réacteur R1, utilisé pour les expériences de précipitation des cristaux de ZnS.

La fuite éventuelle de H_2S gazeux a des conséquences autant sur la précision des mesures que la sécurité (toxicité, oxydation du couvercle...). Pour y remédier et assurer une bonne étanchéité, nous avons mis en place un couvercle sur R1, en acier, protégé par une plaquette ronde en téflon placée en dessous. Il comporte une cheminée permettant l'évacuation du

mélange gazeux ($N_2 + H_2S$), mais également d'autres trous pour l'emplacement des sondes, des chicanes, et un trou à double fonction ; introduction des réactifs et prélèvement des échantillons au cours de la synthèse, comme l'indique la figure 2.3. La non utilisation de ces trous nous impose de les obturer à l'aide de bouchons en polyéthylène.

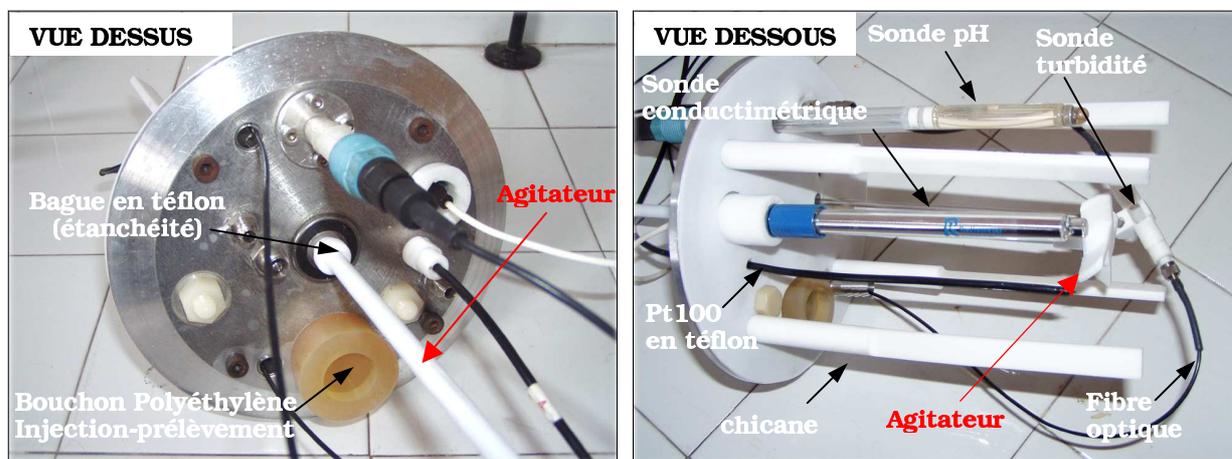


FIG. 2.3 – Images du couvercle ; vue dessus et dessous.

2.3 Le système d'agitation

Moteur d'agitation L'agitation est assurée par un moteur *Heidolph RZR2051* qui entraîne un mobile d'agitation, commandé par ordinateur via la carte d'acquisition. La gamme de vitesse accessible est comprise entre 40 et 2000 trs/min contrôlée par affichage numérique.

Agitateur La dimension choisie pour le diamètre de l'agitateur sera 50 mm puisque cela nous permet d'être en milieu turbulent sans pour autant avoir une vitesse d'agitation importante. Cet agitateur est équipé de quatre pales inclinées à 45° en téflon, ce qui lui permet de résister à des solutions agressives (acide nitrique, sulfure d'hydrogène...) et assurer un bon cisaillement. Il est placé à 50 mm du fond de la cuve pour éviter la sédimentation des particules et les volumes morts.

Chicanes Afin d'assurer l'homogénéisation de la suspension et éviter la formation du vortex, la cuve a été équipée de chicane en téflon de longueur égale à 150 mm, disposées à 90° par rapport au couvercle.

2.4 Différents paramètres physico-chimiques mesurés in-situ et en continu au cours de la précipitation

Cinq paramètres physico-chimiques sont mesurés in-situ lors de la précipitation de ZnS via des sondes placées à des emplacements prédéfinis dans le dispositif expérimental.

2.4.1 Mesure de la température

Deux sondes Pt100 en inox permettent d'effectuer des mesures de température très précises ($\pm 0,03$ °C). Leur précision est suffisante pour la plupart des opérations de contrôle ou d'étalonnage, ces sondes sont distribuées par TC-Direct.

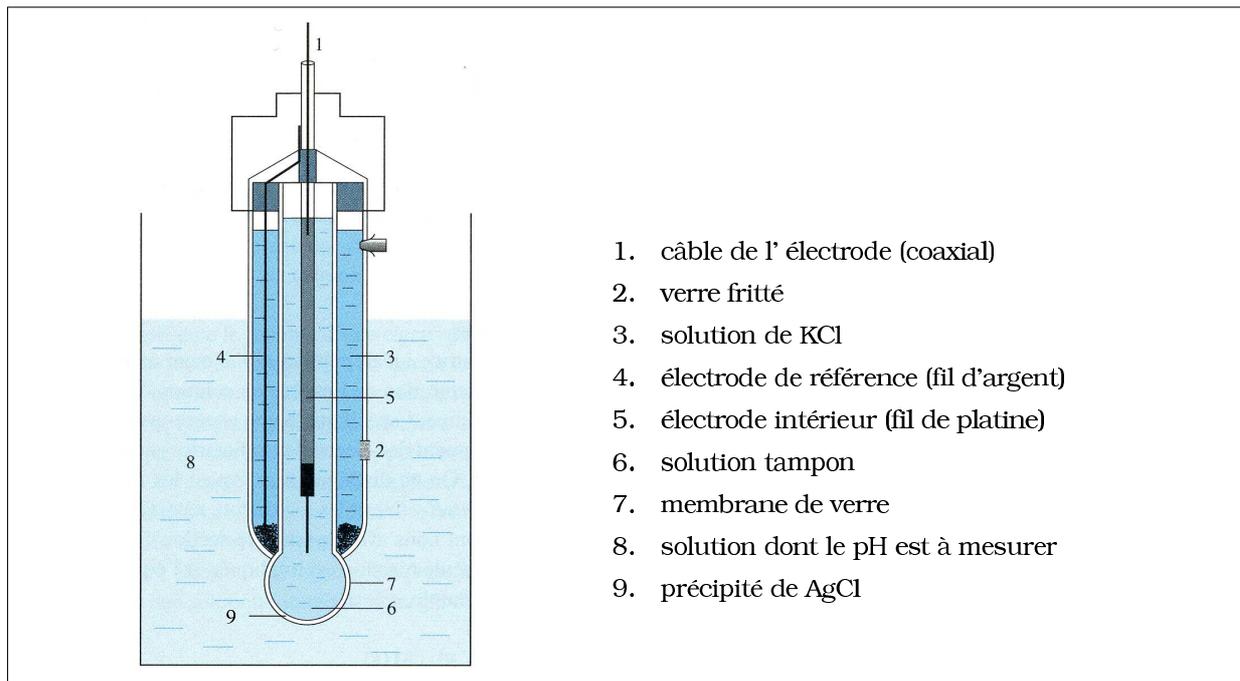
La première sonde permet de mesurer et contrôler en permanence la température de la suspension dans R1. La seconde sonde permet de mesurer la température dans R2. Elles sont reliées à une carte d'acquisition au travers des transmetteurs de température (systèmes d'alimentation en 24 Volt). Le logiciel d'acquisition affiche en temps réel la valeur de la température en fonction du temps.

2.4.2 Mesure du pH

Le pH de la suspension est mesuré grâce à une sonde industrielle de pH à électrolyte solide sans entretien pour mesure jusqu'à 110 °C et 10 bar, de longueur 225 mm fournie par la société Bioblock.

Cette sonde est insérée verticalement dans le réacteur R1, et est fréquemment étalonnée à l'aide de l'acide nitrique dont la concentration est proche à celle de l'expérience. Elle est, de surcroît, reliée à un analyseur (*Electrode signal converter*) modèle SC2-IP11-R, fournie par Nico-2000. La gamme de mesure de la sonde et de l'analyseur s'étend de pH 0 à 14.

On utilise une électrode dite « combinée » appelée électrode anionique ; c'est une électrode à Cl^- qui associe une électrode de référence dont les potentiels standards sont dépendants de la concentration en KCl (pont ionique) à une électrode de verre ou indicatrice dont le potentiel dépend de la concentration en ion H^+ dans la solution à étudier.



1. câble de l' électrode (coaxial)
2. verre fritté
3. solution de KCl
4. électrode de référence (fil d'argent)
5. électrode intérieure (fil de platine)
6. solution tampon
7. membrane de verre
8. solution dont le pH est à mesurer
9. précipité de AgCl

FIG. 2.4 – Schéma de principe d'une électrode combinée.

Son fonctionnement repose sur l'existence d'une différence de potentiel entre deux solutions de pH différents, séparées par une paroi de verre extrêmement mince [Arnaud-1993]. Le circuit complet comprend une électrode de référence et une électrode de verre que nous décrirons dans la suite et, qui toutes les deux sont immergées dans la même solution (fig. 2.4). Les détails suivants sont importants car la mesure du pH se fera à des températures comprises entre 25 et 90 °C.

2.4.2.1 Electrode de référence

Cette électrode consiste en un élément de référence immergé dans un électrolyte à forte concentration en KCl (3 mol/L). Cet électrolyte est en contact avec la solution de mesure à travers une membrane en présence d'un fil d'argent [Arigon-2005a]. Aucune réaction entre l'électrolyte de référence et la solution mesurée ne doit avoir lieu sur une vaste plage de température.

L'équilibre concerné est : $Ag_{(s)} + Cl^- \leftrightarrow AgCl_{(s)} + 1e^-$

$$E_{réf} = E_{Ag/AgCl/Cl^-}^0 - \frac{2,3RT}{F} \log(a_{Cl^-}) \quad (2.1)$$

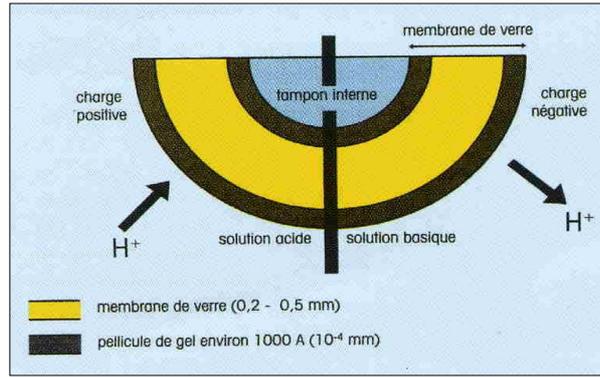


FIG. 2.5 – Shéma de principe d'une électrode de verre.

2.4.2.2 Electrode de verre

Lorsqu'une électrode de verre est plongée dans une solution aqueuse (fig. 2.5), une fine pellicule de gel (acide silicique) chargée négativement se forme sur la membrane de verre sensible au pH [Friedli-2002]. Cette même pellicule de gel se forme également à l'intérieur de la membrane. Selon le pH de la solution de mesure, les ions H^+ diffusent au travers de cette pellicule.

Dans le cas d'une solution acide, les ions H^+ diffusent dans la pellicule et une charge positive apparaît à la surface du gel, et vice versa dans le cas d'une solution basique. L'électrode de verre étant remplie d'une solution de pH constant en présence d'un fil en platine, le potentiel de la surface interne de la membrane interne est maintenu constant durant la mesure [Arigon-2005a]. Le potentiel total de la membrane équivaut à la différence entre la charge intérieure et la charge extérieure [Stumm-1996] :

$$E_{membrane} = \frac{2,3RT}{F} \text{Log}\left(\frac{{}^1a_{H^+}}{{}^2a_{H^+}}\right) \quad (2.2)$$

Puisque l'électrode de verre contient une concentration constante en H^+ à l'intérieur de la membrane (${}^2a_{H^+}$), la force électromotrice dépend seulement de l'activité en H^+ de la solution de mesure (${}^1a_{H^+}$), l'équation (2.2) devient :

$$\begin{aligned} E_{membrane} &= Cte + \frac{2,3RT}{F} \text{Log}({}^1a_{H^+}) \\ \text{Avec } Cte &= -\frac{2,3RT}{F} \text{Log}({}^2a_{H^+}) \end{aligned} \quad (2.3)$$

En résumé, le pH-mètre repose sur la mesure de différence de potentiel entre deux électrodes qui plongent dans la solution. L'électrode de référence possède un potentiel fixe et le potentiel de l'électrode de verre est une fonction affine du pH.

2.4.3 Mesure de la conductivité

L'utilisation de la conductimétrie est fréquente dans le domaine de la précipitation. La conductivité de la suspension est mesurée grâce à une sonde de conductivité modèle XE100, de longueur 140 mm à réponse rapide fournie par Fischer-Bioblock Scientific. Elle permet de suivre en temps réel l'évolution de la conductivité globale de la suspension lors de la précipitation de ZnS .

Nous avons utilisé deux sondes disposées verticalement sur le couvercle des R1 et R2, reliées respectivement à un conductimètre modèle CDM210 et à un conductimètre Tacussel modèle CD810. Elles sont régulièrement étalonnées à température constante ($T=25^\circ\text{C}$) afin de déterminer leurs constantes.

Rappels théoriques La conductance électrique est la mesure de l'aptitude d'un corps de géométrie définie à conduire le courant électrique. La conductance d'une solution, contenue dans une cellule parallélépipédique, est directement proportionnelle à la surface A_{cell} de sa section perpendiculaire à la direction du courant et inversement proportionnelle à sa longueur L_{cell} . Elle est donnée par la relation 2.4.

$$G = \frac{A_{cell}}{L_{cell}} \cdot \sigma = k_{cell} \cdot \sigma \quad (2.4)$$

Connaissant la constante de la cellule k_{cell} (m), il est possible de calculer la conductivité σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) d'une solution en mesurant sa conductance G . On détermine la valeur de la constante de la cellule en mesurant la conductance d'un électrolyte étalon de conductivité σ connue. Par exemple, la conductivité est de 12,88 mS/cm pour une solution de KCl de 0,1 mol/L à 25 °C.

La conductivité est une grandeur additive et dépend de la température. Une solution ionique diluée renferme n ions différents notés X_i de concentration $[X_i]$, et de conductivités molaires ioniques rapportée par une mole de charge $\lambda_{(\frac{1}{z_i}X_i)}$ ($\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$), la conductivité molaire de la solution s'écrit donc via la formule 2.5.

$$\sigma = \sum_{i=1}^n z_i \cdot \lambda_{(\frac{1}{z_i}X_i)} \cdot [X_i] \quad (2.5)$$

z_i désigne le nombre de charges portées par l'ion X_i (toujours positif).

Pour éviter une polarisation des électrodes et une électrolyse qui entraînerait une variation de la conductance, il est indispensable d'effectuer les mesures en courant alternatif. Le choix de la fréquence de mesure dépend de la conductivité à mesurer. Les solutions présentent une gamme de mesure qui s'étend de 1 à 100 mS/cm ; de ce fait, une fréquence égale à 1 kHz sera employée pour effectuer les mesures. Pour les solutions fortement conductrices dont la conductivité est supérieure à 100 mS/cm, nous avons employé une fréquence de 16 kHz.

Remarque 1 : *Expérimentalement nous avons constaté un dépôt de ZnS sur la sonde du conductimètre. En effet, la sonde peut se révéler un substrat pour les particules de ZnS ou un lieu de germination primaire hétérogène. Ceci peut perturber fortement les mesures.*

Remarque 2 : *Il est connu que les particules en suspension modifient la conductivité par effet d'obstruction. Il sera toujours vérifié que cet effet n'entache pas d'erreur la mesure de conductivité au cours de ce travail.*

2.4.4 Mesure de la concentration en ions sulfure

Nous avons effectué des mesures directes de concentration en ions sulfure (S^{2-}) dans le réacteur R2. Une électrode ionique spécifique (*ISE : Ion-Selective Electrodes*) modèle ELIT 8225 combinée à une électrode de référence conventionnelle est utilisée. Les deux électrodes sont maintenues via un support à double tête de type ELIT 201, placé verticalement par rapport à l'horizontale du couvercle. Elles sont connectées à un autre analyseur (*Electrode signal converter*) fourni par la société Nico-2000.

Cette électrode spécifique est faite d'une membrane en PVC robuste et antichoc, a pour propriété unique de ne se laisser traverser que par un seul type d'ions (S^{2-}). Le principe est le même qu'une électrode de pH. Elle mesure une différence de potentiel en fonction de la concentration ionique. Son étalonnage a été effectué par une solution de sulfure de sodium (Na_2S) à température constante égale à 25 °C (Annexe E). La gamme de mesure de la concentration en ion sulfure s'étend de 10^{-7} à 1 mol/L.

2.4.5 Mesure de turbidité

La turbidimétrie a été largement appliquée pendant ces dernières années dans les études de la cristallisation de différents produits : bicarbonate de sodium [Zhu-2005], chlorure d'ammonium [Sessiecq-1998], hydrate de méthane [Herri-1999] ou pour les protéines [Moreno-2000].

La zone optimale de détection est comprise entre $0,3 \mu\text{m}$ et $3 \mu\text{m}$ [Crawley-1996]. Grâce à sa sensibilité sur la taille des particules et sa mise en œuvre simple, cette méthode est utilisée pour étudier la zone métastable, la germination secondaire, la brisure des particules et le contrôle en ligne des distributions de taille de cristaux.

2.4.5.1 Principe

Le principe de la turbidimétrie est de mesurer l'atténuation d'un faisceau de lumière incident due à la diffusion de la lumière par les particules dans le milieu liquide. La loi de Beer-Lambert relie la turbidité, τ , à la concentration en particules N , en suspension par la formule suivante :

$$\tau(\lambda_0) = -\frac{1}{L_{opt}} \ln \frac{I}{I_0} = k \cdot N \quad (2.6)$$

- τ : turbidité (cm^{-1})
- λ_0 : la longueur d'onde de la lumière incidente
- L_{opt} : la longueur du chemin optique traversée par la lumière
- I_0 : l'intensité du faisceau incident
- I : l'intensité du faisceau transmis
- k : le coefficient d'absorption de Beer-Lambert

Cette technique est limitée par la connaissance du coefficient de Beer-Lambert qui dépend de nombreux paramètres comme les propriétés optiques de la solution, l'indice de réfraction des particules, la forme et la taille des cristaux. Les mesures quantitatives sur la distribution de taille des particules ne sont pas faciles.

2.4.5.2 Diffusion de la lumière par une particule

Lorsqu'un rayon lumineux rencontre une particule dont la taille est proche de la longueur d'onde, le renvoi du rayon lumineux se fait dans toutes les directions de l'espace : c'est le phénomène de diffusion. La diffusion de la lumière est à l'origine de l'extinction partielle dans la direction incidente (figure 2.6).

Quand on a une suspension homogène de particules identiques de même taille plongées dans un liquide, la variation d'intensité sur un intervalle dx est égale à l'intensité incidente I multipliée par le nombre de particules par unité de volume N_p et par la section efficace d'extinction C_{ext} .

$$dI = -I \cdot C_{ext} \cdot N_p \cdot dx \quad (2.7)$$

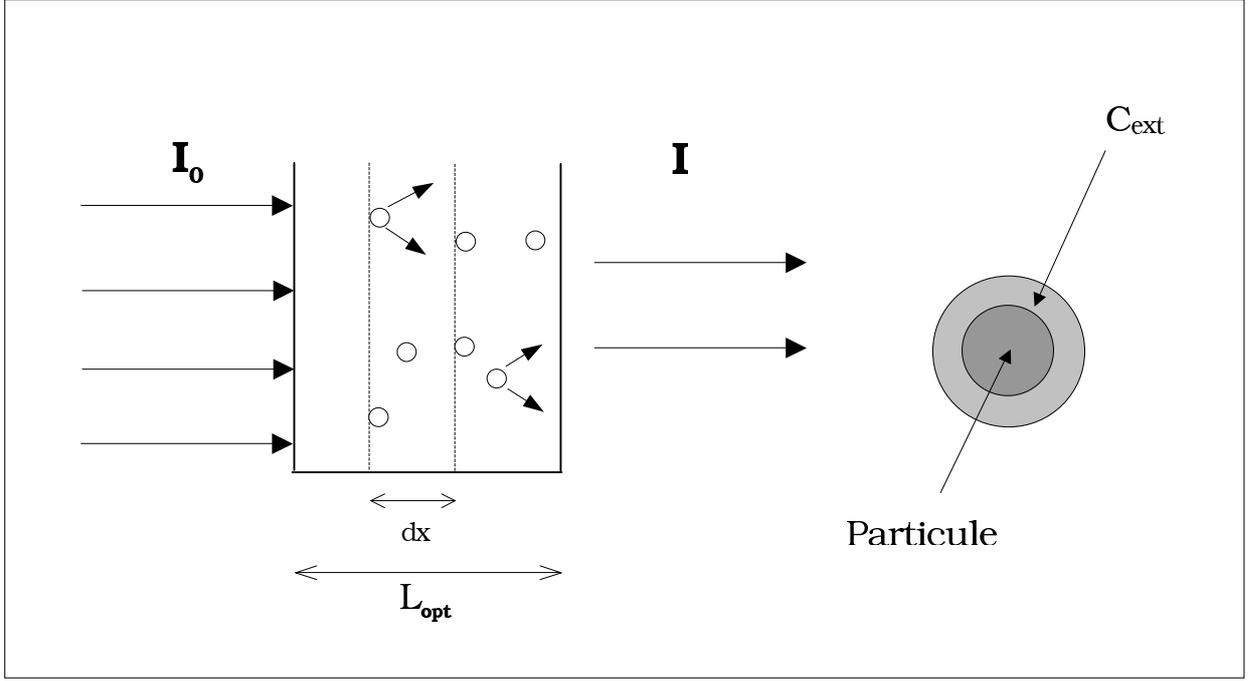


FIG. 2.6 – Représentation de la section efficace d’extinction d’une particule.

Après intégration de l’équation 2.7, on est amené à définir la turbidité comme le logarithme népérien du rapport de l’intensité incidente I_0 sur l’intensité transmise I divisé par la longueur du chemin optique L_{opt} , elle s’exprime par la formule suivante :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{1}{L_{opt}} \cdot \ln\left(\frac{I_0(\lambda_0)}{I(\lambda_0)}\right) = N_p \cdot C_{ext} \quad (2.8)$$

L’utilisation de nombres adimensionnés conduit à introduire le coefficient d’efficacité d’extinction Q_{ext} à la place de la section efficace d’extinction. Ce dernier est défini comme le rapport de la section efficace d’extinction C_{ext} à l’aire de la section transversale de la particule C_{geom} . On définit aussi une taille adimensionnée α égale à $\frac{\pi \cdot d_p}{\lambda}$. On distingue deux expressions de la turbidité, l’une correspondant à une suspension homogène de sphères monodisperses (éq. 2.9), et l’autre correspondant à une suspension constituée de sphères de tailles différentes (éq. 2.10).

$$\tau(\lambda_0) = \frac{\pi d_p^2}{4} \cdot N_p Q_{ext}(\alpha, m) \quad (2.9)$$

$$\tau(\lambda_0) = \frac{\pi N_p}{4} \int_0^\infty d_p^2 Q_{ext}(\alpha, m) f(d_p) dd_p \quad (2.10)$$

$f(d_p)$: densité de taille des particules

m : indice de réfraction relatif

Selon la théorie de Mie [Mie-1908] , il est relativement facile de calculer la section efficace de diffusion pour une sphère, mais cela est beaucoup plus difficile pour un agrégat (ou agglomérat) à cause principalement de sa morphologie complexe et mal définie.

Du fait de la modification de la distribution granulométrique que la précipitation provoque, celle-ci peut être suivie par turbidimétrie. Prenons l'exemple de l'agrégation. La diminution de N_p au cours du processus se traduit par une diminution de la turbidité, mais la contribution de l'intégrale peut être croissante ou décroissante au cours du temps.

Cugniet a étudié l'agrégation de petites particules de silice en fonction du temps : la turbidité croît quand les particules primaires sont petites ($0,5 \mu m$), tandis qu'elle décroît quand les particules font une taille relativement importante ($1,5 \mu m$) [Cugniet-2003].

2.4.5.3 Mesure expérimentale de la turbidité

Dans le cadre de notre étude, le coefficient d'efficacité d'extinction Q_{ext} reste difficile à calculer. On se limite à suivre la turbidité expérimentale au cours de la synthèse. Il faut tenir compte de la diffusion secondaire provoquée par la lumière incidente des objets situés à l'extérieur de la suspension, de la réflexion de la lumière du laboratoire sur les parois du réacteur, sondes...

Techniquement, nous avons corrigé ce défaut en utilisant une gaine isolante noire afin de mieux protéger le réacteur contre ces rayonnements. Une autre lumière parasite inévitable est celle provoquée par la diffusion de la lumière par des particules étrangères dans la même suspension [Jacquier-2006].

Ceci est pris en compte en retranchant à I_0 et au signal mesuré pendant l'expérience, le signal I_{obs} mesuré par le détecteur lorsque la source de lumière est éteinte, et que seul le milieu liquide est présent dans le réacteur. Cette mesure de courant d'obscurité I_{obs} permet de prendre en compte toute lumière parasite ainsi que le bruit provenant de l'électronique. La turbidité expérimentale de la suspension est alors donnée par l'équation suivante :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{1}{L_{opt}} \cdot \ln \left(\frac{I_0(\lambda_0) - I_{obs}(\lambda_0)}{I(\lambda_0) - I_{obs}(\lambda_0)} \right) \quad (2.11)$$

2.4.5.4 L'ensemble de mesure de la turbidité

La figure 2.7 représente le dispositif expérimental utilisé pour effectuer les mesures de turbidité. Ce dernier a été mis au point au laboratoire par Crawley [Crawley-1994].

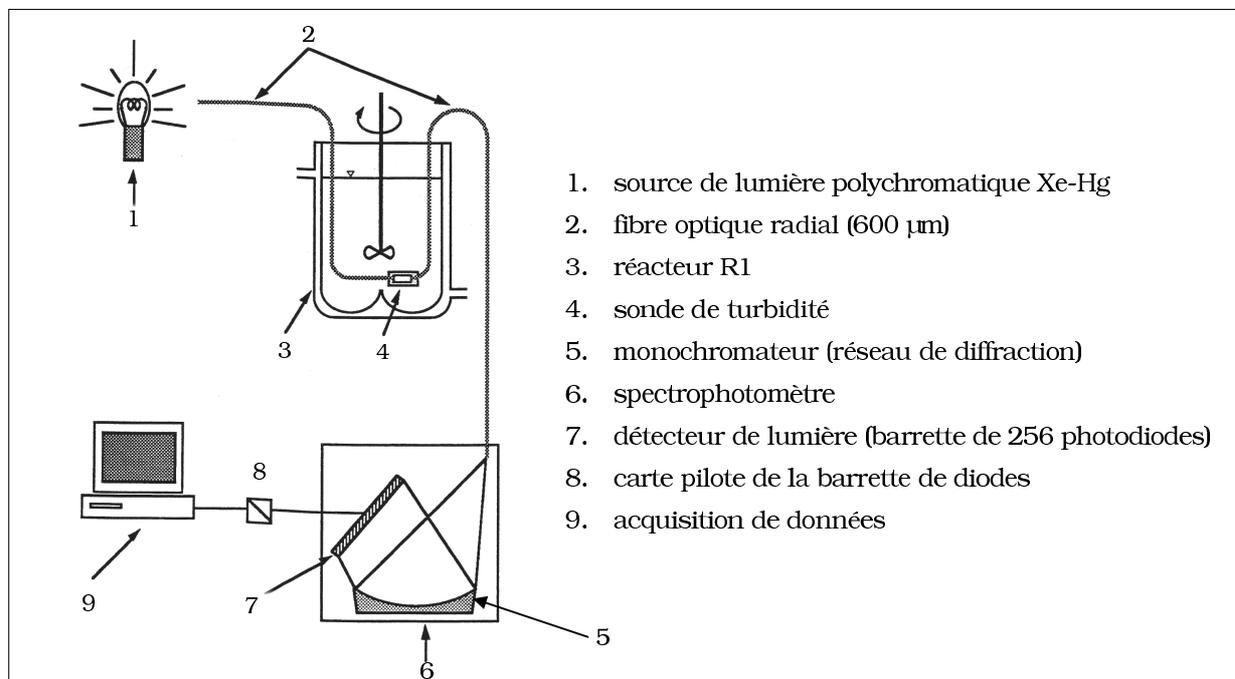


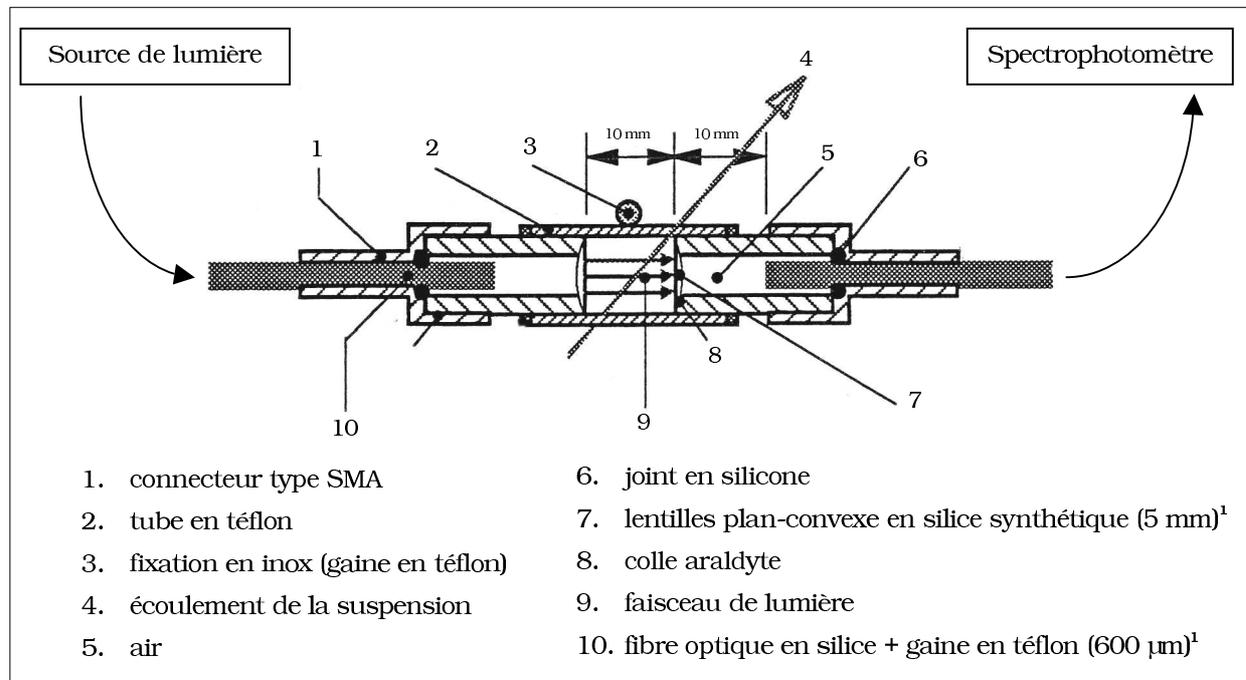
FIG. 2.7 – Dispositif expérimental de mesure de la turbidité.

Le système optique comporte comme source de lumière une lampe Xe-Hg dont le spectre est compris entre 190 et 800 nm. La lumière est transmise par une fibre optique de 600 μm de diamètre qui laisse passer la lumière entre 350 et 800 nm. Cette fibre possède une gaine en téflon.

L'acquisition de données se fait par l'intermédiaire d'un spectrophotomètre (fig. 2.7) comprenant un monochromateur et un détecteur de lumière constitué d'une barrette de 256 photodiodes qui couvre un domaine de longueur d'onde compris entre 300 et 1100 nm. Seules les valeurs de longueurs d'onde situées entre 350 et 800 nm sont exploitées et plus exactement quatre longueurs d'onde différentes espacées de 100 nm entre elles (500, 600, 700 et 800 nm). Le spectrophotomètre est relié à un ordinateur par l'intermédiaire de la carte d'acquisition.

Comme on se trouve dans un milieu très agressif (réacteur R1), il a fallu refaire les éléments constituant l'ensemble de turbidimétrie en téflon à la place de l'acier. Dans la figure 2.8, la sonde de turbidité est constituée de deux tubes en téflon fileté dans lesquels aboutit une extrémité de la fibre optique.

Chaque embout des deux tubes en téflon est muni d'une lentille plan convexe en silice de 5 mm de diamètre qui assure le parallélisme du faisceau lumineux. La distance focale est donc la distance entre la lentille et l'extrémité de la fibre optique. Les tubes en téflon sont réunis par une pièce en téflon qui assure un trajet optique de $L_{opt} = 10$ mm. L'axe du capteur de turbidité est incliné à 45 degré par rapport à horizontal du couvercle.



¹Diamètre

FIG. 2.8 – Schéma de la sonde turbidimétrique.

2.5 Acquisition et traitement de données

L'acquisition de données est effectuée par une carte d'acquisition, fournie par National Instruments. Cette acquisition se fait à l'aide d'un logiciel industriel, LabVIEW, couramment utilisé dans le traitement des signaux.

Un tel logiciel améliore la reproductibilité de chaque expérience en utilisant toujours le même protocole expérimental. La figure 2.9 montre le schéma d'acquisition développé au sein du laboratoire pour l'ensemble des instruments utilisés lors de la précipitation de sulfure de zinc.

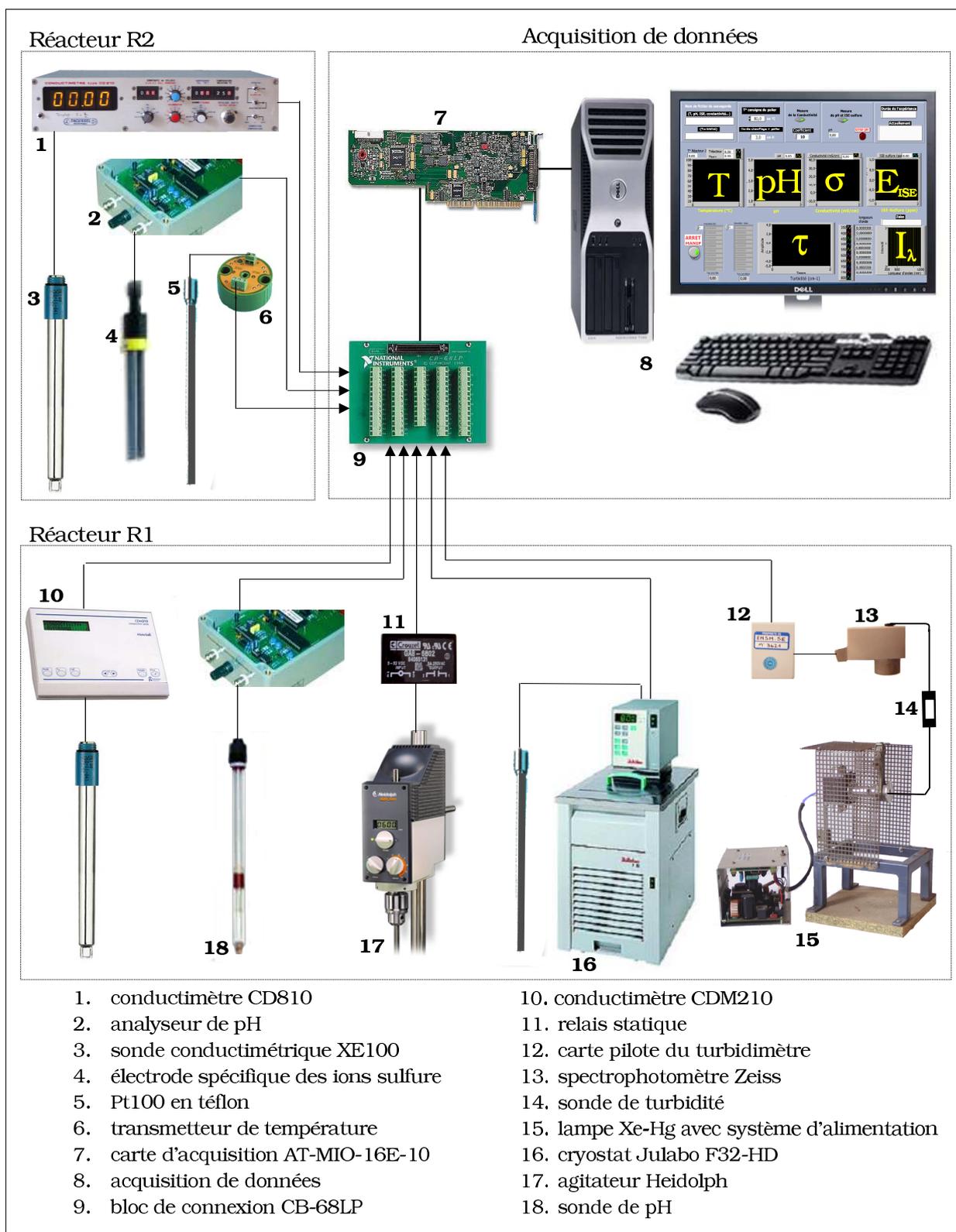


FIG. 2.9 – Schéma d'acquisition de données.

2.5.1 Description de l'acquisition

La carte utilisée modèle AT-MIO-16E-10, est caractérisée par une fréquence de 100 kéch./s avec 16 entrées analogiques. Elle est placée dans un ordinateur reliée avec un bloc de connexion à 68 broches (branchement des fils électriques), modèle CB-68LP. Chaque signal de mesure est ramené à une tension comprise entre 0 et 10 V. L'étalonnage des capteurs en fonction de la tension (mV) permet d'accéder facilement aux mesures.

2.5.2 Description du logiciel

Le LabVIEW (**L**aboratory **V**irtual **I**nstrument **E**ngineering **W**orkbench) version 6.1 est un environnement de développement basé sur le langage de programmation graphique G; il s'inspire de symboles graphiques simples plutôt que du langage textuel pour décrire les opérations de programmation. Celui-ci est entièrement intégré pour assurer une communication avec la carte d'acquisition [Labview-1999].

Un programme a été réalisé pour le suivi des expériences dans les deux réacteurs R1 et R2. Il permet de configurer les conditions opératoires de l'expérience (température, durée, fréquence...), de lancer l'acquisition et d'accéder aux différentes mesures via les capteurs présents dans le dispositif expérimental : température, pH, conductivité et turbidité. Les données récupérées sont suivies en temps réel, affichées dans l'interface graphique, stockées et sauvegardées dans le disque dur (Annexe C).

2.6 Protocole expérimental

Les expériences réalisées ont suivi le protocole expérimental suivant :

1. Mise en route de la lampe Xe-Hg 1 heure avant le début de l'expérience

Pour que l'intensité lumineuse de la lampe soit stabilisée, il faut une période de chauffe d'environ 1 heure.

2. Préparations des solutions

Toutes les solutions sont préparées à la température ambiante. La première solution consiste à dissoudre une masse de sulfate de zinc dans l'eau pure (concentration constante égale à 0,025 M) en ajoutant une quantité appropriée d'acide nitrique. Alors que la deuxième solution consiste à dissoudre une masse de thioacétamide dans l'eau

pure (concentration variable). Le volume de chacune de ces solutions est conservé durant toute l'étude de précipitation à 1250 mL. Soit un volume total après mélange de 2500 mL. Pour le réacteur R2, la solution préparée de soude caustique a une concentration de 0,2 mol/L.

3. Remplissage du réacteur

Le réacteur R1 n'est pas complètement rempli afin de ne pas déborder, soit un taux de remplissage de 83 %. Les solutions sont injectées de manière simple (l'une après l'autre) dans le réacteur via le grand trou à température ambiante. Ensuite, le trou est obturé en utilisant un bouchon en polyéthylène. Le réacteur R2 est rempli parallèlement avec la solution de soude.

4. Début d'acquisition

Le programme d'acquisition de données se déclenche de manière automatique car cela permet de mettre en route le système d'agitation. En effet, pour s'assurer que la solution de départ soit homogène, il faut une période d'agitation de 15 minutes. Cette acquisition permet aussi de vérifier que la température est stable à l'instant initial autour de 25 °C (pour R1 et R2) et que le signal lumineux n'est pas saturé.

5. Mesure du courant d'obscurité

Afin d'éliminer au maximum l'influence de la lumière parasite, on mesure le courant d'obscurité que l'on retranchera aux valeurs du blanc (c'est-à-dire l'intensité mesurée en absence de la suspension) et de l'intensité mesurée en présence de la suspension. Pour cela on empêche la lumière de pénétrer dans la première fibre optique (l'entrée du spectrophotomètre) et on effectue l'acquisition du signal pendant 5 minutes environ à la fréquence d'un point toutes les 30 secondes. La valeur du courant d'obscurité I_{obs} est calculée pour chaque longueur d'onde comme la moyenne de ces mesures.

6. Mesure du courant du blanc

Comme pour la mesure du courant d'obscurité, on effectue l'acquisition pendant 5 minutes à la fréquence d'un point toutes les 30 secondes. De même, la valeur du blanc I_0 est calculée pour chaque longueur d'onde comme la moyenne de ces mesures. On prendra soin de vérifier que les photodiodes ne saturent pas, auquel cas il est nécessaire de recommencer les opérations 5 et 6. Ces deux opérations sont réalisées pendant l'homogénéisation du mélange réactionnel.

7. Contrôle de la température

Le réacteur R1 est thermostaté à 25°C pendant les 15 minutes. La réaction sera étudiée à une température donnée T supérieure à 60 °C, de façon à décomposer suffisamment et rapidement la TAA. La température est maintenue constante pendant 180 minutes puis ramenée à l'ambiante. La programmation en température pour une expérience, dont la durée totale est 360 min, est présentée sur la figure 2.10. On distingue quatre étapes :

- (1) Stabilisation à 25 °C pendant 15 min,
- (2) Chauffage $T_c(t) = 25 + 55(1 - e^{-0,085(t-15)})$ pendant 180 min,
- (3) Refroidissement $T_f(t) = 25 + 55e^{-0,022(t-210)}$ pendant 150 min,
- (4) Stabilisation à 25 °C pendant 15 min.

Les paramètres T et t s'expriment respectivement en °C et en minutes.

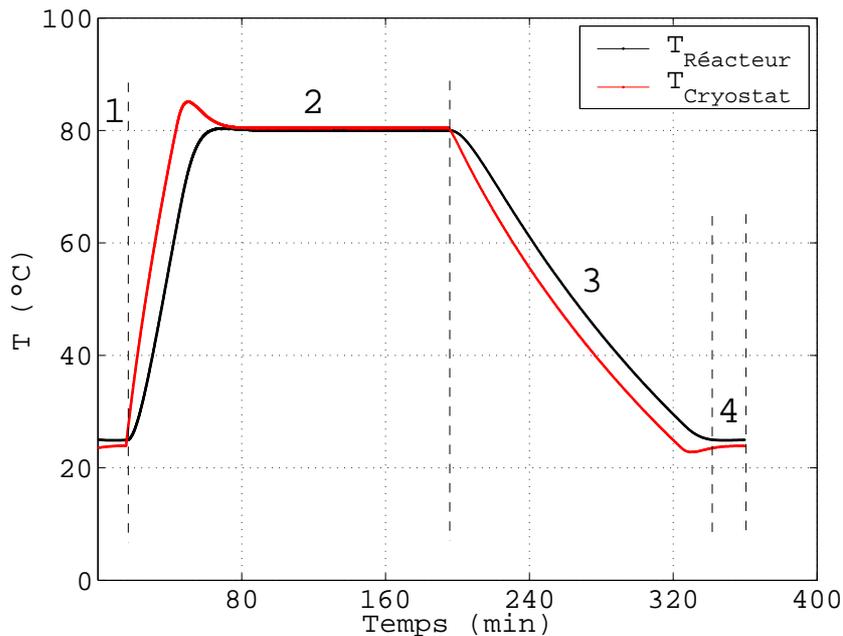


FIG. 2.10 – Contrôle de température par régulation PID.

8. Caractérisation des suspensions

La procédure est représentée sur la figure 2.11. La prise d'échantillons est ponctuellement effectuée par une pipette électronique modèle EDP PLUS10, fournie par la société RAININ. Le volume de 10 mL est prélevé via un embout jetable fixé à cette pipette.

Des échantillons de suspensions sont toujours collectés à la fin de la synthèse. Ils sont filtrés sur microfiltre ($d_{pores}=0,1$ ou $0,45 \mu m$), lavés avec de l'éthanol puis au moins 5 fois avec de l'eau pure et enfin séchés dans une étuve à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 heures. La poudre obtenue est observée au microscope électronique à balayage (JSM-6500-FEG), caractérisée à l'aide d'un diffractomètre de RX (Siemens D5000) et d'un granulomètre (Malvern Mastersizer 2000).

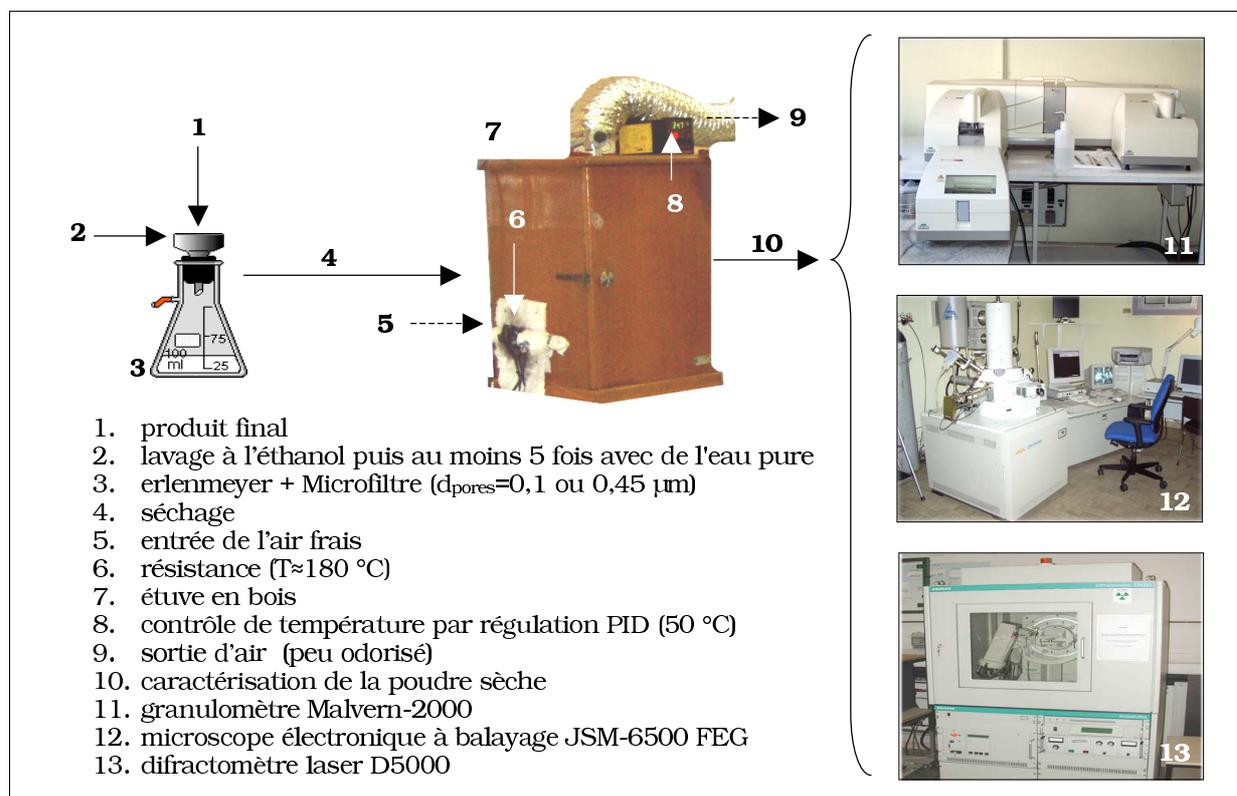


FIG. 2.11 – Récupération de la poudre sèche.

Remarque : Pour éviter le dégagement et la fuite de H_2S dans le laboratoire, il a fallu concevoir un autre dispositif spécial pour effectuer le séchage, sachant que la précipitation de ZnS se fait sous la hotte. Pour cela, l'étuve a été équipée d'un système de ventilation pour régénérer de l'air frais (fig. 2.11).